

nicht Gummistopfen zu benutzen, wenigstens für das Rohr *C*, das sich in einem Gummistopfen nicht gut verschieben lässt. In den angegebenen Maassen von etwa 16 mm ist es leicht, ganz tadellose Körke zu erhalten, die dann freilich mit der Sorgfalt und Genauigkeit gebohrt und cylindrisch ausgefeilt werden müssen, zu welcher die durch Kautschukstopfen verwöhnte jüngere Generation sich heutzutage nur ungern herbeilässt. Ist der Apparat einmal tadellos hergestellt, und namentlich *C* mit seinem Körke so eingesetzt, dass er ohne Spannung in seinem Schliff hinabgleitet, so dient die Vorrichtung beliebig lange Zeit ohne sich abzunutzen, besonders, weil Körke und Hähne so angebracht sind, dass sie mit dem Destillat und seinen Dämpfen so gut wie nicht in Berührung kommen.

Tübingen, den 4. Juni 1887.

393. F. Urech: Ueber Formulirungsversuche des Temperatur-einflusses auf die Geschwindigkeitskonstante (specifische Geschwindigkeit) der Inversion von Saccharobiose durch Chlor-wasserstoffsäure in verschiedenen Concentrationen. Beleuchtung thermodynamischer Formulirungen.

[III. Abhandlung.]

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meinen Abhandlungen I und II¹⁾ wurde der Einfluss der Temperatur nur durch empirische Interpolationsformeln und Curven auf Grundlage meiner Versuchswerthe ausgedrückt. Seither hat Ostwald in seinem Lehrbuch der allgemeinen Chemie (II. Bd. pag. 731) eine historische Zusammenstellung und Kritik empirischer und rationeller Formulirungsversuche des Temperatureinflusses auf die Reactionsgeschwindigkeit überhaupt gegeben und klargelegt, wie die Sätze der mechanischen Wärmetheorie Auskunft über diesen Einfluss und zwar mittelbar durch die Auskunft über die chemischen Gleichgewichtszustände geben, indem letztere specielle Fälle des allgemeinen Princips, dass die stabilen Zustände solche sind, in welchen die Entropie ein Maximum hat, sind. Das chemische Gleichgewicht bietet also die Brücke, um den Temperatureinfluss auf die Reactionsgeschwindigkeit rationell bzw. thermodynamisch zu formuliren, weil die Gleichgewichtskonstante (bzw. die zweite Potenz des Verhältnisses der

¹⁾ Diese Berichte XVI, 762: XVII, 2165.

Teilungscoefficienten) auch ausgedrückt werden kann durch das Verhältniss der zwei Geschwindigkeitsconstanten der reversiblen Reactionen. Der erste theoretische Versuch solcher thermodynamischer Formulirung geschah von Gibbs, wovon Natanson und van't Hoff Anwendung machten. Den Ausgangspunkt der Gleichung bildet die Berechnung der Entropie mittelst der Gleichungen der 2 Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie, nämlich $dQ = dU + p dV$ (I) und $dS = \frac{dQ}{T}$ (II), woraus $dS = \frac{dU + p dV}{T}$, es wird nun hiermit die Aenderung der Entropie, wenn Temperatur und Druck variiert, berechnet.¹⁾ Mit Hülfe des dafür erhaltenen Ausdrucks sowie desjenigen für die als Wärme gemessene Arbeitsleistung bei Erreichung des Gleichgewichtszustandes, welchem letzteren das Maximum der Entropie der partiellen Umsetzung entspricht, wird dann eine Gleichung aufgestellt, deren schliessliche Form $\log \frac{p}{p_m} = -\frac{q}{0.02T} + BT + C = 1 \cdot K$ ist, oder bei Einführung des Verhältnisses der Geschwindigkeitsconstanten $\log \frac{a_1}{a_2} = -\frac{q}{0.02T} + BT + C$, und es wurde nun weiters geschlossen von van't Hoff, dass die Abhängigkeit der Reactionsgeschwindigkeit von der Temperatur durch eine dieser Formel entsprechende, nämlich $\log a = -\frac{A}{T} + BT + C$ ihren Ausdruck finde.¹⁾ Diese Ableitung geschah zwar nur unter der Bedingung, dass das reversible chemische System sich in Gasform befindet, da sich aber zwischen den Eigenschaften der Gase und denen verdünnter Lösungen wiederholt eine Analogie weitgehender Art gezeigt hat, so schien es möglich, die Formel auch für Vorgänge in wässrigen Lösungen anzuwenden, es bezeichnetet dann q die Reactionswärme. Diese weitgehende Verwendung machte zuerst van't Hoff und zwar für die Reaction zwischen monochloressigsaurerem Natron und wässriger Alkalilösung und für die Zersetzung von Bibrombernsteinsäure; er fand nämlich, dass der Temperatureinfluss auf die Geschwindigkeitskonstante dieser Reactionen mit der Formel $\log K = BT$ gut stimmt, diese Formel entspricht nun aber der thermodynamischen $\log K = \frac{A'}{T} + BT + C$, wenn in derselben die beiden Glieder $\frac{A}{T}$ und C Null sind. Schreibt man weiter B als Logarithmus einer Zahl b , so hat man $\log K = T \log b$ und $N \cdot \log K = N \cdot T \log b^T$, welche Gleichung besagt, dass für betreffende Reactionen der Temperatureinfluss auf die Geschwindigkeitskonstante einfach eine Exponentialfunction der absoluten Temperatur ist, dasselbe gilt auch für die

¹⁾ Ostwald, Lehrb. der anal. Chemie II, 394 und 737.

Umsetzung von Monochloressigsäure mit Wasser, nur dass hier der Exponent das Reciprok der absoluten Temperatur ist, denn indem hier die Glieder $B T + C$ der thermodynamischen Gleichung gleich

Null sind, bleibt $\log K = \frac{A}{T}$, was gleich $K = a^{\frac{1}{T}}$ geschrieben werden kann, wenn man A als den Logarithmus einer Zahl a betrachtet, also

$\log K = \frac{\log a}{T}$ setzt, woraus $N \cdot \log K = N \cdot \frac{1}{T} \log a$, $K = a^{\frac{1}{T}}$ wird.

Diese Exponentialformeln erscheinen uns aber vorläufig nur als empirische Gleichungen, während sie hingegen durch die Transformation in $\log K = B T$ und $\log K = \frac{A}{T}$ wenigstens einer thermodynamisch begründeten und daher rationellen Formel sich nähern, also auch mehr Berechtigung haben.

Formulirungsversuche des Temperatureinflusses auf die Inversionsgeschwindigkeit von Saccharobiose, die Spohr¹⁾ zunächst nur in empirischer Richtung unternahm, führten ihn ebenfalls zur einer Exponentialformel der Temperatur. Er führt die vom Eispunkte an gerechnete Temperatur als Exponent ein $K = a^t$, muss dem Exponenten aber noch ein zweites Glied addiren, somit $K = a^{t+b} = a^t \cdot a^b$, welche Formel er zusammengezogen aus $K = a^t \cdot a^b$ betrachtet. Der Wert von b entspricht aber nicht etwa der Zahl 273, nämlich der absoluten Temperatur des Eispunktes, und es bleibt der numerische Wert von b, z. B. für die Inversion mit einer constanten Concentration Salzsäure nicht einmal für alle Temperaturintervalle zwischen 20° und 50° constant, woraus hervorgeht, dass für diese Reaction die thermodynamische Formel $K = b^T$ oder $\log K = B T$ nicht ohne weiteres anwendbar ist wie bei van't Hoff's Reactionen. Ich habe mich davon auch noch durch besondere Rechnungen mit meinen Versuchswerthen überzeugt, wovon weiter unten die Rede sein wird. Auch für die Saponificationsgeschwindigkeit findet Reicher die einfache Exponentialformel nicht zutreffend, hingegen die bereits erwähnte, von van't Hoff vorgeschlagene ausführlichere thermodynamische $\log K = -\frac{A}{T} + BT + C$.

Indem ich nun ebenfalls diese Formel mittelst meiner Versuchswerthe bzw. Geschwindigkeitsconstanten für die Inversion der Saccharobiose bei je verschiedenen Temperaturen und je einer bestimmten Concentration der verwendeten Salzsäure auf ihre Anwendbarkeit prüfte, erhielt ich zwar innerhalb derselben Concentration eine ziemlich gute Uebereinstimmung der gefundenen mit den mittelst der aus den Geschwindigkeitsconstanten für 3 gleich weit auseinanderliegenden Tem-

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. N. F. Bd. 312, 52.

peraturen errechneten Temperatureinflussconstanten A, B und C berechneten Werthe, selbstverständlich sind diese Temperaturconstanten für verschiedene Concentrationen in ähnlicher Weise verschieden wie für Inversion mit verschiedenen Säuren.

Die Art und Weise dieser Verschiedenheit war mir aber doch wieder auffällig, nämlich dadurch, dass sich keine Gleichmässigkeit (kein Parallelismus) in den Unterschieden zeigte. Auffälliger war mir aber dann noch betreffend ein und derselben Concentration, dass nicht nur die numerischen Werte der Constanten verschieden ausfielen, sondern auch ihre Vorzeichen je nach den Temperaturen, die man in die 3 Gleichungen zur Berechnung der 3 Constanten A, B und C einführte. Ob nun einer Formel, die solche sonderbare Beschränktheit, man könnte auch sagen Charakterlosigkeit aufweist, eine rationelle principielle Bedeutung zugestanden werden darf, will ich noch dahingestellt sein lassen, praktisch verwendbar wie die einfache Interpolationsformel $K = at + bt^2 + ct^3$ ist sie indessen nicht. Ich überzeugte mich durch angestellte Rechnungen, dass es sich mit dieser Formel ebenso verhält für andere Reactionen, z. B. gerade für den von Reicher mittelst ihr formulirten Temperatureinfluss auf die Saponificationsgeschwindigkeit (ausserdem erhält man auch nur nach einem besonderen Algorithmus die von ihm berechneten numerischen Constantenwerte), dasselbe gilt auch für den Temperatureinfluss auf die Reactionsdauer zwischen Jodsäure und schwefliger Säure, den Landolt bestimmt hat, und aus diesem Grunde hat dieser Forscher seine Geschwindigkeitsconstanten betreffend Temperatureinfluss nur nach der Interpolationsformel $K = at + bt^2 + ct^3$ formulirt mittheilt.

Ich prüfte nun weiter meine Geschwindigkeitsconstanten für verschiedene Temperaturen auf Uebereinstimmung mit der Formel von Spohr $K = a^{1+b}$ und fand wie er für Inversion mit äquivalenter Concentration verschiedener Säuren, so ich für verschiedene Concentrationen der Salzsäure die Constanten a unter sich näher übereinstimmend, als die Exponenten b, letztere nehmen für ein und dieselben Concentrationen der Salzsäure mit steigender Temperatur zunehmend, was aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Concentration in 1 Liter Mischung	für die Temperaturintervalle							
	0° bis 10°		0° bis 20°		0° bis 30°		0° bis 40°	
	a	b	a	b	a	b	a	b
28.7 gr HCl	1.165	16.47	1.170	16.97	1.165	17.81	1.154	19.22
57.4 gr HCl	1.174	21.89	1.164	24.62	1.150	27.27	1.147	28.17
114.8 gr HCl	1.189	28.10	1.190	29.58	1.172	33.10	1.155	36.90

Die Differenzen, welche die Zahlen für die Basis a unter sich zeigen gleichen sich mit den Differenzen der Exponenten nicht genau aus zu einem constanten Potenzwerth für ein und dieselbe Concentration. Der Exponent b nimmt stetig zu mit zunehmenden Temperaturintervallen und ebenso für zunehmende Concentration, die vereinfachte thermodynamische Formel $\lg k = BT = \lg b(t + 273)$ ist daher hier nicht anwendbar. Wollte man der Formel von Spohr eine thermodynamische Deutung geben, so müsste man von verschiedenen Nullpunkten der absoluten Temperatur ausgehen, welche Inconsequenz doch nicht zulässig ist, die Exponentialgrösse b muss desshalb noch die Function einer anderen mit der Concentration variirenden Eigenschaft enthalten, Wilhelmy machte vor 55 Jahren die Voraussetzung es sei dies die Ausdehnung der verschiedenen Säurelösungen mit zunehmender Temperatur, und formulierte demgemäß den Temperatureinfluss, doch musste, um zwischen gefundenen und so berechneten Werten, der Ausdehnungscoefficient 50 mal grösser als er ist eingesetzt werden, wodurch die Formel wieder den Charakter einer nur empirischen Interpolationsformel erhielt. Ein besseres Schicksal steht der oben besprochenen thermodynamischen Formel in Ansicht, obschon sie in ihrer gegenwärtigen Gestalt nicht durchweg Anwendbarkeit hat auch nicht auf flüssige und in Wasser gelöste Reactionssysteme.

Es kommt aber in Frage, ob nicht statt der Entropie das thermodynamische Potential von P. Duhem¹⁾, d. i. die freie Energie von v. Helmholtz zur Formulirung des Temperatureinflusses auf die Reactionsgeschwiidigkeit als Kräftefunction zu verwenden ist, da letztere auch die Richtung der Reaction bestimmt.

Tübingen, den 25. Mai 1887.

394. Richard Pribam: Ueber die specifische Drehung optisch activer Substanzen in sehr verdünnten Lösungen.

[Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Landolt.]

Die specifische Rotation der verschiedenen activen Substanzen erleidet bekanntlich durch Zusatz steigender Mengen indifferenter Lösungsmittel entweder eine fortschreitende Vermehrung oder Verminderung, welche in sehr ungleich starkem Grade sich äussert. In dem Falle der Abnahme kann ferner bei einigen Substanzen sogar die Erscheinung auftreten, dass das Drehungsvermögen bei einem gewissen

¹⁾ P. Duhem, *Le potentiel thermodynamique et ses applications*. Paris, A. Hermann. 1886.