

# Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd

von

C. Pomeranz.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1900.)

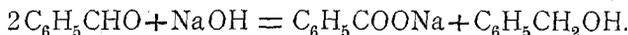
Die Veränderungen, welche Aldehyde durch die Einwirkung von Alkalien erleiden, gehören unzweifelhaft zu den merkwürdigsten chemischen Vorgängen, und die Mannigfaltigkeit der hierbei aus ersteren entstehenden Körper macht diese Art von Reactionen für den Chemiker zu einer wahren Fundgrube neuer Verbindungen. Außerordentlich zahlreiche und sorgfältige Untersuchungen sind daher auf diesem Gebiete ausgeführt worden, doch betreffen dieselben hauptsächlich die Endproducte der Reaction, ohne uns Aufschluss über den Mechanismus der letzteren zu geben.

Ihrem Verlaufe nach kann man derartige Reactionen in zwei Gruppen eintheilen.

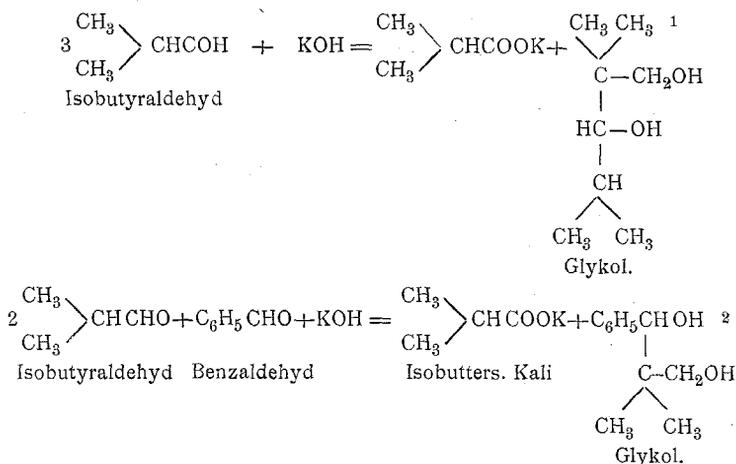
Die erste Gruppe umfasst alle diejenigen Vorgänge, bei denen die Menge des beteiligten Alkalis unverändert bleibt, dasselbe also katalytisch wirkt. Hierher gehören: die Aldolcondensation, die Bildung ungesättigter Aldehyde und vielleicht auch des Benzoin. (Die Entstehung der ungesättigten Aldehyde ist als secundäre Reaction aufzufassen.)

In die zweite Gruppe sind alle diejenigen Fälle einzureihen, in denen beim Zusammenbringen von Aldehyden mit Alkalien aus ersteren gleichzeitig Alkohole und Säuren entstehen. Hier nimmt in dem Maße, als die Reaction fortschreitet, die Menge

der Basis ab. Die Überführung des Benzaldehyds in Benzoesäure und Benzylalkohol (Cannizaro) ist ein classisches Beispiel derartiger Vorgänge.



Mitunter finden beide Arten von Umwandlungen gleichzeitig statt, also Aldolbildung verbunden mit Oxydation und Reduction. Zur Illustration dieses eigenthümlichen Verhaltens gewisser Aldehyde gebe ich einige im Lieben'schen Laboratorium ausgeführte Synthesen von Glykolen wieder.



Dass die vorstehenden und ähnliche Reaktionsgleichungen nicht immer der Ausdruck des wahren Reactionsverlaufes sind, liegt auf der Hand; wir combinieren ja dieselben aus den in Wechselwirkung gebrachten Verbindungen und den Endproducten, was dazwischen ist, wird nicht berücksichtigt. Auch lassen uns derartige Gleichungen in Fällen, die der Gruppe 2 angehören, im Unklaren darüber, ob der undissociierte Theil der Alkalien oder die Ionen an der Umsetzung theilnehmen.

Es war naheliegend, zur Beantwortung solcher Fragen chemisch - physikalische Untersuchungsmethoden heranzuziehen, da dieselben noch häufig zum Ziele führen, wenn uns

<sup>1</sup> Fossek, Monatshefte für Chemie, 1883, S. 462.

<sup>2</sup> Reik, *ibid.*, 1897, S. 598.

die gewöhnlich in Anwendung kommende analytische Untersuchung der Reaktionsproducte im Stiche lässt. Im nachstehenden erlaube ich mir, über einen derartigen Versuch zu berichten.

Es wurde der zeitliche Verlauf der Reaction bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd studiert, um die Ordnung des Vorganges und die Wirkungsweise des NaOH in diesem Falle festzustellen. Da Benzaldehyd in Wasser schwer löslich ist und man sowohl in wässriger, als auch in verdünntalkoholischer Lösung zu denselben Endproducten, Benzoesäure und Benzylalkohol, gelangt, verwendete ich für sämtliche Versuche 75procentigen Alkohol als Lösungsmittel. Statt des gewöhnlich in Anwendung kommenden Kaliumhydroxyds nahm ich Natriumhydroxyd, weil eine von allen Verunreinigungen freie Lösung des letzteren in verdünntem Alkohol aus Natrium, Alkohol und Wasser leicht hergestellt werden kann. Durch zahlreiche Vorversuche, die ich hier nicht anführe, wurden die für die Messungen geeigneten Concentrationen der reagierenden Molecülgattungen ermittelt. Dieselben mussten etwas grösser, als dies gewöhnlich üblich ist, gewählt werden, da andernfalls der Fortschritt der Reaction ein so langsamer ist, dass die Messungen ganz illusorisch werden.

Als Versuchstemperatur wurde 30° C. gewählt. Die Bestimmung der nach einer gewissen Zeit umgesetzten Menge von NaOH erfolgte durch Titration der Lösung mittelst  $\frac{2}{10}$ -Normalsäure. Die Differenz zwischen dem ursprünglichen und jeweiligen Titre der Lösung entspricht dem verbrauchten Natriumhydroxyd und gibt gleichzeitig die in Reaction getretene Menge von Benzaldehyd an. Bevor ich zur Besprechung der Untersuchungsergebnisse übergehe, will ich in Kürze die Versuchsanordnung beschreiben, deren ich mich bediente.

In einem 200  $cm^3$  fassenden, mit Marke versehenen Kolben, dessen Hals oberhalb der Marke derart erweitert ist, dass er einen doppelt durchbohrten Pfropf aufnehmen kann, wurde Benzaldehyd in 75procentigem Alkohol gelöst, der Kolben mit Stickstoff gefüllt, und im Thermostaten auf die Versuchstemperatur gebracht. Zur Benzaldehydlösung wurde hierauf

die berechnete Menge einer 10procentigen NaOH-Lösung<sup>1</sup> hinzugefügt 75procentiger Alkohol bis zur Marke nachgefüllt und der Kolbeninhalt durchgeschüttelt. Sowohl die NaOH-Lösung, als auch den zum Verdünnen dienenden Alkohol brachte ich einige Zeit vor dem Gebrauche in den Thermostaten. Es konnte daher der Augenblick des Zusatzes der NaOH-Lösung zum Benzaldehyd als Anfang der Zählung der Reaktionsdauer angenommen werden, was auch in einigen Fällen geschah. Der Kolben wurde nun mit einem doppelt durchbohrten Pfropf versehen; in die eine Bohrung passte ein bis auf den Boden des Gefäßes reichendes Glasrohr, welches die Communication zwischen dem Kolbeninhalt und einer 10 *cm*<sup>3</sup> fassenden Quetschhahnpipette, ähnlich der von Ostwald<sup>2</sup> zum Kalibrieren von Büretten benützten, herstellte, in die zweite Bohrung ein im Kolbenhalse mündendes, rechtwinkelig abgobogenes Rohr, durch welches Luft in den Apparat mittels eines Gummiballons eingepresst werden konnte. Zwischen Gummiballon und Kolben war eine Waschflasche mit alkalischer Pyrogallollösung eingeschaltet, um die Luft sauerstofffrei zu machen.

Die Verbindung zwischen Kolben, Waschflasche und Messpipette konnte durch entsprechend angebrachte Klemmen nach Belieben hergestellt oder unterbrochen werden. Diese Anordnung gestattet die Entnahme der für die Titration nöthigen Flüssigkeitsmenge aus dem Reaktionsgemische bei vollständigem Ausschlusse des Luftsauerstoffs. Die Pipette wurde vor jeder Messung mit der Reaktionsflüssigkeit ausgespült. Um die Ausscheidung von Benzaldehyd beim Zusatze der wässrigen Säurelösung zu vermeiden, mischte ich der zu titrierenden Flüssigkeit 20 *cm*<sup>3</sup> Alkohol bei; dadurch war der Farbumschlag in der sich kaum trübenden Flüssigkeit deutlich sichtbar.

---

<sup>1</sup> Die NaOH-Lösung enthielt in 100 Theilen 90 Theile 75procentigen Alkohol und 10 Theile NaOH.

<sup>2</sup> Ostwald, Physiko-chemische Messungen, S. 103.

---

Bezeichnet  $a$  die ursprüngliche Concentration des NaOH (Anzahl der Grammmoleküle im Liter),  $b$  die des Benzaldehyds,  $x$  die nach der Zeit  $t$  umgesetzte Menge NaOH; dann ist, wie aus der Reaktionsgleichung



ersichtlich, die Menge des aus dem Gemische verschwundenen Benzaldehyds  $= 2x$ .

Die Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit lautet daher:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^m(b-2x)^n. \quad \dots 1)$$

In diesem Ausdrucke bedeuten  $m$  und  $n$  die Anzahl der an der Reaction theilnehmenden NaOH, respective Benzaldehydmoleküle.

Die Gleichung 1 lässt sich leicht auf die Form

$$\frac{dx}{dt} = 2^n K(a-x)^m \left(\frac{b}{2} - x\right)^n \quad \dots 2)$$

bringen.

Die nächstliegende Annahme ist nun, dass die Reaction entsprechend der oben angeführten Gleichung dritter Ordnung sei, dann geht 2) in

$$\frac{dx}{dt} = 4K(a-x) \left(\frac{b}{2} - x\right)^2 \quad \dots 3)$$

über.

Bei allen von mir ausgeführten Versuchen wurden die Concentrationen des Natriumhydroxyds und Benzaldehyds derart gewählt, dass entweder  $b = 2a$  oder  $b = a$  war.

Für den ersten Fall wird aus 3)

$$\frac{dx}{dt} = 4K(a-x)^3, \quad \dots 4)$$

für den zweiten Fall

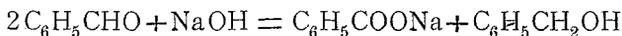
$$\frac{dx}{dt} = 4K(a-x) \left(\frac{a}{2} - x\right)^2. \quad \dots 5)$$

Durch Integration der beiden letzten Differentialgleichungen erhält man unter Berücksichtigung, dass für  $t=0$  auch  $x=0$  ist:

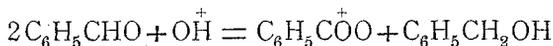
$$\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} = 8Kt, \quad \dots 6)$$

$$\frac{x}{\frac{a}{2} - x} + \ln \frac{2\left(\frac{a}{2} - x\right)}{a-x} = a^2 Kt. \quad \dots 7)$$

In den vorstehenden Ableitungen ist die active Masse des NaOH der Gesamtmenge desselben  $(a-x)$  gleichgesetzt worden; das ist aber thatsächlich nicht der Fall. Das NaOH ist nämlich nach der elektrolytischen Dissociationstheorie von Arrhenius in wässriger und, wie neuere Untersuchungen von Cohen, Carrara und Anderen zeigen, auch in verdünnt-alkoholischer Lösung zum größten Theile in die Ionen — Na und OH — zerfallen. Es fragt sich daher, welcher Theil des Alkalis, das undissociierte NaOH oder die OH-Ionen, an der Reaction theilnehme, ob also die Reaction nach dem Schema



oder



verläuft.

Im ersten Falle ist die wirksame Menge des Ätznatrons gleich  $(1-\alpha)(a-x)$ , im zweiten Falle  $\alpha(a-x)$  zu setzen, wenn mit  $\alpha$ , wie üblich, der dissociierte Bruchtheil eines Grammmolecöls bezeichnet wird.

Eine weitere, noch zu erledigende Frage ist die folgende:

Bleibt der Dissociationsgrad  $\alpha$  des NaOH, während seine Concentration im Laufe eines Versuches sich ändert — indem ja Natriumbenzoat entsteht —, constant, oder ist derselbe eine Function der abnehmenden Concentration des Alkalis?

Folgende Überlegung zeigt nun, dass für den Fall, als das entstandene Natriumbenzoat vollständig dissociiert angenommen wird, sowohl  $\alpha$ , als auch  $(1-\alpha)$  bloß von der Anfangsconcen-

tration der NaOH-Lösung abhängt, daher während der ganzen Versuchsdauer constant ist. Nach dem Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage ist

$$C_{NaOH} = K_1 C_{OH} C_{Na},$$

wenn mit  $C_{NaOH}$ ,  $C_{OH}$ ,  $C_{Na}$  die Concentrationen des undissoziierten Natrons, respective der Hydroxyl- und Na-Ionen bezeichnet wird. Die Concentration der NaOH-Lösung  $C$  ist aber gleich  $C_{NaOH} + C_{OH}$ , daher  $C_{NaOH} = C - C_{OH}$ . Führt man diesen Wert für  $C_{NaOH}$  in die obere Gleichung ein, so erhält man die Beziehung

$$C_{OH} = \frac{C}{1 + K_1 C_{Na}}.$$

Da nun nach der Voraussetzung die Concentration der Na-Ionen,  $C_{Na}$ , sich nicht ändert, so ist der Ausdruck

$$\frac{1}{1 + K C_{Na}} = \text{Const.}$$

Die Concentration der Hydroxylionen  $C_{OH}$  ist daher stets der gleiche Bruchtheil des im Reaktionsgemisch noch vorhandenen Natriumhydroxyds.

In ähnlicher Weise lässt sich zeigen, dass auch die Concentration der undissoziierten NaOH,  $C_{NaOH}$ , ein constanter Bruchtheil des durch die Reaction nicht consumierten Alkali ist:<sup>1</sup>

$$C_{NaOH} = \frac{K_1 C}{1 + K_1 C_{Na}}.$$

Die Constante  $K$  in den Ausdrücken 4, 5, 6 und 7 ist daher durch  $k\alpha$ , respective  $k(1-\alpha)$  zu ersetzen, wo  $k$  eine neue Constante bezeichnet, je nachdem die Hydroxylionen oder die nicht dissocierten NaOH-Moleküle in Betracht kommen.

<sup>1</sup> Zu denselben Schlüssen gelangt man auch mit Hilfe der Theorie der isohydrischen Lösungen von Arrhenius. Diese bleibt auch dann noch in Kraft, wenn man die Giltigkeit des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes fallen lässt. Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chemie, Bd. XXXI, S. 218.

### Zusammenstellung der Versuche.

In den folgenden Tabellen bedeutet  $t$  die Zeit in Minuten,  $a-x$  die Concentration des NaOH. Die Constante  $K_3$  ist für die ersten fünf Versuche aus Gleichung 6 berechnet:

$$8Kt = \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \cdot 1$$

Die Zählung der Reactionsdauer wurde bei diesen Versuchen nicht vom Momente des Zusammenbringens des Natrons mit der Benzaldehydlösung, sondern von einem späteren Zeitpunkt begonnen, der in den Tabellen mit 0 bezeichnet ist.

#### Versuchsreihe I.

Anfangsconcentration des Natrons = 0·375.<sup>2</sup>  
Anfangsconcentration des Benzaldehyds = 0·75.

$t$	$a-x$	$K_3$	$K_4$
0	0·358	—	—
80	0·343	0·00109	0·00300
280	0·316	0·00098	0·00293
510	0·290	0·00101	0·00313
825	0·260	0·00106	0·00353
1395	0·234	0·00094	0·00354

#### Versuchsreihe II.

Anfangsconcentration des Natrons = 0·50.  
Anfangsconcentration des Benzaldehyds = 1·00.

$t$	$a-x$	$K_3$	$K_4$
	0·470	—	—
60	0·440	0·00170	0·00366
117	0·412	0·00144	0·00331
157	0·397	0·00143	0·00341

<sup>1</sup>  $a_0$  = dem ersten  $(a-x)$ -Werte in den Tabellen, entsprechend  $t = 0$ .

<sup>2</sup> Grammolecüle im Liter.

## Versuchsreihe III.

Anfangsconcentration des Natrons = 0·625.

Anfangsconcentration des Benzaldehyds = 1·25.

$t$	$a-x$	$K_3$	$K_4$
0	0·590	—	—
34	0·544	0·00186	0·00325
84	0·496	0·00177	0·00320
308	0·370	0·00186	0·00400
458	0·330	0·00172	0·00410

## Versuchsreihe IV.

Anfangsconcentration des Natrons = 0·75.

Anfangsconcentration des Benzaldehyds = 1·5.

$t$	$a-x$	$K_3$	$K_4$
0	0·696	—	—
18	0·642	0·00251	0·00376
34	0·602	0·00255	0·00371
104	0·494	0·00245	0·00418
209	0·410	0·00238	0·00458
302	0·368	0·00225	0·00466
369	0·346	0·00215	0·00475

## Versuchsreihe V.

Anfangsconcentration des Natrons = 1.

Anfangsconcentration des Benzaldehyds = 2.

$t$	$a-x$	$K_3$	$K_4$
0	0·74	—	—
32	0·61	0·00336	0·00504
72	0·52	0·00325	0·00536
107	0·48	0·00289	0·00511

In den Tabellen VI und VII wurde die Constante  $K_3$  mit Hilfe der Gleichung 7 berechnet, da in diesen Versuchsreihen die Anfangskonzentrationen des NaOH und des Benzaldehyds gleich waren.

Die Zählung der Zeit  $t$  begann vom Momente der Vermischung der reagierenden Bestandtheile.

### Versuchsreihe VI.

Anfangskonzentration des Natrons = 0·3227.

Anfangskonzentration des Benzaldehydes = 0·3227.

$t$	$x$	$K_3$	$K_4$
0	0	—	—
365	0·012	0·00089	0·00342
1425	0·034	0·00092	0·00346
2670	0·052	0·00089	0·00356
4230	0·063	0·00084	0·00328
5655	0·072	0·00081	0·00317

### Versuchsreihe VII.

Anfangskonzentration des Natrons = 0·75.

Anfangskonzentration des Benzaldehydes = 0·75.

$t$	$x$	$K_3$	$K_4$
0	0	—	—
78	0·076	0·00307	0·00428
135	0·109	0·00295	0·00430
268	0·154	0·00263	0·00481
393	0·198	0·00293	0·00435
570	0·218	0·00268	0·00448
1425	0·282	0·00262	0·00490
2775	0·312	0·00236	0·00480

Vergleicht man die in den Tabellen eingetragenen Constanten für eine Reaction dritter Ordnung  $K_3$ , so überzeugt man sich, dass dieselben in den Versuchsreihen mit verdünnteren Lösungen (innerhalb einer jeden Versuchsreihe) eine befriedigende Übereinstimmung zeigen, obwohl eine continuirliche Abnahme mit fortschreitender Reaction nicht zu verkennen ist. Noch viel auffallender ist diese Abnahme der  $K_3$ -Werte in den Versuchsreihen mit concentrirteren Lösungen; dieselbe erklärt sich, wie ich später zeigen werde, durch eine Complication des Vorganges. Die Constanten der verschiedenen Versuchsreihen stimmen miteinander nicht überein, sondern nehmen mit steigender Concentration zu. Nun ist nach den Erörterungen auf Seite 7  $K_3 = k\alpha$  oder  $k(1-\alpha)$ , wo  $\alpha$  den Dissociationsfactor des NaOH bezeichnet; es müsste daher die Constante  $K_3$ , falls bloß die OH-Ionen in Betracht kämen, also  $K_3 = k\alpha$  wäre, mit steigender Concentration fallen, da ja die Dissociation der Elektrolyte mit zunehmender Concentration kleiner wird.

Im vorliegenden Falle findet gerade das Gegentheil statt, es kann daher nur

$$K_3 = k(1-\alpha) \quad \dots 8)$$

sein; d. h. von den NaOH-Moleculen betheiligen sich an der Reaction bloß die nicht dissociierten, deren Zahl im Verhältnisse zur Gesamtmenge des Alkalis gering ist.

Ein weiteres interessantes Ergebniss ist das folgende:

Dividirt<sup>1</sup> man die Constanten  $K_3$  in den Tabellen I bis VI durch die entsprechenden Anfangsconcentrationen der NaOH-Lösungen  $a$ :

I	II	III	IV	V	VI
$\frac{0.00109}{0.375}$	$\frac{0.0017}{0.50}$	$\frac{0.00186}{0.625}$	$\frac{0.00251}{0.75}$	$\frac{0.00336}{1.0}$	$\frac{0.00089}{0.3227}$

so erhält man

0.0029	0.0034	0.0029	0.0033	0.00336	0.0028,
Mittel 0.0031.					

$$\frac{K_3}{a} = \frac{k(1-\alpha)}{a} = 0.0031 = \text{Const.}$$

<sup>1</sup> Ich verwende die ersten Constanten in den Tabellen

Aus der vorstehenden Gleichung folgt, da  $k$  für alle Fälle constant ist,  $(1-\alpha)$  dagegen mit der Concentration  $a$  variiert, dass  $\frac{1-\alpha}{a}$  ebenfalls eine Constante darstellt; oder  $(1-\alpha)$  — der undissociierte Bruchtheil eines Grammoecüles Natriumhydroxyd — ist proportional der Concentration  $a$  der Natronlösung.<sup>1</sup>

$$1-\alpha = \kappa a. \quad \dots 9)$$

Die Bildung von Benzoesäure und Benzylalkohol aus Benzaldehyd und Natriumhydroxyd ist also eine Reaction dritter Ordnung. Von der Basis betheiligen sich an der Reaction bloß die undissociierten Molecüle.

Nachdem die Hauptaufgabe, die ich mir zu Beginn der Untersuchung gestellt hatte, die Auffindung der Reaktionsordnung und der Wirkungsweise des Alkalis, erledigt war, suchte ich die Ursache der Abnahme der  $K_3$ -Werte — innerhalb der einzelnen Versuchsreihen — mit der Zeit ausfindig zu machen.

Es war von vornherein wahrscheinlich, dass diese Abweichungen bloß auf Rechnung des NaOH zu setzen seien. Um nun die Wirkungsweise des letzteren möglichst rein hervortreten zu lassen, bediente ich mich der Methode der Isolierung, welche von Ostwald und van t'Hoff zur Feststellung der Reaktionsordnung complicierterer Vorgänge vorgeschlagen worden ist.

Wählt man nämlich die Concentrationen des Benzaldehyds  $b$  und des Natriumhydroxyds  $a$  derart, dass  $b$  gegen  $a$  sehr groß ist, so kann man die Abnahme von  $b$  während der Reaction vernachlässigen,  $b$  also constant setzen.

Die Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt dann folgende einfache Form an:

$$\frac{dx}{dt} = Kb(a-x). \quad \dots 10)$$

Dieser Ausdruck ist gleich dem eines Vorganges erster Ordnung. Der wirksame Körper, dessen Concentration sich

<sup>1</sup> Wie bei sehr verdünnten wässerigen Lösungen binärer Elektrolyte.

ändert, ist bloß das NaOH, daher muss der Einfluss der wechselnden Mengen desselben auf die Constante  $K$  innerhalb einer Versuchsreihe besonders deutlich hervortreten.

Von den soeben entwickelten Gesichtspunkten ausgehend, habe ich zwei Versuchsreihen ausgeführt, deren Resultate in den nachstehenden Tabellen eingetragen sind.

Die Constanten  $K_1$  sind mit Hilfe der bekannten Gleichung für monomoleculare Reactionen

$$K_1 = \log \frac{a_0}{a-x} \quad \dots 11)$$

berechnet.

#### Versuchsreihe VIII.

Anfangsconcentration des Benzaldehydes = 2·36.

Anfangsconcentration des NaOH = 0·25.

$t$	$a-x$	$K_1$	$K_2$
0	0·198	—	—
23	0·185	0·00128	0·0154
119	0·150	0·00101	0·0136
212	0·124	0·00096	0·0142
299	0·102	0·00098	0·0158
454	0·080	0·00086	0·0164

#### Versuchsreihe IX.

Anfangsconcentration des Benzaldehydes = 2·36.

Anfangsconcentration des NaOH = 0·175.

$t$	$a-x$	$K_1$	$K_2$
0	0·128	—	—
31	0·121	0·00078	0·0145
78	0·113	0·00069	0·0133
218	0·094	0·00061	0·0130
338	0·077	0·00065	0·0153
448	0·068	0·00061	0·0153

<sup>1</sup>  $a_0 = (a-x)$  für  $t = 0$ .

Die Werte  $K_1$  in den Tabellen VIII und IX, die einer monomolekularen Reaction entsprechen, sind, wie man sich leicht überzeugt, weit davon entfernt, constant zu sein, sondern nehmen continuierlich ab. Dagegen stimmen die in den mit  $K_2$  bezeichneten Rubriken eingetragenen Constanten in jeder einzelnen Versuchsreihe recht gut untereinander überein und behalten in beiden Reihen trotz der verschiedenen Anfangsconcentrationen denselben Wert, im Mittel 0·0144.

Die Constanten  $K_2$  sind für eine Reaction zweiter Ordnung nach der Formel

$$Kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$$

berechnet.

Überdies habe ich noch die Reaktionsordnung nach der von van t'Hoff für gestörte Vorgänge angegebenen Methode<sup>1</sup> bestimmt.

$$n = \frac{\log \frac{v_1}{v_2}}{\log \frac{c_1}{c_2}}$$

$n$  bedeutet die Ordnung,  $v_1$  und  $v_2$  die Anfangsgeschwindigkeiten,  $c_1$  und  $c_2$  die entsprechenden Anfangsconcentrationen. Aus den Tabellen VIII und IX ergibt sich:

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{0\cdot013}{23} = 0\cdot00056; & \frac{v_1}{v_2} &= 2\cdot45 \\ v_2 &= \frac{0\cdot007}{31} = 0\cdot000228 \\ c_1 &= 0\cdot191; & \frac{c_1}{c_2} &= 1\cdot54 \\ c_2 &= 0\cdot124; \\ n &= \frac{\log 2\cdot45}{\log 1\cdot54} & &= 2\cdot07, \end{aligned}$$

also sehr nahe = 2.

Dieses überraschende Resultat, nach welchem die active Menge des NaOH nicht mit der ersten, sondern mit der zweiten

<sup>1</sup> Diese Methode kann hier zur Berechnung der Reaktionsordnung ebenfalls verwendet werden, da  $K_2$  in VIII und IX um denselben Mittelwert schwanken.

Potenz seiner Concentration in die Differentialgleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit eintreten sollte:

$$\frac{dx}{dt} = 4K(a-x)^4 \quad \dots 12)$$

$$\frac{dx}{dt} = 4K(a-x)^2 \left( \frac{a}{2} - x \right)^2, \quad \dots 13)$$

die Reaction also vierter Ordnung wäre, veranlassten mich, die Versuchsergebnisse nach dieser Richtung umzurechnen. Die letzte Spalte in den Tabellen I bis VII enthält die Constanten  $K_4$  für eine Reaction vierter Ordnung.

Die Constante  $K_4$  ergibt sich aus den Gleichungen 14 und 15, die durch Integration der Ausdrücke 12 und 13 erhalten werden.

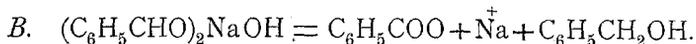
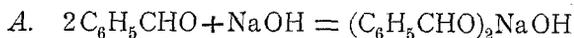
Die Integration liefert mit Rücksicht darauf, dass für  $t = 0$ ,  $x = 0$  ist,

$$\frac{1}{(a-x)^3} - \frac{1}{a^3} = 12Kt \quad \dots 14)$$

$$\frac{1}{a^2} \left[ \frac{1}{\frac{a}{2} - x} - \frac{1}{a-x} + \frac{4}{a} \ln \frac{\frac{a}{2} - x}{a-x} \right] - \left[ \frac{3}{a} + \frac{4}{a} \ln \frac{1}{2} \right] = Kt \dots$$

Vergleicht man die  $K_3$  mit den  $K_4$  Werten, so überzeugt man sich, dass dort, wo die Reaction rasch verläuft, also in den concentrirteren Lösungen und namentlich am Anfang,  $K_4$  constant ist als  $K_3$ , das Umgekehrte jedoch, —  $K_3$  constant — in verdünnten Lösungen stattfindet.

Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich nun auf folgende Weise. Bei der Aufstellung der Differentialgleichung für die Geschwindigkeit einer Reaction dritter Ordnung, wurde vorausgesetzt, dass zwei Molecüle Benzaldehyd mit einem Molecül undissociierten NaOH sich in benzoesaures Natrium und Benzylalkohol umsetzen (das Natriumbenzoat in  $C_6H_5COO^-$  und  $Na^+$ -Ionen zerfallen). Die Reaction verläuft jedoch sehr wahrscheinlich in zwei Phasen:



Diese Annahme ist umso plausibler, als ja Claisen<sup>1</sup> gezeigt hat, dass Benzaldehyd und Natriumalkoholat ein Additionsproduct  $(C_6H_5CHO)_2NaOC_2H_5$  geben, welches durch Wasser in Benzoessäure und Benzylalkohol zerlegt wird. Eine analoge Verbindung,  $(C_6H_5CHO)_2NaOH$ , erhält man auch beim Zusammenbringen von Benzaldehyd mit festem Ätznatron. Wir haben also in unserem Falle zwei Reactionen zu berücksichtigen, von denen die erste (A) dritter Ordnung, die zweite (B) erster Ordnung ist. Die Bildung einer bestimmten Menge  $m$  des Additionsproductes geht daher — als Vorgang dritter Ordnung — in concentrirter Lösung viel rascher vor sich als in verdünnter, während die Zeit, in der dieselbe Menge  $m$  des Additionsproductes in Natriumbenzoat und Benzylalkohol zerfällt — als Vorgang erster Ordnung —, von der Concentration unabhängig ist. Erfolgt nun der Zerfall des Additionsproductes sehr langsam (im Vergleiche zu seiner Bildungsgeschwindigkeit), so werden bei der Entstehung von  $x$  Moleculen desselben aus Benzaldehyd und Natriumhydroxyd auch  $x$  Na-Ionen aus dem Reactionsgemisch verschwinden, da das Additionsproduct kein Salz, daher auch nicht ionisirt ist. Man wird also den Factor  $(1-x)$  gleich  $\kappa a$ , mit dem die Concentration des NaOH  $(a-x)$  in den Differentialgleichungen multiplicirt werden muss, und der nur unter der Voraussetzung der Constanz von  $C_{Na}$  in ein und derselben Versuchsreihe beständig ist, durch  $\kappa(a-x)$  zu ersetzen haben.

Die Differentialgleichungen für die Reactionsgeschwindigkeit lauten in diesem Falle, obwohl der Vorgang von der dritten Ordnung ist:

$$\frac{dx}{dt} = 4k\kappa(a-x)^4 \quad \dots 16)$$

und

$$\frac{dx}{dt} = 4k\kappa[a-x]^2 \left[ \frac{b}{2} - x \right]^2 \quad \dots 17)$$

<sup>1</sup> Berl. Ber., 20, 864.

So kommt es, dass die Reaction scheinbar von der vierten Ordnung wird.

In verdünnten Lösungen, wo Bildung und Zerfall des Additionsproductes fast gleichzeitig vor sich gehen, die Na-Ionen also immer wieder regeneriert werden, behält die Beziehung

$$1 - \alpha = \kappa a$$

ihre Giltigkeit, und das Bild des Reaktionsverlaufes ist das eines Vorganges dritter Ordnung.

In analoger Weise erklärt sich die gute Constanz der  $K_2$ -Werte in den Versuchsreihen VIII und IX. Hier sind infolge des bedeutenden Überschusses an Benzaldehyd, der nahezu ein Viertel Volum des Reaktionsgemisches einnimmt, die Bedingungen für eine große Bildungsgeschwindigkeit des Additionsproductes sehr günstig, während gleichzeitig durch Verminderung der Concentration des Wassers der Zerfall desselben in Natriumbenzoat und Benzylalkohol langsamer erfolgt als in den Versuchsreihen I bis VII. Es wird daher die Reaktionsgeschwindigkeit umso mehr durch

$$18 \quad \frac{dx}{dt} = k\kappa b^2(a-x)^2$$

wiedergegeben. Da ferner  $b^2$  in<sup>1</sup> VIII und IX denselben Wert hat,  $k$  und  $\kappa$  zwei von der Concentration unabhängige Constante sind, so folgt daraus, dass auch

$$K_2 = k\kappa b^2$$

in den beiden Versuchsreihen gleich groß sein muss, was, wie ich auf Seite 402 gezeigt habe, auch thatsächlich der Fall ist.<sup>2</sup>

Somit glaube ich die Abweichungen der  $K_2$ -Werte von denen einer Reaction dritter Ordnung eindeutig erklärt zu haben.

<sup>1</sup>  $b$  ist die Concentration des Benzaldehydes = 2.36 Grammolecüle im Liter.

<sup>2</sup> Zu denselben Schlüssen gelangt man auch, wenn man annimmt, dass nicht NaOH sondern etwa in der Lösung vorhandene Na-Alkoholatmoleküle mit dem Benzaldehyd in Reaction treten, da ja die Concentration des Natriumalkoholats der des Natriumhydroxyds proportionel sein muss.

Es erübrigt mir nur noch zum Schlusse die angenehme Pflicht, der »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur« in Böhmen für die mir zur Ausführung dieser Untersuchung gewährte Subvention meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Die vorliegende Arbeit ist im chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag begonnen und im zweiten Wiener Universitätslaboratorium abgeschlossen worden.

---