

Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit als Temperaturfunktion

Von

ANTON SKRABAL

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1933)

In einer ungefähr gleichzeitig erscheinenden Arbeit über die Hydrolyse der Äther war es wünschenswert, die Geschwindigkeitskonstante mit Hilfe ihrer Temperaturfunktion auf Gebiete zu *extrapolieren*, wo die Reaktion selbst unmeßbar langsam bzw. unmeßbar rasch verläuft. Dieser Weg ist häufig der einzig gangbare, um über unmeßbare Reaktionsgeschwindigkeiten Auskunft zu erhalten.

Die *Extrapolation* ist ohneweiters *statthaft*, wenn die vorliegenden Funktionen *exakte* sind. So messen wir die Reaktionsgeschwindigkeit über einen *kleinen* Bereich der variablen Konzentration und Zeit und nehmen an, daß der gefundene Geschwindigkeitskoeffizient über das ganze *unendliche* Zeitgebiet seine Gültigkeit bewahrt. Die Formeln, die den Geschwindigkeitskoeffizienten als Funktion der Temperatur darstellen, sind aber *empirische*, denn sie werden unter *Vernachlässigung* einer unbekanntten, thermodynamisch unbestimmten Funktion $\varphi(T)$ und unter Anwendung einer *empirischen* Funktion der Reaktionswärme errechnet¹. Eine Extrapolation über das ganze unendliche Gebiet der absoluten Temperatur T ist alsdann absolut unstatthaft. Die Extrapolation über ein *endliches, nicht zu weites Gebiet* ist hingegen *zulässig*, wenn die *Konstanten der Funktion* erstens wirklich *genügend genau konstant* und zweitens vor allem *gangfrei* sind.

In der Folge wird mit nachstehenden empirischen Funktionen operiert werden, die nach den Forschern benannt sein sollen, die sie vorgeschlagen oder mit ihnen gerechnet haben:

¹ Vgl. A. SKRABAL, Monatsh. Chem. 37, 1916, S. 495, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 125, 1916, S. 495. Auf diese Arbeit sei ein für allemal Bezug genommen.

$$\text{S. ARRHENIUS} \dots \ln k = -\frac{A}{T} + J \quad (1)$$

$$\text{A.V.HARCOURT und W.ESSON} \ln k = B \ln T + J \quad (2)$$

$$\text{M. BERTHELOT} \dots \ln k = CT + J \quad (3)$$

$$\text{J. H. VAN 'T HOFF} \dots \ln k = -\frac{A}{T} + CT + J \quad (4)$$

$$\text{D. M. KOOLJ} \dots \ln k = -\frac{A}{T} + B \ln T + J \quad (5)$$

$$\text{M. BODENSTEIN} \dots \ln k = -\frac{A}{T} + B \ln T + CT + J. \quad (6)$$

Weil die entsprechenden Formeln auf ihre Tragfähigkeit erst zu prüfen sind, also immer *mehr* Paare der Variablen k und T vorliegen müssen als zur Berechnung der Konstanten notwendig sind, so werden die Konstanten in der Regel nach der Methode der kleinsten Quadrate von GAUSS oder dem Verfahren mit eingeführten Näherungswerten ermittelt. Diese allgemein üblichen Rechenmethoden weisen mehrere Nachteile auf. Einmal wird die Gleichheit der Gewichte angenommen, während in der Tat das Gewicht einer Konstanten, die sich aus zwei voneinander weit abliegender Koeffizienten k ergibt, ein viel größeres ist als das einer Konstanten, die aus benachbarten Werten von k folgt². Dann treten bei der *Berechnung* der Konstanten schädliche Differenzen auf, die selbst durch Benützung vielstelliger Logarithmen nicht umgangen werden können und ungekürztes *numerisches* Ausmultiplizieren und Ausdividieren erforderlich machen. Die Rechenarbeit ist also immer eine gewaltige. Und schließlich fehlt es an einem Maßstab, inwieweit eine *Extrapolation* zulässig ist.

Im folgenden soll ein *Rechenverfahren* dargelegt werden, das gegenüber den üblichen eine Reihe von Vorteilen aufweist:

1. Die *Rechenarbeit* soll ein *Minimum* und mit Hilfe der Logarithmentafel durchführbar sein.

2. Es sollen die Funktionen mit *gerade so viel Konstanten* benutzt werden, als zur Berechnung der Geschwindigkeitskoeffi-

² Über die Berechnung und Mittelung der *Geschwindigkeitskoeffizienten* siehe: A. SKRABAL, Monatsh. Chem. 35, 1914, S. 1193, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 123, 1914, S. 1193; A. L. TH. MOESVELD, Z. physikal. Chem. 103, 1923, S. 481; C. WAGNER, Z. physikal. Chem. 115, 1925, S. 130; G. SCHMID, Z. physikal. Chem. 119, 1926, S. 8; H. VON EULER und A. ÖLANDER, Z. anorg. Chem. 152, 1926, S. 115; R. C. SMITH, Phil. Mag. [7], 1, 1926, S. 496; E. A. GUGGENHEIM, Phil. Mag. [7], 2, 1926, S. 538; A. L. TH. MOESVELD und W. A. T. DE MEESTER, Z. physikal. Chem. 138, 1928, S. 226.

zienten *notwendig und zureichend* sind. Es wird also unter den Formeln systematisch eine Auslese getroffen werden.

3. Bei der *Berechnung der Konstanten* sollen *schädliche Differenzen umgangen* werden. Die in den *Grundformeln* (1) bis (6) aufscheinenden Differenzen sind natürlich *nicht* zu umgehen. Sie wirken sich in der Weise aus, daß für den Logarithmus von *k* *dreiziffrige* Mantissen erhalten werden, wenn mit *fünzfiffrigen* Mantissen gerechnet wird.

4. Es sollen die *Gewichte berücksichtigt* werden, u. zw. in der Weise, daß die äußersten Koeffizienten *k* — die „Spitzenkoeffizienten“ — öfters in die Rechnung eingehen als die in der Mitte der Meßreihe liegenden.

5. Die derart errechneten Konstanten sollen auf ihre *Unveränderlichkeit und Gangfreiheit* und damit auf ihre Tauglichkeit für die Interpolation und Extrapolation geprüft werden.

6. Es soll die *Größe der Fehler mit fortschreitender Extrapolation* geprüft werden können.

An Stelle der *natürlichen* Logarithmen wollen wir in die Grundformeln (1) bis (6) die *dekadischen* einführen. Kennzeichnen wir die Konstanten dieser *neuen* Formeln durch den Index Null, so gelten die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} A &= 2 \cdot 303 A_0 \\ B &= B_0 \\ C &= 2 \cdot 303 C_0 \\ J &= 2 \cdot 303 J_0. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Für die absolute Temperatur *T* soll gesetzt werden:

$$T = 273 + \vartheta, \quad (8)$$

wo ϑ die Celsiusstemperatur bedeutet.

Die Rechnung möge an den Koeffizienten der *Hydrolyse des Äthyläthers* gezeigt werden. Die Messungen ergaben folgende Werte:

ϑ	65	75	85	95
$10^6 k$	0·0435	0·200	0·776	2·63

Zunächst prüfen wir die *zweikonstantigen* Formeln (1) bis (3), indem wir die Konstanten bzw. A_0 , B , C_0 für die aufeinanderfolgenden *Temperaturintervalle* ausrechnen:

	65—75	75—85	85—95	<i>W</i>	<i>M</i>
A_0 (1)	7793·1	7335·8	6983·8	1·116	7370·9
B (2)	52·17	47·89	44·55	1·171	48·203
C_0 (3)	0·06625	0·05888	0·05301	1·250	0·05938

Unter M steht das *arithmetische Mittel* aus den berechneten Werten, unter der „*Ausweichung*“ W das Verhältnis zwischen dem größten und dem kleinsten der Werte. *Alle drei Konstanten* zeigen mit steigender Temperatur einen *fallenden* Gang. Am besten stimmt das A_0 , dann folgt das B und schließlich das C_0 mit der größten Ausweichung. Zwischen der Konstanten C der BERTHELOTSCHEM Gleichung und dem „Temperaturquotienten“ Q_{10} besteht eine einfache Beziehung. Da letzterer mit der Temperatur in der Regel fällt, muß es auch das C . Zwischen den Konstanten A und J der ARRHENIUSSCHEM Gleichung sollen nach neueren Untersuchungen Zusammenhänge bestehen³.

Nach dieser Probe sind die Formeln (1) bis (3) für die Darstellung des Koeffizienten k als Temperaturfunktion *ungenügend*. Nichtsdestoweniger wollen wir unser Rechenverfahren zu *Studienzwecken* auch auf die zweikonstantigen Formeln anwenden.

Wir nehmen zunächst die ARRHENIUSSCHE Gleichung (1) her. Wenn n -Messungen gemacht worden sind, so haben wir die n -Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \log k_1 &= -\frac{A_0}{T_1} + J_0 \\ \log k_2 &= -\frac{A_0}{T_2} + J_0 \\ \dots\dots\dots \\ \log k_n &= -\frac{A_0}{T_n} + J_0 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

und erhalten aus ihnen durch Differenzbildung die $(n-1)$ Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \log \frac{k_2}{k_1} &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) A_0 \\ \log \frac{k_3}{k_2} &= \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} \right) A_0 \\ \dots\dots\dots \\ \log \frac{k_n}{k_{n-1}} &= \left(\frac{1}{T_{n-1}} - \frac{1}{T_n} \right) A_0. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Zur Berechnung der Konstanten könnten wir so vorgehen, daß wir nach (10) für A_0 $(n-1)$ Werte berechnen, mit dem *Mittel* der letzteren in die Gleichungen (9) eingehen und die derart berechneten n -Werte für J_0 wieder mitteln. Die Spitzenwerte k_1

³ Vgl. J. K. SYRKIN, Z. anorg. Chem. 199, 1931, S. 28; W. A. HOLZSCHMIDT, Z. anorg. Chem. 200, 1931, S. 82; M. J. POLISSAR, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 1932, S. 3105; V. K. LA MER, Journ. Amer. Chem. Soc. 55, 1933, S. 1739. In diesen Arbeiten auch die übrige Literatur.

und k_n würden alsdann je *zweimal*, die übrigen je *dreimal* in die Rechnung eingehen. Für die Zwecke der *Extrapolation* sind jedoch gerade die Spitzenwerte bestimmend. Wir tragen diesem Umstande dadurch Rechnung, daß wir die Systeme (9) und (10) addieren. Wir erhalten derart die Gleichungen:

$$\Sigma \log k = -A_0 \sum \frac{1}{T} + nJ_0 \quad (11)$$

$$\log \frac{k_n}{k_1} = \frac{T_n - T_1}{T_1 T_n} A_0. \quad (12)$$

Aus der letzteren Gleichung folgt das A_0 und aus diesem nach (11) der Wert von J_0 . Die Spitzenwerte sind derart je *zweimal*, die übrigen nur *einmal* in die Rechnung eingegangen.

Auf dieselbe Weise folgt aus der Gleichung von HARCOURT und ESSON:

$$\Sigma \log k = B \Sigma \log T + nJ_0 \quad (13)$$

$$\log \frac{k_n}{k_1} = B \log \frac{T_n}{T_1}, \quad (14)$$

und aus der Gleichung von BERTHELLOT:

$$\Sigma \log k = C_0 \Sigma T + nJ_0 \quad (15)$$

$$\log \frac{k_n}{k_1} = (T_n - T_1) C_0. \quad (16)$$

Alle unsere Formeln (11) bis (16) sind frei von schädlichen Differenzen. Um die nach ihnen berechneten Konstanten auf ihre Leistungsfähigkeit zu prüfen, tun wir *dreierlei*.

Zunächst prüfen wir auf *Konstanz* und *Gang*, indem wir die *eine* der Konstanten in die *Grundgleichung* einsetzen und die *andere* für die Wertepaare k und T berechnen. In der Tabelle stehen an erster Stelle die nach (11) bis (16) *berechneten* Konstanten:

Formel	berechn.	$\vartheta = 65$	$\vartheta = 75$	$\vartheta = 85$	$\vartheta = 95$	
(1)	A_0	7385·8	7475·8	7466·3	7470·0	7483·6
	J_0	14·756	14·511	14·524	14·521	14·490
(2)	B	48·239	48·127	48·151	48·150	48·132
	$-J_0$	129·079	129·36	129·30	129·31	129·35
(3)	C_0	0·059383	0·058545	0·058765	0·058770	0·058612
	$-J_0$	27·1497	27·432	27·363	27·369	27·433

Die Tabelle zeigt die *Unzulänglichkeit der zweikonstantigen Formeln*. Einmal fallen die berechneten Werte alle *außerhalb*

der unter ϑ befindlichen. Letztere zeigen ferner *keine* Konstanz und einen deutlichen *Gang*, indem sie bei etwa $\vartheta = 75$ ein Maximum oder Minimum aufweisen.

Demgemäß fallen auch die *weiteren Prüfungen* aus. In *zweiter* Linie prüfen wir unsere Konstanten auf *Interpolation*, indem wir die für die benutzten ϑ *berechneten* Werte von k mit den *beobachteten* vergleichen. In der folgenden Zusammenstellung sind die beobachteten und nach (1), (2) und (3) berechneten $10^6 k$ miteinander verglichen.

ϑ	beob.	(1)	(2)	(3)
65	0·0435	0·0802	0·0822	0·0836
75	0·200	0·340	0·334	0·328
85	0·776	1·33	1·31	1·28
95	2·63	4·85	4·96	5·05

Die berechneten Werte sind durchwegs *wesentlich größer* als die beobachteten.

Die *dritte* Prüfung ist die auf *Extrapolation*. Sie fußt auf folgenden Überlegungen. Im *allgemeinen* werden sich immer *mehrere Funktionen* der Form $F(k, T) = 0$ aufstellen lassen, die die beobachteten Beziehungen zwischen k und T zum Ausdruck bringen. Aber selbst wenn wir bei *einer* Funktion bleiben, so werden *verschiedene* Konstanten dieser Funktion den Bedingungen genügen, was namentlich aus dem später zu bringenden Zahlenmaterial deutlich hervorgehen wird. Wenn wir nun *zwei oder mehrere* Funktionen gefunden haben, die bei der Interpolation *übereinstimmende* Werte ergeben, und wir extrapolieren, so können wir zusehen, *wie weit* wir bei übereinstimmenden Rechenergebnissen in der Extrapolation gehen können. Wir erhalten derart für unsere Funktionen die *zulässigen Extrapolationsbereiche*.

Im vorliegenden Falle der zweikonstantigen Funktionen, die, wie gezeigt wurde, *unzulänglich* sind, ist der Wert einer solchen Prüfung auf Extrapolationsfähigkeit ein *illusorischer*. Wir wollen aber zur Illustration die Prüfung dennoch vornehmen.

In der folgenden Tabelle wurde, von 75° ausgehend, nach beiden Seiten um zweimal 50° extrapoliert:

ϑ	- 25	+ 25	+ 125	+ 175
k (1)	$9 \cdot 42 \cdot 10^{-16}$	$9 \cdot 38 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 58 \cdot 10^{-4}$	0·0186
k (2)	$2 \cdot 67 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 89 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 17 \cdot 10^{-4}$	0·0653
k (3)	$3 \cdot 78 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 52 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 05 \cdot 10^{-4}$	0·284
W	401	3·75	1·93	15·3

Die Übereinstimmung geht bei 25° und 125° noch an, bei — 25° und + 175° ist sie nicht mehr vorhanden. Die Werte nach Formel (2) liegen in der Mitte, die Geschwindigkeitswerte nach der Formel von BERTHELOT sind am größten, die nach der Formel von ARRHENIUS am kleinsten. Das Verhältnis der beiden letzteren Werte zueinander ist unter der Ausweichung W angegeben. Würden unsere Konstanten die beiden ersten Prüfungen bestanden haben, so wäre die Entfernung des W von 1 ein *Maß für den Extrapolationsfehler*. Weil das *nicht* der Fall war, kann der Fehler noch *wesentlich größer* sein. Immerhin zeigen die Ausweichungen, daß der Extrapolationsfehler mit der Entfernung von der Temperatur 75° wächst, u. zw. nach der Seite tieferer Temperaturen rascher als nach der Seite höherer. Das muß so sein, wenn die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit mit *steigender* Temperatur *geringer* wird, und das ist die Regel.

Weil die zweikonstantigen Formeln sich als unzulänglich erwiesen haben, gehen wir zu den *dreikonstantigen* über. Von den zweikonstantigen Formeln hat die ARRHENIUSSCHE die geringste Ausweichung gezeigt. Wir werden daher von den dreikonstantigen Formeln jene bevorzugen, die das ARRHENIUSSCHE Glied A/T aufweisen. Das tun die Formeln (4) und (5) von VAN 'T HOFF bzw. KOORJ.

Wir nehmen zuerst die Formel (4) her. Während wir bei der Berechnung nach den zweikonstantigen Formeln bei *beliebigen* Temperaturen messen durften, muß bei Anwendung unseres Rechenverfahrens auf die dreikonstantigen Formeln die *Temperaturreihe bestimmten Bedingungen genügen*.

In Ansehung der VAN 'T HOFFSCHEN Formel wählen wir die Meßtemperaturen derart, daß sie eine *arithmetische Reihe* bilden. Wir stellen also die Messungen bei den Temperaturen an:

$$\left. \begin{array}{l} T_1 = T \\ T_2 = T + \Delta \\ T_3 = T + 2 \Delta \\ \dots\dots\dots \\ T_n = T + (n-1)\Delta, \end{array} \right\} \quad (17)$$

welche Reihe zutrifft, wenn die Meßtemperaturen z. B. um 10° auseinanderliegen.

Unseren n -Messungen entsprechen die n -Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \log k_1 &= -\frac{A_0}{T_1} + C_0 T_1 + J_0 \\ \log k_2 &= -\frac{A_0}{T_2} + C_0 T_2 + J_0 \\ \log k_3 &= -\frac{A_0}{T_3} + C_0 T_3 + J_0 \\ \dots\dots\dots \\ \log k_n &= -\frac{A_0}{T_n} + C_0 T_n + J_0. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Hieraus erhalten wir durch Differenzbildung die $(n-1)$ Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \log \frac{k_2}{k_1} &= \frac{\Delta A_0}{T_1 T_2} + \Delta C_0 \\ \log \frac{k_3}{k_2} &= \frac{\Delta A_0}{T_2 T_3} + \Delta C_0 \\ \dots\dots\dots \\ \log \frac{k_n}{k_{n-1}} &= \frac{\Delta A_0}{T_{n-1} T_n} + \Delta C_0 \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

und hieraus abermals durch Differenzbildung die $(n-2)$ Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \log \frac{k_2^2}{k_1 k_3} &= \frac{2 \Delta^2 A_0}{T_1 T_2 T_3} \\ \log \frac{k_3^2}{k_2 k_4} &= \frac{2 \Delta^2 A_0}{T_2 T_3 T_4} \\ \dots\dots\dots \\ \log \frac{k_{n-1}^2}{k_{n-2} k_n} &= \frac{2 \Delta^2 A_0}{T_{n-2} T_{n-1} T_n}. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Wie vorhin, *addieren* wir die Gleichungen der drei Gruppen und erhalten:

$$\Sigma \log k = -A_0 \Sigma \frac{1}{T} + C_0 \Sigma T + n J_0 \quad (21)$$

$$\log \frac{k_n}{k_1} = \Delta A_0 \left(\frac{1}{T_1 T_2} + \frac{1}{T_2 T_3} + \dots + \frac{1}{T_{n-1} T_n} \right) + (n-1) \Delta C_0 \quad (22)$$

$$\log \frac{k_2 k_{n-1}}{k_1 k_n} = 2 \Delta^2 A_0 \left(\frac{1}{T_1 T_2 T_3} + \frac{1}{T_2 T_3 T_4} + \dots + \frac{1}{T_{n-2} T_{n-1} T_n} \right). \quad (23)$$

Nach diesen Gleichungen, die *frei von schädlichen Differenzen* sind, berechnen wir die Konstanten der VAN 'T HOFFSCHEN Gleichung. Wie ersichtlich, gehen die Spitzenkonstanten k_1 und k_n dreimal, die benachbarten k_2 und k_{n-1} zweimal, alle übrigen einmal in die Rechnung.

Die nach (21) bis (23) *berechneten* Konstanten, ihre Prüfung auf *Konstanz und Gang* nach der Grundgleichung und die Probe auf *Interpolation* finden sich in der Zusammenstellung:

ϑ	A_0	$-C_0$	J_0	$10^6 k_{ber.}$	$10^6 k_{beob.}$
—	14535·0	0·057476	55·069	—	—
65	14535·2	0·057475	55·069	0·0436	0·0435
75	14534·5	0·057474	55·070	0·200	0·200
85	14535·5	0·057480	55·068	0·778	0·776
95	14535·5	0·057476	55·068	2·64	2·63

Wie ersichtlich, ist das Ergebnis der Prüfung ein ganz ausgezeichnetes. Die Messungen lassen sich somit nach der VAN 'T HOFFSCHEN Gleichung mit den in der ersten Horizontalreihe der Übersicht stehenden Konstantenwerten vorzüglich beschreiben.

Nunmehr berechnen wir die Konstanten nach der Formel (5) von KOORJ. Zu diesem Zwecke wählen wir die Meßtemperaturen derart, daß sie sich nach der *geometrischen* Reihe:

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= T \\ T_2 &= QT \\ T_3 &= Q^2 T \\ \dots\dots\dots \\ T_n &= Q^{n-1} T \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

ordnen. Wir können dies in der Weise machen, daß wir die *Messungen* bei den Temperaturen (24) ausführen. Wir können aber auch mit Hilfe der tragfähigen Formel (5), deren Konstanten wir eben ermittelt haben, die den Temperaturen (24) zugehörigen Koeffizienten berechnen. Wir erhalten derart die Wertepaare:

ϑ	65	75	85·29	95·89
$10^6 k$	0·0435	0·200	0·8098	2·916

Wie ersichtlich, läuft die Berechnung im wesentlichen auf eine *Interpolation* hinaus und ist daher zulässig.

In Ausübung unseres Rechenverfahrens erhalten wir die drei Gruppen von Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \log k_1 &= -\frac{A_0}{T_1} + B \log T + J_0 \\ \log k_2 &= -\frac{A_0}{T_2} + B \log QT + J_0 \\ \log k_3 &= -\frac{A_0}{T_3} + B \log Q^2 T + J_0 \\ \dots\dots\dots \\ \log k_n &= -\frac{A_0}{T_n} + B \log Q^{n-1} T + J_0 \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

$$\left. \begin{aligned} \log \frac{k_2}{k_1} &= \frac{Q-1}{QT} A_0 + B \log Q \\ \log \frac{k_3}{k_2} &= \frac{Q-1}{Q^2 T} A_0 + B \log Q \\ \dots\dots\dots \\ \log \frac{k_n}{k_{n-1}} &= \frac{Q-1}{Q^{n-1} T} A_0 + B \log Q \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

$$\left. \begin{aligned} \log \frac{k_2^2}{k_1 k_3} &= \frac{(Q-1)^2}{Q^2 T} A_0 \\ \log \frac{k_3^2}{k_2 k_4} &= \frac{(Q-1)^2}{Q^3 T} A_0 \\ \dots\dots\dots \\ \log \frac{k_{n-1}^2}{k_{n-2} k_n} &= \frac{(Q-1)^2}{Q^{n-1} T} A_0 \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

und durch Addition:

$$\Sigma \log k = -A_0 \sum \frac{1}{T} + B \Sigma \log T + n J_0 \quad (28)$$

$$\log \frac{k_n}{k_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \left(1 + \frac{1}{Q} + \frac{1}{Q^2} + \frac{1}{Q^3} + \dots + \frac{1}{Q^{n-2}} \right) A_0 + (n-1) B \log Q \quad (29)$$

$$\log \frac{k_2 k_{n-1}}{k_1 k_n} = \frac{(T_2 - T_1)^2}{T_1 T_2^2} \left(1 + \frac{1}{Q} + \frac{1}{Q^2} + \frac{1}{Q^3} + \dots + \frac{1}{Q^{n-3}} \right) A_0. \quad (30)$$

Nach den Formeln (28) bis (30) berechnen wir die Konstanten der KOORN^{SCHEN} Gleichung. Die Formeln sind wieder frei von schädlichen Differenzen. Zur Berechnung von J_0 nach (28) verwenden wir zweckmäßig die *ursprünglichen* k und T , welche letztere um 10^0 auseinanderliegen.

Die Prüfung der derart berechneten Konstanten auf Konstanz und Gangfreiheit einerseits, Interpolation andererseits geht aus der Übersicht hervor:

§	A_0	$-B$	J_0	$10^6 k$ ber.	$10^6 k$ beob.
—	22042·0	95·702	299·874	—	—
65	22041·5	95·700	299·876	0·0439	0·0435
75	22042·0	95·702	299·874	0·200	0·200
85	22043·0	95·585	299·871	0·776	0·776
95	22040·5	95·700	299·877	2·63	2·63

Die Übereinstimmung ist wieder eine sehr befriedigende.

Beide Formeln (4) und (5) und ihre Konstanten prüfen wir nunmehr auf ihre *Extrapolationsfähigkeit*:

§	-25	+25	+125	+175
k (4)	1·60 · 10^{-18}	1·46 · 10^{-11}	4·71 · 10^{-5}	7·50 · 10^{-4}
k (5)	0·693 · 10^{-18}	1·32 · 10^{-11}	4·79 · 10^{-5}	8·69 · 10^{-4}
W	2·309	1·106	0·983	0·774

Die Ausweichung W ist das Verhältnis $k(4) : k(5)$. Die um 1 verminderte Ausweichung ist ein *Maß für den Extrapolationsfehler*. So sagt unsere Tabelle, daß wir uns bei der Extrapolation auf $+25^\circ$ auf einen Fehler von etwa 10%, bei der Extrapolation auf $+125^\circ$ auf einen solchen von etwa 2% gefaßt machen müssen. Derartige Fehler können wir sehr wohl in Kauf nehmen. Bei der Extrapolation auf -25° (d. h. bei der Extrapolation um 100° nach unten) können wir nur mehr mit einer größenordnungsmäßigen Übereinstimmung rechnen.

Würden wir noch eine *dritte* dreikonstantige Formel heranziehen, so würden die Ausweichungen anders ausfallen können. Wenn aber diese dritte Formel die beiden ersten Proben *gleich* gut besteht wie unsere beiden herangezogenen Formeln, so werden die Ausweichungen *nicht* wesentlich verschieden ausfallen, so daß unsere Ausweichungen ein wirkliches, wenn auch nur ungefähres Maß für die Extrapolationsfähigkeit bilden.

Wir haben dann noch die Frage zu beantworten, *welche* von den beiden Formeln (4) und (5) für Extrapolationszwecke *geeigneter* ist. In Ansehung des kleinen Wertes von J_0 in (4) und des großen in (5) werden wir uns für *die Formel von VAN 'T HOFF entscheiden*, weil sich nach ihr der $\log k$ als eine *größere* Differenz berechnet als nach der Formel (5).

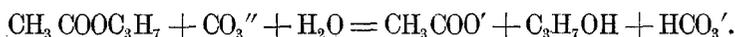
Wenn wir in der Extrapolation *noch weiter* gehen wollten, so müßten wir *vierkonstantige* Formeln benutzen. In Ansehung der letzteren reichen aber unsere Messungen nicht aus. Sie müßten entweder *zahlreicher* und *genauer* sein oder sich über ein *weiteres* Geschwindigkeit-Temperatur-Gebiet erstrecken.

Eine *vierkonstantige* Formel ist die Formel (6). Die Operation mit letzterer sei nur *angedeutet*. Die Temperaturen müssen entweder nach der arithmetischen oder der geometrischen Reihe geordnet sein. Die Anwendung unseres Verfahrens führt wieder zu *drei Gruppen* von Gleichungen. Aus der *ersten* und *letzten* Gleichung der *dritten* Gruppe berechnen wir *zwei* der Konstanten. Die *beiden anderen* folgen aus den *Summen* der Gleichungen der *ersten* bzw. *zweiten* Gruppe.

Je nachdem, ob wir von der arithmetischen oder geometrischen Temperaturreihe ausgehen, erhalten wir für *dieselbe* Formel (6) *zwei* Gruppen der Konstanten A_0, B, C_0, J_0 . Die Konstanten der beiden Gruppen brauchen durchaus *nicht* gleich zu sein, sie können sogar dem Vorzeichen nach verschieden sein. Wir haben dann *zwei* Gleichungen der Form (6), die nur durch die *Konstanten* unterschieden sind. Wenn die *beiden* Gleichungen mit wesentlich *unterschiedlichen* Konstanten die Proben auf Konstanz und Interpolation bestehen, kann man sie zur Probe auf Extrapolation heranziehen. Im anderen Falle müßte man nach einer *weiteren vier-*

konstantigen Formel suchen, die im allgemeinen nicht schwer zu finden sein wird, um die Prüfung auf Extrapolationsfähigkeit durchführen zu können, welche Prüfung mindestens *zwei* durch die Form oder durch die Konstantenwerte unterschiedliche Gleichungen verlangt.

Um die *Überlegenheit unseres Verfahrens* zu zeigen, wollen wir es auf ein Zahlenmaterial anwenden, das auch nach dem *üblichen* Verfahren verarbeitet worden ist. Wir wählen die Verseifung des Essigsäureesters des *n*-Propylalkohols mit Soda nach der Reaktionsgleichung:



Für diese Reaktion fand A. MUSIL ⁴:

ϑ	0	10	20	30
10% <i>k</i>	0·01786	0·08237	0·3214	1·117

Die letzte Ziffer in *k* hat Korrekturbedeutung. Als tiefste Temperatur wurde im Experimente 0·2 gewählt. Um unser Rechenverfahren anwenden zu können, habe ich mit Hilfe des Q_{10} zwischen 0·2 und 10° auf 0° extrapoliert.

Aus diesem Zahlenmaterial berechnet MUSIL für die Formel (4) nach VAN 'T HOFF nach der *Methode der kleinsten Quadrate* die Konstanten:

$$A_0 = 906\cdot58 \quad C_0 = 0\cdot048811 \quad J_0 = -14\cdot724.$$

Diese Konstanten wurden durch *mühevoll*e numerische Rechnung gewonnen. Ihre Prüfung auf Konstanz und Interpolation geht aus der Übersicht hervor:

ϑ	A_0	C_0	$-J_0$	10% ber.	10% beob.
—	906·58	0·048811	14·724	—	—
0	914·28	0·048707	14·752	0·0191	0·0179
10	898·28	0·048918	14·694	0·0769	0·0824
20	899·80	0·048891	14·701	0·304	0·321
30	914·44	0·048727	14·750	1·18	1·12
W	1·0180	1·0043	1·0040	—	—

Unter der Ausweichung *W* steht das Verhältnis zwischen dem größten und dem kleinsten Wert der Konstanten. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Koeffizienten geht an.

Die Konstanten, die sich nach *unserem Verfahren* berechnen,

⁴ A. MUSIL, Monatsh. f. Chem. 52, 1929, S. 192, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (Ib) 138, 1929, S. 360. Die von MUSIL angeführten Formeln für die Konstanten folgen durch Ausgleichung der Funktion $T \ln k$.

und die Probe auf Konstanz und Interpolation zeigt die Zusammenstellung:

ϑ	A_0	$-C_0$	J_0	10% ber.	10% beob.
—	7322·3	0·028647	29·894	—	—
0	7322·3	0·028645	29·894	0·0179	0·0179
10	7321·7	0·028636	29·897	0·0819	0·0824
20	7323·3	0·028659	29·890	0·324	0·321
30	7322·3	0·028647	29·894	1·12	1·12
W	1·0003	1·0008	1·0002	—	—

Die Rechenarbeit ist hier eine *verschwindende*. Die Abweichungen sind *viel geringer* als bei MUSIL, die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten k eine *sehr viel bessere*. Namentlich sind die Spitzenkoeffizienten identisch, was natürlich in der Natur unseres Rechenverfahrens seine Begründung hat.

Besonders fällt aber auf, daß die *Konstanten* sowohl *der Größe* als auch dem *Vorzeichen* nach *ganz verschieden* sind von den Konstanten, die MUSIL berechnet hat. Man kann daher für *ein und dieselbe Funktion*, je nach dem Rechenverfahren, *ganz verschiedene* Konstanten erhalten, und die *verschiedenen* Ausdrücke können dennoch brauchbar sein. Es rührt dies davon her, daß die mehrkonstantigen Funktionen außerordentlich schmiegsam sind⁵. Dieses Anpassungsvermögen wächst mit der Zahl der Konstanten.

Mit Hilfe unserer berechneten VAN 'T HOFFSCHEN Funktion wurden für die Berechnung der KOOLJSCHEM Formel (5) folgende Werte durch Interpolation erhalten:

ϑ	0	10	20·37	31·12
$10^3 k$	0·01786	0·08237	0·3393	1·274

Die berechneten KOOLJSCHEM Konstanten und ihre Prüfung zeigt die Tabelle:

⁵ Die Formeln (1) bis (6), die Unterfälle der allgemeinen Formel:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B \ln T + CT + DT^2 + \dots + J$$

sind, lassen sich auf *dieselbe Gleichung* zurückführen, wenn die absolute Temperatur T der Messreihe nur *wenig* variiert, was im Experiment fast immer der Fall ist. Zerlegen wir die Temperatur nach $T = \pi + t$ in einen *konstanten* Anteil π und in einen *variablen* t , wo wir für π zweckmäßig die *tiefste* absolute Temperatur der Meßreihe setzen, so lassen sich *alle* Formeln durch Reihenentwicklung auf die Form

$$\ln k = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots$$

bringen, wenn $t : \pi = x$ *kleiner* als 1 ist.

ϑ	A_0	$-B$	J_0	$10^3 k$ ber.	$10^3 k$ beob.
—	9586·7	37·087	120·718	—	—
0	9586·5	37·086	120·719	0·0178	0·0179
10	9586·5	37·087	120·719	0·0822	0·0824
20	9587·2	37·088	120·716	0·323	0·321
30	9587·0	37·088	120·716	1·12	1·12
W	1·0001	1·0001	1·0000	—	—

Die KOOLJSCHE Funktion ist somit zur Beschreibung des funktionellen Zusammenhanges zwischen k und T ebenso geeignet wie die VAN 'T HOFFSCHE.

Wir können somit zur Prüfung der beiden Funktionen auf Extrapolation schreiten. Wir wollen von den Temperaturen 0 und 30 um je zweimal 30° nach beiden Seiten extrapolieren:

ϑ	— 60	— 30	+ 60	+ 90
k (4)	$2 \cdot 60 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 31 \cdot 10^{-8}$	0·0232	0·211
k (5)	$2 \cdot 27 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 21 \cdot 10^{-8}$	0·0239	0·235
W	1·15	1·02	0·971	0·898
k (4) M	$2 \cdot 61 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 55 \cdot 10^{-7}$	0·0641	3·15

Aus der Ausweichung W geht hervor, daß der Extrapolationsfehler bei — 30° und + 60° etwa 2%, bei + 90° 10% und bei — 60° etwa 15% beträgt. Was die Fehlerberechnung anlangt, so gilt dasselbe wie für die Titrierfehlerberechnung nach dem Verfahren von N. BJERRUM⁶: Je kleiner der Fehler ist, um so genauer läßt er sich angeben. Das genügt, weil wir ja bloß an den Extrapolationen mit kleinen Fehlern interessiert sind.

Des Vergleiches halber sind unter k (4) M die mit Hilfe der MUSILSCHEN Konstanten erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten angegeben. Sie weichen von den unseren wesentlich ab. Für die Interpolation sind die MUSILSCHEN Konstanten natürlich ohneweiters verwendbar.

Bei der theoretischen Interpretation kinetischer Meßergebnisse wird der Funktion (1) von S. ARRHENIUS eine besondere Bedeutung zugelegt, indem diese auf die Form gebracht wird:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + J, \quad (31)$$

wo $E = AR$ von der Dimension einer Energie und R die Gaskonstante ist. Im kalorischen Maße ist $R = 1\cdot985$ (cal).

Die Konstante J in (31) wird als *adiabatische Konstante* (G. BREDIG) oder als *Entropiefaktor* (F. E. C. SCHEFFER), die Ener-

⁶ N. BJERRUM, „Die Theorie der alkalimetrischen Titrierungen“ in Sammlung chemischer Vorträge 21, 1914.

gie E als *innere Energie* (J. RICE), *kritische Energie* (R. MARCELIN), *kritisches Energieinkrement* (W. C. Mc C. LEWIS) oder als *Aktivierungswärme* bezeichnet. Letztere Bezeichnungsweise ist am üblichsten.

Aus zwei Gleichungen der Form (31) berechnet sich die Aktivierungswärme nach:

$$E = \frac{R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (32)$$

als eine *Konstante*, wenn die ARRHENIUSSCHE Funktion (1) im Experimente realisiert ist. Ist letzteres *nicht* der Fall, so ist E mit der Temperatur *variabel*. Das nach (32) berechnete E kann dann sinngemäß als die zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 ermittelte „*integrale Aktivierungswärme*“ bezeichnet werden. Beispielsweise folgen für die *Ätherhydrolyse* folgende integralen Aktivierungswärmen:

‡	65 — 75	75 — 85	85 — 95
$10^{-2} E$	356	335	319

Die für einen „Temperaturpunkt“ geltende Aktivierungswärme soll als „*differentiale Aktivierungswärme*“ bezeichnet werden. Sie folgt nach (32) für ein *unendlich kleines Temperaturintervall* zu:

$$E = R T^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad (33)$$

und kann nach dieser Gleichung berechnet werden, wenn $\ln k$ als Temperaturfunktion bekannt ist. Folgt das $\ln k$ der VAN 'T HOFFSCHEN Funktion (4), so ist nach (33):

$$E = R (A + C T^2), \quad (34)$$

folgt das $\ln k$ der KOOLJSCHEEN Gleichung, so ist:

$$E = R (A + B T). \quad (35)$$

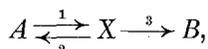
Da die Ätherhydrolyse, wie gezeigt wurde, *beiden* Funktionen gehorcht, so berechnen sich nach (34) und (35) *übereinstimmend* die *differentiellen Aktivierungswärmen* und *adiabatischen Konstanten* zu:

‡	65	75	85	95
$10^{-2} E$	364	346	327	308
J	37.4	34.7	32.0	29.4

Manche Forscher sind der Auffassung, daß *Einzelreaktionen* stets der ARRHENIUSCHEN Funktion folgen, also durch ein *konstantes* E gekennzeichnet sind. Ist das E variabel, „so ist das ein fast sicheres Zeichen, daß die Reaktion zusammengesetzt ist aus zwei oder

mehreren nebeneinander verlaufenden, verschieden durch die Temperatur beeinflussten Reaktionen⁷. Nach dieser Auffassung soll die ARRHENIUSsche Gleichung (1) bzw. (31) für „Urreaktionen“, wenigstens über ein nicht zu weites Temperaturintervall, *strenge Gültigkeit besitzen*, und ein inkonstantes E wird auf *Simultanreaktionen* zurückgeführt.

Der *einfachste Fall* einer über ein instabiles Zwischenprodukt verlaufenden Bruttoreaktion $A \rightarrow B$ (Geschwindigkeitskonstante k) entspricht dem Schema:



wo die Zahlen über den Reaktionspfeilen den Index des Koeffizienten der betreffenden Urreaktion bedeuten.

Für die Konstante k der Bruttoreaktion $A \rightarrow B$ folgt alsdann⁸:

$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3}$$

beziehungsweise:

$$\ln k = \ln k_1 + \ln k_3 - \ln(k_2 + k_3).$$

Wenn k_2 und k_3 sehr verschieden *sind* oder infolge ungleicher Temperaturabhängigkeit mit Veränderung der Temperatur sehr verschieden *werden*, so nimmt $\ln k$ in der Tat die Form der ARRHENIUSschen Gleichung (7) an, *wenn auch die Koeffizienten der Urreaktionen von dieser Form sind*. Für die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit ist daher das Verhalten der Urreaktionen von besonderer Bedeutung.

Zusammenfassung.

Es wurde ein Verfahren zur raschen und genauen Berechnung der Konstanten der gebräuchlichen Geschwindigkeit-Temperatur-Funktionen aufgezeigt. An der Hand zweier oder mehrerer Funktionen, deren Konstanten auf Unveränderlichkeit, Gangfreiheit und Interpolationseignung geprüft werden müssen, läßt sich zeigen, wie weit man mit Hilfe dieser Funktionen *extrapolieren* kann und wie groß der *Extrapolationsfehler* ist.

⁷ C. N. HINSHELWOOD, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme (Leipzig 1928), S. 36.

⁸ Vgl. A. SKRABAL, Monatsh. f. Chem. 51, 1929, S. 93, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 1045.