

2199

EXTRAIT DU BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE  
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES. SÉRIE A: SCIENCES MATHÉMATIQUES  
OCTOBRE—NOVEMBRE—DÉCEMBRE 1915

STUDIEN ZUR CHEMISCHEN DYNAMIK  
AUTOKATALYTISCHER PROZESSE:  
I. KINETISCHE THEORIE DER AUTOKATALYSE  
UND IHRE EXPERIMENTELLE PRÜFUNG

VON

J. ZAWIDZKI



CRACOVIE  
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ  
1916

2199

Z księgozbioru

Inż. Zygmunta Lepperta

Dział V

(Grupa A № 46)

№ ogól. kaf. 495

OVIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1878 PAR  
ANÇOIS JOSEPH I.

L'ACADÉMIE:

CTEUR:

STANISLAS TARNOWSKI.

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL: M. BOLESLAS ULANOWSKI.

EXTRAIT DES STATUTS DE L'ACADÉMIE:

(§ 2). L'Académie est placée sous l'auguste patronage de Sa Majesté Impériale Royale Apostolique. Le Protecteur et le Vice-Protecteur sont nommés par S. M. l'Empereur.

(§ 4). L'Académie est divisée en trois classes:

- a) Classe de Philologie,
- b) Classe d'Histoire et de Philosophie,
- c) Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles.

(§ 12). La langue officielle de l'Académie est la langue polonaise.

*Depuis 1885, l'Académie publie le «Bulletin International» qui paraît tous les mois, sauf en août et septembre. Le Bulletin publié par les Classes de Philologie, d'Histoire et de Philosophie réunies, est consacré aux travaux de ces Classes. Le Bulletin publié par la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles paraît en deux séries. La première est consacrée aux travaux sur les Mathématiques, l'Astronomie, la Physique, la Chimie, la Minéralogie, la Géologie etc. La seconde série contient les travaux qui se rapportent aux Sciences Biologiques.*

Publié par l'Académie  
sous la direction de M. Ladislas Kulczyński,  
Secrétaire de la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles.

(Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków, 1916. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem Józefa Filipowskiego.

*ad autor.*

EXTRAIT DU BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE  
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES. SÉRIE A: SCIENCES MATHÉMATIQUES  
OCTOBRE—NOVEMBRE—DÉCEMBRE 1915

STUDIEN ZUR CHEMISCHEN DYNAMIK  
AUTOKATALYTISCHER PROZESSE:  
I. KINETISCHE THEORIE DER AUTOKATALYSE  
UND IHRE EXPERIMENTELLE PRÜFUNG

VON

J. ZAWIDZKI



CRACOVIE  
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ  
1916



2199

8209 PK/006-86



*Studia nad dynamiką chemiczną procesów autokatalitycznych; I. Teorya kinetyczna zjawisk autokatalizy i jej doświadczalne sprawdzenie. — Studien zur chemischen Dynamik autokatalytischer Prozesse: I. Kinetische Theorie der Autokatalyse und ihre experimentelle Prüfung.*

Mémoire

de M. **JAN ZAWIDZKI**,

présenté, dans la séance du 15 Novembre 1915, par M. M. Smoluchowski m. c.

Inhalt: 1. Die Erscheinungen der chemischen Anfangsbeschleunigung. — 2. Kinetische Theorie autokatalytischer Prozesse. — 3. Quantitative Untersuchungen des Verlaufes autokatalytischer Reaktionen in homogenen Systemen: a) autokatalytische Reaktionen des ersten Typus; b) autokatalytische Reaktionen des zweiten Typus; c) negative autokatalytische Reaktionen. — 4. Quantitative Untersuchungen über den Verlauf autokatalytischer Reaktionen in heterogenen Systemen. — 5. Autokatalytischer Charakter biochemischer Prozesse: A. Fermentreaktionen; B. biochemische Prozesse. — 6. Zusammenfassung.

1. Die Erscheinungen der chemischen Anfangsbeschleunigung<sup>1)</sup>.

Die ersten Nachrichten über sog. „chemische Induktion“ oder Anfangsbeschleunigung bei chemischen Prozessen rühren von Millon<sup>2)</sup> her, der diese Erscheinung bereits im Jahre 1842 bei der Auflösung der Metalle in Salpetersäure beobachtete. Etwas eingehender beschäftigten sich mit dieser Erscheinung Bunsen und Roscoe<sup>3)</sup> im Jahre 1855 in ihren „photochemischen Untersuchungen“. Sie

1) Man vergleiche hierzu: Van't Hoff, *Etudes de Dynamique chimique*. Amsterdam 1884, 74; J. W. Mellor, *Chemical Statics and Dynamics*. London 1904, 291–298; N. Schilow, *O soprjażennyh reakcijach okislenja*. Moskwa 1905, 211; G. Woker, *Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie*. Stuttgart 1910, 1, 207–221.

2) N. Millon, *Ann. de Chim. et Phys.* (3) 6, 73 (1842).

3) R. Bunsen und H. E. Roscoe, *Pogg. Ann.*, 100, 480 (1857); *Photochemische Untersuchungen*. Ostwald's Klassiker. Nr. 34, 69.

studierten u. a. die von Draper<sup>1)</sup> entdeckte „photochemische Induktion“, die darin bestand, daß beim Belichten mit aktinischen Strahlen eines frisch bereiteten Chlorknallgases anfänglich keine Chlorwasserstoffbildung stattfindet. Dieselbe beginnt ganz allmählich, und ihre Geschwindigkeit steigt dann bis zu einem konstanten Maximum. Eine analoge Anfangsbeschleunigung konstatierten sie gleichzeitig bei der Einwirkung des Broms auf Weinsäure<sup>2)</sup> und äußerten sich über dieselbe folgendermaßen:

„Der Eintritt eines solchen Maximums (der Geschwindigkeit) scheint daher nicht in einer besonderen Eigentümlichkeit der Lichtwirkung, sondern in der Wirkungsweise der Verwandtschaftskräfte selbst zu liegen“.

Dementsprechend bezeichneten sie diese Erscheinung als „chemische Induktion“ oder „chemische Anfangsbeschleunigung“.

Ähnliche Anfangsbeschleunigungen konstatierten kurz darauf A. Bayer<sup>3)</sup> bei der Oxydation des Milchzuckers mit Brom in Gegenwart von Bromwasserstoff und Berthelot et Péan de Saint-Gilles<sup>4)</sup> bei der Bildung von Estern aus Alkoholen und organischen Säuren. Auch von anderen Forschern wurden sie bei verschiedenen Reaktionen festgestellt, wie z. B. von Naumann<sup>5)</sup> bei der Bildung von Karbamat aus Kohlensäure und Ammoniak, von Urech<sup>6)</sup> bei der Reaktion zwischen Brom und Fettsäuren, von Emmerling und Wagner<sup>7)</sup> bei der Einwirkung von Brom auf Aceton und dergleichen.

Quantitative Untersuchungen dieser Anfangsbeschleunigungen wurden angebahnt von Harcourt und Esson<sup>8)</sup> in ihren klassischen Studien über die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Oxalsäure in Gegenwart von Schwefelsäure und Mangansulfat, dann

<sup>1)</sup> J. W. Draper, *Phil. Mag.* (3) **26**, 473 (1845).

<sup>2)</sup> Bunsen und Roscoe, *Pogg. Ann.* **100**, 513 (1857).

<sup>3)</sup> A. v. Baeyer, *Lieb. Ann.* **103**, 178 (1857); *Gesammelte Werke*. Braunschweig 1905, **2**, 1155.

<sup>4)</sup> M. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, *Ann. de Chim. et Phys.*, (3) **66**, 266 (1862); *Unterss. üb. d. Affinität. Über Bildung und Zersetzung der Äther*, Ostwald's Klassiker, **173**, 49, 80.

<sup>5)</sup> A. Naumann, *Lieb. Ann.*, **160**, 21 (1871).

<sup>6)</sup> F. Urech, *Ber. d. d. chem. Gesell.*, **8**, 539 (1875).

<sup>7)</sup> Emmerling und Wagner, *Lieb. Ann.*, **204**, 27 (1880).

<sup>8)</sup> V. Harcourt und W. Esson, *Phil. Trans.*, **156**, 201 (1866); vergleiche hierzu: Hempel, *J. B.* **1853**, 627.

von Wright, Luff und Rennie<sup>1)</sup> durch ihre ausgedehnten Untersuchungen über die Reduktionsgeschwindigkeit des Kupferoxyds durch Wasserstoff und durch Kohlenoxyd, und von Menschutkin<sup>2)</sup> durch seine Messungen der Zersetzungsgeschwindigkeit des tertiären Amylacetats. Die genannten Forscher begnügten sich aber mit einer zahlenmäßigen und graphischen Darstellung der Ergebnisse ihrer Messungen, ohne versucht zu haben, dieselben mathematisch zu formulieren.

Erst Van't Hoff<sup>3)</sup> warf die prinzipielle Frage auf, „ob die Anfangsbeschleunigung zur inneren Natur der chemischen Umwandlung gehört, oder ob es sich dabei nur um eine Nebenerscheinung handelt“, und ließ zu deren Beantwortung eine Reihe von Messungen ausführen.

Zunächst studierte Reicher<sup>4)</sup> auf seine Veranlassung hin die Umwandlungsgeschwindigkeit des rhombischen Schwefels in monosymmetrischen und stellte fest, daß die bei dieser Umwandlung auftretende Beschleunigung „ihre natürliche Ursache in der bekannten beschleunigenden Wirkung findet, welche die Gegenwart des monosymmetrischen Schwefels auf die Umwandlung ausübt“<sup>5)</sup>.

Hierauf konstatierte Van't Hoff<sup>6)</sup> selbst, daß die bei der Umwandlung des Knallgases beobachtete Anfangsbeschleunigung durch Bildung von Stickstoffoxyden bedingt war und die Anfangsbeschleunigung bei der Polymerisation der Cyansäure durch das sich dabei bildende Cyamelid verursacht wurde. Auf Grund dieser Ergebnisse kam er zu dem Schlusse, „daß sich die chemische Induktion oder Anfangsbeschleunigung auf das Auftreten sekundärer Wirkungen zurückführen läßt“, — und betrachtete hiemit die ganze Frage als erledigt.

Seit dem Erscheinen der Van't Hoff'schen „Etudes de Dynamique chimique“ wurden zahlreiche Beobachtungen und Untersuchungen über die Anfangsbeschleunigungen bei verschiedenen che-

<sup>1)</sup> C. Wright, A. Luff und E. Rennie. Journ. chem. Soc., 35, 475 (1879).

<sup>2)</sup> N. Menschutkin, Ber. d. d. chem. Gesell., 15, 2512 (1882).

<sup>3)</sup> Van't Hoff, Etudes de Dynamique chimique. Amsterdam 1884. S. 78; Studien zur chemischen Dynamik. Leipzig 1896, S. 98.

<sup>4)</sup> E. Reicher, Zeitschr. f. Kristallographie, 8, 593 (1883); Dissertation. Amsterdam 1883, S. 45.

<sup>5)</sup> Van't Hoff, Etudes de Dynamique, 1884, S. 99.

<sup>6)</sup> Van't Hoff, a. a. O., S. 99.



mischen Prozessen veröffentlicht, ohne daß indessen die Erkenntnis dieser Erscheinung hiedurch wesentlich gefördert worden wäre. Erst die Arbeiten von Wilhelm Ostwald und seinen Schülern führten zu einer allgemeinen Theorie dieser Erscheinungen und deren kinetischer Formulierung.

## 2. Kinetische Theorie autokatalytischer Prozesse.

Mit den Erscheinungen der Anfangsbeschleunigung bei chemischen Reaktionen wurde Ostwald zuerst im Jahre 1883, während des Studiums der Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats<sup>1)</sup> bekannt und formulierte dieselben sofort richtig mathematisch.

Den zeitlichen Verlauf der Verseifung des Methylacetats ( $a$ ) unter dem katalytischen Einflusse der Säure ( $b$ ) drückte er durch die Gleichung

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = kb(a-x)$$

aus, in welcher  $a$  nicht der ganzen, sondern der zersetzbaren Menge des Esters entsprach.

„Bei schwächeren Säuren — schreibt er — machte sich der Einfluß eines Umstandes geltend, dem beim Ansatz dieser Geschwindigkeitsgleichung nicht Rechnung getragen wurde. Es ist dort die Menge der Säure  $b$  konstant gesetzt; durch die Reaktion wird jedoch eine beständig zunehmende Menge Essigsäure frei, welche ihrerseits auch zersetzend wirkt. Die Geschwindigkeitsgleichung wäre unter Berücksichtigung dieses Umstandes umzuformen in

$$(2) \quad \frac{dx}{dt} = (k_1b + k_2x)(a-x),$$

wo zur konstanten Säuremenge  $b$  die der Zersetzung proportionale Essigsäuremenge  $x$  mit dem Geschwindigkeitsfaktor  $k_2$  hinzuzufügen ist. Die Integration ergibt:

$$(3) \quad (k_1b + k_2a)t = \ln \left( \frac{a}{a-x} \cdot \frac{k_1b + k_2x}{k_1b} \right).$$

<sup>1)</sup> W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem., (2) 28, 449 (1883).



„Verschwindet hierbei  $k_2$ , so resultiert wieder die bisher benutzte einfache Gleichung. Setzt man  $\frac{k_2}{k_1 b} = \beta$ , so läßt sich die Gleichung übersichtlich schreiben:

$$(4) \quad k_1 b (1 + \beta a) t = \ln \left\{ \frac{a}{a-x} \cdot (1 + \beta x) \right\}.$$

„Für Essigsäure vereinfacht sich die eben gegebene Gleichung, da  $k_1 = k_2$ , zu

$$(5) \quad k_2 (b + a) t = \ln \frac{a}{a-x} \cdot \frac{b+x}{b}.$$

Die Zuverlässigkeit dieser Formel hat Ostwald an einer längeren Messungsreihe geprüft.

„Um den für Essigsäure gefundenen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Berechnung der den anderen Säuren gehörigen zu verwenden, müßte man diese bereits kennen, da in die Gleichung das Verhältnis der beiden  $\frac{k_2}{k_1}$  eingeht. Es läßt sich indes leicht aus einigen Beobachtungen ein angenäherter Wert für  $k_1$  berechnen, mit dem man die eigentliche Rechnung ausführt. Indem man den hierbei ermittelten genaueren Wert von  $k_1$  in  $\frac{k_2}{k_1}$  einführt und die ganze Rechnung wiederholt, gelangt man zu einem besseren Wert und kann durch Fortsetzung dieses Verfahrens die Annäherung beliebig weit treiben. Ich habe mich der mehr erwähnten Fehlerquellen wegen mit der ersten Annäherung begnügt“.

Einige Jahre später (1887) formulierte auch D. Konowalow<sup>1)</sup> in ähnlicher Weise die Erscheinungen der chemischen Induktion, die Menschutkin<sup>2)</sup> bei der freiwilligen Zersetzung des tertiären Amylesters der Essigsäure beobachtete. „Dieser merkwürdige Charakter der Erscheinung — sagt Konowalow — hat mich bewogen, dieselbe näher zu untersuchen. Der Gang der Zersetzung ließ mich nämlich vermuten, daß dieselbe durch eines der Zersetzungs-

<sup>1)</sup> D. Konowalow, Zeitschr. f. physik. Chem., 1, 62 (1887); 2, 6, 380 (1888).

<sup>2)</sup> N. Menschutkin, Ber. d. d. chem. Gesell., 15, 2512 (1882).

produkte bedingt wird. Die nachstehenden Versuche bestätigten diese Vermutung..., sie führten zu dem Schlusse, daß die Zersetzung des tertiären Amylesters nicht von selbst vor sich geht, sondern durch eine eigentümliche Wirkung der Essigsäure hervorgerufen wird. Diese Eigenschaft gehört nur... der Essigsäure, nicht aber dem Amylen... Die Wirkung der Essigsäure scheint auch allen übrigen Säuren, nur in verschiedenem Grade, eigen zu sein“. So übten Propionsäure und Buttersäure eine schwächere, dagegen Mono-, Di- und Trichloressigsäure eine bedeutend stärkere beschleunigende Wirkung aus.

Auf Grund dieser Tatsachen drückte Konowalow die Zersetzungsgeschwindigkeit des tertiären Amylesters durch die Gleichung

$$(6) \quad \frac{dx}{dt} = k(x + b(a - x))$$

aus, in welcher  $(a - x)$  die prozentische Konzentration des unzersetzten Esters,  $x$  diejenige des zersetzten Esters und  $b$  die anfängliche Konzentration der Essigsäure bedeutete. Das Geschwindigkeitsmaximum entsprach dem Zersetzungsgrade  $x_m = \frac{a - b}{2}$ .

Das Problem der „chemischen Anfangsbeschleunigung“ fesselte Ostwald's Aufmerksamkeit, und er kehrte zu demselben mehrmals zurück, bis es ihm schließlich gelang, das Wesen und den Mechanismus dieser Erscheinungen vollständig aufzuklären. So stellte er sich während seiner Untersuchungen über die Oxydations- und Reduktionsvorgänge in Gegenwart „katalytischer“ Stoffe <sup>1)</sup> die Frage, „ob ein Stoff, welcher einer langsam verlaufenden Reaktion unterliegt, auf sich selbst katalytisch einwirken könne, wo er im übrigen die zur katalytischen Wirksamkeit erforderlichen Eigenschaften besitzt. Die allzu verwickelte Beschaffenheit der damals untersuchten Vorgänge gestattete nicht, die Frage befriedigend zu beantworten“ <sup>2)</sup>.

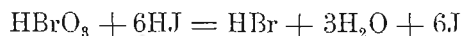
Später führte Meyerhoffer <sup>3)</sup> auf Ostwald's Veranlassung

<sup>1)</sup> W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem., 2, 127 (1888).

<sup>2)</sup> W. Ostwald, Ber. d. k. sächs. Gesell. Wiss. (1890), 190.

<sup>3)</sup> W. Meyerhoffer, Zeitschr. f. physik. Chem., 2, 380, (1888).

in dieser Richtung eine Reihe von Messungen aus, wobei es ihm gelang, eigentümliche, verzögernde Wirkungen bei der Reaktion:



festzustellen, die sich rechnerisch durch die Geschwindigkeitsgleichung:

$$(7) \quad \frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)^2}{x}$$

befriedigend wiedergeben ließen. Auch versprach er, in einer folgenden Mitteilung über Vorgänge zu berichten, die nach der Reaktionsgleichung

$$(8) \quad \frac{dx}{dt} = k \cdot x \cdot (a-x)^2$$

verlaufen sollten, erfüllte aber dieses Versprechen nicht.

Erst im Jahre 1890 gelang es P. Henry<sup>1)</sup> im Ostwald'schen Laboratorium, in der freiwilligen Umwandlung der  $\gamma$ -Oxysäuren in Laktone einen Vorgang aufzufinden, an dem die Frage nach der Möglichkeit einer „Selbstkatalyse“ endgültig festgestellt wurde. Anlässlich dieser Untersuchungen stellte Ostwald den Begriff der „Autokatalyse“ auf<sup>2)</sup> und sieben Jahre später entwickelte er in seinem klassischen „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“<sup>3)</sup> die kinetische Theorie der autokatalytischen Vorgänge.

Diese Theorie formulierte er folgendermaßen: „Das Wesen katalytischer Vorgänge... wurde bereits als eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch einen der anwesenden Stoffe ohne Änderung von dessen Menge bezeichnet. Solange der katalytisch wirksame Stoff oder Katalysator weder durch die zu Beginn der Reaktion vorhandenen noch durch die entstehenden Stoffe verändert, vermehrt oder vermindert wird, macht sich sein Einfluß nur in bezug auf den Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten geltend, nicht

<sup>1)</sup> P. Henry, Zeitschr. f. physikal. Chem., **10**, 96 (1892).

<sup>2)</sup> W. Ostwald, Ber. k. sächs. Gesell. Wiss., (1890), 190.

<sup>3)</sup> W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., Bd. II. 2, Verwandtschaftslehre, Leipzig 1897, S. 226—294.



aber in bezug auf den Charakter der Formel für den zeitlichen Verlauf des Vorganges... Die Katalysatoren wirken mit einem Worte so, daß sie dem Vorgang eine andere Zeiteinheit geben, während alles übrige unverändert bleibt“.

„Eine Änderung im Charakter des Verlaufes wird somit nur dann eintreten, wenn die Konzentration des Katalysators, der seine Wirkung in erster Annäherung proportional zu setzen ist, sich während der Reaktion und durch sie selbst ändert“...

„Alsdann haben wir zwei Hauptfälle zu unterscheiden: Der Katalysator ist entweder einer der Ausgangsstoffe, oder er ist eines der Reaktionsprodukte. Im ersten Falle erfolgt eine abnehmende Veränderung des Geschwindigkeitskoeffizienten, welche proportional der entsprechenden Größe  $a - x$  ist, im anderen eine zunehmende, die proportional  $x$  ist“.

„Die einfachste Möglichkeit ist die, daß eine Reaktion erster Ordnung eine katalytische Beschleunigung erfährt. Ist der ursprünglich vorhandene Stoff der Katalysator, so wird die Gestalt der Geschwindigkeitsgleichung folgende sein

$$(9) \quad \frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2(a - x)](a - x) = k_1(a - x) + k_2(a - x)^2.$$

„Hier ist  $k_1$  der Geschwindigkeitskoeffizient, welcher der Reaktion ohne die katalytische Beschleunigung zukommen würde, und  $k_2$  der von letzterer herrührende Koeffizient. Aus dem Vorgange erster Ordnung ist ein solcher zweiter geworden...“

„Die zweite Möglichkeit, daß das entstehende Produkt beschleunigend wirkt, ergibt für eine Reaktion erster Ordnung folgende Gleichung:

$$(10) \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2x)(a - x).$$

„Diese Gleichung zeigt ein Verhalten, daß bei keinem der bisherigen Fälle vorgekommen war. Bisher war immer die Geschwindigkeit der Reaktion im ersten Augenblicke am größten und nahm weiterhin beständig ab, um schließlich Null zu werden. Hier nimmt im Gegenteil in vielen Fällen die Geschwindigkeit zuerst zu, erreicht früher oder später ein Maximum und nimmt dann weiterhin wie

gewöhnlich bis auf Null ab. Dies ist schon an der ursprünglichen Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 x)(a - x)$$

ersichtlich, wo die rechte Seite nicht notwendig, wie bisher immer, mit wachsendem  $x$  kleiner werden muß, sondern unter Umständen zuerst zunehmen kann. Man übersieht die hier obwaltenden Verhältnisse, wenn man die rechte Seite nach  $x$  differenziert und gleich Null setzt; es ist dies die Bedingung dafür, daß die Geschwindigkeit  $\frac{dx}{dt}$  ein Maximum hat. Die Rechnung ergibt, wenn wir den zugehörigen  $x$ -Wert mit  $x_m$  bezeichnen,

$$(11) \quad x_m = \frac{k_2 a - k_1}{2k_2}.$$

„Da unter unseren Voraussetzungen  $x$  notwendig positiv sein muß, so ist ein Maximum erst vorhanden, wenn  $k_2 a > k_1$ , oder da wir unbeschadet der Allgemeinheit  $a = 1$  setzen dürfen, wenn  $k_2 > k_1$ , d. h. wenn der katalytische Koeffizient größer ist als der der unbeschleunigten Reaktion.

„Ist diese Bedingung erfüllt, so läßt sich umgekehrt, wenn an der beobachteten Reaktionskurve der Wendepunkt  $x_m$  aufgesucht worden ist, daraus das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmen, denn es ist

$$\frac{k_1}{k_2} = a - 2x_m = 1 - 2x_m.$$

„Mit Hilfe dieser Beziehung läßt sich dann  $k_2$  aus der Integralgleichung eliminieren, wobei gleichzeitig  $k_1$  unter dem Logarithmus verschwindet und nur als Faktor davor stehen bleibt, so daß es sich leicht berechnen läßt...

„Entsprechend dem Gesagten weichen die Reaktionskurven für den jetzt betrachteten Fall von allen früheren dadurch ab, daß sie erstens alle oberhalb aller anderen verlaufen und daß sie zweitens für  $k_2 > k_1$  einen Wendepunkt besitzen, wo die anfängliche Zunahme der Geschwindigkeit in eine Abnahme übergeht. Die zu

diesem Wendepunkt gehörige Abszisse stellt den oben mit  $x_m$  bezeichneten Wert dar...

„Wenn  $k_1 = 0$  gesetzt wird, so ergibt sich das merkwürdige Resultat, daß die Reaktion (falls vom entstehenden Stoffe von vornherein nichts zugegen war) nicht anfangen kann, obwohl sie, wenn sie einmal in Gang gebracht ist, mit zunächst beschleunigter Geschwindigkeit verläuft. Denn zu Beginn der Reaktion ist unter der gemachten Voraussetzung auch  $x = 0$ , und die Geschwindigkeit hat gleichfalls den Wert Null“.

Als Beispiele solcher Reaktionen führt Ostwald die von Milon studierte Einwirkung der reinen Salpetersäure auf Metalle, die bekannte Selbstverseifung der Alkylsulfate durch Wasser und die Selbstzersetzung von Zellulosenitrat.

Weiterhin <sup>1)</sup> unterwirft er einer Diskussion die Anwendbarkeit der üblichen Methoden der Bestimmung der Reaktionsordnung auf autokatalytische Vorgänge und kommt zu dem Schlusse, daß die Integralmethode auf Fälle der Beschleunigung durch den Ausgangsstoff (erster Typus der Autokatalyse), dagegen die Differentialmethode auf Fälle der Beschleunigung durch das Reaktionsprodukt (zweiter Typus der Autokatalyse) anwendbar sei.

Zum Schlusse erwähnt er die Möglichkeit der negativen Autokatalyse, skizziert die Theorie der Autokatalyse von Reaktionen höherer Ordnung und bespricht die Autokatalyse von Reaktionen in heterogenen Systemen, ohne jedoch auf diese Vorgänge näher einzugehen.

Zur Zeit der Ausarbeitung seiner kinetischen Theorie der autokatalytischen Vorgänge konnte sich Ostwald nur auf die quantitativen Untersuchungen dieser Reaktionen von P. Henry und Collan stützen, die übrigens nur den ersten von ihm aufgestellten Typus der Autokatalyse betrafen. Als Illustration der Autokatalyse in heterogenen Systemen führte er nur die mehr qualitativen als quantitativen Untersuchungen von Foussereau <sup>2)</sup> an, in den der zeitliche Verlauf der Zersetzung der Thiosulfate durch Salzsäure graphisch dargestellt wurde.

<sup>1)</sup> W. Ostwald, a. a. O., S. 292.

<sup>2)</sup> G. Foussereau, Ann. Chim. et Phys., (6) 15, 533–544 (1888).



Diese Dürftigkeit des zahlenmäßigen Experimentalmaterials erklärt einigermaßen die Enthaltensamkeit, mit der Ostwald seine Theorie der Autokatalyse dargelegt hat. Seither hat sich aber die Zahl der quantitativen Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf autokatalytischer Prozesse reichlich vermehrt. In all diesen Untersuchungen, die sich ausschließlich mit Reaktionen erster Ordnung befaßten, wurde die Ostwald'sche Theorie der Autokatalyse auf das glänzendste bestätigt.

Im folgenden wollen wir eine systematische Übersicht der wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen — in ihrer chronologischen Reihenfolge — geben.

### 3. Quantitative Untersuchungen des Verlaufes autokatalytischer Reaktionen in homogenen Systemen.

#### a) Autokatalytische Reaktionen des ersten Typus.

Die erste quantitative Prüfung der kinetischen Theorie autokatalytischer Prozesse wurde, noch vor deren Veröffentlichung, von Ostwald's Schüler Paul Henry<sup>1)</sup> und unmittelbar darauf auch von Uno Collan<sup>2)</sup> durchgeführt. Beide Untersuchungen befaßten sich mit dem ersten Typus der positiven Autokatalyse der Reaktionen erster Ordnung, die Ostwald durch die Gleichungen

$$\frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2(a-x)](a-x)$$

und

$$(12) \quad \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2$$

ausdrückte. Und zwar wurde dieser Typus der Autokatalyse für die Umwandlungsgeschwindigkeit der Oxysäuren in Laktone festgestellt. Es erwies sich, daß z. B. die Reaktionsgeschwindigkeit der Umwandlung der  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure im Valerolakton einerseits proportional der Konzentration der vorhandenen Säure ( $a-x$ ) ist, andererseits aber proportional der Konzentration der vorhandenen H-Ionen, also proportional  $y(a-x)$  beschleunigt wird. Demnach ergab sich

<sup>1)</sup> P. Henry, Zeitschr. f. physik. Chem., **10**, 96—129 (1892).

<sup>2)</sup> Uno Collan, Zeitschr. f. physikal. Chem., **10**, 130—140 (1892).

als Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit statt der Gleichung erster Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)$$

eine solche zweiter Ordnung

$$(13) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 y (a - x)^2,$$

in welcher  $y$  den Dissoziationsgrad der betreffenden Säure angibt.

Ist die Dissoziationskonstante  $K$  der betreffenden Säure bekannt, so läßt sich hieraus  $y$  berechnen, und demnach auch die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  der fraglichen Umwandlung.

Henry führte diese umständlichen Rechnungen für die autokatalytische Umwandlungsgeschwindigkeit der  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure in Valerolakton aus und stellte eine ausgezeichnete Konstanz der berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_2$  fest. Außerdem prüfte er die Konsequenzen obiger theoretischer Annahme noch auf diese Weise, daß er den Einfluß von Zusätzen fremder gleichdissoziierter Säuren und denjenigen von Neutralsalzen auf die Geschwindigkeit der betrachteten Reaktion studierte, und fand denselben in Übereinstimmung mit den Forderungen der elektrolytischen Dissoziationstheorie.

Unmittelbar nach Henry zeigte auch Uno Collan<sup>1)</sup>, daß bei der Umwandlung der o-Oxymethylbenzoesäure in Phthalid nur der nicht dissoziierte Anteil der Säure eine Wasserabspaltung erleidet, während der dissoziierte Anteil diese Umwandlung autokatalytisch beschleunigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ließ sich durch die allgemeine Gleichung

$$(14) \quad \frac{dc}{dt} = k_2 \cdot \alpha (1 - \alpha) c^2$$

ausdrücken, in welcher  $c$  die Konzentration der Säure und  $\alpha$  ihren Dissoziationsgrad bedeutet.

Die nach dieser Gleichung berechneten Geschwindigkeitskoeffi-

<sup>1)</sup> A. a. O., S. 130.

zienten  $k_2$  zeigten eine sehr gute Konstanz. Ferner prüfte der Verfasser die Richtigkeit obiger Gleichung noch auf diese Weise, daß er die Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_2$  der Laktonisierung in Gegenwart einer gleichdissoziierten fremden Säure berechnete und dieselben vollkommen übereinstimmend mit denjenigen fand, die früher ohne fremden Säurezusatz erhalten wurden.

Einen weiteren sehr interessanten Fall von autokatalytischen Wirkungen desselben Typus beobachteten Nernst und Hohmann<sup>1)</sup> im Jahre 1893 bei der Bildung der Amylester aus Säuren und Amylen. In Übereinstimmung mit den Angaben von Konowalow<sup>2)</sup> fanden sie, daß die Gegenwart der Säuren in hohem Grade beschleunigend sowohl auf die Bildung wie auch auf den Zerfall der genannten Ester einwirkt. Bei einem großen Überschuß von Amylen ließ sich die Bildungsgeschwindigkeit der Ester durch die Gleichung

$$(15) \quad \frac{dx}{dt} = [k_2 (a - x)^2] (a - x)$$

ausdrücken, in welcher  $a$  die Anfangskonzentration der Säure bedeutet. Diese Gleichung besagt, daß die Säure proportional dem Quadrate ihrer Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit katalytisch beschleunigt. Dieses überraschende Ergebnis läßt sich folgendermaßen deuten: Die Zahl der Doppelmoleküle der untersuchten Fettsäuren, der Dichlor- und Trichloressigsäure, ist so gering, daß man sie nach den Dissoziationsgesetzen proportional dem Quadrate der Säurekonzentration setzen darf. Dies vorausgesetzt, ergibt sich, daß die katalytische Wirkung der genannten Säuren einfach proportional der Zahl ihrer Doppelmolekeln ist.

#### *b) Autokatalytische Reaktionen des zweiten Typus.*

Der zweite Typus positiver autokatalytischer Reaktionen wurde zuerst quantitativ ebenfalls im Ostwald'schen Laboratorium ver-

<sup>1)</sup> W. Nernst und C. Hohmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 352 (1893).

<sup>2)</sup> D. Konowalow, Zeitschr. f. physik. Chem., 1, 63 (1887); 2, 6, 380 (1888).

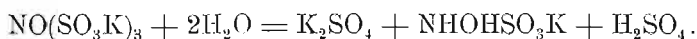
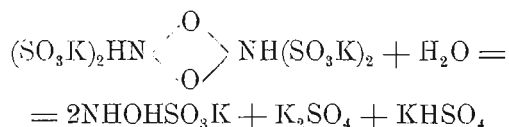
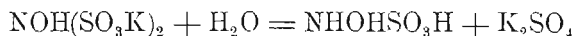
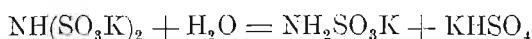


folgt. Und zwar entdeckte Max Wagner<sup>1)</sup> im Jahre 1895 den autokatalytischen Verlauf der Zersetzung einiger Schwefelstickstoff-säuren und drückte ihn durch die Geschwindigkeitsgleichung

$$(16) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 (b + x) (a - x)$$

aus, in welcher  $a$  die Anfangskonzentration der betreffenden Säure und  $b$  die Konzentration der katalysierenden fremden Säure bedeutet.

Die nach dieser Gleichung berechneten  $k_2$ -Werte erwiesen sich als genügend konstant für folgende Zersetzungsreaktionen:



Einen weiteren Fall einer positiven Autokatalyse zweiter Art beobachteten Raymann und Šulc<sup>2)</sup> bei der Inversion des Rohrzuckers in höheren Temperaturen (80–100°) und in Gegenwart von Metallen (Cu, Ag, Pt). Ihre Beobachtungen wurden bald von Plzak und Hušek<sup>3)</sup>, Vondraček<sup>4)</sup>, E. Cohen<sup>5)</sup>, Lindet<sup>6)</sup> und W. A. Smith<sup>7)</sup> bestätigt, aber erst von Kullgren<sup>8)</sup> richtig gedeutet und auch mathematisch formuliert. Kullgren wies nämlich durch neue exakte Messungen nach, daß bei der Inversion durch

<sup>1)</sup> M. Wagner, Zeitschr. f. physikal. Chemie, **19**, 668 (1896).

<sup>2)</sup> B. Raymann und O. Šulc, Zeitschr. f. physikal. Chem., **21**, 480 (1896).

<sup>3)</sup> Fr. Plzak und B. Hušek, Zeitschr. f. physikal. Chemie, **47**, 733 (1904).

<sup>4)</sup> R. Vondraček, Zeitschr., f. physikal. Chem., **50**, 560 (1905).

<sup>5)</sup> E. Cohen, Zeitschr. f. physikal. Chem., **37**, 69, 613 (1901).

<sup>6)</sup> L. Lindet, Compt. Rend., **138**, 508 (1904).

<sup>7)</sup> W. A. Smith, Zeitschr. f. physikal. Chem., **25**, 144 (1898).

<sup>8)</sup> P. Kullgren, Zeitschr. f. physikal. Chem., **41**, 407 (1902).

Erhitzen auf 100° eine Zersetzung des Invertzuckers in wässriger Lösung stattfindet, durch die eine Säure gebildet wird, deren Konzentration nahezu proportional der Invertzuckermenge ist. Außerdem zeigte er, daß unter diesen Umständen der Verlauf der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers ziemlich genau durch die Gleichung

$$(17) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 x (a - x)$$

wiedergegeben wird.

Was die Messungen von Raymann und Šulc über die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers bei 80°, 90° und 100° und in Metallgefäßen aus Kupfer, Platin und Silber anbetrifft, so hat eine von mir ausgeführte Berechnung derselben ergeben, daß die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_2 x (a - x)$$

nur den ersten Teil des Reaktionsverlaufes genau wiedergibt. Nach Überschreitung des Geschwindigkeitsmaximums, das bei  $x = 50\%$  liegt, verläuft die Reaktion bedeutend schneller, als es obiger Gleichung entsprechen würde. Es finden also wahrscheinlich Nebenreaktionen statt, die die Säurebildung aus dem Invertzucker stark vermehren.

Auch die Spaltung des Rohrzuckers durch Invertin scheint einen autokatalytischen Verlauf zu haben, wie dies zuerst von Henri<sup>1)</sup> festgestellt wurde. Auf Grund zahlreicher Messungsergebnisse zeigte Henri, daß die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers durch die Gleichung

$$(19) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \left(1 + \frac{x}{a}\right) (a - x)$$

wiedergegeben wird.

Andererseits wies Herzog<sup>2)</sup> im Jahre 1904 nach, daß die Zer-

<sup>1)</sup> V. Henri, Zeitschr. f. physikal. Chem., **39**, 194 (1902).

<sup>2)</sup> R. O. Herzog, Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam, 1903; Chem. Zentralbl., 1904, II, 633.

setzung des Salicins durch Emulsin einen Fall sog. negativer Autokatalyse darstellt. An der Hand der Tammann'schen<sup>1)</sup> Messungen zeigte er nämlich, daß dieselben sehr gut durch die Gleichung

$$(20) \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2x)(a - x)$$

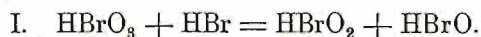
wiedergegeben werden.

Auf Grund dieser Tatsachen nahm er und nach ihm ebenfalls Höber<sup>2)</sup> an, daß die Fermentwirkungen sich durch eine allgemeine Geschwindigkeitsgleichung autokatalytischer Prozesse von der Form

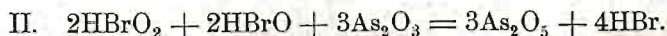
$$(18) \quad \frac{dx}{dt} \left( k_1 \pm k_2 \frac{x}{a} \right) (a - x)$$

ausdrücken lassen.

Einen sehr interessanten, wenn auch ziemlich komplizierten Fall positiver Autokatalyse beobachtete Schilow<sup>3)</sup> beim Studium der gekoppelten Reaktion zwischen Bromsäure, arseniger Säure und Bromwasserstoff. Bromsäure reagiert nicht merklich mit arseniger Säure, oxydiert dagegen ziemlich schnell den Bromwasserstoff nach dem Schema:



Die gebildeten Reaktionsprodukte reagieren ihrerseits fast momentan mit arseniger Säure unter Rückbildung von Bromwasserstoff:



Der Prozeß der Reduktion der Bromsäure durch Bromwasserstoff muß also unter diesen Bedingungen mit zunehmender Ge-

<sup>1)</sup> G. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem., **3**, 25 (1889); **13**, 426 (1895).

<sup>2)</sup> R. Höber, Physikal. Chemie d. Zelle und Gewebe. 2. Aufl., Leipzig 1906. S. 408.

<sup>3)</sup> N. Schilow, Zeitschr. f. physikal. Chem., **42**, 662 (1903); vergl. hierzu auch N. Schilow, O sopriazennyh reakcjach okislenja. Moskwa 1905.



schwindigkeit, d. h. autokatalytisch verlaufen. In der Tat ließ sich sein Verlauf durch die Geschwindigkeitsgleichung

$$(21) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 (b - x)(a - x)$$

ausdrücken. Die Gültigkeit dieser Gleichung hat Schilow nach verschiedenen Richtungen hin geprüft, und zwar zeigte er:

1° daß die Änderung der Konzentration der arsenigen Säure keinen merklichen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante ausübt;

2° daß die Lage der beobachteten Wendepunkte mit der theoretisch berechneten,  $x_m = \frac{a - b}{2}$ , vollkommen übereinstimmt, und

3° daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei kleinen Werten von  $x$  den Anfangskonzentrationen  $b$  des Bromwasserstoffs direkt proportional ist, wie auch zu erwarten war.

Durch diese Untersuchung wurden die Konsequenzen der kinetischen Theorie autokatalytischer Reaktionen in einem weiteren Umfange experimentell geprüft und bestätigt.

Von späteren kinetischen Untersuchungen autokatalytischer Reaktionen in homogenen Systemen seien noch folgende kurz erwähnt:

Julius Meyer<sup>1)</sup> fand unter anderen, daß die Geschwindigkeit der Zersetzung neutraler Hydrosulfitlösungen, die wahrscheinlich nach der Gleichung:  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  verläuft, in groben Zügen durch die Geschwindigkeitsgleichung

$$(22) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 x(a - x)$$

wiedergegeben wird.

Orme und Irwine Masson<sup>2)</sup> zeigten, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit der Metalicyanate durch Wasser, insbesondere des

<sup>1)</sup> Jul. Meyer, Zeitschr. f. anorgan. Chem., **34**, 43 (1903); vergleiche hierzu K. Jellinek, Das Hydrosulfit. Stuttgart 1912, 2, 24.

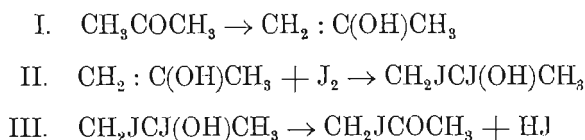
<sup>2)</sup> O. Masson und Ir. Masson, Zeitschr. f. physikal. Chem., **70**, 290 (1910).

Kaliuncyanats,  $4\text{KCNO} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  
nach der kinetischen Gleichung

$$(23) \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2x)(a - x)$$

verläuft.

Ferner charakterisierten Dawson und Powis<sup>1)</sup> den Reaktionsverlauf zwischen Aceton und Jod, der nach ihrer Auffassung in folgenden drei Stufen:



verläuft, als einen autokatalytischen. Nur die erste von den drei Reaktionen verläuft langsam und wird von dem sich bildenden Jodwasserstoff katalytisch beschleunigt. Dementsprechend nimmt die Geschwindigkeit der Abnahme der Jodkonzentration in beschleunigtem Tempo ab und wird quantitativ durch die Gleichung

$$(24) \quad \frac{dx}{dt} = k_2(m + x)(1 - x)$$

wiedergegeben<sup>2)</sup>.

Schließlich wollen wir noch der vor kurzem erschienenen sehr interessanten Untersuchung von Lemoine<sup>3)</sup> erwähnen, in welcher der Verfasser den autokatalytischen Charakter der Selbstzersetzung des Wasserstoffperoxyds feststellte. Die Reaktion, deren Chemismus durch die Gleichung  $2\text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  ausgedrückt wird, ver-

<sup>1)</sup> H. M. Dawson und Fr. Powis, Journ. Chem. Soc., **101**, 1503 (1912); Chem. Zentralbl., 1912, II, 1725.

<sup>2)</sup> Man vergleiche hierzu noch: A. Lapworth, Journ. of Chemical Soc., **58**, 30 (1904); — H. Dawson und M. Leslie, ebda **95**, 1860 (1909); — H. Dawson und R. Wheatley, ebda **97**, 2048 (1910); — H. Dawson und H. Ark, ebda **99**, 1740 (1911).

<sup>3)</sup> G. Lemoine, Journ. de Chimie phys., **12**, 1—57 (1914).

dient aus dem Grunde ein besonderes Interesse, da ihre Geschwindigkeit durch das entstehende Wasser, also auch das Lösungsmittel selbst, autokatalytisch beschleunigt wird. Demnach wird ihr zeitlicher Verlauf durch die kinetische Gleichung

$$(25) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 (b + x) (a - x)$$

ausgedrückt, in welcher  $b$  die molare Konzentration des Wassers und  $a$  die molare Anfangskonzentration des Wasserstoffperoxyds bedeutet.

Differenziert man diese Gleichung nochmals nach  $x$  und setzt den erhaltenen Wert derselben gleich Null, so ergibt sich für die Ordinate des Wendepunktes ( $x_m$ ) der Ausdruck

$$x_m = \frac{1}{2} (a - b).$$

Aus demselben folgt unmittelbar, daß die Reaktionskurve nur dann einen Wendepunkt aufweisen kann, wenn  $a > b$  ist. In diesem Falle liegt  $x_m$  zwischen 0,5 und 0 und nähert sich um so mehr dem Koordinatenanfangspunkt ( $x_m = 0$ ), je mehr sich  $b$  dem Wert von  $a$  nähert. Für  $a \leq b$  verschwindet der Wendepunkt aus der Reaktionskurve und ihr Verlauf nähert sich demjenigen einer Reaktion erster Ordnung.

Obwohl es Lemoine nicht gelang, die Bedingungen festzustellen, unter denen der Verlauf dieser Reaktion, die außerordentlich empfindlich gegen minimale Spuren von Säuren und Alkalien ist, genau reproduzierbar wäre, so bestätigen dennoch seine Messungen obige Forderung der Geschwindigkeitsgleichung hinsichtlich der Verschiebung des Wendepunktes mit Änderung des Verhältnisses von  $a$  zu  $b$ .

### c) Negative autokatalytische Reaktionen.

Es sind bis jetzt nur wenige Fälle negativer Autokatalyse quantitativ untersucht worden. Den ältesten von ihnen bildet die bereits erwähnte Reduktion der Bromsäure durch Jodwasserstoff,



deren zeitlicher Verlauf nach Meyerhoffer<sup>1)</sup> der Geschwindigkeitsgleichung

$$(26) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)^2}{x}$$

folgen soll.

Ebenso zeigte Wolf Müller<sup>2)</sup>, daß die Abspaltung des Bromwasserstoffs von der Brombersteinsäure;



in wässrigen Lösungen durch den sich bildenden Bromwasserstoff autokatalytisch gehemmt wird, so daß der zeitliche Verlauf dieses Prozesses der Geschwindigkeitsgleichung

$$(27) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)}{x}$$

entspricht.

Autokatalytische Hemmungen derselben Art hat Arrhenius<sup>3)</sup> beim Studium der Verseifung des Äthylacetats durch Ammoniak beobachtet und auch quantitativ verfolgt. Wirkt nämlich Ammoniak ( $a$ ) auf einen sehr großen Überschuß von Äthylacetat ( $p. \text{const.}$ ) ein, so bildet sich dabei Ammoniumacetat, dessen Konzentration so gering vorausgesetzt wird, daß es völlig in seine Ionen gespalten wird. Werden nun zur Zeit  $t$   $x$  Mole Ammoniumacetat gebildet, so sind noch  $(a-x)$  Mole freien Ammoniaks vorhanden, die man gleich den Molen undissoziierten  $\text{NH}_4\text{OH}$  setzen darf. Die Konzentration der  $\text{NH}_4$ -Ionen ist dann gleich  $x$ . Ist nun  $c$  die Dissoziationskonstante des  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $q$  die Konzentration der  $\text{OH}$ -Ionen und  $v$  die Verdünnung, so gilt die Beziehung:

$$q = c \cdot \frac{a-x}{x} \cdot v.$$

<sup>1)</sup> W. Meyerhoffer, Zeitschr. f. physikal. Chem., 2, 380 (1888).

<sup>2)</sup> Wolf Müller, Zeitschr. f. physikal. Chem., 41, 483 (1902).

<sup>3)</sup> Sv. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem., 1, 124 (1887) und Meddelander from K. Vetenskapsak. Nobelinstitut 1. Nr. 9 (1908), zitiert nach R. O. Herzog, Physikalische Chemie der Fermente in C. Oppenheimer, Die Fermente, 3. Aufl. Leipzig 1910, 1, 165.

Nun ist die Verseifungsgeschwindigkeit des Esters proportional der Menge des Äthylacetats  $p$  und derjenigen der Hydroxylionen  $q$ , also

$$\frac{dx}{dt} = k_2 p \cdot q = (k_2 p \cdot c \cdot v) \frac{a - x}{x}$$

und da  $p$  und  $v$  als konstant vorausgesetzt wurden:

$$(27) \quad \frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{a - x}{x}.$$

In der Tat konnte auch Arrhenius bestätigen, daß die nach obiger Gleichung berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten einen konstanten Wert aufweisen.

Arrhenius zeigte auch, daß in dem Falle, wenn Äthylacetat durch eine äquivalente Menge von Ammoniak verseift wurde, der zeitliche Verlauf dieses Prozesses sich quantitativ durch die Geschwindigkeitsgleichung

$$(26) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a - x)^2}{x}$$

wiedergeben ließ.

Später stellte Bodenstein eine Reihe anderer Typen negativer Autokatalyse bei verschiedenen Gasreaktionen fest und untersuchte dieselben quantitativ mit seinen Schülern. So fanden Bodenstein und Fink<sup>1)</sup> beim Studium der Geschwindigkeit der Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff am blanken Platin, daß dieselbe unabhängig von der Konzentration des Sauerstoffs, direkt proportional der Konzentration des Schwefeldioxyds und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des Schwefeltrioxyds war. Die Ergebnisse ihrer Messungen wurden sehr genau durch die Geschwindigkeitsgleichung

$$(28) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{a - x}{\sqrt{x}}$$

<sup>1)</sup> M. Bodenstein und C. G. Fink, Zeitschr. f. phys. Chem., **60**, 1 (1907).

ausgedrückt. Diese eigentümliche Gesetzmäßigkeit deuteten die Verfasser folgendermaßen: Die gegenseitige Vereinigung der beiden Gase erfolgt bei der hohen Versuchstemperatur von 200° bis 300° praktisch unendlich schnell. Sie findet aber nur in der Platinoberfläche statt, und um in dieselbe zu gelangen, müssen beide Gase eine Schicht von adsorbiertem Schwefeltrioxyd passieren, und die Geschwindigkeit, mit der das langsamere Gas, das Schwefeldioxyd, durch diese Schicht diffundiert, bedingt die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges. Man hat also mit einem Diffusionsvorgang des Schwefeldioxyds zu tun, der durch die Adsorptionsschicht von Schwefeltrioxyd, proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration dieses Gases, gehemmt wird.

Demselben Zeitgesetze <sup>1)</sup> folgt auch die Geschwindigkeit der Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff an Vanadinpentoxyd <sup>2)</sup> wie auch an Arsenpentoxyd <sup>3)</sup> als Kontaktsubstanzen.

Ferner fand Bodenstein und Ohlmer <sup>4)</sup>, daß das Kohlenoxyd seiner eigenen Verbrennung hemmend entgegenwirkt. Der zeitliche Verlauf dieses Prozesses ließ sich durch die Gleichung:

$$(28 a) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a - x)}{(b - x)}$$

recht befriedigend wiedergeben.

Schließlich entdeckten Bodenstein und Lind <sup>5)</sup> beim Studium der Bildungsgeschwindigkeit des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen eigentümliche verzögernde Wirkungen seitens des sich bildenden Bromwasserstoffs. Die Geschwindigkeit dieser Umsetzung:  $\text{Br}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HBr}$ , entsprach nicht der erwarteten Gleichung der zweiten Ordnung, sondern einer erheblich komplizierteren, in der der Wasserstoff mit der ersten Potenz seiner Konzentration und das Brom mit der Quadratwurzel aus der seinigen auftrat. Außerdem kam noch ein Faktor hinein, welcher der durch den gebildeten Brom-

<sup>1)</sup> Nach M. Bodenstein und C. G. Fink, Zeitschr. f. phys. Chem., **60**, 46 (1907).

<sup>2)</sup> Nach Messungen von W. Küster, Zeitschr. f. anorgan. Chem., **42**, 453 (1904).

<sup>3)</sup> Nach Messungen von Berl, Zeitschr. f. anorgan. Chem., **44**, 267 (1905).

<sup>4)</sup> M. Bodenstein und Fr. Ohlmer, Zeitschr. f. phys. Chem., **53**, 166 (1906).

<sup>5)</sup> M. Bodenstein und S. C. Lind, Zeitschr. f. phys. Chem., **57**, 168 (1907).



wasserstoff hervorgerufenen starken Verzögerung Rechnung trug, so daß die Geschwindigkeitsgleichung die Gestalt aufwies:

$$(29) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)\sqrt{(b-x)}}{m + \frac{x}{b-x}}$$

Diese Gleichung gestattete, alle Versuchsdaten äußerst befriedigend wiederzugeben, falls  $m = 5.0$  gesetzt wurde. Daß in dem Divisor neben  $m$  nicht  $x$ , sondern  $\frac{x}{b-x}$  steht, hat seinen Grund darin, daß die Verzögerung nicht von der absoluten Konzentration des Bromwasserstoffs, sondern von deren Verhältnis zu der Konzentration des noch vorhandenen Broms abhängig war.

Die autokatalytische Hemmung des Bromwasserstoffs auf das Brom war ganz spezifisch, denn andere gasförmige Stoffe erwiesen sich ohne jeden Einfluß, während andererseits das Jod noch stärkere hemmende Wirkungen zeigte. Übrigens stellten die Verfasser fest, daß der Mechanismus dieser Hemmung durch den Bromwasserstoff nicht in einem chemischen Vorgange zu suchen ist, da eine Verbindung von der Art  $\text{HBr}_2$  bei den Versuchsbedingungen ( $200^\circ$  bis  $300^\circ$ ) nicht auftrat<sup>1)</sup>.

Durch obige Arbeiten wurde also die Existenz von negativen autokatalytischen Wirkungen sowohl der ersten (negativer Katalysator einer der Ausgangsstoffe) wie auch der zweiten Art (negativer Katalysator eines von den Reaktionsprodukten) festgestellt.

#### 4. Quantitative Untersuchungen des Verlaufes autokatalytischer Reaktionen in heterogenen Systemen.

In heterogenen Systemen wurden bis jetzt autokatalytische Reaktionsbeschleunigungen nur der zweiten Art, d. h. durch einen der

<sup>1)</sup> Einen Fall negativer Autokatalyse erster Art beobachtete H. Martinsen [Zeitschr. f. physikal. Chem., **50**, 385 (1905)] beim Studium der Nitrierung des Phenols, stellte aber die Ergebnisse seiner Messungen nur graphisch dar. Andererseits fanden Stock, Gomolka und Heymann [Ber. d. d. chem. Gesell., **40**, 532 (1907)], daß die Geschwindigkeit der Selbstersetzung des Antimonwasserstoffs in Gefäßen mit einem Antimonspiegel von konstanter Wirksamkeit etwa der Quadratwurzel der  $\text{SbH}_3$ -Konzentration umgekehrt proportional ist.

entstehenden Reaktionsprodukte, beobachtet. Die ersten eingehenderen quantitativen Untersuchungen in dieser Richtung stammen von Stock und Guttman<sup>1)</sup>. Sie studierten die Selbstzerersetzung des Antimonwasserstoffs bei 12·5° und beobachteten, daß dieselbe allemal mit einer äußerst geringen Geschwindigkeit ansetzte, aber in dem Maße anstieg, wie die Menge des abgeschiedenen metallischen Antimons größer wurde, ein Maximum erreichte und schließlich wieder abnahm.

Die erhaltenen Zersetzungskurven wiesen die für autokatalytische Reaktionen charakteristische S-Form auf. Stock und Guttman machten selbst keinen Versuch, die von ihnen erhaltenen Resultate analytisch zu formulieren. Dies tat aber bald Bodenstein<sup>2)</sup>, der den Selbstzerfall des Antimonwasserstoffs als einen typischen Fall der Autokatalyse auffaßte, und zwar einer solchen, bei der der Katalysator durch die Reaktion selbst erzeugt wird. Gleichzeitig zeigte er, daß der Verlauf der beobachteten Zersetzungskurven des Antimonwasserstoffs durch die Geschwindigkeitsgleichung

$$(30) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 (m + x) (a - x)$$

quantitativ wiedergegeben wird.

In dieser Gleichung tritt eine konstante Größe  $m$  auf, die man aus der Lage der Wendepunkte der Reaktionskurven oder auf rechnerischem Wege durch stufenweises Probieren ermitteln kann. Bodenstein wählte diesen Weg und erzielte mit den auf solche Weise ermittelten  $m$ -Werten einen vorzüglichen Anschluß obiger Geschwindigkeitsgleichung an die Messungsergebnisse.

Durch seine Rechnungen und theoretische Betrachtungen stellte Bodenstein fest, daß die Selbstzerersetzung des Antimonwasserstoffs keine Sonderstellung unter den Gasreaktionen einnimmt. Die beobachtete Selbstbeschleunigung dieser Reaktion wird durch das sich abscheidende Antimon bedingt, ist also der freien Oberfläche des sich bildenden Antimonspiegels und demnach auch dessen Masse proportional. Wird die Oberfläche des Antimonspiegels konstant gehalten, dann schließt sich die Selbstzerersetzung des Antimonwasserstoffs den klassischen Beispielen der „monomolekularen“ Gasreak-

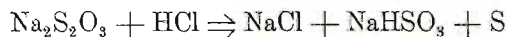
<sup>1)</sup> A. Stock und O. Guttman, Ber. d. d. chem. Gesell., **37**, 901 (1904).

<sup>2)</sup> M. Bodenstein, Zeitschr. f. physikal. Chem., **49**, 41 (1904).

tionen, dem von Van't Hoff<sup>1)</sup> studierten Zerfall des Arsenwasserstoffs und des Phosphorwasserstoffs, vollkommen an.

Zur Begründung dieser Ansicht führt er unter anderen an, daß eine der von Cohen<sup>2)</sup> in frischen Glasgefäßen ausgeführten Versuchsreihen über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Arsenwasserstoffs durch obige Geschwindigkeitsgleichung der „monomolekularen“ autokatalytischen Reaktion genau wiedergegeben wird. Dasselbe gilt für die von ihm selbst ausgeführten Versuche über die Zerfallgeschwindigkeit des Selenwasserstoffs in reinen, unbenutzten Glasgefäßen<sup>3)</sup>.

Als weitere Beispiele derartiger autokatalytischer Reaktionen in heterogenen Systemen führt Bodenstein noch die von Fousseureau<sup>4)</sup> und Oettingen<sup>5)</sup> studierte Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren, die nach der Gleichung



verläuft und durch den sich ausscheidenden Schwefel katalytisch beschleunigt wird.

In einer späteren Mitteilung, die Bodenstein gemeinsam mit Stock<sup>6)</sup> veröffentlichte, weist er darauf hin, daß die von diesem studierte Zerfallgeschwindigkeit des Antimonwasserstoffs, in Anbetracht ihres bedeutenden Temperaturkoeffizienten (1.7 bis 2.0) keinen Diffusionsvorgang, sondern eine wirkliche chemische Reaktion darstellt, die langsam in der vom Antimonspiegel adsorbierten Gaschicht verläuft. Zugleich zeigten die Verfasser, daß die Gesamtheit ihrer Messungen durch die komplizierte Geschwindigkeitsgleichung

$$(31) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 (m + x)(a - x)^{0.6}$$

gut wiedergegeben wurde.

1) J. H. Van't Hoff, *Etudes de Dynamique chimique*, 1884, 83—87; Kooij, *Zeitschr. f. physikal. Chem.*, **12**, 155 (1893); E. Cohen, ebenda **20**, 303 (1896).

2) E. Cohen, *Zeitschr. f. physikal. Chem.*, **20**, 304, 305 (1896).

3) M. Bodenstein, *Zeitschr. f. physikal. Chem.*, **29**, 428 (1899).

4) G. Fousseureau, *Ann. Chim. et Phys.*, (6) **15**, 533 (1888).

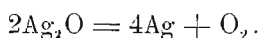
5) H. v. Oettingen, *Zeitschr. f. physikal. Chem.*, **33**, 1 (1900).

6) A. Stock und M. Bodenstein, *Ber. d. d. chem. Gesell.*, **40**, 570 (1907).



Weitere Experimentaluntersuchungen, die Stock mit seinen Mitarbeitern <sup>1)</sup> über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Antimonwasserstoffs bei verschiedenen Temperaturen und unter wechselnden Versuchsbedingungen angestellt hat, haben die Richtigkeit obiger Geschwindigkeitsgleichung vollkommen bestätigt.

Einen weiteren sehr interessanten Fall einer autokatalytisch verlaufenden chemischen Reaktion fand Lewis Gilbert <sup>2)</sup> in der Selbstzersetzung des Silberoxyds:



„Diese Zersetzung — sagt er — hat den allgemeinen Charakter einer Explosion, und sie ist in Wirklichkeit auch nichts mehr oder weniger als eine Explosion, die langsam genug verläuft, um ihre Geschwindigkeit messen zu lassen“ <sup>3)</sup>.

Leider aber unternahm es Gilbert, nur die jeweiligen Geschwindigkeiten der Zersetzung des Silberoxyds zu messen, ohne die gesamte umsetzbare Oxydmenge zu berücksichtigen. Deshalb konnte er an seinem Versuchsmaterial die Differentialgleichung

$$(32) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 x (1 - x)$$

nur in ihrer ursprünglichen, nicht integrierten Form prüfen, was auf folgende Weise geschah:

Das Integral dieser Gleichung lautet:

$$\ln \frac{x}{1-x} = k_2 t + c.$$

Wird  $t$  von dem Augenblicke der größten Zersetzungsgeschwindigkeit gerechnet, dann ist  $k_2 t = 0$ ;  $x_m = (1 - x_m)$  und

<sup>1)</sup> A. Stock, F. Gomolka und H. Heymann, Ber. d. d. chem. Gesell., **40**, 532 (1907); — A. Stock, E. Echeandie und P. Voigt, ebda **41**, 1309, 1319 (1908).

<sup>2)</sup> N. Lewis Gilbert, Zeitschr. f. physikal. Chemie, **52**, 310 (1905).

<sup>3)</sup> Dieselbe Auffassung positiver autokatalytischer Reaktionen des zweiten Typus als „isothermer Explosionen“ hat zu gleicher Zeit ebenfalls N. Schilow (O sopražennyh reakcijach okislenija, Moskwa 1905, S. 221) ausgesprochen.

$$\ln \frac{x}{1-x} = k_2 t, \quad \text{oder}$$

$$x = \frac{e^{k_2 t}}{1 + e^{k_2 t}},$$

welcher Ausdruck, nach  $t$  differenziert, ergibt:

$$(33) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_2 e^{k_2 t}}{(1 + e^{k_2 t})^2}.$$

Um die beobachteten Geschwindigkeitskurven auf einen einheitlichen Maßstab zu reduzieren, setzte der Verfasser die jeweilige maximale Zersetzungsgeschwindigkeit für  $x = \frac{1}{2}$  gleich eins, welcher Wert, in die ursprüngliche Differentialgleichung eingesetzt,  $k_2 = 4$  ergibt. Dementsprechend bekommt obige Geschwindigkeitsgleichung die Form

$$(34) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{4e^{4t}}{(1 + e^{4t})^2},$$

in der sie von Gilbert einer experimentellen Prüfung unterzogen wurde.

Das Ergebnis dieser Prüfung ist graphisch in Fig. 1 (S. 302) veranschaulicht, in welcher die Kurve die nach obiger Differentialgleichung theoretisch berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten darstellt, dagegen die durch Kreise, Dreiecke, Quadrate und Kreuze markierten Punkte, die tatsächlich bei verschiedenen Temperaturen (327·0°, 332·5°, 352·2° und 353·3°) beobachteten Zersetzungsgeschwindigkeiten angeben.

Wie man sieht, weichen die beobachteten Zersetzungsgeschwindigkeiten ganz regelmäßig von den theoretisch berechneten ab, und zwar derart, daß sie vor dem Erreichen der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit in der Regel bedeutend größer, dagegen nach Überschreitung des Geschwindigkeitsmaximum regelmäßig etwas kleiner als die berechneten erscheinen. Daraus folgt, daß die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_2 x (1 - x)$$

nur in erster Annäherung den Verlauf der Selbstersetzung des Silberoxyds wiedergibt. Die exaktere Geschwindigkeitsgleichung müßte lauten:

$$(35) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 (m + x)(1 - x),$$

wobei  $m$ , ein konstanter, verhältnismäßig kleiner Zahlenwert, zukommen würde.

Von anderen autokatalytischen Reaktionen in heterogenen Systemen seien noch folgende kurz erwähnt: N. Schilow<sup>1)</sup> zeigte im

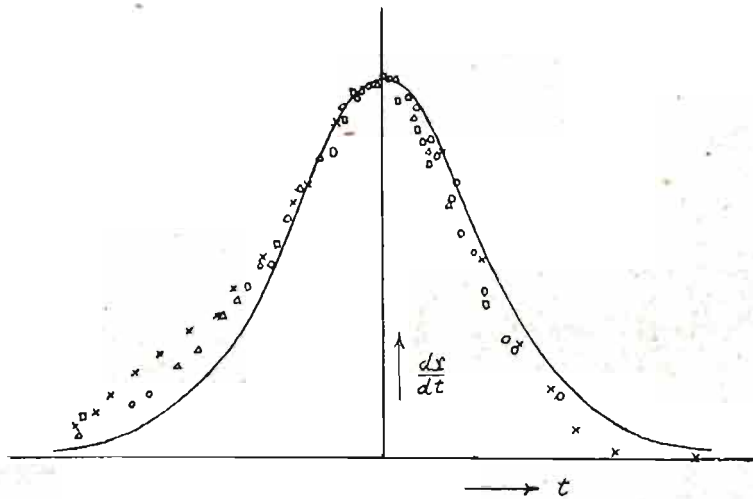


Fig. 1.

Jahre 1905, daß die Ergebnisse der Messungen von Reicher<sup>2)</sup> über die Umwandlungsgeschwindigkeit des rhombischen Schwefels in monoklinischen durch die Differentialgleichung

$$(36) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 (b + x)(a - x)$$

gut wiedergegeben werden.

<sup>1)</sup> N. Schilow, O sopražennyh reakcjach okislenja. Moskwa 1905, S. 223.

<sup>2)</sup> L. Reicher, Zeitschr. f. Kristallogr., 8, 593 (1883).



Im darauffolgenden Jahre veröffentlichte Genthe<sup>1)</sup> eine eingehende Untersuchung über den Trocknungsprozeß des Leinöls<sup>2)</sup>, aus der sich ergab, daß dieser Prozeß einen autokatalytischen Verlauf<sup>3)</sup> aufweist und die beobachteten Geschwindigkeiten desselben der Gleichung

$$(37) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 (m + x) (a - x)$$

entsprechen.

Angesichts des hohen Temperaturkoeffizienten (1.87) der Reaktionsgeschwindigkeit hat man hier mit einem wahren chemischen Prozeß zu tun. Im Anschluß an die Engler'sche Theorie<sup>4)</sup> nimmt der Verfasser an, daß es sich um eine molekulare Autoxydation handelt, deren Wesen darin besteht, daß das Leinöl primär eine peroxyartige Verbindung mit dem Sauerstoff eingeht und dann selbst als Akzeptor wirkt. Dieses Peroxyd spielt die Rolle eines Autokatalysators, wogegen die zugesetzten Sikkative als Pseudokatalysatoren aufzufassen sind, die nur die Bildungsgeschwindigkeit des Autokatalysators beschleunigen<sup>5)</sup>.

Zuletzt sei noch erwähnt, daß für den Verlauf der Koagulation von Hydrosolen unter dem Einflusse von Elektrolyten die für autokatalytische Prozesse charakteristische S-Form der Reaktionskurven beobachtet wurde. Quantitativ wurden diese Prozesse zuerst von

<sup>1)</sup> M. Genthe, Zeitschr. f. angew. Chemie, 1906, 2087; auch Dissert. Leipzig 1907.

<sup>2)</sup> Der Leinöltrocknungsprozeß wurde wissenschaftlich zuerst von Mulder (Die Chemie der austrocknenden Öle. Berlin 1864) untersucht und dann kritisch von Fahrion (Chemiker-Zeitg., 27, 1196 (1903) und Borries (Dissertation, Leipzig 1903) studiert.

<sup>3)</sup> Man vergleiche hierzu auch die Untersuchungen von S. Fokin (Journ. der Russ. phys.-chem. Gesell., 40, 276, 1908) und P. Orlow, ebda 43, 1509 (1911).

<sup>4)</sup> C. Engler und J. Weissberg, Kritische Studien üb. d. Vorgänge d. Autoxydation. Braunschweig 1904, S. 160, 147.

<sup>5)</sup> Die Autoxydation mancher Aldehyde wie z. B. von Phenylacetaldehyd und Zimtaldehyd scheint ebenfalls autokatalytisch zu verlaufen, wie dies aus den Messungen von R. Speithel (Über die Vorgänge der Autoxydation bei Aldehyden. Dissertation, Würzburg 1911) zu folgern wäre. Dasselbe scheint der Fall auch mit der Autoxydation von Kautschuk bei 100° zu sein. (Siehe F. Kirchhof, Kolloid-Zeitschr. 13, 49 (1913).

Paine<sup>1)</sup> an Kupfersolen untersucht, deren Koagulationsgeschwindigkeit nach der Gleichung

$$(38) \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2x)(1 - x)^2$$

verlaufen soll. Später führten analoge Messungen Freundlich und Ishizaka<sup>2)</sup> an Aluminiumhydroxydsolen aus und fanden, daß die Koagulationsgeschwindigkeit dieser Hydrosole durch eine bedeutend kompliziertere Gleichung

$$(39) \quad \frac{dx}{dt} = 2k_2t(1 + bx)(1 - x)^2$$

wiedergegeben wird, deren phänomenologische Bedeutung nicht ganz einleuchtend zu sein scheint. Gleichzeitig führten sie an, daß, wenn man für Koagulationskurven der Aluminiumhydroxydsol mit verschiedenen Konzentrationen desselben Elektrolyten diejenigen Zeiten miteinander verglich, die dem gleichen Fällungsgrade — also der gleichen Zähigkeitszunahme entsprechen, sich in dem Falle ihr Verhältnis als konstant erwies.

Das Zustandekommen dieser Regelmäßigkeit verträgt sich aber nur mit einer Geschwindigkeitsgleichung der reinen Autokatalyse, also mit einer Reaktionsgleichung der allgemeinen Form:

$$(40) \quad \frac{dx}{dt} = k_2x^n(a - x)^n.$$

Demnach erscheint mir die von den Verfassern aufgestellte Geschwindigkeitsgleichung (39) nicht ganz einwandfrei,

Faßt man sämtliche bis jetzt quantitativ untersuchte Fälle der Autokatalyse in heterogenen Systemen zusammen, so sieht man, daß sie durch die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung

<sup>1)</sup> H. Paine, Kolloidchem. Beihefte, **4**, 24 (1913); Proc. Cambr. Philos. Soc., **16**, 430 (1912).

<sup>2)</sup> H. Freundlich und N. Ishizaka, Zeitsch. f. Chem. d. Kolloide, **12**, 230 (1913); N. Ishizaka, Zeitschr. f. phys. Chem., **83**, 97 (1913).

$$(41) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 (b + x^m) \cdot (a - x)^n$$

wiedergegeben werden, in welcher  $m$  und  $n$  meistens = 1 sind.

Diese Gleichung ist aber mit derjenigen der zusammengesetzten Autokatalyse des zweiten Typus:

$$(42) \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 x^m) (a - x)^n$$

identisch, falls  $b = \frac{k_1}{k_2}$  gesetzt wird.

Hieraus würde folgen, daß unter den chemischen Reaktionen, die in heterogenen Systemen stattfinden, meistens nur Fälle der zusammengesetzten Autokatalyse des zweiten Typus vorkommen<sup>1)</sup>.

## 5. Autokatalytischer Charakter biochemischer Prozesse.

### A. Fermentreaktionen<sup>2)</sup>.

Victor Henri<sup>3)</sup> hat als erster die Geschwindigkeitsgleichungen autokatalytischer Reaktionen auf enzymatische Prozesse angewendet. Er studierte im Ostwald'schen Institut die Kinetik

<sup>1)</sup> Die Geschwindigkeit der Wasserbindung durch Stuckgips und das künstliche Kalkhydrat  $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  scheint nach Van't Hoff's Untersuchungen (Zeitschr. f. phys. Chem., 70, 146, 1910) ebenfalls nach der Gleichung des zweiten Typus

$$\frac{dx}{dt} = k_2 x (1 - x)$$

zu verlaufen.

<sup>2)</sup> Man vergleiche hierzu folgende monographische Darstellungen der Kinetik der Fermentreaktionen: G. Bredig, Elemente der chemischen Kinetik, mit Berücksichtigung der Katalyse und der Fermentwirkungen [in: Ergebnisse der Physiologie, (2), 1, 134 (1903)]; W. M. Bayliss, Das Wesen der Enzymwirkungen. Dresden 1910; R. O. Herzog, Physikalische Chemie der Fermente und der Fermentreaktionen (in Carl Oppenheimer: Die Fermente und ihre Wirkungen, 3. Aufl. Leipzig 1910 (136–282)); E. Stern, Physikalisch-chemische Grundlagen der Fermentwirkungen (in Carl Oppenheimer: Handbuch der Biochemie d. Menschen und d. Tiere, II. Bd., 2. Teil, S. 529–586. Jena 1910); Hans Euler, Allgemeine Chemie d. Enzyme. Wiesbaden 1910.

<sup>3)</sup> Victor Henri, Zeitschr. f. phys. Chem., 39, 194 (1902) und „Lois générales de l'action des Diastases“. Paris 1903.



der Inversion des Rohrzuckers unter dem katalytischen Einflusse des Invertins, und da die von ihm nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechneten Geschwindigkeitskonstanten dieses Prozesses ein starkes Ansteigen aufwiesen, so schloß er daraus, daß das Reaktionsprodukt den Verlauf der Reaktion autokatalytisch, im Verhältnis von 1 zu  $\left(1 + E \frac{x}{a}\right)$ , beschleunigen muß. Dementsprechend formulierte er die Geschwindigkeitsgleichung dieses Prozesses folgendermaßen:

$$(43) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \left(1 + E \frac{x}{a}\right) (a - x).$$

Obwohl mit dieser Gleichung bei vielen Versuchsreihen ein guter Anschluß an die Erfahrung erzielt wurde, so erwies sie sich dennoch im allgemeinen als unzureichend. Bei einer Neuberechnung der Henri'schen Versuchsdaten kam nämlich Bodenstein<sup>1)</sup> zu dem Schlusse, daß sowohl der Rohrzucker  $a$  als auch dessen Spaltungsprodukte  $x$  die Invertase schwächen. Er formulierte deshalb die Geschwindigkeit der Inversion durch eine neue Gleichung von der Form:

$$(44) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 E \frac{a - x}{2a - x}.$$

Durch dieselbe wurden die in mäßig verdünnten Lösungen angestellten Beobachtungen ziemlich gut wiedergegeben, dagegen aber versagte sie bei stark verdünnten Lösungen. Deshalb versuchte Henri einen neuen Ausdruck abzuleiten, unter der Annahme nämlich, daß sowohl der Rohrzucker wie auch der Invertzucker sich mit dem Enzym verbinden und denselben inaktivieren. Es sollen nämlich zwischen dem Enzym und dem Substrat einerseits, und zwischen dem Enzym und dem Reaktionsprodukt andererseits Gleichgewichtszustände bestehen, die durch das Massenwirkungsgesetz geregelt werden. Und zwar bezeichnet man mit  $X$  die freie Enzymmenge, mit  $Z$  diejenige, welche an Rohrzucker, und mit  $Y$  jene, die an Invertzucker gebunden ist, so ist

<sup>1)</sup> Siehe V. Henri, *Lois générales de l'action des Diastases*. Paris 1903.

$$X(a-x) = \frac{1}{m} Z; \quad X \cdot x = \frac{1}{n} Y$$

$$E = X + Y + Z.$$

Hieraus folgt

$$X = \frac{E}{1 + m(a-x) + nx}$$

und demnach

$$(45) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 X(a-x) = k_2 E \cdot \frac{a-x}{1 + m(a-x) + nx}.$$

Auf diese Weise glaubte Henri, der bei enzymatischen Reaktionen festgestellten Tatsache gerecht zu werden, daß die Wirksamkeit der Enzyme durch den von ihnen katalytisch beschleunigten Prozeß im allgemeinen geschwächt wird.

Dieser Gedanke erschien recht plausibel, weshalb viele Forscher sich bemühten, die Henri'schen Geschwindigkeitsgleichungen (43 und 45) auf verschiedene enzymatische Reaktionen anzuwenden.

In der Tat fand auch Abernson<sup>1)</sup>, daß der Verlauf der alkoholischen Gärung der Glukose durch lebende Hefezellen ziemlich gut durch die Gleichung

$$(46) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{2a} (a+x)(a-x)$$

wiedergegeben wurde.

Ebenso erhielt Herzog<sup>2)</sup> für die von Armstrong<sup>3)</sup> studierte Geschwindigkeit der Spaltung der Maltose durch Maltase einen guten Anschluß an die Erfahrung mit der analog gebauten Gleichung:

$$(47) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(1-E)}{a(1+E)} \cdot (a+Ex)(a-x).$$

<sup>1)</sup> J. H. Abernson, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 22, 78 (1904); vergl. auch R. O. Herzog, Zeitschr. f. physiolog. Chem., 37, 149 (1902).

<sup>2)</sup> R. O. Herzog, Zeitschr. f. allgem. Physiol., 4, 177 (1904).

<sup>3)</sup> E. F. Armstrong, Proc. Roy. Soc., 73, 508 (1904).

Eine von Philoche<sup>1)</sup> ausgeführte, sehr sorgfältige Untersuchung dieses Hydrolyseprozesses ergab für ihn eine noch einfachere kinetische Gleichung:

$$(48) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)}{(3a-2x)}.$$

Andererseits fand Herzog<sup>2)</sup>, daß die Spaltung des Salicins unter dem katalytischen Einflusse von Emulsin gemäß der Geschwindigkeitsgleichung

$$(49) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-Ex)(a-x)}{a(1-E)}$$

verläuft.

Etwas später wies noch Abderhalden mit seinen Mitarbeitern<sup>3)</sup> nach, daß der Verlauf der Hydrolyse der optisch aktiven Dipeptide (des d-Alanyl-d-Alanin, d-Alanyl-l-Leucin und Glycyl-l-Tyrosin) durch Trypsine durch die Geschwindigkeitsgleichung

$$(50) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{a-x}{1+E(a-x)}$$

wiedergegeben wird.

All die unter (43) bis (47) und (49) angeführten Geschwindigkeitsgleichungen lassen sich auf das allgemeine Schema

$$(51) \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 \pm k_2 x)(a-x)$$

zurückführen. Dieser Umstand, der für eine allgemeine Gültigkeit der Henri'schen Geschwindigkeitsgleichung in der Kinetik enzymatischer Reaktionen zu sprechen schien, verleitete Herzog<sup>4)</sup> zu

<sup>1)</sup> Ch. Philoche, Journ. de Chim. phys., **6**, 212 (1908).

<sup>2)</sup> R. O. Herzog, Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam 1903; [Zeitschr. f. allgem. Physiol., **4**, 163 (1904)].

<sup>3)</sup> E. Abderhalden und A. Koelker, Zeitschr. f. physiol. Chem., **51**, 294 (1907); E. Abderhalden und L. Michaelis, ebda **52**, 326 (1907); E. Abderhalden und Gigon, ebda **53**, 251 (1907).

<sup>4)</sup> R. O. Herzog, Zeitschr. f. physiol. Chem., **41**, 416 (1904).



der Äußerung, daß sämtliche bisher studierte Fermentreaktionen obigem Zeitgesetz folgen.

Wäre dies der Fall, dann müßte  $k_1$  von der Anfangskonzentration des Substrats  $a$  ganz unabhängig sein, was im allgemeinen nicht stattfindet. Die Erklärung dieses Widerspruches suchte Herzog in dem Umstande, daß man im Falle von enzymatischen Reaktionen mit einem heterogenen (kolloiden) Medium zu tun hat. Mit Änderung der Anfangskonzentration des Substrats ändert sich aber sehr stark die innere Reibung des Mediums, die ihrerseits die Reaktionsgeschwindigkeit des sich abspielenden Prozesses bedingen soll.

Einige Jahre nach dem Erscheinen der Henri'schen Arbeiten wies Hudson<sup>1)</sup> nach, daß Henri's polarimetrische Messungen der Rohrzuckerinversion unter dem katalytischen Einflusse der Invertase durch die von ihm nicht berücksichtigte Multirotation der Glukose derart entstellt wurden, daß sie über den zeitlichen Verlauf dieses Prozesses eigentlich nichts aussagen. Wurde dieser methodische Fehler bei der Verfolgung der Inversion auf polarimetrischem Wege durch Zusätze kleiner Alkalimengen kurz vor den polarimetrischen Ablesungen beseitigt, so zeigte sich, daß der zeitliche Verlauf dieses Vorganges genau der Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung entsprach. Die nach dieser Gleichung berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten waren nicht nur in jeder einzelnen Versuchsreihe konstant, sondern sie erwiesen sich von der Anfangskonzentration des Rohrzuckers innerhalb recht weiter Grenzen unabhängig. Ebenso herrschte eine strenge Proportionalität zwischen der Inversionsgeschwindigkeit und der Enzymkonzentration.

Dasselbe soll nach Hudson's<sup>2)</sup> Untersuchungen auch für den zeitlichen Verlauf der Hydrolyse des Salicins unter dem katalytischen Einflusse von Emulsin gelten.

Demnach ist die Gültigkeit der Henri'schen Geschwindigkeitsgleichung für Fermentreaktionen eine ziemlich beschränkte und sie stellt keinesfalls den Ausdruck eines allgemeinen Zeitgesetzes dieser Vorgänge dar.

<sup>1)</sup> C. S. Hudson, Journ. Amer. Chem. Soc., **30**, 1160, 1564 (1908); **31**, 655 (1909); **32**, 774, 885 (1910).

<sup>2)</sup> C. J. Hudson und H. S. Paine, Journ. Amer. Chem. Soc., **31**, 1242 (1909).

Dagegen scheint eine andere Gleichung der negativen Autokatalyse den zeitlichen Verlauf vieler Enzymreaktionen quantitativ zu wiedergeben.

Im Jahre 1885 entdeckte Emil Schütz<sup>1)</sup> beim Studium des zeitlichen Verlaufes der Peptonisierung des Eieralbumins unter dem Einflusse von Pepsin folgende merkwürdige Beziehung: die durch Pepsin in bestimmten Zeiten verdauten Eiweißmengen waren nicht den Pepsinmengen selbst, sondern den Quadratwurzeln derselben proportional, und für eine konstante Pepsinmenge waren die gespaltenen Eiweißmengen den Quadratwurzeln aus der Zeit direkt proportional.

Bedeutet  $x$  die zur Zeit  $t$  umgesetzte Eiweißmenge und  $P$  die Enzymkonzentration, so ist nach Schütz

$$(52) \quad x = k \sqrt{tP}$$

und für konstante Enzymmenge

$$(53) \quad x = k_1 \sqrt{t}.$$

Die Gültigkeit dieser Schütz'schen Regel wurde von vielen Forschern für verschiedene proteolytische Prozesse festgestellt, aber erst Arrhenius<sup>2)</sup> gab eine theoretische Begründung und Ableitung derselben, die folgendermaßen lautet:

Nach der Schütz'schen Regel ist

$$x = k_1 \sqrt{t}, \quad \text{oder} \quad x^2 = k_1^2 \cdot t,$$

und differenziert

$$(54) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_1^2}{2} \cdot \frac{1}{x},$$

d. h. die Geschwindigkeit der Eiweißspaltung ist umgekehrt proportional der gespaltenen Menge  $x$ . Mit anderen Worten die Reak-

<sup>1)</sup> E. Schütz, Zeitschr. f. physiol. Chem., 9, 577 (1885).

<sup>2)</sup> Sv. Arrhenius, Über Schütz'sche Regel, Medd. Nobel Inst. 1, Nr. 9 (1908); zitiert nach H. Euler, Allgemeine Chemie der Enzyme, Wiesbaden 1910, 95.

tionsprodukte wirken hemmend auf den Vorgang der Eiweißspaltung wahrscheinlich dadurch, daß die gebildeten Albumosen und Peptone einen Teil des freien Pepsins binden. Andererseits ist aber die Geschwindigkeit der Eiweißspaltung direkt proportional der ungespaltenen Eiweißmenge ( $a - x$ ). Man bekommt also als Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit die Gleichung

$$(55) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \cdot P \cdot \frac{a - x}{x}$$

und integriert

$$(56) \quad k_2 \cdot P \cdot t = a \ln \frac{a}{a - x} - x.$$

Die Schütz'sche Regel gilt bekanntlich nur für das Anfangsstadium des Reaktionsverlaufes. Da außerdem die Peptonisierung des Eiweißes einen sehr langsam verlaufenden Prozeß darstellt, so darf man für das Anfangsstadium desselben die ungespaltene Enzymmenge ( $a - x$ ) näherungsweise als konstant annehmen. Dann wird

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \cdot P \cdot \frac{a - x}{x} = k_1 \cdot P \cdot \frac{1}{x}$$

und integriert

$$\frac{x^2}{2} = k_1 P \cdot t, \quad \text{oder} \quad x = k' \sqrt{P \cdot t}.$$

Demnach müßte die Arrhenius'sche Gleichung (55) auf alle diejenigen Enzymreaktionen anwendbar sein, für die die Gültigkeit der Schütz'schen Regel nachgewiesen wurde. Und sogar noch mehr,— sie müßte nicht nur das Anfangsstadium, sondern den ganzen Verlauf dieser Reaktionen quantitativ wiedergeben.

Dies ist auch tatsächlich der Fall, wie Arrhenius an einer Reihe von Beispielen gezeigt hat. Insbesondere verdienen hier die sorgfältigen und ausgedehnten Untersuchungen von Sjöqvist<sup>1)</sup> über den Verlauf der peptischen Verdauung erwähnt zu werden,

<sup>1)</sup> J. Sjöqvist, Skand. Arch. f. Physiol., 5, 217; 6, 255 (1895).



den er mittelst der Methode der elektrischen Leitfähigkeit verfolgte. Die Ergebnisse dieser Messungen ließen sich ausgezeichnet durch die Arrhenius'sche Gleichung wiedergeben.

Weiterhin wurde die Gültigkeit der Arrhenius'schen Gleichung von Bayliss<sup>1)</sup> für den Verlauf der Verdauung des Kaseins und der Gelatine durch Trypsin nachgewiesen; ebenso von Henri<sup>2)</sup> für die Hydrolyse der Gelatine durch Trypsin, von Weis<sup>3)</sup> für die Proteolyse durch Pflanzenproteasen u. s. w.

Auch die Wirkungen der Esterasen scheinen demselben Gesetz zu folgen. Arrhenius wies es für den von Stade<sup>4)</sup> untersuchten Verlauf der Spaltung von Eidotter-Emulsionen durch neutralisierten Magensaft nach. Ebenso fand Euler<sup>5)</sup> bei einer Umrechnung der Versuchsdaten von Kastle<sup>6)</sup> über die Verseifung der niederen Ester durch Extrakte von Schweine-Pankreas einen befriedigenden Anschluß der Arrhenius'schen Gleichung an die Erfahrung.

Dasselbe gilt ferner für Engel's<sup>7)</sup> Messungen über den Verlauf der Spaltung von Eigelb-Emulsionen durch Pankreatin, für Kanitz'<sup>8)</sup> Messungen über die Hydrolyse von Olivenöl und Rizinusöl durch Glycerinauszüge aus Schweinepankreasdrüsen u. s. w.

Von Fällen positiver Autokatalyse, die unter den Enzymreaktionen festgestellt wurden, seien noch folgende kurz erwähnt:

Cannstein, Hoyer und Wartenberg<sup>9)</sup> beobachteten bei der Verseifung des Rizinusöls durch pflanzliche Lipasen (aus Rizinussamen) eine ausgeprägte Anfangsbeschleunigung dieses Prozesses, die auf das Zustandekommen einer positiven Autokatalyse hindeutet.

<sup>1)</sup> W. M. Bayliss, Arch. des Sciences Biol., **11**, Suppl 261, Petersb. (1904).

<sup>2)</sup> V. Henri et Languier des Baucels, Compt. Rend., **136**, 1581 (1902); Soc. Biol., **55**, 787, 866 (1903).

<sup>3)</sup> F. Weis, C. R. d. trav. d. Labor. de Carlsberg, **5**, 127 (1903).

<sup>4)</sup> W. Stade, Hofmeisters Beitr., **7**, 77 (1905).

<sup>5)</sup> H. Euler, Allg. Chemie d. Enzyme, Wiesbaden 1910, S. 105.

<sup>6)</sup> J. H. Kastle and A. S. Loevenhart, Amer. Chem. Journ., **24**, 491 (1900); **31**, 521 (1904).

<sup>7)</sup> Engel, Hofmeisters Beitr., **7**, 77 (1905).

<sup>8)</sup> A. Kanitz, Zeitschr. f. physiol. Chem., **40**, 482 (1905).

<sup>9)</sup> Cannstein, Hoyer und Wartenberg, B. d. d. chem. Gesell., **35**, 3988 (1903).

tete. Ferner stellte Medwedew<sup>1)</sup> beim Studium der Desamidierungsvorgänge im Blute normaler und schilddrüsenloser Tiere fest, daß dieser Prozeß im Blute normaler Tiere im Sinne der Geschwindigkeitsgleichung

$$(57) \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2x)(a - x)$$

verläuft.

Ebenfalls einen autokatalytischen Verlauf des zweiten Typus scheint nach Lönnquist's<sup>2)</sup> Versuchen die Absonderung des Magensaftes nach stattgefundener Fütterung der Versuchstiere aufzuweisen.

Demnach wurde bis jetzt unter den Enzymreaktionen das Zustandekommen folgender Typen autokatalytischer Wirkungen festgestellt:

$$(58) \quad (\text{I}) \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 \pm k_2x)(a - x)$$

und

$$(59) \quad (\text{II}) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{a - x}{x}.$$

### B. Biochemische Prozesse.

Im Jahre 1902 erwähnte Wilhelm Ostwald<sup>3)</sup> in einem Vortrag „Über Katalyse“ auf der 73. Naturforscher-Versammlung in Hamburg kurz die Erscheinungen der positiven Autokatalyse und deutete gleichzeitig auf die physiologischen Analogien derselben hin. „Hier drängen sich — sagte er — die physiologischen Analogien ganz unwiderstehlich auf; es ist eine typische Fiebererscheinung. Und noch eine wichtige physiologische Tatsache läßt sich

<sup>1)</sup> A. Medwedew, Zeitschr. f. physiol. Chem., 77, 410 (1911).

<sup>2)</sup> Lönnquist, Skand. Arch. f. Physiol., 18, 194 (1906); zitiert nach Sv. Arrhenius, Die Gesetze d. Verdauung und Resorption, Zeitschr. f. physiol. Chem., 63, 322 (1909).

<sup>3)</sup> W. Ostwald, Über Katalyse. Vortrag. Leipzig 1902; auch Abhandlungen und Vorträge allgemeinen Inhalts, Leipzig 1904, S. 71.

auf gleichem Wege illustrieren: die Gärung und das Gedächtnis<sup>1)</sup>.

Dieser Gedanke von der Analogie autokatalytischer Reaktionen mit manchen physiologischen Prozessen wurde bald von den Biologen aufgenommen und auch genauer begründet. Da ist nämlich Jacques Loeb der erste, der während seiner Studien über den Befruchtungsvorgang<sup>2)</sup> zu der Überzeugung gelangte, daß der Zellkern ein Enzym für die Synthese des Kernmaterials bildet und daß infolgedessen die Kernsynthese einen autokatalytischen Verlauf aufweist. Er äußerte sich hierüber folgendermaßen: „Wenn man die Geschwindigkeit dieses synthetischen Prozesses betrachtet, so wird man bemerken, daß dieselbe anfangs in jeder folgenden Periode der Furchung verdoppelt wird... Es folgt daraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Synthese des Kernmaterials in jeder Furchungsperiode etwa zweimal so groß ist wie in der vorangehenden, und daß sie der Zahl der jedesmal vorhandenen Kerne proportional ist. Dies weist darauf hin, daß in diesem Fall jeder vorhandene Kern wie ein Katalysator für die Nukleinsynthese wirkt“.

Des weiteren führt er dann aus, daß zunächst die Geschwindigkeit der Nukleinsynthese im Ei proportional der Zahl der gebildeten Kerne zunehmen muß, wie dies für die Autokatalyse charakteristisch ist. Da aber das Ei um diese Zeit keine Nahrung von außen aufnimmt, so muß andererseits die aktive Masse der Substanzen, aus denen die Kerne gebildet werden, abnehmen. Demnach ist die Geschwindigkeit der Nukleinsynthese einerseits der vorhandenen Substratmenge, andererseits aber auch der Menge der aus diesem Substrat gebildeten Kerne proportional.

Den Gedanken von dem autokatalytischen Charakter der Geschwindigkeit der Nukleinsynthese entwickelte weiter und präzisierter genauer Loeb<sup>3)</sup> in einem Vortrage über den chemischen Charakter des Befruchtungsvorganges, den er im Jahre 1907 auf dem Bostoner Zoologenkongreß hielt.

<sup>1)</sup> Man vergleiche hierzu den interessanten Aufsatz von W. Ostwald „Chemische Theorie der Willensfreiheit“ (Ber. üb. Verhandl. d. sächs. Gesell. d. Wissensch. 1894, S. 334).

<sup>2)</sup> J. Loeb, Biochem. Zeitschr., 2, 34 (1906).

<sup>3)</sup> J. Loeb, Über d. chem. Charakter und d. biologische Bedeutung des Befruchtungsvorganges. Vortrag. Leipzig 1908.



Bald darauf stellten Wolfgang Ostwald<sup>1)</sup> und Brailsford Robertson<sup>2)</sup> ein reichhaltiges Beobachtungsmaterial aus der physiologischen Literatur zusammen, das die Loeb'sche Auffassung von dem autokatalytischen Charakter der biochemischen Prozesse bestätigte.

Wo. Ostwald entwarf auf Grund der in der älteren und neueren physiologischen Literatur vorhandenen Messungen über den zeitlichen Verlauf verschiedener biochemischer Vorgänge eine Reihe von Kurven, insbesondere für die Geschwindigkeit der progressiven Teilvorgänge der postembryonalen, larvalen und fötalen tierischen Entwicklung und zeigte, daß alle diese Kurven die für positive autokatalytische Reaktionen des zweiten Typus charakteristische S-Form aufweisen.

„Der zeitliche Verlauf der hier vorgeführten progressiven Teilvorgänge der Entwicklung — sagt er — hat durchaus einen einheitlichen Typus: Die Geschwindigkeit des betreffenden Vorganges beginnt mit einem niedrigen Werte, wächst mit dem Fortschreiten des Vorganges und nimmt gegen Ende desselben wieder ab; mit anderen Worten der Kurventypus für diese Vorgänge ist die S-Form. Diese Folgerung bezieht sich auf progressive Teilvorgänge der postembryonalen, larvalen und fötalen Entwicklung, die Entwicklung tierischer und pflanzlicher Organe, einschließlich gewisser Fälle pathologischen Wachstums, auf die Vorgänge der Zellteilung und Eifurchung nebst den sie begleitenden Kern- und Chromatinänderungen, ja auf die Änderungen innerhalb einer einzigen Zelle selbst sowie auf eine Anzahl chemischer Teilvorgänge der Entwicklung“<sup>3)</sup>.

Dasselbe Problem faßte Brailsford Robertson von der quantitativen Seite auf und wies an der Hand des in der physiologischen Literatur vorhandenen Beobachtungsmaterials nach, daß die Geschwindigkeit der Gewichts- wie auch der Volumenzunahme der tierischen und der pflanzlichen Organismen und einzelner Organe durch die Geschwindigkeitsgleichung der autokatalytischen monomolekularen Reaktion:

<sup>1)</sup> Wo. Ostwald, Über die zeitlichen Eigenschaften der Entwicklungsvorgänge. Leipzig 1908.

<sup>2)</sup> T. Brailsford Robertson, Archiv f. Entwicklungsmech. d. Organismen, 25, 581; 26, 108 (1908).

<sup>3)</sup> Wo. Ostwald, a. a. O., S. 35.

$$(60) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 x (a - x)$$

ziemlich genau wiedergegeben wird.

Nachdem durch diese Studien der autokatalytische Verlauf der wichtigsten biologischen Entwicklungsprozesse unzweideutig festgestellt worden war, versuchte Loeb in seinem Werke über „Die chemische Entwicklungserregung des tierischen Eies“<sup>1)</sup> nachzuweisen, daß im Wesen aller dieser Entwicklungsprozesse chemische Reaktionen liegen. Sein Hauptbeweis beruht darauf, daß von den verschiedensten Forschern der Temperaturkoeffizient der embryonalen Entwicklung im Mittel gleich 2·8 angegeben wird, welche Zahl gerade für chemische Reaktionen charakteristisch ist. Demnach beruht die Furchung ihrem Wesen nach auf einem chemischen Prozeß, nämlich auf der Nukleinsynthese, die in autokatalytischem Tempo verläuft.

Dieselbe Auffassung der Prozesse des Wachstums und der Entwicklung der Organismen als langsam verlaufender biochemischer Reaktionen, die durch das Protoplasma autokatalytisch beschleunigt werden, teilt auch Blackmann in seiner Präsidialrede über die Anwendung der Grundsätze der chemischen Mechanik auf die Lebensvorgänge der Pflanzen<sup>2)</sup>.

Schließlich sei noch kurz erwähnt, daß Mutermilch<sup>3)</sup> die sog. Rezeptasen, wie Opsonine, Agglutine und Präzipitine als Autoenzyme oder Autokinasen betrachtet und daß er die Erscheinungen der Immunität auf diejenigen der Autokatalyse zurückführen will.

## 6. Zusammenfassung.

In unserer Übersicht der Experimentaluntersuchungen über autokatalytisch verlaufende chemische Prozesse haben wir meistens nur diejenigen Arbeiten berücksichtigt, die einen quantitativen Charakter trugen, — deren Verfasser die Ergebnisse ihrer Messungen in Form von kinetischen Gleichungen zusammenfaßten. Außer sol-

<sup>1)</sup> Jacques Loeb, Die chemische Entwicklungserregung des tierischen Eies. (Künstliche Parthenogenese). Leipzig 1909, S. 219—233.

<sup>2)</sup> F. Blackmann, Wszechświat, 28, 254 (1909).

<sup>3)</sup> W. Mutermilch, O autokatalizie oraz zastosowaniu pojęcia tego do zjawisk biologicznych. Warszawa 1910.

chen gibt es aber in der chemischen wie auch in der biochemischen Literatur eine Fülle von Arbeiten mehr qualitativen Charakters, in denen über Erscheinungen der sog. Anfangsbeschleunigung bei chemischen Prozessen berichtet wird, in denen also das Auftreten der Autokatalyse des zweiten Typus festgestellt wurde. Wahrscheinlich noch zahlreicher wären die Fälle der Autokatalyse des ersten Typus, wenn man die außerordentlich große Zahl der Experimentaluntersuchungen über die Kinetik chemischer Reaktionen einer sorgfältigeren mathematischen Analyse unterwerfen wollte.

Kurz und gut, es genügt schon dieser bloße Hinweis, um darzutun, daß die autokatalytischen Beschleunigungen und Verzögerungen eine fast ebenso oft vorkommende Erscheinung darstellen, wie diejenigen der katalytischen Wirkungen selbst<sup>1)</sup>.

Angesichts dieser Häufigkeit der autokatalytischen Wirkungen muß ihnen eine bedeutende Rolle in der Erkenntnis der Gesetzmäßigkeiten des Verlaufes chemischer Prozesse zukommen. Dies ist auch der Grund gewesen, weshalb ich mir vorgenommen habe, die Kinetik der autokatalytischen Prozesse einer systematischen Untersuchung zu unterwerfen.

Obige Zusammenstellung der vorhandenen Literaturangaben mag als eine Vorarbeit in dieser Richtung gelten.

Es ergibt sich daraus, daß die von Wilhelm Ostwald im Jahre 1896 entwickelte kinetische Theorie der Autokatalyse von den späteren Experimentaluntersuchungen vollkommen bestätigt und in manchen Punkten sogar erweitert wurde. Zu den von Ostwald aufgestellten Haupttypen der Autokatalyse wurden einige neue hinzugefügt, so daß man gegenwärtig, als von der Erfahrung bestätigt, folgende allgemeine Typen dieser Wirkungen unterscheiden kann:

a) Fälle der reinen Autokatalyse:

$$(I) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 x^m (a - x)^n$$

$$(II) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a - x)^n}{x^m},$$

<sup>1)</sup> V. H. Voley [Phil. Mag. (5) 37, 165 (1894)] ließ sich sogar zu der unhaltbaren Behauptung verleiten, daß die Reaktionen mit anfänglicher Beschleunigung den typischen Fall chemischer Vorgänge darstellen.



b) Fälle der zusammengesetzten Autokatalyse:

$$(III) \quad \frac{dx}{dt} = [k_1 \pm k_2 (a - x)^m] (a - x)^n$$

$$(IV) \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 \pm k_2 x^m) (a - x)^n.$$

Dublany, Landwirtschaftliche Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.  
Dezember 1914.

---



BULLETIN INTERNATIONAL  
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE  
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

SÉRIE A: SCIENCES MATHÉMATIQUES.

DERNIERS MÉMOIRES PARUS.

(Les titres des Mémoires sont donnés en abrégé).

---

W. Sierpiński. Sur les ensembles de points dans le plan . . . .	Févr. 1914
J. Stock. Zur Kenntnis der elektrischen Endosmose . . . . .	Févr. 1914
K. Żorawski. Differentialinvarianten der Deformationen und Bewe- gungen von Medien . . . . .	Févr. 1914
W. Sierpiński. Sur la théorie des fonctions non dérivables . . . .	Mars 1914
A. Hoborski. Eine Resolvente der Kugelwellengleichung . . . .	Mars 1914
W. Sierpiński. Un théorème sur les fonctions dérivées . . . . .	Avril 1914
J. Leśkiewicz, L. Marchlewski. Bestandteile v. <i>Datisca Cannabina</i>	Avril 1914
K. Żorawski. Bewegungen kontinuierlicher Medien . . . . .	Avril 1914
M. Wagner. Absorption des Lichtes in Pflanzenblättern . . . . .	Mai 1914
K. Dziewoński, Z. Leyko. Umwandlung des <i>Acenaphthylens</i> . . .	Mai 1914
St. Dąbrowski. Sur le dosage de la thiochrome . . . . .	Juin 1914
Z. Klemensiewicz. Sur une théorie cinétique des réactions chimiques	Juin 1914
H. Piwnikiewicz. Lumineszenz u. Ionisation des Quecksilberdampfes	Juin 1914
L. Natauson. Theory of Reflection of Light . . . . .	Juin 1914
A. Jośch. Löslichkeit des Antrachinon . . . . .	Juill. 1914
W. St. Leśniński. Phenonaphthacridonchinon u. Chinaacridonchinon	Juill. 1914
L. Godeaux. Surfaces algébriques de diviseur supérieur à l'unité .	Juill. 1914
J. Dunin-Borkowski. Methode z. Bestimmung d. Polarisation	Oct.—Déc. 1914
J. Dunin-Borkowski. Leitfähigkeit von Elektrolyten . . . . .	Oct.—Déc. 1914
K. Dziewoński, C. Paschalski. Z. Kenntnis der Heptaacyklone	Oct.—Déc. 1914
J. Doliński, K. Dziewoński. Über Biaconaphthyliden . . . . .	Oct.—Déc. 1914
K. Kling. Löslichkeit von Chlormethyl . . . . .	Janv.—Mars 1915
K. Dziewoński, J. Podgórska. Abbau d. Dekacyklens, II	Janv.—Mars 1915
Wł. Pawlica. Gódrin in der Tatra . . . . .	Janv.—Mars 1915
W. Jacek. Studien über die Löslichkeit einiger festen Körper	Janv.—Mars 1915
J. Doliński, K. Dziewoński. Über Biaconaphthyliden, II . . . .	Avril—Mai 1915
W. Pawlica. Nördliche kristallinische Insel in der Tatra . . . .	Avril—Mai 1915
K. Żorawski. Differentialinvarianten der Flächenisometrie	Avril—Mai 1915
Wł. Dziewulski. Bestimmung der Sonnenbewegung. II . . . . .	Juin—Juill. 1915
K. Żorawski. Deformationen von Medien . . . . .	Juin—Juill. 1915
M. Smoluchowski. Mängel in d. Begründung d. Entropiesatzes	Juin—Juill. 1915
Wł. Dziewulski. „Motus peculiare“ der Sterne . . . . .	Juin—Juill. 1915
Wł. Dziewulski. Bewegung einiger Sterngruppen . . . . .	Juin—Juill. 1915
K. Żorawski. Eigenschaften der Wirbel . . . . .	Juin—Juill. 1915

BIBLIOTEKA GŁÓWNA  
Politechniki Warszawskiej

NP. 2970



400000000151265

## Avis.

---

Le «*Bulletin International*» de l'Académie des Sciences de Cracovie (Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles) paraît en deux séries: la première (A) est consacrée aux travaux sur les Mathématiques, l'Astronomie, la Physique, la Chimie, la Minéralogie, la Géologie etc. La seconde série (B) contient les travaux qui se rapportent aux Sciences Biologiques. Les abonnements sont annuels et partent de janvier. Prix pour un an (dix numéros): Série A... 8 K; Série B... 10 K.

Les livraisons du «*Bulletin International*» se vendent aussi séparément.

Adresser les demandes à la Librairie «Spółka Wydawnicza Polska»  
Rynek Gł., Cracovie (Autriche).

---