

Zur Kenntnis der Reaktionskinetik in heterogenen Systemen.

Die Verseifung im inhomogenen System

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Dezember 1904.)

In neuerer Zeit wurde öfter darauf hingewiesen, daß es nicht zulässig sei, in heterogenen Systemen aus der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit, beziehungsweise der daraus berechneten Reaktionsordnung einen Schluß zu ziehen auf den Mechanismus der sich vollziehenden Reaktion.

Denn es sind meist Diffusionsvorgänge, also Vorgänge rein physikalischer Natur, welche die Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen chemischen System bestimmen, da nach Nernst¹ sich die eigentliche Reaktion nur in den Grenzschichten der beiden Phasen vollzieht.

Von den hierher gehörigen Fällen sind eigentlich nur die Gasreaktionen eingehender studiert worden, die entweder, wie z. B. die Spaltung des Antimon- oder Arsenwasserstoffs,² unter Abscheidung eines festen Stoffes verlaufen oder bei denen, wie es bei der Bildung von Schwefeltrioxyd aus Sauerstoff und Schwefel der Fall ist, der feste Stoff lediglich die Rolle eines Katalysators spielt.

¹ Zeitschrift für physik. Chemie, 47, 52 bis 55.

² van 't Hoff, Vorles. über theoret. und physik. Chemie, I, 185 (1898).

Von den Reaktionen, die in einem Lösungsmittel unter Abscheidung eines festen Stoffes verlaufen, sind nur einige wenige in dieser Hinsicht studiert. Vor allem gehören hieher die von Schenk¹ beobachtete Abscheidung von hellrotem Schenk'schen Phosphor aus Phosphortribromid sowie die Spaltung von Dijodacetylen in Tetrajodacetylen und molekularen Kohlenstoff.²

Es zeigte sich, daß in diesen beiden Fällen die Reaktion monomolekular verläuft. Dieses Versuchsergebnis ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, daß in diesen Fällen der Reaktionsverlauf durch Ermittlung der abgeschiedenen Menge festen Stoffes verfolgt wurde. Man mißt hier eben die Abscheidungsgeschwindigkeit, die ebenso, wie es bei der Auflösungsgeschwindigkeit der Fall ist, der gleichen Differentialgleichung folgen dürfte, wie sie für monomolekulare Reaktionen gilt:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x).$$

Es war nun von Interesse, den umgekehrten Fall zu realisieren, wo ein fester oder ein tropfbar flüssiger Stoff *A*, selbst schwer löslich, mit einem zweiten, in Lösung befindlichen Stoff reagiert. Es wird dann die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Reaktionsordnung, falls der erste Stoff *A* nur genügend schwer löslich ist, lediglich durch die Auflösungsgeschwindigkeit bestimmt werden. Denn die eigentliche Reaktion zwischen den beiden Stoffen wird unendlich rasch verlaufen, falls der Stoff *A* in genügend feiner Verteilung im Lösungsmittel suspendiert ist und für gute Durchmischung gesorgt ist. Es wird eben die in einer unendlich kleinen Zeit *dt* aufgelöste Menge des Stoffes *A* sofort mit dem in Lösung befindlichen Stoff *B* reagieren, so daß in der Tat der Auflösungs Vorgang die Reaktionsordnung bestimmen, die Reaktion also anscheinend monomolekular verlaufen wird, während die eigentlich zwischen den beiden Stoffen *A* und *B* sich vollziehende Vorgang von höherer Ordnung, in unserem Falle bimolekular sein kann.

¹ Schenk, Berichte der Deutschen chem. Ges., 36, 2202 (1903).

² Schenk und Litzendorff, Berichte der Deutschen chem. Ges., 37, 3453 (1904).

Dies trifft jedoch nur dann zu, wenn der erste Stoff *A* genügend schwer löslich ist, so daß bis gegen Ende der Reaktion ein inhomogenes System zu recht besteht. Ist der Stoff jedoch merklich löslich, so daß etwa schon, nachdem die Hälfte der beiden Stoffe umgesetzt ist, eine homogene Lösung eintritt, dann wird die Auflösungsgeschwindigkeit nur im Anfange der Reaktion superponieren, während im zweiten Teile der Reaktion ihr eigentlicher chemischer Mechanismus, in unserem Falle, wo zwei Stoffe miteinander reagieren, der der bimolekularen Reaktion zur Geltung kommen.

Als geeignete Belegbeispiele für die beiden besprochenen Fälle erwiesen sich das Studium der Verseifungsgeschwindigkeit des Benzoesäureäthylesters einerseits, des Essigsäureamylesters andererseits mit wässriger Natriumhydroxydlösung, also im inhomogenen Medium.

Wie zu erwarten war und der Versuch es bestätigte, verläuft die Verseifung dieser beiden Ester im homogenen System, z. B. in methyl- oder äthylalkoholischer Natriumhydroxydlösung bimolekular.

Verteilt man diese Ester durch gutes Schütteln zu einer feinen Emulsion in der Natriumhydroxydlösung, so daß die angreifbare Oberfläche der Esterteilchen möglichst groß ist, so folgt die Verseifung des Benzoesäureäthylesters fast über das gesamte Intervall der Reaktion dem Gesetze der monomolekularen Reaktion, während bei der Verseifung des Essigsäureamylesters im ersten Teile die Werte von k für eine monomolekulare Reaktion, im zweiten Teile für eine bimolekulare konstant sind.

Es folgt also, daß man aus der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit im inhomogenen System keinen Schluß auf den Mechanismus der Verseifung ziehen kann. Es gewinnt diese negative Beantwortung der Frage deshalb an besonderer Bedeutung, weil in jüngster Zeit von Fanto¹ die Behauptung aufgestellt worden war, daß die Verseifung der Triglyzeride mit wässriger Natron- oder Kalilauge, also in inhomogener Lösung »praktisch quadrimolekular« verläuft. Auf Grund meiner

¹ Monatshefte für Chemie, 1904, 919.

bisherigen hier mitgeteilten Untersuchungen erscheint mir die Ansicht von Fanto nicht richtig, zumal dieselbe einer stichhaltigen Beweiskraft entbehrt. Ich werde deshalb auf diesen Gegenstand a. a. O. eingehender zu sprechen kommen.

Experimenteller Teil.

1. Verseifung von Benzoesäureäthylester und Essigsäureamylester im homogenen System.

Die zu den Versuchen angewandten Ester, Benzoesäureäthylester und Essigsäureamylester, wurden durch fraktionierte Destillation gereinigt, bis sie konstanten Siedepunkt hatten.

Zunächst wurde dann der Verlauf der Verseifung dieser beiden Ester in homogener Lösung, also mit einer Lösung von Natriumhydroxyd in überkalk destilliertem Methyl- beziehungs- Äthylalkohol studiert.

Es wurden je $50 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normaler Ester- und Natriumhydroxydlösung, auf 25° im Thermostaten vorgewärmt, vermischt und von Zeit zu Zeit je 10 cm^3 herauspipettiert und in $10 \text{ cm}^3 \frac{1}{20}$ normaler Salzsäure einfließen gelassen und mit $\frac{1}{20}$ normaler Baryumhydroxydlösung zurücktitriert.

Die Versuchsergebnisse sind in umstehender Tabelle I mitgeteilt.

In der ersten Spalte ist die Zeitdauer der Reaktion, in der zweiten die zu dieser Zeit umgesetzte Menge x , in der dritten die zur gleichen Zeit unveränderte Menge $(a-x)$ der reagierenden Stoffe in Kubikzentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung eingetragen. In der vierten Spalte sind die Werte von k , wie sie sich nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad \dots 1)$$

durch Integration zu

$$k = \frac{x}{t(a-x)a}$$

ergeben, in der fünften Spalte die Werte von k , wie sie sich bei Anwendung der Gleichung für monomolekulare Reaktionen

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad \dots 2)$$

durch Integration zu

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

ergeben, verzeichnet (siehe Tabelle I).

Wie wir sehen sind die nach Gleichung 1 berechneten Werte innerhalb der Versuchsfehler konstant, während die nach 2 berechneten Werte stetig abnehmen.

Es verläuft also, wie natürlich zu erwarten war, die Verseifung von Benzoesäureäthylester und Essigsäureamylester im homogenen Medium bimolekular.

2. Verseifung von Benzoesäureäthylester und Essigsäureamylester im inhomogenen System.

Es wurde von den beiden Estern diejenige, vorher durch Wägung ermittelte Menge, die 10 cm^3 einer $1/10$ normalen Lösung entsprach, das ist 0.15 g beziehungsweise 0.13 g volumetrisch abgemessen und in kleinen, 25 cm^3 fassenden, gut verschlossenen Fläschchen in 10 cm^3 destilliertem Wasser in einem Thermostaten durch kräftiges Schütteln zu einer feinen Emulsion verteilt. Die Schüttelvorrichtung bestand aus einem um eine Achse in einem auf 25° gehaltenen Thermostaten rotierendes Brettchen, an dem die Fläschchen durch Schleifen aus Gummi-band derart befestigt waren, daß eines oder das andere rasch entfernt oder wieder befestigt werden konnte, ohne daß die Rotation des Brettchens, die durch einen Wassermotor bewirkt wurde, unterbrochen zu werden brauchte. Es war dies deshalb von Wichtigkeit, damit stets eine gleiche Durchmischung der Reaktionsflüssigkeit in den verschiedenen Fläschchen erfolgte.

Nachdem der Ester in dem Wasser gehörig durchmischt war und Fläschchen wie Flüssigkeit die Temperatur des Thermostaten angenommen hatte, wurde ein Fläschchen nach dem anderen herausgenommen und rasch mit 10 cm^3 auf 25° vorgewärmter, $1/10$ normaler, aus metallischem Natrium hergestellter Natronlauge versetzt, gut durchgeschüttelt, der Zeit-

Tabelle I.

a) Verseifung von Benzoessäureäthylester in absolutem Methylalkohol.

Nummer des Versuches	Zeitdauer der Reaktion in Minuten	Umgesetzte Menge x in Kubikzentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Nicht umgesetzte Menge $a-x$	$k = \frac{10 \cdot x^*}{t(a-x)a}$	$k = \frac{2 \cdot 3}{t} \log \frac{a^{**}}{a-x}$
1	265	0·18	9·82	0·000692	0·000686
2	1860	1·22	8·78	0·000747	0·000699
3	2887	1·72	8·28	0·000719	0·000653
4	5410	2·92	7·08	0·000762	0·000637
5	8265	3·88	6·12	0·000766	0·000592
6	11268	4·40	5·60	0·000638	0·000512
7	14604	5·00	5·00	0·000699	0·000488
8	18364	5·60	4·40	0·000691	0·000445

b) Verseifung von Amylacetat in absolutem Äthylalkohol.

Nummer des Versuches	Zeitdauer der Reaktion in Minuten	Umgesetzte Menge x in Kubikzentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Nicht umgesetzte Menge $a-x$	$k = \frac{10 \cdot x^*}{t(a-x)a}$	$k = \frac{2 \cdot 3}{t} \log \frac{a^{**}}{a-x}$
1	0·0	0·00	10·00	—	—
2	1160	2·85	7·15	0·000343	0·000287
3	2617	4·55	5·45	0·000319	0·000232
4	4160	5·85	4·15	0·000339	0·000211
5	4521	6·00	4·00	0·000332	0·000203
6	5957	6·75	3·25	0·000347	0·000188

* Die Multiplikation mit 10 erfolgt, um vergleichbare Werte mit dem Ausdruck in der folgenden Spalte zu erhalten.

** Die Multiplikation mit 2·3 erfolgt, um den natürlichen Logarithmus in den dekadischen zu verwandeln.

punkt des Vermischens als Ausgangspunkt der Reaktion notiert und rasch wieder in die Schüttelvorrichtung eingebracht. Nach verschiedenen, der Geschwindigkeit der Reaktion angepaßten Zeitintervallen wurden die einzelnen Fläschchen herausgenommen und in 20 cm^3 $1/20$ normaler Salzsäure einfließen gelassen, um die Reaktion zum Stillstande zu bringen, der Zeitpunkt des Vermischens als Endpunkt der Reaktion notiert, dann rasch das Fläschchen nachgespült und mit $1/20$ normaler Baryumhydroxydlösung zurücktitriert, unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator. Die so erhaltenen Versuchsergebnisse geben die nachfolgenden Tabellen II und III wieder.

In der ersten Spalte ist die Nummer des Versuches eingetragen, in der zweiten die Zeitdauer der Reaktion. Die dritte und vierte Spalte gibt die zur Zeit t umgesetzte Menge x beziehungsweise die nicht umgesetzte Menge $a-x$ der reagierenden Stoffe in Kubikzentimeter $1/20$ normaler Lösung wieder. Die vierte Spalte gibt die Werte der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit für eine monomolekulare Reaktion berechnet an, während in der fünften Spalte dieselbe Konstante, für eine bimolekulare Reaktion berechnet, eingetragen ist.

Betrachten wir die Verhältnisse bei der Verseifung des Benzoesäureäthylesters, so sehen wir, daß die Verseifung glatt als monomolekulare Reaktion verläuft. Es sind die Werte von k für eine monomolekulare Reaktion konstant, während sie mit der Zeitdauer der Reaktion ansteigen, wenn die Gleichung für bimolekulare Reaktionen zur Berechnung von k verwendet wird.

Veranschaulichen wir uns die Abhängigkeit der Änderung der Reaktionskonstanten mit der Zeit in einem Diagramm, so sehen wir in Fig. 1, daß dieselbe für die bimolekulare Reaktion durch eine die Abszissenachse unter einem Winkel von beiläufig 40° schneidende Gerade gegeben ist, während wir für die monomolekulare Reaktion eine zur Abszissenachse parallele Gerade erhalten, also Konstanz der Werte von k zu verschiedenen Zeiten.

Anders liegen die Verhältnisse bei der in Tabelle III mitgeteilten Verseifung von Essigsäureamylester, der größere Löslichkeit in Wasser besitzt als der Benzoesäureäthylester.

Tabelle II.

**Verseifung von Benzoesäureäthylester mit wässriger
Natriumhydroxydlösung.**

Nummer des Ver- suches	Zeitdauer der Reaktion in Minuten	Umgesetzte Menge x in Kubik- zentimeter $\frac{1}{30}$ nor- maler Lösung	Nicht um- gesetzte Menge $a-x$	$k = \frac{2.3}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$k = \frac{20 \cdot x}{t(a-x)a}$
1	17	2.55	17.45	0.00819	0.00758
2	27	3.90	16.10	0.00802	0.00897
3	37	5.30	14.70	0.00833	0.00974
4	60	7.70	12.30	0.00809	0.0104
5	68	8.70	11.30	0.00839	0.0113
6	96	11.05	8.95	0.00836	0.0129
7	104	11.40	8.60	0.00812	0.0127
8	126	12.70	7.24	0.00805	0.0140
9	141	13.60	6.40	0.00808	0.0151
10	175	15.20	4.80	0.00815	0.0181
11	173	15.20	4.80	0.00829	0.0184
12	218	16.80	3.20	0.00839	0.0241
13	262	17.45	2.55	0.00785	0.0261

Tabelle III.

**Verseifung von Essigsäureamylester mit wässriger
Natriumhydroxydlösung.**

Nummer des Ver- suches	Zeitdauer der Reaktion in Minuten	Umgesetzte Menge x in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ nor- maler Lösung	Nicht um- gesetzte Menge $a-x$	$k = \frac{2.3}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$k = \frac{20 \cdot x}{t(a-x)} a$
1	2.3	3.10	16.90	0.0731	0.0798
2	4.0	5.10	14.90	0.0736	0.0857
3	5.0	6.00	14.00	0.0729	0.0857
4	5.4	6.40	13.60	0.0714	0.0871
5	8.2	8.80	11.20	0.0707	0.0959
6	8.9	9.10	10.90	0.0682	0.0938
7	9.3	9.45	10.50	0.0687	0.0963
8	10.0	10.40	9.60	0.0734	0.1080
9	13.2	11.60	8.40	0.0657	0.1040
10	14.0	12.40	7.60	0.0690	0.1160
11	15.8	12.75	7.25	0.0642	0.1110
12	20.2	14.00	6.00	0.0590	0.1160
13	23.5	14.75	5.25	0.0569	0.120
14	29.0	15.60	4.40	0.0521	0.122
15	34.7	16.00	4.00	0.0463	0.115
16	50.8	17.10	2.90	0.0380	0.116
17	60.0	17.55	2.45	0.0350	0.120

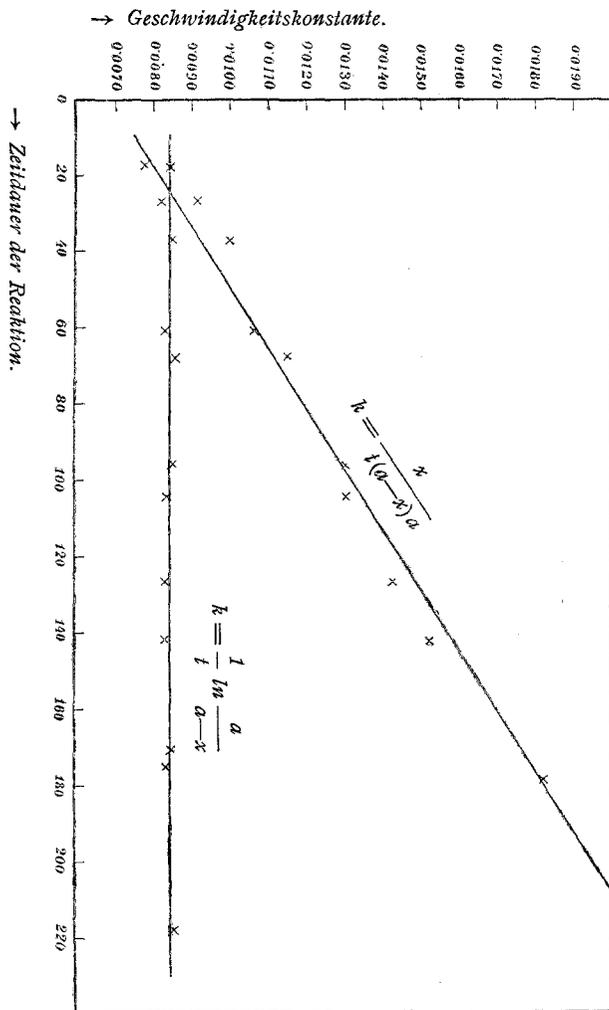


Fig. 1.

Abhängigkeit der Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zeit, berechnet für monomolekulare und bimolekulare Reaktion.

Wir sehen aus den Werten von k in der fünften und vierten Spalte, daß die Konstanz der Werte von k , wenn man sie für eine monomolekulare Reaktion berechnet, anfangs zwar konstant sind, dann aber mit dem Fortschreiten der Reaktion immer mehr und mehr abnehmen. Andererseits steigen die Werte

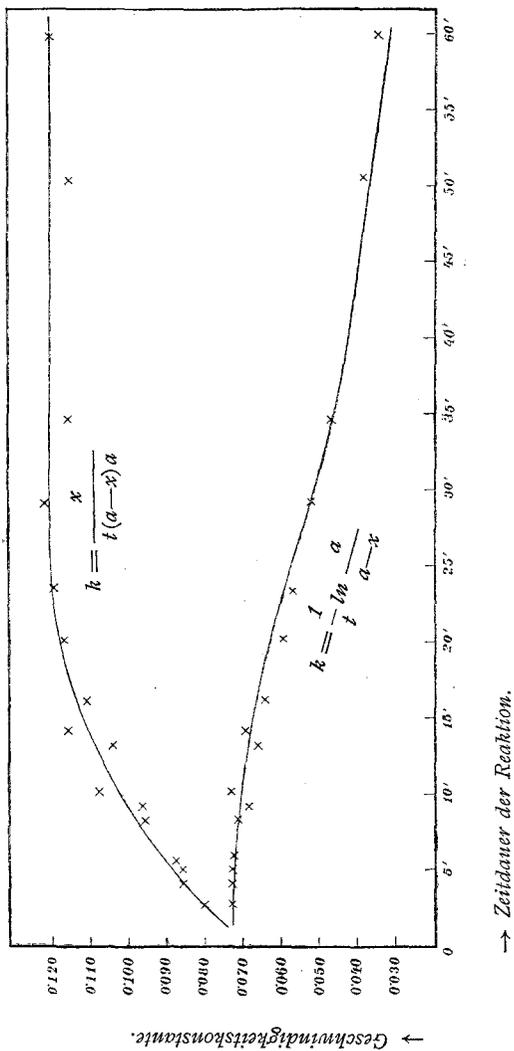


Fig. 2.

Abhängigkeit der Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zeit, berechnet für monomolekulare und bimolekulare Reaktion.

von k , wenn sie nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen ermittelt, um gegen Ende der Reaktion konstant zu werden.

Diese Verhältnisse zeigt anschaulich das in Fig. 2 mitgeteilte Diagramm.

Die Erklärung ist einfach die folgende. Im Anfange der Reaktion superponiert der Einfluß der Auflösungsgeschwindigkeit, während gegen Ende der Reaktion, wo während der leichteren Löslichkeit des Amylesters eine homogene Lösung erfolgt ist, der eigentlich chemische Charakter der Reaktion zum Vorschein kommt. Und in der Tat ist auch dieser »Reaktionswechsel«, wenn ich ihn so bezeichnen darf, verbunden mit einer Aufhellung der Reaktionsflüssigkeit. Aus dem Mitgeteilten ist also zu ersehen, daß bei der Verseifung im heterogenen System Vorgänge rein physikalischer Natur die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Man darf daher aus den beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten keinen Rückschluß auf den Mechanismus der Reaktion tun.
