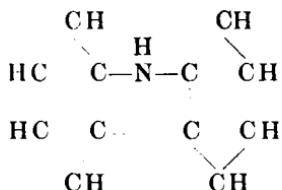


und *o*-Amidophenylmercaptan dargestellt hat¹⁾, und sich nunmehr zuverlässig ergiebt, dass auch das Carbazol den Orthoverbindungen angehört, im Sinne nachstehender Formel:



Ob nicht das Thiodiphenylamin seinen Schwefel gegen andere Elemente oder geeignete Radicale auszutauschen vermag, soll noch untersucht werden.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

57. F. Urech: Bemerkungen zur Formulirung des Einflusses der Reactionsproducte auf die Reactionsgeschwindigkeits-constante.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Bis jetzt ist der Einfluss von einem Reactionssystem zum Voraus zugesetzten nicht chemisch eingreifenden Substanzen auf die Geschwindigkeitsconstante genauer bestimmt und formulirt worden, z. B. von Salz- und vermehrtem Säurezusatz bei der Inversion von Biosen (Spohr). Dass nun ebensogut wie zugesetzte Substanzen auch die im Verlaufe der Reaction entstehenden Producte in manchen Fällen influiren können, ist einleuchtend, hier muss dann aber der beschleunigende Einfluss ein successive zunehmender, entsprechend der successiven Zunahme der Producte sein. Ein Beispiel hierfür bietet die Bromirungsgeschwindigkeit der Fettsäuren²⁾, deren serielle numerischen Versuchswerte sich nicht der hier zunächst angezeigten Normalgeschwindigkeitsformel

$$k = \log \text{nat.} \left(\frac{u_v}{v_{0u}} \right)^{\frac{1}{t}}$$

fügen, der Einwirkungscoefficient wächst im Verlaufe der ganzen Reaction. Combinirt man hingegen diese Formel mit dem Ausdrucke

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3255.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 531.

der je entstandenen Bromwasserstoffsäurequantität, so lässt sich bei einigen Säuren nahezu für die totale Reactionsdauer, bei anderen wenigstens für grössere Abschnitte ein constanter Zeitcoefficient erhalten. So gaben die hier unter M (= in Reaction getretene Procente Brommoleküle) stehenden, bis jetzt noch nicht publicirten Werthe einer Versuchsserie mit reiner Isobutylameisensäure mittelst der Gleichung

$$k = \log \left(\frac{u_0 v}{v_0 u} (\bar{u})^t \cdot \frac{1}{t} \right)$$

folgende nahe übereinstimmende Werthe für $\log k$. (Es bezeichnet \bar{u} die zur Zeit t vorhandene Bromwasserstoffsäure.)

t'	72	145	160	175	210	255	265	375
M	9.16	35.12	39.91	53.56	60.46	80.21	82.34	91.00
$\log k$	2.625	2.654	2.616	2.655	2.605	2.655	2.658	2.640

Eine tiefere Ueberlegung führt gleich darauf, dass der Functionsausdruck $(\bar{u})^x$ ein summatorischer Ausdruck sein muss, der auch den Einfluss der gleichzeitig in äquivalenter Menge mit Bromwasserstoff entstehenden bromirten Fettsäure in sich einschliesst, also aus

$$(\bar{u})^q \cdot (\bar{v})^p = (\bar{u})^{p+q} = (\bar{u})^x$$

entstanden ist. Weiter liegt kein zwingender Grund vor, nicht annehmen zu dürfen, dass auch die Ingredientien ihrer Abnahme entsprechend influiren, so dass der Functionsausdruck dann $\left(\frac{(\bar{u})^x}{u^m v^r} \right)$ lautet.

Hierach lässt sich dann der in diesen Berichten XIX, 1705 aufgestellte gemeinsame Ausdruck für chemische Reactionsgeschwindigkeit in folgender Weise erweitern, um ihm eine grössere Anwendbarkeit zu geben:

$$k = \log \left[\frac{u_0}{v} \left(\frac{u' + \sum_{o=1}^{\infty} \Delta u'}{u'_0 + \sum_{o=1}^{\infty} \Delta u'} \right)^{\frac{1}{t}} \cdot \frac{(\bar{u})^x}{u^m \left(u' + \sum_{o=1}^{\infty} \Delta u' \right)^r} \right]$$

Die Entwicklung des Algorithmus, mittelst welchem sich durch Einführung von sechs einer Serie entnommenen Versuchswerthe in drei aufgestellte Gleichungen die Werthe x, m und r berechnen, will ich hier weglassen.

Für wässrige Reactionssysteme hat man den Einfluss von Salzsäure und anderen Zusätzen auf die Geschwindigkeitsconstante als in Proportionalität mit dem elektrolytischen Leitvermögen der Concentration dieser Zusätze gefunden, und obschon hier bei der Bromirung wasserfreie Mischungen von Substanzen vorliegen, die für sich kein elektrolytisches Leitvermögen zeigen, so ist ein solches doch für ihre Mischung möglicherweise vorhanden, wodurch die Functionsformel speciell die Functionsexponenten eine rationelle Bedeutung erlangen,

statt blos empirischer Werth zu bleiben. Die Bedeutung des Exponenten x kann aber auch noch von anderer Natur sein, es sind Anhaltspunkte vorhanden¹⁾, eine mit zunehmender Menge Bromwasserstoff stattfindende Zunahme des Contactes zwischen Brom und Fettsäure, annehmen zu dürfen, eines Contactes, der nach einer Potenz der Bromwasserstoffmenge auf die Geschwindigkeitsconstante influirt. [Bei dieser Gelegenheit will ich anführen, dass bei der Bromirung von Estern²⁾, wobei nur unerheblich Bromwasserstoff frei wird, da dessen Bestandtheile sich auf die Componenten des zu bromirenden Esters vertheilen, unter Alkohol und organischer Bromsäurebildung, die Geschwindigkeitscurven sich auch dem Habitus derjenigen für die Normalformeln nähern, und nicht die abweichende Form für die beschleunigte Reaction bei Bromirung der Fettsäuren zeigen.]

In stark verdünnten wässrigen Lösungen erreicht der Einfluss der entstehenden Producte auf die Reactionsgeschwindigkeitsconstante einen gegenüber dem durch die einfache Normalformel bestimmten Geschwindigkeitsverläufe sehr geringen Werth, es genügt deshalb schon letztere Formel:

$$\log \left(\frac{u_v}{v_u} \right)^{\frac{1}{t}} = k$$

den Versuchswerten³⁾. Es wird aber auch eine Compensation stattfinden zwischen der Zunahme der zunehmenden Producte und der gleichzeitigen Abnahme des Einflusses der abnehmenden Ingredientien. Wenn bei concentrirten Reactionssystemen oder selbst bei vollständiger Abwesenheit von Lösungswasser die einfache Normalformel Anwendung hat, so ist dies ebenfalls durch Compensationen bedingt, ein Beispiel hierfür bietet die Esterificationsgeschwindigkeit, deren Versuchswerte bekanntlich zuerst die Normalgeschwindigkeitsformel für bimolekulare Reactionen in einfachster Gestalt ergeben hat.

¹⁾ Hell, Diese Berichte XII, 735.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1687.

³⁾ Reicher, Liebig's Annal. Bd. 228, p. 257.

Tübingen, im Januar 1887.