

## 528. Hans Euler: Zur Theorie der chemischen Katalyse.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 27. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoffer.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich in einer der schwedischen Akademie vorgelegten Arbeit eine einheitliche Darstellung der katalytischen Erscheinungen anzubahnen versucht.

Soweit bis jetzt übersehen werden kann, lässt sich nämlich für alle Fälle von Katalyse zeigen, dass eine Concentrationsveränderung der an der (unkatalysirten) Reaction wirklich theilnehmenden Molekülararten, d. h. bei Anwendung der elektrochemischen Principien, auf das Gesamtgebiet der Chemie der an der Reaction beteiligten Ionen eintritt. Ausser den am häufigsten beobachteten und best studirten Vorgängen, bei welchen der Katalysator eine chemische Substanz ist, welche sich mit den reagirenden Stoffen in Lösung befindet, gehören hierher hauptsächlich folgende Phänomene:

Die Wirkung der Oberflächen fester Körper. Die Reactionsbeschleunigungen durch Aufnahme von Wärme. Die Katalysen durch Aufnahme elektrischer Energie (dunkle, elektrische Entladungen etc.). Endlich die katalytischen Wirkungen des Lichtes.

Eine scheinbare Ausnahme des aufgestellten Satzes habe ich zunächst eingehender behandelt, nämlich die Katalyse durch Neutralsalze<sup>2)</sup>, wobei sich ergab, dass diese Wirkung in der Vergrößerung der Dissociation des Rohrzuckers bezw. Esters besteht.

Später wurde noch die Contactwirkung<sup>3)</sup> näher besprochen.

Den typischen Fall von Katalyse, nämlich den, dass eine hydrolytische Reaction (Zerfall eines salzartigen Körpers in Säure und Basis) durch eine Säure beschleunigt wird, habe ich in der eingangs erwähnten Arbeit an einem Beispiel kinetisch darzustellen versucht. Bei der grossen Anzahl der auch in diesem relativ einfachen Fall vorkommenden Molekülhaltungen wird jedoch eine kinetische Darstellung nothwendig unübersichtlich.

Im Folgenden soll nun am gleichen Specialfall das gegebene Princip einfacher und exacter durchgeführt werden<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Ofversigt af kgl. Vetenskaps Acad. Förhandlingar 1899, No. 4.

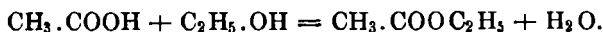
<sup>2)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. 32, 348 [1900].

<sup>3)</sup> Ofversigt af kgl. Vetenskaps Acad. Förhandlingar 1900, No. 2.

<sup>4)</sup> Direct mit dem gegebenen Beispiel der Esterzersetzung sind die meisten der unter Wasseraufnahme verlaufenden Reactionen (Hydrolysen) vergleichbar.

Beim Zerfall der Kohlehydrate vom Typus des Rohrzuckers dürfte vielleicht vor der Spaltung in Anion und Kation eine intramolekulare

Die Reaktionsgleichung ist:



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

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

wo [Essigsäure] die Concentration (Molekülzahl pro Volumeneinheit) der Essigsäure, [Alkohol] die Concentration des Aethylalkohols etc. bedeuten.

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 Geschwindigkeitsconstanten der Esterbildung und derjenigen der Esterzersetzung<sup>1)</sup>:

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

Umlagerung vor sich gehen, wodurch der Zucker erst die Constitution eines Neutralsalzes annimmt.

Darauf scheint mir folgender Umstand hinzuweisen:

Während durch Zunahme des äusseren Druckes alle diesbezüglich studirten, in Lösung vor sich gehenden Reactionen beschleunigt werden, nimmt die Inversionsgeschwindigkeit mit steigendem äusserem Druck ab, wie V. Rothmund (Zeitschr. für phys. Chem. 20, 168) nachgewiesen hat. Die nächstliegende Deutung nach einem bekannten allgemeinen Princip wäre die, dass der Vorgang der Inversion unter Volumzunahme verläuft. Indessen hat Hr. Cand. D. Stenquist im hiesigen Institut durch Versuche nachgewiesen, dass bei der Inversion das Volumen der Lösung nicht zu-, sondern im Gegentheil beträchtlich abnimmt. Es geht daraus hervor, dass die Zwischenproducte (die während der Reaction auftretenden und wieder verschwindenden Molekülarten) ein grösseres Volumen einnehmen als die ursprüngliche Substanz. Dieses ist nun bei der Spaltung in Ionen, soweit bekannt, nie der Fall, und es bleibt die Annahme übrig, dass die unter der Einwirkung von Säuren vor sich gehende Bildung einer zweiten, salzartigen Modification des Rohrzuckers unter Volumzunahme geschieht.

Dadurch würde auch die Thatsache verständlich, dass beim Rohrzucker nur Wasserstoff, nicht Hydroxylionen »katalytisch« wirken können. Ohne Säurezusatz sind dann eben keine (oder nur äusserst wenig) elektrolytisch in Dextrose-, bezw. Lävulose-Ionen spaltbare Molekeln vorhanden. Auch die Abweichungen von der Proportionalität zwischen den Inversionsconstanten und der Concentration der Wasserstoffionen, bei sehr geringer Concentration der Salzsäure, stehen hiermit im Einklang.

<sup>1)</sup> Siehe van 't Hoff, Vorlesungen I, 199 u. f.

Für ein theilweise hydrolysirtes Salz kommen nun, nach der grundlegenden Arbeit von Arrhenius, folgende Gleichungen in Betracht:

$$\begin{aligned} K_1 [\text{Salz}] &= [\text{Anion}] [\text{Kation}] \\ K_2 [\text{Säure}] &= [\text{Anion}] [\text{H}] \\ K_3 [\text{Basis}] &= [\text{Kation}] [\text{OH}] \\ K_4 &= [\text{H}] [\text{OH}] \\ K_5 [\text{Salz}] &= [\text{Säure}] [\text{Basis}], \end{aligned}$$

woraus folgt

$$K_5 = \frac{[\text{Säure}] [\text{Basis}]}{[\text{Salz}]} = \frac{K_1 K_4}{K_2 \cdot K_3}.$$

Für unser System erhalten wir hiernach

$$\begin{aligned} K_1 [\text{Aethylacetat}] &= [\text{CH}_3\text{CO}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}] \quad \text{. . . (III),} \\ K_2 [\text{Aethylalkohol}] &= [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}] [\text{H}] \quad \text{. . . (IV),} \\ K_3 [\text{Essigsäure}] &= [\text{CH}_3\text{CO}] [\text{OH}]^1) \quad \text{. . . (V),} \\ K_4 &= [\text{H}] [\text{OH}] \quad \text{. . . . . (VI),} \\ K_5 [\text{Aethylacetat}] &= [\text{Aethylalkohol}] [\text{Essigsäure}] \quad \text{(VII),} \end{aligned}$$

woraus sich ergibt

$$1 = \frac{K_1 [\text{Ester}] K_4}{K_2 [\text{Alkohol}] K_3 [\text{Essigsäure}]} \quad \text{. . . (VIII)}$$

oder

$[\text{CH}_3\text{CO}][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}] \times [\text{H}][\text{OH}] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}][\text{H}] \times [\text{CH}_3\text{CO}][\text{OH}]$  (IX),  
d. h. Gleichgewicht ist dann eingetreten, wenn das Ionenproduct der in der einen Richtung reagirenden Körper gleich dem Ionenproduct der in der anderen Richtung reagirenden Körper ist.

Aus Gleichung (I) und (VIII) erhalten wir ferner

$$\frac{K}{K'} = \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3},$$

wonach

$$k = x K_1 K_4 \quad \text{und} \quad k' = x K_2 K_3 \quad \text{. . . . (X).}$$

Die Geschwindigkeit unserer Reaction ist gegeben durch die Gleichung

$$\frac{-dE}{dt} = k [\text{Ester}] [\text{Wasser}] - k' [\text{Alkohol}] [\text{Säure}],$$

nach Gleichung (X)

$$\begin{aligned} \frac{-dE}{dt} &= x \left\{ K_1 [\text{Ester}] K_4 [\text{Wasser}] - K_2 [\text{Alkohol}] K_3 [\text{Säure}] \right\} \quad \text{(XI)} \\ &= x \left\{ [\text{CH}_3\text{CO}][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}] \times [\text{H}][\text{OH}] - [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}][\text{H}] \times [\text{CH}_3\text{CO}][\text{OH}] \right\}, \end{aligned}$$

d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist gleich der Differenz

<sup>1)</sup> Die Essigsäure fungirt in diesem Gleichgewicht als Basis.

der Ionenproducte der in den beiden entgegengesetzten Richtungen reagirenden Körper.

Statt

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a - x) - K_2 x K_3 x,$$

wo  $a$  die ursprüngliche Concentration des Esters,  $x$  die zur Zeit  $t$  gebildeten Concentrationen von Säure und Alkohol bedeuten, kann geschrieben werden, wenn man überlegt, dass mit grosser Annäherung der nichtdissociirte Antheil gleich der Gesamtconcentration ist,

$$\frac{dx}{dt} = \alpha^2(a - x)^2 \beta^2 - \gamma^2 x^2 \cdot \delta^2 x^2,$$

wenn mit  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  die Dissociationsgrade von Ester, Wasser, Säure und Alkohol bezeichnet werden.

Die Frage nach dem Einfluss des Katalysators wird jetzt auf Grund des Vorhergehenden so formulirt:

Wie werden die Ionenproducte der in beiden Richtungen reagirenden Körper verändert?

Im Gleichgewichtszustand liefern beide Reactionen, wie wir gesehen haben, das gleiche Ionenproduct, die Verschiebung der Ionenconcentration muss also im Nenner und Zähler des Bruches,

$$\frac{K_1 \text{ Ester} \cdot K_4 \text{ Wasser}}{K_2 \text{ Säure} \cdot K_3 \text{ Alkohol}},$$

dieselbe sein, d. h. die constante  $K_5 = \frac{k}{k'}$ , darf durch den Zusatz der katalysirenden Salzsäure nicht verändert werden, eine Folgerung, welche ja bekanntlich an der Erfahrung geprüft ist.

Die Reaction strebt, wie gesagt, dahin, das Gleichgewicht bestimmende Verhältniss der Ionen herzustellen; in diesem Sinn wird einerseits das Ionenproduct  $K_1$  [Ester]  $\times$   $K_4$  [Wasser], andererseits das Ionenproduct  $K_2$  [Säure]  $K_3$  [Alkohol] beeinflusst, und zwar natürlich die beiden entgegengesetzten Reactionen ungleich.

Es lässt sich diese Dissociationsbeeinflussung wohl am anschaulichsten so darstellen:

Wasser (als sehr schwache Säure) und Essigsäure concurriren um die schwache Basis Alkohol. Die Vertheilung geschieht (nach den bekannten Principien der Gleichgewichtslehre) im Verhältniss der in jedem Moment vorhandenen Wasserstoffionen. Setzen wir dem System nun Salzsäure zu, so wird sowohl der Dissociationsgrad des Wassers, als derjenige der Essigsäure sehr bedeutend herabgedrückt, und zwar im umgekehrten Verhältniss der von ihnen gelieferten Wasserstoffionen. Entsprechend kann das Ionenproduct des Esters und des Alkohols steigen, damit die Gleichgewichtsbedingung  $K_5 = \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}$  erfüllt

wird. Strenger formulirt heisst das: Durch den Katalysator wird das Verhältniss der Constanten  $K_3 = \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}$  nicht geändert, wohl aber die Grösse von Zähler und Nenner und zwar, wenn mit  $[H^1]$  die Concentration der vom Katalysator gelieferten Wasserstoffionen bezeichnet wird, = im Verhältniss  $\frac{1}{1 + k H^1}$ .

Da  $K_1 K_4 = k$  und  $K_2 K_3 = k$ ,  
 so wird durch Zusatz von  $[H^1]$  Wasserstoffionen  
 $k_{H^1} = k (1 + k H^1)$  und  $k'_{H^1} = k (1 + k H^1)$ ,  
 somit auch die Geschwindigkeitsconstante der Reaction  
 $(k_{H^1} - k'_{H^1}) = (k - k_H) (1 + k H^1)$ .

Die eingehenderen Entwicklungen und die Durchführung der Folgerungen, welche sich aus dieser Theorie der Katalyse als Dissoziationsbeeinflussung ergeben, muss ich mir für die ausführliche Mittheilung vorbehalten. Hier möchte ich nur noch auf folgende Consequenzen hinweisen.

1. Die bekannte van't Hoff'sche Gleichung  $A = RT \ln k$  kann für unseren Fall statt  $A = RT \ln K_3$  geschrieben werden:

$$A = RT \ln \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3} = RT \ln \frac{k}{k}$$

Da nun  $\ln \frac{k}{k}$  durch Zusatz eines Katalysators nicht geändert wird, so wird auch nicht die von der Reaction zu erhaltende freie Energie geändert. Der Erklärungsversuch der Katalyse durch Potentialtransformation wird damit hinfällig.

2. Ermitteln wir  $k = \times K_1 K_4$ ,  $k' = K_2 K_3$  und  $K_3$  für zwei verschiedene Reactionen, so lässt sich  $\times$  der Gleichung (XI) bestimmen. Es eröffnet sich hiernach die Aussicht, bei Kenntniss der entsprechenden elektrolytischen Dissoziationsconstanten die Geschwindigkeit von Reactionen voraus zu berechnen, und andererseits ein Weg, um aus Geschwindigkeitsmessungen in nicht katalysirten und katalysirten Reactionen sehr kleine Dissoziationsgrade zu bestimmen, welche bis jetzt der Messung nicht zugänglich waren. Es ist zu hoffen, dass dadurch die Anwendung der für die unorganische Chemie so ausserordentlich fruchtbaren Theorie von Arrhenius auch für die organische Chemie möglich gemacht wird.

Stockholms Högskola, October 1900.