

455. F. G. Donnan: Ueber die Autokatalyse.

(Eingegangen am 5. October.)

In einer sehr interessanten Abhandlung¹⁾ hat Hr. Goldschmidt einige Fälle der Esterbildung in alkoholischer Lösung untersucht und aufs Beste bewiesen, dass die Formel für unimolekulare Reactionen in diesen Fällen keine Geltung besitzt. Die Schlussfolgerung von Hrn. Goldschmidt, dass dies Fälle der Autokatalyse sind, scheint mir aber nicht dadurch bewiesen zu sein.

Betrachtet man nämlich die Reaction zwischen Säure und Alkohol in verdünnter Lösung, und nimmt man an, dass keine Autokatalyse stattfindet, dann ist:

$$\frac{dx}{dt} = c(a - x)(1 - m),$$

wo m = Dissociationsgrad der Säure. Unter der Voraussetzung, dass sich das elektrolytische Gleichgewicht sehr schnell verschiebt, hat man ferner:

$$k(1 - m) = m^2(a - x),$$

woraus folgt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{c}{k} m^2(a - x)^2 = k m^2(a - x)^2.$$

Man bekommt eine Gleichung von derselben Form, wenn man annimmt, dass nur die Ionen direct mit dem Alkohol reagiren, was wahrscheinlich der Fall ist. Die Gleichung von Hrn. Goldschmidt lautet:

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

und, da er m gleich einer Constanten setzt, sind die zwei Gleichungen, was seine Rechnung anbelangt, praktisch dieselben.

Sollten nun aber die Wasserstoff-Ionen katalytisch reagiren nach einem linearen Gesetz, dann wäre k nicht mehr constant, sondern gleich einer linearen Function:

$$k = k' m(a - x),$$

und die Reaktionsgleichung wird

$$\frac{dx}{dt} = k' m^2(a - x)^3.$$

Dies ist die Gleichung für eine »lineare« Autokatalyse bei Anwesenheit der elektrolytischen Dissociation und ist schon von Collan behandelt worden²⁾.

Hr. Goldschmidt findet, dass die Reaction bimolekular ist. Ist das aber nicht eine nothwendige Folge der elektrolytischen Dissociation und sogar ein Beweis, dass keine Autokatalyse stattfindet?

¹⁾ Diese Berichte 29, 2208.

²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 10, 130.

Die Reaction scheint ähnlich dem Fall der Harnstoffbildung aus Ammoniumcyanat ¹⁾ zu sein, wo man auch in Folge der elektrolytischen Dissociation eine bimolekulare Reaction annehmen muss.

¹⁾ Walker und Hambly, Journ. Chem. Soc. 1895, 746—767.

Berichtigungen.

Jahrgang 29, Heft 6, S. 879, Z. 19 v. o. ist auf der rechten Seite der Gleichung hinzuzufügen: $+ 2 \text{H}_2\text{O}$.

» 29, » 13, Ref. S. 636, Z. 21, 17 u. 11 v. u. lies: »E. Hintz« statt »E. Hintze« bzw. »C. Hintze«.