

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
§ 1. Einleitung . . . . .	1
Reaktionsgeschwindigkeit (RG) 1. — Mikrokosmos und makroskopisches Experiment 1. — Homogenkinetik 1. — Molekel und Mol 2. — Reaktionsgleichungen 2. — Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre 3. — Simultanreaktionen 3. — Zeitgesetze der Bruttoreaktionen 4.	
§ 2. Die Reaktion erster Ordnung . . . . .	4
Das Zeitgesetz von WILHELMY 4. — Geschwindigkeitskoeffizient (RGK) 5. — Katalyse 5. — Integration des Zeitgesetzes 6. — Das kinetische Massenwirkungsgesetz 6. — Zeitversuch 6. — Umsatzvariable 7. — Atomzerfall 8.	
§ 3. Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit . . . . .	8
Die Parameter der RG 8. — Elektrolyteffekt 8. — Normaltemperatur 9. — Starten der Reaktion 9. — Kopf des Zeitversuches 10. — Das Fixieren 10. — Sprungformel und Schrittformel 11. — Formversuche und Wertversuche 12. — Die Mittelung der RGK 12.	
§ 4. Einige Reaktionen erster Ordnung . . . . .	13
Zerfall des Manganioxalates 13. — Das numerische Rechnen 14. — Die saure Hydrolyse des Äthylidenazetates 14. — Signalindikatoren 16. — Die Hydrolyse des Oxamidsäureesters 16. — Rasche Hydrolysen 17. — Weitere Reaktionen erster Ordnung 18.	
§ 5. Zur Theorie der Reaktionen erster Ordnung . . . . .	18
Die Dimension des RGK 19. — Relaxationszeit 19. — Mittlere Lebensdauer 19. — Die Halbwertszeit 19. — Zahlenbeispiel 20. — Vor-, Haupt- und Nachperiode der Reaktion 20. — Methode der konstanten Geschwindigkeit 21. — Hydrolyse des Äthyläthers 21. — Der Bereich der RG 22.	
§ 6. Die Reaktion zweiter Ordnung . . . . .	22
Die mathematische Definition der Reaktionsordnung 23. — Zwei Molekeln derselben Art 23. — Die Dimension des RGK 23. — Die Einheit der Stoffvariablen 23. — Zwei Molekeln verschiedener Art 24. — Diskussion des Integrals 25. — Die Rolle des Unterschubstoffes 26. — Die explizite Darstellung der Stoffvariablen 27.	
§ 7. Einige Reaktionen zweiter Ordnung . . . . .	28
Die Esterverseifung durch Laugen 28. — Reaktionen in gesättigter Lösung 29. — Die Bildung quartärer Ammoniumsalze 30. — Weitere Reaktionen zweiter Ordnung 31. — Kinetische Prüfung auf Reinheit und Individualität 31. — Die Oxydation von Stereoisomeren 32.	

§ 8. Die Reaktionen höherer Ordnung . . . . .	32
Der Begriff der Reaktion $n$ -ter Ordnung 32. — Die Dimension der RGK 32. — Ordnung und Molenzahl 33. — Reaktionen hoher Ordnung 34. — Mol und Umsatzquantum je Liter 35. — Die Beziehungen zwischen den RGK 36. — Verallgemeinerung dieser Beziehungen 36.	
§ 9. Die Arten der instabilen Zwischenstoffe . . . . .	38
Der zeitbestimmende Vorgang 38. — Der VAN'T HOFFSche Zwischenstoff (HZ) 38. — Begriff der Bruttoreaktion 39. — Stabile und Instabile 39. — Elementarreaktion und Urreaktion 39. — Prinzip der Einfachheit der Urreaktionen (PEU) 40. — Ordnung und Molekularität 40. — Vorgelagertes Gleichgewicht 41. — Stehendes und laufendes Gleichgewicht 41. — Der ARRHENIUSsche Zwischenstoff (AZ) 42. — Der Gedankengang von ARRHENIUS 42. — Die aktiven Molekeln von ARRHENIUS 43. — Die „aktivierten Molekeln“ der späteren Entwicklung 43.	
§ 10. Die Wasserstoffionkonzentration in der chemischen Kinetik . . . .	44
Mehrdeutigkeit der Zeitgesetze 44. — Die Dissoziation von Säuren und Basen als laufende Gleichgewichte 44. — Die Definition der Azidität 44. — Die Bestimmung von $pH$ auf kinetischem Wege 45. — Reaktionen mit azidimetrischer Tönung 45. — Die starken Katalysatorsäuren 46. — Die Puffer 47. — Die Bruttoreaktion in gepufferten Lösungen 47. — Die kinetische Bestimmung von Dissoziationskonstanten 48. — Die kinetische Ermittlung von Hydrolysekonstanten 49. — Anwendung der Puffer zur Messung rascher Reaktionen 50. — Die wichtigsten Puffer 51. — Der Bereich derselben 51. — Ausbalancierung der Elektrolytwirkung 52. — Hinarbeitung auf eine einzige Bruttoreaktion 53. — Umgehung des Zwei-Säure-Problems 54. — Ermittlung von GK auf kinetischem Wege 54.	
§ 11. Die Integration durch Partialbruchzerlegung . . . . .	55
Eine häufige Form der Zeitgesetze 55. — Gebrochene Funktionen 56. — Die Zerlegung echtgebrochener Funktionen 56. — Verfahren der Koeffizientenvergleichung 56. — Die raschere Methode 56. — Ausführungsbeispiel 57. — Die Probe 58. — Ein einfacher Fall 59. — Konjugiert komplexe Wurzeln 58. — Die Integration 59. — Ausführungsbeispiel 60. — Die Kreisfunktion $arctg$ 60.	
§ 12. Die Ermittlung der Reaktionsordnung . . . . .	60
Die Gesamtordnung 61. — Die Methoden VAN'T HOFF und OSTWALD 61. — Die Einzelordnungen 62. — Die Methode der Vermutung und Prüfung 62. — Die Methode der konstanten Geschwindigkeit 62. — Die Methode der Isolierung 63. — Die Methode der systematischen Auskündung 63. — Die Bedeutung der letzteren Methode 64. — Die genaue Berechnung der konstanten Geschwindigkeit 65. — Die genaue Berechnung einer Messung nach der Methode von HARCOURT und ESSON 66. — Die Bedeutung der strengen Integrale 67.	
§ 13. Die Abfangmethode . . . . .	68
Ältere Untersuchungen 68. — Die Reaktion Jodat-Bisulfit 69. — Der Kompensator oder das Abfangmittel 69. — Der Nachweis von Instabilen nach der Abfangmethode 69. — Der LANDOLT-Effekt 70. — Reaktionsweg und Reaktionszeit 70. — Ein Vorlesungsversuch 71. — Das Abfangmittel im Überschuß 72. — Die Berechnung des Koeffizienten 72. —	

Arsenige Säure als Abfangmittel 73. — Die Erscheinungsformen eines Reaktanten 74. — Der Gesamtumsatz 75. — Die Differentialgleichung 75. — Zurückführung auf eine Bruttoreaktion 75. — Die Formen des bleichenden Halogens 76.

§ 14. **Bruttoreaktionen mit einem einzigen zeitbestimmenden Vorgang** . . . 76

Die Mehrdeutigkeit der Zeitgesetze 76. — Aufsuchung des zeitbestimmenden Vorganges 77. — Die alkalische Verseifung des Azetessigesters 78. — Die apparente Dissoziationskonstante 79. — Die Bruttoreaktion 79. — Das Zeitgesetz der letzteren 80. — Der zeitbestimmende Vorgang 81. — Beweisführung 82. — Die Reaktion zwischen Anilin und Toluolsulfochlorid 82. — Die zeitbestimmende Reaktion 83. — Die kinetische Beweisführung 83. — Die chemische Beweisführung 84. — Der Zerfall des Ammoniumnitrits 85. — Das Zeitgesetz 86. — Der Zwischenstoff 86. — Die kinetische Methode der Substitution 87. — Die Kinetik der Diazotierung 87. — Das Reaktionsschema 88. — Die Reaktionsknäuel 88.

§ 15. **Die umkehrbare Reaktion** . . . . . 89

Die allgemeine Gleichung der RG 89. — Die Richtungs-differenz 90. — Der thermodynamische und der kinetische Anteil 90. — Die effektive Reaktion 90. — Die Kinetik von GULDBERG und WAAGE und die BAUERSche Kinetik 91. — Mol und Umsatzquantum je Liter als Einheit 92. — Die Integration 92. — Die Nullstellen 92. — Die Existenz und Eindeutigkeit des Gleichgewichtes 93. — Die umkehrbaren Bruttoreaktionen 94.

§ 16. **Umkehrbare Reaktionen erster Ordnung** . . . . . 94

Die Wurzel der linearen Gleichung 94. — Gleichgewichte im analytischen Bereich und jenseits desselben 95. — Die Messung der Reaktionen mit einseitiger Gleichgewichtslage 96. — Die Messung der RG nach physikalischen Methoden 96. — Die dilatometrische Methode 97. — Die Umgehung des Endwertes 98. — Die graphische Methode 99. — Die Bedeutung des Endwertes 99. — Die Autorazemisierung 100. — Die Mutarotation der Zuckerarten 100. — Die Laktonisierung 101. — Die Rolle des Wassers und Spurenkatalyse 102. — Die Enol-Keton-Tautomerie 102.

§ 17. **Umkehrbare Reaktionen zweiter und höherer Ordnung** . . . . . 103

Die Gleichung der Reaktion zweiter Ordnung 103. — Ihre Integration 103. — Der singuläre Fall 104. — Umformung des Integrals 105. — Praxis der Ermittlung der Reaktionsordnung 106. — Form- und Wertversuche 106. — Die Reaktion der Veresterung 107. — Die Verschiedenheit der Formeln 108. — Prüfung der Formeln 108. — Die hochmolekularen umkehrbaren Bruttoreaktionen 108.

§ 18. **Umkehrbare Reaktionen mit einem einzigen zeitbestimmenden Vorgang** 109

Eine hochmolekulare Reaktion wird umkehrbar 109. — Die Richtungs-differenz 110. — Die Autokatalyse 111. — Vor- und nachgelagerte Gleichgewichte, AZ und HZ bei Umkehrung der Reaktion 111. — Die Messung der Reaktionen abseits vom Gleichgewichte 111. — Positive und negative Autokatalyse 111. — Vor- und Hauptperiode bei positiv autokatalytischen Reaktionen 112. — Kinetik der salpetrigen Säure 113. — Die Bruttogleichungen 114. — Die einseitigen Reaktionen 115. — Die Gleichgewichtsreaktion 116. — Geschwindigkeitsmaximum 117. — Flachheit des Maximums 118. — Reaktionen mit

Keimungserscheinungen 118. — Die reversible Oxydation von Arsenigsäure durch Jod 119. — Der Chemismus 119. — Zerlegung der zeitbestimmenden Reaktion 120. — Das intermediäre Additionsprodukt 120. — Die kinetische Analyse 121. — Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit im Gleichgewichte 121. — Radioaktive Indikatoren 121. — Das Zeitgesetz 123. — Zahlenbeispiel 123. — Restloser Beweis des kinetischen Massenwirkungsgesetzes von GULDBERG und WAAGE 123.

## § 19. Über den Verlauf der Simultanreaktionen . . . . . 124

Stöchiometrie und Thermodynamik der Simultanreaktionen 124. — Die Methansynthese nach SABATIER 124. — Die Einheit der Stoffvariablen 125. — Das Totalgleichgewicht 125. — Die unabhängigen Reaktionen 125. — Die Systemvariablen 126. — Die Analyse des Systems 126. — Der Einakter 127. — Der Zweiakter 128. — Der erste Akt und das provisorische Gleichgewicht 128. — Die reaktionslose Pause 128. — Der zweite Akt und das totale Gleichgewicht 129. — Das Zeitmaß der beiden Reaktionsakte 129. — Die Reaktionen des Wasser-gases 129. — Die Methanolsynthese 130. — Die Gleichgewichtsüberschreitung 130. — Die Reaktionslenkung 130. — Die unabhängigen Stoffvariablen 130. — Die Miteinbeziehung der Zeit 131. — Die Zeit als einzige unabhängige Variable in der Kinetik 132. — Simultan-konzentrationen 132. — Das Gleichgewicht ist von der RG und dem Reaktionsweg unabhängig 132. — Die Meßbarkeit einer Mehrakreaktion 132. — Die Bildung von Nitrat in saurer Lösung aus Salpetrigsäure und Nitrition 132. — Die beiden unmeßbar raschen Vorakte 133. — Der meßbare dritte Akt 133. — Das Zeitgesetz des letzteren 135. — Seine Degenerierung 135.

## § 20. Die Reaktionszyklen . . . . . 135

Wann liegt ein Reaktionszyklus vor? 135. — Die Verseifung des Voll-esters über zwei isomere Halbestere 135. — Die Reaktionen zwischen drei Tautomeren 136. — Das Gleichgewicht des Reaktionszyklus 137. — Vollkommenes Gleichgewicht und Zirkulargleichgewicht 138. — Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität (PMR) 138. — Das statistische Bevölkerungsgleichgewicht zweier Städte 138. — Geschichte des PMR 139. — Der Reaktionszyklus der drei Tautomeren 140. — Der periodische Reaktionsablauf 140. — Zahlenbeispiel 141. — Reaktionsverlauf gegen die Affinität 142. — Gedämpfte und ungedämpfte Schwingungen 142. — Energetisch gekoppelte Reaktionen 143. — Das WEGSCHEIDERsche Paradoxon 143. — Beziehungen zwischen Kinetik und Thermodynamik 144. — Zirkulargleichgewicht bei Lichtreaktionen 145. — Mehrfach katalysierte Reaktionen 145. — Das Paradoxon und sein Verschwinden 146. — Prüfung am Experimente 146. — Mögliche Auswege 146.

## § 21. Zwischenreaktionen mit einem einzigen Bruttovorgang . . . . . 147

Die Bruttoreaktion und die Partialreaktionen 147. — „Metastabile“ und „Instabile“ 148. — Stationaritätszeitpunkt und Stationaritätsperiode 148. — Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten (PGP) 149. — Ein Gleichnis 149. — Partialreaktionen im laufenden Gleichgewicht 149. — Klärung der Begriffe „zeitbestimmende Reaktion“ und „laufendes Gleichgewicht“ 150. — Zeitgesetze mit Reaktanten im Nenner 150. — „Zeitgesetzwechsel“ 151. — Partialreaktionen, die in bezug auf die Instabilen höherer Ordnung sind 152. — Das allgemeine Zeitgesetz und die Grenzzeitgesetze 153. — Die Zwischenreaktionen

als Simultanreaktionen 154. — Die Gleichzeitigkeit der Elementarvorgänge 154. — Die Natur der Instabilen 155. — Vom Grade ihrer Instabilität 155.

- § 22. Zwischenreaktionskatalyse** . . . . . 155  
 Die Arten der Katalyse 156. — Modell der Fermentreaktionen 156. — Katalyse und Spurenkatalyse 157. — Allgemeines und Grenzzeitgesetze 157. — Der Hemmkoeffizient 158. — Die Koeffizienten der Partialreaktionen und ihre Ermittlung 158. — Die ARMSTRONG'sche Hypothese 159. — Einführung derselben 159. — Katalyse und induzierte Reaktionen 160.
- § 23. Nebenreaktionen** . . . . . 161  
 Der Gesamtumsatz 161. — Die Ermittlung der Koeffizienten 162. — Die relativen Geschwindigkeiten 162. — Messung „unmeßbar rascher“ Reaktionen 163. — Quasinebenreaktionen 164. — Ihre Koeffizienten 164. — Dreiwegkatalyse 164. — Allgemeine Säure-Basenkatalyse 165. — Stufenreaktionen mit Gesamtumsatz 165. — Stabile Zwischenstufe 166. — Die Zwischenstufe ist ein Instabiles 166. — Metastabile Zwischenstufe 167. — Das vereinfachende Konstantenverhältnis 168. — Ermittlung der Koeffizienten aus dem Gesamtumsatz 168.
- § 24. Das Umwandlungsverhältnis und die Theorie der Katalyse** . . . . . 169  
 Das Umwandlungsverhältnis 169. — Theorie der Katalyse nach WEGSCHEIDER 169. — Die Reaktion Maleinsäure-Salzsäure 170. — Die Natur des Zwischenstoffes 170. — Die R<sub>G</sub> der Bruttoreaktionen 171. — Der Zyklus der Bruttoreaktionen 172. — Die beiden Zweiakter 173. — Reaktionsstufenregel und Regulierregel 174. — Das konstante Umwandlungsverhältnis 175. — Die additive Katalyse 175. — Substrat und Katalysator 175. — Katalyse und Nebenwirkung 176.
- § 25. Der Grenzzustand und die induzierten Reaktionen** . . . . . 177  
 Die Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch Halogen und Halogenion 177. — Die Bruttoreaktionen 177. — Der Grenzzustand 179. — Die Relation des Grenzzustandes 179. — Die Zweiakter 180. — Die Halogenhydrolyse und die Frage ihrer Meßbarkeit 181. — Umstrittene Fragen 182. — Die planmäßige Lösung der Aufgabe 183. — Die Redoxkatalysatoren 183. — Die induzierten Reaktionen 183.
- § 26. LANDOLT-Reaktionen** . . . . . 184  
 Die Reaktion Jodsäure-Schwefligsäure 184. — Die Teilreaktionen 184. — Stöchiometrie der letzteren 185. — Die Geschwindigkeit des Gesamtumsatzes 185. — Die Integrale und ihre Überprüfung 187. — Das Zeitgesetz der LANDOLT'schen Reaktion 188. — Die isolierte Reaktion Jodat-Schwefligsäure 189. — Weitere LANDOLT-Reaktionen 190.
- § 27. Die Integration monomolekularer Systeme** . . . . . 190  
 Die lineare Differentialgleichung erster Ordnung 190. — Die Verallgemeinerung der Integrationsmethode nach R. WEGSCHEIDER 191. — Die Integration nach A. RAKOWSKI 192. — Die Integrationskonstanten 194. — Die Zeit als einzige unabhängige Veränderliche 195. — Der einfachste Spezialfall 195. — Der Reaktionsbeginn 196. — Der Zwischenstoff ist instabil 196. — Die Stationaritätsperiode 198. — Das Übergangsprinzip 199. — Die Zweiakterreaktionen 199.

§ 28. Simultankonzentrationen . . . . .	199
Die mathematische Sackgasse und die Auswege aus derselben 199. — Begriff der Simultankonzentrationen 199. — Berechnung derselben 200. Die Grenzkonzentrationen 201. — Die Ermittlung der Koeffizienten 202. — Die chemische Analyse der Systeme 202. — Veränderliche und Konstante 203. — Stoffkonstante, Versuchskonstante, Zahlenkonstante 203. — Ermittlung der letzteren aus der Kinetik 203.	
§ 29. Medium und Temperatur . . . . .	204
Die Parameter der R <sub>G</sub> 204. — Geschwindigkeit und Affinität 205. — Die Zerlegung der Koeffizienten der R <sub>G</sub> 206. — Stoffkatalyse und Mediumkatalyse 206. — Mediumspurenkatalyse 206. — Zerlegung des Mediumkoeffizienten 208. — Der Temperaturquotient $Q_{10}$ und die R <sub>GT</sub> -Regel 208. — Die Parameterregel 209. — Abnormal große $Q_{10}$ 210. — Vorgelagerte Gleichgewichte 210. — Geschwindigkeitsabnahme mit steigender Temperatur 211 — Die Temperaturfunktion von ARRHENIUS 212. — Ursachen der Inkonstanz von Aktivierungswärme und Aktionskonstante 213. — Die dreikonstantigen Formeln 213. — Berechnung der Konstanten 214.	
§ 30. Zur Kinetik konzentrierter Systeme . . . . .	214
Die „Relation“ 215. — Das Relationsmassenwirkungsgesetz und die absolute Gleichgewichtskonstante 215. — Die Relationsgeschwindigkeit 216. — Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Löslichkeit der Reaktanten 217. — Zwischenreaktionen 218. — Die „Aktivität“ 218. — Der Aktivitätskoeffizient 219. — Die relative Aktivität 219. — Eine häufige Zwischenreaktion 219. — Das Aktivitätsmassenwirkungsgesetz 220. — Die BRÖNSTEDSche Geschwindigkeitsgleichung 220. — Ihr Gültigkeitsbereich 221. — Existieren einseitige Gleichgewichte? 221.	