Studien zur chemischen Dynamik;

von

Dr. Wilh. Ostwald,

Professor am Polytechnicum zu Riga.

Erste Abhandlung:

Die Einwirkung der Säuren auf Acetamid.

I. Einleitung.

In der Mechanik wird die Grösse einer Kraft defnirt und gemessen durch die Geschwindigkeit, welche eine bestimmte Masse in bestimmter Zeit unter ihrem Einfluss erhält. Eine zweite Art der Kraftmessung besteht in der Herstellung eines Gleichgewichts zwischen der gegebenen Kraft und einer entgegengesetzt gerichteten von bekannter oder bestimmbarer Grösse; sie lässt sich als besonderer Fall des ersten, allgemeinen Verfahrens auffassen, bei welchem die durch die gegebene Kraft verursachte Geschwindigkeit mittelst einer gleichen und entgegengesetzt gerichteten auf Null gebracht wird. Die zweite Methode besitzt, obwohl sie eine abgeleitete ist, die wesentlichen experimentellen Vorzüge vor der allgemeinen, welche den Nullmethoden eigen sind, und ist deshalb die bei weitem gebräuchlichere.

Die Messung der Intensität chemischer Kräfte lässt sich gleichfalls nach zwei Methoden bewerkstelligen, welche denen der allgemeinen Mechanik vollkommen analog sind. Die aus experimentellen Gründen gebräuchlichere ist die statische oder Gleichgewichtsmethode, bei welcher ein chemischer Process durch einen entgegengesetzt verlaufenden, d. h. die

2 Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik.

ursprünglichen Körper aus den Producten wiederherstellenden, in bestimmten Verhältnissen beschränkt wird. Sie entspricht der Gleichgewichtsmethode der mechanischen Kraftmessung. Mit der dynamischen oder Geschwindigkeitsmethode steht in Parallele das Verfahren, aus der Geschwindigkeit des Verlaufes eines chemischen Processes in der Zeit ein Maass für die Intensität der wirkenden Kräfte zu erlangen. Beide chemische Methoden zeigen einen ähnlichen Zusammenhang, wie die mechanischen, da man das Gleichgewicht chemischer Vorgänge als aus der gegenseitigen Aufhebung numerisch gleicher, aber entgegengesetzt gerichteter Reaktionsgeschwindigkeiten resultirend auffassen kann, wie dies zuerst von Pfaundler ausgesprochen und von Guldberg und Waage, sowie von van t'Hoff mathematisch formulirt worden ist.

Diese Theorie, welche einen engen Zusammenhang der Geschwindigkeit des Verlaufs chemischer Reactionen mit den Mengenverhältnissen, welche ein chemisches Gleichgewicht zwischen denselben bedingen, statuirt, ist in Bezug auf den fraglichen Zusammenhang bisher nicht experimentell geprüft worden. Ich habe geglaubt, die Lücke ausfüllen zu sollen, indem ich die Geschwindigkeiten analoger Reactionen unter dem Einfluss von Stoffen bestimmte, deren Affinitätsgrössen anderweitig (aus Gleichgewichtsversuchen) bekannt waren. Der Zweck war einmal, das hier vorliegende Problem der Molecularmechanik der Lösung näher zu führen, sodann und besonders aber, auf diesem Wege zu neuen Bestimmungen von Affinitätsgrössen zu gelangen, deren Ergebnisse für die von mir behauptete Existenz von specifischen Affinitätsconstanten entscheidende Aufschlüsse bringen mussten.

Unter den bisher in Bezug auf die Geschwindigkeit untersuchten Reactionen war keine für diesen Zweck geeignet, wie denn die Bestimmung von Affinitätsgrössen vermittelt der Geschwindigkeit eine ausgedehntere Anwendung noch nicht gefunden hat, obwohl sie schon vor mehr als hundert Jahren versucht worden ist.¹⁾ Die von Wenzel

¹⁾ Wenzel, Lehre von der Verwandtschaft. Dresden 1777, cit. aus Gmelin, 5. Aufl. 1, 132.

angewendete Methode, aus dem Gewichtsverlust, welchen Metallcylinder von gleicher Oberfläche in verschiedenen Säuren erfuhren, die Intensität der chemischen Kraft zu bestimmen, ist prinzipiell falsch angelegt, da bei der Wechselwirkung zwischen festen und flüssigen Stoffen eine Reihe anderer Umstände, wie Diffusionsgeschwindigkeit, Unterschiede im specifischen Gewicht der Flüssigkeit vor und nach der Reaction u. dgl. die Geschwindigkeit des Angriffs in entscheidender Weise beeinflussen. An denselben Uebelständen leiden die der jüngsten Zeit angehörigen analogen Versuche von Boguski und Kajander¹⁾, wie aus den beträchtlichen Differenzen ihrer Versuchswerthe zu ersehen ist; auch die in engem Anschluss an Wenzel ausgeführten Versuche von Guldberg und Waage²⁾ sind dem gleichen Einwande ausgesetzt.

Der einzige Weg, diese Schwierigkeiten zu vermeiden, ist die Beschränkung der Untersuchung auf homogene Gemenge, flüssige oder gasförmige, ein Weg, den zunächst Berthelot und Péan de St. Gilles in ihrer Arbeit über die Bildung der neutralen Aether aus Säure und Alkohol einschlugen.³⁾ Die hier erlangten Resultate über den Verlauf chemischer Reactionen in der Zeit sind denn auch typisch geworden.

Für den in gegenwärtiger Arbeit massgebenden Zweck, die Untersuchung der Relation zwischen den Geschwindigkeits- und Theilungscoefficienten, ist indessen in der sonst so ausführlichen Arbeit kaum Material vorhanden. Auch lassen sich bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse aus den Versuchsdaten keine Schlüsse auf die Affinitätsgrössen der beteiligten Stoffe ziehen. Gleiches gilt für die an diese Arbeiten sich anschliessenden, in so grossem Umfange durchgeführten Untersuchungen von Menschutkin.⁴⁾ Sind wir einmal im Stande, die erforderlichen Rech-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 1646 u. 1809 (1876) und **10**, 34 (1877).

²⁾ Etudes sur les affinités chimiques. 1867.

³⁾ Ann. chim. phys. [3] **65**, **66**, **68** (1862—63).

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. **195**, 334 (1879) u. f.

nungen durchzuführen, so werden namentlich die letzteren Forschungen eine reiche Fundgrube von Affinitätswerthen sein.

Mehrere weitere Arbeiten über die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge beziehen sich auf so specielle Reactionen, dass sie zu Affinitätsbestimmungen gleichfalls nicht verwerthet werden können. Dahin gehören die zum Theil für die Theorie der Vorgänge werthvollen Arbeiten von Harcourt und Esson, Lemoine, Hood, Hell und Urech, Warder.¹⁾ Höchstens die vom letztgenannten Autor untersuchte Reaction,²⁾ die Verseifung von Essigäther in wässriger Lösung durch Alkalien kann zu vergleichenden Affinitätsbestimmungen der letzteren dienen. Indessen versagt sie bei unlöslichen Basen, und complicirt sich beim Ammoniak und bei den Aminbasen voraussichtlich in unerwünschter Weise durch Amidbildung.

Unter solchen Umständen war eine Reaction aufzusuchen, die bei möglichster Einfachheit eine hinlängliche Allgemeinheit besitzt, um zu vergleichenden Bestimmungen dienen zu können. Da ferner die wenigen Affinitätscoefficienten, welche bisher festgestellt worden sind, sich auf Säuren beziehen, mussten diese das veränderliche Glied der vergleichbaren Vorgänge darstellen. Am geeignetsten, diese Bedingungen zu erfüllen, schien mir die Umwandlung der Amide einbasischer organischer Säuren in die entsprechenden Ammoniaksalze. Der Vorgang erfolgt unter einfacher Wasseraufnahme nach dem Schema

wo R das Radical der fraglichen Säure (CH_3 bei Essigsäure) bedeutet; er wird durch Wasser allein unter den Versuchsbedingungen kaum merklich hervorgerufen, während die Säuren je nach ihrer Affinität zu dem sich bildenden Ammoniak ihn progressiv und mit Geschwindigkeiten veranlassen, welche bei leicht erreichbaren und constant zu haltenden Temperaturen sich bequem experimentell beherrschen lassen.

¹⁾ Die Literatur dazu vgl. Hell u. Urech, Ber. Berl. chem. Ges. **13**, 531 (1880).

²⁾ Das. **14**, 1361 (1881).

Bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen habe ich zunächst ausschliesslich Acetamid benutzt, welches von allen in Betracht kommenden Verbindungen am leichtesten rein und in genügender Menge zu beschaffen ist, und sich dabei durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser sowie seine grosse Stabilität besonders empfiehlt.

Die Bestimmung der Menge des im Laufe der Reaction entstandenen Ammoniaksalzes neben unverändertem Acetamid, welche ich anfangs vergeblich auf die begleitenden physikalischen Erscheinungen (Volumänderung u. dgl.) zu basiren versuchte, lässt sich mit genügender Genauigkeit mittelst unterbromigsauren Natrons im Azotometer ausführen, da reines Acetamid, wie schon Hüfner fand, durch die Bromlauge nicht zersetzt wird. Da mittelst des Azotometers ziemlich geringe Stickstoffmengen bestimmt werden können (1 Ccm. Stickstoff wiegt 1,1 bis 1,2 mg.) und die Resultate dabei sehr übereinstimmend ausfallen, so war es möglich, die Versuche in kleinstem Massstabe ohne wesentliche Einbusse an Genauigkeit auszuführen.

Die Aufgabe, welche ich mir nach Ermittlung der Methode im Allgemeinen zunächst gestellt habe, ist die Bestimmung der Geschwindigkeit der Umwandlung, welche das Acetamid unter übrigens gleichen Umständen durch verschiedene Säuren erleidet. Weitere Fragen, welche sich in grosser Zahl aufdrängen, wie die nach dem Einfluss der Temperatur, der Verdünnung, der Gegenwart anderer Körper etc. müssen anderweitigen Untersuchungen vorbehalten bleiben, ebenso entsprechende Versuche mit anderen Amiden und Aniliden.

II. Material und Methoden.

Das zu den Versuchen dienende Acetamid war theils durch Destillation von Ammoniumacetat dargestellt worden, theils war es aus der Fabrik von Kahlbaum (Berlin) bezogen. Es wurde so lange fractionirten Destillationen unterworfen, bis es vollkommen constant bei 223° siedete. Für die Versuche wurde es in wässriger Lösung, 118 Grm. oder zwei Mol. im Liter enthaltend, angewendet. Ein Cubikcenti-

6 Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik.

meter davon, 28 Millgrm. Stickstoff enthaltend, gab im Azotometer constant 0,03 bis 0,05 Ccm. Stickstoff, entsprechend etwa 2 pro Mille Ammoniaksalz, welche sich durch noch so häufige Destillation nicht entfernen liessen. Möglicherweise rührt die Gasentwicklung von einer minimalen Zersetzen des Amids her; da sie so sehr geringfügig ist, $\frac{1}{500}$ der Gesamtmenge, so habe ich geglaubt, durch Subtraction des Mittelwerthes 0,04 Ccm. von den beobachteten Stickstoffmengen den entsprechenden Fehler genügend unschädlich zu machen.

Eine Umwandlung des Acetamids in Ammoniaksalz durch den Einfluss des Lösungswassers fand bei gewöhnlicher Temperatur auch in Monaten nicht statt, da auch bei alten Lösungen nicht mehr als 0,05 Ccm. Gas erhalten wurden. Uebrigens wurde jede Lösung meist in einigen Tagen verbraucht.

Die Säuren, die nach den üblichen Methoden gereinigt waren, habe ich sämmtlich in normalen Lösungen, deren Gehalt bis auf einige Tausendstel durch Titiren mit Barytwasser, event. durch gewichtsanalytische Methoden festgestellt war, benutzt. Zu jedem Versuch dienten äquivalente Mengen von Acetamid und Säure, und zwar je 1 Ccm. von ersterem auf 2 Ccm. der letzteren. Zur Erhöhung der Genauigkeit mass ich diese Quantitäten nicht einzeln, sondern mischte 10 Ccm. Acetamidlösung mit 20 Ccm. Säure und entnahm dem Gemenge mittelst einer Pipette von 3 Ccm. 9 Proben, welche eine Serie bildeten.

Die Versuche habe ich in kleinen Probirröhrchen angestellt, welche von der Flüssigkeit zu $\frac{3}{4}$ angefüllt wurden. Auf die Lösungen schichtete ich, um die Verdunstung zu verhüten, 5—10 Mm. hoch Petroleum und verschloss nach erfolgter Erwärmung das Röhrchen mit einem Stopfen. In Folge dieser einfachen Massnahmen konnte ich meine Versuchsflüssigkeiten monatelang bei 65° halten, ohne dass sie ein Procent Wasser durch Verdunstung verloren hätten.

Die Temperatur meiner Versuche war die des siedenden Methylalkohols, etwa 65° C. Genau kann ich sie nicht angeben, da ich in meinem gegenwärtigen Laboratorium

noch nicht über ein Luftthermometer verfüge; um ihre Constanz zu controliren, benutze ich ein zu diesem Zweck angefertigtes Thermometer von grossem Gang (25 Mm. pro Grad), das an der Stelle, wo das Quecksilber im Dampf des bei 760 Mm. Barometerstand siedenden Methylalkohols einsteht, eine Marke trägt. Meine ersten Bestimmungen führte ich in einem Wasserbade aus, welches von Methylalkoholdampf umspült war. Es bestand aus zwei in einander gesetzten und verlötheten Blechcylindern; der innere diente als Wasserbad, der äussere als Siedegefäss und Dampfmantel. Ein Rückflusskühler erhielt die Menge der siedenden Flüssigkeit constant.

Obwohl diese Vorrichtung vortrefflich functionirte, so lange es sich um die Versuchsdauer von 3—10 Stunden handelte, so erschien sie mir doch bedenklich, als im Laufe der Arbeit die Dauer der Einwirkung auf Wochen und Monate verlängert werden musste. Ich arbeitete deshalb späterhin ausschliesslich mit grossen Wasserbädern von 6—8 L. Inhalt, deren Temperatur mit Hülfe eines Gasregulators genau der des siedenden Methylalkohols gleich gemacht wurde, was sich mit Hülfe des erwähnten Thermoskopes bis auf 0,05 Grad bewerkstelligen liess.

Der benutzte Regulator ist eine einfache Form des von d'Arsonval angegebenen.¹⁾ Er besteht aus einem thermometrischen Gefäss von etwa 200 Ccm. Inhalt, das horizontal auf dem Boden des Wasserbades liegt und in ein enges, aufrecht gerichtetes Rohr ausläuft. Dieses trägt am oberen Ende, welches das Wasserbad eben überragt, einen Hahntrichter und dicht unter demselben ein seitlich angeschmolzenes Rohr von 8 Mm. Durchmesser und 30 Mm. Länge, dessen offenes Ende mit einer dünnen Kautschukmembran verschlossen ist. Mit Hülfe eines durchbohrten Stopfens ist das Seitenrohr in ein 30—40 Mm. langes Stück eines weiteren Glasrohres gesetzt, in welches von der anderen Seite her das dicht vor der Membran endende gerade abgeschliffene Gaszuleitungsrohr, sowie das Ableitungsrohr

¹⁾ Hammerl, Ph. Carls Repert. 18, 408 (1882).

8 Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik.

mittelst eines Stopfens eingesetzt ist. Letztere beiden Röhren werden zweckmässig conaxial mit einander verschmolzen.

Die Füllung des Regulators ist eine ausgekochte Chlorcalciumlösung von etwa 1,2 spec. Gewicht.

Hat man das Gaszuleitungsrohr mit dem Gashahn, das Ableitungsrohr mit dem Brenner verbunden, und ist bei geöffnetem Hahn des Regulators die gewünschte Temperatur nahezu erreicht, so schliesst man den Hahn. Die bei weiterer Erwärmung sich ausdehnende Flüssigkeit hat keinen Ausweg, als die elastische Membran. Diese wölbt sich vor und schliesst dadurch die Oeffnung des Gaszuleitungsrohres mehr oder weniger ab, bis ein Gleichgewicht zwischen der zugeführten und der ausgestrahlten Wärme sich herstellt. Um den Brenner gegen völliges Verlöschen zu schützen, kerbt man den Rand des Rohres, gegen den die Membran sich legt, an einer Stelle etwas ein. Durch passendes momentanes Oeffnen des Regulatorhahnes sowie durch kleine Verstellungen des Gasrohres gegen die Membran kann man schliesslich die gewünschte Temperatur, falls sie nicht genau erreicht sein sollte, bis auf wenige Hundertstelgrade einstellen.

Die Brenner sind kreisförmig gebogene Messingröhren mit 4—8 feinen Löchern, aus denen ebenso viel Flämmchen brennen; sie sind umgeben von einem weiten Cylinder aus Blech, der die Flammen gegen den Luftzug schützt.

Als Wasserbäder dienen cylindrische Gefässe von Zinkblech, etwa 25 Cm. weit und entsprechend hoch.

Die beschriebenen Vorrichtungen gewähren eine Constanz der Temperatur bis auf $\frac{1}{20}$ Grad. Sie sind indessen in einer Beziehung noch sehr unvollkommen, da an den verschiedenen Stellen des Wasserbades sich constante Temperaturdifferenzen von mehreren Zehntelgraden herstellen, deren Ursache in den localen Wirkungen der Heizflammen liegt. Dieser Fehler liess sich mittelst eines automatischen Rührwerks, durch welches eine beständige Vermischung der verschieden erwärmten Wasserschichten bewerkstelligt wurde, vollständig heben.

Eine vertikale Axe (Glasröhre mit unten eingeschmol-

zener stählerner Nadel), welche auf ihrer stählernen Spitze sich leicht in einem auf dem Boden des Wasserbades central befestigten Glashütchen dreht, trägt nahe über dem Boden ein horizontales Kreuz dessen Arme mit schräg gestellten Flügeln, ähnlich dem Propeller eines Schraubendampfers, versehen sind. Die Axe durchsetzt den Deckel des Wasserbades, welcher ihr die verticale Stellung sichert; in etwa 15 Cm. Höhe trägt sie den Bewegungsmechanismus, eine horizontale, aus Drath und Papier möglichst leicht construirte Windmühle mit 6—8 Armen von je 15 Cm. Länge, welche durch den aufsteigenden warmen Luftstrom getrieben, das Rührwerk 3—5 mal in der Minute umdreht. Man muss darauf Acht geben, dass die Propellerschaukeln mit dem tieferen Rande vorausgehen und die Wasserschichten nach oben treiben, da andernfalls kein genügender Ausgleich stattfindet. Bleiben trotzdem kleine Differenzen, so lassen sie sich jedesmal durch passendes Verschieben des Brenners unter dem Wasserbade heben.

In dieser Form haben sich die beschriebenen Thermostaten bei monatelangem ununterbrochenen Gebrauch vollkommen bewährt. Zuweilen findet ein sehr langsames Ansteigen der Temperatur, etwa $\frac{1}{20}$ Grad in zwei Wochen statt; es liegt an einer Verdunstung der Regulatorfüllung durch die Kautschukmembran und lässt sich durch Anwendung concentrirter Chlorcalciumlösung leicht heben.

Um die Füllung des Wasserbades gegen Verdunstung zu schützen, bedeckte ich sie mit einer Schicht Petroleum. Die von Zeit zu Zeit erforderliche Ergänzung geschah mit vorgewärmtem Wasser.

Die mit den Versuchsflüssigkeiten gefüllten Gläschen wurden durch passende Löcher im Deckel des Wasserbades gesteckt und tauchten bis nahe zum Rande in das erwärmte Wasser. Der Inhalt desselben nahm innerhalb einer Viertelminute die Temperatur des Wasserbades an. Ich rechnete die Zeit von dem Momente des Eintaugens an; der durch die Erwärmungszeit bedingte Fehler wird dann einigermaassen compensirt, da beim Schluss des Versuches das Gläschen, welches in Wasser von der Zimmertemperatur übergeführt

10 Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik.

wird, nahezu ebensoviel Zeit zur Abkühlung braucht, wie am Anfang zur Erwärmung. Ohnedies ist die Dauer dieser Vorgänge in den meisten Fällen ein verschwindend geringer Bruchtheil der ganzen Versuchsdauer.

Die Zeitbestimmung geschah mit Hülfe einer guten Taschenuhr mit compensirter Unruhe, deren Gang während der Dauer sämmtlicher Versuche nicht geändert wurde. Die hier möglichen Fehler verschwinden vollständig gegen die übrigen Versuchsfehler.

Der Abschluss eines Versuches wurde, wie erwähnt, durch plötzliche Abkühlung des Gläschens in Wasser von Zimmertemperatur bewerkstelligt. Hatte die Temperatur sich völlig ausgeglichen, wozu 5 Minuten ausreichend waren, so wurde das Gläschen in das Zersetzungsgefäss des Azotometers gebracht. Das Instrument war nach den Angaben von Winkler construirt; sowohl die Messröhre, wie das Zersetzungsgefäss waren von Wasser umgeben. Letzterem Theil musste ich eine andere Form geben, als gebräuchlich; ich benutzte einen kleinen conischen Kolben von 60 Ccm. Inhalt, in dessen Stopfen eine Spiralfeder von Draht befestigt war, um das schräg im Kolben liegende Gläschen festzuhalten. Das Ausgiessen des Inhalts zur Bromlauge sowie das erforderliche energische Durchschütteln konnte so ohne Mühe und ohne Gefährdung des Gläschens vorgenommen werden.

Zu jedem Versuche dienten 20 Ccm. Bromlauge, eine Menge, die vollkommen ausreichend war, da jedes Mal höchsten 28 Mgrm. Stickstoff auszutreiben waren.

Es ist bekannt, dass im Azotometer sich nicht sämmtlicher vorhandener Stickstoff entwickelt. Die rückständigen Mengen sind von Dietrich bestimmt worden; ich konnte indessen, da ich unter anderen Verhältnissen arbeitete, die von ihm gegebenen Tabellen nicht benutzen. Bezügliche directe Versuche ergaben mir, dass unter meinen Versuchsbedingungen die entwickelte Stickstoffmenge zu der überhaupt vorhandenen in einem constanten Verhältniss steht. Die nachfolgende Tabelle veranschaulicht diese Thatsache; sie bezieht sich auf die Zerlegung wech-

selnder Mengen Chlorammonium durch je 20 Ccm. Bromlauge.

Chlorammonium.	Stickstoff.		Theorie.
	Gef.	Ber.	
0,1	1,36	1,34	1,40
0,2	2,66	2,68	2,80
0,3	3,99	4,02	4,20
0,5	6,70	6,70	7,00
1	13,43	13,40	14,00
2	26,80	26,80	28,00

Die Chlorammoniummengen sind Milligramm-Aequivalente (1 = 53,46 Mgrm.), die Stickstoffmengen Milligramme. Unter Ber. stehen die dem Verhältniss der Salmiakmengen entsprechenden Bruchtheile der aus $2\text{NH}_4\text{Cl}$ erhaltenen Stickstoffmenge von 26,80 Mgrm. Man überzeugt sich, dass sie von den beobachteten Werthen nur um Grössen abweichen, welche innerhalb der Versuchsfehler liegen. Den theoretischen Werthen gegenüber zeigt sich ein regelmässiges Minus von 4,2 Procent. Der Unterschied ist grösser, als der aus Dietrichs Versuchen folgende, er ist aber vollkommen constant, wovon ich mich durch wiederholte Bestimmungen unter wechselnden Versuchsbedingungen überzeugt habe, und zwar ist er unabhängig von der Säure, mit welcher das Ammoniak verbunden ist. Durch Analyse von Ammoniumsulfat erhielt ich 26,76, von Ammoniumoxalat 26,77, von Acetamid, welches ich durch 12ständiges Erhitzen mit Salzsäure auf 100° vollkommen in Ammoniaksalz übergeführt hatte, in mehreren Versuchen 26,74 bis 26,82 Mgrm. Stickstoff statt 28,00. Die Versuche sind theils mit alter, theils mit frischer Lauge bei Temperaturen zwischen 14° und 27° ausgeführt worden, ohne jemals ein anderes Resultat zu geben.

Konnte somit die aus reinen Ammoniaksalzen entwickelte Stickstoffmenge als Maass des ganzen vorhandenen Stickstoffs dienen, so war doch noch die Frage zu erledigen, ob das bei den späteren Analysen stets vorhandene Acetamid nicht die Messungen beeinflusse. Bezügliche Versuche ergaben, dass dies in der That der Fall ist.

Es gaben 2 Ccm. normaler Chlorammoniumlösung 26,76 und 26,78 Mgrm. Stickstoff. Als $\frac{1}{2}$, 1, 2 und 4 Aequiv.

12 Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik.

Acetamid der gleichen Menge Chlorammonium hinzugefügt waren, erhielt ich folgende Mengen:

	Stickstoff.	Ueberschuss.
2 NH_4Cl	26,77	—
2 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CH}_3 \cdot \text{CONH}_2$	27,06	0,29
2 $\text{NH}_4\text{Cl} + 2 \text{CH}_3 \cdot \text{CONH}_2$	27,24	0,47
2 $\text{NH}_4\text{Cl} + 4 \text{CH}_3 \cdot \text{CONH}_2$	27,36	0,59
2 $\text{NH}_4\text{Cl} + 8 \text{CH}_3 \cdot \text{CONH}_2$	27,38	0,61

Die einzelnen Zahlen sind stets das Mittel mehrerer Versuche. Man sieht, dass der Stickstoffüberschuss anfangs rasch mit wachsender Acetamidmenge zunimmt, später fast gar nicht mehr.¹⁾ Für den späteren Gebrauch sei eine Tabelle hier eingefügt, welche die Correctionen für die bei Gegenwart von Acetamid gefundenen Stickstoffmengen giebt. Da bei den später angestellten Versuchen Ammoniak plus Acetamid zusammen stets zwei Mgrm.-Äquivalente ausmacht, so sind die gefundenen Stickstoffüberschüsse mit $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ zu multipliciren.

Stickstoff gefunden	18,7	13,6	9,1	6,8
Correction	— 0,19	— 0,24	— 0,20	— 0,15

Daraus folgt durch graphische Interpolation:

Stickstoff	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Corr.	—0,03	—0,05	—0,08	—0,10	—0,12	—0,14	—0,16	—0,18	—0,20
Stickstoff	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Corr.	—0,21	—0,22	—0,23	—0,24	—0,24	—0,24	—0,23	—0,22	—0,20
Stickstoff	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Corr.	—0,19	—0,17	—0,15	—0,13	—0,11	—0,09	—0,06	—0,03	—0,01

An den später mitzutheilenden Versuchsdaten sind diese Correctionen, sowie die vom Ammoniakgehalt des Acetamids herrührenden stets angebracht. Die Berechtigung, obige Tabelle allgemein anzuwenden, kann noch insofern einem Zweifel unterliegen, als möglicher Weise vom Verbindungszustand des Ammoniaks abhängt, wieviel der durch die Gegenwart von Acetamid hervorgerufene Stickstoffüberschuss beträgt. Ich stellte deshalb Versuche mit einer nahezu normalen

¹⁾ An den oben gegebenen Zahlen ist die Correction wegen des geringen Ammoniakgehalts im Acetamid bereits angebracht.

Lösung von Ammoniumacetat an, die den oben mitgetheilten mit Chlorammonium entsprachen. Der Ueberschuss erwies sich gleich für gleiche Verhältnisse von Ammoniak und Acetamid. Es gaben 2 Ccm. der Lösung ohne Acetamid 26,97 und 27,00, Mittel 26,99 Mgrm. Stickstoff, mit der äquivalenten Menge Acetamid 27,42 und 27,46, Mittel 27,44 Stickstoff. Der Ueberschuss beträgt somit 0,45; beim Chlorammonium war er = 0,47 gefunden worden. Da ich bei den äussersten Typen der vorkommenden Ammoniaksalze keinen Unterschied fand, so glaubte ich von einer Untersuchung aller übrigen absehen zu dürfen.

Die Ursache dieser Erscheinung bin ich nicht im Stande zu erklären, da sich aus den vorhandenen Zahlen nicht einmal ergibt, ob der Stickstoffüberschuss von einer vollständigeren Zersetzung des Ammoniaks oder von einer theilweisen Zerlegung des Amids herrührt. Ich habe im Interesse der Hauptaufgabe darauf verzichtet, den Gegenstand eingehender zu untersuchen, als zur Ermittlung der nöthigen Correctionsgrössen erforderlich war.

Neben den Versuchen bei 65° C. führte ich eine Reihe entsprechender bei 100° C., im Dampfe siedenden Wassers aus. Die Versuchsfüssigkeiten wurden hierbei, wenn es sich um längere Zeiten, als eine Stunde, handelte, in Glaskugeln mit ausgezogenen Spitzen eingeschmolzen und in einem Siedepapparat erhitzt, der analog dem von Regnault construirt war, indem die abziehenden Dämpfe den eigentlichen Erhitzungsraum umgaben und gegen Abkühlung schützten.

Um die Apparate ununterbrochen im Gang zu halten, wurde der Wasserstand im Siedegefäss durch Verbindung mit einem Reservoir von unveränderlichem Niveau constant erhalten. Die abziehenden Dämpfe durchströmten ein schräg stehendes Rohr von etwa $\frac{3}{4}$ Meter Länge, wo sie zum grossen Theil durch Luftkühlung verdichtet wurden und zurückflossen. Vor der Analyse muss eine Spitze geöffnet werden, da sonst die Verschiedenheit des Druckes im Inneren der Kugel gegen den äusseren erhebliche Fehler verursachen würde.

Versuche von kürzerer Zeitdauer führte ich wie bei

14 Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik.

65° in Probirröhren unter Petroleum aus. Ich habe mich überzeugt, dass beide Methoden identische Resultate geben.

III. Versuchsergebnisse.

In den nachfolgenden Tabellen habe ich die Versuchswerthe, zu denen ich nach den vorbeschriebenen Methoden gelangt bin, zusammengestellt. Meist ist jeder Versuch doppelt oder dreifach ausgeführt, damit der Mittelwerth verlässlicher werde; indessen habe ich mein Augenmerk nicht sowohl auf die Erreichung der letzten Genauigkeit, als auf die Erlangung eines möglichst reichen Erfahrungsmaterials gerichtet. Es liegt in der Natur der Sache, dass ersteres Ziel erst auf Grundlage einer angenäherten Kenntniss der Phänomene erreicht werden kann und dass ohne dieselbe das Streben darnach vergebliche Arbeit wäre. Ein Urtheil, wie weit die Werthe zuverlässig sind, bieten die Doppelbestimmungen, welche fast immer in unabhängigen, nicht gleichzeitig angestellten Versuchsreihen ermittelt wurden. Die durchschnittlichen Abweichungen betragen 0,1–0,2 Ccm. Stickstoff, einem halben bis zu einem ganzen Procent der gesammten Menge entsprechend.

Die Tabellen enthalten unter t die Zeiten in Minuten; bei langer Dauer sind zur Erleichterung der Uebersicht die Tage in Klammern zugefügt. Die angegebenen Werthe bedeuten Milligramme Stickstoff, die zu einem Mittelwerth vereinigt sind; unter corr. stehen die endgültigen Zahlen, welche sich aus den vorigen unter Berücksichtigung der auf S. 12 entwickelten Correctionen ergeben. In der Ueberschrift jeder Tabelle ist unter T die Temperatur, unter N die gesammte, bei vollständiger Zersetzung aus dem angewendeten Acetamid im Azotometer zu erzielende Stickstoffmenge angegeben.

Tab. I.

Salzsäure: HCl. $T = 65^\circ$. $N = 26,80$.

t				Mittel.	corr.
15	4,56	4,56	4,60	4,57	4,42
30	7,73	7,76	—	7,75	7,53
45	10,34	10,47	—	10,41	10,16

t				Mittel.	corr.
60	12,45	12,33	12,43	12,40	12,13
75	14,07	13,94	13,87	13,96	13,68
90	15,38	15,12	—	15,25	14,97
120	17,50	17,11	17,08	17,23	16,97
150	18,80	18,48	—	18,64	18,40
180	19,74	—	—	19,74	19,53

Tab. Ia.

Salzsäure, HCl. $T = 100^{\circ}$, $N = 26,60$.

t				Mittel.	corr.
2	6,75	6,87	6,94	6,85	6,65
4	11,70	11,76	11,91	11,79	11,52
6	14,74	15,10	14,96	14,93	14,65
9	17,80	17,66	—	17,73	17,48
12	19,35	19,45	19,57	19,56	19,34
15	20,62	20,67	20,57	20,62	20,42
20	21,83	21,98	—	21,91	21,74

Tab. II.

Salpetersäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{OH}$. $T = 65^{\circ}$, $N = 26,80$.

t				Mittel.	corr.
15	4,25	4,46	4,49	4,40	4,25
30	7,94	7,56	—	7,75	7,53
45	10,05	—	—	10,05	9,80
60	11,97	12,17	12,02	12,05	11,78
75	13,68	13,53	13,76	13,66	13,38
90	14,85	15,12	14,99	14,99	14,71
120	16,85	16,95	16,98	16,93	16,67
150	18,47	18,50	18,50	18,49	18,26
180	19,62	19,42	—	19,52	19,31

Tab. IIa.

Salpetersäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{OH}$. $T = 100^{\circ}$, $N = 26,60$.

t				Mittel.	corr.
2	6,76	6,66	—	6,71	6,51
4	11,22	11,47	—	11,35	11,09
6	14,48	14,31	14,44	14,41	14,13
9	17,45	17,25	17,21	17,30	17,14
12	19,02	19,05	19,06	19,04	18,81
15	20,43	20,27	—	20,35	20,14
20	21,82	21,10	—	21,46	21,28

16 Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik.

Tab. III.

Bromwasserstoffsäure, HBr . $T = 65^\circ$, $N = 26,80$.

t				Mittel.	corr.
15	4,62	4,37	4,46	4,48	4,33
30	7,90	7,60	—	7,75	7,53
45	10,24	10,08	10,23	10,17	9,92
60	12,20	12,10	12,28	12,19	11,92
75	13,96	13,50	13,84	13,77	13,49
90	14,89	14,92	—	14,91	14,63
120	16,91	17,09	16,92	16,95	16,69
150	18,43	—	—	18,43	18,19
180	19,49	—	—	19,49	19,26

Tab. IIIa.

Bromwasserstoffsäure, HBr . $T = 100^\circ$, $N = 26,60$.

t				Mittel.	corr.
2	6,76	6,80		6,78	6,59
4	11,47	11,57		11,52	11,25
6	14,63	14,71		14,67	14,39
9	17,49	17,36		17,43	17,18
12	19,81	—		19,81	19,60
15	20,47	—		20,47	20,27
20	21,75	22,12		21,94	21,77
25	22,58	—		22,58	22,42

Tab. IV.

Trichloressigsäure, $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$. $T = 65^\circ$, $N = 26,80$.

t				Mittel.	corr.
15	3,24	3,24	3,22	3,23	3,13
30	5,62	5,73	5,82	5,69	5,52
45	8,07	7,70	7,71	7,83	7,61
60	9,48	9,40	9,52	9,47	9,23
90	12,41	12,20	12,24	12,28	12,01
120	14,08	14,12	—	14,10	13,82
150	15,80	15,75	15,78	15,78	15,51
180	17,10	16,90	16,55	16,85	16,59
240	18,57	—	—	18,57	18,33

Tab. V.

Dichloressigsäure, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{COOH}$. $T = 65^\circ$, $N = 26,78$.

t				Mittel.	corr.
30	2,38	2,55	2,49	2,47	2,37
60	4,29	3,71	4,18	4,06	3,92

t				Mittel.	corr.
120	6,86	6,90	—	6,88	6,68
180	8,90	8,83	8,79	8,84	8,60
240	10,30	10,44	10,22	10,32	10,07
300	11,70	11,72	—	11,71	11,64
360	12,77	12,56	—	12,67	12,40
420	13,54	13,41	—	13,48	13,20
480	14,37	14,35	—	14,36	14,08
540	14,96	—	—	14,96	14,68

Tab. VI.

Monochloressigsäure, $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{COOH}$. $T = 65^\circ$, $N = 26,75$.

t				Mittel.	corr.
480 ($\frac{1}{3}$)	4,35	—	—	4,35	4,20
1440 (1)	7,51	—	—	7,51	7,30
2880 (2)	10,92	10,86	—	10,89	10,63
4320 (3)	13,22	—	—	13,22	12,94
5760 (4)	15,14	14,90	—	15,02	14,74
7200 (5)	16,12	—	—	16,12	15,85
8640 (6)	17,64	17,58	—	17,52	17,26
11520 (8)	19,14	—	—	19,14	18,91
14400 (10)	21,44	—	—	21,44	21,25

Tab. VII.

Ameisensäure, $\text{H}.\text{COOH}$. $T = 65^\circ$, $N = 26,60$.

t				Mittel.	corr.
2880 (2)	4,54	4,64	4,66	4,61	4,46
5760 (4)	6,61	6,56	6,60	6,59	6,40
8640 (6)	7,97	8,14	8,12	8,08	7,86
12960 (9)	9,86	9,53	9,80	9,73	9,48
17280 (12)	11,15	11,15	—	11,15	10,89
23040 (16)	12,36	12,43	—	12,40	12,13
34560 (24)	14,50	14,72	—	14,61	14,33
57600 (40)	17,11	17,34	17,12	17,19	16,93

Tab. VIIa.

Ameisensäure, $\text{H}.\text{COOH}$. $T = 100^\circ$, $N = 26,60$.

t				Mittel.	corr.
120	2,82	2,79	—	2,90	2,78
240	4,34	—	—	4,34	4,19
480	6,82	6,85	—	6,84	6,64
720	8,51	8,47	—	8,49	8,26
1440 (1)	11,94	11,84	—	11,89	11,62

18 Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik.

t			Mittel.	corr.
2160 ($1\frac{1}{2}$)	13,63	—	13,63	13,35
2580 (2)	15,13	15,34	15,24	14,96
4320 (3)	17,82	17,57	17,70	17,45
5760 (4)	19,20	—	19,20	18,98

Tab. VIII.

Milchsäure, $C_2H_4OH.COOH$. $T = 65^\circ$, $N = 26,60$.

t				Mittel.	corr.
2880 (2)	4,29	4,16	4,18	4,21	4,07
5760 (4)	6,10	6,12	6,15	6,12	5,94
8640 (6)	7,52	7,53	7,69	7,58	7,37
12960 (9)	9,82	9,70	—	9,76	9,51
17280 (12)	10,91	10,49	10,77	10,72	10,46
23040 (16)	12,03	12,36	12,15	12,18	11,91
34560 (24)	14,66	14,58	—	14,62	14,34
57600 (40)	17,57	17,86	17,60	17,68	17,43

Tab. VIIIa.

Milchsäure, $C_2H_4OH.COOH$. $T = 100^\circ$, $N = 26,60$.

t				Mittel.	corr.
240	4,26	4,35	4,31	4,16	
480	6,57	6,47	6,52	6,33	
720	8,08	8,00	8,04	7,82	
1440 (1)	11,45	11,49	11,47	11,21	
2160 ($1\frac{1}{2}$)	13,61	13,72	13,67	13,39	
2880 (2)	15,54	15,60	15,57	15,30	

Tab. IX.

Essigsäure, $CH_3.COOH$. $T = 65^\circ$, $N = 26,60$.

t				Mittel.	corr.
14400 (10)	3,39	3,47	3,43	3,30	
28890 (20)	5,06	5,10	5,08	4,92	
43200 (30)	6,75	6,70	6,73	6,53	
57600 (40)	7,44	7,72	7,58	7,37	
72000 (50)	8,66	8,62	8,64	8,41	

Tab. X.

Schwefelsäure, $SO_2(OH)_2$. $T = 65^\circ$, $N = 26,75$.

t				Mittel.	corr.
15	2,72	2,72	—	2,72	2,61
30	4,90	4,90	5,00	4,93	4,77
60	8,09	7,92	7,79	7,93	7,73

t				Mittel.	corr.
90	9,94	10,00	9,93	9,96	9,72
120	11,61	11,52	11,23	11,45	11,19
150	12,83	12,73	—	12,78	12,50
180	13,77	13,56	13,61	13,65	13,37
210	14,44	14,32	—	14,38	14,10
240	15,04	14,84	—	14,94	14,67

Tab. Xa.

Schwefelsäure, $\text{SO}_2(\text{OH})_2$. $T = 100^\circ$, $N = 26,60$.

t				Mittel.	corr.
3	5,76	5,69	5,73	5,73	5,55
6	8,97	9,11	9,04	9,04	8,80
10	12,18	11,62	11,90	11,90	11,63
15	13,50	13,98	13,74	13,74	13,46
20	14,38	14,47	14,43	14,43	14,15
30	16,02	15,97	16,00	16,00	15,73
40	17,40	16,94	17,17	17,17	16,90
60	18,42	18,46	18,44	18,44	18,20

Tab. XI.

Oxalsäure, $(\text{COOH})_2$. $T = 65^\circ$, $N = 26,74$.

t				Mittel.	corr.
60	3,38	3,21	3,22	3,27	3,15
120	5,46	5,56	5,50	5,51	5,34
182	7,00	6,84	6,58	6,81	6,61
240	7,94	8,03	7,88	7,95	7,73
360	9,64	9,32	9,51	9,49	9,25
480	10,37	10,60	—	10,49	10,24
540	10,70	10,79	—	10,75	10,50
600	11,22	11,31	—	11,27	11,01
720	11,92	—	—	11,92	11,65
1440	13,46	—	—	13,46	13,18
2880	14,95	—	—	14,95	14,67

Tab. XIa.

Oxalsäure $(\text{COOH})_2$. $T = 100^\circ$, $N = 26,60$.

t				Mittel.	corr.
15	6,89	6,80	6,85	6,85	6,65
30	9,60	9,71	9,66	9,66	9,42
60	12,24	—	12,24	12,24	11,97
90	13,13	13,18	13,16	13,16	12,88
120	13,59	13,60	13,60	13,60	13,32

20 Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik.

t			Mittel.	corr.
360	15,25	15,33	15,29	15,01
840	16,95	16,97	16,96	16,70
1440	18,13	—	18,13	17,89

Tab. XII.

Weinsäure, $C_2H_2(OH)_2 \cdot (COOH)_2$. $T = 65^0$, $N = 26,62$.

t				Mittel.	corr.
1440 (1)	5,16	5,16	5,06	5,12	4,96
2880 (2)	7,19	7,26	7,06	7,17	6,97
4320 (3)	8,72	8,59	8,80	8,70	8,46
5760 (4)	9,67	9,58	9,81	9,69	9,44
8640 (6)	11,64	11,65	—	11,65	11,38
14400 (10)	13,96	13,68	—	13,82	13,54
25920 (18)	16,40	16,80	—	16,60	16,34
43200 (32)	18,75	18,60	—	18,68	18,45

Tab. XIIa.

Weinsäure, $C_2H_2(OH)_2 \cdot (COOH)_2$. $T = 100^0$, $N = 26,60$.

t			Mittel.	corr.
120	5,61	5,71	5,66	5,49
244	8,14	8,24	8,19	7,97
480	10,80	10,74	10,77	10,51
720	12,43	12,52	12,48	12,21
1440 (1)	15,65	15,59	15,62	15,35
2160 ($1\frac{1}{2}$)	17,46	17,51	17,49	17,24
2880 (2)	18,69	18,90	18,80	18,57
4320 (3)	20,45	20,43	20,44	20,24

Tab. XIII.

Apfelsäure, $C_2H_3OH \cdot (COOH)_2$. $T = 65^0$, $N = 26,62$.

t				Mittel.	corr.
1440 (1)	3,33	3,19	3,27	3,26	3,14
2880 (2)	4,56	4,58	4,63	4,59	4,45
5770 (4)	6,44	6,45	6,72	6,54	6,36
8640 (6)	7,49	7,84	7,91	7,75	7,54
14400 (10)	9,56	9,60	—	9,58	9,33
28800 (20)	12,60	—	—	12,60	12,33
43200 (30)	14,69	14,32	—	14,51	14,23
57600 (40)	15,75	15,80	—	15,78	15,50

Tab. XIV.

Bernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)_2$. $T = 65^\circ$, $N = 26,60$.

t				Mittel.	corr.
2880 (2)	1,92	1,92	—	1,92	1,83
8640 (6)	3,75	3,45	3,71	3,64	3,53
17280 (12)	5,29	5,42	—	5,36	5,20
28800 (20)	6,78	6,55	—	6,67	6,48
46080 (32)	8,48	8,54	—	8,51	8,28
72000 (50)	10,68	10,63	—	10,66	10,40

Tab. XIVa.

Bernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)_2$. $T = 100^\circ$, $N = 26,60$.

t			Mittel.	corr.
480	3,18	3,13	3,16	3,04
1485	5,94	5,88	5,91	5,73
2880 (2)	8,31	8,41	8,36	8,14
4320 (3)	10,33	10,27	10,30	10,05
7200 (5)	13,00	13,00	13,00	12,72

Tab. XV.

Citronensäure, $C_3H_4OH(COOH)_3$. $T = 65^\circ$, $N = 26,60$.

t				Mittel.	corr.
1440 (1)	3,57	3,62	3,68	3,62	3,49
2880 (2)	4,96	4,91	5,07	4,98	4,82
5760 (4)	6,33	6,57	—	6,45	6,26
8640 (6)	7,84	7,84	7,93	7,87	7,65
14400 (10)	9,30	9,46	—	9,38	9,14
25920 (18)	11,40	11,42	—	11,41	11,15
43200 (30)	13,60	13,26	—	13,43	13,15
72000 (50)	15,85	15,51	—	15,68	15,41

Tab. XVa.

Citronensäure, $C_3H_4OH(COOH)_3$. $T = 100^\circ$, $N = 26,60$.

t			Mittel.	corr.
240	5,71	5,61	5,66	5,29
540	7,44	7,54	7,49	7,28
840	9,11	9,07	9,09	8,85
1440 (1)	10,53	10,59	10,56	10,30
2880 (2)	13,25	13,42	13,34	13,06
4320 (3)	14,82	14,75	14,79	14,51
5760 (4)	15,80	15,71	15,76	15,49
10080 (7)	18,37	18,66	18,52	18,28

22 Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik.

Tab. XVIa.

Phosphorsäure, $\text{PO}(\text{OH})_3$. $T = 100^\circ$, $N = 26,60$.

t			Mittel.	corr.
15	2,71	2,88	2,80	2,68
30	3,93	3,99	3,96	3,82
60	5,44	5,51	5,48	5,32
120	7,12	7,06	7,09	6,89
360	8,90	8,96	8,93	8,69
840	10,01	10,05	10,03	9,78
1440 (1)	10,96	—	10,96	10,70
2880 (2)	12,24	12,66	12,45	12,18
4320 (3)	13,79	14,01	13,90	13,62
7220 (5)	15,32	15,40	15,36	15,08

Tab. XVIIa.

Arsensäure, $\text{AsO}(\text{OH})_3$. $T = 100^\circ$, $N = 26,60$.

t			Mittel.	corr.
360	8,27	8,28	8,28	8,06
720	9,46	9,50	9,48	9,24
1450 (1)	10,80	10,56	10,68	10,43
2880 (2)	12,08	12,48	12,28	12,01
4320 (3)	13,89	13,70	13,80	13,52
7200 (5)	15,06	15,36	15,21	14,93
11520 (8)	16,75	16,61	16,68	16,42

IV. Discussion der Resultate.

Die Umbildung des Acetamids in Ammoniumacetat unter dem Einfluss wässriger Säuren stellt einen ausgesprochenen Fall der sogenannten „prädisponirenden“ Wahlverwandtschaft dar. Der chemische Process erfolgt wesentlich zwischen Acetamid und Wasser; erst secundär wird das gebildete Ammoniumacetat durch eine etwa anwesende Säure weiter zersetzt. Nichtsdestoweniger erfolgt der Vorgang durch Wasser allein ausserordentlich langsam; sowie dagegen ein Stoff, welcher zu einem der entstehenden Producte Verwandtschaft hat, also eine Säure oder Basis anwesend ist, vollzieht sich die Reaction mit einer Geschwindigkeit, die von der Temperatur, der Verdünnung und von der Natur des „prädisponirenden“ Stoffes abhängig ist. Die mitgetheilten Versuche sind unter sonst gleichen Bedingungen

mit verschiedenen Säuren ausgeführt worden; es zeigte sich dabei, dass die Umwandlung um so schneller erfolgt, je stärker die Säure ist.

Zum Verständniss derartiger Vorgänge hat schon vor längerer Zeit L. Pfaundler¹⁾ nach einer Andeutung von Clausius²⁾ die Vorstellungen der gegenwärtig herrschenden Moleculartheorie der Aggregatzustände herangezogen. Nach denselben befinden sich in einer Flüssigkeit die Moleküle in einem Zustande unaufhörlicher Bewegung, die zu mannigfaltigen Zusammenstössen führt. Dabei werden vorhandene Verbindungen der Atome getrennt und neugebildet; beides geschieht in um so grösserem Maassstabe, je geringer einerseits die zusammenhaltenden, und je grösser andererseits die vereinigenden Kräfte sind. Daher muss ein Stoff, welcher mit einem Zersetzungsproduct der ursprünglichen Substanz eine sehr stabile, von starken Kräften zusammengehaltene Verbindung zu bilden vermag, die Zersetzung befördern, indem unter seiner Mitwirkung die Resultante der auf die ursprünglichen Moleküle einwirkenden trennenden Kräfte viel häufiger einen zur Zersetzung führenden Werth erhalten muss. Diese Vorstellungsweise steht in Einklang mit dem allgemeinen Versuchsergebniss: je stärker die Säure, d. h. je stabiler ihr Ammoniaksalz, um so geschwinder die Umwandlung des Acetamids.

Ehe indessen dies allgemeine Ergebniss in einen ziffernmässigen Ausdruck gebracht werden kann, sind einige Vorfragen über den Verlauf der Reaction zu erledigen. Im Allgemeinen zeigt sich in den verschiedenen Tabellen das gleiche Bild: die Reaction beginnt verhältnissmässig rasch, um immer langsamer zu werden, indem die Zunahme der Zersetzung für gleiche Zeitintervalle um so kleiner wird, je weiter die Zersetzung vorgeschritten ist. Ein derartiges Verhalten liess sich voraussehn; je weniger an wirksamer Substanz vorhanden ist, um so geringer wird der Betrag der Umsetzung sein. Ob aber der Verlauf des Vorganges bei

¹⁾ Pogg. Ann. **131**, 55 (1867).

²⁾ Das. **100**, 353.

24 Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik.

den verschiedenen Säuren sich vollkommen entspricht, so dass die Natur der Säure nur den Parameter der Zeitfunction bestimmt, oder ob den verschiedenen Säuren verschiedene Functionen zukommen, muss näher untersucht werden.

Die allgemeine Theorie des Verlaufes chemischer Vorgänge in der Zeit ist von Guldberg und Waage formulirt und von den anderen Autoren, welche das Problem bearbeitet haben, angenommen, resp. wiederholt worden. Seien a und b die wirksamen Massen zu Anfang der Reaction, deren Maasseinheiten in Bezug auf die Reaction äquivalent gewählt sind, und sei y die zur Zeit t umgesetzte Menge von a und b , so ist die Geschwindigkeit des Vorganges

$$\frac{\partial y}{\partial t} = c(a - y)(b - y),$$

wo c eine Constante ist. Ist, wie im vorliegenden Fall $a = b$ zu setzen, da die Massen äquivalent genommen sind, so folgt

$$\begin{aligned} \frac{\partial y}{\partial t} &= c(a - y)^2; \quad \frac{\partial y}{(a - y)^2} = c \partial t. \\ \frac{1}{a - y} &= ct + \text{const.} \end{aligned}$$

Zur Bestimmung der Integrationsconstante hat man gleichzeitig $t = 0$ und $y = 0$, woraus $\text{const.} = \frac{1}{a}$ und

$$\frac{y}{a - y} = a \cdot c \cdot t = Ct$$

folgt, wo C eine neue Constante ist.

Bei dieser Entwicklung ist einerseits vorausgesetzt, dass das Guldberg-Waage'sche Gesetz der Massenwirkung gelte, andernseits, dass die bei der Reaction gebildeten Stoffe keinen Einfluss auf dieselbe haben. Die erhaltene Gleichung wird, da die Voraussetzungen unsicher, resp. unzutreffend sind, nur eine erste Annäherung an die Wirklichkeit bieten. Da sie aber gestattet, das Vorhandensein und die Art bestimmter Nebenwirkungen zu erkennen, so wird sie bei der Untersuchung gute Dienste leisten.

In der zugehörigen Tafel I ist der Verlauf der Umsetzung unter dem Einfluss der verschiedenen Säuren graphisch

dargestellt, indem die Zeiten als Abscissen, die gebildeten Ammoniakmengen als Ordinaten eingetragen sind. Jeder Punkt entspricht einer Bestimmung; die beigeschriebenen Ziffern correspondiren den Nummern der Tabellen, wobei die Bestimmungen bei 100° von denen bei 65° durch einen Strich unterschieden sind. Um den Vergleich möglichst anschaulich zu machen, habe ich den Massstab der Zeit für die verschiedenen Curven so gewählt, dass sie sämmtlich durch einen bestimmten Punkt gehen mussten; aus praktischen Gründen fiel die Wahl des letzteren auf den Moment, in welchem gerade die Hälfte der Amidmenge die Umwandlung erfahren hatte, da dieser Zeitpunkt sich am unabhängigsten von den Versuchsfehlern bestimmen lässt. Da die vorhin abgeleitete Gleichung nur eine Constante enthält, so mussten, wenn der Process derselben entspricht, unter diesen Bedingungen sämmtliche Curven zusammenfallen.

Zur Bestimmung des fraglichen Zeitmoments, bei welchem die Hälfte des Acetamids umgewandelt war, bediente ich mich der bekannten Interpolationsformel

$$t = t_1 \frac{(y - y_2)(y - y_3)}{(y_1 - y_2)(y_1 - y_3)} + t_2 \frac{(y - y_1)(y - y_3)}{(y_2 - y_1)(y_2 - y_3)} + t_3 \frac{(y - y_1)(y - y_2)}{(y_3 - y_1)(y_3 - y_2)},$$

in welcher y_1 y_2 y_3 drei verschiedene Zersetzungsgrössen darstellen, welche die der halben Zersetzung entsprechende Menge y einschliessen und t_1 t_2 t_3 die zugehörigen Zeiten sind. Die gesuchte Zeit der halbvollendeten Zersetzung ist dann t . Ich habe mich durch spezielle Rechnungen überzeugt, dass drei Glieder der Interpolationsformel vollkommen ausreichende Genauigkeit gewähren.

Die nachfolgende Tabelle enthält die so ermittelte Zeit der halben Umsetzung in Minuten.

Tab. XVIII.

	65°	100°	Verhältniss.
1. Salzsäure	72,1	4,98	14,48
2. Salpetersäure	75,2	5,35	14,06
3. Bromwasserstoffsäure	74,0	5,14	14,39
4. Trichloressigsäure	112,8	—	—
5. Dichloressigsäure	433,7	—	—
6. Monochloressigsäure	4570	—	—

26 Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik.

	65°	100°	Verhältniss.
7. Ameisensäure	28950	2138	13,55
8. Milchsäure	29340	2128	13,80
9. Essigsäure	—	—	—
10. Schwefelsäure	180,0	14,10	12,77
11. Oxalsäure	1516	118,6	12,80
12. Weinsäure	13660	929	14,71
13. Aepfelsäure	35310	—	—
14. Bernsteinsäure	—	7976	—
15. Citronensäure	44810	3088	14,53
16. Phosphorsäure	—	3880	—
17. Arsensäure	—	4005	—

Dividirt man in den Tab. I—XVII die Zeiten durch die entsprechenden Werthe der vorigen Tabelle, so wird dadurch die Beziehung der Umwandlungscurven auf den gleichen Massstab erzielt. Hierbei ist noch eine kleine Correction erforderlich, da die zu verschiedenen Zeiten benutzten Amidlösungen nicht ganz gleiche Stickstoffmengen gaben. Da die meisten Versuche mit einer Lösung ange- stellt wurden, welche pro Cubikcentimeter 26,60 Mgrm. Stickstoff gab, so habe ich die anderen Versuchsreihen pro- portional auf diese Menge reducirt. Die Zeit entspricht dann der Entwicklung von 13,30 Mgrm. Stickstoff.

Durch diese Rechnungen gewinnen wir folgende Ueber- sicht.

Tab. XIX.

1. Salzsäure				2. Salpetersäure			
65°,	t = 72,1	100°,	t = 4,98	65°,	t = 75,2	100°,	t = 5,35
0,208	4,39	0,402	6,65	0,200	4,22	0,374	6,51
0,417	7,47	0,803	11,52	0,400	7,48	0,748	11,09
0,625	10,09	1,205	14,65	0,599	9,73	1,122	14,13
0,833	12,02	1,807	17,48	0,798	11,70	1,683	17,14
1,041	13,58	2,410	19,34	0,997	13,28	2,244	18,81
1,250	14,86	3,012	20,42	1,197	14,60	2,805	20,14
1,667	16,85	4,016	21,74	1,596	16,55	3,740	21,28
2,082	18,26			1,995	18,13		
2,500	19,38			2,394	19,17		

3. Bromwasserstoff-

säure.

65°, $t = 74,0$	100°, $t = 5,14$
0,202	4,30
0,405	7,48
0,607	9,84
0,810	11,83
1,012	13,39
1,215	14,52
1,620	16,56
2,024	18,05
2,429	19,11

4. Trichloressig-

säure.

65°, $t = 112,8$
0,133
0,266
0,399
0,532
0,798
1,064
1,330
1,596
2,128

5. Dichlor-

essigsäure.

65°, $t = 433,7$
0,069
0,138
0,277
0,415
0,554
0,692
0,830
0,969
1,107
1,246

6. Monochloressigsäure.

65°, $t = 4570$

0,105	4,17
0,315	7,26
0,630	10,57
0,945	12,86
1,260	14,65
1,576	15,76
1,891	17,16
2,521	18,80
3,151	21,12

7. Ameisensäure.

65°, $t = 28950$

0,099	4,46
0,199	6,40
0,298	7,86
0,447	9,48
0,597	10,89
0,796	12,13
1,194	14,33
1,990	16,93

100° $t = 2138$

0,056	2,78
0,112	4,19
0,225	6,64
0,337	8,26
0,674	11,62
1,070	13,35
1,347	14,96
2,021	17,45
2,694	18,98

8. Milchsäure.

65° $t = 29340$	100° $t = 2128$
0,098	4,07
0,196	5,94
0,294	7,37
0,442	9,51
0,589	10,46
0,785	11,91
1,178	14,34
1,963	17,43

9. Schwefelsäure.

65° $t = 1800$	100° $t = 15,10$
0,083	2,60
0,167	4,75
0,333	7,69
0,500	9,67
0,667	11,13
0,833	12,44
1,000	13,30
1,167	14,02
1,333	14,59

11. Oxalsäure.

65° $t = 1516$	100° $t = 118,6$
0,040	3,13
0,079	5,31
0,119	6,57
0,158	7,69
0,237	9,20

12. Weinsäure.

65° $t = 13660$	100° $t = 929$
0,105	4,96
0,211	6,97
0,316	8,45
0,422	9,43
0,632	11,37

28 Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik.

65°	t = 1516	100°	t = 118,6	65°	t = 13660	100°	t = 929
0,316	10,19	3,036	15,01	1,054	13,53	2,326	17,24
0,356	10,45	7,084	16,70	1,897	16,33	3,101	18,57
0,396	10,95	12,14	17,89	3,163	18,43	4,651	20,24
0,475	11,59						
0,950	13,11						
1,900	14,60						

13. Aepfel-säure.

14. Bernstein-säure.

15. Citronensäure.

65°	t = 35310	100°	t = 7376	65°	t = 44810	100°	t = 3088
0,041	3,14	0,060	3,04	0,032	3,49	0,078	5,29
0,082	4,45	0,186	5,73	0,064	4,82	0,175	7,28
0,163	6,36	0,361	8,14	0,129	6,26	0,272	8,85
0,245	7,53	0,542	10,05	0,193	7,65	0,466	10,30
0,408	9,32	0,903	12,72	0,321	9,14	0,933	13,06
0,816	12,32			0,581	11,15	1,399	14,57
1,223	14,22			0,964	13,15	1,865	15,49
1,631	15,46			1,607	15,41	3,264	18,26

16. Phosphorsäure.

17. Arsensäure.

100°	t = 3880	100°	t = 4005
0,004	2,68	0,090	8,06
0,008	3,82	0,180	9,24
0,016	5,32	0,360	10,43
0,031	6,89	0,720	12,01
0,093	8,69	1,079	13,52
0,217	9,78	1,798	14,93
0,379	10,70	2,877	16,42
0,742	12,18		
1,113	13,62		
1,856	15,08		

Essigsäure und Bernsteinsäure bei 65° habe ich nicht in vorstehende Tabelle aufnehmen können, weil die Reaction zu langsam verlief; Bernsteinsäure bei 100° musste ich etwas extrapoliren, weil die für längere Zeit angesetzten Versuche mir durch einen Zufall verunglückt sind.

Die ausgezogene Curve der Tafel stellt den theoretischen Umsetzungsvorgang der Gleichung $\frac{y}{a-y} = Ct$ gemäss dar.

Wie man sieht, verlaufen die Punktreihen 1 bis 3, der Salz-, Salpeter- und Bromwasserstoffsäure zugehörig, steiler als

die Normalcurve, indem sie bis zum gemeinsamen Kreuzungspunkt unterhalb, darüber hinaus oberhalb derselben liegen. Hierdurch wird angedeutet, dass im Laufe des Vorganges ein beschleunigendes Moment zur Wirkung gelangt. Dasselbe ist in der That durch die Gegenwart des neutralen Ammoniaksalzes gegeben, welches während der Reaction entsteht. Aus früheren Versuchen¹⁾ geht hervor, dass die einbasischen Säuren in gewissen Fällen bei Gegenwart ihrer Neutralsalze stärker wirken, als ohne dieselbe, und durch einige vorläufige Versuche habe ich mich überzeugt, dass gleiches bei der Umwandlung des Acetamids stattfindet. Zur numerischen Berechnung dieses Einflusses wären Specialuntersuchungen erforderlich, zu denen mir gegenwärtig die Zeit fehlt.

Die Punktreihe 4, der Trichloressigsäure gehörend, fällt mit der Normalcurve innerhalb der Fehlergrenzen zusammen. Dagegen geben die anderen einbasischen Säuren sämtlich Punktreihen, die auf eine im Laufe des Vorgangs eintretende verzögernde Wirkung hinweisen, denn die ersten Hälften liegen oberhalb, die zweiten unterhalb der Normalcurve. Die Erklärung dieses Verhaltens bietet Schwierigkeiten, da von vornherein ein entgegengesetztes zu erwarten war. Bei der Entwicklung der Gleichung ist nämlich vorausgesetzt worden, dass die freie Säure in demselben Maasse durch Bildung ihres Ammoniaksalzes unwirksam gemacht wird, als die Zerlegung des Amids fortschreitet. Das gilt mit grosser Annäherung für die starken Säuren; für die schwachen dagegen, deren Ammoniaksalze durch die gleichzeitig freiwerdende Essigsäure merklich zerlegt werden, ist unzweifelhaft, dass gerade in den späteren Stadien der Reaction durch die Massenwirkung der Essigsäure mehr freie Säure vorhanden ist, als die Formel voraussetzt, und dass daher der Vorgang geschwinder verlaufen müsste. Das thatsächlich entgegengesetzte Verhalten kann daher rühren, dass das entstehende Neutralsalz eine Wirkung bei den in Rede stehenden Säuren ausübt, welche der bei den starken Säuren

¹⁾ Dies. Journ. [2] 23, 209.

30 Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik.

stattfindenden entgegengesetzt ist; diese Vermuthung, welche noch nicht experimentell geprüft ist, wird durch die Neigung der schwachen „einbasischen“ Säuren, saure Ammoniaksalze zu bilden, unterstützt. Andererseits ist es möglich, dass hier eine Tendenz zur Bildung des betreffenden Säureamids in Rechnung zu bringen ist; endlich kann das bei der Entwicklung der Gleichung angenommene Massenwirkungsgesetz unzutreffend sein. Hier harrt eine Fülle von Fragen der experimentellen Entscheidung.

Deutlich verschieden von den Curven der einbasischen Säuren verlaufen die der zweibasischen, namentlich in ihrem zweiten Theil. Während der erste Theil zuweilen (bei der Schwefelsäure) sich noch innerhalb des von einbasischen Säuren beherrschten Gebietes befindet, verläuft der zweite Theil gänzlich unterhalb desselben. Dies bedeutet, dass namentlich in der zweiten Hälfte der Reaction sich ein verzögernder Einfluss stark geltend macht. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass es sich hier um die Bindung der freien Säure durch das entstandene Ammoniaksalz handelt; das resultirende saure Salz wirkt dann natürlich viel weniger zersetzend auf das Amid, als die freie Säure, oder es wirkt vielmehr nur noch der durch Wasser aus dem sauren Salz abgespaltene Antheil der freien Säure.

Bei den dreibasischen Säuren machen sich verzögernde Einflüsse, die auf gleiche Ursachen zurückzuführen sind, in noch prägnanterer Weise geltend, wie namentlich aus den der Phosphor- und Arsensäure zukommenden Reihen 16 und 17 zu ersehen ist.

Der Einfluss der Temperatur auf den Charakter der Curven ist geringfügig, fast Null. Die mit dem Strich versehenen Punkte, die bei 100° bestimmt sind, ordnen sich fast ohne Abweichung zwischen die unbezeichneten, bei 65° gefundenen, nur bei den zwei- und dreibasischen Säuren zeigen sie eine Tendenz, im zweiten Theil der Curve unterhalb der unbezeichneten zu liegen, entsprechend der auch anderweitig beobachteten Thatsache, dass steigende Temperatur die Bildung der sauren Salze befördert.

Alle diese Ergebnisse, welche aus der graphischen Dar-

stellung folgern, lassen sich gleichfalls durch Rechnung gewinnen. Zu diesem Zweck eignet sich am besten die Tabelle XIX, wenn man die beobachteten Stickstoffmengen zur Bestimmung des Ausdrucks $\frac{y}{a-y}$, speciell $\frac{y}{26,60-y}$ benutzt. Derselbe erhält nämlich für $y = 13,30$ den Werth eins, welchen wir in dieser Tabelle auch für die entsprechende Zeit angenommen haben. Da nun der fragliche Ausdruck nach der oben (S. 24) entwickelten Gleichung der Zeit proportional sein soll, so wird im Fall der Vorgang der Theorie entspricht, der Ausdruck $\frac{y}{26,60-y}$ der Zeit numerisch gleich sein; die auftretenden Unterschiede geben dann den Sinn und die Grösse der vorhandenen Abweichungen an. Ich gebe die bezüglichen Rechnungen in der folgenden Tabelle XX wieder; unter t stehen die Zeiten, unter f die Functions-
werthe $\frac{y}{26,60-y}$.

Tab. XX.

Salzsäure.				Salpetersäure.			
65°		100°		65°		100°	
t	f	t	f	t	f	t	f
0,208	0,198	0,402	0,334	0,200	0,189	0,374	0,324
0,417	0,391	0,803	0,764	0,400	0,391	0,748	0,714
0,625	0,611	1,205	1,226	0,599	0,576	1,122	1,132
0,833	0,824	1,807	1,918	0,798	0,785	1,688	1,780
1,041	1,042	2,410	2,664	0,997	0,990	2,244	2,417
1,250	1,267	3,012	3,304	1,197	1,217	2,805	3,118
1,667	1,729	4,016	4,478	1,596	1,647	3,740	4,000
2,082	2,191			1,995	2,142		
2,500	2,688			2,394	2,581		

Bromwasserstoffsäure.				Trichloressig- säure.		Dichloressig- säure.	
65°		100°		65°		65°	
t	f	t	f	t	f	t	f
0,202	0,193	0,389	0,329	0,133	0,132	0,069	0,097
0,405	0,391	0,778	0,732	0,266	0,260	0,138	0,171
0,607	0,587	1,167	1,179	0,399	0,397	0,277	0,332
0,810	0,801	1,749	1,825	0,532	0,525	0,415	0,473
1,012	1,013	2,335	2,800	0,798	0,811	0,554	0,601
1,215	1,202	2,918	3,201	1,064	1,065	0,692	0,768

32 Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik.

65°		100°		65°		65°	
<i>t</i>	<i>f</i>	<i>t</i>	<i>f</i>	<i>t</i>	<i>f</i>	<i>t</i>	<i>f</i>
1,620	1,649	3,891	4,510	1,330	1,375	0,830	0,862
2,024	2,112	4,864	5,366	1,596	1,623	0,969	0,971
2,429	2,553			2,128	2,169	1,107	1,108
						1,246	1,210

Monochloressigsäure.

Ameisensäure.

65°		65°		100°	
<i>t</i>	<i>f</i>	<i>t</i>	<i>f</i>	<i>t</i>	<i>f</i>
0,105	0,186	0,099	0,201	0,056	0,117
0,315	0,376	0,199	0,317	0,112	0,187
0,630	0,659	0,298	0,420	0,225	0,333
0,945	0,936	0,447	0,554	0,337	0,450
1,260	1,227	0,597	0,693	0,674	0,776
1,576	1,455	0,796	0,838	1,070	1,008
1,891	1,819	1,194	1,169	1,347	1,286
2,521	2,411	1,990	1,751	2,021	1,908
3,151	3,853			2,694	2,492

Milchsäure.

Schwefelsäure.

65°		100°		65°		100°	
<i>t</i>	<i>f</i>	<i>t</i>	<i>f</i>	<i>t</i>	<i>f</i>	<i>t</i>	<i>f</i>
0,098	0,181	0,113	0,185	0,083	0,108	0,213	0,264
0,136	0,288	0,226	0,312	0,167	0,217	0,426	0,494
0,294	0,383	0,338	0,417	0,333	0,406	0,709	0,777
0,442	0,556	0,677	0,728	0,500	0,511	1,064	1,017
0,589	0,648	1,015	1,013	0,667	0,719	1,418	1,137
0,785	0,810	1,354	1,354	0,833	0,879	2,128	1,448
1,178	1,170			1,000	1,000	2,836	1,743
1,963	1,901			1,167	1,114	4,256	2,168
				1,333	1,215		

Oxalsäure.

Weinsäure.

65°		100°		65°		100°	
<i>t</i>	<i>f</i>	<i>t</i>	<i>f</i>	<i>t</i>	<i>f</i>	<i>t</i>	<i>f</i>
0,040	0,133	0,126	0,334	0,105	0,629	0,129	0,260
0,079	0,250	0,253	0,548	0,211	0,355	0,259	0,428
0,119	0,328	0,506	0,818	0,316	0,466	0,517	0,053
0,158	0,406	0,759	0,939	0,422	0,549	0,775	0,849
0,237	0,529	1,012	1,003	0,632	0,746	1,550	1,365
0,316	0,621	3,036	1,296	1,054	1,035	2,326	1,842
0,356	0,690	7,084	1,687	1,897	1,590	3,104	2,314
0,396	0,700	12,140	2,055	3,163	2,256	4,651	3,182
0,475	0,772						
0,950	0,972						
1,900	1,217						

Aepfelsäure.		Bernsteinsäure.		Citronensäure.			
65°		100°		65°		100°	
<i>t</i>	<i>f</i>	<i>t</i>	<i>f</i>	<i>t</i>	<i>f</i>	<i>t</i>	<i>f</i>
0,041	0,134	0,060	0,129	0,032	0,151	0,078	0,248
0,082	0,221	0,186	0,275	0,664	0,221	0,175	0,377
0,163	0,314	0,361	0,441	0,129	0,308	0,272	0,499
0,245	0,395	0,542	0,604	0,193	0,404	0,466	0,632
0,408	0,539	0,908	0,916	0,321	0,523	0,933	0,965
0,816	0,863			0,581	0,722	1,399	1,211
1,223	1,150			0,964	0,978	1,865	1,395
1,631	1,389			1,607	1,379	3,264	2,191

Phosphorsäure.		Arsensäure.	
100°		100°	
<i>t</i>	<i>f</i>	<i>t</i>	<i>f</i>
0,004	0,112	0,090	0,435
0,008	0,168	0,180	0,532
0,016	0,250	0,360	0,645
0,031	0,350	0,720	0,824
0,093	0,485	1,079	1,034
0,217	0,581	1,798	1,280
0,371	0,673	2,877	1,613
0,742	0,845		
1,113	1,050		
1,856	1,310		

Die Zahlen der vorstehenden Tabelle geben den numerischen Ausdruck für die oben aus der graphischen Darstellung gefolgerten Ergebnisse. Sie laden zu mancherlei Rechnungen ein; namentlich liegt der Versuch nahe, auf Grundlage der Guldberg-Waage'schen Theorie die Einführung der Nebenreactionen in den allgemeinen Ansatz zu bewerkstelligen und in den hierbei auftretenden neuen Constanten ein Mass für die Affinität der Bildung saurer Salze mehrbasischer Säuren zu suchen; ich verzichte indessen darauf, da zu einer erschöpfenden Discussion die experimentelle Grundlage mir noch bei weitem nicht ausgedehnt genug erscheint.

Durch die Verschiedenheit des Verlaufs der Umsetzung wird die Hauptaufgabe dieser Untersuchung, die Feststellung der Beziehungen zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten und den Affinitätsgrössen, sehr erschwert. Setzt man die Geschwindigkeit umgekehrt proportional der

34 Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik.

Zeit, welche zur Erreichung eines bestimmten Stadiums der Umsetzung erforderlich ist, so ist beim Vergleich der Säuren unter einander das Verhältniss der Geschwindigkeiten nicht constant, sondern abhängig vom gewählten Stadium. Am rationellsten wäre die Bestimmung der Geschwindigkeit für das erste differentielle Zeitintervall, da in demselben die Nebenreactionen sich noch nicht haben entwickeln können; um dies aber mit Erfolg ausführen zu können, müsste man über eine viel sicherere theoretische Grundlage und über weit reicheres Versuchsmaterial verfügen können, als gegenwärtig vorhanden ist. Ich habe mich begnügt, zum Vergleich die bereits oben gegebenen Zahlen heranzuziehen, welche die Zeiten der halbvollendeten Umsetzung des Acetamids angeben; sie sind in sofern vergleichbarer mit den durch Gleichgewichtsbeobachtungen gefundenen Affinitätswerthen, als auch letztere von den Einflüssen ganz analoger Nebenreactionen noch nicht haben befreit werden können.

Dividirt man die jeder Säure zukommende Zeit in die, welche der Salzsäure gehört, so erhält man die relativen Geschwindigkeiten der Umsetzung, bezogen auf Salzsäure = 1.

Tab. XXI. Relative Geschwindigkeiten.

	65°		100°	
Salzsäure	1,0000	100	1,0000	100
Salpetersäure	0,9588	98	0,9327	97
Bromwasserstoffsäure	0,9743	98	0,9690	98
Trichloressigsäure	0,6393	80	—	—
Dichloressigsäure	0,1663	40,8	—	—
Monochloressigsäure	0,01687	13,0	—	—
Ameisensäure	0,002663	5,16	0,002330	4,83
Milchsäure	0,002628	5,13	0,002340	4,85
Essigsäure	0,0005466	2,34	—	—
Schwefelsäure	0,4283	65,4	0,3532	59,4
Oxalsäure	0,05086	22,6	0,04199	20,5
Weinsäure	0,005644	7,51	0,005360	7,32
Äpfelsäure	0,002184	4,67	—	—
Bernsteinsäure	0,000650	2,55	0,0006244	2,50
Citronensäure	0,001608	4,01	0,001612	4,01
Phosphorsäure	—	—	0,001284	3,58
Arsensäure	—	—	0,001244	3,53

Die Zahlen für Essigsäure und Bernsteinsäure bei 65° habe ich, da die Umsetzung innerhalb 50 Tagen noch nicht bis zur Hälfte vorgeschritten war, durch den Vergleich der Zeiten beim Umsatz mit Salzsäure bis zu dem von diesen Säuren erreichten Grade berechnen müssen.

Die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Affinitätsgrösse lässt sich auf Grundlage der Guldberg-Waage'schen Theorie folgendermaassen darstellen.

Wenn irgend eine Reaction zwischen zwei Stoffen stattfindet, so wird die Geschwindigkeit derselben gegeben sein durch

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k \cdot \mu \cdot \nu,$$

wo x die umgesetzte Menge, μ und ν die im Laufe des Processes sich vermindern den Mengen der Ausgangsstoffe bedeuten; alle Stoffe seien auf äquivalente Einheiten bezogen. Der Coëfficient k drückt die Geschwindigkeit des Vorganges für $\mu = \nu = 1$ aus. Es mögen nun durch den Vorgang zwei neue Stoffe entstehen, die auf einander eine solche Wirkung ausüben, dass die ursprünglichen Substanzen das Resultat derselben sind. Alsdann werden diese Vorgänge zu einem chemischen Gleichgewicht führen. Für die Rückbildung haben wir in analoger Weise zu setzen

$$\frac{\partial x'}{\partial t} = k' \cdot \mu' \cdot \nu',$$

wo die gestrichelten Buchstaben die entsprechende Bedeutung für die inverse Reaction haben. Für das chemische Gleichgewicht gilt alsdann die Bedingung $\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial x'}{\partial t}$ oder

$$k \cdot m \cdot n = k' \cdot m' \cdot n'$$

wo m, n, m', n' die dem Gleichgewicht entsprechenden bestimmten Werthe von μ, ν, μ', ν' sind.

Für den Fall, dass das chemische Gleichgewicht durch die Concurrenz zweier Säuren um eine Basis bedingt ist, habe ich früher¹⁾ gezeigt, dass die „Affinitätscoëfficienten“ k und k' sich auflösen lassen in Factoren, welche von der

¹⁾ Dies. Journ. [2] 16, 422 (1877).

36 Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik.

Natur der Säuren und der Basen allein abhängig sind. Der Affinitätscoefficient, welcher der Zersetzung eines Salzes durch eine Säure entspricht, ist von der Form $k = c \cdot \frac{\alpha \cdot \beta}{\alpha' \cdot \beta'}$, wo α und α' von der Säure, β von der Basis abhängt und c eine Constante ist. Der Coefficient der inversen Reaction erhält die Form $k' = c \cdot \frac{\alpha' \cdot \beta}{\alpha \cdot \beta'}$ und das Verhältniss $\frac{k}{k'}$, welches gleichzeitig das Verhältniss der Geschwindigkeiten darstellt, mit welcher die Wirkung der beiden Säuren auf dieselbe Basis erfolgt, hat den Werth

$$\frac{k}{k'} = \frac{\alpha^2}{\alpha'^2}.$$

Ich habe a. a. O. die Gründe auseinandergesetzt, welche mir wahrscheinlich gemacht haben, dass die Grössen α und α' nur von der Natur der Säure abhängen und das Mass ihrer Affinität zu den Basen ausdrücken. Diese charakteristischen Zahlen nenne ich die Affinitätsgrössen oder kurz Affinitäten der Säuren; durch dieselben wird die Intensität jeder Wirkung, welche eine Säure als solche ausübt, bestimmt. Das obige Resultat lässt sich somit formuliren: die Affinitätsgrössen verhalten sich wie die Quadratwurzeln aus den Geschwindigkeiten der durch sie verursachten Reactionen.

Die Umwandlung des Acetamids ist nun eine durch die Säuren als solche bedingte Reaction. In der obigen Tabelle habe ich zu den Werthen der relativen Geschwindigkeiten die Quadratwurzeln derselben gesetzt, welche somit den Affinitätsgrössen der betreffenden Säuren proportional sein sollen. Durch eine Reihe von früher ¹⁾ publicirten Affinitätsmessungen, welche nach der Gleichgewichtsmethode angestellt worden sind, bin ich in der Lage, den Vergleich der nach der statischen und der dynamischen Methode gewonnenen Affinitätsgrössen bis zu einem gewissen Grade durchzuführen. Zwar sind die Zahlen nicht absolut vergleichbar, da sie bei verschiedenen Temperaturen gefunden

¹⁾ Dies. Journ. [2] 18, 362.

sind und auch nicht vom Einfluss der je nach der Methode verschiedenen Nebenreactionen befreit sind, indessen wird sich doch entscheiden lassen, ob die vermuthete Beziehung existirt oder nicht.

Tab. XXII. Relative Affinitäten.

	a.	b.	c.
Salzsäure	100	100	98
Salpetersäure	98	97	100
Bromwasserstoffsäure	98	98	95
Trichloressigsäure	80	—	80
Dichloressigsäure	40,8	—	33
Monochloressigsäure	13,0	—	7,0
Ameisensäure	5,16	4,83	3,9
Milchsäure	5,13	4,85	3,3
Essigsäure	—	2,34	1,23
Schwefelsäure	65,4	59,4	66,7
Oxalsäure	22,6	20,5	—
Weinsäure	7,51	7,32	5,2
Aepfelsäure	4,67	—	2,82
Bernsteinsäure	2,55	2,50	1,45
Citronensäure	4,01	4,01	—
Phosphorsäure	—	3,58	—
Arsensäure	—	3,53	—

Die relativen Affinitäten der Spalte *a* sind aus den Geschwindigkeiten bei 65°, die der Spalte *b* aus denen bei 100°, die der Spalte *c* endlich aus Gleichgewichtsbestimmungen bei 20° mittelst der volumchemischen Methode erschlossen. Die enge Beziehung der drei Zahlenreihen ist unzweifelhaft; ihre Grössenordnung ist völlig dieselbe und die vorhandenen Abweichungen lassen sich erklären, resp. voraussehen. Ich habe schon oben darauf hingewiesen, dass bei den schwächeren Säuren die freie Essigsäure einen Theil des Ammoniaksalzes zerlegt und dass daher eine verhältnissmässige Beschleunigung des Vorgangs eintritt; eine zweite Beschleunigung wird durch die Essigsäure selbst bewirkt, welche sich dem Acetamid gegenüber keineswegs indifferent verhält, sondern dessen Umsetzung gleichfalls bewirkt, wie aus Tab. IX zu ersehen ist. Der Einwand, als rühre diese Wirkung nur vom Wasser her, ist nicht stichhaltig, denn die Wirkung des

Wassers ist eine viel langsamere. Ich kann über die letztere keine genauen Zahlen bringen, da sie durch geringe Verunreinigungen, welche sich bei der erforderlichen langen Digestionsdauer aus dem Glase auflösen, wesentlich beeinflusst wird, jedenfalls überschreitet sie aber nicht 0,8 bis 0,9 Mgrm. Stickstoff in 50 Tagen, während Essigsäure das Zehnfache liefert. Hier scheint die oben gegebene Erklärung der prädisponirenden Wahlverwandtschaften zu versagen; wie soll eine Reaction durch einen prädisponirenden Stoff befördert werden, der identisch ist mit einem der Umwandlungsprodukte? Die Erklärung liegt in der Massenwirkung; zwei Molekeln Essigsäure binden ein Molekel Ammoniak energischer, als eines allein.

Es ist somit möglich, sich von den vorhandenen Differenzen Rechenschaft zu geben¹⁾ und die Annahme der durch die Molekulartheorie geforderten Beziehung zwischen Reactionsgeschwindigkeit und Affinitätsgrösse wird durch die durchgreifende Analogie der bezüglichen Zahlen mächtig unterstützt. Dies Resultat ist folgenreich auch nach anderer Richtung, denn es bestätigt die Voraussetzung, die bei der theoretischen Ableitung gemacht wurde, nämlich dass die Wirkung der Säuren durch specifische Affinitätscoefficienten bestimmt wird. In einer noch nicht zur Veröffentlichung reifen Arbeit haben sich dieselben Constanten für die Einwirkung der Säuren auf Calciumoxalat ergeben und auch für ganz andere Wirkungen scheinen sie bestimmend zu sein.

Ich schliesse diese Arbeit mit dem lebhaften Bewusstsein, wie wenig Fragen durch dieselbe erledigt und wie viele aufgeworfen sind. Ich nehme deshalb Gelegenheit, der naheliegenden Auffassung meiner in diesem Journal veröffentlichten vorläufigen Mittheilung, als beabsichtige ich mir dies Versuchsgebiet zu „reserviren“, entgegenzutreten. Niemand kann lebhafter als ich von der Nothwendigkeit möglichst vielseitiger Förderung der Affinitätslehre durchdrungen sein und freudiger Mitarbeiter auf diesem Gebiete willkommen

¹⁾ Die auffällig grosse Zahl für Monochloressigsäure rührt von einer beginnenden Zerlegung in Glycolsäure und Salzsäure her.

heissen. Gelten doch für diese grösste und allgemeinste Aufgabe der Chemie ganz besonders die Worte, in denen die Summe alles Forschens von berufener Seite gezogen wird: „Wir tasten ewig an Problemen“.

Riga, December 1882.

Ueber phenylirte Kohlensäureäther und deren Ueberführung in Salicylsäure;

von

W. Hentschel.

Wie bei der Addition von Natriumäthylat und Kohlensäure äthylkohlen-saures Natrium entsteht, so sollte man aus Kohlensäure und Phenolnatrium phenylkohlen-saures Natrium erwarten: an Stelle dessen erhält man das Natronsalz der Salicylsäure. Es erhebt sich desshalb die Frage, ob nicht das phenylkohlen-saure Natrium bei der erwähnten Synthese doch eine gewisse Rolle spiele. Dieser Gedanke tritt um so näher, wenn man erwägt, dass Kolbe schon 1860 aus Natrium, Phenol und Kohlensäure neben Salicylsäure phenylkohlen-saures Natrium erhalten hat. In jener Arbeit war von demselben auch bereits eine Parallele gezogen zwischen Phenylkohlen-säure und Oxybenzoësäure einerseits und Aethylkohlen-säure und Oxypropionsäure andererseits.

Es gelingt in der That, dem quantitativen Verlauf des Processes der Darstellung von Salicylsäure unter der Annahme der primären Bildung von phenylkohlen-saurem Natron in folgenden zwei Gleichungen Ausdruck zu geben:

Dass Kolbe schon 1860 dieser Annahme nahe stand, beweist auch dessen Hinweis auf die ganz ähnlichen Beziehungen zwischen Aethylschwefelsäure und Isäthionsäure und auf die Bildung der letzteren bei dem Aetherprozess.