

# Zur Kinetik der Reaktionen mit Elektrolyten im homogenen System

Von

**Rud. Wegscheider**

w. M. K. Akad.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Oktober 1917)

Die elektrolytische Dissoziationstheorie ist bald nach ihrer Aufstellung durch Arrhenius auf Fragen der chemischen Kinetik angewendet worden und hat auf diesem Gebiet schöne Bestätigungen erfahren. Am einfachsten sind vom Standpunkt dieser Theorie jene Fälle, in denen nur eines der Ionen eines weitgehend dissoziierten Elektrolyten an der Reaktion beteiligt ist. Das ist z. B. bei der Verseifung der Carbonsäureester durch wässrige Alkalien der Fall, die sich als Reaktion der Hydroxylionen darstellen läßt. Solche Fälle in Verbindung mit dem Umstand, daß die Gleichgewichte zwischen Ionen und undissoziierten Molekeln sich unmeßbar rasch einstellen, haben aber zu einer Überschätzung der Rolle der Ionen in der chemischen Kinetik geführt. Man suchte zunächst alle Reaktionen mit Elektrolyten als Reaktionen mit Ionen darzustellen und entschloß sich nur zögernd, zuzugeben, daß auch undissoziierte Molekeln von Elektrolyten mit Geschwindigkeiten reagieren können, die neben der Reaktionsgeschwindigkeit ihrer Ionen bei derselben Reaktion nicht vernachlässigt werden dürfen. Als man der Berücksichtigung der Reaktionsfähigkeit der undissoziierten Elektrolyte nicht mehr aus dem

Wege gehen konnte, wurde die Frage meist so gestellt: »Reagieren undissoziierte Molekeln oder Ionen?« Aber schließlich sah man sich doch genötigt, für manche Fälle zuzugeben, daß undissoziierte Molekeln und Ionen desselben Stoffes nebeneinander mit Geschwindigkeiten von gleicher Größenordnung reagieren können. Mit dieser Annahme konnte Senter<sup>1</sup> die Einwirkung von Wasser auf Bromfettsäuren und Acree<sup>2</sup> zahlreiche Reaktionen von organischen Halogenverbindungen mit Elektrolyten darstellen. Für die katalytische Wirksamkeit von Säuren in alkoholischer Lösung ist die gleiche Annahme von H. Goldschmidt<sup>3</sup> und Bredig<sup>4</sup> gemacht worden.<sup>5</sup>

Eine allgemeinere Darstellung der aus dieser Annahme fließenden Folgerungen ist bisher nicht gegeben worden. Zum Teil hängt dies wohl mit den Schwierigkeiten zusammen, die überhaupt der Anwendung der elektrolytischen Dissoziationstheorie in der chemischen Kinetik entgegenstehen. Es sind dies der Umstand, daß die Dissoziationsgrade durch mindestens quadratische Gleichungen bestimmt sind und dadurch die Geschwindigkeitsgleichungen verwickelte Formen annehmen, ferner die Ungültigkeit des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes bei starken Elektrolyten.<sup>6</sup> Die von mir mit v. Amann durchgeführte Untersuchung der alkoholischen Verseifung der Phtalsäureester<sup>7</sup> hat aber gezeigt, daß diese Schwierigkeiten kein unüberwindliches Hindernis für eine weitergehende Anwendung der Dissoziationstheorie in der chemischen Kinetik sind. Diese Verseifungen ließen sich durch die Annahme darstellen, daß es sich um Reaktionen zwischen undissoziierten Molekeln (sowohl bezüglich der Base als des Salzes der Ester-säure) handelt. Die rechnerische Behandlung wurde dadurch

<sup>1</sup> Trans. ch. soc. London, 95, 1836 (1909).

<sup>2</sup> Am. chem. j., 48, 352 (1912).

<sup>3</sup> Z. physik. Ch., 70, 627 (1910).

<sup>4</sup> Z. f. Elektroch., 18, 539 (1912); siehe auch Snethlage, Z. physik. Ch., 85, 233 (1913).

<sup>5</sup> Vgl. aber Arrhenius und Andersson, Medd. Nobelinst., 2, Nr. 25, S. 9.

<sup>6</sup> Darum hat z. B. Acree bei seinen Rechnungen die mittels der Leitfähigkeiten für die einzelnen Konzentrationen experimentell bestimmten Dissoziationsgrade verwendet.

<sup>7</sup> Mon. f. Ch., 36, 549 (1915).

ermöglicht, daß das Massenwirkungsgesetz auch auf starke Elektrolyte angewendet wurde, ähnlich, wie es in der Gleichgewichtslehre schon früher mit Erfolg geschehen ist. Daß das Massenwirkungsgesetz auch für starke Elektrolyte in nicht zu konzentrierter Lösung immerhin als ein Näherungsgesetz betrachtet werden darf, ist kaum zweifelhaft. Die Ungenauigkeit, die in der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf starke Elektrolyte liegt, ist aber gerade in der chemischen Kinetik meist von geringer Bedeutung, solange es sich nicht um konzentrierte Lösungen handelt;<sup>1</sup> im folgenden wird an einem Zahlenbeispiel gezeigt, daß man dieselben Versuche mit sehr verschieden gewählten Dissoziationskonstanten ungefähr gleich befriedigend darstellen kann und werden die Ursachen dieser Erscheinung klargelegt. Die rechnerischen Schwierigkeiten aber sind überwindbar. Die recht verwickelte Geschwindigkeitsgleichung für die alkoholisch-alkalische Verseifung der Phtaläthylestersäure ist sogar noch geschlossen integrierbar. Ist die Differentialgleichung nicht geschlossen integrierbar, so kann man sich immer mit näherungsweise numerischen Auswertungen helfen.<sup>2</sup> Die rechnerische Arbeit bei kinetischen Untersuchungen wird allerdings um so schwieriger und mühsamer, je verwickeltere Fälle man untersucht; aber das ist in der chemischen Kinetik nicht anders als in anderen Naturwissenschaften, die auf die rechnerische Verarbeitung der Beobachtungen angewiesen sind, und bietet keine genügende Veranlassung, dem Ausspruch Rakowski's<sup>3</sup> beizupflichten: »So endet die chemische Kinetik in einer mathematischen Sackgasse.«

Nachdem die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf starke Elektrolyte sich bei der erwähnten Untersuchung über die Verseifung der Phtalsäureester sowie bei einer demnächst an dieser Stelle erscheinenden über die Verseifung des Essigsäureäthylesters (mit L. Ripper) als zulässig erwiesen

<sup>1</sup> Bei den Phtalsäureestern bei einer Gesamtnatriumkonzentration bis 0.3-n.

<sup>2</sup> Hierzu war ich z. B. bei den zwei gleichzeitigen Differentialgleichungen genötigt, welche die stufenweise Verseifung des Phtalsäurediäthylesters beschreiben.

<sup>3</sup> Z. f. physik. Ch., 57, 340 (1907).

hat, erscheint eine Behandlung der Theorie der Reaktionen mit Elektrolyten, die sowohl undissoziiert als in Ionenform reagieren, auf Grund des Massenwirkungsgesetzes am Platz zu sein. Dabei spielt fast immer die Frage der Dissoziationsbeeinflussung durch gleichionige Elektrolyte eine Rolle, da sich aus Elektrolyten meist wieder Elektrolyte bilden. Die Berechnung der Dissoziationsbeeinflussung wird sehr vereinfacht, wenn man die von mir schon bei der Verseifung der Phtalsäureester benutzte Näherungsannahme machen darf, daß die Dissoziationskonstanten der auftretenden gleichionigen Elektrolyte gleich sind. Sie darf natürlich nicht gemacht werden, wenn Elektrolyte von sehr verschiedener Dissoziationsfähigkeit auftreten; handelt es sich ausschließlich um binäre Salze, so ist sie wohl immer genau genug.

Es dürfte nicht leicht sein, ein Schema aufzustellen, welches alle denkbaren Elektrolytreaktionen umfaßt. Ich beschränke mich daher vorläufig auf einfache Fälle, zumal sie die praktisch wichtigsten sind. Da ferner die stufenweise Dissoziation die Rechnungen sehr verwickelt, beschränke ich mich in vielen Teilen der folgenden Darlegungen auf binäre oder wenigstens auf nicht stufenweise dissoziierende Elektrolyte. Übrigens können auch die nur für binäre Elektrolyte abgeleiteten Sätze zum Teil auch auf höher zusammengesetzte angewendet werden, da nicht selten die von mir schon beim phtalsauren Natron gemachte Näherungsannahme ausreicht, daß ein Mol eines solchen Salzes sich verhält wie die entsprechende Anzahl von Äquivalenten eines binären Elektrolyten.

Im folgenden sind Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen mit undissoziierten Molekeln mit  $k_m$ , von Reaktionen mit Ionen mit  $k_i$  (übereinstimmend mit Acree) bezeichnet.  $K$  bedeutet Dissoziationskonstanten,  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  Dissoziationsgrade.  $k$  ist die nach der Bruttoreaktionsgleichung unter Einsetzung der Gesamtkonzentrationen der Elektrolyte berechnete Geschwindigkeitskonstante.

Die Bruttogleichung der Reaktion sei  $A + B + C + \dots = X$ .  $[A]$  sei die jeweilige Gesamtkonzentration (ohne Rücksicht auf die elektrolytische Dissoziation) der Molekelart  $A$  (oder das

Produkt der Konzentrationen, wenn  $A$  eine Summe von Molekelarten ist, also  $[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots$ , wenn die Reaktionsgleichung die Form hat  $n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots + B = X$ ),  $[B]$ ,  $[C]$ ... die jeweilige Gesamtkonzentration der Molekelarten  $B$ ,  $C$ , ...

Zunächst wird die für das Folgende in Betracht kommende Veränderlichkeit der Dissoziationsgrade während des Reaktionsablaufes unter Berücksichtigung der Dissoziationsbeeinflussung durch andere Elektrolyte besprochen, dann vier Fälle von Reaktionen. Bei den beiden ersten wird vorausgesetzt, daß von den an der Reaktion beteiligten Stoffen nur einer nicht entsprechend seiner Gesamtkonzentration wirkt, beim dritten, daß Stoffe, die entsprechend ihrer Gesamtkonzentration wirken, mit zwei gleichionigen Elektrolyten nebeneinander reagieren, so daß das gemeinsame Ion an der Reaktion beteiligt ist, beim vierten, daß die Reaktion zwischen zwei Elektrolyten stattfindet.

### Die Dissoziationsgrade der Elektrolyte und ihr Verhalten während eines Reaktionsablaufes.<sup>1</sup>

Bei Umsätzen, an denen Elektrolyte beteiligt sind, bilden sich meist wieder Elektrolyte. Diese entstehenden Elektrolyte beeinflussen dann den Dissoziationsgrad der Ausgangsstoffe. Es ist bekannt,<sup>2</sup> daß in einer Lösung zweier gleichioniger Elektrolyte von gleicher Dissoziationskonstante jeder gleich stark, und zwar entsprechend der Gesamtkonzentration dieser Elektrolyte dissoziiert ist. Nernst<sup>3</sup> hat hervorgehoben, daß aus diesem Grunde bei der Verseifung der Carbonsäureester durch wässrige Alkalien der Dissoziationsgrad der Base trotz der Änderung ihrer Konzentration ungeändert bleibt, da die Gesamtkonzentration von Base und ihrem Salz durch die Reaktion nicht verändert wird, und daß sich hierdurch die Gültigkeit der bimolekularen Gleichung bei dieser Reaktion erklärt. Im folgenden soll allgemein untersucht werden, in welchen Fällen unter Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes diese kinetisch wichtige Unveränderlichkeit des Dissoziationsgrades zu erwarten ist. In den Fällen, wo erhebliche

<sup>1</sup> Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., 36, 560 (1915).

<sup>2</sup> Vgl. Nernst, Theor. Chemie, 2. Aufl., p. 473 (1898).

<sup>3</sup> Ebendort, p. 516.

Dissoziationsbeeinflussungen durch das Auftreten von Hydrolyse oder Alkoholyse fehlen, gilt folgendes.

Man habe in derselben Lösung gleichionige Elektrolyte, welche alle ein und dasselbe gemeinsame Ion enthalten, während die anderen Ionen verschieden seien. Ihre Formeln seien  $F'_{m_b} G_{n_b}, F''_{m_c} G_{n_c}, \dots$ , wo  $G$  das gemeinsame Ion, ihre Konzentrationen  $[B], [C], [D], \dots$ . Die Bruchteile  $\beta, \gamma, \delta, \dots$  seien unter Bildung der Ionen  $F$  dissoziiert, so daß die Konzentrationen dieser Ionen die Form  $m[B]\beta$  haben, die Bruchteile  $\beta', \gamma', \delta', \dots$  in anderer Weise (unter Bildung von Produkten der stufenweisen Dissoziation) zerfallen.  $K_b, K_c, K_d, \dots$  seien die Gleichgewichtskonstanten für das Gleichgewicht zwischen den undissoziierten Molekeln und den bei völliger Dissoziation entstehenden Ionen.  $X$  sei die Konzentration des gemeinsamen Ions. Dann hat man

$$K_b = \frac{(m_b \beta)^{m_b} X^{n_b} [B]^{m_b-1}}{1 - \beta - \beta'}, \quad K_c = \frac{(m_c \gamma)^{m_c} X^{n_c} [C]^{m_c-1}}{1 - \gamma - \gamma'}$$

usw., woraus folgt

$$\frac{K_b}{K_c} = M_c = \frac{(m_b \beta)^{m_b} (1 - \gamma - \gamma') X^{n_b - n_c} [B]^{m_b-1}}{(m_c \gamma)^{m_c} (1 - \beta - \beta') [C]^{m_c-1}} \quad \text{usw.} \quad 1)$$

Die Beziehung zwischen  $\beta$  und  $\gamma$  hängt von  $\beta'$  und  $\gamma'$  ab; es kann daher darüber ohne nähere Annahmen über die Art der stufenweisen Dissoziation nichts ausgesagt werden. Einfache Beziehungen erhält man erst, wenn  $\beta' = \gamma' = \delta' = \dots = 0$ , d. h., wenn die nicht gemeinsamen Ionen nur in Form der undissoziierten Molekeln oder der einfachen Ionen  $F$ , aber nicht als Bestandteile von komplexen oder polymeren Ionen vorhanden sind und wenn außerdem  $m_b = m_c = m_d = \dots = 1$  und  $n_b = n_c = n_d = \dots$  ist, d. h. wenn die gleichionigen Elektrolyte dem gleichen Formeltypus angehören und das nicht gemeinsame Ion nur einmal in der Molekel enthalten (Formel  $FG_n$ , wo  $n$  für alle anwesenden Elektrolyte gleich). In diesem besonderen Fall hat man

$$\frac{K_b}{K_c} = M_c = \frac{\beta(1-\gamma)}{(1-\beta)\gamma}, \quad \frac{K_b}{K_d} = M_d = \frac{\beta(1-\delta)}{(1-\beta)\delta} \quad \text{usw.} \quad 1a)$$

Setzt man  $\beta/(1-\beta) = x$  (woraus  $\beta = x/(1+x)$  folgt), so erhält man

$$\gamma = x/(M_c + x), \quad \delta = x/(M_d + x) \text{ usw.} \quad 1b)$$

Die Berechnung des Dissoziationsgrades  $\beta$  ist selbst in diesem einfachen Fall noch nicht allgemein durchführbar. Zu diesem Zweck muß  $X$  als Funktion der Dissoziationsgrade dargestellt werden. Dazu muß bekannt sein, in welchen Formen das gemeinsame Ion auftritt. Wenn es nur in den undissoziierten Molekeln und als einfaches Ion, aber nicht in Komplexionen oder polymerisiert auftritt (was praktisch wohl immer der Fall ist, wenn von der eigentlichen stufenweisen Dissoziation abgesehen werden kann), hat man im allgemeinen  $X = n_b[B]\beta + n_c[C]\gamma + n_d[D]\delta + \dots$ . Führt man nun die Bedingungen ein, unter denen die Gleichungen 1b) gelten, und den Wert von  $X$  in die Gleichung für  $K_b$  ein, so erhält man  $K_b = x \{ n[B]\beta + n[C]\gamma + \dots \}^n$  und durch Einsetzung der Werte von  $\gamma, \delta, \dots$

$$K_b = n^n x^{n+1} \left[ \frac{[B]}{1+x} + \frac{[C]}{M_c+x} + \frac{[D]}{M_d+x} + \dots \right]^n. \quad 2)$$

Selbst wenn binäre Elektrolyte vorliegen ( $n=1$ ), ist die Gleichung bei  $s$  gleichionigen Elektrolyten für  $x$  und auch für  $\beta$  vom  $(s+1)$ -ten Grad. Für zwei binäre gleichionige Elektrolyte nimmt sie die Form an

$$[B](K_c - K_b)\beta^3 + \{K_b[B] + K_c[C] + K_b(K_c - K_b)\}\beta^2 - K_b(K_c - 2K_b)\beta - K_b^2 = 0. \quad 2a)$$

Einfach wird die Sache erst, wenn alle vorhandenen gleichionigen Elektrolyte außerdem gleiche Dissoziationskonstante  $K$  ( $M_c = M_d = \dots = 1$ ) haben. Dann wird wegen 1b)  $\beta = \gamma = \delta = \dots$ . Ferner tritt in der Formel 2) nur die Konzentrationssumme  $\Sigma = n \{ [B] + [C] + [D] + \dots \}$  auf, d. i. die Summe der Konzentrationen der in der Lösung enthaltenen gleichionigen Elektrolyte (in gleichem Maß, und zwar in Äquivalenten, wenn  $G$  einwertig ist). Man erhält

$$K = x^{n+1} \Sigma^n / (1+x)^n. \quad 3)$$

Das heißt: Wenn in einer Lösung gleichionige Elektrolyte von gleichem Formeltypus enthalten sind, die das nicht gemeinsame Ion nur einmal in der Molekel enthalten, keinerlei Art von stufenweiser Dissoziation zeigen und gleiche Dissoziationskonstante haben, so ist ihr Dissoziationsgrad gleich und hängt nur von ihrer Konzentrationssumme (z. B. ausgedrückt durch den Gesamtgehalt am gemeinsamen Ion) ab. Daß der Dissoziationsgrad mit steigender Gesamtkonzentration abnimmt, braucht nicht gesagt zu werden. Elektrolyte, welche diesen Bedingungen genügen, sollen im folgenden vertretbare gleichionige Elektrolyte genannt werden, weil sie sich gegenseitig ohne Beeinflussung des Dissoziationsgrades vertreten können.

Sind die Elektrolyte binär ( $n = 1$ ), so wird Gleichung 3) quadratisch und man erhält

$$\beta = \frac{K}{2\Sigma} \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{4\Sigma}{K}} \right). \quad 3a)$$

Gleichung 3) führt für die chemische Kinetik der Elektrolyte zu der Folgerung: Wenn alle in einem reagierenden Gemisch auftretenden Elektrolyte dasselbe Ion gemeinsam haben, vertretbar sind und ihre Gesamtkonzentration durch die Reaktion nicht geändert wird, so ändert sich der Dissoziationsgrad nicht. Die Konstanz der Konzentrationssumme tritt auf, wenn bei der Reaktion jeder Elektrolyt Mol für Mol in einen anderen gleichionigen verwandelt wird und alle Elektrolyte in Lösung bleiben.<sup>1</sup> Ein Beispiel ist die Reaktion  $\text{ClCH}_2\text{COONa} + \text{NaOH} \rightarrow \text{OHCH}_2\text{COONa} + \text{NaCl}$ ; man hat vier gleichionige Elektrolyte, deren Konzentrationssumme sich nicht ändert, wenn alles gelöst bleibt. Denkbar sind auch andere Fälle von Konstantbleiben der Konzentrationssumme der gleichionigen Elektrolyte während einer Reaktion; z. B. könnte sich bei

<sup>1</sup> Das letztere ist durchaus wesentlich, weil andernfalls zwar die Gesamtmenge, aber nicht die Gesamtkonzentration ungeändert bleibt. Auf die Wichtigkeit des Ausfallens von Salzen für den Ablauf von Reaktionen mit Elektrolyten habe ich schon hingewiesen und auch ein Beispiel beigebracht (Mon. f. Ch., 36, 569, 578 [1915]).

Reaktionen mit Metallalkylen die Gesamtmenge der gleichionigen Elektrolyte vermehren, die Konzentrationssumme aber infolge Ausscheidung von Salzen konstant bleiben.

Es soll nun gezeigt werden, daß der eben entwickelte Satz noch beträchtlich erweitert werden kann. Einfache Gesetzmäßigkeiten treten bei vertretbaren Elektrolyten auch noch auf, wenn die Annahme fallen gelassen wird, daß nur ein Ion da ist, welches mehreren Elektrolyten gemeinsam ist. Als vertretbare Elektrolyte im allgemeinen bezeichne ich solche, welche alle früher angegebenen Bedingungen mit Ausnahme der Gleichionigkeit erfüllen. Sie müssen also dem gleichen Formeltypus angehören, keine Art von stufenweiser Dissoziation zeigen, gleiche Dissoziationskonstante haben und, wenn sie nicht gleichionig sind, binär sein; denn sonst wären nichtgemeinsame Ionen mehr als einmal in der Molekel enthalten.

Sollen mindestens zwei Elektrolyte ungleichionig sein, so müssen mindestens zwei positive und zwei negative Ionen da sein. Wenn sich unter den gleichgeladenen Ionen solche von ungleicher Wertigkeit befinden, so können nicht alle in der Lösung möglichen Elektrolyte demselben Formeltypus angehören und daher auch nicht vertretbar sein. Wenn die Wertigkeit der Anionen einerseits, der Kationen andererseits verschieden ist, so ist die Anzahl der Anionen und der Kationen in der Molekel eine verschiedene. Es müssen aber sowohl Elektrolyte auftreten, welche bezüglich des Anions, als auch solche, welche bezüglich des Kations gleichionig sind, da sich alle möglichen Salze bilden. Nun kann nicht für beide zugleich jene Bedingung der Vertretbarkeit erfüllt sein, derzufolge das nicht gemeinsame Ion nur einmal in der Molekel vorkommen darf. Die Bedingung der Vertretbarkeit ist aber für das Zustandekommen einfacher Beziehungen in diesem verwickelteren Fall notwendig, weil sie schon für das Auftreten einfacher Gesetzmäßigkeiten bezüglich der in der Lösung auftretenden Gruppen von Elektrolyten mit einem und demselben gemeinsamen Ion nötig ist. Daher müssen alle Ionen dieselbe Wertigkeit haben; dann sind aber alle auftretenden Elektrolyte binär.

Der leichteren Verständlichkeit halber soll zuerst ein besonderer Fall behandelt werden. Die Lösung enthalte im ganzen fünf ionisierbare Radikale  $O$ ,  $P$ ,  $Q$ ,  $R$ ,  $S$ . Es sollen einerseits  $O$  und  $R$ , andererseits  $P$ ,  $Q$  und  $S$  die gleiche Ladung haben. Diese Annahme umfaßt Fälle, die auf den ersten Blick verschieden zu sein scheinen. Die Lösung kann

z. B. bereitet sein aus den drei bezüglich  $O$  gleichionigen Elektrolyten  $OP$ ,  $OQ$ ,  $OS$  unter Zusatz des nur mit dem einen von ihnen gleichionigen  $RS$  oder aus den bezüglich  $P$  gleichionigen zwei Elektrolyten  $PO$  und  $PR$  unter Hinzufügung von  $OQ$  und  $RS$ , die nur mit je einem der beiden anderen gleichionig sind, oder aus  $OP$ ,  $OQ$ ,  $PR$ ,  $QR$ , von denen je zwei bezüglich  $O$ ,  $P$  und  $Q$  gleichionig sind, unter Hinzufügung von  $RS$ . Auch der Fall der zwei ungleichionigen Elektrolyte  $OP$  und  $QR$  gehört hierher, wobei die Konzentration von  $S$  Null ist. Die Zusammensetzung der Lösung ist immer durch die Gesamtkonzentrationen der fünf Radikale eindeutig gegeben, wobei noch eine derselben durch die anderen vier bestimmt ist, da die Konzentrationssumme der potentiellen Anionen der der potentiellen Kationen gleich sein muß. In allen Fällen werden in der Lösung alle möglichen Elektrolyte enthalten sein, also sechs, wenn kein Radikal die Konzentration Null hat.

Man hat dann folgende Molekelarten und Konzentrationen:

Molekelart. . . . .	$OP$	$OQ$	$PR$	$QR$	$RS$	$OS$	$O$	$P$	$Q$	$R$	$S$
Konzentrationen	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$	$c_7$	$c_8$	$c_9$	$c_{10}$	$c_{11}$

Die Dissoziationsgleichgewichte geben

$$K = \frac{c_7 c_8}{c_1} = \frac{c_7 c_9}{c_2} = \frac{c_8 c_{10}}{c_3} = \frac{c_9 c_{10}}{c_4} = \frac{c_{10} c_{11}}{c_5} = \frac{c_7 c_{11}}{c_6}$$

Bezeichnet man die Gesamtkonzentrationen der ionisierbaren Radikale mit denselben Buchstaben wie ihre chemischen Symbole, so hat man

$$O = c_1 + c_2 + c_6 + c_7, \quad P = c_1 + c_3 + c_8, \quad Q = c_2 + c_4 + c_9, \\ R = c_3 + c_4 + c_5 + c_{10}, \quad S = c_5 + c_6 + c_{11},$$

wobei  $O + R = P + Q + S$ .

Eliminiert man  $c_1$  bis  $c_6$  mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingungen, so erhält man

$$O = c_7 \left( 1 + \frac{c_8 + c_9 + c_{11}}{K} \right), \quad P = c_8 \left( 1 + \frac{c_7 + c_{10}}{K} \right),$$

$$Q = c_9 \left( 1 + \frac{c_7 + c_{10}}{K} \right), \quad R = c_{10} \left( 1 + \frac{c_8 + c_9 + c_{11}}{K} \right),$$

$$S = c_{11} \left( 1 + \frac{c_7 + c_{10}}{K} \right).$$

Hieraus folgt mit Rücksicht auf die Bedingung der Elektroneutralität ( $c_7 + c_{10} = c_8 + c_9 + c_{11}$ )

$$O : P : Q : R : S = c_7 : c_8 : c_9 : c_{10} : c_{11}.$$

Nun kann man etwa in der Gleichung für  $O$  alle anderen Ionenkonzentrationen durch  $c_7$  ausdrücken und erhält dann mit Rücksicht auf  $P + Q + S = O + R$

$$c_7 = O \alpha, \quad \text{wo } \alpha = \frac{K}{2(O+R)} \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{4(O+R)}{K}} \right).$$

Aus den Verhältnissen der Ionenkonzentrationen folgt dann  $c_8 = P \alpha$ ,  $c_9 = Q \alpha$ ,  $c_{10} = R \alpha$ ,  $c_{11} = S \alpha$ .

In gleicher Weise kann man dieselbe Formel für beliebig viele ionenbildende Radikale ableiten. Man habe  $m$  Anionenbildner mit den Gesamtkonzentrationen  $A_1, A_2, \dots, A_m$  und  $n$  Kationenbildner mit den Gesamtkonzentrationen  $C_1, \dots, C_n$ , wobei  $\Sigma A = \Sigma C$ . Die Konzentrationen der in ionisierter Form vorhandenen Anteile seien  $a_1, \dots, a_m$ ,  $c_1, \dots, c_n$ , die Konzentrationen der  $m$  undissoziierten Molekeln  $u_{11}, u_{12}, \dots, u_{1n}$ ,  $u_{21}, \dots, u_{2n}, \dots$ . Dann gelten für die  $A$  und  $C$  Gleichungen von der Form  $A_1 = a_1 + u_{11} + u_{12} + \dots + u_{1n}$ , welche durch Einführung der Gleichgewichtsbedingungen

$$K = \frac{a_1 c_1}{u_{11}} = \frac{a_1 c_2}{u_{12}} = \dots = \frac{a_1 c_n}{u_{1n}} = \frac{a_2 c_1}{u_{21}} = \dots$$

übergehen in

$$A_1 = a_1 \left( 1 + \frac{\Sigma c}{K} \right), \quad A_2 = a_2 \left( 1 + \frac{\Sigma c}{K} \right), \quad \dots, \quad C_1 = c_1 \left( 1 + \frac{\Sigma a}{K} \right), \quad \dots$$

und wegen  $\Sigma a = \Sigma c$  in

$$A_1 : A_2 : \dots : C_1 : C_2 : \dots = a_1 : a_2 : \dots : c_1 : c_2 : \dots$$

Hieraus folgt  $\Sigma a = \Sigma c = a_1 \Sigma A / A_1 = c_1 \Sigma C / C_1$  und durch Einsetzen in die Gleichung für  $A_1$   $a_1 = A_1 \alpha$ , wo

$$\alpha = \frac{K}{2 \Sigma A} \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{4 \Sigma A}{K}} \right), \quad 3 b)$$

ferner  $a_2 = A_2 \alpha$ ,  $\dots$ ,  $a_m = A_m \alpha$ ,  $c_1 = C_1 \alpha$ ,  $\dots$ ,  $c_n = C_n \alpha$ .

Die Konzentration jeder undissoziierten Molekelart hat die Form

$$u_{rs} = A_r C_s \alpha^2 / K = A_r C_s (1-\alpha) / \Sigma A. \quad 3c)$$

Das Ergebnis ist: Enthält eine Lösung beliebig viele ionenbildende Radikale von gleicher Wertigkeit, die nur zu vertretbaren Elektrolyten zusammen treten können, so ist der in Ionenform vorhandene Bruchteil für jedes Radikal gleich und hängt nur von der Gesamtkonzentration der Elektrolyte ab.

$\alpha$  ist der gemeinsame Dissoziationsgrad der ionenbildenden Radikale. Nur dieser hat einen bestimmten Wert, sobald nicht alle Elektrolyte dasselbe gemeinsame Ion enthalten, aber nicht der Dissoziationsgrad der einzelnen Elektrolyte, da man die Ionen in verschiedener Weise zu Salzen gruppieren kann; auf diesen Punkt komme ich noch zurück. Aus der Gleichung für  $\alpha$  folgt

$$K = \alpha^2 \Sigma A / (1 - \alpha). \quad 3d)$$

Der Dissoziationsgrad der ionenbildenden Radikale wird also aus der Gesamtkonzentration der Elektrolyte gerade so berechnet wie der Dissoziationsgrad eines einzelnen Elektrolyten aus seiner Konzentration. Hinzugefügt sei noch der Differentialquotient

$$d\alpha / d \Sigma A = -\alpha^2 / (2\alpha \Sigma A + K). \quad 3e)$$

Man sieht, daß die vorstehende Ableitung nur möglich ist, wenn in den Ausdrücken für  $A_1$  usw.  $\Sigma c$  auftritt. Hierfür ist erforderlich, daß die Dissoziationsgleichgewichte die vorausgesetzte Form haben (also die Elektrolyte binär sind) und daß die Dissoziationskonstanten gleich sind. Andernfalls ist der Dissoziationsgrad der einzelnen Radikale ungleich und hängt nicht lediglich von der Gesamtkonzentration ab.

---

<sup>1</sup> Hieraus ergibt sich auch der Einfluß, den unter den hier gemachten Voraussetzungen der Zusatz eines ungleichionigen Elektrolyten  $A_2 B_2$  auf den Dissoziationsgrad eines anderen  $A_1 B_1$  hat. Durch den Zusatz wird  $\alpha$  notwendig kleiner und daher sowohl die Konzentration der Ionen  $A_1$  und  $B_1$  als die der undissoziierten Molekeln  $A_1 B_1$  verkleinert, die letztere aber stärker.

Da die betreffs der anwesenden Ionenbildenden Radikale gemachten Voraussetzungen alle denkbaren Elektrolytkombinationen umfassen, werden die erwähnten einfachen Gesetze insbesondere auch dann nicht gelten, wenn erhebliche Hydrolyse eintritt. Denn in diesem Fall ist auch das Lösungsmittel oder, was auf dasselbe herauskommt, die Hydrolysenprodukte als anwesende Elektrolyte zu berücksichtigen. Das Lösungsmittel und mindestens ein Hydrolysenprodukt sind aber weit davon entfernt, mit Salzen vertretbar zu sein.

Für die Zwecke der chemischen Kinetik ist der früher formulierte Satz nunmehr in folgender Weise zu erweitern: Wenn die in einem Reaktionsgemisch auftretenden Elektrolyte vertretbar und entweder binär sind oder ein und dasselbe gemeinsame Ion haben, so sind gleiche Bruchteile der einzelnen Ionenbildenden Radikale in Ionenform vorhanden. Die Änderungen dieses gemeinsamen Dissoziationsgrades während der Reaktion werden nur durch die Änderung der Gesamtkonzentration der Elektrolyte bestimmt. Er bleibt daher während der Reaktion unverändert, wenn sich diese Gesamtkonzentration nicht ändert. In allen anderen Fällen sind Änderungen der Dissoziationsgrade während der Reaktion zu erwarten. Es ist zwar nicht undenkbar, daß auch bei Nichterfüllung der erwähnten Bedingungen Konstanz des Dissoziationsgrades während des Reaktionsablaufes infolge zufälliger Kompensation entgegengesetzter Einflüsse auftreten kann. Doch dürfte dies ein seltener Ausnahmefall und überdies an bestimmte Konzentrationen gebunden sein.

Es wird im folgenden gezeigt werden, daß eine Reihe von Reaktionen, bei denen die auftretenden Elektrolyte unbedenklich als annähernd vertretbar angesehen werden können, sich entsprechend dem aufgestellten Satz verhalten. Ändert sich der Gesamtgehalt an Elektrolyten nicht, so entspricht der Reaktionsablauf der Unveränderlichkeit des Dissoziationsgrades. Bewirkt die Reaktion eine Änderung der Elektrolytkonzentration, so entspricht der Reaktionsverlauf der nach der Theorie zu erwartenden, nur von der Gesamtkonzentration abhängigen Änderung des Dissoziationsgrades. Es zeigt sich aber auch, daß die Forderung der Vertretbarkeit keineswegs

streng erfüllt zu sein braucht. Insbesondere können Elektrolyte, die nicht dem gleichen Formeltypus angehören, aber doch in grober Annäherung gleich stark dissoziiert sind, sich wie vertretbare Elektrolyte verhalten.<sup>1</sup> Dagegen können scheinbare Abweichungen von der Theorie eintreten, wenn sich Salze ausscheiden und diese katalytisch wirken.

Die Frage, wie sich ein Dissoziationsgrad während eines Reaktionsverlaufes ändert, wenn die Elektrolyte nicht annähernd vertretbar sind, ist nicht einfach zu beantworten. Die elegante Methode von Arrhenius,<sup>2</sup> die Dissoziationsverhältnisse aus der Isohydrie abzuleiten, stößt beim Auftreten reziproker Salzpaare auf Schwierigkeiten, wenn die Frage zu beantworten ist: Welche Dissoziationsgrade entsprechen gegebenen Salzkonzentrationen? Die Schwierigkeit liegt darin, daß in diesem Fall die Zusammensetzung der Lösungen nur bei Angabe der Mengen der ionenbildenden Radikale auf eine einzige Art ausgedrückt werden kann, dagegen durch Angabe der gelösten Salze auf unendlich viele verschiedene Arten. Das erhellt daraus, daß zur Darstellung der Zusammensetzung der Lösungen reziproker Salzpaare drei Salze genügen (die Konzentration des vierten also Null gesetzt werden kann) oder auch daraus, daß die in der Lösung vorhandenen Ionen in verschiedener Weise zu Salzen gruppiert werden können.

Eine Lösung enthalte die vier ionisierbaren Radikale  $A, B, C, D$ ; diese Zeichen sollen zugleich die Mengen in der Raumeinheit bedeuten.  $A$  und  $B$  seien gleich geladen; daher  $A + B = C + D$ . Die in ionisierter Form in der Raumeinheit vorhandenen Mengen seien der Reihe nach  $m, n, o, p$ , wo

<sup>1</sup> Ebenso zeigt sich bei der Leitfähigkeit von Gemischen gleichioniger Salze, daß der Dissoziationsgrad annähernd nur von der Gesamtkonzentration der Salze abhängt, auch wenn die Salze nicht demselben Formeltypus angehören wie  $K_2SO_4$  und  $CuSO_4$  oder das nicht gemeinsame Ion mehr als einmal in der Molekel enthalten wie  $K_2SO_4$  und  $Na_2SO_4$  (A. A. Noyes, Z. physik. Ch., 52, 635 [1905]; Mackay, J. am. ch. soc., 33, 308 [1911]). Die Annahme von Noyes, daß es auf die Gesamtkonzentration der Ionen ankomme, unterscheidet sich hinsichtlich der daraus fließenden Folgerungen nur wenig von der, daß die gesamte Salzkonzentration maßgebend sei (vgl. Bray und Hunt, J. am. ch. soc., 33, 788 [1911]).

<sup>2</sup> Z. physik. Ch., 2, 293 (1888); 5, 7 (1890); vgl. auch 31, 209 (1899).

$m + n = o + p$ . Dies sind meßbare Größen. Nicht meßbar sind die in der Raumeinheit enthaltenen Gesamtmengen der vier Salze  $AC$ ,  $AD$ ,  $BC$ ,  $BD$ , welche mit  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $e$  bezeichnet werden sollen, und ihre Dissoziationsgrade  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$ ,  $d_4$ . Dagegen müssen ihre Dissoziationskonstanten  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$  bestimmte Werte haben und daher auch die undissoziiert vorhandenen Mengen  $u_1$ ,  $u_2$ ,  $u_3$ ,  $u_4$ , welche durch  $K_1 = mo/u_1$ ,  $K_2 = mp/u_2$ ,  $K_3 = no/u_3$ ,  $K_4 = np/u_4$  bestimmt sind. Für die Ermittlung der dissoziierten Anteile  $ad_1$ ,  $bd_2$ ,  $cd_3$ ,  $ed_4$  stehen nur die Gleichungen zur Verfügung  $m = ad_1 + bd_2$ ,  $n = cd_3 + ed_4$ ,  $o = ad_1 + cd_3$ . Die vierte Gleichung  $p = m + n - o = bd_2 + ed_4$  ist aus den drei anderen ableitbar. Es kann daher eines dieser Produkte willkürlich gewählt werden und, da  $a = u_1 + ad_1$ , auch die Gesamtmenge der vorhandenen Salze. Anders ausgedrückt: Wenn die vorstehenden Gleichungen durch bestimmte Werte von  $ad_1$  usw. befriedigt werden, so sind auch die Werte  $ad_1 + \Delta$ ,  $bd_2 - \Delta$ ,  $cd_3 - \Delta$ ,  $ed_4 + \Delta$  Lösungen dieser Gleichungen, wobei  $\Delta$  willkürlich ist. Wenn eine bestimmte Wertegruppe  $ad_1$  usw. die Arrhenius'sche Gleichung  $ad_1 \cdot ed_4 = bd_2 \cdot cd_3$  befriedigt, so können alle übrigen, mit den Tatsachen ebenfalls verträglichen Wertegruppen diese Gleichung nicht befriedigen, da die Gleichung  $(ad_1 + \Delta)(ed_4 + \Delta) = (bd_2 - \Delta)(cd_3 - \Delta)$  mit der vorigen nur für  $\Delta = 0$  verträglich ist.

Wie man die Salzkonzentrationen anzunehmen hat, damit das Isohydriergesetz unmittelbar anwendbar ist, ergibt sich aus folgendem. Die Mengen müssen so gewählt werden, daß sie, einzeln zu bestimmten Volumen  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ ,  $v_4$  gelöst, gleiche Dissoziationsgrade haben und durch Mischen dieser Lösungen die gewünschte Gesamtlösung geben. Ersteres bedeutet  $ad_1/v_1 = bd_2/v_2 = cd_3/v_3 = ed_4/v_4$ , letzteres  $v_1 + v_2 + v_3 + v_4 = 1$ , woraus auch  $ad_1/v_1 = m + n$  folgt. Für die isohydrische Lösung des Salzes  $AC$  erhält man  $K_1 = (ad_1)^2/u_1 v_1$  und wegen  $v_1 = ad_1/(m+n)$   $ad_1 = K_1 u_1/(m+n)$ . Dann ist  $a = mo/K_1 + ad_1$ . Ebenso ergeben sich  $b$ ,  $c$ ,  $e$ . Die wirkliche Berechnung wird aber in vielen Fällen nicht möglich sein, da meist nur die Angaben für  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  vorliegen und diese nicht ausreichen, es wäre denn, daß man  $u_1$  oder  $m$  und  $o$  mit genügender Genauigkeit schätzen kann.

Wenn die neben einem reagierenden Elektrolyten vorhandenen Elektrolyte gleichionige vertretbare Elektrolyte sind, wenn ferner der reagierende Elektrolyt ebenfalls das gleiche Ion enthält, dem gleichen Formeltypus angehört und keine stufenweise Dissoziation zeigt (also die Bedingungen der Vertretbarkeit mit Ausnahme der Gleichheit der Dissoziationskonstante erfüllt) und wenn endlich die Gesamtkonzentration der gleichionigen Elektrolyte (mit Einschluß des reagierenden) durch die Reaktion nicht verändert wird, so nimmt der Dissoziationsgrad des

reagierenden Elektrolyten  $B$  während der Reaktion zu oder ab, je nachdem seine Dissoziationskonstante größer oder kleiner ist als die der mit ihm gleichionigen Elektrolyte.

Beweis. Die Bedingung, daß die Gesamtkonzentration der gleichionigen Elektrolyte sich nicht ändert, wird ausgedrückt durch  $[B]+[C]+[D]+\dots=A$ , wo  $A$  konstant. Die angegebenen Voraussetzungen bedingen, daß in Gleichung 2)  $M_c=M_d=\dots=M$  wird. Drückt man die Summe  $[C]+[D]+\dots$  durch  $A-[B]$  aus, so erhält man

$$K_b = n^n x^{n+1} \left[ \frac{[B]}{1+x} + \frac{A-[B]}{M+x} \right]^n$$

und daraus

$$\frac{dx}{d[B]} \left\{ \frac{[B][1+x+n]}{(1+x)^2} + \frac{(A-[B])[M(n+1)+x]}{(M+x)^2} \right\} = - \frac{nx(M-1)}{(1+x)(M+x)}$$

Der Faktor von  $dx/d[B]$  ist immer positiv. Das Zeichen der rechten Seite ist positiv oder negativ, je nachdem  $M \leq 1$ . Ferner stimmt das Zeichen von  $d\beta/d[B]$  mit dem von  $dx/d[B]$  überein. Also nimmt während der Reaktion (d. h. mit abnehmendem  $[B]$ )  $\beta$  ab oder zu, je nachdem  $M \leq 1$  oder  $K_b \leq K$  ist, wo  $K$  die gemeinsame Dissoziationskonstante der gleichionigen Elektrolyte.

### I. Fall.

In der Reaktionsgleichung  $A+B \rightarrow X$  sei  $A$  eine Molekelart oder eine Summe von Molekelarten, die entsprechend ihrer Gesamtkonzentration reagieren,  $B$  ein Elektrolyt, der sowohl in Form der undissoziierten Molekeln als auch in ionisierter Form reagiert, und zwar derart, daß alle bei einem der möglichen Ionisierungsvorgänge aus seiner Molekel entstehenden Ionen in dem Verhältnis an der Reaktion beteiligt sind, in dem sie bei dem betreffenden Ionisierungsvorgang entstehen.<sup>1</sup>

Für diesen Fall habe ich vor langer Zeit gezeigt,<sup>2</sup> daß die Annahmen, es reagiere  $B$  im undissoziierten Zustand oder in Form seiner Ionen, unter Voraussetzung des Massen-

<sup>1</sup> Würde z. B.  $Ba(OH)_2$  reagieren, so würden diesen Voraussetzungen die Reaktionsgleichungen  $A + Ba(OH)_2 = X$  und  $A + Ba^{++} + 2 OH' = X$ , bei stufenweiser Dissoziation auch  $A + BaOH' + OH' = X$  entsprechen.

<sup>2</sup> Mon. f. Ch., 21, 699, oder Z. physik. Ch., 35, 518 (1900); vgl. auch Z. f. Elektroch., 14, 133 (1908).

wirkungsgesetzes kinetisch zu den gleichen Ergebnissen führen. Der Vollständigkeit halber soll noch bewiesen werden, daß mit diesen beiden Annahmen auch die Annahme gleichwertig ist, daß sowohl die undissoziierten Molekeln als auch die Ionen, und zwar mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten reagieren.

$B$  sei verschiedener Dissoziationen nach den Gleichungen  $B = X$ ,  $B = Y$ , ... fähig, wobei  $X, Y, \dots$  die Summen der bei diesen Reaktionen entstehenden Ionen bedeuten.  $[X], [Y], \dots$  sollen die entsprechenden Konzentrationsprodukte sein, in denen selbstverständlich auch die von gleichionigen Elektrolyten gelieferten Anteile enthalten sind. Jeder dieser Dissoziationen entspricht eine Dissoziationskonstante  $K_x, K_y, \dots$ . Ist  $\beta$  der in irgendeiner Weise dissoziierte Bruchteil von  $B$ , so gelten die Gleichgewichtsbedingungen  $K_x[B](1-\beta) = [X]$ ,  $K_y[B](1-\beta) = [Y], \dots$ . Die Geschwindigkeitsgleichung ist

$$\begin{aligned} dx/dt &= [A] \{ k_m[B](1-\beta) + k_x[X] + k_y[Y] + \dots \} = \\ &= [A][B](1-\beta) (k_m + k_x K_x + k_y K_y + \dots). \end{aligned} \quad 4)$$

Das heißt: Die wirkliche Reaktion, bei der die undissoziierten Molekeln mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_m$  und die zugehörigen Ionengruppen mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_x, k_y, \dots$  reagieren, ist identisch mit einer Reaktion, bei der nur die undissoziierten Molekeln (Konzentration  $[B](1-\beta)$ ) mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_m + k_x K_x + k_y K_y + \dots$  reagieren. In gleicher Weise kann man die wirkliche Reaktion auch als eine ausschließliche Reaktion einer Ionengruppe darstellen, z. B. als Reaktion der Ionengruppe  $X$  mit der Geschwindigkeitskonstante  $\frac{k_m + k_x K_x + k_y K_y + \dots}{K_x}$ .

Dies gilt für ganz beliebige Elektrolyte, wofern nur das Massenwirkungsgesetz als gültig betrachtet werden darf.

Die auf Grund der Bruttoreaktionsgleichung unter Einsetzung der Gesamtkonzentrationen berechnete Geschwindigkeitskonstante ist  $k = (1-\beta)(k_m + k_x K_x + \dots)$ . Sie steigt mit steigender Anfangskonzentration von  $B$  oder bei Zusatz beliebiger, mit einem der Ionen von  $B$  gleichioniger Salze, dadurch der Dissoziationsgrad  $\beta$  sinkt.

Ob die gewöhnliche Geschwindigkeitskonstante  $k$  während eines Reaktionsablaufes konstant bleibt oder nicht, hängt davon ab, ob  $\beta$  unter diesen Umständen konstant bleibt.  $k$  ist gangfrei, wenn  $B$  und die übrigen anwesenden Elektrolyte gleichionige vertretbare Elektrolyte sind und ihre Gesamtkonzentration sich während der Reaktion nicht ändert. In fast allen anderen Fällen wird sie einen Gang zeigen. Für praktische Gangfreiheit wird allerdings schon eine gewisse Annäherung an die erwähnten Bedingungen genügen.

Über den Einfluß ungleichioniger Elektrolyte ist folgendes zu sagen. Bilden kann sich ein ungleichioniger Elektrolyt bei den betrachteten Elektrolytreaktionen wohl fast nie. Das wäre nur möglich, wenn zwei Nichtelektrolyte an der Reaktion beteiligt sind, die miteinander unter Bildung eines Elektrolyten reagieren<sup>1</sup> oder wenn ein Nichtelektrolyt unter der Einwirkung eines Elektrolyten einen mit diesem ungleichionigen Elektrolyten abspaltet, was kaum je eintreten wird. Es kommt also praktisch nur der Zusatz eines ungleichionigen Elektrolyten in Betracht. Jedenfalls bilden sich in Gegenwart eines ungleichionigen Elektrolyten noch zwei andere Elektrolyte; der Dissoziationsgrad  $\beta$  des reagierenden Elektrolyten hat dann keinen bestimmten Sinn, weil die Ionen in verschiedener Weise auf die vier Elektrolyte aufgeteilt werden können. Wenn einer der zwei neu entstehenden Elektrolyte ebenfalls reagieren kann,<sup>2</sup> so liegt der Fall III vor (zwei Reaktionen mit gleichionigen Elektrolyten nebeneinander). Wenn aber keiner dieser Elektrolyte reagiert, was übrigens selten der Fall sein wird, so ergibt sich der Einfluß des Zusatzes bei binären vertretbaren Elektrolyten aus Gleichung 3 *b*) und 3 *c*). Man hat

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= [A] (k_m u_{11} + k_i a_1 c_1) = \\ &= [A] A_1 C_1 \alpha^2 \left( \frac{k_m}{K} + k_i \right) = [A] [B]^2 \alpha^2 \left( \frac{k_m}{K} + k_i \right). \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Das kann z. B. bei der Einwirkung von Halogenen auf metallorganische Verbindungen vorkommen.

<sup>2</sup> Vgl. das Beispiel bei Fall IV,  $\gamma$ , 1.

Da diese Gleichung auch gilt, wenn die Konzentration des ungleichionigen Elektrolyten Null ist und  $\alpha$  durch den Zusatz des letzteren sinkt, bewirkt dieser Zusatz eine Verkleinerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Ist  $\Sigma$  die Konzentrationssumme der anwesenden Elektrolyte, so ist die gewöhnliche Konstante

$$k = \frac{[B] K^2}{2 \Sigma^2} \left( \frac{k_m}{K} + k_i \right) \left( 1 + \frac{2 \Sigma}{K} - \sqrt{1 + \frac{4 \Sigma}{K}} \right) = \\ = [B] \alpha^2 \left( \frac{k_m}{K} + k_i \right).$$

Sie hängt also nicht lediglich von der gesamten Elektrolytkonzentration, sondern noch außerdem von der Konzentration des reagierenden Elektrolyten ab und wird durch steigende Konzentration des reagierenden und sinkende Konzentration des ungleichionigen Elektrolyten erhöht. Innerhalb eines Reaktionsablaufes zeigt sie bei Gegenwart des ungleichionigen Elektrolyten in der Regel einen durchwegs fallenden Gang und muß bis Null abnehmen, weil  $[B]$  kleiner und schließlich Null wird. Nur eine starke Verminderung der Elektrolytkonzentration durch die Reaktion (fallendes  $\Sigma$ , daher steigendes  $\alpha$ ) kann zu Beginn der Reaktion Gangfreiheit oder einen steigenden Gang herbeiführen.

## II. Fall.

Ein nicht stufenweise dissoziierender Elektrolyt  $B$  vom Formeltypus  $D_s E_t$  reagiert sowohl in Form der undissoziierten Molekeln als in Form eines seiner Ionen mit einer Molekel oder Molekelgruppe  $A$ , welche die Reaktionsgeschwindigkeit proportional ihrer Gesamtkonzentration (beziehungsweise dem Produkt der Gesamtkonzentrationen) beeinflusst; beide Reaktionen sind bezüglich  $B$  und  $A$  je erster Ordnung.

Die Reaktionsgleichungen sind dementsprechend  $A + D_s E_t = X$  und  $A + D = [X - t E - (s - 1) D]$ . Die Geschwindigkeitsgleichung ist  $dx/dt = [A][B][k_m(1 - \beta) + s \alpha \beta]$ .  $\alpha$  ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit den Ionen  $D$ , wenn die Konzentration in der gewöhnlichen Weise ausgedrückt wird. Es soll nun  $\alpha s$  durch  $k_i$  ersetzt werden, wobei  $k_i$  die Geschwindigkeitskonstante der Ionen  $D$  bedeutet, wenn man

ihre Konzentration in der Einheit  $D_s$  (d. h. durch den undissoziierten Molekeln äquivalente Mengen) ausdrückt. Hierdurch erhält man die Gleichung

$$dx/dt = [A][B][k_m(1-\beta) + k_i\beta], \quad (5)$$

welche für den praktisch wichtigsten Fall der binären Elektrolyte schon von Senter, Goldschmidt, Acree, Bredig und anderen angewendet worden ist.<sup>1</sup> Diese Formel gilt auch dann, wenn das Massenwirkungsgesetz für die Dissoziation der Elektrolyte nicht gilt. Wird  $k_i = 0$ , so geht dieser Fall in Fall I über. Dagegen nimmt  $k_m = 0$  keine Sonderstellung ein.

Für rechnerische Zwecke wird sie meist besser in der Form

$$dx/dt = [A][B][k_m - \beta(k_m - k_i)] \quad (6)$$

verwendet. Im folgenden wird immer  $k_i$  als Maß der Geschwindigkeit der Ionenreaktion betrachtet. Für Elektrolyte von der Formel  $DE_i$ , wo  $D$  das reagierende Ion, sind übrigens  $k_i$  und  $z$  identisch.

Vom Fall II sind drei Unterfälle zu unterscheiden.

1. Der Reaktionsverlauf entspricht völlig der Bruttogleichung der Reaktion, d. h. die gewöhnliche Konstante  $k = k_m - \beta(k_m - k_i)$  zeigt innerhalb eines Reaktionsablaufes keinen Gang und ist von den Anfangskonzentrationen (auch von denen zugesetzter gleichioniger Salze) unabhängig.<sup>2</sup> Da  $\beta$  von den Konzentrationen abhängt, ist die notwendige und hinreichende Bedingung dafür  $k_m = k_i$ , d. h. Gleichheit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit den undissoziierten Molekeln und der mit den Ionen.<sup>3</sup> Die Ausscheidung von Salzen während der Reaktion hat in diesem Fall auf den Reaktionsablauf keinen Einfluß.

Näherungsweise tritt dieser Fall auch auf, wenn  $\beta$  näherungsweise als unveränderlich betrachtet werden kann (auch

<sup>1</sup> Einige Formen, welche diese Gleichung in Einzelfällen annehmen kann, finden sich in meiner demnächst an dieser Stelle erscheinenden Mitteilung »Über chemische Kinetik und Konstitution wässerig-alkoholischer Natriumalkylatlösungen.«

<sup>2</sup> In dem Sonderfall, daß  $A$  nicht eine Gruppe von Molekeln, sondern eine einzelne Molekelart ist, gilt in diesem Fall bei Einsetzung der Gesamtkonzentration von  $B$  streng das Gesetz der bimolekularen Reaktionen.

<sup>3</sup> Dies hat schon Acree (Am. chem. J., 48, 359 [1912]) ausgesprochen.

beim Wechsel der Anfangskonzentrationen) und  $k_m$  kleiner oder mindestens nicht wesentlich größer ist als  $k_i$ <sup>1</sup> oder wenn  $k_m$  groß ist gegen  $\beta$  ( $k_m - k_i$ ). Annähernde Unveränderlichkeit von  $\beta$  ( $\beta \sim 1$ ) liegt bei Reaktionen sehr stark dissoziierter Elektrolyte in verdünnter Lösung (z. B. bei der Verseifung der Carbonsäureester durch wässrige Alkalien in verdünnter Lösung) vor.<sup>2</sup> Die zweite Möglichkeit kann entweder dadurch zustande kommen, daß die Bedingung  $k_m = k_i$  nicht genau, aber näherungsweise erfüllt ist, oder auch in nicht zu verdünnten Lösungen dadurch, daß der reagierende Elektrolyt wenig dissoziiert ist und sein Ion langsamer oder nicht viel rascher reagiert als die undissoziierten Molekeln.

Außer bei der Esterverscifung durch wässrige Alkalien und verwandten Reaktionen liegt dieser Fall vor bei der Einwirkung von Natriummethylat oder -äthylat<sup>3</sup> auf *o*-Dinitrobenzol,<sup>4</sup> bei der Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf Chloracetamid in wässriger Lösung<sup>5</sup> und bei der Verseifung des Benzoesäurephenylesters durch alkoholisches Natron.<sup>6</sup>

Auch bei den hier angeführten Reaktionen in wässriger Lösung ist es sehr zweifelhaft, ob die Annahme, daß nur die Ionen reagieren ( $k_m = 0$ ), durchwegs ausreicht. Bei der Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf Chloracetamid hat Holmberg die bimolekulare Konstante bei Kaliumkonzentrationen zwischen 0·025- und 0·40-n. von der Metallkonzentration unabhängig gefunden (mit einer Abweichung von  $\pm 1\%$ ). Wenn man aus seinen Zahlen eine Abhängigkeit der Konstante von der Konzentration herauslesen will, so könnte höchstens ein Steigen der Konstante mit der Kaliumkonzentration angenommen werden. Die Annahme einer reinen Ionenreaktion fordert aber ein Sinken der Geschwindigkeitskonstante mit steigender Kaliumkonzentration, und zwar um ungefähr 10% für die angegebenen Konzentrationsgrenzen, wenn man die Dissoziationsgrade in der üblichen Weise aus der Leitfähigkeit erschließt, ein sehr viel stärkeres, wenn man das Massenwirkungsgesetz als

<sup>1</sup> Andernfalls würden auch kleine Änderungen von  $\beta$   $k$  stark beeinflussen.

<sup>2</sup> Daher ist die Unabhängigkeit der Konstante von mitgelösten gleichionigen Salzen nur näherungsweise erfüllt.

<sup>3</sup> Über Reaktionen mit alkoholischen Natronlösungen siehe Wegscheider und v. Amann, *Mon. f. Ch.*, 36, 558 (1915), sowie meine demnächst ebendort erscheinende Mitteilung »Über chemische Kinetik und Konstitution wässrig-alkoholischer Natriumalkylatlösungen«.

<sup>4</sup> Steger, *Rec. trav. chim.*, 18, 13 (1899); *Z. physik. Ch.*, 49, 329 (1904).

<sup>5</sup> Holmberg, *Z. physik. Ch.*, 88, 397 (1914).

<sup>6</sup> McCombie u. Scarborough, *J. chem. soc.*, 105, 1304 (1914).

gültig annimmt. Hier kommt also die Annahme, daß Ionen und undissoziierte Molekeln mit gleicher Geschwindigkeit reagieren, sehr ernstlich in Betracht. Für die hier angeführten Reaktionen in alkoholischer Lösung ist sie wohl unvermeidlich.

2. Die gewöhnliche Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist innerhalb eines Reaktionsablaufes gangfrei, hängt aber von der Anfangskonzentration des reagierenden und der mit ihm gleichionigen Elektrolyte ab.

Man hat hier die bisweilen als befremdlich<sup>1</sup> empfundene Erscheinung, daß die Salzbildung während der Reaktion die Konstante anscheinend nicht beeinflußt, wohl aber ein anfänglicher Salzzusatz, und daß für eine bestimmte Konzentration der reagierenden Stoffe die Reaktionsgeschwindigkeit verschieden ist, je nachdem diese Konzentration die Anfangskonzentration oder erst im Verlauf der Reaktion entstanden ist.

Die Bedingung für diesen Fall ist offenbar, daß der Dissoziationsgrad  $\beta$  weder aus der Geschwindigkeitsgleichung herausfällt, noch annähernd einflußlos ist (also  $k_m \cong k_i$  und Nichterfüllung der für das annähernde Zutreffen des Falles 1 angegebenen Bedingungen), aber sich innerhalb eines Reaktionsablaufes nicht ändert. Das letztere wird in der Regel nur zutreffen, wenn  $B$  und die vorhandenen oder während der Reaktion auftretenden, mit  $B$  gleichionigen Elektrolyte vertretbare Elektrolyte sind und sich ihre Gesamtkonzentration während der Reaktion nicht ändert. Als gleichionige Elektrolyte kommen nur solche in Betracht, welche das nicht reagierende Ion gemeinsam haben. Ist nämlich das reagierende Ion gemeinsam, so reagiert auch der andere Elektrolyt und man hat nicht Fall II, sondern III.

Sieht man von dem immerhin denkbaren, aber unwahrscheinlichen Fall ab, daß  $\beta$  innerhalb des Reaktionsablaufes auch bei nicht vertretbaren Elektrolyten konstant bleiben kann, so ergibt sich der Einfluß der Anfangskonzentrationen auf  $k$  in folgender Weise. Da  $\Sigma = [B] + [C] + \dots$  sich während der Reaktion nicht ändern soll, kann man in

<sup>1</sup> Vgl. Euler, Ber. D. ch. G., 39, 2732 (1906); Burke und Donnan, Z. physik. Ch., 69, 148 (1909); Donnan und Potts, J. chem. soc., 97, 1883 (1910).

Gleichung 3) auch die Summe der Anfangskonzentrationen einsetzen. Der Dissoziationsgrad und damit auch die gewöhnliche Geschwindigkeitskonstante hängt also nur von der Summe der Anfangskonzentrationen des reagierenden Elektrolyten und der damit gleichionigen Salze ab.

Daß  $k$  nur von der Gesamtkonzentration der gleichionigen Elektrolyte abhängt, hat Holmberg<sup>1</sup> an den sich ähnlich verhaltenden, aber zu Fall IV gehörenden Reaktionen mit sogenannter Kationenkatalyse erkannt. Gegenüber dieser Erkenntnis bedeutet die Darstellung von Robertson und Acree<sup>2</sup> keinen Fortschritt. Sie nahmen eine Neutralsalzwirkung an, welche sie durch die empirische Formel

$$k = k_i \beta + k_m (1 - \beta) \times [1 + f(C_{\text{Salz}})]$$

darstellten. Holmberg hat zuerst eine empirische Funktion  $k = \text{Const} \times C^a$  benutzt, später unter Annahme der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes und Einführung von Vernachlässigungen eine lineare Funktion  $k = P + QC$  abgeleitet, die aber der Forderung der Theorie, daß  $P$  von der Natur des anderen Ions unabhängig sein solle, schlecht entsprach. Gleichung 6) unterscheidet sich von der Holmberg'schen dadurch, daß sie nicht direkt die Salzkonzentration, sondern den Dissoziationsgrad enthält und, wie schon erwähnt, die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die elektrolytische Dissoziation nicht voraussetzt.

Der Dissoziationsgrad  $\beta$  ist um so kleiner, je höher die Anfangskonzentration des reagierenden Elektrolyten und der mit ihm gleichionigen Salze ist. Aus Gleichung 6) sieht man, daß für  $k_m > k_i$  die gewöhnliche Geschwindigkeitskonstante  $k$  mit sinkendem  $\beta$ , also mit Erhöhung der Anfangskonzentration des reagierenden Elektrolyten oder der damit gleichionigen Salze steigt, dagegen für  $k_m < k_i$  durch Erhöhung der Konzentrationen sinkt. Kommt es erst im Verlauf der Reaktion zur Ausscheidung von gleichionigen Salzen, so wird dadurch das Gesetz des Reaktionsablaufes geändert.

<sup>1</sup> Z. physik. Ch., 79, 156 (1912); 84, 471 (1913).

<sup>2</sup> J. am. chem. soc. 37, 1903 (1915.)

Beispiele für den Fall  $k_m < k_i$  sind verschiedene Umsetzungen zwischen nicht dissoziationsfähigen organischen Halogenverbindungen und binären Hydroxyden oder Salzen, bei denen durch doppelte Umsetzung das Anion des Elektrolyten unter Bildung eines Nichtelektrolyten an die Stelle des Halogens tritt, während das Metall des Hydroxyds oder Salzes sich mit dem Halogen zu einem löslichen Salz verbindet:  $X \text{Hlg} + \text{Me}' Y' = XY + \text{Me}' \text{Hlg}'$ . Die beiden auftretenden Elektrolyte können als vertretbar betrachtet werden; ihre Gesamtkonzentration wird durch die Reaktion nicht geändert. Somit bleibt  $\beta$  innerhalb eines Reaktionsablaufes konstant. Hierher gehört die Einwirkung von Jodalkylen auf alkoholische Natronlösungen. Hecht, Conrad und Brückner<sup>1</sup> haben die Gangfreiheit der gewöhnlichen bimolekularen Konstante und ihre Abhängigkeit von den Anfangskonzentrationen erkannt; Steger<sup>2</sup> hat den Einfluß gleichioniger Salze nachgewiesen; Robertson und Acree<sup>3</sup> haben gezeigt, daß  $k_i$  bei Anwendung von K-, Na- und Li-Äthylat ungefähr gleich groß herauskommt,  $k_m$  dagegen verschieden, wie es nach der Theorie zu erwarten ist, da die reagierenden Ionen in den drei Fällen dieselben sind, die undissoziierten Molekeln dagegen verschieden. Hierher gehören ferner die Einwirkung von alko-holischem Natron auf Dinitrohalogenbenzole<sup>4</sup> sowie die Reaktionen von Halogenalkylen mit Salzen von Oximen,<sup>5</sup> Thiourazolsalzen<sup>6</sup> und Phenolaten.<sup>7</sup>

Von besonderem Interesse ist der Fall  $k_m > k_i$ . Denn er steht im Widerspruch mit der Auffassung, die Sneathlage<sup>8</sup> gelegentlich seines wuchtigen Angriffes gegen die elektrolytische Dissoziationstheorie an deren Stelle setzen wollte und der zufolge die Wirksamkeit eines Mols eines Elektrolyten entweder von der Konzentration unabhängig sein oder mit steigender Konzentration abnehmen soll. Er liegt vor bei der Verseifung des Essigsäure-äthylesters durch eine Lösung von Natron in 96·4 prozentigem Alkohol.<sup>9</sup>

<sup>1</sup> Z. physik. Ch., 5, 289 (1890).

<sup>2</sup> Rec. trav. chim., 18, 34 (1899).

<sup>3</sup> J. am. chem. soc., 37, 1902 (1915).

<sup>4</sup> Lulofs, Z. physik. Ch., 49, 341 (1904). Die Übereinstimmung der Versuche von Steger und Lulofs mit der Annahme einer gleichzeitigen Reaktion des undissoziierten Natriumalkylats und der Alkylationen hat Acree (J. am. chem. soc., 37, 1909 [1915]) durch eine Neuberechnung nachgewiesen.

<sup>5</sup> Shepherd, Dynamische Untersuchungen über die Alkylierung der Oxime, Kristiania 1909 (Diss., Freiburg i. d. Schweiz). Die vom Verfasser gemachte Annahme, daß nur die Ionen reagieren, nötigte dazu, den Grad der Alkohololyse anders anzunehmen, als er sich aus der Leitfähigkeit ergab.

<sup>6</sup> Nirdlinger, Rogers und Acree, Chem. Zentr., 1913, I, 1283; Chandler und Acree, Z. physik. Ch., 91, 607 (1916).

<sup>7</sup> Robertson und Acree, Chem. Zentr., 1913, II, 474; Segaller, Chem. Zentr., 1913, II, 341; Shroder und Acree, Chem. Zentr., 1915, II, 251.

<sup>8</sup> Z. physik. Ch., 90, 38 (1915).

<sup>9</sup> Siehe die demnächst in den Mon. f. Ch. erscheinende Mitteilung von Wegscheider und L. Ripper.

Die Bedingung für Gangfreiheit ist dadurch erfüllt, daß der binäre starke Elektrolyt  $\text{NaHO}$  sich Mol für Mol in das binäre, gelöst bleibende Natriumacetat verwandelt. Die bimolekulare Konstante steigt mit zunehmender Gesamtnatriumkonzentration (bei  $25^\circ$   $k_m : k_i = 2 \cdot 3$ ). Das Gleiche gilt für die Verseifung des Phtalsäurediäthylesters durch alkoholisches Natron ( $X A_2 + \text{NaOH} = X A \text{Na} + A \text{OH}$ ), da das phtalestersaure Salz gelöst bleibt. Solange die zweite Reaktionsstufe sich nicht stark bemerklich macht, ist die bimolekulare Konstante wirklich ungefähr konstant.<sup>1</sup> Diese Reaktion kann übrigens zu Fall I gerechnet werden, da sie sich mit  $k_i = 0$  berechnen ließ; die Bedingung für Gangfreiheit (Konstanz von  $\beta$  während des Reaktionsablaufes) ist ja in beiden Fällen dieselbe. Erinnerung man sich ferner, daß die alkoholische Verseifung des Benzoesäurephenylesters ungefähr  $k_m = k_i$  fordert, so sieht man, daß das Verhältnis  $k_m : k_i$  selbst bei nahe verwandten Reaktionen stark wechseln kann. Früher<sup>2</sup> erschien das wesentlich verschiedene Verhalten der Phtalsäureäthylester und des Benzoesäurephenylesters bei der alkoholischen Verseifung auffällig. Das ist nicht mehr der Fall, seitdem in der Verseifung des Essigsäureäthylesters ein Zwischenglied aufgefunden wurde.

In größerer Zahl sind Reaktionen mit  $k_m > k_i$ , die mit den Anschauungen von Sneathlage ebenfalls im Widerspruch stehen, bei ähnlichen Reaktionen, an denen zwei Elektrolyte beteiligt sind (Fall IV,  $\gamma$ , 2, sogenannte Kationenkatalyse), bekannt. Selbstverständlich stehen auch etwaige Reaktionen, die dem Fall I entsprechen, also durch die Annahme dargestellt werden können, daß nur undissoziierte Molekeln reagieren, mit seiner Auffassung im Widerspruch.

3. Die gewöhnliche Konstante  $k$  ist nicht bloß von den Anfangskonzentrationen des reagierenden und der damit gleichionigen Elektrolyte abhängig, sondern zeigt auch innerhalb eines Reaktionsablaufes einen Gang. Das ist der Fall, wenn  $k_m \cong k_i$  ist und die Bedingungen für das näherungsweise Eintreten des Falles 1 nicht erfüllt sind und wenn außerdem der Dissoziationsgrad  $\beta$  des reagierenden Elektrolyten sich während des Reaktionsablaufes ändert.

Sind der reagierende und die damit gleichionigen, in der Lösung vorhandenen Elektrolyte vertretbar, so kann eine Änderung von  $\beta$  durch die Reaktion nur eintreten, wenn sie ihre Gesamtkonzentration  $\Sigma$  ändert. Der gewöhnliche Fall ist der, daß die Änderung durch Ausfallen von gleichionigen Reaktionsprodukten bewirkt wird und  $\beta$  dadurch ansteigt;

<sup>1</sup> Wegscheider und v. Amann, Mon. f. Ch., 36, 607 (1915).

<sup>2</sup> Wegscheider, ebendort, p. 579.

doch kann in besonderen Fällen auch die Überführung eines Ions in eine nicht ionisierbare Bindung (z. B. bei der Anlagerung von HCl an Doppelbindungen) oder der umgekehrte Vorgang (z. B. bei  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{HCl}$ ) wo allerdings die Elektrolyte nicht vertretbar sind) durch die Reaktion bewirkt werden. Es kommt natürlich nur darauf an, daß und wie diese Vorgänge im ganzen  $\Sigma$  während des Reaktionsablaufes ändern. Fallen von  $\Sigma$  bewirkt Steigen von  $\beta$  und umgekehrt.

Handelt es sich um nicht vertretbare Elektrolyte, so kann sich  $\beta$  durch Änderung von  $\Sigma$ , aber auch bei unveränderlichem  $\Sigma$  ändern. So wird  $\beta$  während der Umsetzung zunehmen, wenn sie stark dissoziierte Elektrolyte in gleichionige schwach dissoziierte überführt. Das ergibt sich aus dem früher abgeleiteten Satz über die Änderung des Dissoziationsgrades bei Umwandlung in einen Elektrolyten von anderer Dissoziationskonstante. Umgekehrt nimmt  $\beta$  ab, wenn die Reaktion ohne Änderung von  $\Sigma$  einen schwachen Elektrolyten in einen starken verwandelt.

Für die Abhängigkeit der gewöhnlichen Konstanten  $k$  von den Konzentrationen des reagierenden Elektrolyten und der mit ihm gleichionigen gilt im wesentlichen dasselbe wie bei 2. Sind diese Elektrolyte alle vertretbar, so hängt  $k$  nur von ihrer Gesamtkonzentration ab, sind sie es nicht (was abweichend von 2. bei 3. ebenso leicht vorkommen kann wie das Gegenteil), von den einzelnen Konzentrationen. Da  $\beta$  jedenfalls mit steigender Konzentration des reagierenden oder der mit ihm gleichionigen Elektrolyte abnimmt, steigt oder fällt auch hier  $k$  bei Erhöhung einer dieser Konzentrationen, je nachdem  $k_m \geq k_i$  ist.

Für den Gang innerhalb eines Reaktionsablaufes gilt, daß bei steigendem  $\beta$   $k$  einen fallenden oder steigenden Gang zeigt, je nachdem  $k_m \geq k_i$  ist. Bei fallendem  $\beta$  ist es umgekehrt.

Ein Beispiel, bei welchem  $\beta$  während des Reaktionsablaufes sowohl infolge Anwachsens von  $\Sigma$  als auch insbesondere infolge Bildung eines stärker dissoziierten gleichionigen Elektrolyten abnimmt, liefert die Einwirkung

von Wasser auf  $\alpha$ -Brompropionsäure<sup>1</sup> nach  $\text{CH}_3\text{CHBrCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CHOHCOOH} + \text{HBr}$ . Da die Konzentration des Wassers als unveränderlich betrachtet werden kann, wäre ein Reaktionsverlauf erster Ordnung zu erwarten, wenn die Säure entsprechend ihrer Gesamtkonzentration wirksam wäre. In der Tat sinkt aber die monomolekulare Konstante mit der Zeit. Versuche mit verschiedenen Anfangskonzentrationen sind leider nicht gemacht. Zusatz von HBr vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit stark. Hierdurch ist Fall I ausgeschlossen und Fall II mit  $k_i > k_m$  dargetan. Dieses Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten in Verbindung mit dem Fallen des  $\beta$  muß den sinkenden Gang der Konstanten hervorrufen, der wirklich beobachtet wurde. Die Werte von  $k_m$  und  $k_i$  hat Senter aus Versuchen mit großem Bromwasserstoffüberschuß, beziehungsweise über die Umsetzung des brompropionsauren Natrons mit Wasser ermittelt und ersteren in der Tat sehr viel kleiner gefunden.

Zu den Fällen, in denen  $\beta$  während des Reaktionsverlaufes ansteigt, gehören Reaktionen nach dem Schema  $\text{X Hlg} + \text{Ag NO}_3 = \text{Ag Hlg} + \text{X NO}_3$ , wenn X Hlg und X NO<sub>3</sub> Nichtelektrolyte sind. Da das Halogensilber sich ausscheidet, ist das Silbernitrat das einzige in Lösung befindliche Silber-salz; sein Dissoziationsgrad nimmt daher beim Fortschreiten der Reaktion zu. Die Gültigkeit der entwickelten Regeln ist in diesem Fall nicht unbedingt zu erwarten; denn Senter<sup>2</sup> hat gezeigt, daß das ausgeschiedene Halogensilber erheblich katalytisch beschleunigt. Dieser Umstand wirkt auf ein Ansteigen der gewöhnlichen Konstante  $k$  während des Reaktionsablaufes hin. Es darf daher in den Beobachtungen von Burke und Donnan,<sup>3</sup> Donnan und Potts<sup>4</sup> sowie Pearce und Weigle<sup>5</sup> über die Einwirkung von Silbernitrat auf Jodäthyl in alkoholischer Lösung eine Bestätigung der hier gegebenen Darlegungen erblickt werden. Die bimolekulare Konstante steigt durch den Zusatz von Salpetersäure oder Nitraten (Burke und Donnan) sowie mit der Anfangskonzentration des Silbernitrats (Burke und Donnan, Pearce und Weigle), und zwar bei der Einwirkung auf verschiedene Alkyljodide in gleicher Weise. Daher ist  $k_m > k_i$ . Da  $\beta$  während des Reaktionsablaufes steigt, soll die bimolekulare Konstante einen fallenden Gang zeigen. Wenn auch die bimolekulare Konstante ungefähr konstant ist (Burke und Donnan), so zeigte sie doch nach diesen Autoren in einigen Fällen eine

<sup>1</sup> Senter, Trans. chem. soc. London, 95, 1828, 1835 (1909); 99, 1053 (1911). Die in der zweiten Abhandlung gegebene Berechnung scheint nicht einwandfrei zu sein. Ebenso verhält sich auch die Einwirkung von Wasser auf Brombernsteinsäure (W. Müller, Z. physik. Ch., 41, 483 [1902]), bei der auch die Abnahme der monomolekularen Konstante mit steigender Anfangskonzentration nachgewiesen ist.

<sup>2</sup> Trans. ch. soc. London, 97, 350, 358 (1910); 99, 1057 (1911).

<sup>3</sup> Ebendort, 85, 555 (1904); Z. physik. Ch., 69, 148 (1909).

<sup>4</sup> Trans. ch. soc., 97, 1882 (1910).

<sup>5</sup> Am. chem. J., 48, 243 (1912).

deutlich fallende Tendenz, die wohl als reell zu betrachten ist, da sie auch von Pearce und Weigle sowie Senter<sup>1</sup> beobachtet worden ist. Daß der fallende Gang nicht ausgeprägter ist, kommt teils von der katalytischen Wirkung des Jodsilbers, teils aber auch daher, daß die Reaktion von einer beträchtlichen Salpetersäurebildung begleitet ist (Burke und Donnan). Es tritt eben auch die Reaktion  $X\text{Hlg} + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{XOH} + \text{AgHlg} + \text{HNO}_3$  ein, bei der die Gesamtmenge der vertretbaren Elektrolyte un geändert bleibt und die daher für sich allein eine gangfreie bimolekulare Konstante liefern würde. Hierdurch wird das Sinken von  $k$  abgeschwächt. Ersetzt man das Silbernitrat durch Silberlaktat, so ist der fallende Gang sehr ausgeprägt (Donnan und Potts), obwohl die Bildung von freier Milchsäure ungefähr ebenso beträchtlich ist wie die der Salpetersäure bei Anwendung von Silbernitrat. Das ist leicht verständlich. Denn die Milchsäure ist viel weniger dissoziiert als Salpetersäure und daher kein mit Silberlaktat annähernd vertretbarer Elektrolyt. Sie hemmt das Ansteigen des Dissoziationsgrades des Silbersalzes während der Reaktion viel weniger als die Salpetersäure.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß die allgemeinen Gesetze des II. Falles von der Annahme der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die elektrolytische Dissoziation unabhängig sind; diese Annahme wird nur bei der Erörterung der Frage benutzt, welcher Gang der gewöhnlichen Konstante in den einzelnen Fällen zu erwarten ist.

### III. Fall.

Eine Molekel oder eine Gruppe von Molekeln, die die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend ihrer Gesamtkonzentration beeinflussen, reagiere nebeneinander mit zwei oder mehreren gleichionigen Elektrolyten, die teils in Form der undissoziierten Molekeln, teils in Form des gemeinsamen Ions einwirken. Hierher gehört auch der Fall, daß zu einem reagierenden System mit einem Elektrolyten  $PQ$ , der teils in Form der undissoziierten Molekeln, teils in Form der Ionen  $P$  reagiert, ein ungleichioniger Elektrolyt  $TS$  hinzugefügt wird. Denn dann hat man in der Lösung auch den Elektrolyten  $PS$ , der mindestens durch sein Ion  $P$  an der Reaktion teilnimmt;

<sup>1</sup> Trans. ch. soc., 97, 357 (1910).

<sup>2</sup> Aus diesem Grunde ist bei Fall II der Zusatz eines ungleichionigen Elektrolyten nicht besprochen worden.

in der Regel wird aber auch das undissoziierte  $PS$  reaktionsfähig sein.

Die reagierenden Elektrolyte sollen zunächst als binär vorausgesetzt werden. Man habe die Reaktionsgleichungen  $A + P \cdot Q' = X$ ,  $A + P \cdot R' = Y$ ,  $A + P \cdot S' = Z, \dots$ ,  $A + P \cdot = (X - Q')$ .<sup>1</sup> Die Geschwindigkeitsgleichungen der einzelnen Reaktionen sind

$$dw/dt = [A][B]k_m(1-\beta), \quad dv/dt = [A][B']k'_m(1-\beta') \text{ usw.,}$$

ferner

$$dw/dt = [A]([B]\beta + [B']\beta' + [B'']\beta'' + \dots)k_i.$$

Die durch den Gesamtverbrauch von  $A$  gemessene gesamte Reaktionsgeschwindigkeit ist daher

$$\begin{aligned} dx/dt = [A] \{ & [B][k_m(1-\beta) + k_i\beta] + \\ & + [B'][k'_m(1-\beta') + k_i\beta'] + \\ & + [B''] [k''_m(1-\beta'') + k_i\beta''] + \dots \}. \end{aligned} \quad 7)$$

Die Gleichung zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen von den einzelnen Konzentrationen der reagierenden Elektrolyte und daher selbst bei gleicher Gesamtkonzentration von ihrem Mengenverhältnis abhängt. Von den Mengenverhältnissen wird die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig, wenn in der Geschwindigkeitsgleichung nur die Summe  $[B] + [B'] + [B''] + \dots$  auftritt. Hierfür ist erforderlich  $k_m = k'_m = \dots$  und entweder  $k_m = k_i$  oder  $\beta = \beta' = \dots$ . Die erste Bedingung sagt, daß alle undissoziierten Molekeln gleich rasch reagieren müssen. Der erste Fall der zweiten Bedingung fordert, daß dies auch für die Ionen gilt. Der zweite Fall fordert jedenfalls, daß alle auftretenden Elektrolyte (auch die durch die Reaktion gebildeten oder von Anfang an zugesetzten nicht reagierenden) vertretbar sind. Da fast immer bezüglich  $P$  ungleichionige Elektrolyte gebildet werden, sind für die weitere Erörterung des zweiten Falls statt der  $\beta$  die Dissoziationsgrade  $\alpha$  der einzelnen ionenbildenden Radikale einzuführen.

<sup>1</sup> Die Zeichen der elektrischen Ladungen können auch vertauscht werden.

Für vertretbare binäre Elektrolyte nimmt Gleichung 7) folgende Gestalt an. Die Gleichungen 3 b) und 3 c) geben  $[B](1-\beta) = [P][Q]\alpha^2/K$ ,  $[B'](1-\beta') = [P][R]\alpha^2/K$  usw., ferner  $[B]\beta + [B']\beta' + \dots = [P]\alpha \cdot [P], [Q] \dots$  bedeuten die Gesamtkonzentrationen der betreffenden Radikale,  $\alpha$  hängt nur von der Gesamtkonzentration der Elektrolyte ab. Hiermit erhält man

$$\frac{dx}{dt} = [A][P] \left\{ \frac{\alpha^2}{K} [k_m [Q] + k'_m [R] + \dots] + k_i \alpha \right\} = [A]([B] + [B'] + \dots)k, \quad 7a)$$

wo  $k$  wie immer die (in diesem Fall von den Konzentrationen abhängige) gewöhnliche Konstante bedeutet.

In das Glied von der Form  $\Sigma k_m Q$  sind alle vorhandenen ionenbildenden Radikale einzusetzen, welche als Ionen mit  $Q$  gleiche Ladung haben, gleichgültig, ob sie in Verbindung mit  $P$  oder in anderer Form zugesetzt wurden. Denn diese Radikale (z. B.  $U$ ) geben undissoziiertes  $PU$  usw. und diese undissoziierten Verbindungen werden ebenfalls reaktionsfähig sein.

Von dieser Gleichung wird in dem Abschnitt über Kationenkatalyse Gebrauch gemacht werden. Die Abhängigkeit der gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstante  $k$  von den Mengenverhältnissen drückt sich darin aus, daß  $[Q], [R], \dots$  in der Gleichung anders als in Form der Summe vorkommen, wenn nicht  $k_m = k'_m = \dots$  ist. Man sieht jetzt, daß behufs Unabhängigkeit des  $k$  von den Mengenverhältnissen auch  $\alpha$  davon unabhängig sein muß. Die Bedingung für die Unabhängigkeit der gewöhnlichen Konstante  $k$  von den Mengenverhältnissen ist daher, daß alle reagierenden undissoziierten Molekeln gleich rasch reagieren und daß entweder dasselbe für die Ionen gilt oder daß alle auftretenden Elektrolyte binär und vertretbar sind.

In dem besonderen Fall, daß  $k_m = k'_m = \dots$  ist, kann man  $\alpha^2 k_m / K$  herausheben, so daß die Konzentrationssumme  $[Q] + [R] + \dots = \Sigma Q$ , d. h. die Gesamtkonzentration der vorhandenen Elektrolyte, auftritt. Diese Konzentrationssumme ist in der Regel von  $[P]$  verschieden. Außer  $P$  werden noch andere ionenbildende Radikale von gleicher Ladung da sein,

da die hierhergehörenden Reaktionen meist so verlaufen, daß  $P$  in nicht ionisierbare Form übergeht und dafür ein früher nicht ionisierbares Radikal ionisierbar wird (z. B.  $XCl + MeOH = MeCl + XOH$ , wo  $XCl$  und  $XOH$  nicht ionisierbar). Solche mit  $P$  gleichgeladene Ionen können aber auch durch Zusatz eines nicht reagierenden Elektrolyten zur Lösung hineingebracht sein. Ist die Konzentrationssumme dieser mit  $P$  gleichartigen Radikale  $[P']$ , so ist  $[P] + [P'] = \Sigma Q$ . Da ferner nach Gleichung 3 d)  $\alpha^2([P] + [P'])/K = 1 - \alpha$  ist, erhält man

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= [A][P] \left( \frac{\alpha^2 k_m \Sigma Q}{K} + k_i \alpha \right) = \\ &= [A]([B] + [B'] + \dots) [k_m (1 - \alpha) + k_i \alpha]. \quad 7b) \end{aligned}$$

Über die Abhängigkeit der gewöhnlichen Konstanten  $k$  von den Anfangskonzentrationen läßt sich in den allgemeineren Fällen keine Regel geben. Erhöhung von  $[Q]$ ,  $[R]$ , ... verkleinert zugleich  $\alpha$ , so daß der Einfluß dieser Erhöhung nur für bestimmte Zahlenwerte von  $k_m$ ,  $k'_m$ , ... und  $k_i$  angegeben werden kann. Auch der Einfluß eines ungleichionigen Salzes  $U \cdot T'$  läßt sich nicht allgemein beurteilen. Denn in diesem Fall bildet sich auch  $P \cdot T'$ , welches reaktionsfähig sein kann und dessen Einfluß daher von seinem  $k_m$  abhängt. Das gilt auch für den einfachen Fall, daß der Einfluß des ungleichionigen Elektrolyten auf die Reaktion zwischen  $A$  und einem einzigen Elektrolyten  $PQ$  untersucht werden soll. Der Zusatz von  $UT$  vermindert jedenfalls  $\alpha$ . Aber wenn  $PT$  ein großes  $k_m$  hat, kann die Reaktionsgeschwindigkeit trotzdem steigen.

In dieser Weise kann die von Abel<sup>1</sup> aufgefundene Beschleunigung der Oxydation des Natriumthiosulfats mit Wasserstoffsperoxyd durch Bariumsalze in mit Essigsäure versetzter Lösung gedeutet werden. Wenn auch die auftretenden Salze den theoretischen Bedingungen der Vertretbarkeit nicht entsprechen, kann doch ein beiläufiger Überblick über die zu erwartenden Erscheinungen durch Untersuchung des bei vertretbaren Salzen zu erwartenden Verhaltens gewonnen werden. Sind keine Bariumsalze zugesetzt, so hat man Fall II. Da die gewöhnliche Geschwindigkeitskonstante selbst durch bedeutende Zusätze von Natriumsalzen nicht verändert wird, ist anzunehmen, daß

<sup>1</sup> Mon. f. Ch., 34, 171 (1913).

$S_2O_3^{2-}$ -Ionen und undissoziiertes  $Na_2S_2O_3$ <sup>1</sup> gleich rasch reagieren. Wird ein Bariumsalz hinzugefügt, so kann sich Bariumthiosulfat bilden. Nun gilt Gleichung 7 a), in der bedeutet  $[P]$  die Gesamtkonzentration des Thiosulfatradikals,  $[Q]$  die Gesamtkonzentration des Natriums,  $[R]$  die des Bariums. Ferner ist  $k_m = k_i$  zu setzen. Der Einfluß des Bariums ergibt sich, indem man die Änderung der gewöhnlichen Konstante durch Änderung von  $[R]$  bei ungeändertem  $[P]$  und  $[Q]$  untersucht. Man erhält

$$\frac{dk}{d[R]} = \frac{d\alpha}{d[R]} \left[ k_i \left( 1 + \frac{2\alpha[Q]}{K} \right) + \frac{2\alpha k'_m [R]}{K} \right] + \frac{\alpha^2 k'_m}{K}.$$

Unter Benutzung der Gleichung 3 e) und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß  $\Sigma A = [Q] + [R]$ ,  $d\alpha/d[R] = d\alpha/d\Sigma A \times d\Sigma A/d[R] = = d\alpha/d\Sigma A$  ist, ist in dieser Gleichung  $d\alpha/d[R]$  durch

$$-\alpha^2 / \{ 2\alpha([Q] + [R]) + K \}$$

zu ersetzen. Damit  $k$  mit steigendem Bariumgehalt zunimmt, muß der Differentialquotient positiv oder

$$k'_m \left[ 1 - \frac{2\alpha[R]}{2\alpha([Q] + [R]) + K} \right] > \frac{k_i(K + 2\alpha[Q])}{2\alpha([Q] + [R]) + K}$$

sein, woraus einfach  $k'_m > k_i$  folgt.

Die hier gemachten Annahmen sind aber nicht nur geeignet, diese Bariumionenkatalyse qualitativ zu erklären, sondern sie stellen sie auch quantitativ recht befriedigend dar, wenn man bedenkt, daß die theoretischen Voraussetzungen nicht durchwegs zutreffen und die Versuche vorläufige sind, bei denen nur die Titeränderung nach drei Minuten beobachtet wurde. Abel hat hervorgehoben, daß die Beschleunigung viel langsamer wächst als die Bariumkonzentration und daß ihr Wert bei derselben Bariumkonzentration dem Produkt der Wasserstoffperoxyd- und Thiosulfatkonzentration annähernd proportional ist. Das zweite folgt unmittelbar aus der hier benutzten Geschwindigkeitsgleichung, weil in ihr das den Einfluß der Bariumionen ausdrückende Glied noch mit der  $H_2O_2$ - und Thiosulfatkonzentration multipliziert ist. Das erstere ergibt sich am deutlichsten aus der folgenden Berechnung einiger bei  $24 \cdot 5^\circ$  ausgeführter Versuche.

Die als  $k_{gef}$  bezeichnete gewöhnliche Konstante habe ich ebenso wie Abel<sup>2</sup> aus der Differentialgleichung unter Einsetzung der Differenzen statt der Differentiale und der mittleren Konzentrationen während der Versuchszeit berechnet. Die Anfangskonzentrationen gebe ich alle in Molen/Liter an. Bei

<sup>1</sup> Dabei ist angenommen, daß die Essigsäure keinen erheblichen Teil des Natriums in Anspruch nimmt. Diese Annahme rechtfertigt sich dadurch, daß die Thioschwefelsäure eine wesentlich stärkere Säure ist als Essigsäure (vgl. z. B. Böttger, Qualitative Analyse, 2. Aufl., 256).

<sup>2</sup> A. a. O., p. 182.

der Rechnung ist die Konzentration des Natriums auf  $\text{Na}_2$  zu beziehen, wenn die des Bariums auf Ba bezogen wird. Als Dissoziationskonstante habe ich die aus der Leitfähigkeit des  $\text{Mg SO}_4$  in verdünnter Lösung folgende Zahl  $K = 0.08$  verwendet. Berechnet wurden die Versuche 6 bis 12, 17 und 48. Aus Versuch 6 ergibt sich  $k_i = 2.620$ , aus den Versuchen 8 bis 11 im Mittel  $k'_m = 13.8$ . Mit diesen Werten wurden die  $k_{\text{ber}}$  erhalten.

Versuch	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Ba $X_2$	$k_{\text{gef}}$	$k_{\text{ber}_i}$
6	0.0515	0.0238	0	2.62	2.62
7	0.0515	0.0238	0.00475	3.18	2.80
8	0.0515	0.0238	0.0238	4.58	4.28
9	0.0515	0.0238	0.0476	5.49	5.32
10	0.0515	0.0238	0.0952	6.16	6.64
11	0.0515	0.0238	0.1428	6.80	7.48
12	0.0515	0.0238	0.238	9.45	8.51
17	0.0545	0.0382	0.143	5.81	7.21
48	0.02185	0.0952	0.143	4.63	6.41

Die Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten ist bei den derselben Versuchsreihe angehörnden Versuchen 6 bis 11 ziemlich befriedigend. Daß bei dem derselben Versuchsreihe angehörnden Versuch 12 der gefundene Wert beträchtlich höher ist als der berechnete, entspricht der auch sonst gemachten Erfahrung, daß für Konzentrationen von ungefähr 0.3-n. aufwärts die Voraussetzung des Massenwirkungsgesetzes nicht mehr ausreicht. Bei den einer anderen Versuchsreihe angehörnden Versuchen 17 und 48, bei denen das Produkt der Konzentrationen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ungefähr gleich war, ist die Übereinstimmung aus unbekanntem Gründen mangelhaft. Diesbezüglich muß darauf hingewiesen werden, daß die gefundenen Konstanten im Vergleich mit Versuch 11, der dieselbe Bariumkonzentration hatte, auffallend niedrig sind. Jedenfalls aber sieht man, daß auch nach der Theorie der Einfluß des Bariums bei diesen beiden Versuchen ungefähr gleich ist und daß der von der Theorie geforderte Unterschied sich auch in den Versuchszahlen findet.

Auch die Erscheinung, daß die Bariumwirkung durch Zusatz binärer Natriumsalze nicht wesentlich verändert (wenn auch deutlich abgeschwächt) wird, ist auf Grund dieser Theorie nicht unverständlich. Die durch Natriumsalze bewirkte Dissoziationsänderung des Natriumthiosulfats ist ohne Einfluß, weil Ionen und undissoziierte Molekeln gleich rasch reagieren. Die Menge des Bariumthiosulfats aber wird nicht allzu sehr vermindert, da dieses Salz viel weniger dissoziiert ist als die Salze mit einem zwei- und zwei einwertigen Ionen, die beim Zusatz eines binären Natriumsalzes daraus entstehen können.

Somit ist die Annahme einer katalytischen Wirkung des Bariums in diesem Fall entbehrlich. Einer Erklärung bedürftig bleibt aber, warum nur Barium, aber nicht Magnesium oder Zink diese Wirkung haben. Diesbezüglich wird man nach wie vor mit Abel anzunehmen haben, daß das Barium

als Sauerstoffüberträger wirkt. Nur braucht man diese Wirkung nicht auf das Auftreten von vierwertigen Bariumionen zurückzuführen, sondern kann sie als eine innerhalb der Molekel des Bariumthiosulfats infolge der individuellen Eigenschaften des Bariumatoms auftretende auffassen.

Hierher gehört auch der Zusatz eines ungleichionigen Elektrolyten bei einer dem I. Fall entsprechenden Reaktion. Da eine Reaktion nach Fall I immer so dargestellt werden kann, als wenn nur die undissoziierten Molekeln reagieren würden, ist nur in den Formeln des Falles III  $k_i = 0$  zu setzen. Es gilt also auch hier, daß bei einer Reaktion des Elektrolyten  $PQ$  der Einfluß eines Zusatzes des ungleichionigen Elektrolyten  $UT$  wegen der Bildung der Elektrolyte  $PT$  und  $UQ$ , die möglicherweise auch reaktionsfähig sein können, nur bei Kenntnis der ihnen zukommenden  $k_m$  beurteilt werden kann. Der Fall, daß ihre  $k_m$  Null sind, ist bereits bei Fall I besprochen.

Nur wenn die Bedingungen der Gleichung 7b) (Gleichheit der Reaktionsgeschwindigkeiten der undissoziierten Molekeln, Abwesenheit nicht vertretbarer Elektrolyte) erfüllt sind, liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim II. Fall. Die gewöhnliche Konstante hängt dann nur von der Konzentrationssumme sämtlicher Elektrolyte ab; die Art der Abhängigkeit wird durch  $k_m \cong k_i$  bestimmt. Für die Gangfreiheit der Konstante innerhalb eines Reaktionsablaufes ist erforderlich, daß diese Konzentrationssumme durch diese Umwandlung nicht verändert wird.

Sonst ist für die Gangfreiheit während eines Reaktionsablaufes die Vertretbarkeit der Elektrolyte und die Konstanz der Einzelwerte von  $[Q]$ ,  $[R]$ , ... während des Reaktionsablaufes erforderlich. Hierdurch ist von selbst die Konstanz der Gesamtkonzentration der Elektrolyte und damit die Konstanz von  $\alpha$  gegeben. Unveränderlichkeit der erwähnten Konzentrationen während des Reaktionsablaufes liegt vor, wenn die entstehenden Stoffe die Radikale  $Q$ ,  $R$ , ... wieder in ionisierbarer Form enthalten und in Lösung bleiben. Etwaige zugesetzte, nicht reagierende Elektrolyte bleiben naturgemäß ungeändert und stören daher die Konstanz der Konzentrationssumme nicht.

Sind die Elektrolyte nicht binär, so treten einigermaßen einfache Verhältnisse nur auf, wenn die Reaktionsgleichungen die Form haben  $A + P_n Q = X$ ,  $A + P_n R = Y, \dots$ ,  $A + P = (X - P_{n-1} - Q)$  oder  $A + P Q_n = X$ ,  $A + P R_n = Y, \dots$ ,  $A + P = (X - Q_n)$ . Auch hier gilt Gleichung 7). Denn die Geschwindigkeitsgleichungen für die undissoziierten Molekeln haben dieselbe Form wie früher, die für die Ionen hat im zweiten Fall ebenfalls dieselbe Form, im ersten die Form  $dw/dt = [A] n \{ [B] \beta + [B'] \beta' + [B''] \beta'' + \dots \}$  und nimmt durch Einführung von  $k_i = n$  (wie bei Fall II) die frühere Form an. Gegen den Fall der binären Elektrolyte besteht aber der Unterschied, daß die Gleichungen 3 b) und 3 c) nicht anwendbar sind. Aber auch Gleichung 3) kann im zweiten Fall überhaupt nicht, im ersten nur dann eingeführt werden, wenn alle Reaktionsprodukte Nichtelektrolyte sind und auch keine anderen Elektrolyte als die reagierenden zugesetzt sind. Daß die Reaktionsprodukte Nichtelektrolyte sind, wird aber fast nie zutreffen. Gewöhnlich entstehen bei diesen Reaktionen wieder Elektrolyte von der Formel  $QT, RT$  usw., also solche, die das Ion  $P$  nicht enthalten und daher Gleichung 3) unanwendbar machen. Die gewöhnliche Konstante wird daher nicht gangfrei sein, weil Konstanz von  $\beta$  während des Reaktionsablaufes nicht zu erwarten ist. Das gilt auch für den Sonderfall  $k_m = k'_m = \dots$ . Nur im Fall der Anwendbarkeit der Gleichung 3) führt diese Bedingung wieder auf  $dx/dt = [A] ([B] + [B'] + \dots) [k_m (1 - \beta) + k_i \beta]$  und damit zu dem Schluß, daß die gewöhnliche Konstante mit steigenden Konzentrationen der reagierenden Stoffe steigt oder fällt, je nachdem  $k_m \gtrless k_i$ .

#### IV. Fall.

Zwei Elektrolyte  $B$  und  $C$  reagieren miteinander. Von jedem Elektrolyten sind sowohl undissoziierte Molekeln als Ionen an der Reaktion beteiligt.

Alles folgende gilt auch noch, wenn außer den beiden Elektrolyten auch eine Molekel oder Molekelgruppe  $A$  an der Reaktion beteiligt ist (Reaktionsgleichung  $A + B + C = X$ ), welche die Reaktionsgeschwindigkeit proportional ihrer Gesamtkonzentration (beziehungsweise dem Produkt der Gesamt-

konzentrationen) beeinflusst. Es ist dann bloß der jeweilige Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit noch mit  $[A]$  zu multiplizieren.

Die Dissoziationsgrade der beiden Elektrolyte seien  $\beta$  und  $\gamma$ . Bezeichnet man die undissoziierten Molekeln mit  $B_m, C_m$ , die reagierenden Ionen oder Ionengruppen mit  $B_i, C_i$ , so sind vier Reaktionsgleichungen entsprechend den Kombinationen  $B_m + C_m, B_i + C_m, B_m + C_i, B_i + C_i$  möglich. Die Geschwindigkeitsgleichung ist

$$dx/dt = k_1[B](1-\beta)[C](1-\gamma) + k_2[B_i][C](1-\gamma) + k_3[B](1-\beta)[C_i] + k_4[B_i][C_i]. \quad 8)$$

$[B_i]$  und  $[C_i]$  sind die Produkte der Konzentrationen der in der Reaktionsgleichung auftretenden Ionen,  $\beta$  und  $\gamma$  die in irgendeiner Weise dissoziierten Bruchteile der beiden Elektrolyte. Die Gleichung nimmt verschiedene Formen an, je nachdem die Elektrolyte in Form aller ihrer Ionen oder nur eines Teiles derselben reagieren.

Wenn ein Elektrolyt (ebenso wie im Fall I) nur undissoziiert oder in Form aller seiner bei einer bestimmten Art der Dissoziation entstehenden Ionen reagiert, vereinfacht sich die Gleichung entsprechend dem allgemeinen Satz, daß ein solcher Elektrolyt sich immer so verhält, als wenn nur die undissoziierten Molekeln reagieren würden. Wenn z. B.  $B$  sich so verhält, so hat man  $K_b = [B_i]/[B](1-\beta)$ . Hiermit geht Gleichung 8) über in

$$\begin{aligned} dx/dt &= [B](1-\beta) \{ (k_1 + k_2 K_b) [C](1-\gamma) + \\ &\quad + (k_3 + k_4 K_b) [C_i] \} = \\ &= [B](1-\beta) \{ k_m [C](1-\gamma) + k_i [C_i] \}. \quad 9) \end{aligned}$$

Ein Beispiel eines Elektrolyten, der sich so verhält, bildet das Wasser in jenen Fällen, wo nicht seine Ionen einzeln reagieren.

Für einen Elektrolyten, der (wie bei Fall II) teils undissoziiert, teils in Form eines Teiles seiner Ionen reagiert, ergibt sich keine allgemeine Vereinfachung der Geschwindigkeitsgleichung, selbst wenn der Elektrolyt binär ist.

Diese beiden Fälle des Verhaltens von Elektrolyten können nun auf drei Arten kombiniert werden, je nachdem sich beide Elektrolyte entsprechend Fall I oder einer entsprechend Fall I, der andere entsprechend Fall II oder beide entsprechend Fall II verhalten. In allen Fällen gilt, daß die Einflüsse von  $B$  und  $C$  voneinander nicht unabhängig sind, da der Dissoziationsgrad des einen Elektrolyten durch den anderen beeinflusst wird, gleichgültig, ob sie gleichionig sind oder nicht. Sind sie ungleichionig, so entsteht noch eine Verwicklung dadurch, daß sie durch doppelte Umsetzung noch zwei Elektrolyte bilden. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt dann davon ab, ob diese Umsetzungsprodukte ebenfalls reaktionsfähig sind, und bejahendenfalls, wie groß ihre Dissoziations- und Geschwindigkeitskonstanten sind. Dasselbe gilt auch für den Zusatz ungleichioniger Elektrolyte zu einem Reaktionsgemische mit zwei gleichionigen Reaktionsteilnehmern. In der Regel werden nicht alle diese Umsetzungsprodukte reaktionslos sein. Da die Verhältnisse bei zwei nebeneinander verlaufenden Reaktionen schon ziemlich verwickelt sind, wenn nur je ein Reaktionsteilnehmer ein Elektrolyt ist (Fall III), beschränke ich mich hier fast durchwegs auf die Reaktionen zwischen zwei gleichionigen Elektrolyten.

**Unterfall  $\alpha$ .**  $B$  und  $C$  reagieren teils undissoziiert, teils in Form aller ihrer bei einer bestimmten Art der Dissoziation entstehenden Ionen. Dann erhält man

$$\begin{aligned} dx/dt &= \\ &= [B](1-\beta)[C](1-\gamma)(k_1 + k_2 K_b + k_3 K_c + k_4 K_b K_c) = \\ &= [B][C](1-\beta)(1-\gamma)k', \end{aligned} \quad (10)$$

wo  $k'$  eine wirkliche Konstante ist. Die gewöhnliche Geschwindigkeitskonstante ist  $k = k'(1-\beta)(1-\gamma)$ .

Sind die reagierenden Elektrolyte gleichionig, so erhöht Erhöhung der Konzentration jedes der reagierenden Elektrolyte sowie Zusatz von mit beiden gleichionigen Elektrolyten die gewöhnliche Konstante, da  $\beta$  und  $\gamma$  hierdurch kleiner werden. Ihr Grenzwert für unendlich kleine Konzentrationen ist Null. Sind nur vertretbare gleichionige Elektrolyte da, so wird

der Einfluß der Konzentrationen auf  $k$  nur durch ihre Konzentrationssumme bestimmt. Sind auch ungleichionige Elektrolyte da, aber alle vertretbar, so kann der Einfluß der Konzentrationen ähnlich wie bei Fall I und dem entsprechenden Teil des Falles III untersucht werden.

Man könnte vielleicht versucht sein, aus Gleichung 10) auch bei Ungleichionigkeit von  $B$  und  $C$  zu schließen, daß Erhöhung ihrer Anfangskonzentrationen unter allen Umständen die gewöhnliche Konstante erhöhen müsse. Daß dies aber nicht allgemein zutrifft, soll an einem willkürlichen Zahlenbeispiel gezeigt werden. Es sollen zwei ungleichionige vertretbare Elektrolyte reagieren, dagegen die durch doppelte Umsetzung aus ihnen entstehenden Elektrolyte nicht. Weitere Elektrolyte sollen nicht zugegen sein; das ist jedenfalls zu Beginn der Reaktion der Fall, wenn keine anderen als die reagierenden Elektrolyte zugesetzt wurden. Dann ist die Geschwindigkeitsgleichung unter Benutzung der Gleichungen 3 b) und 3 c)

$$dx/dt = k_m u_{11} u_{22} = k_m A_1 C_1 A_2 C_2 \alpha^4 / K^2.$$

Zu Beginn der Reaktion ist  $A_1 = C_1 = [B]$ ,  $A_2 = C_2 = [C]$ . Die gewöhnliche Konstante ist daher  $k = k_m [B][C] \alpha^4 / K^2$ . Es sei  $k_m = 1$ ,  $K = 1$ ,  $[B] = 1$ . Rechnet man die gewöhnliche Konstante für die  $[C]$ -Werte 0.1, 1 und 10, so erhält man der Reihe nach 0.013, 0.062, 0.045. Steigerung der Konzentration von  $C$  unter sonst gleichbleibenden Umständen bewirkt also keineswegs ein fortwährendes Ansteigen der gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstante, sondern diese durchläuft für einen bestimmten  $C$ -Wert ein Maximum. Dies beruht darauf, daß bei kleinem  $A_1$  und  $C_1$  und sehr großem  $A_2$  und  $C_2$   $A_1$  und  $C_1$ , soweit sie nicht als Ionen da sind, fast vollständig in undissoziiertes  $A_1 C_2$  und  $A_2 C_1$  übergehen; die Konzentration des undissoziierten  $A_1 C_1$  sinkt dann stärker, als die des undissoziierten  $A_2 C_2$  steigt.

Über den Gang von  $k$  während eines Reaktionsablaufes läßt sich wenig Allgemeines sagen. Das der Abnahme von  $[B]$  und  $[C]$  während der Reaktion entsprechende Fallen wird häufig nicht eintreten, da sich in der Regel durch die Reaktion gleichionige Elektrolyte bilden. Die Konstante wird gangfrei sein, wenn alle auftretenden Elektrolyte vertretbar sind und ihre Gesamtkonzentration (nicht ihre Gesamtmenge, wenn nicht alles gelöst bleibt) durch die Reaktion nicht geändert wird. Ein steigender Gang der Konstante ist z. B. möglich, wenn die Reaktion einen schwach dissoziierten Elektrolyten in einen stark dissoziierten verwandelt.

Ein hierhergehöriges Beispiel ist die Verseifung des phtaläthylester-sauren Natriums durch alkoholisches Natron nach  $X \text{ COO } A \text{ COO Na} + \text{Na OH} = X (\text{COO Na})_2 + A \text{ OH}$ .<sup>1</sup> Der Reaktionsverlauf ließ sich durch die Annahme darstellen, daß nur die undissoziierten Verbindungen reagieren. Es ist auch gezeigt worden, daß das in wasserhaltigem Alkohol gelöste Natron wie ein einziger Elektrolyt behandelt werden darf, obwohl es die zwei Molekelarten  $\text{Na OH}$  und  $\text{Na OC}_2\text{H}_5$  bilden kann.<sup>2</sup> Man kann daher die Reaktion als eine zwischen zwei binären stark dissoziierten Elektrolyten betrachten. Diese können mindestens annähernd als vertretbare gleichionige Elektrolyte aufgefaßt werden. Das bei der Reaktion entstehende phtalsaure Natrium gehört einem anderen Formeltypus an und entspricht daher nicht den theoretischen Bedingungen für die Vertretbarkeit mit den reagierenden Elektrolyten, ist aber ebenfalls stark dissoziiert. Es hat sich gezeigt, daß die Beobachtungen mit der Annahme im Einklang stehen, daß es ebenfalls als vertretbarer Elektrolyt angesehen und ein Mol davon wie zwei Mole eines binären Salzes in Rechnung gestellt werden darf. Somit ist Gleichung 3 a) anwendbar. Die gewöhnliche Konstante muß also durch Erhöhung der Konzentration der Reaktionsteilnehmer steigen, wird aber nicht von ihren einzelnen Konzentrationen, sondern nur von der Gesamtnatriumkonzentration bestimmt. Hiermit stehen die Versuche im Einklang. Der Gang der gewöhnlichen (bimolekularen) Konstante muß davon abhängen, ob das phtalsaure Natrium sich ausscheidet oder in Lösung bleibt. Bei den Versuchen mit höheren Konzentrationen schied sich das phtalsaure Natrium zum größten Teil ab; in diesem Fall spielt die Frage, ob dieses Salz als ein vertretbarer Elektrolyt betrachtet werden darf, keine Rolle. Man hat dann während des Reaktionsablaufes abnehmende Gesamtnatriumkonzentration, daher steigenden Dissoziationsgrad und fallende Konstante. Dementsprechend haben die Versuche IV und V eine fallende bimolekulare Konstante ergeben. Daß das Fallen bei Versuch I nicht deutlich hervortritt, kommt daher, daß das Natron in großem Überschuß war und daher die Natriumkonzentration annähernd konstant blieb. Bleibt das phtalsaure Natrium in Lösung (Versuche II und III), so bleibt die Gesamtnatriumkonzentration während des Reaktionsablaufes unverändert, daher auch der Dissoziationsgrad und die bimolekulare Konstante. Dementsprechend war sie bei Versuch III gangfrei. Bei Versuch II hat die damals gegebene Berechnung allerdings einen fallenden Gang gezeigt. Dieser rührt aber offenbar von einem kleinen Fehler in den Anfangskonzentrationen her, da der erste Konstantenwert viel höher ist als die folgenden. Rechnet man von der ersten Titration ab, so erhält man für die bimolekulare Konstante der Reihe nach  $100 k = 0.62, 0.91, 0.90, 0.62, 1.04, 0.78, 0.60, 0.74, 0.80, 0.57$ , also keinen ausgesprochenen Gang. Daß hier keine Abweichung von den gemachten Voraussetzungen vorliegt, geht übrigens auch aus der in der Arbeit gegebenen, auf diesen Voraus-

<sup>1</sup> Wegscheider und v. Amann, Mon. f. Ch., 36, 565 (1915).

<sup>2</sup> A. a. O., p. 558.

setzungen beruhenden Rückrechnung des Säureverbrauches hervor, die mit den gefundenen Zahlen gut übereinstimmt.

**Unterfall  $\beta$ .** Ein Elektrolyt (z. B.  $B$ ) reagiere teils undissoziiert, teils in Form sämtlicher Ionen, der andere ( $C$ ) teils undissoziiert, teils in Form eines Teiles seiner Ionen.

Der allgemeinste hierher gehörende Fall führt nicht zu einer Vereinfachung der Gleichung 9). Wenn aber  $C$  nicht stufenweise dissoziiert und nur je eine Art von Anionen und Kationen enthält (also kein in Lösung zerfallendes Doppelsalz ist) und wenn ferner das reagierende Ion nur mit einem Mol in der Reaktionsgleichung vorkommt, so kann  $C_i$  durch  $n[C]\gamma$  ersetzt werden, wo  $n$  die Zahl der gleichen reagierenden Ionen in der undissoziierten Molekel ist und wie bei Fall II in  $k_i$  einbezogen werden kann. So erhält man für die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit

$$dx/dt = [B](1-\beta)[C]\{k_m - (k_m - k_i)\gamma\}, \quad 11)$$

worin  $k_m = k_1 + k_2 K_b$ ,  $k_i = n(k_3 + k_4 K_b)$ .

Für die Abhängigkeit der gewöhnlichen Konstante

$$k = (1-\beta)\{k_m - (k_m - k_i)\gamma\}$$

von den Konzentrationen folgt aus letzterer Formel folgendes. Ist  $k_m > k_i$ , so erhöht bei Gleichionigkeit der reagierenden Elektrolyte Erhöhung der Konzentrationen von  $B$  oder  $C$  die Konstante, weil hierdurch  $\beta$  und  $\gamma$ , die in diesem Fall beide in negativen Gliedern stehen, kleiner werden. Für  $k_m = k_i$  gilt noch dasselbe. Nicht so einfach liegt die Sache, wenn  $k_m < k_i$  ist. Denn die Erhöhung der Konzentrationen vergrößert dann  $(1-\beta)$ , verkleinert aber die  $\gamma$  enthaltende Klammer, da  $\gamma$  nunmehr in einem positiven Glied steht. In den verdünntesten Lösungen muß die Konstante jedenfalls vom Grenzwert Null an mit steigender Konzentration der reagierenden Elektrolyte steigen, da dann  $\beta$  und  $\gamma$  nahezu eins sind und ihre Änderungen  $(1-\beta)$  sehr stark,  $\gamma$  dagegen nur wenig beeinflussen. Das Steigen muß aber nicht bis zu den höchsten Konzentrationen andauern, bei denen schließlich  $k = k_m$  wird. Vielmehr sind Maxima für bestimmte Werte von  $[B]$  und  $[C]$  denkbar.

Für vertretbare Elektrolyte kann man die Bedingungen für dieses Maximum der Geschwindigkeitskonstante angeben. Unter Benutzung der Bezeichnungen der Gleichungen 3 b) und 3 c) hat man bei binären vertretbaren Elektrolyten, wenn beispielsweise das Kation das gemeinsame Ion ist,

$$\frac{dx}{dt} = u_{11}(k_m u_{21} + k_i a_2) = \frac{A_1 A_2 C_1 \alpha^3}{K^2} (k_m C_1 \alpha + K k_i).$$

$A_1 = [B]$  und  $A_2 = [C]$  sind identisch mit den Gesamtkonzentrationen der beiden reagierenden Stoffe, falls nicht Elektrolyte mit denselben Anionen, aber anderem Kation zugesetzt sind, ein Fall, der aus dem Rahmen dieser Betrachtungen herausfallen würde.  $C_1$  ist die Gesamtkonzentration des beiden Stoffen gemeinsamen ionisierbaren Radikals und kann infolge Gegenwart anderer gleichioniger Elektrolyte größer sein als  $[B] + [C]$ . Die gewöhnliche Konstante ist

$$k = \frac{C_1 \alpha^3}{K^2} (k_m C_1 \alpha + K k_i). \quad (12)$$

Zur Ermittlung, ob sie ein Maximum hat, ist  $dk/dC_1 = 0$  zu setzen. Wenn alle vorhandenen Elektrolyte dasselbe gemeinsame Ion haben, so ist  $C_1$  identisch mit dem  $\Sigma A$  der Formel 3 b). Hiermit erhält man als Bedingung für ein Maximum oder Minimum oder einen Wendepunkt mit zur Abszissenachse paralleler Tangente

$$C_1 = \frac{2 K k_i (k_i - k_m)}{(k_i - 2 k_m)^2}.$$

Man sieht, daß ein ausgezeichneter Wert von  $k$  nur für  $k_i > k_m$  eintreten kann, da andernfalls der zugehörige  $C_1$ -Wert negativ wird. Ein unmöglicher  $C_1$ -Wert ( $\infty$ ) ergibt sich auch für  $k_i = 2 k_m$ . Ist  $2 k_m > k_i > k_m$ , so hat  $k$  beim ausgezeichneten Punkt den Wert

$$k = 2 (k_i - k_m) (4 k_m k_i - 2 k_m^2 - k_i^2) / k_i^2;$$

der zugehörige Dissoziationsgrad ist  $\alpha = (2 k_m - k_i) / k_i$ . Für  $k_i > 2 k_m$  gilt beim ausgezeichneten Punkt  $k = k_i^2 / 4 (k_i - k_m)$ ,  $\alpha = (k_i - 2 k_m) / 2 (k_i - k_m)$ ; letzterer Dissoziationsgrad muß notwendig zwischen 0 und 0.5 liegen. Man überzeugt sich leicht, daß im ersteren Fall der ausgezeichnete Wert von  $k$  kleiner ist als  $k_m$  (der Wert für sehr große Konzentrationen) und daher nicht einem Maximum, sondern einem Wendepunkt entspricht. Dagegen tritt bei  $k_i > 2 k_m$  ein Maximum der gewöhnlichen Konstante für den angegebenen  $C_1$ -Wert auf. Die Maximumbedingung kann man übrigens einfacher und etwas allgemeiner (auch für nicht binäre vertretbare gleichionige Elektrolyte) aus dem aus Gleichung 11) folgenden  $k$ -Wert ableiten, worin wegen Gleichung 3) und 1 b)  $\beta = \gamma$  ist. Man erhält  $dk/d\beta = -2 k_m + k_i + 2 \beta (k_m - k_i)$ . Dieser Ausdruck ist für  $2 k_m > k_i$  stets negativ, d. h.  $k$  nimmt bei steigenden Konzentrationen (negativem  $d\beta$ ) stets zu. Der Differentialquotient würde nur positiv sein, wenn  $k_i + 2 k_m \beta > 2 (k_m + k_i \beta)$  wäre, woraus

$$\beta \geq (2 k_m - k_i) / 2 (k_m - k_i)$$

folgt, je nachdem  $k_m \geq k_i$ . Im ersteren Fall wäre  $\beta > 1$ , im letzteren negativ, was nicht möglich ist.<sup>1</sup> Wenn aber  $2k_m < k_i$  ist, hat  $k$  ein Maximum für  $\beta = (k_i - 2k_m)/2(k_i - k_m)$ , wie früher gefunden. Für binäre Elektrolyte ergibt sich dann durch Heranziehung der Gleichung 3 a) derselbe Wert der Konzentration der gleichionigen Elektrolyte beim Maximum wie früher.

Was den Gang der gewöhnlichen Konstante innerhalb eines Reaktionsablaufes betrifft, so wird sie bei  $k_m \leq k_i$  einen steigenden oder fallenden Gang zeigen, je nachdem die Dissoziationsgrade  $\beta$  und  $\gamma$  ab- oder zunehmen. Hierauf haben wie immer auch die Reaktionsprodukte Einfluß, falls sie Elektrolyte sind. Ein fallender Gang wird insbesondere in der Regel auftreten, wenn die Gesamtkonzentration der mit den reagierenden gleichionigen Elektrolyte durch die Reaktion vermindert wird (z. B. durch Ausscheidung schwerlöslicher Salze) oder wenn Elektrolyte von größerer Dissoziationskonstante in solche von kleinerer Dissoziationskonstante übergehen. Für  $k_m < k_i$  läßt sich nichts Allgemeines sagen.

Sind die Elektrolyte vertretbar, so läßt sich die Frage des Ganges vollständig behandeln. Sind alle auftretenden Elektrolyte gleichionige vertretbare Elektrolyte, so folgt aus Gleichung 11), beziehungsweise dem zugehörigen  $k$ -Wert mit Rücksicht auf  $\beta = \gamma$ , daß die gewöhnliche Konstante gangfrei ist, wenn die Gesamtkonzentration der Elektrolyte sich nicht ändert. Ändert sich die gesamte Elektrolytkonzentration durch die Reaktion, so kommt es wieder auf den schon angegebenen Differentialquotienten  $dk/d\beta$  an. Dieser ist, wie schon gezeigt, für  $k_i < 2k_m$  und, wie man leicht sieht, auch für  $k_i = 2k_m$  negativ. Wenn während der Reaktion  $\beta$  zunimmt (Verminderung der Elektrolytkonzentration, etwa durch Ausfallen von Salzen, Umwandlung schwach dissoziierter in stark dissoziierte Elektrolyte), muß  $k$  einen fallenden Gang zeigen, nimmt  $\beta$  ab, einen steigenden. Ist dagegen  $k_i > 2k_m$ , so kommt es auch auf den Zahlenwert von  $\beta$  und daher auf die jeweilige Gesamtkonzentration der Elektrolyte  $\Sigma$  an. Für  $dk/d\Sigma = 0$  kann ein ausgezeichnete Punkt auftreten. Nun ist  $dk/d\Sigma = dk/d\beta \cdot d\beta/d\Sigma$ . Da  $d\beta/d\Sigma$  nie Null wird, ist die Bedingung für einen ausgezeichneten Punkt  $dk/d\beta = 0$  und daher wie früher  $\beta = (k_i - 2k_m)/2(k_i - k_m)$ . Diese Bedingung gibt immer einen zwischen Null und 0.5 liegenden  $\beta$ -Wert und ist daher erfüllbar. Für binäre Elektrolyte erhält man unter Zuziehung der Gleichung 3 a) als Elektrolytkonzentration beim ausgezeichneten Punkt

$$\Sigma = 2Kk_i(k_i - k_m)/(k_i - 2k_m)^2.$$

<sup>1</sup> Anderer Beweis: Ist  $k_m > k_i$ , so ist  $2k_m - k_i > 2(k_m - k_i)$  und bestimmt das Zeichen, da  $\beta$  höchstens gleich eins. Für  $k_m < k_i < 2k_m$  ist sowohl das  $\beta$  enthaltende als das davon freie Glied negativ.

Der ausgezeichnete Punkt ist immer ein Maximum von  $k$ . Nimmt  $\Sigma$  während der Reaktion ab, so ist  $d\beta$  positiv; ferner ist für sehr große  $\Sigma$   $\beta$  nahezu Null und  $dk/d\beta$  positiv.  $k$  steigt also von dem Anfangswert für sehr große  $\Sigma$  ( $k_m$ ) an. Ist  $\Sigma$  durch die Reaktion sehr klein geworden, so ist  $\beta$  nahezu eins und  $dk/d\beta$  negativ; mit Rücksicht auf das positive  $d\beta$  nimmt also  $k$  schließlich ab (bis gegen Null). Es ist unmittelbar klar, daß es sich ebenfalls um ein Maximum handelt, wenn  $\Sigma$  während der Reaktion wächst, also die Kurve in umgekehrter Richtung durchlaufen wird. Beobachtbar muß aber dieses Maximum nicht sein. Ist die zugehörige Elektrolytkonzentration hierfür zu groß oder zu klein, so wird man bei Verminderung der Elektrolytkonzentration durch die Reaktion nur den fallenden oder nur den steigenden Gang beobachten, bei Vermehrung des  $\Sigma$  nur den steigenden im ersten, den fallenden im zweiten Fall.

Das Gesamtergebnis für vertretbare gleichionige Elektrolyte ist: Bleibt ihre Konzentrationssumme während der Reaktion unverändert, so ist die gewöhnliche Konstante gangfrei. Sonst zeigt sie für  $k_i \leq 2 k_m$  einen fallenden oder steigenden Gang, je nachdem die Konzentrationssumme ab- oder zunimmt, für  $k_i > 2 k_m$  einen anfangs steigenden, dann fallenden Gang, falls die Konzentrationsänderung genügend groß ist.

**Unterfall  $\gamma$ .** Beide Elektrolyte reagieren teils undissoziiert, teils in Form eines Teiles ihrer Ionen. Im allgemeinsten Fall gilt Gleichung 8). Wenn die beiden Elektrolyte nicht stufenweise dissoziieren, jeder nur je eine Art von Anionen und von Kationen enthält und die reagierenden Ionen nur mit je einem Mol in der Reaktionsgleichung vorkommen, so sind für beide Elektrolyte  $B$  und  $C$  jene Substitutionen durchzuführen, welche im Unterfall  $\beta$  nur für  $C$  gemacht wurden; man erhält so

$$dx/dt = [B][C] \{ k_1(1-\beta)(1-\gamma) + k_2\beta(1-\gamma) + k_3(1-\beta)\gamma + k_4\beta\gamma \}. \quad 13)$$

Die gewöhnliche Konstante ist dann durch die große Klammer gegeben. Dieser Fall wird im folgenden allein berücksichtigt. Das Verhalten der gewöhnlichen Konstante kann wieder von dreierlei Art sein.

1. Die gewöhnliche Konstante ist gangfrei und von den Anfangskonzentrationen unabhängig.

Hierfür ist erforderlich, daß alle Dissoziationsgrade herausfallen, da andernfalls die Konstante mindestens von den Anfangskonzentrationen abhängen müßte. Diese Forderung wird allgemein erfüllt durch  $k_1 = k_2 = k_3 = k_4$ , d. h. die dissoziierten und undissoziierten Teile beider Elektrolyte müssen gleich rasch reagieren. Sind alle anwesenden Elektrolyte vertretbar, so ist  $\beta = \gamma$ . Dann ist die Erfüllung der vorigen Bedingung nicht erforderlich, sondern es genügt  $k_1 = k_4$ ,  $2k_1 = k_1 + k_4 = k_2 + k_3$ , d. h. die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen zwischen den beiden undissoziierten Molekeln einerseits, den beiden Ionen andererseits sind gleich groß und halb so groß als die Summe der beiden Geschwindigkeitskonstanten, die sich auf die zwei Reaktionen zwischen einer undissoziierten Molekel und einem Ion beziehen. In beiden Fällen geht die Geschwindigkeitsgleichung in  $dx/dt = k_1[B][C]$  über.

Näherungsweise kann dieses Verhalten der gewöhnlichen Konstante auch eintreten, wenn  $\beta$  und  $\gamma$  näherungsweise als konstant betrachtet werden können, und zwar auch bei einer Veränderung der Anfangskonzentrationen, also in verdünnten Lösungen starker Elektrolyte, wenn außerdem der Einfluß der übrigen Glieder gegen  $k_4\beta\gamma$  zurücktritt, oder auch in konzentrierteren Lösungen wenig dissoziierter Elektrolyte, wenn das Glied mit  $k_1$  gegen die übrigen überwiegt.

Man könnte versucht sein, die Einwirkung von Silbernitrat auf Halogenfettsäuren<sup>1</sup> in wässriger Lösung hierher zu rechnen, da hierbei gute, von den Anfangskonzentrationen fast unabhängige Konstante auftreten. Man hat eine Reaktion zwischen zwei ungleichionigen Elektrolyten, die sich zu Salpetersäure und dem Silbersalz der Fettsäure umsetzen können. Es ist vielleicht zulässig, trotzdem bloß eine Reaktion anzunehmen. Denn die Salpetersäure gibt zu einer Reaktion keine Veranlassung. Ferner wird mit Rücksicht auf das Stärkeverhältnis der beiden Säuren die Bildung des Silbersalzes der Fettsäure nur in geringem Maß eintreten. Wenn nun das Silbersalz der Fettsäure nicht wesentlich rascher reagiert als die freie Säure (was allerdings sehr zweifelhaft ist, zumal für seine Reaktion die Mitwirkung des Silbernitrats gar nicht erforderlich ist), so kann seine Reaktionsfähigkeit wegen seiner geringen Konzentration vernachlässigt werden. Trotzdem entsprechen diese Umwandlungen nicht dem hier in Rede stehenden Fall. Denn gleich-

<sup>1</sup> Euler, Ber. D. ch. G., 39, 2727 (1906); Senter, Trans. ch. soc., 97, 346 (1910).

ionige Elektrolyte (Säuren) vermindern die gewöhnliche Konstante stark, was nicht möglich ist, wenn die Dissoziationsgrade einflußlos sind. Hier kommt eben die von Senter nachgewiesene katalytische Beschleunigung durch das gebildete Halogensilber in Betracht. Da diese je nach dem Dispersitätsgrad des Halogensilbers sehr verschieden ausfällt, ist eine theoretische Deutung dieser Versuche nicht möglich. In alkoholischer Lösung, wo der katalytische Einfluß des Halogensilbers gering ist, gibt dieselbe Reaktion eine stark fallende bimolekulare Konstante.<sup>1</sup>

2. Die gewöhnliche Konstante ist innerhalb eines Reaktionsablaufes gangfrei, hängt aber von den Anfangskonzentrationen ab.

Hierfür ist vor allem erforderlich, daß die Bedingungen für 1. nicht erfüllt sind. Die Gangfreiheit der Konstante kann dann auf zwei im allgemeinen verschiedenen Ursachen beruhen. Entweder bleiben beide Dissoziationsgrade während des Reaktionsablaufes unverändert oder es bleibt nur einer unverändert, während der andere aus der Gleichung herausfällt. Für das Herausfallen von  $\beta$  ist erforderlich  $k_1 = k_2$ ,  $k_3 = k_4$ , für das von  $\gamma$   $k_1 = k_3$ ,  $k_2 = k_4$ .<sup>2</sup> Das bedeutet wieder, daß bei einem der beiden Elektrolyte die undissoziierten Molekeln und die Ionen gleich rasch reagieren; dann sind die Bedingungen des Falles II gegeben.

In der Regel wird Konstanz des Dissoziationsgrades während der Reaktion nur eintreten, wenn die Elektrolyte vertretbar sind. Dann gibt es aber nur einen gemeinsamen Dissoziationsgrad und es kommt daher nur die erstere Möglichkeit in Betracht. Sind alle anwesenden Elektrolyte vertretbar und die zwei reagierenden außerdem gleichionig, so hat man unter Benutzung der Gleichung 3 b) und c) und der dort gebrauchten Bezeichnungen

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 u_{11} u_{12} + k_2 c_1 u_{12} + k_3 u_{11} c_2 + k_4 c_1 c_2 = \\ &= \frac{k_1 A_1^2 C_1 C_2 \alpha^4}{K^2} + \frac{(k_2 + k_3) A_1 C_1 C_2 \alpha^3}{K} + k_4 C_1 C_2 \alpha^2. \quad 14) \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Senter und Porter, Trans. ch. soc., 99, 1049 (1911).

<sup>2</sup> Eine notwendige, aber bei Verschiedenheit von  $\beta$  und  $\gamma$  noch nicht hinreichende Bedingung ist daher  $k_1 + k_4 = k_2 + k_3$ .

$C_1$  und  $C_2$  sind die Gesamtkonzentrationen der als Ionen reaktionsfähigen Radikale und sind daher als Maß für die Konzentrationen der reagierenden Elektrolyte zu betrachten. Daher ist die gewöhnliche Konstante

$$k = \alpha^2 \left[ \frac{k_1 A_1^2 \alpha^2}{K^2} + \frac{(k_2 + k_3) A_1 \alpha}{K} + k_4 \right].$$

Sie hängt ab von der Gesamtkonzentration des den beiden reagierenden Elektrolyten gemeinsamen ionisierbaren Radikals  $A_1$  (wobei auch etwaige sonstige gleichionige Salze einzurechnen sind) und außerdem von der Gesamtkonzentration aller Elektrolyte, falls sie von  $A_1$  verschieden ist, weil  $\alpha$  davon abhängt.

Dieses  $k$  ist gangfrei, wenn sich der Gesamtgehalt der Lösung an dem gemeinsamen Ion und an Elektrolyten überhaupt während der Reaktion nicht ändert. Haben alle vorhandenen Elektrolyte ein gemeinsames Ion, so sind beide Bedingungen identisch und ergibt sich dasselbe unmittelbar aus Gleichung 13), da für den Fall gleichioniger vertretbarer Elektrolyte  $\beta = \gamma$  ist, die Gangfreiheit Konstanz von  $\beta$  fordert und diese eintritt, wenn die Konzentration der gleichionigen Elektrolyte sich nicht ändert.

Der Einfluß der Anfangskonzentrationen auf  $k$  ergibt sich folgendermaßen. Für sehr kleine Konzentrationen ( $\beta \sim \gamma \sim 1$ ) wird  $k \sim k_4$ , für sehr große ( $\beta \sim \gamma \sim 0$ )  $k \sim k_1$ . Im großen ganzen wird daher  $k$  mit steigender Konzentration der reagierenden oder mit ihnen gleichionigen Elektrolyte wachsen oder abnehmen, je nachdem  $k_1 \geq k_4$ , also je nachdem die undissoziierten Molekeln oder die Ionen rascher reagieren. Jedoch kann zwischen diesen Endwerten ein Maximum oder Minimum liegen. Sind nur gleichionige vertretbare Elektrolyte da, so ist der Einfluß der Konzentrationen lediglich ein Einfluß der gesamten Elektrolytkonzentration  $\Sigma$ . Mit wachsendem  $\Sigma$  fällt der gemeinsame Dissoziationsgrad  $\beta$ . Steigende Konzentration wird also ein Anwachsen von  $k$  bewirken, wenn der Differentialquotient  $dk/d\beta$  negativ ist, ein Sinken, wenn er positiv ist.

Nun ist  $d k / d \beta = -2 k_1 + k_2 + k_3 + 2 \beta (k_1 - k_2 - k_3 + k_4)$ . Ist in dieser Formel sowohl das von  $\beta$  freie als das mit  $\beta$  multiplizierte Glied positiv, so wird  $k$  jedenfalls mit steigender Konzentration sinken. Die Bedingung hierfür ist  $k_1 + k_4 > k_2 + k_3 > 2 k_1$ , wobei auch eines der beiden Ungleichheitszeichen durch ein Gleichheitszeichen ersetzt werden kann. Ebenso findet man, daß  $k$  jedenfalls mit steigender Konzentration steigt, wenn  $k_1 + k_4 < k_2 + k_3 < 2 k_1$  ist, wobei ebenfalls eines der beiden Ungleichheitszeichen durch ein Gleichheitszeichen ersetzt werden kann. Zwei Gleichheitszeichen kommen nicht in Betracht, weil dann Fall 1 vorliegen würde. Ist keine dieser beiden Bedingungen erfüllt, so gewinnt auch  $\beta$  und damit der Wert der Elektrolytkonzentration Einfluß auf das Zeichen des Differentialquotienten. Dann ist das Auftreten eines Maximums oder Minimums von  $k$  denkbar. Die Bedingung hierfür ist

$$\beta = \frac{2 k_1 - k_2 - k_3}{2 (k_1 + k_4 - k_2 - k_3)}$$

Diese Bedingung hat nur eine Bedeutung, wenn sie für  $\beta$  einen zwischen Null und Eins liegenden Wert liefern kann. Das ist der Fall für  $k_2 + k_3 > 2 k_1$  und  $k_2 + k_3 > 2 k_4$ , ferner für  $k_2 + k_3 < 2 k_1$  und  $k_2 + k_3 < 2 k_4$ . Über das in den einzelnen Fällen zu erwartende Verhalten von  $k$  geben die Werte Aufschluß, welche  $d k / d \beta$  bei sehr großen und sehr kleinen Konzentrationen einnimmt. Da für  $\beta = 1$   $d k / d \beta = 2 k_4 - k_2 - k_3$ , für  $\beta = 0$   $d k / d \beta = -2 k_1 + k_2 + k_3$  ist, findet man folgendes:

	Zeichen von $d k / d \beta$ für $\beta = 1$ $\beta = 0$		Änderung von $k$ mit steigendem $\Sigma$
$k_2 + k_3 \geq 2 k_1$ $k_2 + k_3 < 2 k_4$	+	+	fallend
$k_2 + k_3 > 2 k_1$ $k_2 + k_3 = 2 k_4$	0	+	fallend
$k_2 + k_3 > 2 k_1$ $k_2 + k_3 > 2 k_4$	-	+	bis zu einem Maximum steigend, dann fallend
$k_2 + k_3 < 2 k_1$ $k_2 + k_3 < 2 k_4$	+	-	bis zu einem Minimum fallend, dann steigend
$k_2 + k_3 < 2 k_1$ $k_2 + k_3 = 2 k_4$	0	-	steigend
$k_2 + k_3 \leq 2 k_1$ $k_2 + k_3 > 2 k_4$	-	-	steigend

Durchgängiges Fallen der Konstante mit steigender Konzentration tritt also ein für  $k_2 + k_3 > 2 k_1$  und entweder  $k_2 + k_3 < k_1 + k_4$  oder  $2 k_4 > k_2 + k_3 > k_1 + k_4$ . Die Bedingung  $k_2 + k_3 < k_1 + k_4$  ist also für das Fallen nicht notwendig. In den Fällen, wo sie zutrifft, ist aber notwendig ebenfalls  $2 k_4 > k_2 + k_3$ . Denn man hat

$$\frac{k_1 + k_4 > k_2 + k_3}{k_1 < (k_2 + k_3) / 2}$$


---


$$k_4 > (k_2 + k_3) / 2$$

Die Fälle, in denen Steigen der Konzentration Fallen der Konstante bewirkt, sind also durch  $2 k_4 > k_2 + k_3 > 2 k_1$  gekennzeichnet, d. h. die Reaktion zwischen den Ionen muß am raschesten, die zwischen den undissoziierten Molekeln am langsamsten gehen; das arithmetische Mittel der Geschwindigkeitskonstanten der beiden zwischen Ionen und undissoziierten Molekeln eintretenden Reaktionen muß in der Mitte stehen, darf aber auch mit einer der beiden anderen Konstanten gleich sein.

Ebenso ergibt sich als notwendige und hinreichende Bedingung für das Steigen der gewöhnlichen Konstante mit steigenden Konzentrationen  $2 k_4 < k_2 + k_3 < 2 k_1$ , d. h. die Reaktion zwischen den undissoziierten Molekeln muß am raschesten, die zwischen den Ionen am langsamsten gehen; für die Geschwindigkeiten der Reaktionen zwischen Ionen und undissoziierten Molekeln gilt dasselbe wie früher.

Ansteigen mit steigender Konzentration bis zu einem Maximum und Sinken bei größeren Konzentrationen tritt ein für  $2 k_1 < k_2 + k_3 > 2 k_4$ , d. h. das arithmetische Mittel der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen zwischen undissoziierten Molekeln und Ionen muß größer sein als die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen den undissoziierten Molekeln und der zwischen den Ionen. Die entgegengesetzte, durch ein Minimum führende Änderung tritt ein für  $2 k_1 > k_2 + k_3 < 2 k_4$ .

Die Elektrolytkonzentration, bei der das Maximum oder Minimum eintritt, kann man für binäre Elektrolyte aus dem ausgezeichneten Wert von  $\beta$  unter Heranziehung der Gleichung 3 a) berechnen. Man findet

$$\Sigma = \frac{2 K (2 k_4 - k_2 - k_3) (k_1 + k_4 \cdot k_2 \cdot k_3)}{(2 k_1 - k_2 - k_3)^2}$$

Für  $k_1 = k_4$  erhält man einfach  $\Sigma = 2 K$ .

Reagieren bei einem der beiden Elektrolyte Ionen und undissoziierte Molekeln gleich rasch, so liegt, wie schon erwähnt, Fall II vor, da dieser eine Elektrolyt dann gemäß seiner Gesamtkonzentration wirksam ist. Ist  $B$  dieser Elektrolyt, so geht die Geschwindigkeitsgleichung 13) durch Einführung der Bedingungen  $k_1 = k_2$ ,  $k_3 = k_4$  über in  $dx/dt = [B] [C] \{k_1(1-\gamma) + k_4\gamma\}$ ,

welche mit Formel 5) identisch ist. Für den Einfluß der Konzentrationen gilt daher das bei II Gesagte. Dasselbe gilt bei vertretbaren Elektrolyten auch noch in dem allgemeineren Fall  $k_1 + k_4 = k_2 + k_3$ , bei dem für keinen der beiden Elektrolyte Gleichheit der Reaktionsgeschwindigkeiten der undissoziierten Molekeln und der Ionen auftreten muß. Die Bedingungen für Maxima und Minima erweisen sich in diesen Fällen als nicht erfüllbar.

Von dieser Art sind die Reaktionen, die Holmberg als Kationenkatalyse bezeichnet hat und die im folgenden besprochen werden.

3. Die gewöhnliche Konstante hängt von den Anfangskonzentrationen ab und ist innerhalb eines Reaktionsablaufes nicht gangfrei.

Dies tritt ein, wenn die Bedingungen für den Fall 1 (Herausfallen der Dissoziationsgrade aus der Geschwindigkeitsgleichung oder annähernde Unveränderlichkeit derselben auch bei wechselnden Konzentrationen) nicht erfüllt sind und wenn ferner die Gesamtkonzentration der Elektrolyte durch die Reaktion geändert wird oder die Elektrolyte nicht vertretbar sind. Ob im letzteren Fall nicht bisweilen durch gegenseitige Aufhebung verschieden gerichteter Störungen ein einfacheres Verhalten (z. B. annähernde Gangfreiheit) auftreten kann, lasse ich dahingestellt.

Sind alle anwesenden Elektrolyte gleichionig und vertretbar, so gilt für die Abhängigkeit der gewöhnlichen Konstante von den Konzentrationen dasselbe wie bei 2. Die dort gegebenen Regeln bestimmen dann sowohl die Abhängigkeit von den Anfangskonzentrationen als den Gang innerhalb eines Reaktionsablaufes. Es kann daher fallender oder steigender Gang sowie ein Maximum oder Minimum auftreten. Reagiert einer der beiden Elektrolyte entsprechend seiner Gesamtkonzentration (d. h. im dissoziierten und undissoziierten Zustand gleich rasch), so geht dieser Fall in II, 3 über.

Vielleicht bietet die schon erwähnte Einwirkung von  $\text{AgNO}_3$  auf Halogenfettsäuren ein hierhergehöriges, auf nicht vertretbare Elektrolyte bezügliches Beispiel.

Die Einreihung einer Reaktion mit zwei Elektrolyten in eine dieser Gruppen kann in allen Fällen auf Grund der quantitativen Abhängigkeit der gewöhnlichen Konstante von

den Dissoziationsgraden, beziehungsweise Konzentrationen geschehen. Ist diese Abhängigkeit nicht genügend vollständig erforscht, so können noch immerhin einige auffallendere Erscheinungen Anhaltspunkte geben. Zum Beispiel kann ein Reaktionsverlauf, welcher durchwegs dem nach der Bruttogleichung zu erwartenden entspricht, in der Regel nur im Fall IV,  $\gamma$ , 1, auftreten, eine durchgängige Erniedrigung der Konstante mit steigender Anfangskonzentration nur bei IV,  $\gamma$  (doch kann sie bei IV,  $\beta$  vorgetäuscht werden, wenn ein Maximum bei einer sehr kleinen Konzentration auftritt), ein Maximum bei bestimmten Konzentrationen bei IV,  $\beta$  und  $\gamma$ , ein Minimum nur bei IV,  $\gamma$ . Bei IV,  $\alpha$  und  $\beta$ , muß sich die gewöhnliche Konstante mit abnehmender Konzentration dem Wert Null nähern; bei IV,  $\gamma$  ist dies nur der Fall, wenn die Ionen nicht miteinander reagieren ( $k_4 = 0$ ). Daß die Konstante innerhalb eines Reaktionsablaufes einen Gang mit Maximum hat, kann nur bei IV,  $\beta$  und  $\gamma$ , vorkommen, ein Gang mit Minimum nur bei IV,  $\gamma$ . Es ist jedoch zu beachten, daß der wirkliche Gang durch Versuchsfehler sehr leicht entstellt werden kann. Daß die Konstante mit steigender Anfangskonzentration steigt sowie daß sie innerhalb eines Reaktionsablaufes einen durchwegs steigenden oder durchwegs fallenden Gang zeigt, kann in allen Unterfällen von IV vorkommen.

### Die Kationenkatalyse.

Zu Fall IV,  $\gamma$ , 2, gehören<sup>1</sup> die Fälle, welche Holmberg als Kationenkatalyse bezeichnet, aber auch schon (allerdings unter Einführung unnötig weitgehender Vernachlässigungen) auf die Dissoziationsverhältnisse zurückgeführt hat. Insbesondere gehört hierher die Reaktion von Basen in wässriger Lösung auf viele halogensubstituierte Säuren, welche z. B. nach der Gleichung  $\text{Br H X}(\text{COO Na})_n + \text{Na HO} = \text{Na Br} + + (\text{OH}) \text{H X}(\text{COO Na})_n$  [oder  $\text{X}(\text{COO Na})_n + \text{H}_2\text{O}$ ]<sup>2</sup> erfolgt.

<sup>1</sup> Vgl. Acree, Am. chem. J., 78, 361 (1912).

<sup>2</sup> Die Natur der Produkte ist, wenn sie nicht an Simultanreaktionen beteiligt sind oder katalytisch wirken, entgegen mancher gelegentlich geäußerten Ansicht nur insofern von Bedeutung, als die gebildeten Stoffe den Dissoziationsgrad der reagierenden Elektrolyte beeinflussen.

Sie ist beispielsweise von Schwab,<sup>1</sup> Euler,<sup>2</sup> Senter,<sup>3</sup> Johannson,<sup>4</sup> Holmberg<sup>5</sup> an der Chlor- und Bromessigsäure, von Holmberg<sup>6</sup> an der rac-Dibrombernsteinsäure, *i*-Dichlorbernsteinsäure,  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure und  $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure, von Johannson<sup>7</sup> an der Mesodibrombernsteinsäure, Dichlorbernsteinsäure (Schmelzpunkt 210°) und Brombernsteinsäure, von Smith<sup>8</sup> an der  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -milchsäure und  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -chlor- $\beta$ -milchsäure untersucht worden. Abgesehen von der Brombernsteinsäure<sup>9</sup> zeigt die Reaktion in allen diesen Fällen denselben Charakter.<sup>10</sup> Die Reaktionsgleichung zeigt zunächst, daß alle auftretenden Elektrolyte das Metallatom gemeinsam haben und seine in ionisierbarer Form vorhandene Menge durch die Reaktion nicht geändert wird. Da die Salze alle löslich sind, ändert sich auch die in Äquivalenten gerechnete Konzentrationssumme der ionisierbaren Metallverbindungen nicht. Bei Verwendung der Natriumsalze einbasischer halogensubstituierter Säuren ist daher ohne weiteres zu erwarten, daß die gewöhnliche Geschwindigkeitskonstante innerhalb eines Reaktionsablaufes keinen Gang zeigen wird. Denn das NaHO und die Natriumsalze der auftretenden Säuren sind ungefähr gleich stark dissoziiert und dürfen, da sie auch die übrigen Bedingungen erfüllen, als vertretbare Elektrolyte behandelt werden. Im Fall der mehrbasischen Säuren kann dies allerdings nicht von vornherein angenommen werden. Die Gangfreiheit ergibt sich aber, wenn

---

<sup>1</sup> Van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, p. 15.

<sup>2</sup> Ber. D. ch. G., 39, 2726 (1906).

<sup>3</sup> Trans. ch. soc., 95, 1832 (1909); Z. physik. Ch., 70, 513 (1910).

<sup>4</sup> Z. physik. Ch., 79, 621 (1912).

<sup>5</sup> Z. physik. Ch., 88, 388 (1914).

<sup>6</sup> Z. physik. Ch., 79, 147; 80, 573 (1912).

<sup>7</sup> Z. physik. Ch., 79, 621 (1912).

<sup>8</sup> Z. physik. Ch., 81, 357 (1913).

<sup>9</sup> Bei dieser tritt vielleicht eine Nebenreaktion auf.

<sup>10</sup> Wesentlich anders verhalten sich die  $\alpha$ -Brompropionsäure und  $\alpha$ -Brombuttersäure (Senter; vgl. auch Holmberg, Z. physik. Ch., 80, 590 [1912]; 84, 451 [1913]), weil bei ihnen die Reaktion mit Wasser, die einem anderen Typus angehört, gegenüber der mit Alkalien überwiegt.

man von der gelegentlich der Verseifung der Phtalsäureester durch alkoholisches Natron bewährten Näherungsannahme Gebrauch macht, daß ein Mol des Natriumsalzes der zweibasischen Säure sich bezuglich seiner Dissoziation und des Einflusses auf den Dissoziationsgrad der übrigen Natriumverbindungen wie zwei Mole eines Salzes einer einbasischen Säure verhält.

Tatsächlich zeigt die gewöhnliche Geschwindigkeitskonstante auch bei den zweibasischen Säuren keinen Gang. Sie wächst mit steigender Anfangskonzentration und (bei Verwendung der Na-Verbindungen) durch Zusatz von Natriumsalzen (Schwab, Euler), und zwar durch verschiedene Natriumsalze in gleicher Weise (Senter).<sup>1</sup> Maßgebend für die gewöhnliche Geschwindigkeitskonstante ist nur die Gesamtkonzentration des Metalls (Holmberg). Verschiedene Basen wirken verschieden stark (Holmberg). Aus der Verschiedenheit der Wirkung verschiedener Basen<sup>2</sup> und dem Einfluß des Zusatzes gleichioniger Salze geht die Beteiligung der undissoziierten Molekeln an der Reaktion hervor. Daß die gewöhnliche Konstante nur von der Natur des Metalls und seiner Gesamtkonzentration abhängt, beweist, daß es berechtigt ist, die vorhandenen Elektrolyte auch im Fall der zweibasischen Säuren als annähernd vertretbar zu betrachten.

Nicht anders liegen die Verhältnisse auch in alkoholischer Lösung.<sup>3</sup> Für Bromessigsäure ist ebenfalls die Gangfreiheit der bimolekularen Konstante, ihr Steigen mit der Anfangskonzentration des alkoholischen Natrons und durch Zusatz von NaBr sowie das verschiedene Verhalten von Kalium und Natrium nachgewiesen. Die  $\alpha$ -Brompropionsäure und Brombernsteinsäure zeigen dieselbe Ausnahmestellung wie in wässriger Lösung.

---

<sup>1</sup> Eine Ausnahme bildet nach Senter das Natriumformiat. Das ist unschwer zu erklären, da dieses Salz ebenfalls mit der halogensubstituierten Säure reagieren kann, und zwar mit einer gegen die der Base nicht zu vernachlässigenden Geschwindigkeit. Diese Annahme ist allerdings nicht geprüft.

<sup>2</sup> Vgl. Bredig, Z. f. Elektroch., 18, 539 (1912).

<sup>3</sup> Madsen, Chem. Zentr., 1913, II, 1133, und insbesondere Senter und Wood, ebendort, 1915, II, 941; 1916, II, 996.

Da die Konstante mit steigender Konzentration steigt, kann der Mechanismus der Reaktion nur aus dem quantitativen Gesetz dieses Steigens erschlossen werden. Aus diesem Grunde und um zu sehen, wie weit die hier gemachten Näherungsannahmen den Versuchen auch quantitativ genügen, habe ich einige Versuche von Holmberg berechnet. Zunächst wurden einige vorläufige Berechnungen gemacht, die einerseits zeigen sollten, inwieweit die Wahl des Wertes der Dissoziationskonstante die Ergebnisse beeinflusst, andererseits die Einreihung der Reaktion in einen der zu Fall IV gehörenden Unterfälle ermöglichen sollten. Hierzu wurden die Versuche von Holmberg über die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf rac-Dibrombernsteinsäure benutzt, und zwar die Tabellen 8, 10, 12 bis 14, 16, 18, zum Teil auch 9, 11 und 17.<sup>1</sup>

Im Fall IV,  $\alpha$  tritt nur eine einzige Konstante auf [Gleichung 10)]; diese wurde aus Tabelle 10 berechnet, die zwei Konstanten der Fälle IV,  $\beta$  [Gleichung 11)] und IV,  $\gamma$ , 2, unter Annahme, daß einer der Elektrolyten proportional seiner Gesamtkonzentration wirkt [Gleichung 5)], aus Tabelle 8 und 10, die drei Konstanten des allgemeinen Falles IV,  $\gamma$ , 2 [Gleichung 14)], aus Tabelle 8, 10 und 16. Die Rechnung wurde sowohl mit  $K = 0.2$ , was etwa der Leitfähigkeit des Natriumhydroxyds in verdünnter Lösung entspricht, als auch mit  $K = 0.6$  geführt. Die Konstanten der Gleichung 5) wurden außerdem mit  $K = 0.2$  aus den Tabellen 8 bis 14 und 16 bis 18 nach der Methode der kleinsten Quadrate gerechnet. Man erhielt:

Gleichung 10)		Gleichung 11)		Gleichung 14)		
$K$	$k'$	$k_m$	$k_i$	$k_1$	$k_2+k_3$	$k_4$
0.2	37.07	— 16.65	+ 15.45	7.27	4.8	1.086
0.6	184.7	— 161.5	+ 38.7	4.8	10.37	1.0724

## Gleichung 5)

aus Tabelle 8, 10		Meth. d. kl. Qu.	
$k_m$	$k_i$	$k_m$	$k_i$
4.90	0.98	4.896	1.016
8.60	1.10		

<sup>1</sup> Z. physik. Ch., 79, 154.

Hieraus sieht man zunächst, daß der Fall IV,  $\beta$  nicht vorliegen kann, da die Anwendung der Gleichung 11) auf negative Werte der einen Geschwindigkeitskonstante führt. Diese Konstantenwerte würden übrigens auch ein Maximum der gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstante bei einer Gesamtnatriumkonzentration von 0·07 bis 0·08 verlangen, welches in Wirklichkeit nicht auftritt.

Mit Hilfe der obigen Konstantenwerte wurden die gewöhnlichen Konstanten der einzelnen Versuchsreihen berechnet. Die folgende Zusammenstellung enthält die Ergebnisse dieser Berechnungen, ferner die Gesamtkonzentrationen der einzelnen Versuchsreihen, die gefundenen Werte der gewöhnlichen Konstante  $k$ , endlich die von Holmberg nach seiner Potenzformel (I) und seiner linearen Formel (II) berechneten. Die zweite Holmberg'sche Berechnung ist für die Tabellen 16 bis 18 von mir ergänzt. Nach Gleichung 5) finden sich entsprechend den beiden Konstantenberechnungen zwei Berechnungen. I beruht auf den Tabellen 8 und 10, II auf den nach der Methode der kleinsten Quadrate erhaltenen Werten.

Tabelle							
8	9	10	11	17	18	16	12—14
Gesamt-Na-Konzentration <sup>1</sup>							
0·037	0·052	0·074	0·093	0·096	0·097	0·110	0·1126
$k$ gefunden							
1·51	1·64	1·85	1·95	2·08	2·13	2·11	2·07, 2·19, 2·19
$k_{\text{ber}}$ nach Gleichung 10)							
(K = 0·2)							
0·69	1·05	1·85	2·45	2·54	2·58	2·95	3·04
(K = 0·6)							
0·55	—	1·85	—	—	2·87	3·44	3·57
$k_{\text{ber}}$ nach Gleichung 14)							
(K = 0·2)							
1·51	1·64	1·85	2·00	2·02	2·03	2·11	2·13
(K = 0·6)							
1·51	—	1·85	—	—	2·03	2·11	2·13

<sup>1</sup> Die Zahlen sind behufs Raumersparnis gekürzt. Gerechnet wurde mit den genauen, von Holmberg angegebenen Zahlen.

$k_{\text{ber}}$ nach Gleichung 5)							
( $K = 0.2$ ) I.							
1.51	—	1.85	—	—	2.01	2.09	2.10
( $K = 0.6$ )							
1.51	—	1.85	—	—	2.03	2.12	2.14
( $K = 0.2$ ) II.							
1.55	1.70	1.88	2.01	2.03	2.04	2.11	2.13
$k_{\text{ber}}$ Holmberg I.							
1.47	1.65	1.86	2.01	2.03	2.04	2.12	2.14
$k_{\text{ber}}$ Holmberg II.							
1.51	1.64	1.82	1.98	2.00	2.01	2.11	2.14

Die Zusammenstellung zeigt zunächst, daß eine beträchtliche Veränderung des Wertes der Dissoziationskonstante das Ergebnis der Rechnung nur sehr wenig beeinflusst. Die Zahlenwerte der in den Formeln auftretenden wirklichen Geschwindigkeitskonstanten werden zwar zum Teil sehr stark geändert; aber die allein beobachtbaren gewöhnlichen Konstanten der einzelnen Versuchsreihen kommen nahezu gleich heraus, wenn man  $K = 0.2$  oder  $0.6$  setzt. Bei der Rechnung nach Gleichung 14) ist die Übereinstimmung sogar eine völlige; bei der nach Gleichung 5) sind die Abweichungen der beiden Rechnungen kleiner als der Einfluß der Versuchsfehler. Nur bei Gleichung 10) unterscheiden sich die beiden Rechnungen etwas mehr; aber auch hier sind die Unterschiede klein gegenüber denen, die bei Annahme eines anderen Reaktionsmechanismus auftreten.

Was den Reaktionsmechanismus betrifft, so verlangt Gleichung 10) ein viel stärkeres Ansteigen der gewöhnlichen Konstante mit der Anfangskonzentration, als es die Versuche zeigen.<sup>1</sup> Daraus und aus der Unbrauchbarkeit der Gleichung 11) folgt, daß jeder der beiden Elektrolyte nur in Form der undissoziierten Molekeln oder eines seiner Ionen (im vorliegenden Fall des Säureanions und Hydroxylions) reagiert. Die dreikonstantige Formel 14) stellt die Versuche sehr gut dar. Das

<sup>1</sup> Dasselbe ergibt sich, wenn auch in abgeschwächtem Maße, wenn man nicht das Massenwirkungsgesetz, sondern die aus der Leitfähigkeit erschlossenen Dissoziationsgrade binärer Salze zugrunde legt.

ist begreiflich, da sich die Versuche über einen ziemlich kleinen Konzentrationsbereich erstrecken. Aber auch die zweikonstantige Formel 5) stellt die Versuche recht gut dar. Es ist daher die Annahme möglich, daß einer der beiden reagierenden Stoffe (aber nicht beide, da sonst  $k$  von den Anfangskonzentrationen unabhängig sein müßte) im undissoziierten und ionisierten Zustand gleich rasch reagiert. Notwendig ist diese Annahme aber nicht, da die Berechnung nach Gleichung 14) zu Konstantenwerten führt, die dieser Bedingung nicht entsprechen. Die nach Gleichung 14) gerechneten Konstanten zeigen, daß die Ionen untereinander jedenfalls am langsamsten reagieren. Das kann in Übereinstimmung mit Holmberg darauf zurückgeführt werden, daß sie gleiche Ladungen tragen und sich daher abstoßen. Ob aber die Reaktion zwischen zwei undissoziierten Molekeln oder zwischen einer undissoziierten Molekel und einem Ion rascher geht, bleibt unentschieden, da die Rechnungen mit  $K = 0.2$  und  $K = 0.6$  diesbezüglich entgegengesetzte Ergebnisse liefern.

Daß die Gleichung 14) imstande sein werde, auch alle übrigen einschlägigen Versuche darzustellen, ist mit Rücksicht auf ihre gute Übereinstimmung mit den bisher besprochenen Versuchen und die große Zahl ihrer Konstanten so gut wie sicher. Wohl aber wurde noch geprüft, ob auch Gleichung 5) allen zu stellenden Anforderungen entspricht. Diesbezüglich kommt zunächst in Betracht, daß der Wert von  $k_i$  auch für die Versuche mit KHO gelten muß. Unter der Voraussetzung, daß auch für Kalisalze  $K = 0.2$  ist, berechnet sich aus Tabelle 19 und 20 mit  $k_i = 1.016$  für KOH  $k_m = 4.123$  und  $4.163$  (im Mittel  $4.143$ ), also sehr gut übereinstimmend.

Holmberg hat auch Versuche ausgeführt, bei denen K und Na nebeneinander anwesend waren (Tabelle 36 bis 39), und hat zur Darstellung der gleichzeitigen Einwirkung zweier Basen eine empirische Potenzformel benutzt. Wenn man auf Grund der bisher bestätigten Gültigkeit der Gleichung 5) annimmt, daß das dibrombernsteinsaure Salz entsprechend seiner Gesamtkonzentration reagiert, liegt Fall III dieser Mitteilug vor. Die dort gegebene Gleichung 7a) ist gerade mit

Rücksicht auf den vorliegenden Fall abgeleitet worden. Inwiefern sie den Tatsachen gerecht wird, zeigt folgende Zusammenstellung der gefundenen sowie der von Holmberg und von mir berechneten gewöhnlichen Konstanten ( $K=0.2$ ,  $k_i=1.016$ ,  $k_m=4.896$ ,  $k'_m=4.143$ ):

Tabelle .....	36	37	38	39
$k$ gefunden .....	1.93	2.13	1.89	1.93
$k_{\text{ber}}$ Wegscheider .....	1.89	2.03	1.93	1.93
$k_{\text{ber}}$ Holmberg.....	1.89	2.07	1.94	1.96

Die hier entwickelte Theorie einschließlich der dabei gemachten Näherungsannahmen stellt also die Beobachtungen völlig ausreichend dar. Nur bei der Einwirkung gemischter Basen stimmt sie vielleicht ein wenig schlechter als die empirische Formel von Holmberg; aber die Abweichungen zwischen den beiden Berechnungen sind kleiner als die zwischen der Holmberg'schen Berechnung und den Versuchen.

Bei den Holmberg'schen Versuchen mit NaOH und Dibrombernsteinsäure war die höchste Metallkonzentration 0.113 Äqu./Liter. Da sich bei der Verseifung des Phtalsäurediäthylesters und Essigesters durch alkoholisches Natron herausgestellt hatte, daß die hier benutzten Näherungsannahmen bei Na-Konzentrationen von 0.3 aufwärts nicht mehr zutreffen, habe ich auch die Versuche von Holmberg über die Einwirkung von KOH auf Chloressigsäure<sup>1</sup> berechnet. Holmberg hat die Konstante seiner linearen Formel aus den Versuchen mit den Kalikonzentrationen 0.05 und 0.5 berechnet und damit die Versuche darstellen können. Legt man bei Anwendung der hier gegebenen Formeln dieselben Versuche zugrunde (Berechnung I,  $k_m=0.0387$ ,  $k_i=0.0116$ ), so ist die Übereinstimmung mangelhaft. Dagegen erhält man bis zur Konzentration 0.3-n. eine ganz ausreichende Übereinstimmung, wenn man der Berechnung die Konzentrationen 0.05 und 0.2 zugrunde legt (Berechnung II,  $k_m=0.0304$ ,  $k_i=0.0133$ ). Bei der höchsten Konzentration wird dann der berechnete Wert zu niedrig, was mit den bei den Verseifungen

<sup>1</sup> Z. physik. Ch., 38, 388 (1914), Tabelle 1 bis 9.

in alkoholischer Lösung gemachten Erfahrungen übereinstimmt. Dies zeigt folgende Zusammenstellung, bei der wieder  $K = 0.2$  gesetzt ist:

Tabelle.....	6	7	1—5	8	9
$K$ -Konzentration.....	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50
$k$ gefunden .....	0.0162	0.0171	0.0198	0.0217	0.0261
$k_{\text{ber}}$ Holmberg .....	0.0162	0.0173	0.0195	0.0217	0.0261
$k_{\text{ber}}$ Wegscheider I..	0.0162	0.0189	0.0220	0.0238	0.0261
$k_{\text{ber}}$ Wegscheider II..	0.0162	0.0179	0.0198	0.0210	0.0225

Ebenso wie die meisten Reaktionen zwischen halogen-substituierten Säuren und freien Basen verhalten sich auch, soweit dies untersucht ist, die Einwirkung von Thiosulfaten auf Salze der Chlor- und Bromessigsäure,<sup>1</sup> die Verseifung der acetylglykolsauren Salze durch Basen<sup>2</sup> und die Einwirkung von Xanthogenaten auf chloressigsäure Salze.<sup>3</sup> Im ersten und dritten Beispiel tritt der Thiosulfat-, beziehungsweise Xanthogenatrest an die Stelle des Hydroxyls bei den früher besprochenen Reaktionen, im zweiten  $\text{CH}_3\text{COO}$  an die des Halogens. Bei allen diesen Reaktionen zeigt die bimolekulare Konstante keinen Gang und steigt mit steigender Gesamtkonzentration des Metalls.<sup>4</sup>

### Die scheinbare Reaktionsordnung der Elektrolytreaktionen.

Als scheinbare Reaktionsordnung bezeichne ich jene, die man erhält, wenn man die Reaktionsgeschwindigkeit proportional den Gesamtkonzentrationen der reagierenden Stoffe (ohne Rücksicht auf ihre elektrolytische Dissoziation) ansetzt. Eine mit der Bruttoreaktionsgleichung nicht übereinstimmende scheinbare Reaktionsordnung ist identisch mit einem Gang der gewöhnlichen Konstante  $k$ . Ein sinkender Gang von  $k$  bedeutet, daß die scheinbare Reaktionsordnung höher ist als die der

<sup>1</sup> Krapiwın, J. chim. phys., 10, 289 (1912); Z. physik. Ch., 82, 439 (1913).

<sup>2</sup> Holmberg, Z. physik. Ch., 84, 453 (1913).

<sup>3</sup> Holmberg, Z. physik. Ch., 88, 385 (1914).

<sup>4</sup> Auffallend ist, daß ein Versuch von Krapiwın mit Bromessigsäure (Z. physik. Ch., 82, 443, Tabelle 7) sich dieser Regel nicht fügt, während bei der Chloressigsäure diese Unregelmäßigkeit nicht auftritt.

Bruttogleichung der Reaktion entsprechende, ein steigender das umgekehrte, falls man in üblicher Weise annimmt, daß die behufs Erzielung einer Konstante hinzuzufügenden Konzentrationen mit dem Fortschritt der Reaktion abnehmen. Fügt man der der Reaktionsgleichung entsprechenden Geschwindigkeitsgleichung mit der Zeit zunehmende Konzentrationen hinzu, so ist die aus dieser Annahme folgende Reaktionsordnung niedriger als die der Reaktionsgleichung, wenn  $k$  einen fallenden Gang hat.

Ist  $[C]$  das Konzentrationsprodukt der in der Bruttoreaktionsgleichung vorkommenden, an der Reaktion beteiligten Stoffe und ist in  $dx/dt = k[C]$   $k$  nicht konstant, so wird man in vielen Fällen eine innerhalb des Reaktionsablaufes konstant bleibende Größe  $k'$  dadurch erhalten können, daß man in die Geschwindigkeitsgleichung noch eine weitere Konzentration  $[C']$ , erhoben zu einer positiven oder negativen Potenz  $n$  (oder ein Produkt solcher Konzentrationen von der Dimension  $n$ ), hinzufügt, also setzt  $dx/dt = k'[C][C']^n$ .  $n$  ist dann die Abweichung der scheinbaren Reaktionsordnung von der nach der Bruttogleichung zu erwartenden. Von  $[C']$  nimmt man in der Regel an, daß es mit dem Fortschritt der Reaktion abnimmt. Da in  $k'[C']^n = k$   $k'$  konstant sein soll, muß man bei fallendem  $k$   $n$  positiv wählen, d. h. die scheinbare Reaktionsordnung ist größer als die der Bruttogleichung entsprechende. Wenn man aber Autokatalyse<sup>1</sup> oder Simultanreaktionen annehmen kann, besteht auch die Möglichkeit,  $[C']$  mit dem Fortschritt der Reaktion steigend zu wählen, wodurch  $n$  sein Zeichen wechselt.

Ist  $dk$  die Änderung von  $k$ ,  $\Delta$  die Änderung von  $[C']$ , so folgt aus  $k'[C']^n = k$  und  $k'([C'] + \Delta)^n = k + dk$   $dk = k' \{ ([C'] + \Delta)^n - [C']^n \}$ . Hieraus ergeben sich die möglichen Fälle:

$\Delta$	$C'$	$n$	Reaktions- ordnung erscheint	$dk$	$k$
negativ	abnehmend	positiv	vergrößert	negativ	fallend
»	»	negativ	verkleinert	positiv	steigend
positiv	zunehmend	positiv	vergrößert	»	»
»	»	negativ	verkleinert	negativ	fallend

Die Größe der möglichen Abweichung der scheinbaren Reaktionsordnung von der nach der Bruttoreaktionsgleichung zu erwartenden ergibt sich für binäre vertretbare Elektrolyte durch Betrachtung der Fälle mit sehr großem oder sehr

<sup>1</sup> Über die Systematik autokatalytischer Prozesse vgl. Zawidzki, Bull. Ac. Cracovie, 1916, série A, p. 339.

kleinem Dissoziationsgrad. Aus der Formel 3a) folgt, daß für große  $4 \Sigma/K$ , also kleine Dissoziationsgrade, näherungsweise  $\beta = \sqrt{K/\Sigma}$  ist, da eins neben  $4 \Sigma/K$  und ebenso neben der Wurzel vernachlässigt werden kann.  $1-\beta$  ist dann von 1 wenig verschieden. Ein mit  $1-\beta$  multipliziertes Glied in der Geschwindigkeitsgleichung gibt also zu einer wesentlichen Änderung der Reaktionsordnung keine Veranlassung. Auch ein mit  $\beta$  multipliziertes (also auf die Reaktion eines Ions bezügliches) Glied ändert die Reaktionsordnung nicht, wenn  $\Sigma$  während des Reaktionsablaufes konstant ist. Ist dagegen  $\Sigma$  veränderlich, so bewirkt ein mit  $\beta$  multipliziertes Glied bei fallendem  $\Sigma$  eine Herabsetzung, bei steigendem eine Erhöhung der Reaktionsordnung, und zwar höchstens um  $1/2$  für jede auf ein Ion bezügliche Konzentrationspotenz, da die Geschwindigkeitsgleichung im Grenzfall die Form  $dx/dt = k[C] \Sigma^{-0.5m}$  annimmt. Eine nach der Reaktionsgleichung bimolekulare Reaktion, bei der nur eine Ionenkonzentration zur ersten Potenz in Betracht kommt, kann also bei fallendem  $\Sigma$  ungefähr von der 1.5-ten Ordnung werden, bei zwei Ionenkonzentrationen von der ersten Ordnung.<sup>1</sup> Bei großem Dissoziationsgrad ( $4 \Sigma/K$  klein gegen 1) gibt die Reihenentwicklung der Wurzel annähernd  $\beta = 1 - \Sigma/K$ , was von 1 wenig verschieden ist, und  $1-\beta = \Sigma/K$ . In diesem Fall ändern die Glieder mit  $\beta$  die Reaktionsordnung nicht erheblich, die mit  $1-\beta$  ändern sie (im Grenzfall um je 1 für jede Potenz von  $1-\beta$ ), falls  $\Sigma$  veränderlich ist; bei fallendem  $\Sigma$  erhöhen sie die Reaktionsordnung. Im ganzen gilt also bei fallendem  $\Sigma$  und binären vertretbaren Elektrolyten, daß die Ionenreaktionen die Ordnung erniedrigen, die der undissoziierten Molekeln sie erhöhen; der Einfluß der Reaktionen zwischen undissoziierten Molekeln und Ionen [Glieder mit  $\beta(1-\beta)$ ] wird bei kleiner Dissoziation wesentlich durch die Ionen, bei großer durch die undissoziierten Molekeln bestimmt. Bei nicht vertretbaren Elektrolyten kann eine scheinbare, von der Bruttoreaktionsgleichung abweichende Reaktionsordnung auch auftreten, wenn die gesamte Elektrolytkonzentration sich nicht ändert.

<sup>1</sup> Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., 36, 638 (1915).

Die wirkliche Abweichung der scheinbaren Reaktionsordnung von der der Bruttoreaktionsgleichung bleibt in der Regel hinter den angegebenen Grenzwerten stark zurück, da die Voraussetzungen für das Auftreten der Grenzwerte bestenfalls in grober Annäherung erfüllt sind und daher der Einfluß der Ionen und der undissoziierten Molekeln im entgegengesetzten Sinn wirkt. Die größten Abweichungen sind zu erwarten, wenn wesentlich nur die Ionen oder nur die undissoziierten Molekeln reagieren.

An der Hand dieser Erörterungen möge auch der früher<sup>1</sup> hervorgehobene Befund besprochen werden, daß die Verseifung des phtaläthylestersäuren Natriums durch alkoholisches Natron, welche als Reaktion der beiden undissoziierten Molekelarten dargestellt werden kann, meist dem Gesetz der trimolekularen Reaktion unter der Annahme, daß sie bezüglich des Na OH von der zweiten Ordnung sei, gehorcht, während nach der Reaktionsgleichung ein bimolekularer Verlauf zu erwarten war. Bei den Versuchen I und V bedarf dies, wie schon früher erwähnt, keiner Erklärung, da das Alkali in großem Überschuß und seine Konzentration daher als annähernd konstant zu betrachten war. Nach den hier gegebenen Darlegungen ist eine Erhöhung der Ordnung über 2 bei jenen Versuchen zu erwarten, bei denen infolge Auskrystallisierens des phtalsäuren Natriums eine Verminderung der gesamten Elektrolytkonzentration eintrat, also außer bei I und V nur bei IV. Da in der Geschwindigkeitsgleichung der Faktor  $(1-\beta)^2$  auftritt, würde bei sehr großen Dissoziationsgraden nahezu eine Erhöhung der Ordnung um 2, also eine quadrimolekulare Reaktion auftreten können. Da aber der Dissoziationsgrad nur ungefähr  $\frac{1}{3}$  ist, geht die Störung der Reaktionsordnung nicht so weit. Die Versuche II und III, bei denen die Gesamtkonzentration der Elektrolyte unverändert bleibt, sollen bimolekular verlaufen. Das ist bei III auch der Fall. Bei II hat die damals gegebene Berechnung trimolekularen und nicht bimolekularen Reaktionsablauf gegeben. Es ist bei Fall IV  $\alpha$  schon erwähnt worden, daß dies nur von einem kleinen Fehler in den Anfangskonzentrationen herkommt; wenn man von der ersten Titration ab rechnet, findet man bimolekularen Verlauf. Demgemäß zeigt die trimolekulare Konstante bei dieser Rechenweise trotz des großen Einflusses der Versuchsfehler einen unverkennbaren Gang (0·58, 0·86, 0·85, 0·70, 1·25, 0·97, 0·79, 1·14, 1·48, 1·29).

Auch bei Versuch IV ist die Anfangskonzentration vermutlich etwas zu hoch. Es könnte daher der Verdacht entstehen, daß auch hier die angegebenen Gänge der Konstanten durch Fehler der Anfangskonzentrationen hervorgebracht sind, so daß zwischen den Versuchen II und IV nicht der nach der Theorie zu erwartende Unterschied bestehen würde. Es wurden

<sup>1</sup> Wegscheider und v. Amann, Mon. f. Ch., 36, 566 (1915).

daher auch von dieser Versuchsreihe einige Konstantenberechnungen von der ersten Titration ab ausgeführt. Sie ergaben:

Zeit . . . . .	29·5	81·5	205	404·5	1651·5	1663·5	6138·5
Bimol. Konst. $\times 100$	2·3	2·1	1·9	1·8	1·4	1·5	1·0
Trimol. Konst. $\times 100$	45	29	37	38	40	41	45

Auch die veränderte Berechnung ändert nichts daran, daß die bimolekulare Konstante einen fallenden Gang zeigt, die trimolekulare dagegen ziemlich gangfrei ist.

### Einfluß des Zahlenwertes der Dissoziationskonstanten auf die Berechnung kinetischer Versuche.

In dem Abschnitt über Kationenkatalyse ist an einem Beispiel gezeigt worden, daß man die Versuche mit wesentlich verschiedenen gewählten Werten der Dissoziationskonstante der Elektrolyte ungefähr gleich gut darstellen kann. Da die Frage nicht ohne Wichtigkeit ist, in welchem Umfang das Auftreten dieser Erscheinung zu erwarten ist, ist es wünschenswert, in ihre Ursachen Einblick zu bekommen.

Alle kinetischen Gleichungen für Elektrolyte enthalten Dissoziationsgrade als Faktoren, deren Werte eben von der Dissoziationskonstante abhängen. Für die Unempfindlichkeit kinetischer Berechnungen gegen Änderungen der Dissoziationskonstanten kommt in Betracht, daß die Dissoziationsgrade sich bei mäßigen Änderungen der Konstante nicht stark ändern.

Für binäre Elektrolyte gilt folgendes. Differenziert man Gleichung 3 a) und eliminiert  $\Sigma$ , so erhält man  $d\beta/dK = \beta(1-\beta)/K(2-\beta)$  und für das Verhältnis der relativen Änderungen des Dissoziationsgrades und der Dissoziationskonstante  $\frac{d\beta/\beta}{dK/K} = \frac{1-\beta}{2-\beta}$ . Der letztere Ausdruck nimmt mit steigendem  $\beta$  fortwährend ab; sein größter Wert ist  $1/2$ . Die relative Änderung des Dissoziationsgrades ist daher höchstens die Hälfte der relativen Änderung der Dissoziationskonstante und ist in stark dissoziierten Lösungen sehr gering. Das letztere ist darum wichtig, weil gerade bei den starken Elektrolyten bezüglich der Dissoziationsverhältnisse Unsicherheit herrscht.

Dies allein würde aber die große Unempfindlichkeit kinetischer Rechnungen gegen Abänderungen der Dissoziationskonstanten nicht erklären. Es kommt noch sehr wesentlich

in Betracht, daß der Einfluß der  $K$ -Werte auf kinetische Berechnungen meist viel kleiner ist als der auf die Dissoziationsgrade. Der Einfluß wird um so kleiner, je weniger die Geschwindigkeitskonstanten der undissoziierten Molekeln und der Ionen sich unterscheiden und je kleiner der in Betracht kommende Konzentrationsbereich ist. Das erstere folgt daraus, daß bei Gleichheit der beiden Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziationsgrad einflußlos wird.

Es soll der Fall näher betrachtet werden, daß die gewöhnliche Konstante der Formel  $k = k_m - (k_m - k_i) \beta$  entspricht. Für zwei verschiedene Konzentrationen  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  und einen bestimmten Wert der Dissoziationskonstante  $K$  seien die Dissoziationsgrade  $\beta_1$  und  $\beta_2$ , ferner seien für diese zwei Konzentrationen die Werte der gewöhnlichen Konstante  $k_1$  und  $k_2$  ermittelt worden. Aus diesen beiden Versuchen sollen  $k_m$  und  $k_i$  berechnet werden. Man findet

$$k_m - k_i = \frac{k_1 - k_2}{\beta_2 - \beta_1}, \quad k_m = k_1 + \frac{\beta_1(k_1 - k_2)}{\beta_2 - \beta_1}.$$

Die so erhaltenen Werte von  $k_m$  und  $k_i$  verwendet man dann, um  $k$  für eine andere Konzentration  $\Sigma$ , beziehungsweise einen anderen Dissoziationsgrad  $\beta$  auszurechnen. Dabei wird

$$k = k_1 + \frac{\beta_1 - \beta}{\beta_2 - \beta_1} (k_1 - k_2).$$

Hat man die ganze Rechnung mit einem anderen Wert der Dissoziationskonstante  $K'$  durchgeführt, so ändern sich alle  $\beta$ ; die mit  $K'$  gerechneten  $\beta$ -Werte sollen mit  $\beta'$  bezeichnet werden.  $k_1$  und  $k_2$  bleiben als durch den Versuch gegebene Größen natürlich unverändert. Man erhält daher

$$k' - k = (k_1 - k_2) \left[ \frac{\beta'_1 - \beta'}{\beta'_2 - \beta'_1} - \frac{\beta_1 - \beta}{\beta_2 - \beta_1} \right].$$

Die beiden in der großen Klammer stehenden, die  $\beta$  enthaltenden Brüche werden nun in der Regel durch eine Änderung des  $K$  viel weniger geändert als die  $\beta$  selbst. Daher hat die Klammer meist einen sehr kleinen Wert oder mit anderen Worten,  $k'$  unterscheidet sich nur wenig von  $k$ . Am einfachsten

sieht man das bei binären Elektrolyten, wenn alle in Betracht kommenden Dissoziationsgrade entweder nahezu 1 oder sehr klein sind. Im ersteren Fall ist jedes  $\beta_n = 1 - \Sigma_n/K$  (näherungsweise) und daher  $\frac{\beta'_1 - \beta'}{\beta'_2 - \beta'_1} = \frac{\beta_1 - \beta}{\beta_2 - \beta_1} = \frac{\Sigma - \Sigma_1}{\Sigma_1 - \Sigma_2}$ , daher auch  $k' = k$ . Die Wahl des Zahlenwertes der Dissoziationskonstante ist also auf die Berechnung von  $k$  näherungsweise ohne Einfluß, obwohl bei der gleichen Annäherung  $\beta$  davon abhängt. Dasselbe gilt auch für sehr kleine Dissoziationsgrade, bei denen  $\beta = \sqrt{K/\Sigma}$  gesetzt werden kann.

Diese Grenzfälle zeigen, daß der Einfluß von  $K$  auf die Berechnung von  $k$  außerordentlich klein und viel kleiner als der Einfluß auf den Dissoziationsgrad sein kann; aber sie entsprechen in der Regel nicht den wirklich vorkommenden Verhältnissen. In den Einfluß des  $K$ -Wertes auf kinetische Berechnungen bei mittleren Dissoziationsgraden kann man in folgender Weise Einblick gewinnen. Wenn  $k_1$  und  $k_2$  fehlerfrei bestimmt sind und  $K$  richtig gewählt ist, so ist

$$k_1 = k_m - (k_m - k_i) \beta_1, \quad k_2 = k_m - (k_m - k_i) \beta_2$$

und daher  $k_1 - k_2 = (k_m - k_i) (\beta_2 - \beta_1)$ . Setzt man diesen Wert in die vorige Formel ein, so erhält man

$$\frac{k' - k}{k_m - k_i} = \frac{(\beta_2 - \beta_1) (\beta'_1 - \beta')}{\beta'_2 - \beta'_1} - \beta_1 + \beta = \varepsilon.$$

Darin ist  $\varepsilon$  der Fehler des mit einem unrichtigen Wert der Dissoziationskonstante berechneten  $k$ -Wertes, ausgedrückt in Bruchteilen des Unterschiedes der Geschwindigkeitskonstanten der undissoziierten Molekeln und Ionen.

Über die Werte von  $\varepsilon$  geben am einfachsten Zahlenbeispiele Aufschluß. Da der Dissoziationsgrad bei binären Elektrolyten nur von  $K/\Sigma$  abhängt, gilt die folgende, nach Dissoziationsgraden geordnete Tabelle für beliebige binäre, dem Massenwirkungsgesetz gehorchende Elektrolyte, wenn nur durch Wahl des erforderlichen  $\Sigma$  der angegebene Dissoziationsgrad hergestellt ist. Die erste Reihe enthält den Wert von  $K/\Sigma$ , die zweite den zugehörigen, mit dem richtigen  $K$ -Wert berechneten Dissoziationsgrad  $\beta$ , die dritte den mit dem falschen Wert  $K' = 2K$  berechneten Dissoziationsgrad  $\beta'$ . Jede folgende Reihe gibt die  $\varepsilon$  an, welche man erhält, wenn man mit der falschen

Dissoziationskonstante  $K' = 2K k_m$  und  $k_i$  aus jenen Versuchen berechnet, die in der Tabelle durch  $\varepsilon = 0$  gekennzeichnet sind.

$K/\Sigma$ . . . . . 0	1/12	0·5	2·25	$\infty$
$\beta$ . . . . . 0	0·25	0·5	0·75	1
$\beta'$ . . . . . 0	0·333	0·619	0·842	1
$\varepsilon$ . . . . . 0	0	0·036	0·119	0·25
$\varepsilon$ . . . . . 0	-0·019	0	0·070	0·193
$\varepsilon$ . . . . . 0	-0·047	-0·051	0	0·108
$\varepsilon$ . . . . . 0	-0·083	-0·119	-0·092	0
$\varepsilon$ . . . . . 0·125	0	-0·071	-0·072	0
$\varepsilon$ . . . . . 0·078	0	-0·031	0	0·095

Solange es sich um Interpolation handelt, beträgt der durch Verdopplung der Dissoziationskonstante entstehende Fehler in der Regel nur einige Prozente des Unterschiedes der beiden Geschwindigkeitskonstanten und erreicht nur in dem Fall, daß die Interpolation über alle Konzentrationen zwischen Null und Unendlich erstreckt wird, den Wert von  $\beta - \beta'$  und damit im ungünstigsten Fall etwa 12 0/0. Extrapolationen geben im allgemeinen größere Fehler; doch wird 12 0/0 nur bei sehr großen Extrapolationen überschritten. In den praktisch in Betracht kommenden<sup>1</sup> Konzentrationsbereichen und bei Ermittlung der Konstanten aus weit auseinanderliegenden Beobachtungen sind die Fehler sehr klein. Das zeigt noch deutlicher das folgende Beispiel, welches für den besonderen Wert  $K = 0·2$  dem Konzentrationsbereich  $\Sigma = 0·3$  bis  $\Sigma = 0·01$  entspricht.

$K/\Sigma$	$\beta$	$\beta'^2$	$\varepsilon$
2/3	0·549	0·667	0·018
1	0·618	0·732	0
4/3	0·667	0·775	-0·008
2	0·732	0·828	-0·016
2·25	0·75	0·842	-0·015
4	0·828	0·899	-0·013
6·667	0·883	0·931	-0·003
10	0·916	0·955	0
20	0·955	0·976	+0·011

Der Fehler von  $k$  infolge einer doppelt zu groß gewählten Dissoziationskonstante erreicht in diesem Fall bei der Interpolation und bei mäßiger Extrapolation nirgends 2 0/0 des Unterschiedes der Geschwindigkeitskonstanten der undissoziierten Molekeln und der Ionen.

<sup>1</sup> Die Begrenzung ergibt sich dadurch, daß bei zu hohen Konzentrationen die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auch bei kinetischen Rechnungen unzulässig ist und bei sehr niedrigen Konzentrationen nicht mit genügender Genauigkeit gemessen werden kann.

<sup>2</sup> Für  $K' = 2K$ .

Die Sachlage wird für die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes in der Kinetik noch günstiger durch den Umstand, daß der praktisch wichtige Fall nicht der ist, daß man statt eines bestimmten richtigen Wertes der Dissoziationskonstante einen anderen unrichtigen anwendet. Wenn der aus der Leitfähigkeit abgeleitete Dissoziationsgrad der richtige ist und man trotzdem das Massenwirkungsgesetz auch bei starken Elektrolyten benutzt, so verwendet man statt eines inkonstanten  $K$  ein konstantes. Der hierdurch entstehende Fehler ist noch kleiner. Hierdurch wird es begreiflich, daß die Gesetze für vertretbare Elektrolyte bei starken Elektrolyten häufig selbst dann noch einen Reaktionsablauf richtig darstellen, wenn die Bedingungen für die Vertretbarkeit nicht erfüllt sind. Die Zahlenwerte der wirklichen Geschwindigkeitskonstanten fallen allerdings je nach den Annahmen über die Dissoziationsgrade recht verschieden aus.

Diese Verhältnisse werden durch folgendes Zahlenbeispiel erläutert. Es wird angenommen, daß der Dissoziationsgrad des  $KCl$  aus den älteren Messungen von Kohlrausch<sup>1</sup> unter Annahme der Endleitfähigkeit 131·2 richtig berechnet werden kann. Diese Annahme ist besonders ungünstig, da die neueren Messungen von Kohlrausch und Maltby geringere Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz ergeben. Die Zusammenstellung enthält unter  $\Sigma$  die Konzentration der Lösungen, unter  $K$  und  $\beta$  die aus der erwähnten Annahme folgenden Dissoziationskonstanten und Dissoziationsgrade, unter  $\beta'$  die mit  $K=0\cdot2$  berechneten Dissoziationsgrade, unter  $\epsilon$  die durch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes mit  $K=0\cdot2$  entstehenden Fehler der gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstante in Bruchteilen von  $k_m - k_j$ , unter  $\epsilon'$  die früher angegebenen Fehler, welche entstehen, wenn man bei einem dem Massenwirkungsgesetz folgenden Elektrolyten von der Dissoziationskonstante  $K=0\cdot2$   $K=0\cdot4$  setzt.

$\Sigma$	$K$	$\beta$	$\beta'$	$\epsilon$	$\epsilon'$
0·001	0·034	0·973	0·995	+0·033	—
0·01	0·13	0·934	0·954	+0·007	+0·011
0·02	0·18	0·915	0·917	0	0
0·03	0·25	0·902	0·883	—0·002	—0·003
0·05	0·34	0·884	0·828	—0·004	—0·013
0·1	0·49	0·853	0·732	—0·004	—0·016
0·2	0·75	0·821	0·618	0	0
0·3	0·98	0·803	0·549	+0·004	+0·018
0·5	1·38	0·780	0·463	+0·008	—

<sup>1</sup> Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, p. 159.

Innerhalb des Konzentrationsbereiches 0·01 bis 0·5 bleibt  $\varepsilon$  durchwegs unter 10%. Wie stark aber die Zahlenwerte der wirklichen Geschwindigkeitskonstanten von den Annahmen über die Dissoziationsverhältnisse abhängen, zeigt folgendes Beispiel. Wenn für die Konzentrationen 0·02 und 0·2 die gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstanten 1·4265 und 1·895 gefunden wurden, so berechnet sich unter Zugrundelegung der angegebenen, aus den Leitfähigkeiten abgeleiteten Dissoziationswerte  $k_m = 6$ ,  $k_i = 1$ , dagegen mit  $K = 0·2$   $k_m = 2·866$ ,  $k_i = 1·295$ .

Diese Erörterungen, welche zeigen, daß  $\varepsilon$  meist klein ist, bedürfen noch einer Ergänzung. Für die Brauchbarkeit eines berechneten  $k$ -Wertes kommt es nämlich nicht auf  $\varepsilon$ , sondern auf seinen Fehler in Bruchteilen des eigenen Wertes an. Dieser kann kleiner oder größer sein als  $\varepsilon$ . Hierfür ist das Verhältnis zwischen  $k_m$  und  $k_i$  maßgebend. Sehr großen Einfluß haben die Fehler von  $K$  nur, wenn in stark dissoziierten Lösungen ganz überwiegend die undissoziierten Molekeln oder in wenig dissoziierten Lösungen ganz überwiegend die Ionen reagieren. Im ersteren Fall kommt es auf  $1-\beta$ , im letzteren auf  $\beta$  an; die relativen Änderungen von  $1-\beta$  sind in stark dissoziierten, die von  $\beta$  in wenig dissoziierten Lösungen besonders groß.

Setzt man  $k_m = n k_i$ , so ist  $k = k_i [n - (n-1)\beta]$ ,  $k' - k = k_i (n-1)\varepsilon$  und

$$\frac{k'}{k} = 1 + \frac{\varepsilon}{\frac{n}{n-1} - \beta}$$

Soll  $(k' - k)/k = \pm \varepsilon$  sein, so muß  $n/(n-1) - \beta = \pm 1$ , daher entweder  $n = 1 + 1/\beta$  oder  $n = (1-\beta)/(2-\beta)$  sein. Liegt  $n$  zwischen diesen Grenzen, so ist der Absolutwert von  $(k' - k)/k$  kleiner als der von  $\varepsilon$ . Dafür ist nämlich erforderlich, daß  $n/(n-1) - \beta$  eine positive oder negative Zahl ist, deren Absolutwert größer ist als 1. Für  $n > 1$  hat man dann  $n/(n-1) - \beta > 1$  oder  $n < 1 + 1/\beta$ , für  $n < 1$   $n/(n-1) - \beta < -1$  oder  $n > (1-\beta)/(2-\beta)$ . Die Grenzen, innerhalb deren die Fehler von  $k'$  in Bruchteilen von  $k$  kleiner sind als  $\varepsilon$ , sind

$\beta$	0	1/4	1/2	3/4	1
$n$	0·5 - $\infty$	3/7 - 5	1/3 - 3	1/5 - 7/3	0 - 2

Zwischen  $n = 0.5$  und 2, d. h. wenn  $k_i$  höchstens doppelt und mindestens halb so groß ist als  $k_m$ , ist daher der Fehler von  $k'$  in Bruchteilen von  $k$  unter allen Umständen kleiner als  $\varepsilon$ . Die größten Fehler treten auf, wenn  $n = \infty$  oder  $n = 0$  ist, wenn also nur die undissoziierten Molekeln oder nur die Ionen reagieren. Reagieren nur die undissoziierten Molekeln, so wird  $(k' - k)/k = \varepsilon/(1 - \beta)$ , welcher Ausdruck mit steigender Dissoziation von  $\varepsilon$  bis  $\infty$  zunimmt; für  $\beta = 0.7$  ist sein Wert  $3.33 \varepsilon$ , für  $\beta = 0.9$   $10 \varepsilon$ . Reagieren nur die Ionen, so ist  $(k' - k)/k = -\varepsilon/\beta$ , dessen Absolutwert mit steigender Dissoziation von  $\infty$  bis  $\varepsilon$  abnimmt (für  $\beta = 0.1$   $10 \varepsilon$ , für  $\beta = 0.3$   $3.33 \varepsilon$ ).

In ähnlicher Weise kann man die Betrachtung auch für gegebene Werte von  $n$  durchführen.  $(k' - k)/k$  ist gleich  $\pm \varepsilon$  für  $\beta = 1/(n-1)$  und  $\beta = (1-2n)/(1-n)$ . Der Absolutwert von  $(k' - k)/k$  ist kleiner als der von  $\varepsilon$ , wenn  $\beta$  außerhalb dieser Grenzen liegt. Die Gebiete, in denen der Absolutwert von  $(k' - k)/k$  kleiner ist als der von  $\varepsilon$ , stellen sich dann folgendermaßen dar:

$n$	$\infty$	10	5	3	2.5	2-0.5	0.4	0.3	0.1	0
$\beta$	-	0-1/9	0-1/4	0-1/2	0-2/3	0-1	1/3-1	4/7-1	8/9-1	-

Übrigens wird man auch außerhalb dieser Gebiete die Versuche sehr oft mit unrichtigen  $K$ -Werten gut darstellen können. Wenn  $\varepsilon$  nur ungefähr  $0.01$  ist, wird auch  $(k' - k)/k = 5 \varepsilon$  noch eine genügende Annäherung geben. Der Bereich, in welchem dieser Fehler nicht überschritten wird, ist aber viel größer. Durch ähnliche Betrachtungen wie früher findet man, daß dieser Fehler nicht überschritten wird für  $\beta = 0$  bei  $n = 1/6$  bis  $\infty$  und daß von  $\beta = 0.2$  aufwärts dieser Fehler für beliebige  $n$ -Werte nicht überschritten wird. Schon bei  $\beta = 0.2$  wird der Fehler  $5 \varepsilon$  nur bei  $n = 0$  erreicht und der Fehler  $2 \varepsilon$  nur für  $n = 0$  bis  $n = 0.23$  überschritten.

Wenn die gewöhnliche Geschwindigkeitskonstante durch die einkonstantige Formel  $k = \kappa(1 - \beta)$  auszudrücken ist, ist der Einfluß unrichtiger Annahmen über die Dissoziationsverhältnisse wesentlich größer als in dem bisher besprochenen Fall. Aus einer Beobachtung findet man  $\kappa = k_1/(1 - \beta_1)$  und berechnet dann die übrigen  $k$  nach  $k = k_1(1 - \beta)/(1 - \beta_1)$ . Mit unrichtigen Annahmen über die Dissoziationsgrade findet man  $k' = k_1(1 - \beta')/(1 - \beta'_1)$ .

Daher ist  $\frac{k'}{k} = \frac{(1-\beta')(1-\beta_1)}{(1-\beta)(1-\beta_1')}$ . Dieser Ausdruck wird zwar im Bereich großer Dissoziationsgrade ( $\beta = 1 - \Sigma/K$ ) 1, daher von  $K$  unabhängig und auch im Bereich sehr kleiner Dissoziationsgrade ( $\beta = \sqrt{K/\Sigma}$ ) von 1 nur wenig verschieden. Aber wenn auch mittlere Dissoziationsgrade dazukommen, sind die Abweichungen beträchtlich, und zwar gerade am größten im wichtigen Fall der Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes. Dies zeigen die folgenden zwei, den früheren ähnlichen Beispiele. Das erste bezieht sich auf einen dem Massenwirkungsgesetz gehorchenden Elektrolyten, bei dem  $\beta'$  mit  $K' = 2K$  gerechnet wird, das zweite auf einen Elektrolyten, der die früher angegebenen Dissoziationsverhältnisse des KCl zeigt und bei dem mit  $K' = 0.2$  gerechnet wird.

I.	$\Sigma/K$	0	1/12	0.5	2.25	$\infty$		
	$k'/k$	1.31	1.17	1	0.83	0/0		
II.	$\Sigma$	0.01	0.03	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5
	$k'/k$	0.38	0.65	0.81	1	1.17	1.26	1.34

### Allgemeines.

Aus den hier gegebenen Darlegungen geht hervor, daß bei Reaktionen mit einem oder zwei Elektrolyten sehr verschiedene Arten des Reaktionsablaufes eintreten können, und zwar selbst dann, wenn man sich auf Elektrolyte beschränkt, welche gleiche Dissoziationskonstante haben und das Massenwirkungsgesetz befolgen. Es ist daher zu hoffen, daß man auf diesem Wege viele katalytische Wirkungen und auch einen, wenn auch nicht sehr beträchtlichen Teil der Neutralsalzwirkungen erklären können. Daß es viele Neutralsalzwirkungen gibt, die offenbar mit Dissoziationsänderungen nichts zu tun haben und daher nicht auf dem hier beschrittenen Weg erklärt werden können (z. B. die Wirkung der Neutralsalze auf die Löslichkeit von Nichtelektrolyten), braucht nicht näher ausgeführt zu werden.

Selbstverständlich können die hier gegebenen Betrachtungen auch angewendet werden, wenn ein Elektrolyt an einer Reaktion nur als positiver Katalysator beteiligt ist.<sup>1</sup> Außer den hier besprochenen Reaktionsformen kommt dann

<sup>1</sup> Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., 21, 702, oder Z. physik. Ch., 35, 520 (1900).

noch die in Betracht, daß seine beiden Ionen in Nebenreaktionen katalytisch wirken.

Besonders bemerkenswert ist, daß die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auch bei starken Elektrolyten für nicht zu hohe Konzentrationen (bis etwa 0·3-n.) jetzt schon in mehreren Fällen quantitativ befriedigende Ergebnisse geliefert hat, und zwar selbst dann, wenn die theoretischen Bedingungen der Vertretbarkeit nicht durchwegs erfüllt waren. Es ist daher zulässig, dieses Gesetz in solchen Fällen in ausgedehnterem Maße anzuwenden, als es bis jetzt geschieht. Man darf daraus nicht schließen, daß das Massenwirkungsgesetz für die Dissoziation der Elektrolyte in wesentlich größerem Umfang gilt, als man jetzt annimmt. Denn es hat sich gezeigt, daß die Ergebnisse kinetischer Rechnungen mindestens häufig durch Änderungen der Annahmen über die Dissoziationskonstanten nur wenig beeinflußt werden. Aber immerhin geben diese Verhältnisse eine gewisse Berechtigung zu vermuten, daß die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz kleiner sind, als es die aus der Leitfähigkeit mit konstanter (von der Konzentration unabhängiger) Endleitfähigkeit berechneten Dissoziationsgrade ergeben. Gleichgültig, wie diese Frage schließlich gelöst werden wird, kann auch die Kinetik der Elektrolyte im Gegensatz zu der von Sneath kürzlich vertretenen Ansicht im ganzen nur als eine Bestätigung der elektrolytischen Dissoziationstheorie betrachtet werden; es gibt verschiedene Reaktionen, deren Verlauf mit den Ansichten von Sneath im Widerspruch steht, dagegen von der Dissoziationstheorie befriedigend erklärt wird.

Endlich sei noch darauf hingewiesen, daß in mehreren Fällen die Annahme genügt, daß undissoziierte Molekeln und Ionen gleich rasch reagieren. Dies ist geeignet, die Vorstellung, daß vorwiegend die Ionen die Träger chemischer Umwandlungen seien, noch weiter einzuschränken, als es durch die Anerkennung der Reaktionsfähigkeit der undissoziierten Molekeln schon geschehen ist. Denn wenn diese Annahme genügt, so folgt daraus, daß bisweilen der Eintritt einer elektrischen Ladung statt eines Radikals

die Reaktionsfähigkeit des Restes praktisch vollständig unverändert läßt, ebenso wie es ja auch bei einer konstitutiv so empfindlichen Eigenschaft wie die Farbe der Fall ist.

### Zusammenfassung.

1. Als vertretbare Elektrolyte werden solche bezeichnet, welche dem gleichen Formeltypus angehören, keine stufenweise Dissoziation zeigen, gleiche Dissoziationskonstante haben und außerdem entweder ein gemeinsames Ion und das nicht gemeinsame nur einmal in der Molekel haben oder binär sind. Für den Fall, daß alle in der Lösung anwesenden Elektrolyte vertretbar sind, wird gezeigt, daß alle denselben Dissoziationsgrad haben und dieser nur von der Gesamtkonzentration der Elektrolyte abhängt. Bei ungleichionigen Elektrolyten ist der Dissoziationsgrad nicht auf die Elektrolyte, sondern auf die vorhandenen ionenbildenden Radikale zu beziehen. Wenn während einer chemischen Reaktion außer Nichtelektrolyten nur Elektrolyte der bezeichneten Art vorhanden sind, ändert sich der Dissoziationsgrad nicht, wenn die Reaktion die Gesamtkonzentration der Elektrolyte unverändert läßt. Allgemein ist der Verlauf der Elektrolytreaktionen verschieden, je nachdem während der Reaktion Elektrolyte zur Ausscheidung kommen oder nicht. Ferner wird ein Satz über die Änderung des Dissoziationsgrades eines nicht vertretbaren Elektrolyten neben vertretbaren während eines Reaktionsablaufes bei konstanter Gesamtelektrolytkonzentration abgeleitet.

2. Es wird das Verhalten der gewöhnlichen (d. h. der nach der Bruttoreaktionsgleichung unter Einsetzung der Gesamtkonzentrationen der Elektrolyte berechneten) Geschwindigkeitskonstanten auf Grund des Massenwirkungsgesetzes für Reaktionen untersucht, an denen nur ein Elektrolyt teils mit seinen undissoziierten Molekeln, teils entweder mit allen seinen Ionen oder nur mit einer Molekel eines Ions beteiligt ist, ferner für nebeneinander verlaufende Reaktionen mit gleichionigen Elektrolyten, endlich für Reaktionen, an denen zwei Elektrolyte beteiligt sind. Die gefundenen Regeln werden an

Beispielen erörtert. An der Bariumkatalyse von Abel und der Kationenkatalyse von Holmberg wird gezeigt, daß die erhaltenen Formeln trotz Gegenwart starker Elektrolyte die Versuche auch quantitativ darstellen. Es zeigt sich, daß auf dieser Grundlage verschiedene katalytische Wirkungen erklärt werden können, daß die elektrolytische Dissoziationstheorie durch die chemische Kinetik nicht nur nicht widerlegt, sondern geradezu gestützt wird und daß die Auffassung von der überwiegenden Bedeutung des Ionenzustandes für die Reaktionsfähigkeit noch weiter eingeschränkt werden muß, als es bisher geschehen ist.

3. Es wird gezeigt, von welchen Umständen die Abweichung der beobachteten Reaktionsordnung von der nach der gewöhnlichen Reaktionsgleichung zu erwartenden bei Elektrolyten abhängt und worauf die Unempfindlichkeit kinetischer Berechnungen gegen Ungenauigkeiten in den Annahmen über die Dissoziationsgrade beruht.

---