

Zur Theorie katalytischer Reaktionen¹⁾.

Von

Hans Euler.

Durch das Gesetz der Massenwirkung ist die erste grundlegende Aufgabe der chemischen Kinetik prinzipiell gelöst:

Der zeitliche Verlauf eines chemischen Vorganges ist zahlenmässig durch eine Konstante²⁾ ausdrückbar.

Diese Konstanten sind nun vorläufig rein empirisch; theoretisch sind dieselben nicht behandelt worden. Wir können zwar z. B. für die Gleichung der Esterhydrolyse:

$$-\frac{dC_{\text{Ester}}}{dt} = k C_{\text{Ester}} \cdot C_{\text{Wasser}} - k' C_{\text{Säure}} \cdot C_{\text{Alkohol}}$$

die Konstanten k und k' ermitteln, aber es ist nicht angegeben worden, wie diese Konstanten von der Natur des Esters, der Säure und des Alkohols abhängen³⁾. Auch ist meist die Geschwindigkeit der studierten Reaktionen bei Gegenwart von Katalysatoren gemessen, über deren Wirkungsweise nur wenig allgemeines bekannt ist.

Zweifellos besteht aber das wichtigste Problem der chemischen Kinetik darin, den Reaktionswert für jeden einzelnen Körper ermitteln zu können, und den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit eines Vorganges und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Komponenten festzustellen.

Das Massenwirkungsgesetz lautet in seiner allgemeinsten und richtigsten Form: „Die chemische Wirkung der an einer Reaktion teilnehmenden Stoffe ist ihren aktiven Massen⁴⁾ proportional.“

Über die wirklich reagierenden Moleküle vermag aber offenbar das Massenwirkungsgesetz für sich allein nichts auszusagen.

Die aktive Masse eines Stoffes wurde von der Aufstellung des Gesetzes an bis auf die neueste Zeit durch die Konzentration gemessen; indessen erwies sich dieses nur für ganz verdünnte Lösungen als zu-

¹⁾ Aus: Öfversigt af K. Svenska Vetenskaps-Akad. Förhandl. 1899, Nr. 4.

²⁾ Zuweilen durch mehrere, wenn der Vorgang in mehreren Teilen verläuft.

³⁾ Vergl. H. Euler, Diese Zeitschr. **36**, 405 (1901).

⁴⁾ Siehe hierzu Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften 104.

lässig, und schon bei mässigen Verdünnungen ergaben sich beträchtliche Abweichungen von der Theorie. Vor kurzem hat Arrhenius¹⁾ gezeigt, dass sich das Massenwirkungsgesetz in bedeutend grösseren Umfang quantitativ bestätigt, wenn man die „aktive Masse“ nicht der Konzentration, sondern dem osmotischen Druck der reagierenden Stoffe proportional setzt.

Ebenfalls Arrhenius²⁾ ist schon früher zu der Annahme geführt worden, dass nicht sämtliche Moleküle in jedem Augenblick an der Reaktion teilnehmen, sondern dass nur ein der Konzentration, bezw. dem osmotischen Druck der Moleküle proportionaler, gegen denselben aber verschwindend kleiner Bruchteil derselben reaktionsfähig ist, auf dessen Natur im übrigen nicht näher eingegangen wurde.

Es liegt nun die Aufgabe vor, zu untersuchen, inwieweit die Annahme, dass die aktive Masse eines Stoffes in seinem dissociierten Anteil, seinen Ionen, besteht, die Katalyse einer chemischen Reaktion zu beschreiben gestattet, bezw. zu welchen Folgerungen die Anwendung der Prinzipien der Dissociationstheorie auf diese Vorgänge führt.

I.

Definition der Katalyse. Unter der Bezeichnung „Katalyse“ sind im Gebiet der physikalischen Chemie³⁾ zwei wesentlich voneinander verschiedene Wirkungen zusammengefasst worden.

Erstens solche, bei welchen der „Katalysator“ wirklich den Eintritt eines Vorganges veranlasst, welcher, einmal begonnen, das System in den stabileren Zustand führt. Als Beispiel diene die Herstellung des Gleichgewichtszustandes durch einen Krystall in einer übersättigten Lösung; letztere scheint, sich selbst überlassen, wirklich längere Zeit unveränderlich. Solche Fälle dürften indessen geeigneter als „Auflösungen“ bezeichnet werden.

Zweitens aber die Beschleunigung für sich langsam verlaufender Reaktionen bis zur Erreichung ihres natürlichen Gleichgewichts.

Von letzterer Art sind, soweit bekannt, alle

¹⁾ Diese Zeitschr. 28, 317 (1899).

²⁾ Diese Zeitschr. 4, 226 (1889).

³⁾ Abgesehen muss hier werden von den Reaktionsbeschleunigungen durch Fermente und ähnlichen Prozessen, welche der Physiologie angehören, und welche, wenn auch wichtige Anknüpfungspunkte bestehen (siehe die diesbezüglichen interessanten Hinweise van't Hoff's, Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 1, u. Bredig's, Diese Zeitschr. 31, 258. 1899), bis auf weiteres mit den rein chemischen Vorgängen kaum vergleichbar sind.

Katalysen chemischer Reaktionen.

W. Ostwald¹⁾ beschreibt die chemischen Katalysen folgendermassen:

„Katalytisch nennt man solche Vorgänge, bei denen die Geschwindigkeit durch die Anwesenheit von Stoffen geändert wird, die nach Ablauf der Reaktion sich in demselben Zustand befinden wie zu Anfang.

Solange der katalytisch wirksame Stoff oder Katalysator weder durch die zu Beginn der Reaktion vorhandenen, noch durch die entstehenden Stoffe verändert, vermehrt oder vermindert wird, macht sich sein Einfluss nur in Bezug auf den Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten geltend, nicht aber in Bezug auf den Charakter der Formel für den zeitlichen Verlauf des Vorgangs. So erfolgt z. B. die typische Reaktion erster Ordnung, die Inversion des Rohrzuckers, mit messbarer Geschwindigkeit nur unter der Einwirkung vorhandener Säuren, während diese doch mit der Reaktion selbst, die in einer Wasseraufnahme besteht, nichts ersichtliches zu thun haben, und auch in keinem Augenblicke eine nachweisbare Änderung ihrer Menge erleiden. Ebenso wird die Esterbildung durch die Gegenwart einer sehr geringen Menge Salz- oder Schwefelsäure ungemein beschleunigt, während im übrigen die sämtlichen charakteristischen Eigentümlichkeiten wie das Gleichgewicht, die Umkehrbarkeit, der relative Zeitverlauf u. s. w. unverändert bleiben. Die Katalysatoren wirken mit einem Worte so, dass sie dem Vorgange eine andere Zeiteinheit geben, während alles übrige unverändert bleibt.“

Eine Änderung im Charakter des Verlaufes wird somit nur dann eintreten, wenn die Konzentration des Katalysators, der seiner Wirkung in erster Annäherung proportional zu setzen ist, sich während der Reaktion und durch sie selbst ändert (Autokatalyse). — „Als dann haben wir zwei Hauptfälle zu unterscheiden: der Katalysator ist entweder einer der Ausgangsstoffe, oder er ist eines der Reaktionsprodukte²⁾.“

¹⁾ Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2*, 248 u. 262.

²⁾ Für den Fall, dass bei einer Reaktion erster Ordnung der ursprünglich vorhandene Stoff der Katalysator ist, giebt Ostwald die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2(A-x)](A-x) = k_1(A-x) + k_2(A-x)^2.$$

Er bemerkt hierzu: „Es ist hier die Beschleunigung durch die Gegenwart des Katalysators in der Gestalt eingeführt worden, dass ein additives Glied, das diesen Einfluss darstellt, zu der Gleichung für die unbeschleunigte Reaktion gefügt wird. Man könnte fragen, ob nicht vielmehr der Einfluss des Katalysators durch einen multiplikativen Zusatz, einen der Katalysatormenge proportionalen Faktor, mit dem man den Koeffizienten der unbeschleunigten Reaktion multipliziert, angemessener

Charakteristisch für den Katalysator ist somit, dass seine eigene Masse während der Reaktion konstant bleibt, und dass das Gleichgewicht und die Umkehrbarkeit des Systems nicht geändert wird¹⁾.

Bei dieser Definition war besonders an diejenigen Vorgänge gedacht, bei welchen eine chemische Substanz in derselben Phase wie die übrigen reagierenden Stoffe die Erreichung des Gleichgewichts beschleunigt.

Indessen dürften unter Erweiterung des Begriffes Katalyse noch diejenigen Fälle zu berücksichtigen sein, in welchen der Energieinhalt des Systems ohne Zusatz fremder Stoffe geändert wird.

Hierher gehören besonders:

Die Wirkungen der Oberflächen fester Körper,

die Reaktionsbeschleunigungen durch Aufnahme von Wärme.

die Katalysen durch Aufnahme elektrischer Energie (dunkle elektrische Entladungen etc.),

endlich die katalytischen Wirkungen des Lichtes.

Allen diesen als Katalysen bezeichneten Erscheinungen liegt, wie in dieser einleitenden und in folgenden Abhandlungen²⁾ gezeigt werden soll, ein gemeinsamer Vorgang zu Grunde:

Die Vermehrung einer oder mehrerer derjenigen Molekülarten, durch welche die (nicht beschleunigte) Reaktion vor sich geht, d. h. bei Anwendung der elektrochemischen Prinzipien auf das Gesamtgebiet der Chemie, die Vermehrung der in die Reaktion eingehenden Ionen.

dargestellt würde. Die Antwort muss verneinend lauten. Denn im zweiten Falle würde die Geschwindigkeit der unbeschleunigten Reaktion im Falle, dass kein Katalysator anwesend ist, durch das Nullwerden des katalytischen Faktors gleichfalls Null werden, was falsch wäre. Um dies zu vermeiden, müsste man diesem Faktor die Gestalt $1 + ac$ geben, wo c der Konzentration des Katalysators proportional ist, d. h. man würde auf die im Text gegebene Form hinauskommen.“

Wir werden später sehen, dass ohne Mitwirkung der als Katalysator reagierenden Molekülart die Reaktionsgeschwindigkeit wirklich gleich Null ist, und dass sich demgemäss der besprochene katalytische Vorgang etwas einfacher formulieren lässt.

¹⁾ Auf eine Art von scheinbarer Katalyse, „Pseudokatalyse“, hat neuerdings J. Wagner in einer eingehenden Abhandlung hingewiesen: Diese Zeitschr. 28, 33 (1899). Vergl. auch die mathematische Behandlung dieser Verhältnisse von R. Wegscheider, Diese Zeitschr. 30, 599 (1899).

²⁾ Vergl. auch H. Euler, Diese Zeitschr. 32, 348 (1900) und Öfversigt af K. Svenska Vetensk. Akad. Handl. 1900, Nr. 2.

II.

Die reagierenden Moleküle. Die Annahme, dass alle Stoffe ohne Ausnahme zu einem wenn auch oft verschwindend kleinen Teil in Ionen gespalten sind, ergibt sich zunächst als notwendige Konsequenz der Prinzipien der Dissociationstheorie; zu einer grundsätzlichen Gegenüberstellung von Elektrolyten und Nichtelektrolyten dürfte, wie auch neuerdings Abegg¹⁾ betont hat, keinerlei Anlass vorhanden sein, und es ist nicht einzusehen, weshalb zwischen dem zum grössten Teil dissociierten Chlorkalium und dem Aluminiumchlorid, das vom Wasser schon erheblich in freie Basis und freie Säure zerlegt wird, ein prinzipiell anderer Unterschied sein soll, als zwischen diesem und z. B. dem Methylchlorid, das in wässriger Lösung nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes fast vollkommen in Methylalkohol und Chlorwasserstoffsäure gespalten und äusserst wenig elektrolytisch dissociiert ist. Vielmehr können wir a priori nur Differenzen in Bezug auf den Grad der Dissociation erwarten, da wir ja eine beliebig kontinuierliche Reihe von Elektrolyten mit abnehmenden Dissociationskonstanten zusammenstellen können, und andererseits verfeinerten Untersuchungen gegenüber sich immer mehr Stoffe als elektrolytische Leiter²⁾, bzw. Elektrolyte in chemischer Hinsicht³⁾ erweisen.

Die ausserordentliche Reaktionsfähigkeit der Ionen zeigt sich aufs deutlichste bei allen anorganischen Vorgängen, die nach allgemein geltender Auffassung ausschliesslich zwischen Ionen vor sich gehen. Wir haben es dort mit stark oder wenigstens verhältnismässig stark dissociiertem Stoffe zu thun, und deswegen verlaufen fast alle Prozesse in unmessbar kurzer Zeit.

Chemische Reaktionen, von denen auch nur wahrscheinlich gemacht wäre, dass sie direkt zwischen den neutralen Molekülen vor sich gehen, sind nicht bekannt, im Gegenteil muss sogar bei Einwirkung elementarer Gase angenommen werden, dass nur der in Atome gespaltene Anteil in Reaktion tritt. Auf dieses wichtige Resultat ist zum erstenmal in den Abhandlungen von Th. Ewan⁴⁾ und van't Hoff⁵⁾ hingewiesen worden.

Fassen wir nun nach dem eben Gesagten alle chemisch einheitlichen Substanzen als Elektrolyte auf, so liegt am nächsten ein Ver-

¹⁾ Das Verhältnis von anorganischer und organischer Chemie. Antrittsvorlesung Breslau 1899. ²⁾ Siehe z. B. Trübsbach, Diese Zeitschr. 16, 708 (1895). — Baur, Diese Zeitschr. 18, 183 (1895).

³⁾ So z. B. in neuester Zeit die Zuckerarten: vergl. Kullgren, Bihang till Svenska Vet. Akad. Handl. 24, II, 3; Th. Madsen, Diese Zeitschr. 36, 290 (1901).

⁴⁾ Diese Zeitschr. 16, 315 (1895). ⁵⁾ Diese Zeitschr. 16, 411 (1895).

gleich der anorganischen Salze mit organischen Estern. Es entspricht die Esterbildung der Neutralisation einer Säure durch eine Basis, und umgekehrt ist der Zerfall des Esters nichts anderes als eine Hydrolyse.

Ausser für die Neutralisationsprozesse ist auch für die zweite grosse Klasse von Reaktionen, die Oxydations- und Reduktionsvorgänge, der zeitliche Verlauf vielfach studiert worden, jedoch haben sich bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten teilweise ausserordentliche Schwierigkeiten ergeben. Auch in diesen Fällen dürfte die Berücksichtigung der Dissociation, und zwar in Bezug auf die Sauerstoffvalenzen, eine einfachere Beschreibung der Verhältnisse gestatten.

Gegenüber der Ansicht, dass nur bestimmte Atomgruppen zur Aufnahme elektrischer Entladungen fähig sind, sei hier noch der Schluss der Gradualabhandlung von Arrhenius¹⁾ angeführt:

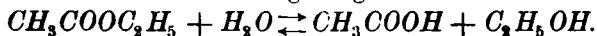
„Du reste, la notion d'électrolyte a une étendue beaucoup plus grande (selon la loi de Hittorf) que l'on est accoutumé à lui en attribuer. Ainsi, les réactions en general semblent manifester une assez grande analogie à celles des électrolytes, de sorte que l'on pourra peut-être à l'avenir élargir la théorie donnée pour les électrolytes jusqu'à être avec quelques modifications valable pour tous les corps.“

Indessen hat Arrhenius später seit der Einführung der „aktiven“ Molekeln diese Ansicht verlassen²⁾.

Um die Idee zu fixieren, soll nun das oben angegebene Prinzip der Katalyse an einem experimentell eingehend studierten Beispiel durchgeführt werden.

III.

Die Zersetzung und Bildung des Äthylacetats. Diese typische³⁾ Reaktion wird durch die Gleichung dargestellt:



1. Gleichgewicht.

Das Gleichgewicht zwischen Ester, Säure und Alkohol in mässig verdünnter wässriger Lösung ist von mir⁴⁾ vor kurzem behandelt

¹⁾ Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes II, 1883.

²⁾ Siehe auch: Diese Zeitschr. 28, 317 (1899) und Läröbok i teoretisk Elektrokemi 97—100.

³⁾ Direkt mit dem gegebenen Beispiel sind die meisten der unter Wasseraufnahme verlaufenden Reaktionen (Hydrolysen) vergleichbar. Bezüglich des Zerfalls der Kohlehydrate vom Typus des Rohrzuckers siehe H. Euler, Diese Zeitschr. 32, 348 (1900). ⁴⁾ Diese Zeitschr. 36, 405 (1901).

worden. Auf diese Arbeit verweisend, kann ich mich hier auf folgende Bemerkungen beschränken:

Nach dem Massenwirkungsgesetz muss bekanntlich für unser System die Gleichung gelten:

$$\frac{[\text{Essigsäure}][\text{Alkohol}]}{[\text{Ester}][\text{Wasser}]} = K, \quad (\text{I})$$

wo [Essigsäure] die Konzentration (Molekülnzahl pro Volumeinheit) der Essigsäure, [Alkohol] die Konzentration des Äthylalkohols etc. bedeuten¹⁾.

Dieses Gleichgewicht ist, wie alle ähnlichen, nicht statisch, sondern dynamisch aufzufassen, d. h. es werden in der Zeiteinheit eben so viele Moleküle Ester und Wasser gebildet, als zersetzt werden. Es ist demgemäss unser hydrolytisches Gleichgewicht der Quotient aus der Geschwindigkeitskonstanten der Esterbildung und derjenigen der Esterzersetzung²⁾:

$$K = \frac{k}{k'}. \quad (\text{II})$$

Nun wird nach Arrhenius³⁾ die Hydrolyse eines anorganischen Salzes durch folgende Gleichungen bestimmt:

$$\begin{aligned} [\text{Säure}][\text{Basis}] &= K_1 [\text{Salz}] \\ [S][H] &= K_2 [\text{Säure}] \\ [M][OH] &= K_3 [\text{Basis}] \\ [OH][H] &= K [\text{Wasser}] \\ [S][M] &= K_4 [\text{Salz}]. \end{aligned}$$

Wie stets in folgendem wird mit [...] die Konzentration bezeichnet. Weiter bedeutet *S* das Anion der Säure, *M* das Kation der Basis⁴⁾.

Hieraus folgt:

$$K_1 = \frac{[\text{Säure}][\text{Basis}]}{[\text{Salz}][\text{Wasser}]} = \frac{K_2 K_3}{K_4 K}.$$

Für unser System erhalten wir hiernach⁵⁾:

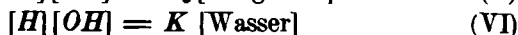
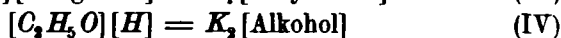
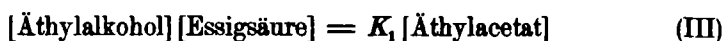
¹⁾ Es sei eigens noch einmal darauf hingewiesen, dass es sich um verdünnte wässrige Lösungen handelt.

²⁾ Siehe van't Hoff, Vorlesungen 1, 199 ff. ³⁾ Diese Zeitschr. 12, 167 (1893).

⁴⁾ Die Konstanten der Gleichungen sind ebenso bezeichnet, wie in van't Hoff's „Vorlesungen“.

⁵⁾ Hier ist CH_3CO als das positive, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ als das negative Ion des Esters angenommen, aus Gründen, die sich in einer Untersuchung über das Gleichgewicht (Diese Zeitschr. 36, 405. 1901) ergeben haben. Diese spezielle Annahme ist aber für die hier aufgestellten Beziehungen nicht nötig; man kommt zum gleichen Resultat, wenn man die Essigsäure als Säure und den Alkohol als Basis behandelt.

Das loc. cit. besprochene Resultat, dass die Hydrolysekonstante mit der Stärke der Säure wächst, zeigt sich, sobald die Dissociationskonstante der Basis kleiner ist als die des Wassers.



woraus sich ergibt: $K_1 = \frac{K_4 [\text{Äthylacetat}] K [\text{Wasser}]}{K_2 [\text{Alkohol}] K_3 [\text{Essigsäure}]}$ (VIII)

oder:



d. h. Gleichgewicht ist dann eingetreten, wenn das Ionenprodukt der in der einen Richtung reagierenden Körper gleich dem Ionenprodukt der in der anderen Richtung reagierenden Körper ist.

Das Gleichgewicht stellt nun den speziellen Punkt im Verlauf der Reaktion dar, in welchem die beiden entgegengesetzten Vorgänge der Esterzersetzung und Esterbildung gleich schnell erfolgen.

Aus Gleichung (IX) ergibt sich also unmittelbar, dass jeder der vier Stoffe proportional seinem Ionenprodukt pro Volumeinheit an der Reaktion teilnimmt, dass also seine „aktive Masse“ in Übereinstimmung mit Theorie und Erfahrung proportional seiner Konzentration (strenger dem osmotischen Druck) ist.

Wir betrachten jetzt das Gleichgewicht für den Fall, dass sich in unserer Lösung Salzsäure als Katalysator befindet.

Aus (II) und (VIII) ergibt sich:

$$\frac{k}{k'} \cdot \frac{[\text{Ester}][\text{Wasser}]}{[\text{Alkohol}][\text{Säure}]} = 1 = K \frac{[CH_3CO][C_2H_5O][OH][H]}{[CH_3CO][OH][C_2H_5O][H]}.$$

Empirisch ist nachgewiesen, dass der Zusatz von Salzsäure den Grad der Hydrolyse nicht erheblich beeinflusst. Es bleibt also auf der linken Seite der Gleichung Zähler und Nenner des Ausdrucks $\frac{[\text{Ester}][\text{Wasser}]}{[\text{Alkohol}][\text{Säure}]}$ vom Katalysator unabhängig¹⁾. Die beiden Geschwindigkeitskonstanten werden (annähernd) proportional mit dem dissociierten Teil des Katalysators vergrößert. Hieraus ergibt sich das Resultat, dass das Ionenprodukt des Systems proportional dem dissociierten Teil des Katalysators vergrößert wird.

2. Da, wie eben erwähnt, die Konzentration von Ester, Säure und Alkohol durch den Katalysator kaum geändert wird, so besteht der einzige Effekt des Katalysators in folgendem:

¹⁾ Siehe die Arbeiten von O. Knoblauch, Diese Zeitschr. 22, 268 (1897) und von Wl. Kistiakowsky, Diese Zeitschr. 27, 250 (1898).

Es kommen in die Lösung $\alpha[HCl]$ Wasserstoffionen und ebenso viel Chlorionen (wenn α den Dissoziationsgrad der Salzsäure bedeutet), $1 - \alpha[HCl]$ Moleküle nichtdissociierter Salzsäure, und gewisse Mengen Acetylchlorid und Äthylchlorid, welche durch die beiden Gleichungen:

$$\frac{[\text{Essigsäure}][HCl]}{[\text{Acetylchlorid}]} = K_{\text{Acetylchlorid}}$$

und:

$$\frac{[\text{Alkohol}][HCl]}{[\text{Äthylchlorid}]} = K_{\text{Äthylchlorid}}$$

bestimmt werden.

Dieser letztere Umstand, die Anwesenheit von, wenn auch sehr geringen Mengen, Acetylchlorid und Äthylchlorid ist charakteristisch und soll gegenüber der oft ausgesprochenen Ansicht, dass der Katalysator bei der Reaktion vollkommen unverändert bleibt, besonders hervorgehoben werden.

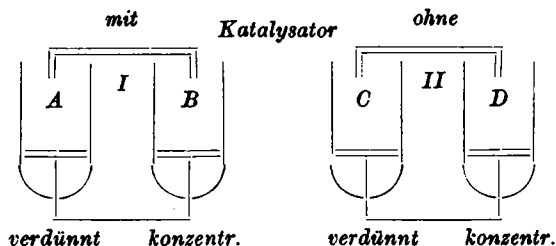
IV.

Thermodynamik. Die geläufige Auffassung, dass der Katalysator sich nach Verlauf der Reaktion in eben demselben Zustand befindet, wie am Anfang, lässt sich folgendermassen ausdrücken.

Es sei eine verdünnte wässrige Esterlösung, also unser System bei Beginn der Reaktion, gegeben. In dasselbe werde in bekannter Weise eine bestimmte Menge Chlorwasserstoffsäure gebracht. Dabei werde die maximale Arbeit A_I geleistet. Hierauf stelle sich das Gleichgewicht zwischen dem Ester und seinen Komponenten ein. Entfernt man jetzt den Katalysator wieder aus der Lösung, so sollte die dabei aufzuwendende Arbeit ebenfalls A_I betragen.

Streng genommen ist dies nun nicht der Fall, da der Katalysator mit den während des Verlaufs der Hydrolyse gebildeten Substanzen Essigsäure und Alkohol in Reaktion getreten ist.

Gehen wir vom Gleichgewicht zu einer Betrachtung des Reaktionsvorgangs selbst über, so wollen wir uns zunächst an folgende, nicht allzuschwer realisierbare Anordnung halten.



Vier Gefässe, *A*, *B*, *C* und *D*, seien mit unpolarisierbaren Elektroden versehen. In allen Gefässen sollen sich Lösungen befinden, in welchen das Gleichgewicht Ester-Säure-Alkohol bereits eingetreten ist. Die in *A* und *C* befindlichen Lösungen sollen $\frac{1}{4}$ g-Moleküle Essigsäure und Alkohol, die in *B* und *C* befindlichen Lösungen sollen je 1 g-Molekül dieser Stoffe im Liter enthalten. Ausserdem seien die Lösungen *A* und *B* in Bezug auf Chlorwasserstoffsäure 0.1 normal.

Mit dieser Anordnung sind wir im stande, den Vorgang der Hydrolyse in Gegenwart eines Katalysators (I) und ohne diesen (II) elektromotorisch wirksam zu machen. *A* und *B* seien durch einen Heber verbunden, welcher die gleiche Lösung wie *A* enthält (Element I), ebenso *C* und *D* (Element II; der Heber enthalte dieselbe Lösung wie *D*). Wir haben dann nichts anderes als zwei Konzentrationselemente vor uns.

Die elektromotorische Kraft der beiden Elemente lässt sich aus der van't Hoff'schen Gleichung¹⁾:

$$A = RT \ln K$$

berechnen. Da die Gleichgewichtskonstante der stromliefernden Reaktion im katalysierten und im nichtkatalysierten System nahezu dieselbe ist, so ist auch ihre elektromotorische Kraft gleich. Von einer Potentialtransformation im Sinne von Ochs²⁾ kann also, wie schon Ostwald bemerkt³⁾ hat, nicht die Rede sein.

In letzter Zeit hat Herr Julius Wagner⁴⁾ die energetische Bedeutung des Katalysators behandelt.

„Jede Änderung einer Reaktion“, sagt dieser Verfasser, „kann nur durch eine Änderung der wirksamen Energien erfolgen, und zwar nach zwei Richtungen hin: einmal können die Intensitätsgrössen eine Änderung erfahren, das andere Mal die Kapazitätsgrössen. Jede Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit ist nun, da bei gegebenen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit auch eindeutig bestimmt ist, abhängig von einer Änderung der wirksamen Energien. Und zwar können deren Kapazitätsgrössen sich ändern, insofern sich neue Verbindungen bilden, und so eine Veränderung der aktiven Masse herbeigeführt wird, oder es können auch die Intensitätsgrössen sich ändern.“

Die Frage, welche Rolle der Katalysator im Sinne der Energetik spielt, steht im engsten Zusammenhang mit dem allgemeinen Problem, wie der zeitliche Verlauf von Vorgängen energetisch zu fassen ist, und

¹⁾ Diese Zeitschr. 3, 608 (1889).

²⁾ Über Oxydations- und Reduktionsketten. Dissertation Basel 1895.

³⁾ Diese Zeitschr. 19, 187 (1896).

⁴⁾ Diese Zeitschr. 28, 33 (1899).

geht weit über das hier zu behandelnde Gebiet der chemischen Kinetik hinaus. Ich hoffe, bald eingehender hierauf zurückzukommen.

Hier sei nur erwähnt, was sich aus unserem speziellen Fall ergibt.

Zu entscheiden ist: Wird durch den Katalysator Energie gewonnen?

Offenbar lassen hier die beiden Hauptsätze der Thermodynamik im Stich, da sie über den zeitlichen Verlauf eines Systems nichts aussagen. Abgesehen von letzterem Umstand sind es Probleme von wesentlich anderer Art, welche mit Hilfe des 2. Hauptsatzes gelöst werden. Er findet seine vielfache Anwendung zur Berechnung der (idealen) maximalen Arbeit eines Systems, bei seiner Anwendung werden also (ideale) reibungslose Vorgänge betrachtet, die, um vollkommen reversibel gedacht werden zu können, in endlicher Zeit unendlich klein angenommen werden müssen.

Ausgeschlossen sind dagegen alle Systeme, welche innere Reibung besitzen, ihre freie Energie also nicht mit maximaler Geschwindigkeit abgeben können. Demgemäss wird ja auch bekanntlich bei der Berechnung der maximalen Arbeit von dem Weg, auf dem der Vorgang in einem reellen Fall verläuft, abstrahiert.

Die maximale Arbeit eines Systems wird ja in Wirklichkeit nie vollkommen gewonnen¹⁾. Indem wir uns aber mit dem zeitlichen Verlauf eines Vorgangs befassen, haben wir es mit einem wirklichen und speziellen Fall zu thun.

Gerade hier haben wir weitere Untersuchungen einzusetzen.

Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem Bruchteil der maximalen freien Energie, welcher aus einem System wirklich entnommen werden kann, und dem zeitlichen Verlauf des Vorgangs?

Es seien, um die Idee festzulegen, die beiden Grenzfälle betrachtet.

1. Fall. Ein mit maximaler Geschwindigkeit von selbst verlaufender Vorgang kann wirklich die „maximale Arbeit“ vollkommen in Form von freier Energie abgeben. Wir lassen einen Körper im leeren Raum fallen, ein Vorgang, der mit maximaler Geschwindigkeit verläuft. Wir können nahezu den Gesamtbetrag der dem System verloren gegangenen freien Energie als Arbeit ausserhalb dieses Systems wieder gewinnen.

2. Fall. Der Körper falle in einem Medium von ausserordentlich grosser Reibung. Er gelangt von demselben Anfangs- zu demselben

¹⁾ Vergl. F. Wald, Diese Zeitschr. 1, 408 (1887).

Endzustand, die „maximale Arbeit“ des Vorgangs ist offenbar dieselbe wie im ersten Fall, aber die wirklich zu gewinnende freie Energie ist in endlicher Zeit nahezu gleich Null. Soll andererseits der Vorgang in endlicher Zeit verlaufen, etwa mit Hilfe eines Zusatzgewichtes, so wird je nach der Reibung des Systems ein grösserer oder geringerer Teil der maximalen Arbeit in Wärme verwandelt.

Die maximale Geschwindigkeit eines Vorgangs ist nicht immer so leicht zu bestimmen, wie im vorigen Fall, und noch weniger leicht zu erreichen, wie ein anderes Beispiel zeigt.

Die chemische Energie eines Systems können wir in einem Element elektromotorisch wirksam machen. Die elektromotorische Kraft ist natürlich unabhängig von der zufälligen Konstruktion des Elements. Aber die gewinnbare freie Energie ist grösser oder kleiner, je nach der Grösse des inneren Widerstandes, und je nachdem die Polarisierung an den Elektroden vermieden ist. Ist der innere Widerstand des Elements oder die Polarisierung ausserordentlich gross, so ist die ausserhalb des Elements in der Zeiteinheit abnehmbare Arbeit nahezu Null. Analog dem inneren Reibungswiderstand wirken Polarisierung Selbstinduktion etc. wie später ausführlicher besprochen werden soll.

Betrachtet man also die aus einem System wirklich zu gewinnende freie Energie, nicht die ideale maximale Arbeit, so entspricht einem Gewinn an Zeit immer ein Gewinn an freier Energie. Zeit, gewinnbare freie Energie und Reibung sind dadurch aufs engste miteinander verknüpft, so dass einerseits ein System von unendlich grosser Reibung die gesamte maximale Arbeit nur in unendlich langer Zeit als freie Energie liefern kann, andererseits nur ein absolut reibungsloses System mit maximaler Geschwindigkeit verlaufen und doch die gesamte maximale Arbeit als freie Energie hergeben kann.

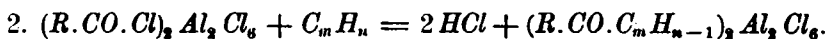
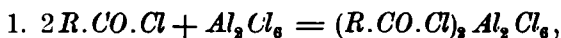
In diesem Sinne vermag uns also auch das S. 649 betrachtete katalysierte System Ester-Säure-Alkohol-Wasser mehr Energie zu liefern als das unkatalysierte, obwohl natürlich in beiden Elementen, demjenigen mit und demjenigen ohne Katalysator die „maximale Arbeit“ die gleiche sein muss.

Es ist durch den Katalysator der innere Widerstand und die Polarisierung des Elements vermindert, bzw. die Beweglichkeit des Systems gesteigert worden.

Die Beweglichkeit eines chemischen Systems ist aber, wie wir S. 648 gesehen haben, durch das Produkt der Ionenkonzentrationen der beteiligten Stoffe gegeben.

V.

Kinetik. Eine vielfach angewandte „Erklärung“ katalytischer Wirkungen besteht in der Annahme von Zwischenprodukten. Auch in der neuesten Litteratur findet man oft derartige Darstellungen. So z. B. nimmt G. Perrier¹⁾ zur Aufklärung der Friedel-Kraftschen Reaktion an, „dass sich die Ketonbildung in zwei Phasen vollzieht“:



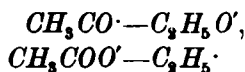
In ähnlicher Weise hat man die katalytische Wirkung der Salzsäure bei der Esterhydrolyse auf die Bildung von Acetylchlorid und Äthylchlorid zurückgeführt.

Es ist nicht ersichtlich, was durch die Einführung von Zwischenprodukten und die Zerlegung der Reaktion in mehrere Phasen gewonnen wird. Man sollte eher meinen, dass die gesamte Reaktion dann langsamer verläuft. Das einzige, was man dadurch wirklich plausibel zu machen sucht, ist die Ansicht, dass der Katalysator mit den reagierenden Stoffen in Verbindung tritt. Es werden deshalb auch die betreffenden Hypothesen durch die Isolierung der Zwischenprodukte zu beweisen versucht.

Aber diese Beweise sind weder bindend, noch nötig.

Nach den Grundanschauungen der Kinetik ist die Anzahl der Zusammenstöße zwischen zwei Molekülararten in der Zeiteinheit proportional mit deren Konzentration. Nehmen wir nun noch die oben gemachte Annahme hinzu, dass nur die Zusammenstöße zwischen den Ionen²⁾ chemisch wirksam sind, so erhalten wir eine Vorstellung von den relativen Mengen der Stoffe, welche in jedem Moment gebildet werden.

Es ist schon oben, und ausführlicher in einer früheren Arbeit³⁾, darauf hingewiesen worden, dass die Dissociation des Äthylacetats sowohl nach dem Schema:



als auch:

stattfinden muss.

Wir müssen also auf Grund des erwähnten kinetischen Prinzips annehmen, dass in der Zeiteinheit $[CH_3CO][Cl]$ g-Moleküle Acetylchlorid und $[C_2H_5][Cl]$ g-Moleküle Äthylchlorid gebildet werden, wenn mit $[]$ wie früher die Konzentration der betreffenden Ionen bezeichnet wird.

¹⁾ Diese Zeitschr. **33**, 815 (1900).
die Zusammenstöße zwischen verschiedenen Ionen vom gleichen Vorzeichen vernachlässigt werden.

²⁾ Es können noch zur Vereinfachung
³⁾ Diese Zeitschr. **36**, 405 (1901).

Da ferner die Elektroaffinität des Chloratoms grösser ist als diejenige des Radikals C_2H_5O , so folgt daraus, dass auch die Dissociationskonstanten ¹⁾ $K = \frac{[CH_3CO] \times Cl}{[Acetylchlorid]}$ grösser ist als die entsprechende Konstante des Äthylacetats ²⁾.

Nimmt man an, dass alle Ionen gleich reaktionsfähig sind, d. h. dass die Konstante k der Gleichung:

$$k[\text{Anion}][\text{Kation}] = k'[\text{Elektrolyt}]$$

für alle Ionen gleich ist, so muss, da auch hier $\frac{k}{k'} = K$, d. h. gleich der elektrolytischen Dissociationskonstanten ist, die Konstante der Dissoziationsgeschwindigkeit proportional sein mit der Dissociationskonstante.

Da nun die Konzentration der Ionen Cl (und H) im Vergleich zu den übrigen Ionenkonzentrationen gross ist, so werden sich in jedem Zeitteil beträchtliche Mengen von Acetylchlorid und Äthylchlorid bilden und wieder zersetzen. Dies ist offenbar gleichbedeutend mit einer Vermehrung der Ionen CH_3CO und C_2H_5 .

Sobald diese letztere experimentell bestimmt ist, d. h. sobald wir die Dissociationskonstanten des Acetylchlorids, des Äthylchlorids und des Alkohols kennen, lässt sich die katalytische Wirkung exakt berechnen.

VI.

Die Grundannahme, dass alle chemischen Vorgänge durch Vermittelung elektrisch geladener Ionen stattfinden, hat seit der ersten Veröffentlichung dieser Arbeit Widerspruch erregt³⁾.

Ausser den eingangs gemachten Erwägungen seien deshalb nochmals zwei Erscheinungen hervorgehoben, welche besonders für das Auftreten von Ionen bei chemischen Vorgängen sprechen: der Einfluss des Mediums, bezw. des Lösungsmittels und derjenige der Temperatur.

Einfluss des Lösungsmittels. Für Gasreaktionen ist von Dixon⁴⁾ und kurz darauf von Baker⁵⁾ gezeigt worden, wie bedeutend Feuchtigkeitsspuren die Geschwindigkeit vergrössern. Aus der grossen Zahl der

¹⁾ Siehe Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie 20, 453 (1899).

²⁾ Eine absolute Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich erreichen, wenn es (bei sehr tiefer Temperatur) gelingt, die Geschwindigkeit der Neutralisation zwischen zwei Elektrolyten von bekannter Dissociationskonstante (einer schwachen Säure und einer schwachen Basis) zu messen.

³⁾ v. Lippmann. Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3560 (1900). ⁴⁾ Phil. Trans. 11, 629 (1884). ⁵⁾ Chem. Soc. Trans. 1885, 349; Proc. Roy. Soc. 45, 1.

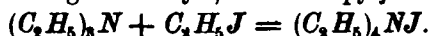
sehr interessanten Versuche sei als besonders entscheidend derjenige über die Reaktion zwischen Salzsäure und Ammoniak hervorgehoben, bei welchem auch bewiesen wurde, dass der Wasserdampf als wirklicher Katalysator fungiert. An anderen Stellen¹⁾ habe ich wahrscheinlich zu machen gesucht, dass die Ionisation der Elektrolyte durch Vereinigung der Radikale mit Wassermolekeln vor sich geht. Die nächstliegende Deutung der Resultate ist demnach die, dass (annähernd proportional) mit der Menge Wasserdampf Ionen gebildet werden, welche die Reaktion bewirken.

Da in vollkommen trockenen Gasen Reaktionen scheinbar gar nicht vor sich gehen, so ist die relative katalytische Wirkung, d. h. das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit der katalysierten und der nicht katalysierten Reaktion ausserordentlich gross. Allgemein können wir sagen, die Beschleunigung muss um so bedeutender sein, je kleiner das Ionenprodukt der reinen Komponenten im Gasraum (Lösungsmittel von der Dielektrizitätskonstante²⁾) ist, und je kräftiger der Katalysator dissociiert.

Den Einfluss reiner flüssiger Lösungsmittel auf den zeitlichen Verlauf organischer Reaktionen hat Menschutkin eingehend untersucht. Von seinen zahlreichen Arbeiten³⁾ seien besonders erwähnt diejenigen über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isopropyl- und Isobutylalkohol:



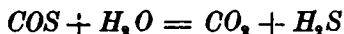
und über die Einwirkung von Äthyl-, bzw. Propyljodid auf Triäthylamin:



Der auffallende Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zeigt sich in folgender von van't Hoff gegebener Tabelle⁴⁾ (Seite 656):

Zweifellos ist die nächstliegende Deutung, dass die bei den studierten Reaktionen wirksamen Substanzen den Elektrolyten beizuzählen sind, auf deren Konstitution die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, wie seit Thomson und Nernst bekannt ist, einen sehr bedeutenden Einfluss ausübt.

Dieser Auffassung von dem Einfluss des Lösungsmittels steht eine von G. Buchböck⁴⁾ wiederholt ausgesprochene Ansicht gegenüber. Dieser Verfasser hat die Reaktion:



¹⁾ Wied. Ann. **63**, 273; Diese Zeitschr. **28**, 619 (1899).

²⁾ Diese Zeitschr. **1**, 611 (1887); **6**, 41 (1890); **34**, 157 (1900).

³⁾ Vorlesungen, 1. Heft, S. 217.

⁴⁾ Diese Zeitschr. **23**, 123 (1897) und **34**, 229 (1900).

	Essigsäureanhydrid		$(C_2H_5)_2N$	$(C_2H_5)_2N$	Dielektritäts- konstante
	Isobutyl- alkohol 100°	Isopropyl- alkohol- 100°	C_2H_5J	C_2H_5J	
Hexan	0.0877	0.0307	0.00018	—	1.86 (12.3°)
Heptan	—	—	0.000235	—	—
Äthylisoamyläther	—	—	0.00063	—	—
Äthyläther	—	—	0.000757	—	4.36 (18°)
Xylol	0.051	0.0196	0.00287	—	2.57 (17°)
Chlorpropyl	—	—	0.0054	—	—
Isobutylacetat	—	—	0.00677	—	5.27 (19.5°)
Benzol	0.0401	0.0148	0.00584	0.000945	2.26 (19°)
Phenetol	—	—	0.0212	—	—
Äthylacetat	—	—	0.0223	—	5.85 (20°)
Chlorbenzol	—	—	0.0231	—	—
Isobutylalkohol	—	—	0.0258	—	6.1 (18°)
Äthylbenzoat	—	—	0.0259	—	6.04 (19°)
Brombenzol	—	—	0.027	0.00057	—
Äthylalkohol	—	—	0.0366	—	21.7 (15°)
Anisol	—	—	0.0403	—	—
Allylalkohol	—	—	0.0433	—	20.6 (21°)
Methylalkohol	—	—	0.0516	—	32.5 (16°)
Aceton	—	—	0.0608	0.0116	21.8 (15°)
α -Bromnaphtol	—	—	0.1129	—	—
Acetophenon	—	—	0.1294	0.0292	15.5 (17°)
Benzylalkohol	—	—	0.133	—	10.6 (21°)

studiert und besonders untersucht, welche Wirkung Zusätze von starken und schwachen Säuren und von Salzen auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion ausüben. Er gelangte zu folgendem Resultat:

„Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Thiokohlensäure ist in solchen wässerigen isosmotischen Lösungen, welche in Bezug auf die Thiokohlensäure im Gleichgewicht stehen, der inneren Reibung dieser Lösungen verkehrt proportional.“

„Da jene Äusserung des Einflusses des Mediums, welche auf Grund der van't Hoff'schen Theorie¹⁾ Gegenstand des Studiums war, zur Klasse der Kontaktwirkungen gehört, so ist die hier gefundene Gesetzmässigkeit sehr wahrscheinlich allgemein gültig.“

Dass Herr Buchböck diese Gesetzmässigkeit auf andere Lösungsmittel ausdehnen will, wie man nach obigem Wortlaut glauben könnte, ist wohl nicht anzunehmen.

Aber selbst wenn nur Lösungen ein und desselben Lösungsmittels gemeint sind, deren innere Reibung durch Zusätze geändert wird, ist die angegebene Regel völlig unhaltbar. Dieselbe stützt sich auf folgendes Thatsachenmaterial:

¹⁾ Vorlesungen 1, 210.

Gelöste Substanz	Reaktionsgeschwindigkeit in der gesättigten Lösung $10^5 Mka$	Produkt der Reaktionsgeschwindigkeit in der inneren Reibung $10^5 Mka\eta$
<i>KJ</i>	9.94	9.23
<i>KNO₃</i>	11.02	10.78
<i>KCl</i>	9.86	9.83
<i>HBr</i>	8.09	8.31
<i>HCl</i>	8.17	8.68
<i>NaNO₃</i>	8.45	9.23
<i>NaCl</i>	7.90	8.73
<i>LiCl</i>	7.15	8.28
<i>H₂SO₄</i>	7.47	8.90
<i>BaCl₂</i>	6.84	8.21
<i>SrCl₂</i>	6.71	8.21
<i>CaCl₂</i>	6.60	7.09
<i>MgCl₂</i>	6.46	8.44
<i>HCOOH</i>	10.97	11.64
<i>CH₃COOH</i>	11.64	14.53
<i>CH₃ClCOOH</i>	11.27	15.66
<i>CCl₃COOH</i>	9.51	13.90
<i>CHCl₂COOH</i>	10.56	16.19
Wasser	11.53	11.53

Die gelösten Substanzen sind in isosmotischen Lösungen angewandt. Wegen des absoluten Wassergehaltes wird dann noch korrigiert, wie im Original nachgesehen werden muss¹⁾.

Schon hinsichtlich der Neutralsalze trifft die besprochene Regel nicht einmal quantitativ zu, wenn wir die Inversion des Rohrzuckers betrachten. Sowohl diejenigen Salze, welche die innere Reibung erniedrigen (Kaliumsalze), als auch diejenigen, welche die innere Reibung erhöhen, vergrössern die Reaktionsgeschwindigkeit. Ebendieselben Salze wirken teilweise stark verzögernd auf die Geschwindigkeit der Verseifung, was nach der Buchböckschen Regel doch entschieden nicht sein dürfte. Vollends undurchführbar wird dieselbe für die Einwirkung von Säuren auf andere Reaktionen. Invertieren wir ferner verschieden starke Zuckerlösung mit derselben Säurelösung, so steigt bekanntlich die Reaktionskonstante mit der Konzentration des Rohrzuckers, obwohl gleichzeitig die innere Reibung sehr bedeutend steigt.

Arrhenius, welcher vor einiger Zeit²⁾ diese Frage behandelt hat, wies ferner darauf hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Zusatz von geringen Mengen von Nichtleitern nicht merklich geändert wird, obwohl die Reibung ganz bedeutend zunimmt³⁾.

Auch entbehrt der vermutete Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und innerer Reibung völlig einer theoretischen Grundlage.

¹⁾ Loc. cit. Auch die Art der Korrektur ist nicht einwandfrei.

²⁾ Diese Zeitschr. 28, 326 (1899).

³⁾ Vergl. auch de Hemptinne. Diese Zeitschr. 31, 41 (1899).

Menschutkins Untersuchungen sind in neuester Zeit von A. v. Hemptinne und A. Bekaert¹⁾ auf Lösungsmittelgemische ausgedehnt worden und hat die beiden Forscher zu dem Resultate geführt, „dass für viele Gemenge die Abweichung zwischen dem gefundenen und dem nach der Gesellschaftsrechnung berechneten Wert der Reaktionsgeschwindigkeit nicht wesentlich grösser ist, als die mittleren Versuchsfehler“.

Für einen nicht geringen Bruchteil der untersuchten Mischungen übersteigen indessen die Abweichungen, für welche Hemptinne und Bekaert keine Erklärung geben, 50 % des berechneten Wertes. Gerade diese Abweichungen scheinen mir indessen recht beweisend; sie kommen nämlich, soweit Versuche vorliegen, gerade bei denjenigen Stoffen vor, deren Mischung²⁾ auch eine bedeutend höhere Dielektrizitätskonstante besitzt, als die aus den Komponenten berechnete.

Schon früher sind Versuche über die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungsmittelgemischen angestellt worden, von denen hier diejenigen vom Kablukow und Zacconi³⁾ und von E. Cohen⁴⁾ erwähnt seien⁵⁾, welche fanden, dass ein grösserer Zusatz von Alkohol die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers durch Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung bedeutend herabsetzt.

Die Annahme, dass zufolge der verkleinerten Dielektrizitätskonstante die elektrolytische Dissociation des Rohrzuckers durch den Alkoholzusatz zurückgegangen ist, stützt sich auf das analoge von Wakemann⁶⁾ studierte Verhalten der schwachen Säuren.

Die Bemerkungen über den Einfluss des Lösungsmittels abschliessend, erwähne ich noch eine interessante Beobachtung, welche die Herren v. Hemptinne und Bekaert in der erwähnten Arbeit mitteilen: Die Erhöhung der Temperatur steigert in verschiedenen Lösungsmitteln die Geschwindigkeit der Einwirkung von Triäthylamin auf Äthylbromid in annähernd gleichem Masse, wie sich aus folgenden Zahlen ergibt:

	bei 50°	Verhältnis	bei 66°	Verhältnis	bei 100°
Benzol	0.000 100	2.28	0.000 228	8.48	0.001 73
Aceton	0.010 13	2.37	0.002 400	8.98	0.021 55

¹⁾ Diese Zeitschr. 28, 225 (1899). ²⁾ Vergl. hierzu z. B. für die Mischung von Benzol und Äthylalkohol J. C. Philipps Resultate: Diese Zeitschr. 24, 31 (1897).

³⁾ Kablukow, Inaug.-Diss. St. Petersburg. 1891; Ber. d. d. chem. Ges. 25, 499.

⁴⁾ Diese Zeitschr. 28, 145 (1899).

⁵⁾ Weitere Untersuchungen liegen vor von W. Ostwald: Über den Einfluss starker Acetonzusätze, und von W. C. Kistiakowski: Über denjenigen starker Alkoholzusätze, auf die Geschwindigkeit der Esterzersetzung. Bei diesen Zusätzen wurde indessen auch das Gleichgewicht verändert, was die Erscheinung kompliziert.

⁶⁾ Diese Zeitschr. 11, 70 (1893).

Dieses Resultat würde sich nach den oben gemachten Erwägungen unter der Annahme ergeben, dass die bei der Reaktion in Betracht kommenden Dissociationswärmen der reagierenden Stoffe vom Lösungsmittel unabhängig sind. Hierbei ist daran zu erinnern, dass die angewandten Lösungsmittel keine der reagierenden Ionen bilden können.

Hingegen kann vorausgesehen werden, dass in allen Fällen, in welchen an der Reaktion die Ionen des Lösungsmittels teilnehmen, von letzterem der Einfluss einer Wärmezufuhr auf die Geschwindigkeit des Vorganges abhängen wird.

Neutralsalzwirkung. In diesem Zusammenhang ist eine Geschwindigkeitsbeeinflussung zu erwähnen, welche scheinbar gegen die anfangs aufgestellte Behauptung spricht, dass die Katalyse in der Vergrößerung der Konzentration der reagierenden Ionen besteht: Die Neutralsalzwirkung. Diesen Fall von Katalyse habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ bereits eingehender besprochen.

In der genannten Arbeit kam ich zu folgenden Resultaten:

1. Berücksichtigt man die in gewöhnlicher Weise zu berechnende Dissociationsbeeinflussung zwischen katalysierender Säure und Salz sowie die Bildung von sauren Salzen, so erhöhen die Neutralsalze durchweg die Geschwindigkeit der Inversion und der Esterhydrolyse.

2. Diese Wirkung besteht in einer Vergrößerung des Dissociationsgrades der Reaktionskomponenten (also auch des Wassers) durch die Ionen des Neutralsalzes.

3. Diese Auffassung fordert, dass auch die Geschwindigkeit der Saponifikation durch die Neutralsalze, und zwar in geringerem Grad gesteigert wird, da auch hier die Dissociation des Esters steigt. (Wasser ist nicht beteiligt, für die Dissociationsänderung der Basis ist korrigiert.)

Indessen ergaben sich Abweichungen; die Nitrate, Bromide und Jodide, die Alkalimetalle erniedrigen die Reaktionsgeschwindigkeit.

Es wurde damals die Vermutung von Arrhenius erwähnt, dass die Abweichungen von Molekularverbindungen zwischen dem Ester und den betreffenden Salzen herrühren.

Diese Annahme hat sich nicht bestätigt, wie Herr phil. Magister W. Öholm durch folgende Daten nachgewiesen hat. In der Tabelle ist die Lösung Nr. 5 ist 0.25 norm. in Bezug auf *NaJ* und 0.375 norm. in Bezug auf Äthylacetat. Für dieselbe lässt sich aus Nr. 2 und 4 die Gefrierpunktserniedrigung 1.544° berechnen, während der Versuch Nr. 5

¹⁾ Diese Zeitschr. 32, 348 (1900).

1.55° ergab. Eine merkbare Molekularverbindung hat also nicht stattgefunden.

Nr.	Lösung ¹⁾	Gefrierpunktserniedrigung
1.	0.5 -norm. <i>NaJ</i>	1.732
2.	0.25 - „ <i>NaJ</i>	0.862
3.	0.75 - „ Äthylacetat	1.398
4.	0.375- „ Äthylacetat	0.682
5.	0.25 - „ <i>NaJ</i>	1.550
	0.375- „ Äthylacetat	
6.	0.125- „ <i>NaJ</i>	0.761
	0.1875- „ Äthylacetat	

Es bleibt also kaum eine andere Annahme übrig als die, dass diejenigen Salze, welche die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen, die Konzentration der Hydroxylionen erniedrigen.

Gegen diese Annahme scheinen zwar einige früher²⁾ von mir ausgeführte Gefrierpunktsbestimmungen zu sprechen, hingegen wird sie durch neuere Versuche von K. Koelichen³⁾ wahrscheinlich gemacht. Herr Koelichen hat die chemische Dynamik der Acetonkondensation untersucht und gefunden, dass Neutralsalze die Kondensation des Acetons unter Einwirkung von Alkalilauge teils beschleunigen, teils verzögern. Es zeigt sich zwischen der Wirkung der Neutralsalze auf die Acetonkondensation und auf die Verseifung ein unverkennbarer Parallelismus, der noch mehr hervortritt, wenn, wie ich dies gethan habe⁴⁾, wegen der Dissociationsbeeinflussung zwischen Salz und Lauge korrigiert wird.

Dieser Parallelismus scheint mir darauf hinzudeuten, dass die betreffenden Neutralsalze den Zustand der Basis (nicht denjenigen des anderen reagierenden Körpers) ändern.

Nach Arrhenius kann bekanntlich der Temperaturkoeffizient jeder Reaktion berechnet werden nach der Formel:

$$Q_t = Q_{t_0} \cdot e^{A(T-T_0):T_0T_1}; \quad (1)$$

der Exponentialkonstanten A wurde die Bedeutung der halben Umsetzungswärme eines inaktiven Moleküls in ein aktives beigelegt⁵⁾, wofür nach der eben gegebenen Beschreibung des Reaktionsverlaufes, wenn wir zu unserem Beispiel der Esterzersetzung zurückkehren, die halbe Dissociationswärme des Esters zu setzen wäre.

¹⁾ Die beiden konzentrierteren Lösungen besitzen die angegebene Konzentration angenähert. Die verdünnteren Lösungen sind genau auf das doppelte Volumen der konzentrierteren gebracht. ²⁾ Diese Zeitschr. **32**, 357 (1900).

³⁾ Diese Zeitschr. **33**, 129 (1900). ⁴⁾ Loc. cit.

⁵⁾ Diese Zeitschr. **4**, 226 (1889) und **28**, 329 (1899).

Arrhenius giebt der Formel, die sich übrigens an einem ausserordentlich reichhaltigen und verschiedenartigen Zahlenmaterial bewährt hat, folgende Ableitung: „Die Menge des „aktiven Rohrzuckers“ M_a muss der Menge des inaktiven Rohrzuckers M_i proportional sein:

$$M_a = k M_i.$$

Für die Konstante k oder, was dasselbe ist, M_a/M_i gilt die Gleichung:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q}{2T^2},$$

oder integriert: $k_1 = k_{i_0} e^{q(T_1 - T_0) : 2T_0 T_1}.$

Nehmen wir weiter an, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nur proportional den Mengen von wirksamen Körpern ist, so wird für konstante Menge von wirksamer Säure auch die Reaktionsgeschwindigkeit (ρ) einer ähnlichen Gleichung unterworfen sein:

$$\rho_1 = \rho_{i_0} e^{q(T_1 - T_0) : T_1 T_0}.$$

„Die Konstante A in Gleichung (1) ist gleich $q/2$.“

Es ist also angenommen worden, dass die gesamte Inversionsgeschwindigkeit nur von der Umwandlungsgeschwindigkeit des inaktiven Rohrzuckers in den aktiven abhängt.

Dagegen behauptet Sigmond¹⁾ mit einer Begründung, die an der angeführten Stelle nachgesehen werden muss, „dass die Konstante k der Arrheniusschen Formel $M_a = k M_i$ aus zwei Koeffizienten besteht, von welchem der eine von dem „Lösungssystem“, der andere von der Zuckerart selbst bedingt ist.“

Nimmt man nun, wie es in dieser Arbeit geschehen ist, an, dass nur die elektrolytisch dissociierten Molekeln reagieren, so fällt der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit demjenigen auf die Dissociationskonstante der Komponenten zusammen. Und zwar ist der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit natürlich um so grösser, je grösser der relative Zuwachs der Dissociationskonstanten ist. Für eine (praktisch) vollständig verlaufende bimolekulare Reaktion, wie z. B. die Inversion des Rohrzuckers, kommen also die Dissociationswärmen der beiden Komponenten Rohrzucker und Wasser in Betracht.

Es muss also die Konstante A der Arrheniusschen Formel durch die Gleichung gegeben werden:

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

wo Q die Dissociationswärme bedeutet.

¹⁾ Diese Zeitschr. 27, 392 (1898).

Herr E. O. von Lippmann wies in einer jüngst erschienenen Notiz darauf hin, dass die Inversion des Rohrzuckers unter Wärmeentwicklung verläuft; diese Thatsache scheint ihm der von Arrhenius gegebenen Auffassung des Temperatureinflusses zu widersprechen. Da ganz das Gleiche gegen den in dieser Arbeit erwähnten Zusammenhang mit der Dissociationswärme geltend gemacht werden könnte, so sei noch folgendes ausgeführt:

Auch der Rohrzucker muss sich in wässriger Lösung in einem Gleichgewichtszustand mit seinen Komponenten befinden, welcher dargestellt wird durch die Gleichung:

$$K_1 = \frac{[\text{Lävulose}][\text{Dextrose}]}{[\text{Rohrzucker}][\text{Wasser}]}$$

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. Für die Konstante $K_1 = \frac{K_{\text{Lävulose}} \cdot K_{\text{Dextrose}}}{K_{\text{Rohrzucker}} \cdot K_{\text{Wasser}}}$ muss die Beziehung ¹⁾ gelten:

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{d \ln K_{\text{Lävulose}}}{dT} + \frac{d \ln K_{\text{Dextrose}}}{dT} - \frac{d \ln K_{\text{Rohrzucker}}}{dT} - \frac{d \ln K_{\text{Wasser}}}{dT}$$

Weitere Schlüsse dürften nicht gezogen werden können.

Wir messen ja, wie bekannt:

$$v = K[\text{Rohrzucker}][\text{Wasser}] - K_1[\text{Lävulose}][\text{Dextrose}].$$

Nach Seite 661 ist:

$$v = K_{\text{Rohrz.}} \cdot K_{\text{Wasser}} [\text{Rohrz.}][\text{Wasser}] - K_{\text{Läv.}} \cdot K_{\text{Dextr.}} [\text{Lävulose}][\text{Dextrose}].$$

Da nun die Wärmetönung der Reaktion nicht erheblich ist, so wächst $K_{\text{Rohrz.}} \cdot K_{\text{Wasser}}$ annähernd ebenso schnell, wie $K_{\text{Läv.}} \cdot K_{\text{Dextr.}}$. Da aber (die Inversion verläuft praktisch ja vollständig) das Glied $K_{\text{Läv.}} \cdot K_{\text{Dextr.}} [\text{Lävulose}][\text{Dextrose}]$ sehr klein ist gegen $K_{\text{Rohrz.}} \cdot K_{\text{Wasser}} [\text{Rohrzucker}][\text{Wasser}]$, so kommt für den Temperaturkoeffizienten der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit nur die Vergrößerung dieses letzteren Produktes in Betracht.

Da nun die Dissociationskonstante des Rohrzuckers und deren Änderung mit der Temperatur nicht gemessen ist, so ist leider eine strenge Prüfung der Formel noch nicht möglich. Indessen scheint mir die Größenordnung des Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkenswert.

Gerade für die schwächsten bisher gemessenen Elektrolyte haben

¹⁾ Stohmann und Langbein, Journ. f. prakt. Chemie 2, 48. 305. Es bedeutet $K_{\text{Lävulose}}$ wieder die elektrolytische Dissociationskonstante der Lävulose etc.

sich ausserordentlich grosse Temperaturkoeffizienten ergeben, so dass es scheint, als ob allgemein den sehr schwachen Elektrolyten eine sehr bedeutende Dissociationswärme, etwa von der Grössenordnung des Wassers zukäme.

Wie erwähnt, ist für die Inversion sehr angenähert:

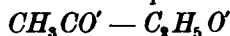
$$A = 12800 = \frac{K_{\text{Rohrzucker}} + K_{\text{Wasser}}}{2} = \frac{K_{\text{Rohrzucker}} + 13600}{2},$$

woraus folgt:

$$K_{\text{Rohrzucker}} = 12000 \text{ Kal.}$$

Für die Dissociationswärme des Rohrzuckers ergibt sich also sehr nahe die gleiche Dissociationswärme wie für das Wasser. Jedenfalls führen also die gemachten Annahmen nicht zu unwahrscheinlichen Konsequenzen.

In einer kürzlich angestellten Untersuchung über das Estergleichgewicht ist es wahrscheinlich geworden, dass bei der Esterhydrolyse die Aufspaltung der Estermolekel hauptsächlich nach dem Schema:



geschieht, während bei der Verseifung die Ionen $\text{CH}_3\text{COO}'$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{'}$ gebildet werden.

Die beiden Reaktionen haben verschiedene Werte für A ergeben. Dies ist nach den hier gegebenen Auffassungen zu erwarten. Wir haben einmal zweierlei verschiedene Dissociationswärmen des Esters in Rechnung zu setzen, und zweitens ist zu beachten, dass an der Hydrolyse des Esters das Wasser beteiligt ist, was bei der Saponifikation nicht der Fall ist.

Zusammenfassung.

1. Es ist zunächst der Satz aufgestellt worden, dass den verschiedenartigen Reaktionsbeschleunigungen eine gemeinsame Ursache zu grunde liegt: Die Vermehrung der an der Reaktion beteiligten Ionen.

2. Es wurde gefragt, wie ein Katalysator energetisch aufzufassen sei.

Aus einem reellen System können wir nie die „maximale Arbeit“ entnehmen. Ein Teil derselben geht stets innerhalb der Maschine oder des Elements durch Reibungs- und Polarisationserscheinungen verloren, d. h. er wird innerhalb des Systems in Wärme umgewandelt. Der Katalysator erhöht bei gegebener Zeit den ausserhalb des Systems als freie Energie gewinnbaren Teil der „maximalen Arbeit“.

3. Die Annahme, dass alle Reaktionen durch Vermittelung der Ionen stattfinden, steht in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz, der Dissociationstheorie und den speziellen Erfahrungsthatfachen der chemischen Kinetik, besonders dem Einfluss des Lösungsmittels und der Temperatur.

Stockholms Högskola, Physikalisches Institut, Februar 1901.