

30. C. Zengelis: Zur Theorie der chemischen Katalyse.

(Eingeg. am 14. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoffer.)

Zu der in Nr. 17 der diesjährigen Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft von Hrn. Hans Euler publicirten Theorie der chemischen Katalyse, habe ich zu bemerken, dass ich zu eben derselben Theorie der katalytischen Erscheinungen in einer vor 5 Jahren griechisch publicirten Arbeit über die »chemische Verwandtschaft« (*Περὶ χημικῆς συγγενείας ὑπὸ Κ. Δ. Ζέγγελη. Ἐν Ἀθήναις 1896, 114—122*) gekommen bin.

In dieser Arbeit, welche natürlich Hrn. Euler nicht bekannt sein konnte, strebte ich darnach, die katalytischen Erscheinungen auf eine zwischen äusserst wenig dissociirten Verbindungen verlaufende Reaction zurückzuführen. Während die Basis und in Folge dessen die Schlussfolgerungen meiner Theorie dieselben wie diejenigen des Hrn. Euler sind, so muss ich bezüglich einiger Einzelheiten Folgendes bemerken.

Hr. Euler giebt an, dass die Reaction bei der hydrolytischen Spaltung der Ester in Alkohol und Säure zwischen den Ionen

$(\text{CH}_3\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) + (\text{H})(\text{OH}) = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{H}) + (\text{CH}_3\text{CO})(\text{OH})$,
verläuft, und nimmt an, dass »das Wasser (als sehr schwache Säure) und Essigsäure um die schwache Basis Alkohol concurriren«.

Wenn man das Wasser, in diesem Falle, als eine schwach reagirende Säure ansieht, so muss man annehmen, dass es, auch wenn keine Essigsäure oder andere Säure zugegen ist, gegen Alkohol — als schwache Basis — reagirt. Doch ist eine solche Reaction zwischen diesen zwei Körpern unbekannt und auch unerklärlich.

Dabei führt diese Auffassung zu der unrichtigen Annahme der Dissociation der Essigsäure in CH_3CO - und OH -Ionen, während sie, wie bekannt, in Wasserstoff- und CH_3COO -Ionen dissociirt wird. Ausserdem wird, während der Alkohol als schwache Basis betrachtet wird, nichtsdestoweniger angenommen, dass derselbe in $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ - und Wasserstoff-Ionen dissociirt sei, während er als Basis unbedingt Hydroxylionen enthalten müsste.

Wir halten es für durchaus unnöthig, die in dissociirtem Zustand reagirenden Körper mit Reactionen zu vergleichen, welche zwischen Säuren und Basen verlaufen. Wenn man den Ester als im Wasser äusserst wenig dissociirten Körper annimmt, so braucht man nur die Bedingungen zu untersuchen, unter welchen die erhaltenen Ionen in das Gleichgewicht kommen.

Die vorkommenden Ionen sind in diesem Falle



Das Gleichgewicht wird dadurch gestört, wenn durch irgend eine andere Combination zwischen diesem Körper eine noch weniger dissociirte Verbindung entstehen kann, und diese Verbindung ist Alkohol, nämlich ganz wie es bei der Neutralisation geschieht, welche eigentlich in der Bildung einer weniger als die Säure und die Basis dissociirten Verbindung — des Wassers — besteht.

Bei dem Gleichgewicht zwischen der ursprünglichen Verbindung und ihren Spaltungstheilen wird die Einwirkung der Säuren ganz in derselben Weise erklärt.

Bei der Hinzufügung einer sehr grossen Zahl von Wasserstoff-Ionen zu dieser Flüssigkeit, wird nämlich die Zahl der Hydroxyl-Ionen herabgedrückt und in Folge dessen undissociirter Alkohol und dissociirte Essigsäure gebildet.

Ferner habe ich in meiner citirten Arbeit (Seite 119—120) auch bei anderen ähnlichen Katalysationserscheinungen diese Theorie anzuwenden versucht (wie bei der Verseifung der Ester unter der Einwirkung von Basen, der Spaltung des Rohrzuckers u. s. w.) und zwar auf den von Arrhenius studirten Einfluss einiger Salze auf die Katalysationsvorgänge.

Arrhenius¹⁾ hat bemerkt, dass die Anwesenheit von Nicht-Elektrolyten in solchen Fällen keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, während die Elektrolyte, welche dasselbe Anion wie die Säure enthalten, die Reaction beschleunigen. Das geschieht dadurch, dass durch die Hinzufügung des Salzes nicht nur der Dissoziationsgrad der Säure, sondern aller darin enthaltenen Wasserstoffionen herabgedrückt wird, in Folge dessen auch derjenigen, welche von der Dissociation des Wassers herrühren. Das Resultat ist in dem obigen Falle z. B. wieder eine Bildung von undissociirtem Alkohol und dissociirter Essigsäure, und auf diese Weise eine Beschleunigung der Reaction.

Athen, 3. Januar 1901.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 110.