

Die Brönstedtsche kinetische Gleichung und die Debyesche Theorie

Von

ALOIS MUSIL

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1932)

I. Allgemeines und Grundgedanken.

In vorliegender Arbeit werden die bei der alkalischen Ester-verseifung gefundenen Abweichungen vom klassischen Grundgesetz der chemischen Kinetik einer theoretischen Deutung zugeführt, u. zw. unter Heranziehung der kinetischen Gleichung von I. N. BRÖNSTED und der DEBYESCHEN Theorie.

Die von A. SKRABAL¹ seit Jahren angestellten Versuche lehrten, daß die in *konzentrierter* Lösung mit Alkalikarbonat oder anderen Puffern erhaltenen und auf $[\text{OH}^-] = 1$ bezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten häufig *kleiner* sind als die Konstanten, die man bei der Verseifung des Esters mit Natron in *verdünnter* Lösung erhält.

Dies Ergebnis ist aber fürs erste für eine „wirkliche“ reaktionskinetische Anomalie nicht sehr beweisend, da man der Anschauung zuneigen kann, die Verschiedenheit der beiden Konstanten ebenso gut *allein* auf die Verschiedenheit des Mediums in beiden Fällen, als auch auf eine Unstimmigkeit in der Bestimmung der Hydrolysenkonstanten des Karbonats, nämlich G , zurückzuführen, die zur Umrechnung des einen Falles auf den anderen benutzt wird und mit den Geschwindigkeitskonstanten der Soda- und Laugenverseifung, nämlich k' und k , durch die thermodynamische Forderung $G = k'/k$ verknüpft ist.

Dieser Anschauungsmöglichkeit kann man nur durch das Moment *striktter Vergleichbarkeit* entgegenreten, wie es in dem Konstantenverhältnis zweistufiger Reaktionen, nämlich $n = k_1/k_2$ gegeben ist, wo k_1 und k_2 in ein und demselben Medium gefunden

¹ Vgl. A. SKRABAL und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 40, 1919, S. 363, 41, 1920, S. 339; 43, 1922, S. 507 u. 633, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 128, 1919, S. 109; 129, 1920, S. 335; 131, 1922, S. 459 u. 585.

werden und wo daher in ihrem Verhältnis ein Mediumseinfluß wegfällt. Aber auch bei Diestern fand A. SKRABAL², daß das *Verhältnis* der Konstanten der Stufenverseifung mit *zunehmender* Konzentration *kleiner* wird. Da das Verhältnis *n* variiert, können auch die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 *nicht* konstant sein. Damit ist aber auch die bei *einstufigen* Reaktionen gefundene Anomalie, bewirkt durch die Parameter „Medium“ und „Konzentration“, als *reell* erwiesen.

Will man indes die durch die elektrischen Felder der Ionen bedingten Abweichungen vom klassischen Geschwindigkeitsausdruck herausarbeiten, so eignen sich die Diester nicht als Studienobjekt. Denn man hat es bei Diestern nicht mit *direkt* errechenbaren Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 , sondern zufolge unzulänglicher Analyse mit ihrem kinetisch-rechnerischen Zusammenhang mit experimentell ermittelbaren Hilfsgrößen k_{ae} und k_m , d. h. mit den „nach Äquivalenten“ und „nach Molen“ einstufig gerechneten Konstanten, zu tun. Nach den grundlegenden Untersuchungen von R. WEGSCHEIDER³ kann man nun zwar durch Einschließungen aus den durch *bimolekulare einstufige* Rechnung gewonnenen Konstanten k_{ae} und k_m die uns interessierenden Konstanten *bimolekularer zweistufiger* Reaktionen k_1 und k_2 ermitteln, aber nur als Näherungswerte oder durch umständliche Auswertung.

Wir untersuchten daher die bei der alkalischen Verseifung der *Monester* auftretenden Anomalien, u. zw. bei der Verseifung von Methylazetat mit sämtlichen Alkalikarbonaten in der Grenze für große Verdünnungen bis zu hohen Konzentrationen auf Grund einer präzisen Analysen- und Rechenmethode, die in einer früheren Arbeit⁴ eingehend beschrieben wurde. Die Verseifung von Methylazetat durch Alkalikarbonat eignet sich besonders als Studienobjekt für die Anwendung der DEBYESCHEN Theorie auf reaktionskinetische Anomalien, da

1. die Geschwindigkeitskonstanten *direkt* errechenbar sind,

² Vgl. A. SKRABAL, Monatsh. Chem. 41, 1920, S. 339, bezw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 129, 1920, S. 335.

³ Vgl. R. WEGSCHEIDER, Monatsh. Chem. 36, 1915, S. 471, besonders S. 488 ff.; bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 124, 1915, S. 99, besonders S. 116 ff.; vgl. auch A. SKRABAL, Monatsh. Chem. 41, 1920, S. 374, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 129, 1920, S. 370.

⁴ Vgl. A. MUSIL, Monatsh. Chem. 53 u. 54, 1929, S. 367, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 367.

2. bei dieser Reaktion als einer zwischen Ionen und neutralen Molekülen verlaufenden die spezifischen Wirkungen einer einzelnen Ionenart am reinsten zutage treten,

3. man die Reaktion über drei Zehnerpotenzen der variablen Konzentration mit *demselben* Zeitgesetz beherrscht und

4. der Reaktionsweg oder Reaktionsmechanismus, wie aus späteren Gründen hervorgeht, *eindeutig* gegeben ist.

Der letzte Punkt ist als *wesentlicher* bei reaktionskinetischen Problemen deshalb festzuhalten, da die Frage nach dem *Reaktionsmechanismus* in vielen Fällen als eine offene hinzustellen ist. Es hängt dies mit der *Mehrdeutigkeit der kinetischen Meßergebnisse* zusammen, worauf H. GOLDSCHMIDT und namentlich R. WEGSCHEIDER des öfteren hingewiesen haben. Nur zuweilen ist es möglich, die Entscheidung zugunsten *einer* der möglichen Deutungen aus Analogiegründen⁵ zu treffen. Wie vieldeutig ein kinetisches Meßergebnis sein kann, das hat A. SKRABAL⁶ an einer der Stufen der LANDOLTSCHEN⁷ Reaktion demonstriert.

Die Anwendung der kinetischen BRÖNSTEDSCHEN Gleichung und der DEBYESCHEN Theorie auf die chemische Reaktionskinetik ist aber nur im Falle eines *eindeutigen* Reaktionsweges möglich, wie dies in unserem Falle der Verseifung des Methylazetats durch Alkalikarbonat zutrifft, was im späteren dargetan wird.

Die Zusammenfassung unserer Versuchsdaten, über die in einer früheren Arbeit⁷ ausführlich referiert wurde, ergibt statt der nach der klassischen Theorie geforderten *Konstanz* der Geschwindigkeitskoeffizienten folgendes Bild⁸:

I. Der Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten bei *konstanter Ester- und „totaler ionaler“ Konzentration* lehrt für die *verschiedenen* Alkalikarbonate:

a) In der Grenze für *sehr hohe Verdünnung* (Kopfmolarität 0·001 und abwärts) streben die „Konstanten“ der Verseifung des Methylazetats mit sämtlichen Alkalikarbonaten als Verseifungsgens *demselben Grenzwert* zu.

b) Für *niedere und mittlere* Konzentrationen (Kopfmolari-

⁵ Vgl. A. SKRABAL, Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 564, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 134, 1925, S. 564.

⁶ Vgl. A. SKRABAL und A. ZAHORKA, Z. Elektrochem. 33, 1927, S. 42.

⁷ Vgl. A. MUSIL, Monatsh. Chem. 53 u. 54, 1929, S. 367, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 367.

⁸ Vgl. A. MUSIL, Monatsh. Chem. 53 u. 54, 1929, S. 400, 401, 402 u. 405, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II) 138, Suppl. 1929, S. 400, 401, 402 u. 405.

tät 0·01—0·1) zeigen die „Konstanten“ in der Reihenfolge Li, Na, K, Rb, Cs einen *Anstieg*.

c) Für *hohe Konzentrationen* (von der Kopfmolarität 0·5 angefangen nach aufwärts) *kehrt sich obige Reihenfolge der „Konstanten“ langsam um*.

II. Der Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten bei *ein und demselben Ester und Alkalikarbonat*, aber *variabler Total-Ionenkonzentration*, zeigt *im Zuge der Reaktion*, d. h. mit *fallender „Total-Ionenkonzentration“*:

a) Bei den *geringen Konzentrationen* (Kopfmolarität 0·001 bis 0·1) einen *Anstieg* der „Konstanten“.

β) In den *mittleren Konzentrationsgebieten* (Kopfmolarität 0·5) *merkbbare Konstanz*.

γ) Bei *hohen Konzentrationen* (Kopfmolarität 1·0 und aufwärts) einen *Abfall* der „Konstanten“.

Diese Zusammenfassung unserer Versuchsdaten erweist unsere experimentell gefundenen Geschwindigkeitskonstanten als „*pseudokonstant*“, u. zw. ist, wie unter Punkt I ausgeführt, diese Pseudokonstanz einerseits eine Funktion der *individuellen Ioneneigenschaften* der als Verseifungsmittel angewandten Alkalikarbonate, andererseits, wie unter Punkt II hervorgehoben, eine Funktion der *Konzentration* oder mit anderen Worten des *Mediums*.

In vorliegender Arbeit soll nun die unter Punkt I zusammengefaßte *Pseudokonstanz* auf Grund der BRÖNSTEDSCHEN Gleichung und der DEBYESCHEN Theorie *qualitativ* gedeutet werden, die theoretische Auswertung der unter Punkt II gegebenen reaktionskinetischen Anomalie sei einer späteren Arbeit vorbehalten.

II. Die BRÖNSTEDSCHEN Gleichung.

Die Verseifung des Methylacetats mit Alkalikarbonat unterliegt als *Protonnehmerkatalyse* mit Rücksicht auf die Zahl der in der Lösung vorhandenen Protonnehmer dem *allgemeinen Zeitgesetz*:

$$-\frac{dE}{dt} = k_1 [\text{OH}^-] E + k_2 [\text{CO}_3^{2-}] E + k_3 [\text{HCO}_3^-] E + k_4 [\text{CH}_3 \cdot \text{COO}^-] E + k_5 [\text{H}_2\text{O}] E, \quad (1)$$

wo E die Esterkonzentration und die k Geschwindigkeitskonstante bedeuten. Nach den Untersuchungen von A. SKRABAL⁹ über das

⁹ Vgl. A. SKRABAL und A. ZAHORKA, Monatsh. Chem. 53 u. 54, 1929, S. 562, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 562.

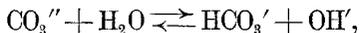
Verhältnis ν der „Wasserkonstante“ $k_w = k_5[\text{H}_2\text{O}]$ zu den Konstanten der alkalischen und sauren Verseifung, $k_a = k_1$ und k_s , wobei ν durch die Relation

$$\nu = \frac{k_w}{2\sqrt{k_a k_s w}}^{10}$$

beschrieben wird, folgt wegen der Kleinheit des ν , daß wir es bei der Verseifung des Methylazetats mit Alkalikarbonat mit einer *reinen Hydroxylion-Verseifung* zu tun haben. Zu demselben Ergebnis führen eigene Überlegungen, wie sie in einer späteren Arbeit über die Berechnung von Ionenradien aus Geschwindigkeitskoeffizienten dargetan werden. Somit degeneriert das prinzipiell mögliche Zeitgesetz (1) zu

$$-\frac{dE}{dt} = k[\text{OH}'] E^{11}. \quad (1')$$

Da wir es bei der Verseifung mit Alkalikarbonat mit einem vorgelagerten Gleichgewicht zu tun haben, nämlich



folgt mit Benutzung der Relation

$$[\text{OH}'] = G \frac{[\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} \quad (2)$$

das Zeitgesetz:

$$-\frac{dE}{dt} = k[\text{OH}'] E = kG \frac{[\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} E = k' \frac{[\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} E, \quad (3)$$

wo k die Konstante der Laugenverseifung, k' die der Sodaverseifung und G gemäß Gleichung (2) die Konstante des „statischen Konzentrationsmassenwirkungsgesetzes“ bedeutet. Gleichung (1') involviert den *primären*, Gleichung (3) auch den *sekundären Elektrolyteffekt*¹². Soweit die *klassischen* kinetischen Gesetze.

Unsere eingangs angeführten Experimentaldaten erweisen nun die „*klassischen*“ Geschwindigkeitskonstanten als *pseudo-*

¹⁰ w bedeutet das Ionenprodukt des Wassers.

¹¹ k steht an Stelle von k_1 .

¹² Vgl. die Vorträge auf der Tagung der Faraday Society in Cambridge 1928 nach Trans. of the Faraday Soc. 24, 1928, S. 545 ff.; Th. M. LOWRY, Journ. Chem. Soc. London 1927, S. 2554; J. N. BRÖNSTED und E. A. GUGGENHEIM, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 1927, S. 2554.

konstant, d. h. die „klassischen“ Gesetze oder „die Gesetze der verdünnten Schule“¹³ erweisen sich als Grenzesetze, die in aller Strenge nur für *unendlich verdünnte* Systeme und ein *bestimmtes, konstantes* Medium gelten. Unsere Experimentaldaten zwingen also zu einer *Erweiterung* des Gültigkeitsbereiches der klassischen Gesetze, u. zw. müssen diese *allgemein gültigen* Gesetze so beschaffen sein, daß sie die *klassischen* Gesetze als Grenzfall für unendlich verdünnte Systeme enthalten. Von all den Versuchen, den Gültigkeitsbereich der klassischen Gesetze durch Einführung der *Aktivitäten* zu erweitern, hat sich nun die BRÖNSTEDSCHE *Gleichung*¹⁴ experimentell am besten bewährt, wonach bekanntlich die Reaktionsgeschwindigkeit den Aktivitäten der reagierenden Stoffe direkt und dem Aktivitätskoeffizienten des instabilen kritischen Komplexes verkehrt proportional ist. Die *klassische* Gleichung (3) geht somit in die *allgemein gültige* Gleichung

$$-\frac{dE}{dt} = K' \frac{[\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} E \cdot \frac{fE f\text{CO}_3'}{f\text{HCO}_3' \cdot fX} \quad (3')$$

über, wenn wir in konsequenter weiterer Bezeichnungsweise für die Geschwindigkeitskonstanten der *klassischen* Gesetze kleine, für die der *allgemein gültigen* große Buchstaben verwenden.

In Gleichung (3') bedeuten die *f* die Aktivitätskoeffizienten, *X* den instabilen kritischen Komplex und die aufscheinende Konstante *K'* wollen wir als die „*wahre Geschwindigkeitskonstante*“ der Sodaverseifung, d. h. als die Konstante des *allgemein gültigen* Geschwindigkeitsgesetzes bezeichnen. Der Vergleich von (3) und (3') lehrt, daß sich die klassische Pseudokonstante *k'* als das Produkt der „*wahren*“ Konstanten *K'* und des „*kinetischen Aktivitätsfaktors*“ *F* darstellen läßt, wenn wir unter letzterem das mathematische Konglomerat der Aktivitätskoeffizienten in Gleichung (3') verstehen wollen. Wir gelangen somit zu der für die spätere Deutung unserer reaktionskinetischen Anomalien *grundlegenden* Gleichung:

$$k' = K' \cdot F = K' \cdot \frac{fE f\text{CO}_3'}{f\text{HCO}_3' fX} \quad (4)$$

Um die theoretische Begründung der experimentell weitgehend verifizierten *Brönstedschen Gleichung* haben sich

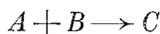
¹³ Vgl. A. SKRABAL, Forschungen und Fortschritte 6, 1930, S. 171.

¹⁴ Vgl. J. N. BRÖNSTED, Z. physikal. Chem. 102, 1922, S. 169; 115, 1925, S. 337.

J. N. BRÖNSTED¹⁵, N. BJERRUM¹⁶, J. A. CHRISTIANSEN¹⁷ und in letzter Zeit besonders erfolgreich A. SKRABAL¹⁸ bemüht.

Die Neuableitung und Interpretation der BRÖNSTEDSCHEN Gleichung, wie sie A. SKRABAL in einer Reihe von Arbeiten gegeben hat und namentlich seine prinzipiellen Untersuchungen über die Aktivität in der chemischen Dynamik sind besonders geeignet, die grundlegenden Auffassungen schärfer zu präzisieren und zu erweitern.

Mit A. SKRABAL denken wir uns die zu messende „Brutto-reaktion“ in eine Aufeinanderfolge von „Urreaktionen“ zerlegt, d. h. in Reaktionen, die durch „kinetische Analyse“ nicht weiter mehr zerlegbar sind. Für jede dieser Urreaktionen gilt das „*kinetische Aktivitätsmassenwirkungsgesetz*“. Nach letzterem ist die zeitliche Zunahme der Aktivität eines *entstehenden* Stoffes den Aktivitäten der *verschwindenden* Stoffe proportional. Beispielsweise ist für die Reaktion



die Reaktionsgeschwindigkeit durch

$$-\frac{d a_c}{d t} = K a_A a_B \quad (5)$$

gegeben, wo die a die Aktivitäten bedeuten. Weil aber *nur* die Konzentrationen miteinander stöchiometrisch verknüpft sind und bei der Integration der Differentialgleichungen von dieser Verknüpfung notwendig Gebrauch gemacht werden muß, so führt man in Gleichung (5) die *Konzentrationen*, die mit den Aktivitäten nach $a = c f$ geregelt sind, ein und erhält:

$$-\frac{d c_A}{d t} = -\frac{d c_B}{d t} = \frac{d c_C}{d t} = K c_A c_B \cdot \frac{f_A f_B}{f_C} \quad (6)$$

Bei Systemen von simultanen Urreaktionen liegen die Verhältnisse *häufig* so, daß von den Urreaktionen eine *einzig*e geschwindigkeitsbestimmend ist. Ist im Falle der Esterverseifung

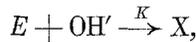
¹⁵ Vgl. J. N. BRÖNSTED, J. phys. Chem. 28, 1924, S. 579; Z. anorg. Chem. 144, 1925, 248; J. Amer. Chem. Soc. 47, 1925, S. 2523; 49, 1927, S. 435; Z. physikal. Chem. 115, 1925, S. 337.

¹⁶ Vgl. N. BJERRUM, Z. physikal. Chem. 108, 1924, S. 82; 118, 1925, S. 251.

¹⁷ Vgl. J. A. CHRISTIANSEN, Z. physikal. Chem. 113, 1924, S. 35.

¹⁸ Vgl. A. SKRABAL, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 93; 55, 1930, S. 225, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 1045; 139, 1930, S. 117; Z. phys. Chem. 3, 1929, S. 247.

durch Alkalikarbonat die geschwindigkeitsbestimmende Urreaktion:



wo X das aus E und OH' gebildete instabile Zwischenprodukt (der kritische Komplex nach BRÖNSTED) bedeutet, so wird

$$-\frac{dE}{dt} = K [E] [OH'] \frac{f_E f_{OH'}}{f_X} \quad (7)$$

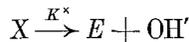
oder nach Einführung des vorgelagerten Gleichgewichtes:

$$\frac{[OH'] [HCO_3']}{[CO_3'']} \cdot \frac{f_{OH'} \cdot f_{HCO_3'}}{f_{CO_3''}} = G, \quad (8)$$

wo G die Konstante des „statischen Aktivitätsmassenwirkungsgesetzes“ bedeutet:

$$-\frac{dE}{dt} = K G \cdot \frac{[E] [CO_3'']}{[HCO_3']} \cdot \frac{f_E f_{CO_3''}}{f_{HCO_3'} f_X}. \quad (9)$$

In Gleichung (9) ist G als Gleichgewichtskonstante eine *thermodynamische*, K als Geschwindigkeitskoeffizient eine *kinetische* Größe, die sich in einen *rein kinetischen* und in einen *thermodynamischen* Anteil zerlegen läßt, denn das K ist mit dem K^x der Gegenreaktion



nach

$$\frac{[X] f_X}{[E] [OH'] f_E f_{OH'}} = \frac{K}{K^x} = G_0$$

thermodynamisch verknüpft, wo G_0 die Gleichgewichtskonstante des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges ist. Wir können daher nach VAN 'T HOFF und SKRABAL das K nach

$$K = K_M K_R \quad (10)$$

zerlegen und erhalten:

$$-\frac{dE}{dt} = K_M K_R G \cdot \frac{[E] [CO_3'']}{[HCO_3']} \cdot \frac{f_E f_{CO_3''}}{f_{HCO_3'} f_X}. \quad (11)$$

Das K_R bezeichnen wir nach O. DIMROTH¹⁹ als „*absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten*“. Er ist für die „*Reaktion*“ $E + OH' \rightarrow X$ *charakteristisch* und ebenso wie G vom *Medium unabhängig*. Das K_M sei nach BRÖNSTED²⁰ als „*kinetischer Mediumkoeffizient*“ be-

¹⁹ Vgl. DIMROTH, Liebigs Ann. 335, 1904, S. 1; 338, 1905, S. 143; 364, 1909, S. 183; 373, 1910, S. 336; 377, 1910, S. 127; 378, 1910, S. 382; 399, 1913, S. 91.

²⁰ Vgl. J. N. BRÖNSTED, Z. physikal. Chem. 115, 1925, S. 337.

zeichnet. Er ist vom *Medium abhängig*. Das K_M ist die eigentliche *kinetische* Größe, in deren Dimension die Zeit eingeht, da K_R als thermodynamischer Anteil zeitlos ist.

Diese Zerlegung des K gemäß (10) ist um so wichtiger, als sie den Anwendungsbereich der BRÖNSTEDSCHEN Gleichung und der DEBYESCHEN Theorie auf kinetische Probleme genau umgrenzt. Wie A. SKRABAL zeigen konnte, gehen nämlich die *allgemeinen* Aktivitätsgesetze einer *Zwischenproduktreaktion* für ein *konstantes Medium*, d. h. für einen *konstanten* „kinetischen Mediumkoeffizienten“ und für *konstante* Aktivitätskoeffizienten in die BRÖNSTEDSCHE Gleichung über. Damit ist aber auch der Anwendungsbereich der BRÖNSTEDSCHEN Gleichung genau festgelegt, u. zw. insofern, als sie nur bei jenen Reaktionen Anwendung finden kann, bei denen man es mit einem *konstanten Medium* zu tun hat bzw. so lange, als das System *verdünnt* ist.

Gleichzeitig ist aber auch damit der Anwendungsbereich der DEBYESCHEN Theorie auf kinetische Probleme klar umrissen. Denn in *konzentrierteren* Systemen, wo K_M bereits *merklich* variiert und damit auch die BRÖNSTEDSCHE Gleichung versagt, kommen die für konzentriertere, wässrige Lösungen entwickelten DEBYESCHEN Aktivitätskoeffizienten für die chemische Kinetik nicht mehr in Betracht. Und solange man keine Möglichkeit hat, den „kinetischen Mediumkoeffizienten“ K_M wenigstens approximativ experimentell zu erfassen, kann man die DEBYESCHE Theorie auf *kinetische* Probleme nicht in jenem Umfange anwenden, als dies für *rein thermodynamische* Probleme, z. B. Gefrierpunktserniedrigung, elektromotorische Kraft galvanischer Zellen, Löslichkeitsbeeinflussung usw., zulässig ist.

Die Anwendung der BRÖNSTEDSCHEN Gleichung ist also *nur* für *verdünnte* Systeme statthaft bzw. so lange, als der „kinetische Mediumkoeffizient“ *konstant* gesetzt werden darf. Damit ist aber auch dem Anwendungsbereich der DEBYESCHEN Theorie auf *kinetische* Probleme *dieselbe* Grenze gesetzt.

Das wichtigste Ergebnis unserer Untersuchungen ist also zusammenfassend folgendes:

Ein konstanter bzw. intervallweise konstanter „kinetischer Mediumkoeffizient“ ist die notwendige Voraussetzung für die Anwendung der kinetischen Gleichung von Brönsted und der Debyeschen Theorie auf die chemische Dynamik.

Nach diesen allgemein gültigen Zusammenhängen zwischen BRÖNSTEDSCHER Gleichung und DEBYESCHER Theorie wenden wir uns

wieder unserem speziellen Fall der BRÖNSTEDSCHEN Gleichung für die Esterverseifung durch Alkalikarbonat zu.

Um die Deutung unserer reaktionskinetischen Anomalien durchsichtig zu gestalten, beschäftigen wir uns fürs erste mit der Deutung der Pseudokonstanz unserer experimentellen Geschwindigkeitskoeffizienten als einer Funktion der *individuellen Ioneneigenschaften* der als Verseifungsmittel angewandten Alkalikarbonate. Hierzu ist es, wie unter Punkt I im vorigen ausgeführt, notwendig, unsere Experimentaldaten bei *konstanter Totalionenkonzentration* miteinander zu vergleichen.

Dieser Vergleich lehrt dann folgendes:

Bei hohen Verdünnungen findet *keine* Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die elektrischen Felder der Alkali-Ionen statt. In größeren Konzentrationen üben die individuellen Ioneneigenschaften einen individuellen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, u. zw. nimmt in *mittleren* Konzentrationsgebieten die Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne *zunehmender* Beweglichkeit der Alkali-Ionen *zu*, während bei *hohen* Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne *zunehmender* Ionenbeweglichkeit *abnimmt*.

Wir haben es also bei unserer Reaktion als einer zwischen Ionen und neutralen Molekülen verlaufenden in der Hand, die spezifischen Wirkungen einer *einzelnen Ionenart* am reinsten zu studieren und betonen mit J. A. CHRISTIANSEN²¹ die Wichtigkeit solcher Effekte für die Chemie der Ionen, indem „wir hier wirklich die Wirkung einer einzelnen Ionenart beobachten können, während die meisten anderen Beobachtungen direkt eigentlich nur über die Eigenschaften von Ionengemischen etwas aussagen“.

Das Studium solcher *individuellen Ioneneffekte* scheint uns ein dankbares zu sein, da es nicht nur unsere reaktionskinetischen Anomalien erklärt, sondern auch andere Gesetzmäßigkeiten, z. B. die der HOLMBERGSCHEM „Kationenkatalyse“ in der Reaktionskinetik, weiters die in der Kolloidchemie und bei biologischen Problemen häufig wiederkehrende „Hofmeistersche Ionenreihe“ derselben Deutung zuführt. Indes sei darauf im späteren eingegangen. Das Studium dieser individuellen Ioneneffekte ist nun, wie bereits betont, an den Vergleich unserer Experimentaldaten bei *konstanter* Totalionenkonzentration, d. h. bei *konstantem* Medium geknüpft. Wir können also in *diesem Vergleichsfalle* selbst bei hö-

²¹ Vgl. J. A. CHRISTIANSEN, Z. physikal. Chem. 113, 1924, S. 35.

heren Konzentrationen, wo im Zuge der Reaktion der „kinetische Mediumkoeffizient“ K_M bereits merkbar *variiert*, das K_M *konstant* setzen, d. h. wir können selbst bei *höheren* Konzentrationen in diesem Vergleichsfalle die BRÖNSTEDSCHE Gleichung in Verbindung mit der DEBYESCHEN Theorie zur Deutung des individuellen Einflusses der Alkali-Ionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit heranziehen. Bei den *niederen* Konzentrationen, also *verdünnten* Systemen, ist das K_M a priori *konstant* zu setzen.

Es kann also im Vergleichsfalle *konstanter* Totalionenkonzentration der „kinetische Mediumkoeffizient“ K_M in der Gleichung

$$k' = G K_M K_R \cdot \frac{f_E \cdot f_{CO_3'}}{f_{HCO_3'} \cdot f_X} \quad (12)$$

für *alle* Konzentrationen als *konstant* angenommen werden. Gleichung (12) resultiert aus (3) und (11).

Da wir es in unserem Falle, wie früher nachgewiesen, mit einer *reinen* Hydroxylion-Verseifung zu tun haben, nimmt f sinngemäß die Bedeutung $f_{(E, OH')}$ an, wobei wir mit dieser Schreibweise gleichzeitig den kritischen Komplex als Additionsprodukt der Reaktionspartner interpretieren.

Die Grundgleichung, die unsere sämtlichen reaktionskinetischen Anomalien involviert, nimmt also die Form an:

$$k' = G K_M K_R \cdot \frac{f_E \cdot f_{CO_3'}}{f_{HCO_3'} \cdot f_{(E, OH')}} \quad (13)$$

Gleichzeitig soll an dieser Stelle der Nachweis erbracht werden, daß es für die Anwendung der BRÖNSTEDSCHEN Gleichung gleichgültig ist, ob man die *Bildung* oder die *Weiterreaktion* des kritischen Komplexes als *geschwindigkeitsbestimmenden* Vorgang ansieht.

I: Ist die *Bildung* des kritischen Komplexes



geschwindigkeitsbestimmend, so lautet das *klassische* Zeitgesetz:

$$\frac{dx}{dt} = k [E] [OH']$$

(x = Umsatzvariable), während im Sinne der *erweiterten* Gesetze die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K [E] [OH'] \cdot \frac{f_E \cdot f_{OH'}}{f_X} \quad (14)$$

zu Recht besteht.

II: Unter der Annahme, daß die *Weiterreaktion*²² des kritischen Komplexes



geschwindigkeitsbestimmend ist, folgt im Sinne der Klassik das Zeitgesetz:

$$\frac{dx}{dt} = k^x [X], \quad (15)$$

und da die Relation

$$\frac{[X]}{[E][OH']} = G^c \text{ }^{23}$$

gilt, resultiert:

$$\frac{dx}{dt} = k^x [X] = k^x G^c [E][OH']. \quad (15)$$

Im Sinne der modernen Anschauung und unter der Voraussetzung, daß *Y denselben* Ladungssinn wie *X beibehält*, resultiert:

$$\frac{dx}{dt} = K^x [X] \frac{f_X}{f_Y}, \quad (16)$$

und da die Relation

$$\frac{[X] f_X}{[E] f_E \cdot [OH'] f_{OH'}} = G^a \text{ }^{23} \quad (17)$$

zu Recht besteht, folgt aus (16) und (17):

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= K^x G^a [E][OH'] \cdot \frac{f_E \cdot f_{OH'}}{f_X} \cdot \frac{f_X}{f_Y} = \\ &= K^x G^a [E][OH'] \cdot \frac{f_E \cdot f_{OH'}}{f_Y} \end{aligned} \quad (18)$$

Die formale Übereinstimmung von Gleichung (14) und (18) lehrt also, daß es für die Anwendung der BRÖNSTEDSCHEN Gleichung *gleichgültig* ist, ob man gemäß Punkt I die *Bildung* des kritischen Komplexes oder gemäß Punkt II die *Weiterreaktion* des kritischen Komplexes als *geschwindigkeitsbestimmend* ansieht. Ebenso ist es nach den Untersuchungen von A. SKRABAL²⁴ gleichgültig, ob man den kritischen Komplex als *Zwischen-Stoff* oder als *Zwischen-Zustand* wertet.

In Weiterinterpretation der Gleichung (13) sei festgestellt,

²² Vgl. F. O. RICE und H. C. UREY, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 1930, S. 95.

²³ G^c bzw. G^a die Konstante des „statischen Konzentrations-“ bzw. „Aktivitäts-Massenwirkungsgesetzes“.

²⁴ Vgl. A. SKRABAL, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 225, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 117.

daß nach unseren Untersuchungen für ein *variables*, d. h. im Zuge der Reaktion veränderliches Medium die Aktivitätskoeffizienten *schneller* variieren als der „kinetische Mediumkoeffizient“ K_M .

Im Vergleichsfalle *konstanter* Totalionenkonzentration können wir aber das Konglomerat der Aktivitätskoeffizienten der Ionen, nämlich

$$\frac{f_{\text{CO}_3^{''}}}{f_{\text{HCO}_3'} f_{(\text{E}, \text{OH})'}} \quad (19)$$

konstant setzen und mit dem in diesem Vergleichsfalle bereits als *konstant* erkannten „kinetischen Mediumkoeffizienten“ K_M und dem gleichfalls *konstanten* „absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten“ K_R und schließlich der *Konstanten* des „statischen Aktivitätsmassenwirkungsgesetzes“ G zu einer „wirklichen“ Geschwindigkeits-*Konstanten* k_B zusammenziehen:

$$k_B = G K_M K_R \cdot \frac{f_{\text{CO}_3^{''}}}{f_{\text{HCO}_3'} f_{(\text{E}, \text{OH})'}} \quad (20)$$

und gelangen so zu der bereits von J. N. BRÖNSTED²⁵ für einen *Reaktionstypus* „O“, wie dies bei der Esterverseifung der Fall ist, angegebenen Gleichung:

$$k' = k_B \cdot f_E \quad (13')$$

Für den Vergleichsfall *konstanter* Totalionenkonzentration degeneriert also Gleichung (13) zu (13') und wir wollen die *nur* für den Vergleichsfall *konstanter* Totalionenkonzentration „wirkliche Konstante“ k_B als „BRÖNSTEDSCHE Konstante“ bezeichnen.

Wenn wir unsere Experimentaldaten bei *variabler* Totalionenkonzentration, also *geändertem* Medium, miteinander vergleichen, ist die *Konstantsetzung* des Ausdruckes (19) *nicht mehr statthaft*, da mit variablem Medium die Aktivitätskoeffizienten variieren, u. zw. *schneller* als das K_M , worauf bereits hingewiesen wurde.

Bei den *niederen* Konzentrationen, wo eine Variation des Mediums bloß eine solche der Aktivitätskoeffizienten nach sich zieht, darf das gegen eine Mediumsänderung unempfindlichere K_M *noch konstant* gesetzt werden. Bei *höheren* Konzentrationen darf aber auch das K_M bei *variabler* Totalionenkonzentration nicht mehr als *konstant* angenommen werden, d. h. im Vergleichsfalle *variabler* Totalionenkonzentration ist für alle Fälle auch die

²⁵ Vgl. J. N. BRÖNSTED, Z. physikal. Chem. 102, 1922, S. 169.

„BRÖNSTEDSCHE Konstante“ k_B *pseudokonstant*, will sagen, Gleichung (20) und (13') unter allen Umständen *ungültig*.

Doch sei die Deutung der reaktionskinetischen Anomalien bei *variabler* Totalionenkonzentration, also im Zuge der Reaktion, einer späteren Arbeit vorbehalten.

Wir beschäftigen uns hier nur mit der Deutung unserer Experimentaldaten bei *konstanter* Totalionenkonzentration, also mit der Fruktifizierung der BRÖNSTEDSCHEN Relation (13') gemäß der DEBYESCHEN Theorie.

Dabei sei vorweggenommen, daß man nach N. BJERRUM²⁶ korrekterweise in der BRÖNSTEDSCHEN Gleichung mit „wahren“ Aktivitätskoeffizienten operiert, d. h. den Aktivitätskoeffizienten der hydratisierten Ionen, wie sie eben die DEBYESCHE Theorie berechnet. Wir haben also in Gleichung (13') die gemäß der DEBYESCHEN Theorie für verdünnte und konzentriertere wässrige Lösungen errechenbaren „wahren“ *Aktivitätskoeffizienten des Esters* einzusetzen und wenden uns nunmehr den Grundlagen der DEBYESCHEN Theorie zu.

III. Überblick über die Grundlagen der DEBYESCHEN Theorie.

Die DEBYESCHE Theorie beruht ebenso wie ihre Vorläufer bekanntlich auf der besonders von N. BJERRUM²⁷ propagierten Grundannahme, die starken Elektrolyte als *praktisch*²⁸ vollständig dissoziiert anzunehmen. Damit wird der nach der ARRHENIUSCHEN Theorie zwecks zahlenmäßiger Kennzeichnung des Zustandes der Elektrolyte wichtige Begriff des *Dissoziationsgrades* bei starken Elektrolyten fallen gelassen und an seine Stelle tritt der Begriff des *Aktivitätskoeffizienten*. Mit Rücksicht auf die elektrostatischen Kräfte der Ionen untereinander entfalten die Ionen eines Salzes nur einen wechselnden *Teil der vollen, freien Energie (der relativen Aktivität)*, die das Salz in der jeweilig vorliegenden Konzentration betätigen würde, wenn interionische Kräfte nicht wirksam wären. Die dem Salz verbleibende Aktivität a ist dann die gleiche, die es ausüben würde, wenn es mit völlig freien

²⁶ Vgl. N. BJERRUM, Z. physikal. Chem. 108, 1924, S. 82.

²⁷ Vgl. N. BJERRUM, VII. Int. Congr. Applied Chem. X, 1909; Z. anorg. Chem. 22, 1909, S. 1265; Z. Elektrochem. 24, 1918, S. 321. Zusammenfassung: L. EBERT, Jahrb. d. Radioakt. 18, 1921, S. 134.

²⁸ Die Annahme einer *totalen* Dissoziation ist thermodynamisch unhaltbar.

Ionen nur in dem *Bruchteil* f seiner wirklichen Konzentration aufträte, also

$$a = f \cdot c, \quad (21)$$

wo f den Aktivitätskoeffizienten bedeutet. Die elektrischen Ladungen verhindern also die Ionen, ihrer Konzentration entsprechend zu wirken. Will man ihren Wirkungsgrad feststellen, so muß man ihre Konzentration mit dem Aktivitätsfaktor multiplizieren.

Für die Wirkungsweise der weitgehend von den interionischen Kräften beherrschten, verdünnten wässrigen Lösungen hat nun die Theorie von P. DEBYE und E. HÜCKEL quantitativen Aufschluß gebracht und zahlreiche Bestätigung an der Erfahrung gefunden.

Die durch diese Theorie berücksichtigten interionischen Kräfte bewirken nun, daß all die möglichen thermodynamischen Potentiale, die man einer Ionenlösung zuordnen kann, anders werden, als wenn dieselbe Teilchenanzahl in der Lösung ungeladen vorhanden wäre.

Solche mögliche, als Funktion der richtig gewählten, unabhängigen Zustandsvariablen gegebene, thermodynamische Potentiale, die *unabhängig von jeder speziellen Theorie* der Lösungen das thermodynamische Verhalten eines Systems *vollständig* bestimmen, sind die HELMHOLTZSCHE *freie Energie* F , gegeben durch

$$F = U - TS \quad (22)$$

mit den variablen Volumen V und Temperatur T , und das als Funktion der Variablen Druck p und Temperatur T gegebene „Gibbsche thermodynamische Potential“ Z ,

$$Z = U - TS + pV = F + pV \quad (23)$$

das sich von der freien Energie durch den Zusatz pV unterscheidet.

Durch eine von DEBYE³¹ angegebene Methode kann man nun in anschaulicher Weise die Änderung der thermodynamischen Potentiale der Lösung, die durch das Vorhandensein von Ladungen

²⁹ U Energie, S Entropie.

³⁰ Die von PLANCK bevorzugte Funktion Φ unterscheidet sich von Z um den Faktor $-\frac{1}{T}$.

³¹ Vgl. P. DEBYE, Phys. Zeitschr. 25, 1924, S. 97; E. HÜCKEL, ebenda 26, 1925, S. 93.

bewirkt wird, berechnen: Denken wir uns von allen Ionen die Ladungen entfernt, so verschwinden damit alle Kräfte, sowohl zwischen den Ionen und dem Lösungsmittel als zwischen den Ionen untereinander. Diese Lösung, in welcher alle Ionen frei von Ladungen sind, ist daher eine *ideale* Lösung. Gehen wir von dieser idealen Lösung aus und denken uns alle Ionen bei *konstantem Volumen* und *konstanter Temperatur* unendlich langsam auf ihre wirklichen Ladungen aufgeladen, dann muß nach den oben entwickelten Grundsätzen der Thermodynamik die dabei geleistete Arbeit A gleich der bei dem Prozeß erfolgten Zunahme der freien Energie der Lösung sein, also gelten

$$A = F' - F, \quad (24)$$

wobei F' die freie Energie der realen, F die der idealen Lösung bedeutet.

Es ist aber den Versuchsbedingungen bei Lösungen angemessener, dasjenige thermodynamische Potential zu wählen, für welches p und T die unabhängig Variablen sind, da bei den Versuchen, welche in der Regel bei Lösungen vorgenommen werden, nicht das Volumen, sondern der Druck p konstant gehalten wird, d. h. uns interessiert der Unterschied W der thermodynamischen Potentiale Z' und Z von realer und idealer Lösung, der nach den obigen thermodynamischen Grundsätzen bei *isothermer* und *isobarer* Führung des Ladungsprozesses resultiert. Bei Flüssigkeiten kann man nun wegen ihrer geringen Kompressibilität das erste (F) mit dem zweiten thermodynamischen Potential (Z) sehr nahe identifizieren und in diesem Sinne die bei konstantem Volumen zu leistende Ladungsarbeit A mit obigem Unterschied W identifizieren, d. h.

$$A = W = Z' - Z \quad (25)$$

setzen. Die DEBYESCHE Theorie beschäftigt sich nun mit der statistischen Berechnung des elektrischen Anteiles F_e der freien Energie der Ionenlösungen und dieser von den COULOMBSCHEN Kräften herrührende Anteil F_e der freien Energie der Lösung ist nach obigem identisch A und weiter gleich W zu setzen, also gilt

$$F_e = A = W. \quad (26)$$

Die Berechnung von F_e (oder W) und damit, wie wir später sehen werden, die des Aktivitätskoeffizienten sei für die Ausgangsmolaritäten 0·001—0·1 wegen späterer numerischer Fruktifizierung im Detail gebracht, für die höheren Konzentrationen

genügt für qualitative Überprüfungen eine schematische Darstellung. Zur Berechnung von W (F_e) bedient man sich des DEBYESCHEN³² Ladungsprozesses:

Wir charakterisieren einen beliebigen Moment des Ladungsprozesses dadurch, daß die Ionen in ihm nicht ihre wirklichen Ladungen e_i besitzen, sondern nur einen Bruchteil davon, λe_i ($0 \leq \lambda \leq 1$), und stellen den Ladungsprozeß dadurch dar, daß wir λ unendlich langsam vom Werte 0 bis zum Werte 1 wachsen lassen, laden also alle Ionen im gleichen Verhältnis auf. Ist nun $\psi_i(\lambda)$ das in dem durch λ charakterisierten Augenblick des Prozesses an der Stelle eines Ions der Sorte i herrschende mittlere elektrische Potential, dann ist die bei einer Vermehrung $de_i = e_i d\lambda$ seiner Ladung zu leistende Arbeit

$$d w_i = \psi_i(\lambda) d e_i = e_i \psi_i(\lambda) d \lambda \quad (27)$$

und die während des ganzen Ladungsprozesses an einem Ion i -ter Sorte zu leistende Arbeit

$$w_i = e_i \int_0^1 \psi_i(\lambda) d \lambda. \quad (28)$$

Die gesamte Ladungsarbeit ergibt sich durch Summation über alle Ionen zu

$$W = \sum_{i=1}^s N_i w_i, \quad (29)$$

wenn $N_1 \dots N_i \dots N_s$ die Anzahlen der insgesamt in der Lösung vorhandenen Ionen der Sorten i sind.

In unendlich verdünnter Lösung ist bekanntlich das Potential an einem Ion i -ter Sorte $\frac{e_i}{D_0 a_i}$, wo D_0 die Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels ist, und die entsprechende Ladungsarbeit wird

$$W_0 = \sum_{i=1}^s N_i \frac{e_i^2}{2 D_0 a_i}. \quad (30)$$

Die Ladungsarbeit, die bei der Ladung eines Ions im Innern der Elektrolytlösung geleistet werden muß, berechnet sich für ein Ion der Ladung e_i unter der Voraussetzung, daß der „Ionenradius“ a_i klein gegen die Länge $\frac{1}{\kappa}$ ist, zu

$$w_i^x = \frac{e_i^2}{2 D a_i} - \frac{e_i^2}{3 D} \kappa^{33}. \quad (31)$$

Dabei stellt das erste Glied den Arbeitsanteil dar, welcher gegen das vom Ion selbst erzeugte Potential, und das zweite den An-

³² Vgl. P. DEBYE, l. c.

³³ Vgl. E. HÜCKEL, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 3, 1924, S. 199.

teil, welcher gegen das Potential der das Ion umgebenden „Ionenatmosphäre“ geleistet wird. Die gesamte Ladungsarbeit ergibt sich durch Summation über alle Ionen zu

$$W^x = \sum_{i=1}^s N_i w_i^x = \sum_{i=1}^s N_i \frac{e_i^2}{2 D a_i} - \sum_{i=1}^s N_i \frac{e_i^2}{3 D} \kappa. \quad (32)$$

Jetzt wird der im früheren skizzierte *isotherme* und *isobare* Kreisprozeß durchgeführt³⁴:

1. Mittels eines halbdurchlässigen Stempels wird die Lösung unendlich verdünnt, gewonnene Arbeit = freie Energie der Lösung = F ;
2. die Ionen werden in der unendlich verdünnten Lösung entladen, gewonnene Arbeit = W_0 ;
3. die jetzt ideale Lösung wird durch den Stempel auf die ursprüngliche Konzentration zurückgebracht, Arbeitsaufwand = F_{ideal} ;
4. die Ionen werden wieder geladen, Arbeitsaufwand = W^x .

Da hiemit der Kreisprozeß geschlossen ist, so muß

$$F + W_0 - F_{\text{ideal}} - W^x = 0$$

sein. Daraus ergibt sich nach Gleichung (20) der gesuchte elektrische Anteil F_e der freien Energie der Ionenlösung zu

$$F_e = F - F_{\text{ideal}} = W^x - W_0. \quad (33)$$

Werden die oben gewonnenen Ausdrücke für W^x und W_0 , nämlich Gleichung (32) und (30), in Gleichung (33) eingesetzt, so resultiert

$$F_e = W = - \sum_{i=1}^s N_i \frac{e_i^2}{2 D_0 a_i} + \sum_{i=1}^s N_i \frac{e_i^2}{2 D a_i} - \sum_{i=1}^s N_i \frac{e_i^2}{3 D} \kappa^{35}. \quad (34)$$

In Gleichung (34) ist jedes Ion irgendeiner Sorte i als Kugel vom Radius a_i betrachtet, welchem zuerst in reinem Wasser von der Dielektrizitätskonstante D_0 seine Ladung genommen wird und das später in der auf die vorgeschriebene Konzentration gebrachten Lösung von der Dielektrizitätskonstante D seine Ladung wieder erhält. Das dritte Glied in der Gleichung (34) mißt die Arbeit, welche gegen die Kräfte zu leisten ist, die die Ionen aufeinander ausüben, u. zw. in erster Näherung, wie schon früher bei Interpretation der Gleichung (31) ausgeführt.

Die der DEBYESCHEN Theorie charakteristische Größe κ ist eine reziproke Länge, die Dicke der „Ionenatmosphäre“ und wird durch den Ansatz

³⁴ Vgl. GROMWALL, LA MER und SANDVED, Physik. Ztschr. 29, 1928, S. 358.

³⁵ Vgl. P. DEBYE und MC AULAY, Physikal. Ztschr. 26, 1925, S. 22.

$$\alpha = \sqrt{\frac{4\pi}{DkT} \sum_i n_i e_i^2} \quad (35)$$

definiert. Was die physikalische Bedeutung der charakteristischen Länge anlangt, so mißt $\frac{1}{\alpha}$ diejenige Länge, auf der die elektrische Dichte der „Ionenatmosphäre“ auf den e -ten Teil, d. i. $\frac{1}{2,718}$, sinkt und ist nach Gleichung (35) abhängig von Konzentration, Temperatur und Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels. Wir verweilen etwas bei der Interpretation der Länge

$$\frac{1}{\alpha} = \sqrt{\frac{DkT}{4\pi \sum_i n_i e_i^2}} \quad (35')$$

des „Radius der Ionenatmosphäre“, da das Bild der „Ionenatmosphäre“ den Ausgangspunkt der DEBYESCHEN Überlegungen bildet und sich aus der Vorstellung der „Ionenatmosphäre“ heraus die verschiedenen Erscheinungen entwickeln lassen, durch die sich verdünnte Elektrolytlösungen nach den Voraussagen der DEBYESCHEN Theorie von *idealen* verdünnten Lösungen unterscheiden müssen und halten uns dabei an die anschaulichen Ausführungen von ULICH³⁷:

In der Umgebung eines auf seiner Bahn ständig im Auge behaltene Kations werden sich auf Grund der elektrostatischen Kräfte Anionen häufiger und länger aufhalten als Kationen (und umgekehrt). Im zeitlichen Mittel ist also jedes Ion gleichsam von einer kugelförmigen Wolke entgegengesetzter Überschußladung umgeben, die in unmittelbarer Nähe am dichtesten geballt ist und nach außen allmählich verklingt. Die Gesamtladung dieser Wolke, der „Ionenatmosphäre“, ist *gleich* der des Zentralions, da die Lösung im ganzen neutral ist. Ihre Ausdehnung hängt von der Konzentration ab, u. zw. macht sich der ordnende Einfluß des Zentralions um so weiter hinaus geltend, je verdünnter die Lösung ist; die Wolke ist also um so dichter um ihr Zentralion geballt, je größer die Konzentration wird. Als Maß dieser Zusammenballung benutzt man die Länge $\frac{1}{\alpha}$ (35'), die als „Radius der Ionenatmosphäre“ bezeichnet wird und bei einer Konzentration $c = 0,001$ und 18° C in Wasser für *verschiedene Valenztypen* folgende Werte³⁸ hat.

Art des Elektrolyten	1—1wertig	1—2wertig	2—2wertig	1—3wertig	2—4wertig
$\frac{1}{\alpha}$ in <i>cm</i>	96·6·10 ⁻⁸	55·9·10 ⁻⁸	48·4·10 ⁻⁸	39·5·10 ⁻⁸	27·8·10 ⁻⁸

Bemerkenswert ist, daß sich nach Gleichung (35') die Ionenatmosphäre

³⁶ $k = 1,371 \cdot 10^{-16}$ erg die BOLTZMANNSCHE Konstante, n_i = Ionenanzahl im Kubikzentimeter.

³⁷ Vgl. H. ULICH und E. J. BIRR, Z. ang. Chem. 41, 1928, S. 467.

³⁸ Vgl. A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik, 1930, S. 404.

sphäre mit der Quadratwurzel der wachsenden Verdünnung ausdehnt und sich mit sinkender D. K.³⁹ zusammenzieht. Das wird verständlich, wenn man sich überlegt, daß mit abnehmender D. K. die Ionenkräfte wachsen, die Plätze in der unmittelbarsten Nähe eines entgegengesetzt geladenen Ions immer mehr bevorzugt werden. Die elektrischen Kräfte werden nun dadurch, daß sie die Ionenatmosphäre hervorrufen, zur Ursache, daß Elektrolytlösungen schon in sehr großer Verdünnung Abweichungen von den idealen Gasgesetzen zeigen, die sonst in sehr verdünnten Lösungen gelten, da die für ideale Gase charakteristische absolute Unordnung jetzt zugunsten bevorzugter Anordnungen, eben in Ionenatmosphären, verlassen wird, u. zw. nehmen bei gegebener Ionenladung die Abweichungen zu, je mehr die Ionenverteilung von der absolut gleichförmigen abweicht, d. h. je kleiner $\frac{1}{\alpha}$ wird; sie wachsen also mit sinkender D. K. und steigender Konzentration, u. zw. mit deren Quadratwurzel. Aus letzterem Grunde folgt, daß in Gebieten sehr hoher Verdünnung der Einfluß der elektrischen Kräfte den einer etwaigen chemischen Wechselwirkung der Ionen untereinander (Entstehung undissoziierter Moleküle und komplexer Ionen) übertreffen muß. Denn die chemischen Effekte gehen, solange sie klein sind, proportional der Konzentration selbst, werden also mit sinkender Konzentration viel schneller klein als die elektrischen Effekte, die nur mit der Wurzel aus der Konzentration absinken. Und dieses Gebiet sehr hoher Verdünnung ist eben das eigentliche Gültigkeitsgebiet der DEBYE-HÜCKELSCHEM Theorie.

Nach FOERSTER⁴⁰ kann man sich die „Ionenatmosphäre“ als eine Art Kugelkondensator vorstellen, in dessen Mittelpunkt das gedachte Kation, auf dessen Oberfläche die von den Anionen herrührende Ladung als gleichmäßig verteilt zu denken ist und dessen Radius die Länge $\frac{1}{\alpha}$ ist.

Nachdem der für die DEBYESCHE Theorie so fundamentale Begriff der „Ionenatmosphäre“ von verschiedenen Seiten beleuchtet wurde, wenden wir uns dem Weiterausbau der elektrischen Zusatzglieder, der Gleichung (34) zu. Indem man ebenso wie früher konsequent mit erster Näherung rechnet, läßt sich die D. K. des Verseifungsgemisches, D , durch eine lineare Interpolationsformel

$$D = D_0 [1 - \alpha n - \beta n'] \quad (36)$$

darstellen. n bzw. n' bedeutet die Anzahl der Ester- bzw. Elektrolytmoleküle, je für 1 cm^3 gerechnet. Die dem Experiment zu entnehmenden Konstanten α und β sind ein Maß für die Veränderung der D. K. des reinen Wassers D_0 durch Zusatz von Ester bzw. Elektrolyt. α und β sind mit dem negativen Zeichen versehen, weil der reguläre Fall erfahrungsgemäß der ist, daß durch einen Zusatz die D. K. erniedrigt wird.

³⁹ D. K. Abkürzung für Dielektrizitätskonstante.

⁴⁰ Vgl. FOERSTER, Z. ang. Chem. 41, 1928, S. 1013.

Entwickelt man nun im zweiten Gliede von Gleichung (34) $1/D$ nach Potenzen von n und n' , behält nur das erste Glied dieser Entwicklung bei und ersetzt im dritten Gliede von Gleichung (34) D durch den Wert D_0 für reines Wasser, so folgt:

$$W = F_e = \alpha n \sum_{i=1}^s N_i \frac{e_i^2}{2 D_0 a_i} + \beta n' \sum_{i=1}^s N_i \frac{e_i^2}{2 D_0 a_i} - \sum_{i=1}^s N_i \frac{e_i^2}{3 D_0} \kappa_0 \quad (37)$$

mit

$$\kappa_0 = \sqrt{\frac{4 \pi}{D_0 k T} \sum_i n_i e_i^2}$$

Den elektrischen Anteil der freien Energie der Ionenlösung, den Ausdruck (37) wollen wir nunmehr dazu benutzen, um die Beeinflussung der Aktivität des Esters durch die gleichzeitig anwesenden Elektrolyte des Verseifungsgemisches zu berechnen. Das hiezu von DEBYE⁴² angegebene, allgemeine Verfahren ist kurz folgendes:

Das „GIBBSsche thermodynamische Potential“ der idealen Lösung, Gleichung (23), kann man nach PLANCK⁴³ in der Form

$$Z = \sum_i N_i [\zeta_i + k T \ln c_i] \quad (38)$$

anschreiben, wobei die ζ_i Energien sind, die nur von Druck und Temperatur, nicht aber von den Molekülzahlen N_i und auch nicht von deren Verhältnissen abhängen und

$$c_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \quad (39)$$

die Molenbrüche bedeuten.

Zu einer Theorie der realen Lösungen gelangt man, indem man dem Z der idealen Lösung das elektrische Zusatzglied, Gleichung (29)

$$W = \sum_i N_i w_i \quad (29)$$

beifügt, wobei die w_i Energien sind, die außer von p und T von den Konzentrationen, nicht aber von den Molekülzahlen selber abhängen. Führt man statt der w_i die von DEBYE als „Aktivitätspotentiale“ bezeichneten Größen

⁴¹ Vgl. P. DEBYE und Mc AULAY, Physikal. Ztschr. 26, 1925, S. 22.

⁴² Vgl. P. DEBYE, ebenda 25, 1924, S. 97, und E. HÜCKEL, ebenda 26, 1925, S. 93; E. HÜCKEL, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 3, 1924, S. 199.

⁴³ Vgl. M. PLANCK, Thermodynamik.

$$h_i = e^{\frac{w_i}{kT}} \text{ oder } w_i = kT \ln h_i \quad (40)$$

ein, so resultiert das Z' der realen Lösung zu

$$Z' = Z + W = \sum_i N_i [\zeta_i + kT \ln c_i h_i] \quad (41)$$

und unterscheidet sich von dem Z der idealen Lösung nur dadurch, daß alle Konzentrationen mit den Aktivitätspotentialen multipliziert erscheinen. Aus den ersten zwei Hauptsätzen folgert man, daß für alle Gleichgewichte Z gegenüber allen denkbaren bei konstantem Druck und konstanter Temperatur vorgenommenen Änderungen der Molekülzahlen ein Minimum sein, die Variation von Z also verschwinden muß. Dann gilt für *ideale* Lösungen

$$\delta Z = \sum_i \frac{\partial Z}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i [\zeta_i + kT \ln c_i] \delta N_i \quad (42)$$

und für *reale* Lösungen

$$\delta Z' = \sum_i \frac{\partial Z'}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i} + \frac{\partial W}{\partial N_i} \right) \delta N_i = \sum_i \left[\zeta_i + kT \left(\ln c_i + \ln h_i + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_K N_K \frac{\partial \ln h_K}{\partial N_i} \right) \right] \delta N_i. \quad (43)$$

Führt man die „Aktivitätskoeffizienten“ f_i ein gemäß

$$\ln f_i = \frac{1}{kT} \frac{\partial W}{\partial N_i} = \frac{1}{kT} \left(w_i + \sum_K N_K \frac{\partial w_K}{\partial N_i} \right) = \ln h_i + \sum_K N_K \frac{\partial \ln h_K}{\partial N_i}, \quad (44)$$

so kann $\delta Z'$ auch geschrieben werden:

$$\delta Z' = \sum_i [\zeta_i + kT \ln c_i f_i] \delta N_i. \quad (45)$$

Der Vergleich von Gleichung (42) mit (45) lehrt, daß sich die Gleichgewichtsbedingungen für *Ionenlösungen* von denen für *ideale* Lösungen, d. h. ungeladene Teilchen, nur dadurch unterscheiden, daß man nicht mit den wirklichen, sondern mit fiktiven Konzentrationen, den „Aktivitäten“ rechnet, welche aus den wirklichen Konzentrationen durch Multiplikation mit den Aktivitätskoeffizienten folgen. Der Aktivitätskoeffizient jeder Molekülsorte ist aus dem elektrischen Zusatzglied (W oder F_e) durch den in Gleichung (44) angezeigten Differentiationsprozeß ableitbar und *außer von p und T von den Konzentrationen aller übrigen Molekülsorten abhängig*.

Nach diesem Überblick über die Grundlagen der DEBYE-SCHEEN Theorie⁴⁴ wenden wir uns der Deutung unserer reaktionskinetischen Anomalien zu.

⁴⁴ Zur ersten Orientierung eignen sich die zusammenfassenden Darstellungen von E. HÜCKEL, *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften* 3, 1924, S. 199, sowie die Beiträge von DEBYE, ONSAGER und BRÖNSTED zu dem Sonderheft der Faraday Society „The Theory of Strong Electrolytes“ (Trans. Faraday Soc. 1927).

IV. Vergleich zwischen Erfahrung und Theorie.

A.

Unser Versuchsmaterial bei der Anfangsmolarität 0·1 in Fig. 1⁴⁵, die die Geschwindigkeitskonstante als Funktion der mittleren Konzentration darstellt, lehrt, daß die mit den einzel-

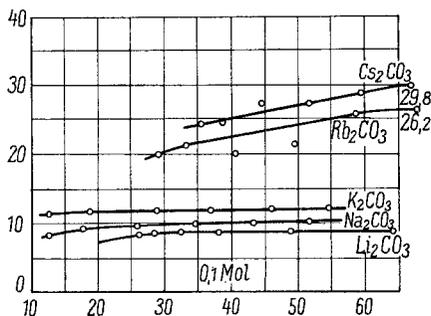


Fig. 1.

nen Alkalikarbonaten als Verseifungsmitteln gefundenen Geschwindigkeitskoeffizienten, bei konstanter Totalionenkonzentration miteinander verglichen, einen Anstieg in der Reihenfolge Li, Na, K, Rb, Cs zeigen⁴⁶.

Wie früher ausgeführt, operiert man in diesem Vergleichsfalle konstanter Totalionenkonzentration mit der BRÖNSTEDSCHEN Gleichung (13')

$$k' = k_B \cdot f_{\text{Ester}}, \quad (13')$$

wo k' die experimentelle Pseudokonstante, k_B die BRÖNSTEDSCHE „wirkliche“ Konstante und f_{Ester} den Aktivitätskoeffizienten des Esters bedeuten.

Mit Rücksicht auf die Gleichung (29) und (40) folgt aus dem in (37) angegebenen Ausdruck für W (F_e) das „Aktivitätspotential“ als

$$\ln h_i = \alpha n \frac{e_i^2}{2 D_0 a_i k T} + \beta n' \frac{e_i^2}{2 D_0 a_i k T} - \frac{e_i^2}{3 D_0 k T} \alpha_0^{47}. \quad (46)$$

⁴⁵ In Fig. 1 ist die mittlere Konzentration auf der Abszisse in positiven Zehnerpotenzen und die Geschwindigkeitskonstante durchwegs als $10^4 \cdot k$ auf der Ordinate aufgetragen.

⁴⁶ Vgl. A. MUSIL, Monatsh. Chem. 53 u. 54, 1929, S. 367, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 367.

Das Aktivitätspotential des Esters ist demnach gleich 1 und nur das Aktivitätspotential der Ionen des Verseifungsgemisches ist von 1 verschieden. Der Aktivitätskoeffizient für irgendeinen Bestandteil i folgt aus h_i^{est} durch den in Gleichung (44) angezeigten Differentiationsprozeß

$$\ln f_i = \ln h_i + \sum_K N_K \frac{\partial \ln h_K}{\partial N_i} \quad (44)$$

Bezeichnet man die auf den Ester bezogenen Größen durch Buchstaben ohne Index, so wurde eben $h = 1$, d. h. $\ln h = 0$ konstantiert. Unter der Summe in Gleichung (44) ist nach der Moleküllzahl N des Esters zu differenzieren und diese kommt in Gleichung (46) nur im ersten Gliede als $n = \frac{N}{V}$ vor. Mit Rücksicht darauf folgt unmittelbar für f_{Ester} die Gleichung

$$\ln f_{\text{Ester}} = \alpha \sum_K \frac{n_K e_K^2}{2 D_0 a_K k T}, \quad (47)$$

Bei der quantitativen Überprüfung der DEBYESCHEN Theorie an der Erfahrung rechnet man nun nicht mit der Gleichung (47), sondern immer mit einer anderen Gleichung, die aus (47) hervorgeht, wenn man den individuellen Radius a_K des Ions K in (47) durch einen mittleren Radius a ersetzt, der definiert ist durch den Ansatz

$$\sum_K \frac{\nu_K z_K^2}{a_K} = \frac{\sum_K \nu_K z_K^2}{a}, \quad (48)$$

wobei die ν_K die Zerfallszahlen und die z_K die Ladungszahlen (Wertigkeiten) der Ionen des Elektrolyten bedeuten. So gilt nach (48) für NaCl

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{a_{\text{Na}^+}} + \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} \right), \quad (48')$$

wo a den mittleren Radius der Na- und Cl-Ionen angibt. Im Falle des Na_2CO_3 gilt für den mittleren Radius der Na- und CO_3 -Ionen nach (48) die Beziehung

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{6} \left(\frac{2}{a_{\text{Na}^+}} + \frac{4}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} \right). \quad (48'')$$

⁴⁷ Vgl. P. DEBYE und MC AULAY, l. c.

Für $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{30} \left(\frac{18}{a_{\text{Al}^{+++}}} + \frac{12}{a_{\text{SO}_4^{''}}} \right). \quad (48''')$$

Man sieht, wie mit steigendem Valenztypus des Elektrolyten der mittlere Ionenradius immer ungeeigneter erscheint, über die individuellen Eigenschaften einer einzelnen Ionenart Aufschluß zu geben.

Bei der Deutung unserer Versuchsergebnisse können wir nun im Vergleichsfalle *konstanter* Totalionenkonzentration mit Gleichung (47), also mit individuellen Ionenradien, operieren und erhalten dadurch einen Aufschluß über die individuellen Ioneneigenschaften der Alkali-Ionen, u. zw. wie folgt:

Wenn wir bei *konstanter* Totalionenkonzentration z. B. die Geschwindigkeitskoeffizienten der Li_2CO_3 - mit der Cs_2CO_3 -Verseifung miteinander vergleichen, so resultiert für den Aktivitätskoeffizienten des Esters bei der Verseifung mit Li_2CO_3 , den wir als $f_{\text{Ester}}^{\text{Li}}$ bezeichnen wollen, nach Gleichung (47) die Beziehung:

$$\ln f_{\text{Ester}}^{\text{Li}} = \frac{\alpha}{2 D_0 k T} \left[\frac{n_{\text{Li}} e_{\text{Li}}^2}{a_{\text{Li}}} + \left(\frac{n_1 e_1^2}{a_1} + \frac{n_2 e_2^2}{a_2} + \frac{n_3 e_3^2}{a_3} + \frac{n_4 e_4^2}{a_4} \right) \right], \quad (49)$$

wobei wir in (49) sämtliche im Verseifungsgemisch enthaltenen Ionen berücksichtigen und wobei die Zahlenindizes folgende Ionensorten bedeuten: 1 = $\text{CO}_3^{''}$, 2 = HCO_3' , 3 = $\text{CH}_3 \cdot \text{COO}'$, 4 = OH' .

Analog folgt für die Verseifung mit Cs_2CO_3 :

$$\ln f_{\text{Ester}}^{\text{Cs}} = \frac{\alpha}{2 D_0 k T} \left[\frac{n_{\text{Cs}} e_{\text{Cs}}^2}{a_{\text{Cs}}} + \left(\quad \right) \right]. \quad (49')$$

Im Vergleichsfalle *konstanter* Totalionenkonzentration gilt nun:

1. $\frac{\alpha}{2 D_0 k T} = K_1$ ist a priori bei der Li- und Cs-Verseifung *gleich und konstant*;

2. ist die Konzentration und Ladung der Li-Ionen *gleich* der Cs-Ionen *und konstant*, daher gilt $n_{\text{Li}} e_{\text{Li}}^2 = n_{\text{Cs}} e_{\text{Cs}}^2 = K_2$;

3. ist der runde Klammerausdruck in (49) und (49') für die Li- und Cs-Verseifung *gleich und konstant*, da es für die Konzentrationen, Ladungen und Ionenradien der CO_3' -, HCO_3' -, $\text{CH}_3 \cdot \text{COO}'$ - und OH' -Ionen gleichgültig ist, ob sie aus der Verseifung mit Li_2CO_3 oder Cs_2CO_3 resultieren; es gilt also:

$$\frac{n_1 e_1^2}{a_1} + \frac{n_2 e_2^2}{a_2} + \frac{n_3 e_3^2}{a_3} + \frac{n_4 e_4^2}{a_4} = K_3.$$

Wir erhalten somit aus (49) und (49') die Beziehungen:

$$\ln f_{\text{Ester}}^{\text{Li}} = \frac{K_1 K_2}{a_{\text{Li}}} + K_1 K_3, \quad (50)$$

$$\ln f_{\text{Ester}}^{\text{Cs}} = \frac{K_1 K_2}{a_{\text{Cs}}} + K_1 K_3. \quad (50')$$

Setzen wir (50) und (50') in die BRÖNSTEDSCHE Gleichung (13') ein, so resultieren:

$$k'_{\text{Li}} = k_B \cdot e^{\frac{K}{a_{\text{Li}}}} \cdot e^{K'48}, \quad (51)$$

$$k'_{\text{Cs}} = k_B \cdot e^{\frac{K}{a_{\text{Cs}}}} \cdot e^{K'}. \quad (51')$$

In (51) und (51') gelten folgende Bezeichnungen: $K_1 K_2 = K$; $K_1 K_3 = K'$; k'_{Li} bzw. k'_{Cs} bedeuten die bei konstanter Totalionenkonzentration miteinander verglichenen Geschwindigkeitskoeffizienten der Verseifung mit Li_2CO_3 bzw. Cs_2CO_3 . Die „wirkliche“ Konstante k_B gibt mit der Konstanten $e^{K'}$ zusammengezogen, eine „wirkliche“ Konstante k_B^x . Mithin resultieren:

$$k'_{\text{Li}} = k_B^x \cdot e^{\frac{K}{a_{\text{Li}}}}, \quad (52)$$

$$k'_{\text{Cs}} = k_B^x \cdot e^{\frac{K}{a_{\text{Cs}}}}. \quad (52')$$

Aus (52) und (52') folgt:

$$k_B^x = \frac{k'_{\text{Li}}}{\frac{K}{a_{\text{Li}}}} = \frac{k'_{\text{Cs}}}{\frac{K}{a_{\text{Cs}}}} \quad (53)$$

oder

$$k'_{\text{Li}} \cdot e^{\frac{1}{a_{\text{Cs}}}} = k'_{\text{Cs}} \cdot e^{\frac{1}{a_{\text{Li}}}}. \quad (54)$$

Da nun nach unseren Versuchen bei den Anfangsmolaritäten 0.01 und 0.1 die Geschwindigkeitskoeffizienten, bei konstanter Totalionenkonzentration miteinander verglichen, in der Reihenfolge *Li, Na, K, Rb, Cs* zunehmen, müssen nach den Forderungen der Brönsted-Debyeschen Theorie, die in Gleichung (54) zum Ausdruck kommen, die Ionenradien der Alkali-Ionen in derselben Reihenfolge abnehmen.

Die Anwendung der BRÖNSTED-DEBYESCHEN Theorie⁴⁹ auf re-

⁴⁸ Hier und im folgenden bedeutet e die Basis der natürlichen Logarithmen.

⁴⁹ Das ist die BRÖNSTEDSCHE Gleichung, in die der gemäß der DEBYESCHEN Theorie berechnete Aktivitätskoeffizient eingeführt wird.

aktionskinetische Probleme führt also zu dem Ergebnis, daß man in der Reihe der Alkali-Ionen dem Li den größten, dem Cs den kleinsten Ionenradius zuschreiben muß⁵⁰, demselben Ergebnis, das DEBYE und HÜCKEL bei der Überprüfung ihrer Theorie an Hand der Experimentaldaten bei *rein thermodynamischen* Problemen, Gefrierpunktserniedrigung⁵¹, Messung der elektromotorischen Kraft galvanischer Zellen⁵², gefunden haben. Daß die „Ionenradien“ der Alkali-Ionen in der Reihe Li, Na, K, Rb, Cs *abnehmen*, sieht man als eine Folge einer in dieser Reihe *abnehmenden* Hydratation der Ionen an. HÜCKEL⁵³ gibt eine elektrische Deutung dieser Hydratation, worauf wir noch im späteren eingehen. Hier sei nur kurz folgendes bemerkt: Da die Atomvolumina der Alkalimetalle in der Reihenfolge $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ wachsen und man annehmen kann, daß dieselbe Reihenfolge auch für die Kationen dieser Metalle gilt, so müßte die Beweglichkeit in der Reihenfolge $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ wachsen; das Umgekehrte ist aber der Fall. Man sieht, wie gesagt, den Grund dieser Anomalie in der Hydratation der Ionen an. BORN⁵⁴ hat diese Anomalie mit der aus der Dipoltheorie folgenden Relaxationszeit des Wassers für die elektrische Polarisierung in Zusammenhang gebracht. Indes soll auf diese Verhältnisse im späteren eingegangen werden.

Wenn man bedenkt, daß die Aktivität des Esters als eine Funktion von der Konzentration und den individuellen Ioneneigenschaften ein Maß für den Einfluß der die Reaktanten umgebenden Ionen auf die Geschwindigkeit darstellt, so kann man mit Rücksicht darauf, daß bei den einzelnen Alkalikarbonatverseifungen bei *konstanter* Totalionenkonzentration (also in *demselben* Stadium des Reaktionsablaufes) die zu einem reaktionsfähigen Zusammenstoß führende geometrisch-dynamische Molekül- und Ionenanordnung die *gleiche* ist, mit einem mittleren Ionenradius der Alkalisalze Li X, Na X, K X, Rb X, Cs X rechnen, wobei mit X die bei *konstanter* Totalionenkonzentration *gleiche* Konfiguration der übrigen Ionen des Verseifungsgemisches schematisiert sei.

⁵⁰ Vgl. R. LORENZ, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig 1922.

⁵¹ Vgl. P. DEBYE und E. HÜCKEL, Physikal. Ztschr. 24, 1923, S. 185.

⁵² Vgl. E. HÜCKEL, ebenda 26, 1925, S. 93.

⁵³ Vgl. E. HÜCKEL, l. c. und Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 3, 1924, S. 199.

⁵⁴ Vgl. M. BORN, Ztschr. Physik 1, 1920, S. 221, und Z. Elektrochem. 26, 1920, S. 401.

Zerfällt ein Molekül der so schematisierten Alkalisalze, in demselben Zustand des Reaktionsfortschrittes betrachtet, in $\nu_1 \dots \nu_i \dots \nu_s$ Ionen der Sorten $1 \dots i \dots s$ mit den Wertigkeiten $z_1 \dots z_i \dots z_s$, dann ist statt n_K und e_K in Gleichung (47) zu setzen

$$n_K = \nu_K n' \quad \text{und} \quad e_K = z_K \varepsilon, \quad (55)$$

wobei ε das Elementarquantum bedeutet. Unter Einführung eines mittleren Ionenradius a gemäß (48) und mit Rücksicht auf (55) läßt sich (47) auf die Form bringen

$$\ln f_{\text{Ester}} = \alpha \nu n' \frac{\sum \nu_K z_K^2}{\nu} \cdot \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 a k T}, \quad (56)$$

wobei $\nu = \sum \nu_K$ gesetzt ist.

Nach (56) steigt also die Aktivität des Esters in erster Näherung proportional der Zahl der Ionen im Verseifungsgemisch n' an, solange α positiv ist, d. h. falls nach (36) der Zusatz des Esters zum Wasser dessen D. K. erniedrigt. Des weiteren steigt die Aktivität des Esters proportional einem Fertigkeitfaktor⁵⁵

$w = \frac{\sum \nu_K z_K^2}{\nu}$ an, der den Valenztypus des Elektrolyten im Verseifungsgemisch charakterisiert, und schließlich ist die Esteraktivität proportional dem Verhältnis der elektrischen Energie $\varepsilon^2/2 D_0 a$ des mittleren Ions zur thermischen Energie $k T$.

Vergleicht man also die Geschwindigkeitskoeffizienten mit Verseifungsagentien von dem gleichen Valenztypus (gleiche Zerfalls- und Ladungszahlen) bei konstanter Totalionenkonzentration miteinander, so sind in (56) alle Größen bis auf den mittleren Ionenradius konstant und geben, zu einer einzigen Konstante K zusammengezogen, die den Gleichungen (52) und (52') analogen BRÖNSTEDSCHEN Gleichungen:

$$k_{\text{Li}'} = k_B \cdot e^{\frac{K}{a_{\text{Li} X}}}, \quad (57)$$

$$k_{\text{Cs}'} = k_B \cdot e^{\frac{K}{a_{\text{Cs} X}}}. \quad (57')$$

Nach demselben wie bei den Gleichungen (52) und (52') angewandten Beweisverfahren folgt aus (57) und (57') für den mittleren Ionenradius $a_{\text{Cs} X} < a_{\text{Rb} X} < a_{\text{K} X} < a_{\text{Na} X} < a_{\text{Li} X}$, wo also jetzt der mittlere Ionenradius implizit den Einfluß der wachsenden Hydratation der Alkali-Ionen in der Reihe der Alkalisalze Cs X, Rb X, K X, Na X, Li X widerspiegelt.

⁵⁵ Vgl. folgende Tabelle:

Valenztypus	KCl	CaCl ₂	CaSO ₄	AlCl ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃
w	1	2	4	3	6

Die mittleren Ionenradien der geometrisch-kinetischen Ionenanordnungen (Cs X usw.) unseres Verseifungsgemisches zeigen bei *konstanter* Totalionenkonzentration, d. h. bei der *gleichen* Ionenkonfiguration, ein *Anwachsen* in der Reihenfolge Cs, Rb, K, Na, Li, also *dasselbe* Ergebnis der BRÖNSTED-DEBYESCHEN Theorie, wie wir es früher bei der Diskussion der individuellen Ioneneigenschaften des einzelnen Alkali-Ions gefunden haben.

Das wird verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der *gleichen* Ionenkonzentration, bei den *gleichen* individuellen Ioneneigenschaften der Ionen des Verseifungsgemisches bis auf die des hervorgehobenen Alkali-Ions die individuelle, die Geschwindigkeit beeinflussende geometrisch-kinetische Ionenanordnung eben nur eine Funktion der individuellen Ioneneigenschaften des jeweilig betrachteten Alkali-Ions sein kann. Daraus erklärt es sich, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten der Cs-Verseifung am größten, die der Li-Verseifung am kleinsten sind, da das kleine Cs-Ion *beweglicher*⁵⁶ als das große Li-Ion ist und daher die Wahrscheinlichkeit einer zur Reaktion führenden geometrisch-dynamischen Konfiguration der Reaktanten⁵⁷ bei der Cs-Verseifung größer als bei der Li-Verseifung ist. Zu dem gleichen Ergebnis führt die umgekehrte Schlußfolgerung aus (54), wenn man, von den bekannten individuellen Ioneneigenschaften der Alkali-Ionen ausgehend, gemäß (54) auf die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Alkalikarbonat-Verseifungen schließt.

Nachdem wir bei den mäßig verdünnten Verseifungsgemischen die Voraussagen der BRÖNSTED-DEBYESCHEN Theorie, daß nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit bei *konstanter* Totalionenkonzentration im Sinne *zunehmender Beweglichkeit* der Alkali-Ionen *zunehmen* muß, mit Erfolg an der Erfahrung überprüft

⁵⁶ Nach der STOKES^{SCHEN} Formel $R = 6\pi\eta r$ resultiert die annähernd richtige Beziehung:

$$u \sim \frac{1}{\eta r} \left(\approx \frac{8 \cdot 15 \cdot 10^{-9}}{r \eta} \right),$$

d. h. im gleichen Lösungsmittel *ist der Ionenradius r der Ionenbeweglichkeit u umgekehrt proportional*. Es sind: R die Reibungskraft, η die Viskosität der Flüssigkeit, r der Radius des kugelförmigen Teilchens. Vgl. A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik, 1930, S. 538.

⁵⁷ Nach PH. GROSZ, Monatsh. Chem. 53 u. 54, 1929, S. 445, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 445, ist die Wahrscheinlichkeit eines zur Reaktion führenden „Zusammenstoßes“, d. h. einer besonderen geometrisch-dynamischen Konfiguration der Reaktionsteilnehmer im allgemeinen nicht nur abhängig von deren wechselseitiger potentieller Energie, sondern auch von der Anordnung aller umgebenden Moleküle und Ionen.

haben, wenden wir uns den hoch verdünnten Verseifungsgemischen zu.

B.

Unser Versuchsmaterial bei den großen Verdünnungen in Fig. 2⁵⁸, die wieder die Geschwindigkeitskonstante als Funktion der mittleren Konzentration darstellt, zeigt, daß die mit den einzelnen Alkalikarbonaten als Verseifungsgagens gefundenen Ge-

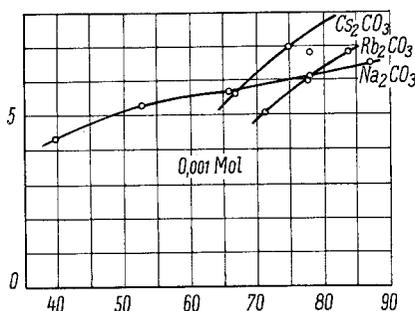


Fig. 2.

schwindigkeitskoeffizienten, bei konstanter Totalionenkonzentration miteinander verglichen, mit wachsender Verdünnung denselben Grenzwerte zustreben, d. h. keine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die individuellen Ioneneigenschaften der Alkali-Ionen mehr statthat.

In der Grenze für hohe Verdünnung wird

$$D = D_0 \quad (58)$$

und mithin degeneriert Gleichung (34) zu

$$W^0 = - \sum_{i=1}^s N_i \frac{e_i^2}{3 D_0} \alpha_0. \quad (59)$$

Aus Gleichung (36) folgt mit Rücksicht auf (58)

$$\alpha = \beta = \theta \quad (60)$$

und mithin degeneriert Gleichung (46) zu

$$\ln h_i = - \frac{e_i^2}{3 D_0 k T} \alpha_0. \quad (61)$$

Da nach Gleichung (44)

$$\ln f_i = \ln h_i + \sum_K N_K \frac{\partial \ln h_K}{\partial N_i} \quad (44)$$

⁵⁸ Vgl. A. MUSIL, Monatsh. Chem. 53 u. 54, 1929, S. 367, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138 Suppl. 1929, S. 367.

und demnach das Aktivitätspotential des Esters⁵⁹ $h = 1$, d. h. $\ln h = 0$ ist, folgt, wenn man unter der Summe in (44) nach der Molekülzahl N des Esters differenziert:

$$\ln f_{\text{Ester}}^0 = \sum_K N_K \frac{\partial \ln h_K}{\partial N}. \quad (62)$$

Nun ist mit Rücksicht auf (61)

$$\frac{\partial \ln h_K}{\partial N} = - \frac{\varepsilon^2 z_K^2}{3 D_0 k T} \cdot \frac{\partial \alpha_0}{\partial N} \quad (63)$$

mit

$$\alpha_0 = \sqrt{\frac{4 \pi \varepsilon^2}{D_0 k T}} \cdot \sqrt{\sum n_K z_K^2}. \quad (64)$$

Setzen wir $n_K z_K^2 = J_K$ und $\sum n_K z_K^2 = \sum J_K = J$ und nennen nach BJERRUM J_K die „ionale Konzentration der K -ten Ionensorte“ und J die „totale ionale Konzentration“ der Lösung, dann folgt

$$\alpha_0 = \sqrt{\frac{4 \pi \varepsilon^2}{D_0 k T}} \cdot \sqrt{J} \quad (64')$$

und

$$\frac{\partial \alpha_0}{\partial N} = \frac{\alpha_0}{2J} \cdot \frac{\partial J}{\partial N}. \quad (65)$$

Machen wir nun für das Volumen V der Lösung den linearen Ansatz

$$V = N_0 v_0 + N v + \sum N_K v_K, \quad (66)$$

wo also v_0 , v , v_K bzw. die Beiträge sind, welche 1 Molekül Wasser, 1 Molekül Ester, 1 Volumen je eines Ions der Sorte K zum Gesamtvolumen liefern, dann wird nach $\sum n_K z_K^2 = \sum J_K = J$ und nach dem Ansatz (66)

$$J = \frac{\sum N_K z_K^2}{N_0 v_0 + N v + \sum N_K v_K}. \quad (67)$$

Mit Rücksicht auf (67) geht (65) über in

$$\frac{\partial \alpha_0}{\partial N} = - \frac{v}{V} \cdot \frac{\alpha_0}{2}. \quad (68)$$

Die Beziehung (68) in (63) eingesetzt, gibt

$$\frac{\partial \ln h_K}{\partial N} = v \cdot \frac{\varepsilon^2 \alpha_0}{6 D_0 k T} \cdot \frac{1}{V} \cdot z_K^2. \quad (69)$$

Wird (69) in (62) eingesetzt, so folgt

$$\ln f_{\text{Ester}}^0 = \sum_K N_K \frac{\partial \ln h_K}{\partial N} = v \cdot \frac{\varepsilon^2 \alpha_0}{6 D_0 k T} \cdot \sum n_K z_K^2, \quad (70)$$

da $\frac{N_K}{V} = n_K$ ist. In Gleichung (70) bedeutet v das Molekülvolu-

⁵⁹ Die auf den Ester bezogenen Größen sind wieder die Buchstaben ohne Index.

men des Esters, n_K die Anzahl der Ionen K -ter Sorte in 1 cm^3 . Führen wir in (70) an Stelle der wirklichen Ionenzahlen n_K im Kubikzentimeter die Molzahlen γ_K im Liter gemäß

$$n_K = \frac{L}{1000} \gamma_K \quad (71)$$

und an Stelle des Molekylvolumens v des Esters dessen Molekularvolumen ν gemäß

$$\nu = L \cdot v \quad (72)$$

ein und führen den Wert für α_0 , Gleichung (64), in (70) ein, so folgt

$$\ln f_{\text{Ester}}^0 = \frac{\nu}{1000} \cdot \frac{\epsilon^2}{6 D_0 k T} \sqrt{\frac{4 \pi \epsilon^2 L}{D_0 k T} \cdot \frac{1}{1000}} \cdot \sqrt{\Sigma \gamma_K z_K^2} \cdot \Sigma \gamma_K z_K^2. \quad (73)$$

Das Molekularvolumen ν des Methylacetats bei 25°C berechnet sich aus der Dichte $\rho^{25^\circ} = 0.92825$ (PERKIN) zu $\nu = \frac{M}{\rho} = \frac{74.048}{0.92825}$. Setzt man dies und die Werte für die universellen Konstanten, sowie $D_0 = 78.77$ in Gl. (73) ein und rechnet gemäß $\Gamma = \Sigma \gamma_K z_K^2$ mit der „molaren Totalionenkonzentration“, so resultiert für den Aktivitätskoeffizienten des Esters bei *hohen* Verdünnungen das Grenzgesetz

$$\ln f_{\text{Ester}}^0 = 0.02171 \sqrt{\Gamma^3} \quad (74)$$

Gleichung (74) in die BRÖNSTEDSCHE Gleichung (13') eingesetzt, ergibt

$$k = k^0_B \cdot e^{0.02171 \sqrt{\Gamma^3}}. \quad (75)$$

In Gleichung (74) und (75) ist der individuelle Ionenradius verschwunden und mithin üben auch die individuellen Eigenschaften der Alkali-Ionen keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit mehr aus.

Bei hohen Verdünnungen, wo die Eigendimensionen der Ionen als verschwindend gegenüber der charakteristischen Länge anzusehen sind, steigt also die Aktivität des Esters gemäß Gleichung (74) proportional der Totalionenkonzentration $\Gamma = \Sigma \gamma_K z_K^2$ oder proportional der dritten Potenz der reziproken charakteristischen Länge α_0 an, da nach (64) $\Sigma \gamma_K z_K^2 \sim \alpha_0^2$ ist. Die Aktivität des Esters ist also jetzt lediglich eine Funktion der Ionen- und Ladungszahl, d. h. des Valenztypus des Elektrolyten. Und das wird verständlich, wenn man bedenkt, daß ein im Mittelpunkt seiner Ionenatmosphäre befindliches Ion sich auf einem um so höheren

⁶⁰ $L = 6.06 \cdot 10^{23}$ die LOSCHMIDTSCHE Zahl.

Energieniveau befindet, je geringer das Potential ist, das die Ionenatmosphäre am Ort ihres Zentralions erzeugt, d. h. je weiter sie sich um dieses ausdehnt, je größer der „Radius der Ionenatmosphäre“ wird. Und da letzterer mit der *Quadratwurzel* der wachsenden Verdünnung ansteigt und daraus, daß die chemischen Effekte, die proportional der *ersten Potenz* der Konzentration gehen, also mit wachsender Verdünnung viel schneller klein werden als die elektrischen, erklärt es sich, daß bei den hohen Verdünnungen die Wirkung der elektrischen Kräfte *am reinsten* zutage tritt, während das individuelle Verhalten der Ionen verschwindet. Bei hohen Verdünnungen ist also bloß der Typus des Salzes, charakterisiert durch Ionen- und Ladungszahl, nicht aber seine subjektive Eigenheit für sein Verhalten ausschlaggebend.

Da im Vergleichsfalle *konstanter* Totalionenkonzentration k_B^0 eine „wirkliche“ Konstante und Γ konstant ist, muß nach den Forderungen der BRÖNSTED-DEBYESCHEN Theorie gemäß (75), die Geschwindigkeitskonstante k^0 für sämtliche Alkalikarbonate *gleich* sein. Diese Forderung der Theorie wird durch unseren eingangs angeführten Experimentalbefund vollauf bestätigt.

Man darf aber deshalb k_B^0 nicht etwa als die „wahre“ Geschwindigkeitskonstante ansehen. Denn wie erinnerlich, ist k_B gemäß Gleichung (20)

$$k_B = G K_M K_R \cdot \frac{f_{\text{CO}_3''}}{f_{\text{HCO}_3'} f_{(\text{E}, \text{OH})'}} \quad (20)$$

Bei hohen Verdünnungen ist nun das K_M auch im Zuge der Reaktion *konstant*, so daß sich die „wahre“ Geschwindigkeitskonstante *Konst.* durch das Produkt

$$\text{Konst.} = G K_M K_R \quad (76)$$

darstellen läßt, wo K_R den *konstanten* „absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten“ und G die *Konstante* des „statischen Aktivitätsmassenwirkungsgesetzes“ bedeutet. Das resultierende Konglomerat der Aktivitätskoeffizienten der Ionen in Gleichung (20) ist *nur* im Vergleichsfalle *konstanter* Totalionenkonzentration *konstant* zu setzen. Auf diesem Wege resultierte, wie erinnerlich, die von uns benutzte BRÖNSTEDSCHE Relation (13')

$$k' = k_B \cdot f_{\text{Ester}} \quad (13')$$

Inwieweit also k_B^0 bei hohen Verdünnungen als „wahre“ Geschwindigkeitskonstante angesehen werden kann, hängt davon ab, inwieweit der Ausdruck (19)

$$\frac{f_{\text{CO}_2'}}{f_{\text{HCO}_3'} f_{(\text{E}, \text{OH}')}} \quad (19)$$

bei *variabler* Totalionenkonzentration, d. h. im Zuge der Reaktion, *konstant* ist. Indes seien diese Untersuchungen einer späteren Arbeit vorbehalten.

C.

Unser Versuchsmaterial bei der Anfangsmolarität 0.5 in Fig. 3⁶¹ lehrt, daß sich die im Vergleichsfalle *konstanter* Totalionenkonzentration im Kapitel A diskutierte Reihenfolge der mit

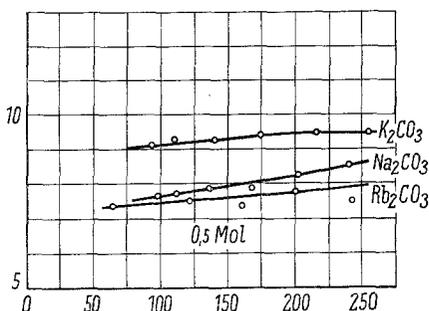


Fig. 3.

den einzelnen Alkalikarbonaten als Verseifungsmitteln gefundenen Geschwindigkeitskoeffizienten langsam umkehrt. Wir haben nunmehr einen Anstieg der „Konstanten“ in der Reihenfolge Rb, Na, K.

Dieses Versuchsergebnis scheint uns besonders geeignet, die Abweichungen von den DEBYE-HÜCKEL^{SCHEN} Grenzgesetzen zu studieren. Wie im Kapitel B ausgeführt, ist das Gebiet sehr hoher Verdünnung der eigentliche Gültigkeitsbereich der DEBYE-HÜCKEL^{SCHEN} Theorie, indem die Wirkung der interionischen elektrischen Kräfte in den Grenzgesetzen am reinsten zum Ausdruck kommt. Der Aktivitätskoeffizient des Esters hängt bei hohen Verdünnungen gemäß Gleichung (74) nur von der „totalen ionalen Konzentration“ Γ der Lösung ab. Bei höheren Konzentrationen (Kapitel A und Kapitel C) gelten die DEBYE-HÜCKEL^{SCHEN} Formeln noch in erster Annäherung, müssen aber durch Zusatzannahmen verfeinert werden, die da sind: *Berücksichtigung der endlichen Ionengröße, Einfluß der Solvation und die „Ionenassoziation“*.

⁶¹ Vgl. A. MUSIL, Monatsh. Chem. 53 u. 54, 1929, S. 367, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138 Suppl. 1929, S. 367. In Fig. 3 ist die Geschwindigkeitskonstante als Funktion der mittleren Konzentration dargestellt, nur ist $10^4 \cdot k$ fünfmal überhöht.

Auf die qualitativen Überlegungen, die die Einführung obiger drei Zusatzannahmen zur Erklärung der Abweichungen von den „Grenzgesetzen“ rechtfertigen, sei kurz eingegangen⁶².

Da sich mit steigender Konzentration, wie früher ausgeführt, die Ionenatmosphäre immer mehr zusammenzieht, ist es klar, daß bei höheren Konzentrationen die Eigendimensionen der Ionen gegen den „Radius der Ionenwolke“ nicht mehr vernachlässigt werden dürfen, und es geschieht dies durch die Einführung der *Ionenradien* a_i . Diese einzelnen „Ionenradien“ a_i stellen Mittelwerte der Annäherungsabstände dar, bis auf welche sich die übrigen Ionen dem Ion der Sorte i nähern können und werden daher einzeln auch davon abhängen, welche Ionen und in welcher Konzentration sie vorhanden sind.

Im Vergleichsfall *konstanter* Totalionenkonzentration können daher die so definierten „Ionenradien“ a_i der Alkaliionen wohl als charakteristische Repräsentanten der individuellen Ioneigenschaften der Alkaliionen angesehen werden, wie wir dies im Kapitel A getan haben. Ebenso tritt, wie ebendort gezeigt, das charakteristische Verhalten der Alkaliionen auch dann noch zutage, wenn man alle a_i durch einen „mittleren Ionenradius“ a ersetzt. Große „Ionenradien“ werden also die elektrische Kraftwirkung zwischen nächstbenachbarten Ionen beeinträchtigen, also die elektrischen Effekte verkleinern. Es ist indessen klar, daß die Berücksichtigung solcher Effekte nur ein erster Schritt in der Korrektur der Grenzgesetze darstellen kann. Dies kommt darin zum Ausdruck, als sich nach den von DEBYE angegebenen Formeln in verschiedenen Fällen Ionenradien errechneten, die, anstatt konstant und positiv zu sein, mit der Konzentration stark veränderlich sind und manchmal sogar negativ ausfallen⁶³. Diesen Abweichungen ist N. BJERRUM⁶⁴ rechnerisch nähergetreten.

Den Ausgangspunkt seiner Kritik bildet die grundlegende Gleichung der DEBYE-HÜCKELSCHEM Theorie, die da lautet⁶⁵:

⁶² Genauere Orientierung bei: E. HÜCKEL, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 3, 1924, 199; W. ORTHMANN, ebenda 6, 1927, S. 155; E. HÜCKEL, Physikal. Ztschr. 26, 1925, S. 93; H. ULLICH und E. J. BIRN, Z. ang. Chem. 41, 1928, S. 443.

⁶³ Vgl. LA MER, KING and MASON, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 1927, S. 313 u. 410; LA MER, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. 61, 1927, S. 631.

⁶⁴ Vgl. N. BJERRUM, Det kgl. danske vidensk. selskab. Math.-fys. Medd. VII, 1926, No. 9.

⁶⁵ Die Bezeichnungen sind: $\phi_i =$ das im Abstände r vom Mittelpunkt eines hervorgehobenen Ions herrschende mittlere Potential; $n_i =$ Zahl der Ionen der i -Sorte pro cm^3 ; $z_i e =$ die Ladung eines solchen Ions; $D =$ die D. K. der Lösung; $k =$ BOLTZMANNSCHE Konstante; $T =$ abs. Temperatur.

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_i}{dr} \right) = - \frac{4\pi\epsilon}{D} \sum_{i=1}^s n_i z_i \cdot e^{-\frac{z_i \epsilon \psi_i}{kT}}. \quad (77)$$

Ist nun die Energie $\epsilon \psi_i$ eines Ions klein gegenüber der mittleren Energie kT der Temperaturbewegung und das trifft um so mehr zu, je weiter man sich von dem hervorgehobenen Ion entfernt, dann kann $\frac{z_i \epsilon \psi_i}{kT} \ll 1$ gesetzt werden, d. h. dann kann die Entwicklung der Exponentialfunktion in Gleichung (77) nach dem ersten Gliede abgebrochen werden. Es resultiert dann die den Formeln von DEBYE zugrunde liegende Gleichung:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_i}{dr} \right) = \frac{4\pi\epsilon^2}{D_0 kT} \cdot \sum_{i=1}^s n_i z_i^2 \cdot \psi_i = \kappa^2 \cdot \psi_i. \quad (78)$$

N. BJERRUM weist nun darauf hin, daß das zur DEBYE-HÜCKELSCHEM Gleichung (78) führende Näherungsverfahren um so weniger gestattet ist, je kleiner ein Ion, je größer seine Ladung, je größer die Ionenkonzentration und je kleiner die D. K. des Lösungsmittels ist. In all diesen Fällen spielen die höheren Glieder in der Entwicklung der Exponentialfunktion in Gleichung (77) eine Rolle. N. BJERRUM umgeht die strenge Integration der ungekürzten Gleichung (77) durch ein anschauliches Näherungsverfahren und operiert mit einer Theorie der „Ionenassoziation“, nach der sich Paare von Ionen, deren Ladungszentren sich näher als bis auf einen bestimmten Abstand kommen können, einander besonders stark halten und daher den undissoziierten Molekülen ähnliche Eigenschaften aufweisen werden, d. h. geringere elektrische Kräfte auf die Umgebung ausüben werden als die Einzelionen. Doch darf man deshalb in solchen Ionenpaaren nicht besondere chemische Individuen sehen, da sie ja in stetigem Übergang aus freien Ionen entstehen, bzw. in solche zerfallen. Aus rechnerischen Gründen teilt N. BJERRUM die Ionenpaare in zwei Gruppen: Ionenpaare mit einem kleineren als den Minimalabstand, letzterer gegeben durch $r_{\min.} = - \frac{\epsilon^2 z_i z_K}{2 D_0 kT}$, betrachtet man als assoziiert, d. h. so, als ob sich ihre elektrischen Wirkungen auf die anderen Ionen aufheben, die übrigen als frei. Zwischen beiden Grenzfällen von Ionenpaaren bestehen natürlich Übergangsformen und dadurch unterscheidet sich die Annahme assoziierter Ionenpaare ganz wesentlich von der Annahme unvollständiger Dissoziation, die nur entweder Ionen oder Moleküle, aber keine Übergangsformen kennt. Man muß daher statt von fast 100%iger Dissoziation richtiger von fast 100%iger Ionisation sprechen.

Und von diesem Gesichtspunkte aus formuliert ULICH⁶⁸ den Unterschied zwischen Ionenassoziation und Molekülbildung dahin, als „die Bjerrumschen Ionenassoziationen“ Zusammenballungen

⁶⁶ D_0 = die D. K. des Lösungsmittels; κ = der reziproke „Radius der Ionenatmosphäre“.

⁶⁷ Für ein-einwertige Elektrolyte in Wasser von 18° wird $r_{\min.} = 3 \cdot 52 \cdot 10^{-8}$ cm.

⁶⁸ Vgl. H. ULICH und E. J. BIRR, l. c.

solvatisierter, nicht deformierter Ionen, und undissoziierte Salzmoleküle Vereinigungen unsolvatisierter, stark deformierter Ionen sind.“

N. BJERRUM rechnet mit einem „Assoziationsgrad“, d. h. dem assoziierten Bruchteil der Ionen und wendet zur Berechnung größerer Assoziationsgrade das Massenwirkungsgesetz auf das Gleichgewicht zwischen assoziierten und freien Ionen an. Die BJERRUMSCHE Berechnung der Ionenradien ergibt dann höhere Werte als die der einfachen DEBYESCHEN Theorie. Grundsätzlich bedeutet aber diese Theorie von BJERRUM eine tiefgreifende Veränderung in der Behandlung der starken Elektrolyte, indem sie einer grundsätzlichen Abkehr von der Annahme einer vollständigen Ionenspaltung gleichkommt.

Während also die BJERRUMSCHE „Ionenassoziation“ einen außerhalb des Rahmens der DEBYESCHEN Theorie fallenden Sekundäreffekt darstellt, bleiben die Berechnungen von H. MÜLLER⁶⁹ ganz auf dem Boden der DEBYESCHEN Theorie. Er führt auf graphischem Wege die strenge Integration der Gleichung (77) durch und zeigt, daß die gekürzte Gleichung (78) nur dann als Grundlage für die weiteren Berechnungen benützt werden darf, solange der Ionenradius größer bleibt als der *kritische Ionenradius*, gegeben durch $R_{\text{Min.}} = 4 \cdot 16 \cdot 10^{-4} \frac{z_i^2}{DT} \text{ cm}^{70}$. Unterschreitet der Ionenradius aber diesen kritischen unteren Grenzwert $R_{\text{Min.}}$, dann ist die DEBYE-HÜCKELSCHE Näherung (78) unbrauchbar. Schließlich berechnen GROMWALL, LA MER und SANDVED⁷¹ das Potential ψ aus der ungekürzten Gleichung (77) und gelangen so, ganz auf dem Boden der DEBYE-HÜCKELSCHE Theorie stehend, zu Resultaten, die zusätzliche Annahmen, wie die BJERRUMSCHE „Assoziationshypothese“, überflüssig machen. Ihre Formeln ergeben selbst in Fällen von kleinen Ionenradien, wo die DEBYESCHE Annäherung (78) versagt, eine sehr gute Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Auf diese Verhältnisse soll in einer folgenden Arbeit über die Berechnung von Ionenradien der Alkaliionen aus unseren Geschwindigkeitskoeffizienten zurückgegriffen werden.

⁶⁹ Vgl. H. MÜLLER, Physikal. Ztschr. 28, 1927, S. 324.

⁷⁰ z_i = Ionenwertigkeit; D = die D. K. des Lösungsmittels. Für einwertige Elektrolyte in Wasser von 18° wird $R_{\text{Min.}} = 1 \cdot 76 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

⁷¹ Vgl. T. H. GROMWALL, V. LA MER und K. SANDVED, Physikal. Ztschr. 29, 1928, S. 358.

Die dritte Korrektur der Grenzesetze besteht endlich in der Berücksichtigung der D. K. des Lösungsmittels durch die Anwesenheit der Ionen. Und dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß mit zunehmender Konzentration die Entfernung der einzelnen Ionen abnimmt, die elektrische Kraftwirkung zwischen den Ionen also nur mehr durch wenige Moleküle des Lösungsmittels übertragen wird, und es daher nicht mehr angeht, mit der makroskopisch zu messenden D. K. des Lösungsmittels zu rechnen. Die Erniedrigung der D. K. der Lösung durch die Ionen, die E. HÜCKEL⁷² als Ausgangspunkt seiner Rechnung benützt, ist vom atomistischen Standpunkte aus gleichbedeutend mit einer Berücksichtigung der Deformierbarkeit der Ionen.

In den bisherigen Überlegungen der Theorie wurden die Ionen als starre, elektrisch geladene Kugeln angesehen, zwischen denen COULOMBSCHÉ Kräfte wirksam sind. Ionen sind aber keine starren Gebilde, sondern die Bahnen, welche die Elektronen in dem Ion beschreiben, werden unter dem Einfluß äußerer elektrischer Kräfte Deformationen erfahren, das Ion wird im elektrischen Felde „polarisiert“ werden. Dieses bedingt, daß bei hohen Konzentrationen, wo die entgegengesetzt geladenen Ionen einander sehr nahe kommen, infolge ihrer Polarisierbarkeit zu den rein COULOMBSCHEN Kräften Zusatzkräfte auftreten werden, die in einem Medium mit hoher D. K., wie es das Wasser ist, eine *Abstoßung* bewirken, da die einfachen Ionen schwächer polarisierbar sind als das umgebende Wasser. Das Wasser ist deshalb gut polarisierbar, weil seine Moleküle elektrische Dipole tragen, d. h. die elektrischen Schwerpunkte von positiven und negativen Ladungen des Moleküls nicht zusammenfallen. Die Polarisation des Wassers wird also nicht nur durch eine Deformation der Ladungsanordnung im Molekül erzeugt, sondern hauptsächlich durch eine Einstellung dieser schon ohne äußeres Feld vorhandenen Dipole in Richtung des Feldes. Die einfachen Ionen hingegen besitzen keine Dipole, sind also nur auf Grund ihrer Deformierbarkeit und deshalb schwächer als das Wasser polarisierbar. Infolgedessen werden bei der Annäherung zweier Ionen im Wasser zu den rein COULOMBSCHEN Kräften *abstoßende* Kräfte hinzukommen, die, wenn die Konzentration genügend groß ist, sogar die Wirkung der COULOMBSCHEN Kräfte überwiegen und dann ein Anwachsen des Aktivitätskoeffizienten über 1 bedingen können. Man bemerkt, daß diese Kräfte im selben Sinne wirken müssen wie eine „Bindung“ zwischen den Ionen und dem Wasser, d. h. man hat hier eine elektrische Deutung der „Hydratation“ der Ionen. Aber auch abgesehen von dieser Deformation der Elektronenhüllen der Ionen sind noch andere zusätzliche Wirkungen zu berücksichtigen, die die Beeinflussung des Lösungsmittels durch die Anwesenheit der Ionen betreffen. Bei den bisherigen Überlegungen wurde angenommen, daß das zwischen den Ionen vorhandene Wasser in seinen dielektrischen Eigenschaften nicht verändert wird, sondern bis in unmittelbare Nähe der Ionen

⁷² Vgl. hier und für das Folgende: E. HÜCKEL, Physikal. Ztschr. 26, 1925, S. 93.

lediglich durch seine D.K. charakterisiert ist. Da aber in unmittelbarer Nähe der Ionen hohe Feldstärken herrschen, werden die Dipole aller Wassermoleküle vollständig gerichtet werden, so daß die Überlagerung eines äußeren (von anderen Ionen herrührenden) Feldes nicht eine der Feldstärke proportionale Polarisation des Wassers hervorruft, welche durch die makroskopische D.K. des Wassers charakterisiert werden könnte, sondern eine viel geringere. Außer dieser „elektrischen Sättigung“ des Wassers in der Nähe der Ionen muß man noch starke Inhomogenitäten des Feldes in unmittelbarer Nähe der Ionen berücksichtigen. Letztere bewirken, daß die Dipole eine Anziehungskraft durch die Ionen erfahren, die so eine Hülle von gerichteten Wasserdipolen um sich versammeln. Da es nicht möglich erscheint, diese verschiedenen Effekte im einzelnen in der Theorie zu berücksichtigen, versucht HÜCKEL eine summarische Betrachtungsweise, indem er all diese Einflüsse in einem phänomenologischen Ansatz zusammenfaßt, der lediglich zum Ausdruck bringt, daß die D. K. der Lösung mit zunehmender Elektrolytkonzentration *abnimmt* und daß die Stärke dieser Abnahme für die verschiedenen Ionen *individuell* ist. Die Herabsetzung der D.K. durch die Anwesenheit der Ionen bedingt, daß man bei genügend hohen Konzentrationen elektrische Arbeit leisten muß, um ein Ion aus einer weniger konzentrierten Lösung in eine konzentriertere überzuführen, während bei kleineren Konzentrationen wegen der gegenseitigen Kräfte zwischen den Ionen das Umgekehrte der Fall ist. Die Größe dieser Erniedrigung der D.K. wird zunächst als willkürliche Konstante eingeführt und später aus dem Experiment erschlossen. Diese Erniedrigung der D.K. der Lösung durch die Ionen, die HÜCKEL als Ausgangspunkt seiner Rechnung benutzt, ist in der Größenordnung, wie er es fordert, experimentell gefunden worden.

Begnügen wir uns mit einer schematischen Darstellung, so resultiert für hohe Konzentrationen in Anlehnung an die HÜCKELSCHE Rechnung für das elektrische Zusatzglied zum thermodynamischen Potential der schematische Ausdruck

$$W = W^0 + W^x . \quad (79)$$

Der Ausdruck für W^0 , also Gleichung (59), stellt den Arbeitsanteil dar, welcher gegen das Potential der das Ion umgebenden „Ionenatmosphäre“ geleistet wird und würde gelten, wenn die D.K. *konzentrationsunabhängig* wäre.

W^x ist der Anteil, welcher von der Ladungsarbeit der Ionen gegen ihr eigenes Potential herrührt. Gemäß Gleichung (79) resultiert dann für den Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten des Esters

$$\ln f_E = \ln f_E^0 + \ln f_E^x \quad (80)$$

Der Ausdruck für $\ln f_E^0$ berechnet sich nach Gleichung (70), für den anderen Anteil gilt nach der HÜCKELSCHEM Rechnung

$$\ln f_E = - \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 k T} \cdot v \cdot \beta \sum \frac{J_i}{a_i} \cdot \frac{1}{1 + \kappa_0 a_i}. \quad (81)$$

In (81) bedeutet v das Molekülvolumen des Esters; β gibt die Änderung der D. K. der Lösung an, u. zw. ist $\beta = \sum \beta_i n_i$ mit $\beta_i = \frac{\alpha_i}{D_0}$. J_i ist die „ionale Konzentration der i -ten Ionensorte. Mithin folgt für (80) der Ausdruck

$$\ln f_E = v \cdot \frac{\varepsilon^2 \kappa_0}{6 D_0 k T} \sum J_i - \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 k T} \cdot v \cdot \beta \sum \frac{J_i}{a_i} \cdot \frac{1}{1 + \kappa_0 a_i}. \quad (80')$$

Die Abnahme der D. K. mit zunehmender Konzentration liefert also nach (80') ein negatives Glied für den Aktivitätskoeffizienten des Esters. Das Anwachsen dieses Gliedes erfolgt proportional der Konzentration und macht sich erst bei höheren Konzentrationen bestimmend geltend und deshalb konnte man den zweiten Term in (80') bei *kleinen* Konzentrationen gegen den ersten vernachlässigen. Mit zunehmender Konzentration wird aber der Einfluß des zweiten Terms in (80') immer größer und überwiegt schließlich den Einfluß des ersten Terms, so daß man für *hohe* Konzentrationen schreiben kann:

$$\ln f_E = - \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 k T} \cdot v \cdot \beta \sum \frac{J_i}{a_i} \cdot \frac{1}{1 + \kappa_0 a_i}. \quad (81')$$

Wollen wir die in Fig. 3 illustrierten Versuchsdaten ihrer theoretischen Deutung zuführen, wo langsam eine Umkehrung der in Fig. 1 aufgezeigten Reihenfolge der Verseifungskonstanten statthat, so lehrt Fig. 3 in schöner Weise den Übergang des Gültigkeitsbereiches der DEBYESCHEN Formeln von niederen zu höheren Konzentrationen. Für die in ihren individuellen Ioneneigenschaften ähnlicheren Karbonate des Na und K gilt für die Verseifungskonstanten noch die alte Reihenfolge, wie sie bei der niedrigeren Konzentration der Fig. 1 aufgezeigt wurde und ihre theoretische Deutung erfolgte gemäß Gleichung (47), die auch bei Fig. 3, die das Versuchsmaterial bei höheren Konzentrationen darstellt, noch annähernd Anwendung finden kann. Für den Vergleich der in ihren individuellen Ioneneigenschaften verschiedenere Karbonate des Na und Rb kann man die Verhältnisse nicht mehr durch die Gleichung (47) beschreiben, sondern muß die für die höheren Konzentrationen errechnete Gleichung (81') anwenden. Ein Beweisverfahren, vollständig analog dem im Kapitel A angewandten, gibt die theoretische Deutung für die Umkehrung in der Reihen-

folge der Geschwindigkeitskonstanten bei den höheren Konzentrationen. Die ionale Konzentration J_i ist bei Anwendung der BRÖNSTEDSCHEN Gleichung (13') *konstant* zu halten und mit Rücksicht darauf, daß beim Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten bei *konstanter* Totalionenkonzentration bis auf die individuellen Ionenradien a_i alle Größen in Gleichung (81') konstant bleiben, resultiert nach dem im Kapitel A ausführlich beschriebenen Beweisverfahren in schematischer Anschreibung die BRÖNSTEDSCHE Gleichung für die Na- und Rb-Verseifung bei den höheren Konzentrationen in der Form

$$\begin{aligned} k_{\text{Na}} &= k_B \cdot e^{-\frac{K}{A_{\text{Na}}}}, \\ k_{\text{Rb}} &= k_B \cdot e^{-\frac{K}{A_{\text{Rb}}}}. \end{aligned} \quad (82)$$

In den Gleichungen (82) bedeutet die Konstante K das Konstantenkonglomerat $\frac{\varepsilon^2}{2D_0 kT} \cdot v \cdot \beta \sum J_i$ in der Gleichung (81') während die Konstante A_i für den Ausdruck $a_i + \kappa_0 a_i^2$ steht. Da die BRÖNSTEDSCHE Konstante k_B in Gleichung (82) *wirklich konstant* ist, folgt aus (82)

$$k_B = \frac{k_{\text{Na}}}{e^{-\frac{K}{A_{\text{Na}}}}} = \frac{k_{\text{Rb}}}{e^{-\frac{K}{A_{\text{Rb}}}}} \quad (83)$$

oder

$$k_{\text{Na}} \cdot e^{\frac{1}{A_{\text{Na}}}} = k_{\text{Rb}} \cdot e^{\frac{1}{A_{\text{Rb}}}}. \quad (84)$$

Da nun der Ionenradius des Na größer als der des Rb-Ions ist und damit auch das mathematische Konglomerat der Ionenradien, nämlich $A_i = a_i + \kappa_0 a_i^2$ für das Natriumion größer sein muß als für das Rubidiumion, so folgt aus Gleichung (84) die Relation

$$k_{\text{Na}} > k_{\text{Rb}}, \quad (85)$$

d. h. die bei den höheren Konzentrationen statthabende Umkehrung in der Reihenfolge der Geschwindigkeitskonstanten ist damit als eine Forderung der *kinetischen* BRÖNSTEDSCHEN Gleichung und der DEBYESCHEN Theorie dargestellt. Der Grund für diese Umkehrung ist in dem Vorzeichenwechsel des Aktivitätskoeffizienten des Esters zu suchen, der eintritt, wenn man von den niederen Konzentrationen zu den höheren übergeht.

Das Charakteristische für die Diskussion unserer Reihenfolge der Geschwindigkeitskonstanten und deren Umkehrung bei

höheren Konzentrationen ist folgendes: Für den Ester ist bei *kleinen* Konzentrationen der \ln des Aktivitätskoeffizienten, $\ln f$, *positiv*, also der Aktivitätskoeffizient f größer als 1 (47), entsprechend dem Umstand, daß man elektrische Arbeit leisten muß, um ein Estermolekül aus unendlich verdünnter Lösung in die Lösung überzuführen. Für höhere Konzentrationen wird der \ln des Ester-Aktivitätskoeffizienten, nämlich $\ln f$ gemäß (81') *negativ*, d. h. der Aktivitätskoeffizient *kleiner* als 1, entsprechend dem Umstand, daß man jetzt elektrische Arbeit gewinnt, wenn man ein Estermolekül aus unendlich verdünnter Lösung in die Lösung überführt. Und dieser Vorzeichenwechsel des Ester-Aktivitätskoeffizienten, der beim Übergang von niederen zu höheren Konzentrationen eintritt, ist also der Grund für die bei höheren Konzentrationen *einsetzende Umkehrung* in der Reihenfolge der Geschwindigkeitskonstanten.

Damit erscheinen unsere Versuchsdaten für alle Konzentrationen (siehe Fig. 1, 2 und 3) ihrer theoretischen Deutung gemäß der BRÖNSTEDSCHEN Gleichung und der DEBYESCHEN Theorie zugeführt.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit werden die bei der alkalischen Esterverseifung gefundenen Abweichungen vom klassischen Grundgesetz der chemischen Kinetik einer theoretischen Deutung auf Grund der *kinetischen* BRÖNSTEDSCHEN Gleichung und der DEBYESCHEN Theorie zugeführt. Als zweckmäßigstes Studienobjekt erwies sich die Verseifung des Methylazetats mit sämtlichen Alkalkarbonaten in der Grenze für große Verdünnungen bis zu hohen Konzentrationen, da bei dieser Reaktion auf Grund einer präzisen Analysen- und Rechenmethode der Reaktionsverlauf bei *eindeutigem* Reaktionsmechanismus bis über drei Zehnerpotenzen der variablen Konzentration mit *demselben* Zeitgesetz beherrscht werden kann.

Die reaktionskinetische Anomalie äußert sich in der *Pseudokonstanz* der klassischen Geschwindigkeitskonstanten, u. zw. erwies sich diese Pseudokonstanz einerseits als eine Funktion der *individuellen Ioneneigenschaften* der als Verseifungsgagens angewandten Alkalkarbonate, andererseits als eine Funktion der *Konzentration* oder des *Mediums*.

Dieser Pseudokonstanz wird unter Heranziehung der experimentell weitgehend verifizierten BRÖNSTEDSCHEN Gleichung Rech-

nung getragen und ein *allgemein gültiges* Zeitgesetz aufgestellt. Die Grundgleichung, die sämtliche reaktionskinetischen Anomalien unserer Reaktion involviert, hat die Form

$$k' = K' \cdot F = G K_M K_R \cdot \frac{f_E \cdot f_{\text{CO}_3''}}{f_{\text{HCO}_3'} \cdot f_{(E, \text{OH}')}}.$$

Die *klassische* Pseudokonstante k' läßt sich also als das Produkt der „*wahren*“ Geschwindigkeitskonstanten der Soda-verseifung

$$K' = G K_M K_R$$

und des „*kinetischen Aktivitätsfaktors*“ F darstellen, wenn wir unter letzterem das mathematische Konglomerat der Aktivitätskoeffizienten f von Ester, Karbonat, Bikarbonat und kritischem Komplex verstehen wollen.

Wichtig für die *allgemein gültigen* Zusammenhänge zwischen BRÖNSTEDSCHER Gleichung und DEBYESCHER Theorie ist die von A. SKRABAL bei der Neuableitung und Interpretation der BRÖNSTEDSCHEN Gleichung propagierte Zerlegung der Geschwindigkeitskonstanten des *allgemein gültigen* Zeitgesetzes K in eine *rein kinetische* Größe K_M , in deren Dimensionen die Zeit eingeht und die nach J. N. BRÖNSTED als „*kinetischer Mediumkoeffizient*“ bezeichnet wird. Der zweite *zeitlose, thermodynamische* Anteil K_R wird nach O. DIMROTH als „*absoluter Geschwindigkeitskoeffizient*“ bezeichnet. (G ist als Gleichgewichtskonstante thermodynamisch.)

Diese Zerlegung ist um so wichtiger, als sie den Anwendungsbereich der BRÖNSTEDSCHEN Gleichung und der DEBYESCHEN Theorie auf kinetische Probleme klar umreißt. Als wichtigstes Ergebnis unserer allgemein gültigen Untersuchung über Zusammenhänge zwischen BRÖNSTEDSCHER Gleichung und DEBYESCHER Theorie können wir feststellen, daß ein *konstanter, bzw. intervallweise konstanter* „*kinetischer Mediumkoeffizient*“ die *notwendige Voraussetzung für die Anwendung der Brönstedtschen Gleichung und der Debyeschen Theorie auf die chemische Dynamik* ist.

Zwecks theoretischer Deutung der Pseudokonstanz unserer Geschwindigkeitskonstanten als einer Funktion der *individuellen Ioneneigenschaften* der als Verseifungsmittel angewandten Alkalikarbonate ist es notwendig, unsere Experimentaldaten bei *konstanter Totalionenkonzentration* miteinander zu vergleichen. In diesem Vergleichsfalle degeneriert obige Grundgleichung zu der Form

$$k' = k_B \cdot f_E,$$

wo die „Brönstedtsche Konstante“ k_B eine „wirkliche“ Konstante darstellt. Zur theoretischen Deutung unserer individuellen Ioneneffekte wurden in obige Gleichung die gemäß der DEBYESCHEN Theorie für verdünnte und konzentriertere wässrige Lösungen errechenbaren „wahren“ Aktivitätskoeffizienten des Esters, nämlich f_E , eingesetzt und so gelang uns eine restlose Deutung der Pseudokonstanz unserer Geschwindigkeitskonstanten als einer Funktion der individuellen Ioneneigenschaften, die sich folgendermaßen darstellt:

Bei hohen Verdünnungen findet keine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die elektrischen Felder der Alkali-Ionen statt. In größeren Konzentrationen üben die *individuellen Ioneneigenschaften* einen individuellen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, u. zw. nimmt in *mittleren* Konzentrationsgebieten die Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne *zunehmender Beweglichkeit (abnehmender Ionengröße)* zu, während bei hohen Konzentrationen eine *Umkehrung der Reihenfolge* statthat.

Wir können also bei unserer Reaktion als einer zwischen Ionen und neutralen Molekülen verlaufenden wirklich die Wirkung einer einzelnen Ionenart beobachten, während die meisten anderen Beobachtungen direkt eigentlich nur über die Eigenschaften von Ionengemischen etwas aussagen.

Durch unsere Untersuchungen erfahren aber auch eine Reihe anderer individueller Ionenerscheinungen, wie z. B. die in der Reaktionskinetik auftretende *Holmbergsche „Kationenkatalyse“* und weiters die in der Kolloidchemie und bei biologischen Problemen häufig wiederkehrende *Hofmeistersche „Ionenreihe“* dieselbe Deutung, was um so bemerkenswerter ist, als wir *reaktionskinetische* Versuchsdaten diskutierten und somit eine *Verifizierung der Brönstedtschen kinetischen Gleichung in Verbindung mit der Debyeschen Theorie herausgearbeitet haben.*

Die Grundlagen vorliegender Arbeit beruhen im wesentlichen auf der Neuableitung und Interpretation der BRÖNSTEDSCHEN Gleichung, wie sie A. SKRABAL in einer Reihe früher zitiertter Arbeiten gegeben hat. Namentlich seine prinzipiellen Untersuchungen *über die Aktivität in der chemischen Dynamik*, die eine scharfe Präzisierung und Erweiterung der grundlegenden Auffassungen ermöglichen, wiesen den Weg, *allgemein gültige Zu-*

sammenhänge zwischen BRÖNSTEDSCHER Gleichung und DEBYESCHER Theorie aufzufinden.

Es ist daher mehr als ein Akt formalen Dankes, wenn ich vorliegende Arbeit mit einem Hinweis auf die fundamentalen Untersuchungen über die *theoretische* Begründung der BRÖNSTEDSCHEN Gleichung schließe, wie sie von meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. SKRABAL seinerzeit herausgearbeitet wurden.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Graz ausgeführt, wobei mir Herr Prof. Dr. A. SKRABAL durch wertvolle Ratschläge stets hilfreich zur Seite stand. Dafür sei ihm auch an dieser Stelle mein bester Dank ausgesprochen.