

Antimon angew.	Antimon gef.	Zinn	Weinsäure
0.0412 g	0.0412 g	0.05 g	5 g
0.0412 »	0.0410 »	0.5 »	5 »
0.0825 »	0.0818 »	0.5 »	10 »
0.0825 »	0.0820 »	1.0 »	10 »
0.1238 »	0.1233 »	0.05 »	15 »
0.2475 »	0.2466 »	0.01 »	20 »
0.2475 »	0.2464 »	0.5 »	20 »

Da die quantitative Trennung von Zinn und Antimon höchst zeitraubend ist und vor allem grosse analytische Uebung voraussetzt, werde ich untersuchen, ob die Bestimmung dieser Metalle unter Anwendung der beschriebenen Methode in der Weise geschehen kann, dass ihre Gesamtmenge nach der Ausfällung durch Zink gewichts- oder maass-analytisch ermittelt wird.

239. H. Euler: Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers.

(Eingegangen am 6. Mai 1901.)

Vor Kurzem hat Hr. E. O. von Lippmann¹⁾ sich gegen einige physikalisch-chemische Hypothesen gewandt, welche zur Beschreibung des Inversionsvorganges beitragen sollten.

Seine Einwände richten sich besonders:

1. Gegen die Hypothesen bezüglich des Einflusses von Temperatur und Druck, und damit gegen die Arrhenius'sche Annahme »activer Moleküle« des Rohrzuckers.

2. Gegen die Annahme von Ionen des Rohrzuckers im Sinne der Dissociationstheorie.

Was zunächst die einleitende Bemerkung dieser Kritik betrifft, dass die aufgestellten Hypothesen zu wenig präcisirt seien, so möchte ich nur daran erinnern, dass in meiner, obige Frage betreffenden, vorläufigen Mittheilung²⁾ ein allgemeines Princip der Katalyse gegeben und die Zuckerinversion als Specialfall nur vorübergehend erwähnt wurde.

Gerade die fraglichen Punkte waren in einer dort citirten Arbeit³⁾, welche inzwischen auch an anderer Stelle⁴⁾ erschienen ist, näher besprochen.

Ich gehe dann zu den speciellen Einwänden über.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3560 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 33, 3302 [1900]

³⁾ Ofversigt af Svenska Vet. Akad. Förh. 1899, 24.

⁴⁾ Zeitschr. für phys. Chemie 36, 641.

Hr. von Lippmann fragt: »Was hat man sich unter Dissociation des Rohrzuckers« vorzustellen, was unter seinen »elektrolytisch in Dextrose, bezw. Fructose-Ionen spaltbaren Molekeln« und was unter seiner »Spaltung in Anion und Kation«, da doch in reinem Zustande weder Rohrzucker noch die genannten Hexosen Leiter sind, also Glykose und Fructose im Ionenzustande den gewöhnlichen Voraussetzungen nach nicht existiren können?«

Dagegen ist zu bemerken, dass man seit Helmholtz der Ansicht ist, dass es keine absoluten Nichtleiter giebt, und dass wir mit der gleichen Sicherheit behaupten können, dass kein zusammengesetzter Körper ein absoluter Nichtelektrolyt ist. Ist der Dissociationsgrad eines gelösten Stoffes ungefähr von der Grössenordnung des Wassers, oder noch kleiner, so ist es mit der Methode der Leitfähigkeit schwer oder unmöglich, die Dissociation nachzuweisen. Verfeinerten Untersuchungen gegenüber erweisen sich immer mehr Stoffe als Elektrolyte; so ist z. B. die Wasserstoffdissociation von Rohrzucker, Dextrose und Lävulose¹⁾ nachgewiesen, d. h. es wurde gezeigt, dass diese Verbindungen schwache Säuren sind.

Man könnte vielleicht gerade in letzterem Umstand einen Widerspruch mit der Annahme erblicken, dass der Rohrzucker als Salz in zwei organische Ionen zerfällt; indessen ist nicht schwer einzusehen, dass ein Körper in mehrfacher Hinsicht dissociirt sein kann. Abgesehen von der lange bekannten, stufenweisen Dissociation mehrwerthiger Elektrolyte, haben wir, wie Bredig²⁾ gezeigt hat, eine Reihe von Beispielen für verschiedenartige Dissociation eines und desselben Körpers. Allerdings hat man erst in letzter Zeit begonnen, physikalisch-chemische Untersuchungen über diese ganz schwachen Elektrolyte anzustellen, und es sind hier somit noch viele specielle Fragen zu beantworten. Auf die elektrolytische Dissociation der »Nichtleiter« weist indessen das Verhalten dieser Körper nicht deutlich hin.

Dass dabei nicht angegeben wird und einstweilen auch nicht angegeben werden kann, welches das Anion und welches das Kation der Saccharose ist, kann wohl kaum als Vorwurf gelten. Ist doch die für die organische Chemie ebenfalls wichtige Frage, an welcher Stelle der Constitutionsformel die Aufspaltung erfolgt, ebenfalls noch nicht gelöst. Gerade hier wird man gern vermeiden, Hypothesen ad hoc zu machen.

¹⁾ Vgl. Kullgren, Bihang till Svenska Vet. Akad. Handl. 24, II 3; Th. Madsen, Zeitschr. für phys. Chemie 36, 290.

²⁾ Bredig, Amphotere Elektrolyte und innere Salze, Zeitschr. für Elektrochemie 6, 38.

Es kann dann gefragt werden, ob die Annahme, dass die Inversion durch Vermittelung von Ionen verläuft, mehr erklärt als frühere Hypothesen.

Es scheint mir dies der Fall zu sein, gerade mit Rücksicht auf die Erscheinung, dass der Zucker (ebenso wie eine Reihe anderer Körper) katalytisch durch Wasserstoffionen zersetzt wird. Das Auffallende der Erscheinung bestand wesentlich darin, dass die katalysierende Säure nicht in die Reactionsformel eingeht, aber doch die Reactionsgeschwindigkeit bedingt. Die kinetischen Umschreibungen dieser Thatsache, welche gegeben worden sind, können wohl plausibel machen, dass die Wirkung proportional mit der Concentration der Wasserstoffionen gehen muss, aber die gleichen Ueberlegungen lassen sich für jedes andere Ion machen, etwa das Kation des Chlorkaliums $\overset{+}{K}$, wenn wir Chlorkalium zu der Rohrzuckerlösung zusetzen. Weshalb dieses nicht wirkt, wohl aber $\overset{+}{H}$ wurde nie besprochen.

Nehmen wir dagegen an, dass die Reaction zwischen Ionen vor sich geht, so lässt sich folgende einfache Beschreibung der katalytischen Inversion geben:

Wir haben in einer Rohrzuckerlösung eine bestimmte Concentration von Anionen und Kationen des Rohrzuckers, $[A]$ und $[K]$, ferner von Anionen und Kationen des Wassers, $[OH]$ und $[H]$. Das Product

$$[A][K][OH][H]$$

bestimmt die Reactionsgeschwindigkeit. Würde einer der Factoren = 0, so würde die Inversion nicht stattfinden können.

Da nun Wasser, und ganz besonders Rohrzucker, sehr wenig dissociirt sind¹⁾, so wird das Product sehr klein. Füge ich nun durch Zusatz einer Säure verhältnissmässig viele Ionen H und Cl der Lösung zu, so wird, wie dies l. c.²⁾ näher ausgeführt ist, das Ionenproduct vergrössert.

Die beiden anderen Einwände Hrn. von Lippmann's betreffend die Auffassungen über den Einfluss der Temperatur und des Druckes lassen sich gemeinschaftlich besprechen.

Mit einer Begründung, die im Original³⁾ nachgelesen werden muss, behauptet Sigmond, dass die Constante k der Arrhenius'schen Formel $M_n = kM_i$ aus zwei Coëfficienten besteht, von welchen der

¹⁾ Die organischen Ionen besitzen, wie auch Abegg hervorhebt, sehr geringe Elektroaffinität.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 36, 641.

³⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 27, 392.

eine von dem »Lösungssystem«, der andere von der Zuckerart selbst bedingt ist.«

Diese Bemerkung dürfte richtig sein. Führt man nun diese Aenderung ein, so wird das A der Arrhenius'schen Temperaturformel

$$q_t = q_{t_0} \cdot e^{A(T - T_0) : T \cdot T_0},$$

die halbe Summe der entsprechenden Wärmetönungen des Rohrzuckers und des Wassers, $Q_1 + Q_2$. Man sollte dann, wenn man mit Arrhenius die »activen Molekeln« als von den Ionen verschieden betrachtet, dem Werth Q_2 consequenter Weise die Bedeutung der halben Umwandlungswärme von activem in inactives Wasser beilegen. Dieser Werth dürfte sich schwerlich näher definiren oder messen lassen.

Nimmt man hingegen an, dass nur die elektrolytisch dissociirten Molekeln reagiren, so fällt der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit demjenigen auf die Dissociationsconstante der Componenten zusammen. Es erhalten dann Q_1 und Q_2 die Bedeutung von Dissociationswärmen.

Dass die Inversion des Rohrzuckers unter Wärmeentwicklung verläuft, scheint Hr. von Lippmann der von Arrhenius gegebenen Auffassung des Temperatureinflusses zu widersprechen. Das Gleiche müsste gegen den Zusammenhang mit der Dissociationswärme geltend gemacht werden.

Aus der Thatsache, dass bei der Inversion des Rohrzuckers Wärme entwickelt wird, folgt nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie, dass sich dieses Gleichgewicht mit steigender Temperatur zu Gunsten des Rohrzuckers und Wassers verschiebt.

Schlüsse auf die Inversionsgeschwindigkeit v dürften nicht gezogen werden können. Es ist bekanntlich

(I) $v = k [\text{Rohrzucker}] [\text{Wasser}] - k_1 [\text{Laevulose}] [\text{Dextrose}]$,
wo mit $[\]$ die Concentration der entsprechenden Stoffe bezeichnet wird und k und k_1 die Geschwindigkeitscoëfficienten der beiden, in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Reactionen bedeuten.

Da nun die Wärmetönung der Inversion nicht erheblich ist, so wächst k annähernd ebenso schnell wie k_1 . Da aber das Glied $k_1 [\text{Lävulose}] [\text{Dextrose}]$ der Gleichung (I) sehr klein ist gegen das erste Glied $k [\text{Rohrzucker}] [\text{Wasser}]$, so kommt für den Temperaturcoëfficienten der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit nur die Vergrößerung dieses letzteren Productes in Betracht.

Nach dem Gesagten sind es also die beiden Dissociationswärmen $Q_{\text{Rohrzucker}} + Q_{\text{Wasser}}^1)$, welche das A der Arrhenius'schen Formel

¹⁾ In meiner bereits citirten Mittheilung (Zeitschr. für phys. Chem. 36, 641) sind diese Grössen mit K bezeichnet.

bestimmen. Dieser Coëfficient ist zu 12800 gefunden worden. Führen wir in die Gleichung

$$A = 12800 = \frac{Q_{\text{Rohrzucker}} + Q_{\text{Wasser}}}{2}$$

für Q_{Wasser} den bekannten Werth 13600 ein, so folgt:

$$Q_{\text{Rohrzucker}} = 12000 \text{ Cal.},$$

ein Werth, welcher demjenigen des Wassers sehr nahe kommt.

Ganz analog kann gezeigt werden, dass aus dem Umstand, dass die Inversion unter Volumabnahme verläuft, nur gefolgert werden kann, dass das Gleichgewicht

$$k_1 = \frac{[\text{Lävulose}][\text{Dextrose}]}{[\text{Rohrzucker}][\text{Wasser}]}$$

sich mit steigendem Druck zu Gunsten der Lävulose und Dextrose verschiebt.

Von Seiten Rothmund's liegt also hier kein Versehen vor; dass die Thatsache der Volumabnahme schon früher constatirt war, war mir leider entgangen.

Stern's¹⁾ Befund, dass die Inversionsgeschwindigkeit für Phosphorsäure nicht ab-, sondern zu-nimmt, ist mit Rothmund's Resultaten, die für Chlorwasserstoffsäure erhalten waren, nicht schwierig zu vereinbaren; es braucht nur daran erinnert zu werden, dass Phosphorsäure, wie Essigsäure zu den schwachen Säuren gehört. Für Essigsäure haben aber Tammann und Bogojawlensky²⁾ die Verhältnisse ausführlich erörtert.

Stockholms Högskola, Mai 1901.

240. Ivar Nordenskjöld: Beiträge zur Kenntniss des Molybdänsemipentoxyds.

(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

Anknüpfend an die Untersuchungen des Hrn. Prof. Klason³⁾ über das Molybdänsemipentoxyd, habe ich das Molybdänylchlorid und einige Verbindungen desselben studirt.

Klason hat das Ammoniumsalz, $\text{MoOCl}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$, dargestellt und dasselbe als die Ammoniumverbindung der Säure $\text{MoOCl}_3 + 2\text{HCl}$ oder H_2MoOCl_3 aufgefasst. — Mir ist es gelungen, diese Säure mit Kalium, Rubidium und Cäsium, sowie mit einigen organischen Basen zu verbinden.

¹⁾ Wied. Ann. 59, 562.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 23, 13.

³⁾ Diese Berichte 34, 148 [1901].