

2199

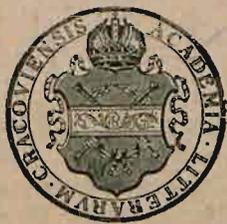
Zapraszamy do autorów!

EXTRAIT DU BULLETIN DE L'ACADEMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES. SÉRIE A: SCIENCES MATHÉMATIQUES
JUIN 1916

STUDIEN ZUR CHEMISCHEN DYNAMIK
AUTOKATALYTISCHER PROZESSE:
IV. SYSTEMATIK UND KINETIK AUTOKATALYTI-
SCHER REAKTIONEN

VON

J. ZAWIDZKI



CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1916

Z księgozbioru

Inż. Zygmunta Lepperta

Dział 1

Grupa A № 47

№ ogól. kat. 496

ACADÉMIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1873 PAR
FRANÇOIS JOSEPH I.

DE L'ACADÉMIE:

at.

TECTEUR:

at.

TE STANISLAS TARNOWSKI.

SECRETARE 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.

15 stycznia 1917.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków 1917. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem Józefa Filipowskiego.

EXTRAIT DU BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES. SÉRIE A: SCIENCES MATHÉMATIQUES
JUN 1916

STUDIEN ZUR CHEMISCHEN DYNAMIK
AUTOKATALYTISCHER PROZESSE:
IV. SYSTEMATIK UND KINETIK AUTOKATALYTI-
SCHER REAKTIONEN

VON

J. ZAWIDZKI



CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1916



2199

BZ09PK/006-89

Studia nad dynamiką chemiczną procesów autokatalitycznych: IV. Systematyka i kinetyka reakcyj autokatalitycznych. — Studien zur chemischen Dynamik autokatalytischer Prozesse: IV. Systematik und Kinetik autokatalytischer Reaktionen.

Mémoire

de M. **JAN ZAWIDZKI**,

présenté, dans la séance du 5 Juin 1916, par M. M. Smoluchowski m. c.

Inhalt: I. Einleitung. — II. Systematik autokatalytischer Reaktionen. — III. Kinetik impulsiver Reaktionen: 1. Relative Konzentration und graphische Darstellung; 2. Monomolekulare Reaktionen; 3. Bimolekulare Reaktionen; 4. Trimolekulare Reaktionen. — IV. Kinetik katalytischer Reaktionen. — V. Kinetik autokatalytischer Reaktionen: 1. Autokatalytische Reaktionen des ersten Typus: a) monomolekulare Prozesse; b) bimolekulare Prozesse. 2. Autokatalytische Reaktionen des zweiten Typus: a) monomolekulare Prozesse; b) bimolekulare Prozesse. 3. Autokatalytische Reaktionen des dritten Typus. 4. Autokatalytische Reaktionen des vierten Typus: a) monomolekulare Prozesse; b) bimolekulare Prozesse. 5. Autokatalytische Reaktionen des fünften Typus. 6. Autokatalytische Reaktionen des sechsten Typus. 7. Autokatalytische Reaktionen des siebenten Typus. 8. Autokatalytische Reaktionen des achten Typus. — VI. Die Ordnungszahl als kinetisches Kennzeichen der Geschwindigkeitsgleichungen. — VII. Autokatalyse und das Massenwirkungsgesetz. — VIII. Zur Methodik kinetischer Untersuchungen. — IX. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge wird im allgemeinen durch das Verhältnis der treibenden „chemischen Kräfte“ zu den sich ihnen entgegenstellenden „chemischen Widerständen“ bestimmt. Nach Nernst¹⁾ soll für den chemischen Umsatz eine Gleichung von der Form

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{chem. Kraft}}{\text{chem. Widerstand}}$$

gelten, die ein Analogon zu dem Ohm'schen Gesetz bildet.

¹⁾ W. Nernst, Theoret. Chemie, 7. Aufl., Stuttgart 1913, S. 705.

Damit man aber die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen als Funktionen jener „chemischen Kräfte“ und „chemischen Widerstände“ eindeutig definieren und auch zahlenmäßig ausdrücken kann, muß vor allem der „molekular-kinetische“ Mechanismus der betreffenden Vorgänge bekannt und ein von den jeweiligen Massenverhältnissen der reagierenden Stoffe unabhängiger Faktor, der sog. Geschwindigkeitskoeffizient, für jede Geschwindigkeitsgleichung experimentell festgestellt sein. Die Erforschung der Mannigfaltigkeiten und Gesetzmäßigkeiten jener molekular-kinetischen Mechanismen der chemischen Reaktionen bildet die Hauptaufgabe der sog. formalen chemischen Kinetik.

Bekanntlich wurde das Studium des zeitlichen Verlaufes chemischer Vorgänge durch die Arbeiten von Wilhelmy (1850), Berthelot und Pean de St. Gilles (1862), Harcourt und Esson (1866), Guldberg und Waage (1867), Boguski (1876), Kajan der (1877) und Lemoine (1881) angebahnt, aber erst durch die systematischen Untersuchungen von Van't Hoff (1884) und Ostwald (1883) zu einem selbständigen Zweige der physikalischen Chemie ausgebaut.

Van't Hoff hat in seinen klassischen „*Études de dynamique chimique*“ 1884 die Lemoine'sche Idee von der Abhängigkeit der Ordnung der Geschwindigkeitsgleichungen von der Zahl der reagierenden Molekeln weiter entwickelt und als Klassifikationsprinzip der chemischen Kinetik hingestellt. Ostwald vertrat anfänglich die Meinung, daß die Reaktionsordnung der Geschwindigkeitsgleichungen nicht durch die Molekelzahl, sondern allein durch die Zahl der verschiedenen beteiligten Stoffe bestimmt wird. Diese Ansicht fand ihre kräftigste Stütze in der Tatsache, daß von den vielen kinetisch bereits untersuchten polymolekularen Reaktionen der zeitliche Verlauf keiner einzigen durch eine Geschwindigkeitsgleichung von höherer als der zweiten Ordnung sich wiedergeben ließ. Nachdem aber durch die exakten Untersuchungen von A. A. Noyes (1895) Reaktionsverläufe von dritter und höherer Ordnung festgestellt und hiemit die Abhängigkeit der Ordnung der Geschwindigkeitsgleichungen von der Molekelzahl der reagierenden Stoffe einwandfrei nachgewiesen worden war, wurde auch der Van't Hoff'sche Begriff der „Molekularität“ als das Grundprinzip der formalen Kinetik allgemein anerkannt.

Noyes ¹⁾ betonte ausdrücklich den prinzipiellen Unterschied, der zwischen der „molekularen Beschaffenheit“ und der „Ordnung“ einer chemischen Reaktion besteht. Er äußerte sich hierüber folgendermaßen: „Unter uni-, bi- und tri-molekularen Reaktionen versteht man diejenigen, bei welchen nach unserer besten Kenntnis des molekularen Zustandes der reagierenden und gebildeten Körper ein, zwei, resp. drei Molekeln in Wechselwirkung treten. Die Ausdrücke erste, zweite, dritte Ordnung bedeuten dagegen den Grad der Differentialgleichung, welche den theoretischen Verlauf des Vorganges unter verschiedenen Massenverhältnissen am besten deutet“.

Die späteren Forscher auf dem Gebiete der chemischen Kinetik legten kein so großes Gewicht auf eine strenge Unterscheidung zwischen diesen beiden Begriffen. Allmählich kam es zu einer gewohnheitsmäßigen Identifizierung derselben und gegenwärtig wird allgemein angenommen, daß bimolekulare Vorgänge „selbstverständlich“ nach der Geschwindigkeitsgleichung zweiter Ordnung, trimolekulare nach einer solchen von der dritten Ordnung u. s. w. verlaufen müssen. Tun sie dies nicht, sondern folgen sie einfacheren Zeitgesetzen, dann müssen bestimmte störende Faktoren im Spiel sein, die die theoretische Reaktionsordnung herunterdrücken.

Geleitet von dem Bestreben, aus der beobachteten Mannigfaltigkeit und Kompliziertheit der Naturerscheinungen das „Einfachste“ und das „Regelmäßigste“ herauszuschälen, bemühte sich Van't Hoff auch bei seinen theoretischen und experimentellen Untersuchungen der Reaktionsgeschwindigkeiten, all die auftretenden „störenden Nebeneinflüsse“ nach Möglichkeit zu beseitigen, um auf solche Weise den rein „molekular-kinetischen“ Mechanismus dieser Vorgänge leichter zu fassen. In einem gewissen Gegensatz hierzu befolgte Ostwald den viel rationelleren Weg, welcher darin bestand, jene „störenden Nebeneinflüsse“ begrifflich genau zu fassen und dieselben sachgemäß zu klassifizieren. Auf diese Weise gelangte er zu der exakten Definition der „katalytischen Einflüsse“, die er als Reaktionsbeschleunigungen resp. Reaktionsverzögerungen auffaßte, und zugleich lehrte er auch, wie dieselben mathematisch zu formulieren und zahlenmäßig auszudrücken sind.

Durch diese rationelle Definition der katalytischen Einflüsse, denen eine wichtige Rolle in der chemischen Praxis zukommt, wur-

¹⁾ A. A. Noyes, Zeitsch. f. physikal. Chemie, 18, 118 (1895).

den der kinetischen Forschung neue ausgedehnte Horizonte eröffnet. Das Studium des zeitlichen Verlaufes der katalytischen Reaktionen nahm auch bald einen derartigen Aufschwung, daß es eine Zeitlang die ganze kinetische Forschung fürmlich zu beherrschen schien.

Nun wurde Ostwald (1890) bei der Verfolgung seiner Ideen über die katalytischen Einflüsse zu dem neuen Begriffe der „Autokatalyse“ geführt, und mehrere Jahre darauf entwickelte er in seinem klassischen „Lehrbuche der allgemeinen Chemie“¹⁾ die molekular-kinetische Theorie der autokatalytischen Reaktionen. Die Katalysatoren ändern bekanntlich nur das Zeitmaß der chemischen Vorgänge im positiven oder negativen Sinne, ohne deren kinetischen Mechanismus irgendwie zu beeinflussen. Dagegen verändern die Autokatalysatoren sowohl das Zeitmaß wie auch den molekular-kinetischen Mechanismus der Reaktionen, indem sie im allgemeinen die Ordnung ihrer Geschwindigkeitsgleichungen entweder erhöhen oder erniedrigen. Der Begriff der Autokatalyse versprach also von vorneherein, den bisherigen Rahmen der formalen Kinetik bedeutend zu erweitern, indem er die „rätselhaften“ katalytischen Wirkungen auf das innigste mit dem molekular-kinetischen Mechanismus der chemischen Prozesse verknüpfte. Trotzdem wurde er bis jetzt von der kinetischen Forschung nur wenig beachtet, und man bediente sich seiner nur selten zur Aufklärung des zeitlichen Verlaufes verwickelter Reaktionen.

In unserer einleitenden Mitteilung²⁾ haben wir die Entstehung und Entwicklung des Begriffes der „Autokatalyse“ zienlich ausführlich geschildert und in derselben eine Übersicht der bisherigen experimentellen Arbeiten über autokatalytisch verlaufende Reaktionen gegeben. Auf Grund dieser Übersicht sind wir zu der Überzeugung gekommen, daß die autokatalytisch beeinflussten chemischen Reaktionen bedeutend zahlreicher und in der Natur viel verbreiteter zu sein scheinen, als gewöhnlich angenommen wird. Man begegnet ihnen auf Schritt und Tritt, sowohl unter den homogenen wie auch heterogenen Reaktionen, ebenso bei Vorgängen zwischen anorganischen wie organischen Stoffen, und die autokatalytisch beeinflussten

¹⁾ W. Ostwald, Lehrbuch d. allgemeinen Chemie, 2. Aufl., Leipzig 1902, II, 1. Teil, S. 248.

²⁾ J. Zawidzki, Bull. de l'Académie des Sciences de Cracovie (A) 1915, S. 275.

biochemischen Prozesse scheinen in der Biologie eine geradezu dominierende Rolle zu spielen.

Die chemische Kinetik beschränkte sich bis jetzt fast ausschließlich darauf, nur die auffallenderen autokatalytischen Beschleunigungen zu berücksichtigen und auch experimentell zu untersuchen. Die Fälle der autokatalytischen Verzögerungen blieben dagegen fast unberührt, wahrscheinlich weil sie weniger auffällig und auch schwieriger zu fassen sind. Aber schon das öftere Zutreffen der sog. Schütz'schen Regel bei vielen Enzymwirkungen deutet darauf hin, daß die autokatalytischen Verzögerungen nicht weniger verbreitet sein dürften als die bekannteren autokatalytischen Beschleunigungen.

Diese Tatsachen und Vermutungen, ebenso wie die Hoffnung, daß man mittelst des Begriffes der Autokatalyse eine Erweiterung des bisherigen Rahmens der formalen Kinetik erzielen könnte, gaben uns die Anregung dazu, die von Ostwald nur skizzenweise entworfene molekular-kinetische Theorie der autokatalytischen Reaktionen konsequent weiter auszubauen.

In der bereits erwähnten einleitenden Mitteilung haben wir gezeigt, daß diese Ostwald'sche Theorie der autokatalytischen Reaktionen durch zahlreiche spätere Experimentaluntersuchungen nicht nur auf das glänzendste bestätigt, sondern zum Teil auch erweitert wurde. Eine kritische Zusammenfassung der Ergebnisse der uns damals bekannten Experimentaluntersuchungen über den zeitlichen Verlauf verschiedener autokatalytischer Prozesse führte uns zur Unterscheidung von folgenden vier Typen der Geschwindigkeitsgleichungen autokatalytischer Reaktionen:

A) Einfache Autokatalyse:

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

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

B) Zusammengesetzte Autokatalyse:

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

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

Später angestellte theoretische Betrachtungen, ebenso wie eine systematische Analyse der Ergebnisse fremder und eigener Experimentaluntersuchungen brachten uns dann zu der Überzeugung, daß dem Begriffe der Autokatalyse in der chemischen Kinetik eine wichtige klassifikatorische Bedeutung zukommt und daß man mit dessen Hilfe zu einer allgemeinen Systematik der Geschwindigkeitsgleichungen gelangen kann. Über den ersten Teil dieser theoretischen Betrachtungen und Untersuchungen, die sich speziell mit der Kinetik der einfach-autokatalytischen nicht umkehrbaren chemischen Reaktionen befassen, wollen wir im folgenden berichten.

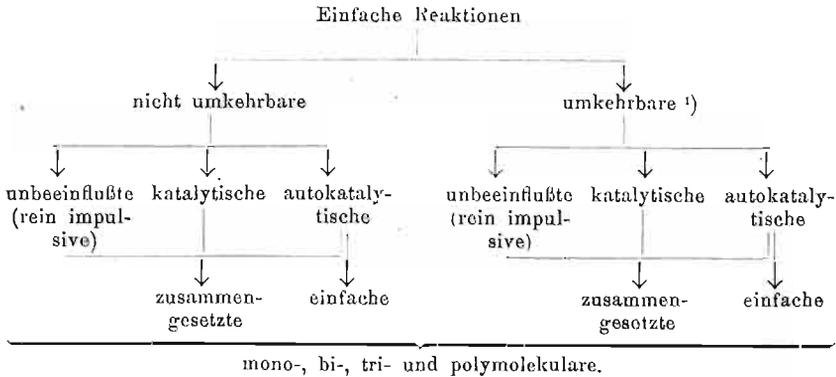
II. Systematik autokatalytischer Reaktionen.

Zur Grundlage der Systematik chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten hat man bisher fast ausschließlich die molekulare Beschaffenheit der betreffenden Vorgänge herangezogen. Dieser Weg scheint uns prinzipiell nicht richtig zu sein, denn die natürliche Klassifikation der Reaktionsgeschwindigkeiten sollte vor allem auf kinetischen Kennzeichen und Eigentümlichkeiten der geordneten Vorgänge aufgebaut sein. Die molekulare Beschaffenheit der chemischen Reaktionen bildet zwar ein derartiges kinetisches Kennzeichen, aber kein charakteristisches, und dementsprechend dürfte sie nur in zweiter Linie zur Einteilung dieser Reaktionen herangezogen werden.

Wollen wir obigem Prinzipie folgen, so läßt sich die Gesamtheit der chemischen Vorgänge vor allem in einfache und zusammengesetzte scheiden, wobei man unter den zusammengesetzten solche chemische Reaktionen zu verstehen hat, deren Verlauf durch Folge- und Nebenreaktionen gestört oder durch Koppelung mit anderen gleichzeitig stattfindenden chemischen Prozessen kompliziert wird.

Diese zusammengesetzten chemischen Vorgänge lassen wir einstweilen bei Seite und befassen uns ausschließlich mit der weiteren Einteilung der einfachen isothermen chemischen Reaktionen. Vom kinetischen Standpunkte betrachtet, zerfallen diese einfachen Prozesse in zwei getrennte Gruppen, nämlich in die nicht umkehrbaren oder einseitigen und in die umkehrbaren oder zweiseitigen Reaktionen, deren Zeitgesetze verschiedene Eigentümlichkeiten aufweisen. Der zeitliche Verlauf sowohl der einen wie auch der anderen kann seinerseits durch verschiedene katalytische oder auto-

katalytische Faktoren beeinflusst werden, die entweder getrennt oder gemeinsam auftreten. Schließlich kann jede dieser Reaktionsarten in einem mono-, bi-, tri- oder polymolekularen Vorgange bestehen. Faßt man alle diese Klassifikationsmomente zusammen, so gelangt man zu folgender Einteilung der einfachen chemischen (isothermen) Reaktionen.

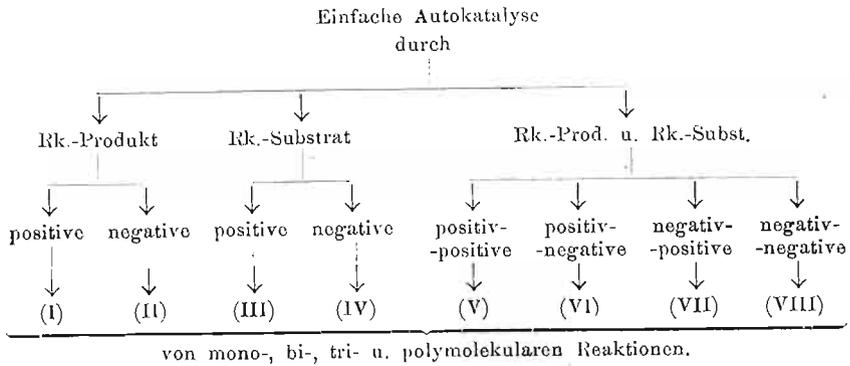


Demnach lassen sich alle autokatalytisch beeinflussten chemischen Reaktionen in solche der einfachen und der zusammengesetzten Autokatalyse (homo- und hetero-autokatalytische) einteilen. Dabei wollen wir unter den einfach-autokatalytischen Reaktionen diejenigen chemischen Vorgänge verstehen, deren Geschwindigkeitsgleichungen nur den Geschwindigkeitskoeffizienten k_2 der Autokatalyse aufweisen. Dagegen sollen unter zusammengesetzt-autokatalytischen (hetero-autokatalytischen) Reaktionen alle diejenigen chemischen Vorgänge verstanden werden, deren Geschwindigkeitsgleichungen neben dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_2 der Autokatalyse noch den Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 der Katalyse oder der Eigengeschwindigkeit enthalten.

Sowohl bei der Homo- wie auch bei der Hetero-Autokatalyse kann die Beeinflussung des Reaktionstempos entweder durch das Reaktionsprodukt oder durch das Reaktionssubstrat oder auch gleich-

1) Die umkehrbaren Reaktionen, deren zeitlicher Verlauf durch die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung $\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^m - k_2x^n$ ausgedrückt wird, können ihrerseits noch in symmetrische ($m = n$) und asymmetrische ($m \neq n$) eingeteilt werden, die verschiedene kinetische Eigentümlichkeiten aufweisen.

zeitig durch beide stattfinden. Diese Beeinflussung kann sowohl im positiven wie auch im negativen Sinne erfolgen, sie kann also entweder in einer Beschleunigung oder in einer Verzögerung des freiwilligen Reaktionstempos bestehen. Die Kombination aller dieser Möglichkeiten ergibt für die einfache Autokatalyse folgende schematische Einteilung:



Man erhält demnach acht verschiedene Typen der einfach autokatalytischen Reaktionen, deren zeitlicher Verlauf durch folgende allgemeine Geschwindigkeitsgleichungen ausgedrückt wird:

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

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

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

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

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

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

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

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

Diese acht Geschwindigkeitsgleichungen lassen sich zu einer einzigen allgemeineren

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

zusammenfassen, in der die Exponenten m und p mit positiven resp. negativen Vorzeichen auftreten.

In ganz analoger Weise können alle möglichen Fälle der zusammengesetzten Autokatalyse in 16 verschiedene Typen eingeteilt werden, deren zeitlicher Verlauf durch die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung

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

ausgedrückt wird.

Im folgenden wollen wir diese acht Typen der Geschwindigkeitsgleichungen einfach-autokatalytischer nichtumkehrbarer Reaktionen einer eingehenden theoretischen Betrachtung und Diskussion unterziehen. Zu dem Zwecke werden wir für jeden dieser Typen den zeitlichen Verlauf einiger einfacheren mono- und bimolekularen Vorgänge berechnen und denselben graphisch darstellen. Wir werden die charakteristischen Merkmale dieser Reaktionsverläufe hervorheben, die experimentellen Methoden zu deren Erkennung und Feststellung besprechen und zuletzt auf konkrete Beispiele derselben hinweisen.

Dieser systematischen Untersuchung der autokatalytischen Reaktionen wollen wir noch, der Vollständigkeit halber, eine ähnliche Betrachtung der rein impulsiven wie auch der katalytischen Reaktionen vorausschicken. Eine derartige Diskussion der Geschwindigkeitsgleichungen auch der rein impulsiven chemischen Reaktionen scheint uns nicht ganz überflüssig zu sein, und sie wird für die weitere Entwicklung der chemischen Kinetik eine gewisse praktische Bedeutung haben.

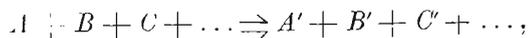
III. Kinetik impulsiver Reaktionen.

1. Relative Konzentration und graphische Darstellung.

Wie bereits erwähnt wurde, soll den Betrachtungen über die Kinetik der autokatalytischen Reaktionen eine kurze Diskussion

der kinetischen Eigentümlichkeiten der rein impulsiven Reaktionen vorangehen. Viel Neues darf man von dieser Diskussion nicht erwarten. Die Kinetik der impulsiven Reaktionen wurde bereits von Van't Hoff und Ostwald so erschöpfend und eingehend behandelt, daß man zu den Ergebnissen ihrer theoretischen Untersuchungen nur noch Unwesentliches beisteuern kann. Und auch dieses bezieht sich hauptsächlich auf die Methodik der Behandlung der hierher gehörigen Fragen.

Findet zwischen äquivalenten Mengen der Stoffe $A, B, C \dots$ eine chemische Wirkung statt, infolge deren diese Stoffe verschwinden und an ihrer Stelle neue Stoffe $A', B', C' \dots$ erscheinen



so läßt sich die Geschwindigkeit eines solchen Vorganges im allgemeinen durch die Differentialgleichung

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

ausdrücken, in welcher bedeuten: a die Anfangskonzentration der einzelnen reagierenden Stoffe, $(a - x)$ die Konzentration dieser Stoffe zur Zeit t , x die Konzentration der neugebildeten Stoffe zur Zeit t und n die Gesamtzahl der Molekel der reagierenden Stoffe $A, B, C \dots$, die sich an dem betrachteten Vorgange unmittelbar beteiligen.

Es ist in der chemischen Kinetik allgemein üblich geworden, mit absoluten Konzentrationen $(a, a - x, x)$ der reagierenden Stoffe zu operieren, als deren Einheit das sog. Mol, d. h. das Grammolekulargewicht pro Liter angenommen wird. Diese Sitte scheint uns vom methodischen Standpunkte nicht ganz gerechtfertigt zu sein, da es ja in der Kinetik hauptsächlich auf die Art des funktionellen Zusammenhanges zwischen der Konzentrationsänderung und der zugehörigen Zeit, also auf die mathematische Gestalt der Funktion $x = f(t)$ ankommt, und da in dieser Funktion die absolute Anfangskonzentration a des Reaktionssubstrates nur als konstanter Faktor auftritt. Deshalb wollen wir mit diesem traditionellen Modus ein für allemal brechen und statt der absoluten Konzentrationen $(a, a - x, x)$ die sog. relativen Konzentrationen $(1, 1 - x', x')$

einführen ¹⁾, die erhalten werden, indem die jeweilige Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats gleich Eins gesetzt wird.

Damit aber hiedurch die Geschwindigkeitsgleichungen nichts von ihrer ursprünglichen Realität und Allgemeinheit einbüßen, bewirkt man den Übergang von den absoluten zu den relativen Konzentrationen auf solche Weise, daß in der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung (1) der impulsiven Reaktionen $x = ax'$ gesetzt wird. Dann lautet diese Gleichung

$$\frac{dx'}{dt} = k(a - ax')^n,$$

oder

$$(2) \quad \frac{dx'}{dt} = ka^{n-1}(1 - x')^n.$$

Diese neue Geschwindigkeitsgleichung unterscheidet sich von der ursprünglichen (1) nur dadurch, daß das in ihr auftretende x' nicht den absoluten, sondern den relativen Umwandlungsbetrag angibt und daß außerdem die Anfangskonzentration a des Reaktionssubstrats nur als konstanter Faktor neben dem Geschwindigkeitskoeffizienten vorkommt.

Infolge dieser kleinen Umformung wird sofort auf den ersten Blick die Art des Zusammenhanges des Geschwindigkeitskoeffizienten (k) mit der Anfangskonzentration (a) des Reaktionssubstrats ersichtlich, was einen wesentlichen methodischen Vorteil bietet.

Ein zweiter, in praktischer Hinsicht noch wichtigerer Vorteil ergibt sich dann, wenn die in relativen Konzentrationen ausgedrückten Reaktionsverläufe graphisch dargestellt werden. Da die Konzentrationseinheit dieselbe bleibt und die Reaktionszeit in Minuten ausgedrückt wird, so genügt es, den Maßstab für die Konzentrationseinheit und die Minute ein für allemal festzustellen, damit die Reaktionskurven aller möglichen Vorgänge direkt miteinander vergleichbar seien. So haben wir z. B. in dieser Mitteilung zur Einheit der relativen Konzentration 100 mm und derjenigen der Minute 1 mm gewählt und dann in diesem Maßstabe für jeden der besonderen Typen der Geschwindigkeitsgleichungen eine Schar von Reaktionskurven, entsprechend den verschiedenen k -Werten, auf-

¹⁾ Der „relativen Konzentrationen“ bediente sich G. Lemoine (Ann. de Chimie et Phys. (6) 30, 300 (1893)) bereits im Jahre 1893, ohne jedoch die methodische Bedeutung dieses Begriffes zu betonen.

gezeichnet. Diese Diagramme bilden in ihrer Zusammenstellung ein Musteralbum von Reaktionskurven, das große praktische Dienste bei kinetischen Untersuchungen leistet.

Wird nämlich der zeitliche Verlauf irgend eines verwickelteren chemischen Prozesses experimentell bestimmt und derselbe in angegebener Weise auf Pauspapier aufgezeichnet, so läßt sich durch Vergleich (durch bloßes Aufeinanderlegen) der erhaltenen Reaktionskurve mit denjenigen dieses Musteralbums sehr schnell und leicht nicht nur die zugehörige Geschwindigkeitsgleichung, sondern näherungsweise auch der Zahlenwert des betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten ermitteln. Denn fällt die experimentell bestimmte Reaktionskurve zwischen zwei benachbarte Reaktionskurven eines der Diagramme des Musteralbums und schneidet keine von ihnen, so folgt der untersuchte Prozeß dem betreffenden Zeitgesetz und sein Geschwindigkeitskoeffizient liegt zwischen denen jener beiden Musterkurven. Auf diese Weise erspart man sich den großen Arbeitsaufwand, der gewöhnlich auf die probeweise rechnerische Ermittlung der entsprechenden Geschwindigkeitsgleichung verwendet wird.

Wird zur Einheit der Reaktionszeit, statt der Minute, die Zeit der jeweiligen halben Umwandlung gewählt, so ergibt sich eine noch weitergehende Vereinheitlichung der Reaktionskurven. Es stellt dann eine einzige Reaktionskurve den zeitlichen Verlauf aller möglichen, sowohl der langsamen wie der schnellen Vorgänge dar, die demselben Zeitgesetze folgen. In praktischer Hinsicht bietet dieses Verfahren der graphischen Darstellung keinen besonderen Vorzug vor dem vorherigen, weshalb wir uns damit begnügen werden, dasselbe an einigen geeigneten Beispielen zu illustrieren.

2. Monomolekulare Reaktionen.

Wird in der allgemeinen Differentialgleichung (2) $n = 1$ gesetzt, so ergibt sich als Geschwindigkeitsgleichung der monomolekularen Reaktionen

$$(3) \quad \frac{dx'}{dt} = k_1(1 - x'),$$

deren Integral

$$(4) \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - x'}$$

lautet, falls für $t = 0$ auch $x' = 0$ gesetzt wird.

Aus Gleichung (4) folgt unmittelbar, daß für denselben Umwandlungsbetrag $x' = \beta$ und für verschiedene Anfangskonzentrationen $a_1, a_2, a_3 \dots$ des Reaktionssubstrats die Beziehung

$$(5) \quad t_1 = t_2 = t_3 = \dots = \text{Const.}$$

gilt, welche besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, von der Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats vollkommen unabhängig sind.

Diese Beziehung bildet das charakteristische Kennzeichen aller Reaktionen erster Ordnung ($n = 1$). Zugleich weist sie den Weg, auf dem die Ordnung jener Reaktionen experimentell zu bestimmen ist. Zu dem Zwecke genügt es vollkommen, aus den aufgezeichneten Reaktionskurven auf graphischem Wege die Zeiten für eine Reihe von gleichen Umwandlungsbeträgen des Reaktionssubstrats zu ermitteln und dann nachzusehen, ob dieselben einander gleich sind.

Von den verschiedenen Methoden, die von Van't Hoff und Ostwald zur Bestimmung der Reaktionsordnung angegeben wurden, ist diese „Integralmethode“ unzweifelhaft die einfachste und zugleich auch die zuverlässigste.

Um ein anschauliches Bild von der Mannigfaltigkeit der Gestalten der Reaktionskurven monomolekularer Vorgänge zu geben, haben wir mittelst Gleichung (4) die Zeiten für die Umwandlungsbeträge $x' = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ und 0.9 und für eine Reihe bestimmter Zahlenwerte des Geschwindigkeitskoeffizienten ($k_1 = 0.0025, 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$) berechnet und dieselben in Tabelle 1 schematisch zusammengestellt.

Die sich aus den betreffenden Zahlen ergebenden sechs Reaktionskurven sind graphisch in Fig. 1 dargestellt, wobei als Ordinaten die Umwandlungsbeträge x' ($x' = 1.0 = 100$ mm) und als Abszissen die zugehörigen Zeiten in Minuten (Minute = 1 mm) gewählt wurden.

Bekanntlich wird der Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstante k der meisten chemischen Reaktionen durch eine Temperaturerhöhung um 10 Grad durchschnittlich auf das Doppelte erhöht. Da wir in Tabelle 1 die Zahlenwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten absichtlich so gewählt haben, daß ein jeder von ihnen zweimal größer als der unmittelbar vorgehende ist ($k_n = 2k_{n-1}$), so veranschaulicht Fig. 1 den durchschnittlichen Einfluß von suk-

TABELLE 1.

x'	$\ln \frac{1}{1-x'}$	$a = 1; t \text{ in Minuten}$					
		$k_1 = 0.0025$	0.005	0.01	0.02	0.04	0.08
0.1	0.1054	42.18	21.09	10.54	5.27	2.64	1.32
0.2	0.2231	89.24	44.62	22.31	11.15	5.58	2.79
0.3	0.3567	142.6	71.32	35.67	17.83	8.91	4.46
0.4	0.5106	204.2	102.1	51.06	25.54	12.76	6.38
0.5	0.6931	276.4	138.7	69.31	34.65	17.33	8.66
0.6	0.9162	366.4	183.2	91.62	45.81	22.91	11.44
0.7	1.204	481.4	240.7	120.4	60.20	30.09	15.05
0.8	1.610	643.8	321.9	161.0	80.48	40.24	20.12
0.9	2.302	921.0	460.5	230.2	115.2	57.55	28.78

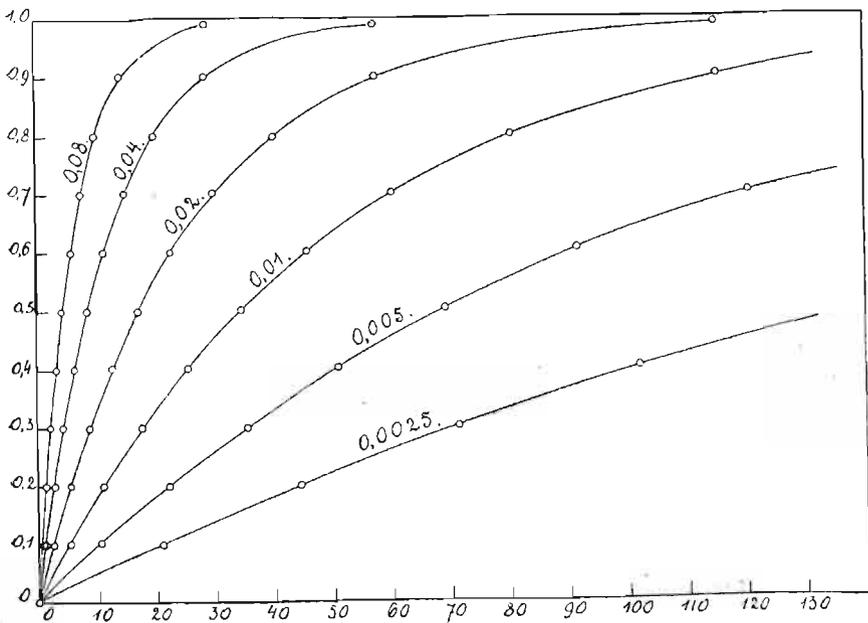


Fig. 1.

zessiven Temperaturerhöhungen um 10° auf die Gestalt der betreffenden Reaktionskurven.

3. Bimolekulare Reaktionen.

Wird der Exponent der allgemeinen Gleichung $n=2$, dann resultiert die Geschwindigkeitsgleichung bimolekularer Reaktionen

$$(6) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a (1 - x')^2,$$

deren Integral die Gestalt

$$(7) \quad k_2 a = \frac{1}{t} \cdot \frac{x'}{(1 - x')}$$

annimmt, falls für $t=0$ auch $x'=0$ wird.

Für denselben Umwandlungsbetrag $x'=\beta$ und für verschiedene Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats gilt dann die Beziehung

$$(8) \quad t_1 a_1 = t_2 a_2 = t_3 a_3 = \dots \text{Const.},$$

die besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats umgekehrt proportional sind.

Folgende Tabelle 2 nebst Fig. 2 illustrieren den Verlauf der betreffenden Reaktionskurven für $k_2=0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$ und 0.16 und für $a=1$.

TABELLE 2.

x'	$\frac{x'}{1-x'}$	$a=1; t$ in Minuten:					
		$k_2=0.005$	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	0.1111	22.22	11.11	5.55	2.77	1.38	0.69
0.2	0.2499	49.99	24.99	12.45	6.22	3.11	1.55
0.3	0.4285	85.70	42.85	21.22	10.61	5.30	2.65
0.4	0.6665	133.3	66.65	33.32	16.66	8.33	4.16
0.5	1.000	200.0	100.0	50.00	25.00	12.50	6.25
0.6	1.500	300.0	150.0	75.00	37.50	18.75	9.37
0.7	2.333	466.7	233.3	116.6	58.32	29.16	14.58
0.8	4.000	800.0	400.0	200.0	100.0	50.00	25.00
0.9	9.000	1800.0	900.0	450.0	225.0	112.5	56.25

Da laut Gleichung (7) der Einfluß des Geschwindigkeitskoeffizienten k auf die Zeitdauer t der Reaktion genau der gleiche ist wie derjenige der Anfangskonzentration a des Reaktionssubstrats, so veranschaulicht Fig. 2 nicht nur den Einfluß sukzessiver Tem-

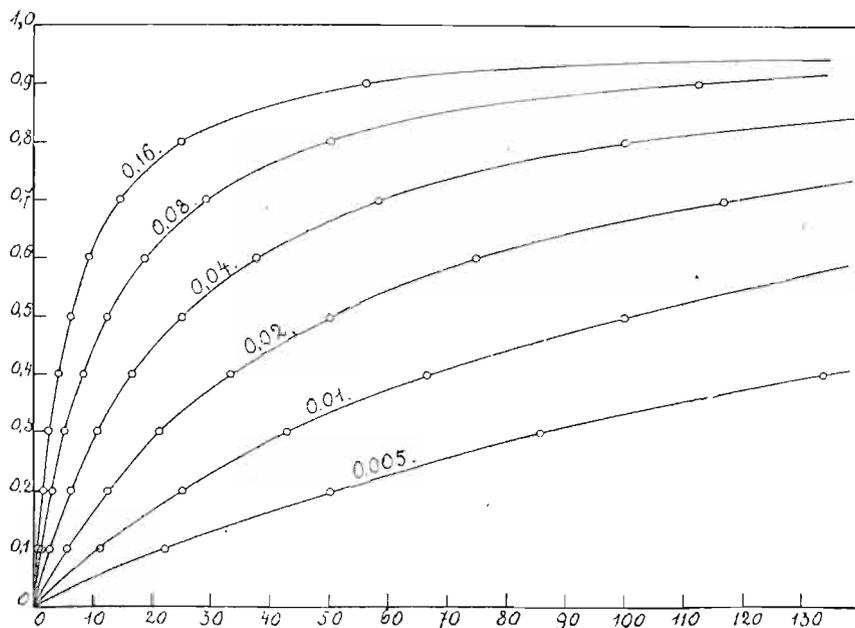


Fig. 2.

peraturerhöhungen um je 10° auf die Änderung der Gestalten der betreffenden Reaktionskurven, sondern auch denjenigen der sukzessiven Verdoppelungen der Anfangskonzentration a . Setzt man nämlich $k_2 = 0.01$, so gelten die abgebildeten sechs Reaktionskurven, von rechts nach links gerechnet, für die Anfangskonzentrationen $a = 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0$ und 16.0 .

[4. Trimolekulare Reaktionen.

Für den Exponenten $n=3$ nimmt die Differentialgleichung (2) die Gestalt

$$(9) \quad \frac{dx'}{dt} = k_3 a^2 (1 - x')^3$$

an und stellt die Geschwindigkeitsgleichung trimolekularer Vorgänge dar. Ihr Integral lautet dann

$$(10) \quad k_3 \cdot a^2 = \frac{1}{2t} \cdot \frac{1 - (1 - x')^2}{(1 - x')^2},$$

falls für $t = 0$ auch $x' = 0$ wird.

Für denselben Umwandlungsbetrag $x' = \beta$ und für verschiedene Anfangskonzentrationen a_1, a_2, a_3, \dots des Reaktionssubstrats gilt dann die Beziehung

$$(11) \quad t_1 a_1^2 = t_2 a_2^2 = t_3 a_3^2 = \dots \text{Const.},$$

die besagt, daß die Zeiten, in welchen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Quadraten der Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats umgekehrt proportional sind.

Die Zahlendaten der folgenden Tabelle 3 und die Kurven der Fig. 3 illustrieren den zeitlichen Verlauf der trimolekularen Reaktionen dritter Ordnung.

TABELLE 3.

x'	$\frac{1 - (1 - x')^2}{2(1 - x')^2}$	$\alpha = 1; t \text{ in Minuten:}$					
		$k_3 = 0.005$	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	0.1173	23.46	11.73	5.86	2.93	1.47	0.73
0.2	0.2813	56.26	28.13	14.06	7.03	3.52	1.76
0.3	0.5205	104.10	52.05	26.02	13.01	6.51	3.25
0.4	0.8890	177.80	88.90	44.45	22.22	11.11	5.56
0.5	1.500	300.0	150.0	75.00	37.50	18.75	9.37
0.6	2.625	525.0	262.5	131.2	65.62	32.81	16.41
0.7	5.055	1011	505.5	252.7	126.37	63.18	31.59
0.8	12.00	2400	1200	600.0	300.0	150.0	75.00
0.9	49.50	9900	4950	2475	1237	618.7	309.3

Aus einem Vergleich der in Fig. 1 bis 3 abgebildeten Reaktionskurven der mono-, bi- und trimolekularen Vorgänge folgt, daß im allgemeinen die Reaktionen der ersten Ordnung am schnellsten verlaufen und daß, je höher die Ordnung eines chemischen Pro-

zesses; wird, um so schneller das Abklingen seiner Anfangsgeschwindigkeit erfolgt.

Es wurde vorher erwähnt, daß man als Einheit der Reaktionszeit statt der Minute auch diejenige Zeit ϑ wählen kann, in der

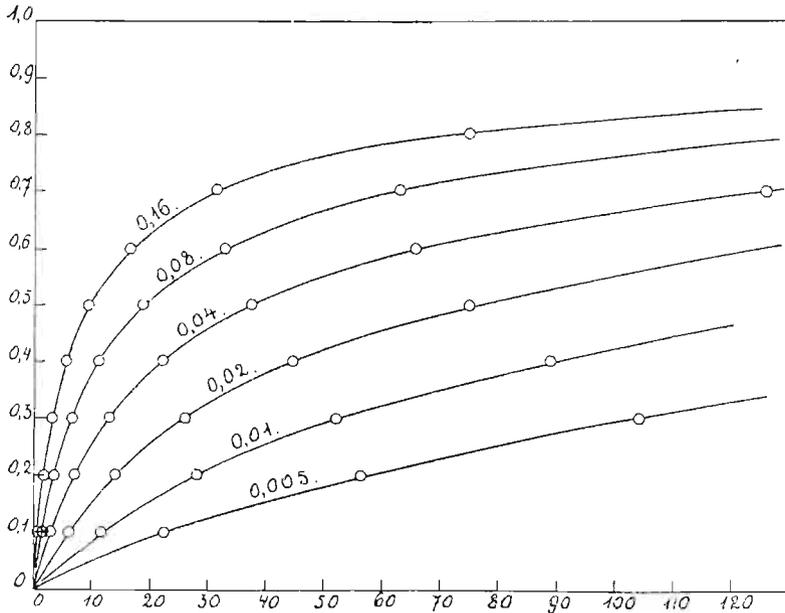


Fig. 3.

die Hälfte des Reaktionssubstrats umgewandelt wird. Wir haben den Versuch gemacht, diese „reduzierten“ Reaktionszeiten für die betrachteten drei Reaktionstypen der ersten, zweiten und dritten Ordnung zu berechnen. Das Ergebnis dieser Rechnung wurde schematisch in Tabelle 4 und graphisch in Fig. 4 dargestellt.

Aus Tabelle 4 folgt nun, daß 90% des Reaktionssubstrats bei monomolekularen Prozessen nach dem 3.32-fachen, bei bimolekularen nach dem 9-fachen und bei den trimolekularen erst nach dem 33-fachen der Zeit der halben Umwandlung umgesetzt werden. Die diesen Prozessen entsprechenden und in Fig. 4 abgebildeten „reduzierten“ Reaktionskurven schneiden einander im Punkte P (entsprechend $x' = 0.5$), sonst aber unterscheiden sie sich vonein-

TABELLE 4.

x'	ϑ_1	ϑ_2	ϑ_3
0.1	0.1521	0.1111	0.0782
0.2	0.3219	0.2499	0.1875
0.3	0.5146	0.4285	0.3469
0.4	0.7367	0.6665	0.5927
0.5	1.0	1.0	1.0
0.6	1.322	1.500	1.75
0.7	1.737	2.333	3.37
0.8	2.323	4.00	8.00
0.9	3.321	9.00	33.00

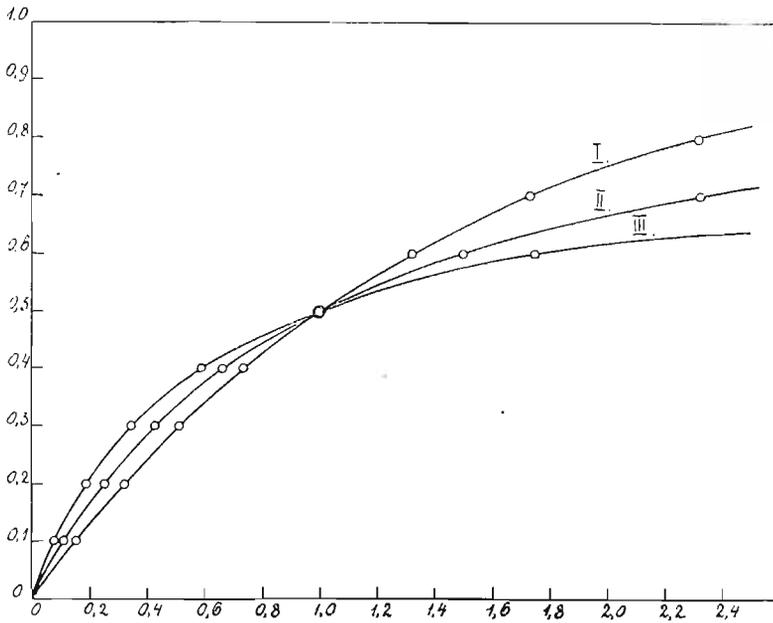


Fig. 4.

ander viel weniger als die Reaktionskurven der Figuren 1 bis 3. Demnach bietet die Einführung der „reduzierten“ Zeiten in die chemische Kinetik keinen methodischen Vorteil.

IV. Kinetik katalytischer Reaktionen.

Nach der Ostwald'schen Definition spielen die Katalysatoren die Rolle von positiven oder negativen Beschleunigern freiwillig verlaufender chemischer Reaktionen. Dementsprechend lautet die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung katalytischer Reaktionen

$$(12) \quad \frac{dx'}{dt} = (k_1 \pm k_2 b^m) a^{n-1} (1 - x')^n,$$

wobei b die Konzentration des betreffenden Katalysators bedeutet.

Nun kann aber die Eigengeschwindigkeit der katalytisch beeinflussten Reaktion so gering sein, daß k_1 gegen k_2 verschwindet. Man hat also zwei Arten von katalytischen Reaktionen zu unterscheiden, deren zeitlicher Verlauf durch die Differentialgleichungen:

$$(12) \quad \frac{dx'}{dt} = (k_1 \pm k_2 b^m) a^{n-1} (1 - x')^n$$

und

$$(13) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 b^m a^{n-1} (1 - x')^n$$

ausgedrückt wird.

Da nach den bisherigen Erfahrungen die katalytischen Beschleunigungen meistens der Konzentration des Katalysators direkt proportional sind, also meistens $m = 1$ ist, so nehmen obige Geschwindigkeitsgleichungen die einfachere Gestalt

$$(14) \quad \frac{dx'}{dt} = (k_1 \pm k_2 b) a^{n-1} (1 - x')^n$$

$$(15) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 b a^{n-1} (1 - x')^n$$

an.

Ob man mit einer „Homokatalyse“ (15) oder einer „Heterokatalyse“ (14) zu tun hat, wird sich in jedem besonderen Falle auf experimentellem Wege leicht entscheiden lassen. Es würde zu dem Zwecke genügen, bei konstant gehaltener Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats a die Konzentration des Katalysators b systematisch zu ändern und die Art der Abhängigkeit der resultierenden Geschwindigkeitskoeffizienten ($k = k_2 b$ resp. $k = k_1 \pm k_2 b$) von der Konzentration des Katalysators festzustellen.

Die Geschwindigkeitsgleichungen 14 und 15 der katalytischen Reaktionen werden mit denjenigen der gewöhnlichen impulsiven Reaktionen formell identisch, falls

$$\begin{aligned}(k_1 \pm k_2 b) &= k = \text{Const.} \\ k_2 b &= k = \text{Const.}\end{aligned}$$

wird, d. h. wenn man die jeweilige Konzentration des Katalysators konstant hält.

Für diesen Fall gelten dann auch die früher abgeleiteten Regeln für die Bestimmung der Reaktionsordnung mono-, bi- und polymolekularer impulsiver Reaktionen nach der sog. Integralmethode.

Hieraus folgt die Regel, daß bei der Bestimmung der Reaktionsordnung katalytischer Reaktionen nach der Integralmethode, d. h. aus kinetischen Versuchen mit variabler Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats, die Konzentration des Katalysators konstant gehalten werden muß.

Soweit uns bekannt ist, wurden von diesen allgemeinen Gesichtspunkten noch keine katalytischen Reaktionen systematisch untersucht

V. Kinetik autokatalytischer Reaktionen.

1. Autokatalytische Reaktionen des ersten Typus.

Die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung der einfach-autokatalytischen nichtumkehrbaren Reaktionen lautete:

$$(16) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 x^{\pm m} (a - x)^{\pm p} (a - x)^n.$$

Rechnet man mit relativen Konzentrationen, setzt also in dieser Gleichung $x = ax'$, so nimmt sie die Gestalt

$$(17) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{\pm m \pm p + n - 1} x'^{\pm m} (1 - x')^{\pm p} (1 - x')^n$$

an.

Für den ersten Typus dieser Art der Autokatalyse, d. h. für die positive Autokatalyse durch das Reaktionsprodukt, für die $p = 0$ und $m = +m$ wird, lautet obige Geschwindigkeitsgleichung folgendermaßen

$$(18) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{m+n-1} x'^m (1 - x')^n.$$

Der zeitliche Verlauf der autokatalytischen Reaktionen dieses Typus wird bekanntlich durch das Auftreten eines Wendepunktes in ihren Reaktionskurven charakterisiert, der dem Geschwindigkeitsmaximum entspricht.

Da nun der Wendepunkt einer Kurve analytisch dadurch charakterisiert ist, daß für ihn der zweite Differentialquotient der Kurvengleichung gleich Null wird, so genügt es, die rechte Seite der Differentialgleichung (18) nochmals nach x' zu differenzieren und den erhaltenen Differentialquotienten gleich Null zu setzen, um den Ausdruck für die Ordinate des Wendepunktes x'_m zu erhalten.

Man bekommt auf solche Weise

$$(19) \quad x'_m = \frac{m}{m+n}.$$

Dieser Ausdruck besagt, daß die relative Lage des Wendepunktes der betreffenden Reaktionskurven von der jeweiligen Anfangskonzentration des sich umsetzenden Stoffes vollkommen unabhängig ist. Die Ordinate des Wendepunktes stellt eine einfache Funktion nur des Exponenten m des autokatalytisch wirksamen Reaktionsproduktes und des Exponenten n des Reaktionssubstrats dar. Diese Konstanz der Lage des Geschwindigkeitsmaximums bildet das zweite charakteristische Merkmal der autokatalytischen Reaktionen des betreffenden Typus.

a) *Monomolekulare Prozesse.*

Für monomolekulare Prozesse, für die $n = 1$ ist, erhält man aus Gleichung (19) für verschiedene Zahlenwerte von m folgende Reihe von Werten für x'_m

$$m = 1/3, 1/2, 1, 2, 3, 4 \dots$$

$$x'_m = 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4, 4/5 \dots$$

Aus derselben läßt sich entnehmen, daß, wenn die Ordinate des Wendepunktes kleiner als $1/2$ ist, der Exponent des Autokatalysators kleiner als Eins sein muß, und umgekehrt, ist $x'_m > 1/2$, dann ist $m > 1$.

Erster Fall, $m = \frac{1}{2}$. Für $m = \frac{1}{2}$ lautet die Geschwindigkeitsgleichung

$$(20) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 \sqrt{a} \sqrt{x'} (1 - x'),$$

und ihr Integral nimmt für den Fall, daß für $t = 0$ auch $x' = 0$ wird, die einfache Gestalt

$$(21) \quad k_2 \sqrt{a} = \frac{1}{t} \ln \frac{1 + \sqrt{x'}}{1 - \sqrt{x'}}$$

an.

Aus dieser letzten Gleichung folgt für denselben Umwandlungsbetrag $x' = \beta$ und für verschiedene Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats die Beziehung

$$(22) \quad t_1 \sqrt{a_1} = t_2 \sqrt{a_2} = t_3 \sqrt{a_3} = \dots \text{Const.},$$

welche besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Quadratwurzeln aus den Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats umgekehrt proportional sind.

Zur Veranschaulichung des Habitus der betreffenden Reaktionskurven wurden für $a = 1$ und für $k_2 = 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$ und 0.16 nach Gleichung (21) die Zeiten berechnet, in denen die relativen Umwandlungsbeträge $x' = 0.1, 0.2, 0.3 \dots$ erreicht werden. Die auf solche Weise erhaltenen Zahlenwerte sind in Tabelle 5 schematisch zusammengestellt und die sich aus ihnen ergebenden Reaktionskurven in Fig. 5 graphisch dargestellt worden.

Ein Blick auf Fig. 5 zeigt uns, daß die betreffenden Reaktionskurven in ihrem mittleren Teile (von $x' = 0.2$ bis $x' = 0.6$) fast geradlinig verlaufen. Dieser Umstand kann zu einer approximativen Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten k_2 benutzt werden. Setzt man nämlich in Gleichung (21) $x' = 0.4$, dann wird

$$v = \frac{dx'}{dt} = 0.3796 k_2 \cdot \sqrt{a}$$

und hieraus

$$k_2 \sqrt{a} = 2.634 v.$$

TABELLE 5.

x'	$\log \frac{1 + \sqrt{x'}}{1 - \sqrt{x'}}$	$a = 1; t \text{ in Minuten:}$				
		$k_2 = 0.01$	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	0.2844	65.48	32.74	16.37	8.18	4.09
0.2	0.4181	96.28	48.14	24.07	12.03	6.02
0.3	0.5342	123.02	61.51	30.75	15.37	7.68
0.4	0.6474	149.08	74.54	37.27	18.63	9.31
0.5	0.7654	176.28	88.14	44.07	22.03	11.01
0.6	0.8964	206.40	103.20	51.60	25.80	12.90
0.7	1.0514	242.20	121.10	60.55	30.27	15.13
0.8	1.2542	288.80	144.40	72.20	36.10	18.05
0.9	1.5787	363.60	181.80	90.90	45.45	22.72

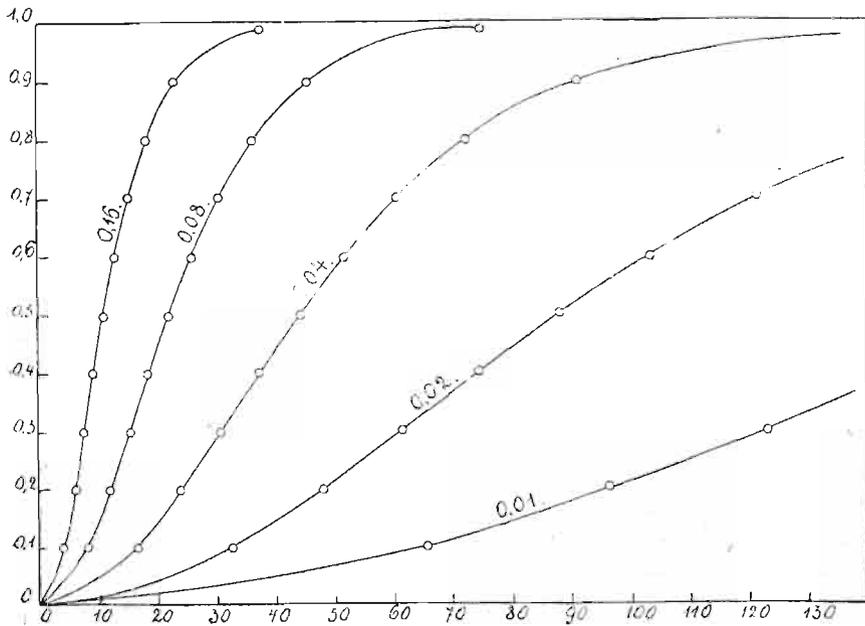


Fig. 5.

Da die Reaktionskurven von $x' = 0.2$ bis $x' = 0.6$ fast geradlinig verlaufen, so läßt sich v für den Punkt $x' = 0.4$ ziemlich

genau auf graphischem Wege ermitteln und hieraus auch k_2/\bar{a} berechnen.

In der neueren kinetischen Literatur konnten wir keinen einzigen Reaktionsverlauf dieses Typus auffinden. Es ist uns aber selber gelungen, einen solchen für den Fall der spontanen Verseifung von Alkylsulfaten in wässrigen Lösungen zu konstatieren, worüber in der vorgehenden Mitteilung mit Zaykowski¹⁾ eingehend berichtet wurde.

Zweiter Fall, $m = 1$. Für $m = 1$ lautet die Geschwindigkeitsgleichung

$$(23) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a x' (1 - x')$$

und ihr Integral

$$(24) \quad k_2 a = \frac{1}{t} \ln \frac{x'}{1 - x'}$$

falls für $t = 0$ $x' = 0.5$ gesetzt wird.

Für denselben Umwandlungsbetrag $x' = \beta$ hat man

$$(25) \quad t_1 a_1 = t_2 a_2 = t_3 a_3 = \dots \text{Const.},$$

d. h. die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, sind den Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats umgekehrt proportional.

In folgender Tabelle 6 sind die für eine Reihe von Geschwindigkeitskoeffizienten und für bestimmte Umwandlungsbeträge berechneten Reaktionszeiten schematisch zusammengestellt und die sich aus ihnen ergebenden Reaktionskurven in Fig. 6 graphisch dargestellt.

Dieser graphischen Darstellung läßt sich folgendes entnehmen:

1. Alle Reaktionskurven schneiden sich gegenseitig in dem Punkte $t = 0$ und $x' = 0.5$, der die Lage ihres Wendepunktes angibt;

2. der Wendepunkt bildet zugleich auch den Symmetriepunkt dieser Kurven, denn durch eine Drehung um 180° wird die linke

¹⁾ J. Zawidzki und J. Zaykowski, Bull. de l'Académie des Sciences de Cracovie (A), 1916, S. 75.

TABELLE 6.

x'	$\log \frac{x'}{1-x'}$	$a = 1; t \text{ in Minuten:}$					
		$k_2 = 0.005$	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	-0.9542	-439.3	-219.7	-109.8	-54.93	-27.47	-13.74
0.2	-0.6021	-227.3	-138.7	-69.33	-34.66	-17.34	-8.67
0.3	-0.3680	-169.4	-84.72	-42.36	-21.18	-10.59	-5.30
0.4	-0.1761	-81.08	-40.54	-20.27	-10.14	-5.07	-2.53
0.5	0	0	0	0	0	0	0
0.6	+0.1761	81.08	40.54	20.27	10.14	5.07	2.53
0.7	+0.3680	169.4	84.72	42.36	21.18	10.59	5.30
0.8	+0.6021	227.3	138.7	69.33	34.66	17.34	8.67
0.9	+0.9542	439.3	219.6	109.8	54.93	27.47	13.74

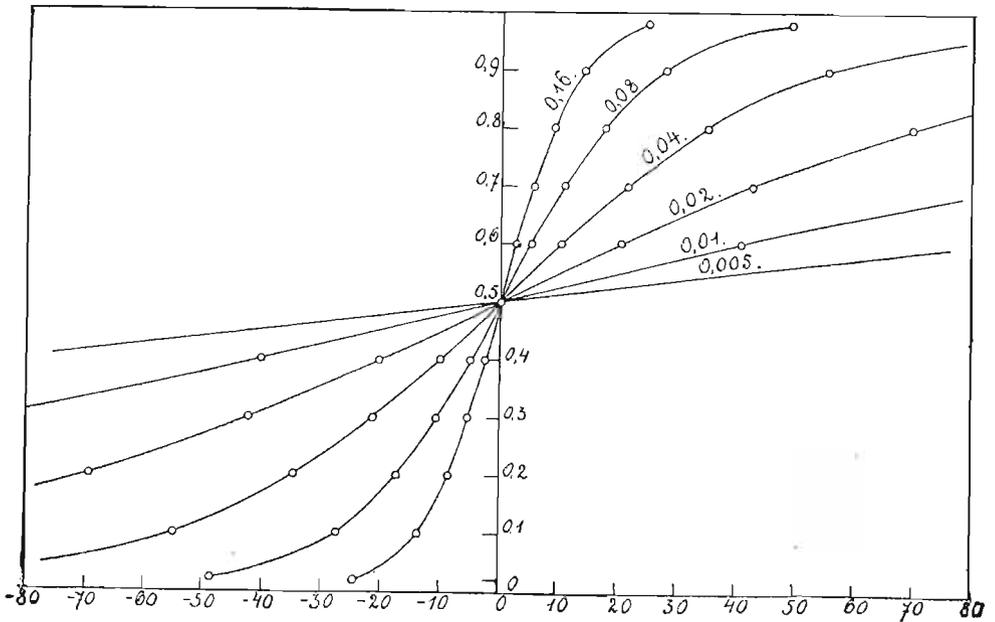


Fig. 6.

Hälfte der Reaktionskurven mit ihrer rechten Hälfte zur Deckung gebracht;

3. der mittlere Teil der Reaktionskurven (von $x' = 0.3$ bis $x' = 0.6$) verläuft fast geradlinig. Es läßt sich also der Geschwindigkeitskoeffizient aus der Reaktionsgeschwindigkeit für den Punkt $x' = 0.5$ sehr leicht und auch ziemlich genau auf graphischem Wege ermitteln, falls man beachtet, daß für $x' = 0.5$

$$(26) \quad k_2 a = 4v$$

ist.

Aus der Integralgleichung (24) folgt noch weiter, daß die Reaktionszeiten t eine lineare Funktion der Logarithmen des Konzentrationsverhältnisses $\frac{x'}{1-x'}$ darstellen. Werden also in einem rechtwinkligen Koordinatensystem die Reaktionszeiten als Abszissen und die zugehörigen Zahlenwerte von $\log \frac{x'}{1-x'}$ als Ordinaten aufgetragen, so bekommt man eine Gerade, die die Abszissenachse unter dem Winkel α in dem Zeitpunkte $t = t_m$ schneidet, in welchem gerade die Hälfte des vorhandenen Reaktionssubstrats umgewandelt wird.

Hieraus ergibt sich

$$\text{tang } \alpha = 0.4343 a k_2$$

und

$$(27) \quad k_2 = \frac{\text{tang } \alpha}{0.4343 a}$$

Man kann also auf diese Weise sowohl die Zugehörigkeit eines konkreten Reaktionsverlaufes zu obigem Reaktionstypus feststellen, wie den Zahlenwert des betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten graphisch ziemlich genau bestimmen.

Es wurden bereits viele chemische Prozesse kinetisch untersucht, deren Verlauf wenigstens angenähert obigem Zeitgesetz zu folgen scheint. Es gehören hierzu die schon in unserer ersten Mitteilung¹⁾ erwähnten Prozesse der spontanen Inversion des Rohrzuckers bei höheren Temperaturen²⁾, der Zersetzung des Natrium-

¹⁾ J. Zawidzki, Bull. de l'Académie des Sciences de Cracovie (A), 1915, S. 275.

²⁾ C. Kullgren, Zeitschr. f. physikal. Chemie, 41, 407 (1902).

hydrosulfits in neutraler wässriger Lösung¹⁾, der Selbstzersetzung des Silberoxyds²⁾ wie auch die zahlreichen biochemischen Prozesse der Gewichts- und Volumenzunahme verschiedener tierischer und pflanzlicher Organismen, deren Zeitgesetze von Brailsford Robertson³⁾ festgestellt wurden.

Die erwähnten Experimentaluntersuchungen sind leider zu fragmentarisch, als daß man aus ihnen entnehmen könnte, ob von den studierten Reaktionsverläufen alle kinetischen Forderungen der Geschwindigkeitsgleichungen (23) und (24) tatsächlich erfüllt werden.

Dritter Fall, $m = 2$. Für $m = 2$ folgt als Geschwindigkeitsgleichung der Ausdruck

$$(28) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^2 x'^2 (1 - x'),$$

dessen Integral lautet

$$(29) \quad k_2 a^2 = \frac{1}{t} \left[\ln \frac{x'}{2(1-x')} - \frac{2-3x'}{2x'} \right],$$

falls für $t = 0$, $x' = 2/3$ gesetzt wird.

Für denselben Umwandlungsbetrag gilt dann die Beziehung

$$(30) \quad t_1 a_1^2 = t_2 a_2^2 = t_3 a_3^2 = \dots \text{Const.},$$

welche besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Quadraten der Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats umgekehrt proportional sind.

Folgende Tabelle 7 nebst Fig. 7 stellen die berechneten Reaktionszeiten und die sich aus ihnen ergebenden Reaktionskurven dar.

Wie man sieht, schneiden sich die abgebildeten Reaktionskurven in dem Punkte $t = 0$, $x' = 2/3$, der ihrem Wendepunkte entspricht. Der mittlere Teil dieser Kurven verläuft von $x' = 0.5$ bis $x' = 0.8$ fast geradlinig. Für $x' = 2/3$ hat man

$$(31) \quad k_2 \cdot a^2 = 6.75 v.$$

¹⁾ Jul. Meyer, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, **34**, 43 (1903); K. Jellinek, Das Hydrosulfit, Stuttgart 1912, 2, 24.

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

³⁾ T. Brailsford Robertson, Archiv f. Entwicklungsmechanik d. Organism., **25**, 581; **26**, 108 (1908).

TABELLE 7.

x'	$\ln \frac{x'}{2(1-x')}$	$M^1)$	$a = 1; t \text{ in Minuten:}$				
			$k_2 = 0.01$	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	-2.890	-11.390	-1139.0	-569.5	-284.7	-142.38	-71.19
0.2	-2.079	-5.579	-557.9	-278.9	-139.5	-69.74	-34.87
0.3	-1.540	-3.373	-337.3	-168.6	-84.32	-42.16	-21.08
0.4	-1.098	-2.098	-209.8	-104.9	-52.45	-26.22	-13.11
0.5	-0.6931	-1.193	-119.3	-59.65	-29.32	-14.66	-7.33
0.6	-0.2876	-0.4542	-45.42	-22.71	-11.35	-5.68	-2.84
0.7	+0.1770	+0.2490	+24.90	+12.45	+6.22	+3.11	+1.55
0.8	+0.6931	+0.9431	+94.31	+47.15	+23.58	+11.79	+5.89
0.9	+1.504	+1.893	+189.30	+94.65	+47.32	+23.66	+11.83

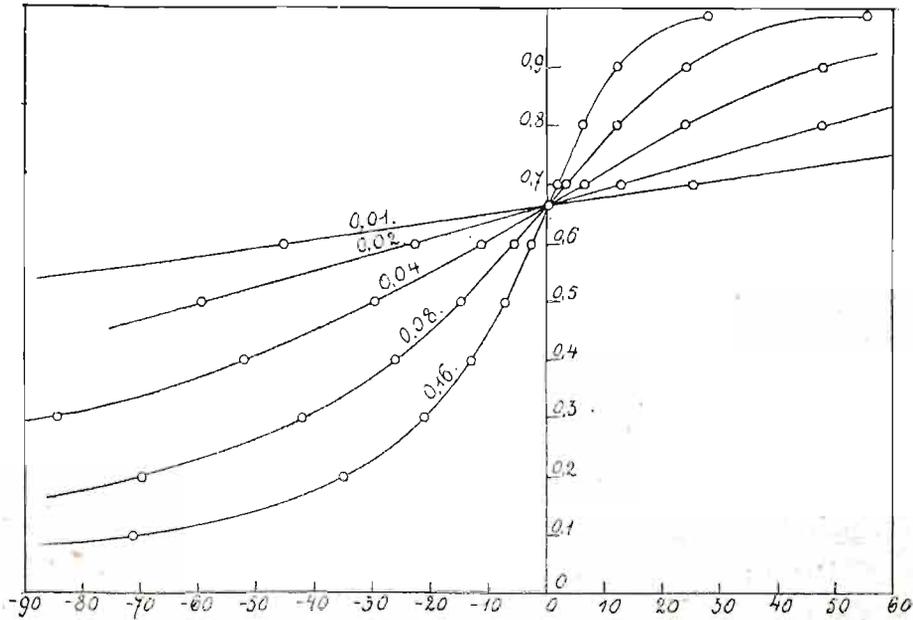


Fig. 7.

$$1) M = \left\{ 2.302 \log \frac{x'}{2(1-x')} + \frac{3}{2} - \frac{1}{x'} \right\}.$$

Bis jetzt sind keine Reaktionsgeschwindigkeiten dieses Typus experimentell festgestellt worden.

b) *Bimolekulare Prozesse.*

Der Reihe nach betrachten wir für denselben Typus der Autokatalyse noch den zeitlichen Verlauf einiger bimolekularer Prozesse. Die Geschwindigkeitsgleichung hat für diesen Fall die allgemeine Gestalt

$$(32) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{m+1} x'^m (1 - x')^2.$$

Differenziert man ihre rechte Seite nochmals nach x' und setzt den erhaltenen Differentialquotienten gleich Null, so ergibt sich für die Ordinate des Wendepunktes x'_m der Ausdruck

$$(33) \quad x'_m = \frac{m}{m+2},$$

aus dem folgt, daß für

$$m = 1/3, 1/2, 1, 2, 3, 4$$

$$x'_m = 1/7, 1/5, 1/3, 1/2, 3/5, 2/3$$

wird. Ist also x'_m kleiner als $1/3$, so muß m kleiner als 1 sein und umgekehrt.

Erster Fall, $m = 1/2$. Für $m = 1/2$ lautet die Geschwindigkeitsgleichung

$$(34) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 \sqrt{a^3} \sqrt{x'} (1 - x')^2$$

und ihr Integral

$$(35) \quad k_2 \sqrt{a^3} = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1 + \sqrt{x'}}{1 - \sqrt{x'}} + \frac{\sqrt{x'}}{1 - x'} \right),$$

falls für $t = 0$ auch $x' = 0$ angenommen wird.

Für denselben Umwandlungsbetrag hat man dann

$$(36) \quad t_1 \sqrt{a_1^3} = t_2 \sqrt{a_2^3} = t_3 \sqrt{a_3^3} = \dots \text{Const.},$$

woraus folgt, daß die Zeiten, in welchen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Quadratwurzeln aus den Kuben der Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats umgekehrt proportional sind.

Die nach Gleichung (35) berechneten Reaktionszeiten finden sich in Tabelle 8 zusammengestellt, und die sich aus ihnen ergebenden Reaktionskurven veranschaulicht Fig. 8.

TABELLE 8.

x'	$\ln \frac{1+\sqrt{x'}}{1-\sqrt{x'}}$	$a = 1; t \text{ in Minuten:}$					
		$k_2=0.01$	0.02	0.04	0.08	0.16	0.32
0.1	0.6548	67.87	33.93	16.97	8.48	4.24	2.12
0.2	0.9627	104.02	52.01	26.00	13.00	6.50	3.25
0.3	1.230	139.72	69.86	34.93	17.46	8.73	4.36
0.4	1.490	179.92	89.96	44.98	22.49	11.25	5.62
0.5	1.762	229.60	114.80	57.40	28.70	14.35	7.17
0.6	2.064	296.70	148.35	74.17	37.09	18.54	9.27
0.7	2.421	400.0	200.0	100.0	50.00	25.00	12.50
0.8	2.888	591.6	295.8	147.9	73.95	36.97	18.49
0.9	3.635	1130.4	565.2	282.6	141.3	70.65	35.32

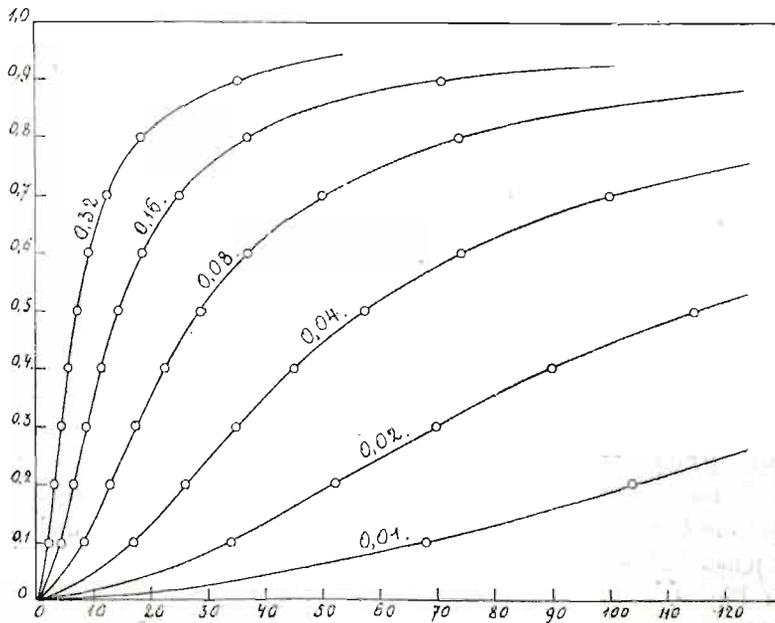
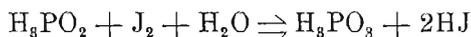


Fig. 8.

Diese Reaktionskurven verlaufen von $x' = 0.1$ bis $x' = 0.3$ fast geradlinig. Für den Mittelpunkt dieses geradlinigen Teiles, also für $x' = 0.2$, gilt dann die Beziehung

$$(37) \quad k_2 \sqrt{a^3} = 3.493 v.$$

Es ist uns nicht gelungen, einen derartigen Reaktionsverlauf in der einschlägigen kinetischen Literatur ausfindig zu machen. Manche Tatsachen sprechen aber dafür, daß die Geschwindigkeit der von Steele¹⁾ untersuchten Reaktion zwischen unterphosphoriger Säure und Jod



obigem Zeitgesetze folgt. Leider aber sind die Messungen von Steele zu fragmentarisch, als daß man dies behaupten könnte.

Zweiter Fall, $m = 1$. Für $m = 1$ ergibt sich die Geschwindigkeitsgleichung

$$(38) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^2 x' (1 - x')^2,$$

deren Integral lautet

$$(39) \quad k_2 a^2 = \frac{1}{t} \left[\ln \frac{2x'}{(1-x')} - \frac{1-3x'}{2(1-x')} \right],$$

falls für $t = 0$, $x' = 1/3$ gesetzt wird.

Für denselben Umwandlungsbetrag des Reaktionssubstrats gilt die Beziehung

$$(40) \quad t_1 a_1^2 = t_2 a_2^2 = t_3 a_3^2 = \dots \text{Const.},$$

die besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Quadraten der Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats umgekehrt proportional sind.

Die nach Gleichung (39) berechneten Zeiten für bestimmte Umwandlungsbeträge des Reaktionssubstrats bringt Tabelle 9, und die aus jenen Zahlendaten konstruierten Reaktionskurven veranschaulicht Fig. 9.

¹⁾ B. D. Steele, Journ. of Chemic. Soc., 91, 1641 (1907).

TABELLE 9.

x'	$\ln \frac{2x'}{1-x'}$	$\alpha = 1; t \text{ in Minuten:}$					
		$k_2=0.01$	0.02	0.04	0.08	0.16	0.32
0.1	-1.5040	- 189.30	- 94.65	- 47.32	- 23.66	- 11.83	- 5.91
0.2	-0.6931	- 94.31	- 47.15	- 23.58	- 11.79	- 5.89	- 2.95
0.3	-0.1540	- 22.54	- 11.27	- 5.68	- 2.84	- 1.42	- 0.71
0.4	+0.2876	+ 45.42	+ 22.71	+ 11.35	+ 5.68	+ 2.84	+ 1.42
0.5	+0.6931	+ 119.31	+ 59.65	+ 29.83	+ 14.91	+ 7.46	+ 3.73
0.6	+1.0980	+ 209.80	+104.90	+ 52.45	+ 26.22	+13.11	+ 6.55
0.7	+1.5400	+ 337.30	+168.65	+ 84.32	+ 42.16	+21.08	+10.54
0.8	+2.0790	+ 557.90	+278.95	+139.47	+ 69.74	+34.87	+17.43
0.9	+2.8900	+1139.0	+569.50	+284.75	+142.37	+71.19	+35.59

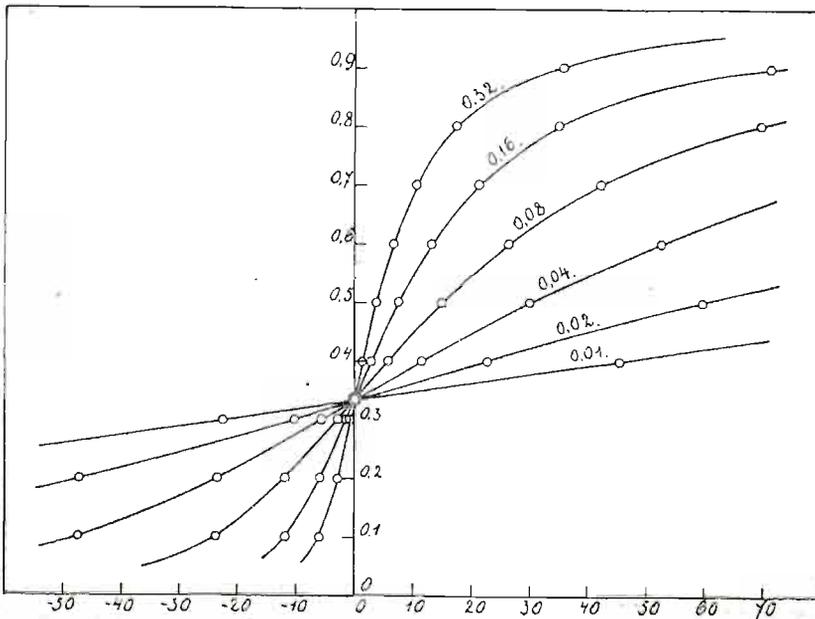
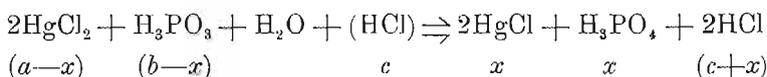


Fig. 9.

Die in dieser Figur abgebildeten Reaktionskurven verlaufen von $x'=0.2$ bis etwa $x'=0.5$ fast geradlinig, man hat also für $x'=1/3$

$$(41) \quad k_2 a^2 = 6.25 v.$$

Ein konkretes Beispiel für diesen Fall der autokatalytischen Beschleunigung liefert der zeitliche Verlauf der Reduktion des Merkurichlorids durch phosphorige Säure, die der stöchiometrischen Gleichung

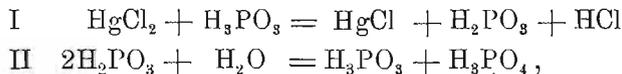


entspricht.

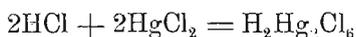
Nach den experimentellen Untersuchungen von Linhart¹⁾ ist diese Reaktion in bezug auf phosphorige Säure wie auch in bezug auf Merkurichlorid von der ersten Ordnung und wird katalytisch von den H-Ionen beschleunigt. Ihr zeitlicher Verlauf müßte dementsprechend durch die Geschwindigkeitsgleichung

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

ausdrückbar sein. Tatsächlich ist er aber viel verwickelter, und zwar aus folgenden Gründen: Erstens findet die Oxydation der phosphorigen Säure zur Phosphorsäure stufenweise, durch das Stadium der Unterphosphorsäure statt:



zweitens geht der Chlorwasserstoff mit dem Merkurichlorid teilweise die komplexe Verbindung



ein.

Diese beiden Umstände bewirken, daß die Geschwindigkeitsgleichung (A) die Gestalt

$$(B) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 x \left(a - \frac{x}{2} \right) \left(b - \frac{x}{2} \right),$$

und für den Fall eines Überschusses von $\text{HCl} = c$ diejenige von

$$(C) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 (c + x) \left(a - \frac{x}{2} \right) \left(b - \frac{x}{2} \right)$$

¹⁾ G. A. Linhart, Zeitsch. f. anorgan. Chemie, 82, 1 (1913).

annimmt, deren Integral lautet:

$$\frac{k_2}{4} = \frac{2 \cdot 302}{(2a-2b)(2a+c)(2b+c)t} \log \left(\frac{2a-x}{2a} \right)^{2b+c} \left(\frac{2b}{2b-x} \right)^{2a+c} \left(\frac{c+x}{c} \right)^{2(a-b)}$$

Linhart findet, daß die Gleichung in dieser Form die Ergebnisse seiner Messungen ziemlich gut wiedergibt.

Dritter Fall, $m = 2$. Für $m = 2$ folgt die Geschwindigkeitsgleichung

$$(42) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^3 x'^2 (1-x')^2,$$

deren Integral lautet

$$(43) \quad k_2 a^3 = \frac{1}{t} \left[2 \ln \frac{x'}{1-x'} - \frac{(1-2x')}{x'(1-x')} \right],$$

falls für $t = 0$ $x' = 1/2$ gesetzt wird.

Für denselben Umwandlungsbetrag des Reaktionssubstrats gilt dann die Beziehung

$$(44) \quad t_1 a_1^3 = t_2 a_2^3 = t_3 a_3^3 = \dots \text{Const.},$$

die besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Kuben der Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats umgekehrt proportional sind.

In der Tabelle 10 findet man die für 6 Reaktionsverläufe nach Gleichung (43) berechneten Zeiten schematisch zusammengestellt, und die betreffenden Reaktionskurven veranschaulicht Fig. 10.

Für den Punkt $x' = 1/2$ dieser Reaktionskurven gilt die Beziehung

$$(45) \quad k_2 a^3 = 16 v,$$

die man zur graphischen Ermittlung des Geschwindigkeitskoeffizienten benutzen kann.

Die eben diskutierten Geschwindigkeitsgleichungen der Autokatalyse des ersten Typus von der allgemeinen Form

$$(18) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{m+n-1} x'^m (1-x')^n,$$

TABELLE 10.

x'	$M^1)$	$a = 1; t \text{ in Minuten:}$					
		$k_s=0.02$	0.04	0.08	0.16	0.32	0.64
0.1	-2.1970	-664.15	-332.07	-166.03	-83.02	-41.51	-20.75
0.2	-1.3870	-326.2	-163.10	-81.55	-40.77	-20.38	-10.19
0.3	-0.8472	-179.95	-89.97	-44.98	-22.49	-11.24	-5.62
0.4	-0.4054	-82.20	-41.10	-20.55	-10.27	-5.13	-2.57
0.5	0	0	0	0	0	0	0
0.6	+0.4054	+82.20	+41.10	+20.55	+10.27	+5.13	+2.57
0.7	+0.8472	+179.95	+89.97	+44.98	+22.49	+11.24	+5.62
0.8	+1.3870	+326.20	+163.10	+81.55	+40.77	+20.38	+10.19
0.9	+2.1970	+664.15	+332.07	+166.03	+83.02	+41.51	+20.75

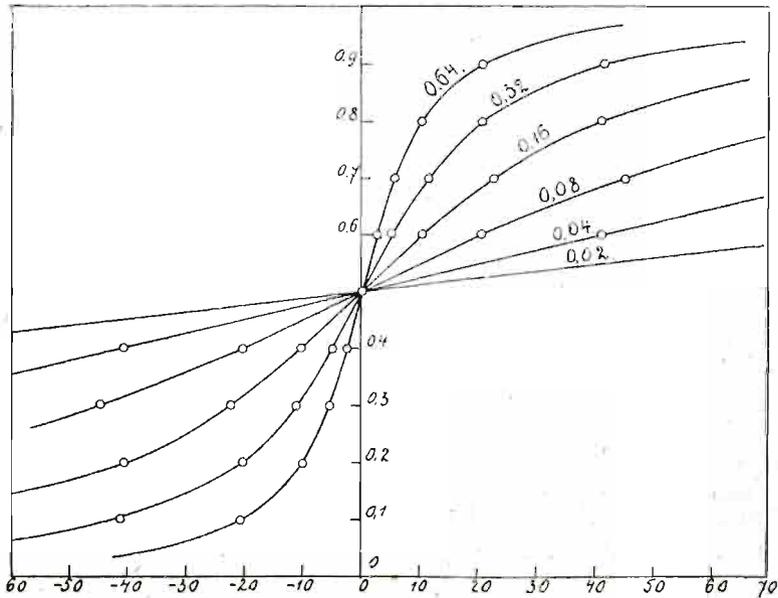


Fig. 10.

$$1) M = \left\{ 2.302 \log \frac{x'}{1-x'} - \frac{(1-2x')}{x'(1-x')} \right\}$$

insbesondere diejenigen, in denen dem Exponenten m ein ganzer Zahlenwert zukommt, stellen „ideale“ Zeitgesetze dar, die von wirklich stattfindenden chemischen Prozessen nur näherungsweise befolgt werden. Diese Geschwindigkeitsgleichungen verlangen nämlich eine unendlich lange „Inkubationszeit“, was damit gleichlautend ist, daß die betreffenden Vorgänge gar nicht stattfinden können.

Damit sie einmal mit einer noch so kleinen, aber dennoch wahrnehmbaren Geschwindigkeit beginnen können, müssen den umwandlungsfähigen Stoffen Spuren ihrer Umwandlungsprodukte beigemengt sein. Nun hat Ostwald seinerzeit betont, daß es einen unendlich großen Arbeitsaufwand kosten würde, wenn man irgend einen Stoff in wirklich „ideal“ reinem Zustande darstellen wollte. Demnach enthalten auch die reinsten chemischen Präparate stets Spuren von verschiedenen Beimengungen, also auch Spuren ihrer Umwandlungsprodukte, die um so reichlicher vorkommen, je höher die Darstellungstemperatur dieser Präparate war.

Dadurch sind die notwendigen Bedingungen gegeben, daß die geschilderten autokatalytischen Reaktionen auch wirklich stattfinden können. In der Tat kommen sie öfters unter den natürlichen wie auch künstlichen Prozessen vor, aber ihr zeitlicher Verlauf gehorcht nicht der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung (18), sondern einer modifizierten

$$(46) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 (x + \beta)^m (a - x)^n,$$

in der die Konzentration $\beta = a\beta'$ des autokatalytisch wirksamen Umwandlungsproduktes vorkommt. Erst wenn dieses β' verschwindend klein gegen Eins ist, darf es einigermassen vernachlässigt werden, und erst dann geht Gleichung (46) in die ideale Geschwindigkeitsgleichung (18) über, die den experimentell festgestellten zeitlichen Verlauf der realen Vorgänge näherungsweise wiedergibt.

Um ein anschauliches Bild davon zu geben, auf welche Weise der Verlauf und Habitus der Reaktionskurven durch die wachsenden Zusätze des autokatalytisch wirksamen Reaktionsproduktes beeinflusst wird, haben wir für den einfachsten Fall dieses positiven Typus der Autokatalyse eine Reihe von Reaktionskurven für verschiedene Zahlenwerte von β berechnet.

Als Geschwindigkeitsgleichung wurde die folgende

$$(47) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a (x' + \beta') (1 - x')$$

gewählt, deren Integral die Gestalt

$$(48) \quad k_2 a = \frac{1}{t(1+\beta')} \ln \frac{x' + \beta'}{\beta'(1-x')}$$

hat, falls für $t = 0$ $x' = 0$ gesetzt wird.

Für die Ordinate des Wendepunktes der betreffenden Reaktionskurven folgt nun der Ausdruck $x'_m = \frac{1-\beta'}{2}$, aus dem sich ergibt, daß die Lage des Wendepunktes mit wachsendem β' von $x'_m = 0.5$ nach dem Koordinatenanfangspunkt folgendermaßen verschoben wird:

$$\begin{array}{cccccccc} \beta' = & 0.001 & 0.01 & 0.1 & 0.2 & 0.4 & 0.8 & 1.0 \\ x'_m = & 0.4995 & 0.495 & 0.45 & 0.4 & 0.3 & 0.1 & 0.0. \end{array}$$

Für die Anfangskonzentration $a = 1$ des Reaktionssubstrats und für den konstanten Geschwindigkeitskoeffizienten $k_2 = 0.04$ erhält man für obige Werte von β' die in folgender Tabelle 11 schematisch zusammengestellten Reaktionszeiten.

TABELLE 11.

x'	$a = 1; k_2 = 0.04; t$ in Minuten:						
	$\beta' = 0.001$	0.01	0.1	0.2	0.4	0.8	1.0
0.1	117.9	61.97	18.14	10.64	5.87	3.10	2.51
0.2	138.0	80.85	30.03	19.09	11.23	6.20	5.07
0.3	151.5	93.83	39.61	26.52	16.36	9.38	7.74
0.4	162.4	104.6	48.18	33.53	21.50	12.73	10.59
0.5	172.6	114.5	56.48	40.54	26.85	16.36	13.73
0.6	182.7	124.5	65.03	47.96	32.72	20.49	17.33
0.7	193.6	135.2	74.61	56.41	39.57	25.45	21.68
0.8	207.1	148.6	86.50	67.07	48.37	31.98	27.46
0.9	227.4	168.6	104.7	83.47	62.16	42.44	36.81

Die aus obigen Zahlendaten konstruierten Reaktionskurven veranschaulicht Fig. 11.

In unserer ersten Mitteilung haben wir eine ganze Reihe von chemischen Vorgängen erwähnt, deren zeitlicher Verlauf durch die Geschwindigkeitsgleichung (46) ausgedrückt wird. Es waren dies die spontane Zersetzung der Schwefelstickstoffsäuren ¹⁾, die gekoppelte Reaktion zwischen Bromsäure, arseniger Säure und Bromwasserstoffsäure ²⁾, die Zersetzung der wässrigen Lösungen des Wasserstoffsper-

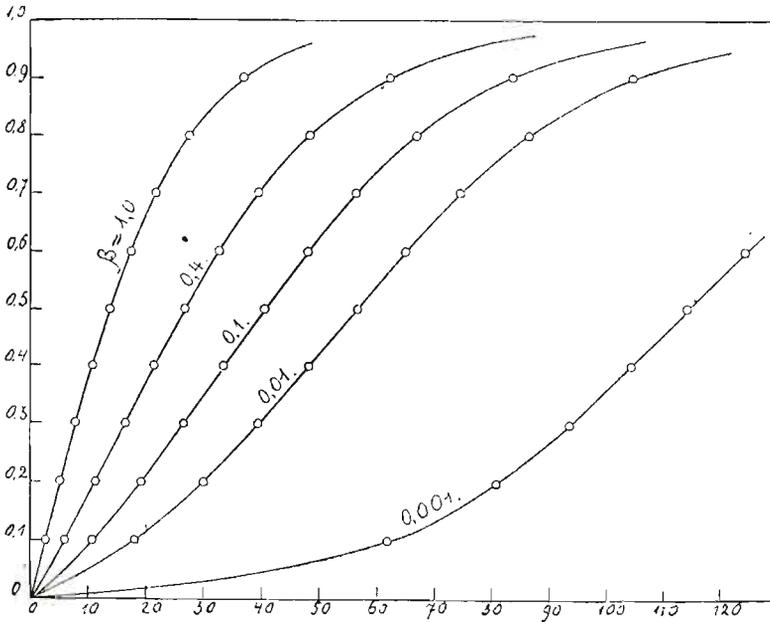


Fig. 11.

oxyds ³⁾, die Selbstzersetzung des gasförmigen Antimonwasserstoffs ⁴⁾, Arsenwasserstoffs ⁵⁾ und Selenwasserstoffs ⁶⁾, die Umwandlung des rhombischen Schwefels in monoklinen ⁷⁾, der Trocknungsprozeß des

¹⁾ M. Wagner, Zeitschr. f. physikal. Chemie, **19**, 668 (1896).

²⁾ N. Schilow, Zeitschr. f. physikal. Chemie, **42**, 663 (1903).

³⁾ G. Lemoine, Journ. de Chim.-phys., **12**, 1 (1914).

⁴⁾ A. Stock und O. Guttmann, Ber. d. deutsch. chem. Gesell., **37**, 901 (1904); M. Bodenstein, Zeitschr. f. physikal. Chemie, **49**, 41 (1904).

⁵⁾ E. Cohen, Zeitschr. f. physikal. Chemie, **20**, 304 (1896).

⁶⁾ M. Bodenstein, Zeitschr. f. physikal. Chemie, **29**, 428 (1899).

⁷⁾ L. Reicher, Zeitschr. f. Krystallographie, **8**, 593 (1883); N. Schilow, O sopražajennyh reakcijach okislenja. Moskwa 1905, S. 223.

Leinöls¹⁾ und die bereits früher erwähnten biochemischen Entwicklungsprozesse tierischer und pflanzlicher Organismen.

Den speziellen Fall, daß $\beta = 1$ ist, konstatierte Aberson²⁾ für den zeitlichen Verlauf der alkoholischen Gärung der Glukose durch lebende Hefezellen, Brown und Glending³⁾ für die Hydrolyse der Stärke durch Speicheldiastase und Henri⁴⁾ für den Verlauf

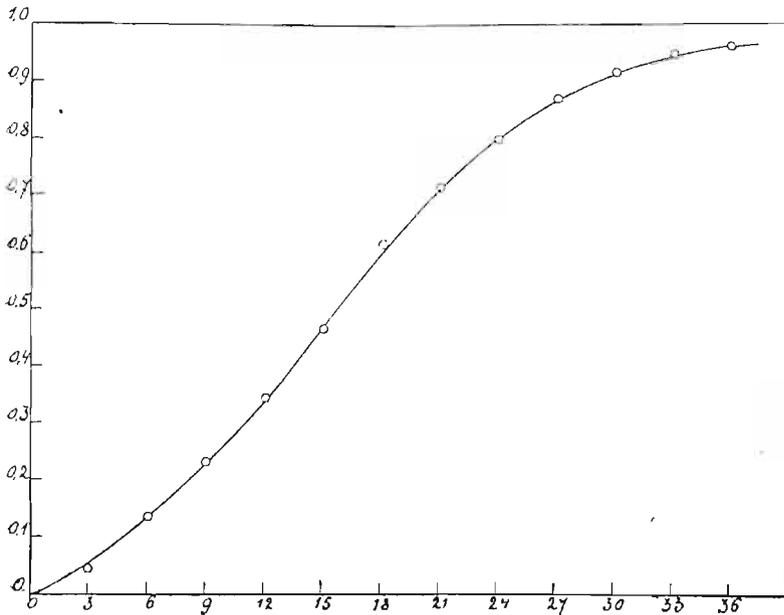


Fig. 12.

der Inversion des Rohrzuckers durch Hefeextrakte wie auch für die Wirkungsweise der Maltase⁵⁾.

Diesen bekannten Fällen ließen sich noch einige weitere anreihen, die wir später in der älteren kinetischen Literatur entdeckt haben.

¹⁾ Al. Genthe, Zeitschr. f. angew. Chemie, 1906, 2087.

²⁾ I. H. Aberson, Rec. Trav. chim. Pays Bas, 22, 78 (1904).

³⁾ H. T. Brown u. T. A. Glending, Journ. of Chemical Society, 81, 388 (1902).

⁴⁾ V. Henri, Zeitschr. f. physikal. Chemie, 39, 194 (1901).

⁵⁾ V. Henri et Ch. Philoche, Soc. Biol., 57, 171 (1904).

So haben Shenstone und Cundall¹⁾ beim Verfolgen des Entwässerungsprozesses von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in einem trockenen Luftstrom bei 70° Entwässerungskurven erhalten, die einen ausgeprägt autokatalytischen Habitus zeigten, wie aus der nebenstehenden Fig. 12 zu ersehen ist.

Die von uns ausgeführte Berechnung der Beobachtungsdaten einer der Versuchsreihen der Verfasser, deren Ergebnisse in Tabelle 12 zusammengestellt sind, zeigte auch tatsächlich, daß der zeitliche Verlauf dieses Entwässerungsprozesses durch die Geschwindigkeitsgleichung

$$(49) \quad \frac{dx'}{dt} = 0.145 (x' + 0.1) (1 - x')$$

ziemlich genau wiedergegeben wird.

TABELLE 12.

t in Stunden	% H_2O	x'	x' graph. korr.	$ak_2 \cdot 10^3$
3	0.94	0.0450	0.0500	139
6	2.86	0.1369	0.1340	151
9	4.87	0.2330	0.2330	148
12	7.25	0.3469	0.3469	146
15	9.73	0.4656	0.4700	144
18	12.87	0.6159	0.6000	144
21	14.94	0.7150	0.7150	145
24	16.72	0.8000	0.8000	144
27	18.20	0.8710	0.8710	145
30	19.14	0.9158	0.9200	147
33	19.87	0.9510	0.9510	148
36	20.14	0.9636	0.9636	143
∞	20.90	1.0	1.0	145

Einen ähnlichen autokatalytischen Verlauf scheint auch die Synthese des Phenyltolylketons und des Phenyltolylmethans nach der

¹⁾ W. A. Shenstone and J. T. Cundall, Journ. of Chemical Society, 53, 544 (1888).

Friedel-Craft'schen Methode aufzuweisen, wie aus den diesbezüglichen Messungen von Steele¹⁾ zu folgern wäre. Wir haben die Zahlendaten der 21. Versuchsreihe des Verfassers, die sich auf die Synthese des Phenyltolylmethans aus Benzylchlorid und Toluol in Gegenwart von FeCl₃ bezog, nach der Geschwindigkeitsgleichung

$$(50) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a (x' + 0.12) (1 - x')$$

berechnet und für $k_2 a$ ziemlich konstante Werte bekommen, wie aus deren Zusammenstellung in Tabelle 13 zu ersehen ist.

TABELLE 13.

(Experiment Nr. 21).

FeCl₃ = 0.018 g; FeCl₃ : C₆H₅CH₂Cl = 0.032; a = 14.5

t in Minut.	x	x'	k ₂ a · 10 ³	t in Minut.	x	x'	k ₂ a · 10 ³
3.5	4.4	0.3035	414	8.0	12.4	0.8551	449
4.0	5.5	0.3793	425	9.0	13.1	0.9035	445
5.0	7.6	0.5241	433	10.0	13.45	0.9274	428
6.0	9.7	0.6689	445	11.0	13.75	0.9482	418
7.0	11.3	0.7793	449	∞	14.5	1.0	434

2. Autokatalytische Reaktionen des zweiten Typus.

a) Monomolekulare Prozesse.

Die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung der negativen Autokatalyse durch das Reaktionsprodukt lautet

$$(51) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{n-m-1} \frac{(1-x')^n}{x'^m}$$

und nimmt für den Fall monomolekularer Prozesse die Gestalt

$$(52) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^m} \cdot \frac{(1-x')}{x'^m}$$

an.

¹⁾ B. D. Steele, Journ. of Chemical Society, 83, 1470 (1903).

Die Reaktionskurven derartiger Prozesse weisen keine Wendepunkte auf und ähneln in ihrem äußeren Habitus denjenigen der impulsiven Reaktionen.

Das Zustandekommen der autokatalytischen Reaktionen dieses Typus könnte prinzipiell aus dem Grunde bezweifelt werden, weil beim Beginn dieser Prozesse, wo das Reaktionsprodukt noch gar nicht vorhanden, also $x' = 0$ ist, ihre Anfangsgeschwindigkeit unendlich groß sein müßte. Schon Bodenstein¹⁾ hat aber darauf hingewiesen, daß dieses Bedenken nicht schwer wiegt, da jene unendlich große Geschwindigkeit sich nur auf eine unendlich kurze Zeit beschränken würde.

Erster Fall, $m = 1/2$. Für $m = 1/2$ lautet die Geschwindigkeitsgleichung

$$(53) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{\sqrt{a}} \cdot \frac{(1-x')}{\sqrt{x'}}$$

und ihr Integral hat die Form

$$(54) \quad \frac{k_2}{\sqrt{a}} = \frac{1}{t} \left\{ \ln \frac{1 + \sqrt{x'}}{1 - \sqrt{x'}} - 2\sqrt{x'} \right\},$$

falls für $t = 0$ auch $x' = 0$ gesetzt wird.

Für denselben Umwandlungsbetrag des Reaktionssubstrats gilt dann die Beziehung

$$(55) \quad \frac{t_1}{\sqrt{a_1}} = \frac{t_2}{\sqrt{a_2}} = \frac{t_3}{\sqrt{a_3}} = \dots \text{Const.},$$

welche besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Quadratwurzeln aus den Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats direkt proportional sind.

Folgende Tabelle 14 gibt die nach Gleichung (54) für bestimmte Werte von k_2 berechneten Reaktionszeiten m_1 , und Fig. 13 veranschaulicht den Verlauf der betreffenden Reaktionskurven.

¹⁾ M. Bodenstein und C. G. Fink, Zeitschr. f. physikal. Chemie, 60, 12 (1907).

TABELLE 14.

x'	$\log \frac{1+\sqrt{x'}}{1-\sqrt{x'}}$	$a = 1; t$ in Minuten:					
		$k_2 = 0.005$	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	0.2844	4.48	2.24	1.12	0.56	0.28	0.14
0.2	0.4181	13.66	6.83	3.41	1.71	0.85	0.43
0.3	0.5342	26.96	13.48	6.74	3.37	1.68	0.84
0.4	0.6474	45.84	22.92	11.46	5.37	2.86	1.43
0.5	0.7654	69.56	34.78	17.39	8.69	4.35	2.17
0.6	0.8964	102.92	51.46	25.73	12.86	6.43	3.22
0.7	1.0514	149.56	74.78	37.39	18.69	9.35	4.67
0.8	1.2542	219.80	109.90	54.95	27.47	13.74	6.87
0.9	1.5787	347.56	173.78	86.89	43.44	21.72	10.86

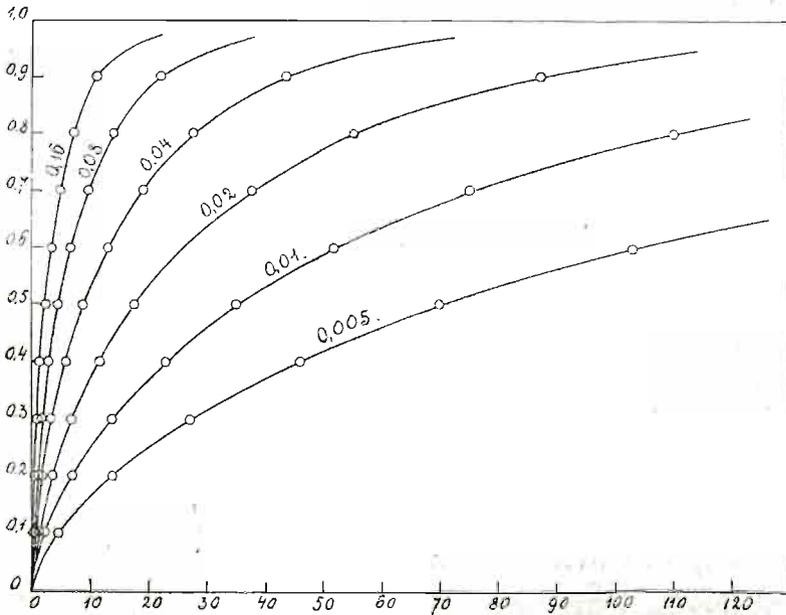
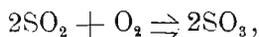


Fig. 13.

Bis jetzt wurde ein einziger Fall eines derartigen Reaktionsverlaufes kinetisch untersucht. Es ist dies die von Bodenstein und

Fink¹⁾ studierte Geschwindigkeit der Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff an blankem Platin. Entsprechend der stöchiometrischen Gleichung



die den Chemismus dieses Prozesses ausdrückt, sollte erwartet werden, daß man mit einem trimolekularen Vorgange zu tun haben wird. Nun verläuft aber dieser Oxydationsprozeß mit einer merklichen Geschwindigkeit nur in den Oberflächenschichten des Platins und durch diesen Umstand wird sein molekular-kinetischer Mechanismus völlig verändert. Die Verfasser haben festgestellt, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Schwefeltrioxyds nur durch die Konzentration des vorhandenen SO_2 , wie auch durch diejenige des entstehenden SO_3 folgendermaßen bestimmt wird

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \cdot \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{SO}_3]^{1/2}},$$

welcher Ausdruck mit unserer Geschwindigkeitsgleichung (53) vollkommen identisch ist.

Da die Verfasser den Einfluß der Anfangskonzentration des SO_2 auf die Geschwindigkeit dieses Kontaktprozesses eingehend studiert haben, so rechneten wir einen Teil ihrer diesbezüglichen Messungen (Tabelle 7 der Originalmitteilung) nochmals nach der Geschwindigkeitsgleichung (53) um und stellen das Ergebnis dieser Rechnungen in Tabelle 15 schematisch zusammen.

Die betreffenden Messungen wurden bei 248° mit äquivalenten Mengen von SO_2 und O_2 (im Verhältnis $2\text{SO}_2 : \text{O}_2$) ausgeführt. Tabelle 15 gibt unter p den Anfangsdruck von SO_2 in Millimetern Quecksilber an, unter a die Anfangskonzentration des SO_2 in Molen pro Liter, unter t die Reaktionsdauer in Minuten, unter x' die relativen Umwandlungsbeträge des SO_2 und unter $\frac{\sqrt{k_2}}{\sqrt{a}}$ die hieraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten. Wie man sieht, sind dieselben genügend konstant, und die aus ihren Mittelwerten berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten k_2 sind, in Übereinstimmung mit den Erfordernissen der Theorie, von der Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats ganz unabhängig.

¹⁾ M. Bodenstein und C. G. Fink, Zeitschr. f. physikal. Chemie, 60, 1 (1907).

TABELLE 15.

t in Min.	$p = 740.8 \text{ mm}$ $a = 0.0228$		$p = 535.4$ $a = 0.0165$		$p = 241.2$ $a = 0.00742$		$p = 194.0$ $a = 0.00597$	
	x'	$\frac{k_2}{\sqrt{a}} \cdot 10^4$	x'	$\frac{k_2}{\sqrt{a}} \cdot 10^4$	x'	$\frac{k_2}{\sqrt{a}} \cdot 10^4$	x'	$\frac{k_2}{\sqrt{a}} \cdot 10^4$
5	0.174	108	0.193	128	0.251	198	0.270	225
10	0.262	107	0.294	130	0.374	199	0.399	225
15	0.326	104	0.375	133	0.469	204	0.494	227
20	0.381	103	0.439	134	0.533	199	0.567	227
30	0.472	104	0.535	133	0.633	194	0.663	217
40	0.537	101	0.607	132	0.711	194	0.733	211
50	0.603	106	0.663	130	0.761	188	0.784	206
60	0.651	104	0.714	131	0.801	184		220.0
70	0.689	102	0.752	130	0.837	183		
80	0.728	103	0.782	128	0.875	191		
90	0.759	104	0.808	126	0.901	194		
100	0.789	105		130.5		193.5		
120	0.836	106						
150	0.889	109						
		104.7						
	$k_2 \cdot 10^5 =$	159		168		167		170

Ohne auf die phänomenologische Deutung dieses eigentümlichen Reaktionsmechanismus einzugehen, wollen wir nur kurz hinzufügen, daß nach den Ausführungen der Verfasser in ihrer zweiten Mitteilung¹⁾ die Bildungsgeschwindigkeit des Schwefeltrioxyds aus Dioxyd und Sauerstoff auch in Gegenwart von Vanadinsäure²⁾ und Arsensäure³⁾ — als Kontaktsubstanzen — durch dasselbe Zeitgesetz geregelt wird.

Weiter scheint es uns ziemlich wahrscheinlich zu sein, daß auch der Zersetzungsprozeß des Kohlenstoffoxyds in Kohlenstoff und Kohlenstoffdioxyd, in Gegenwart von metallischem Kobalt und

¹⁾ M. Bodenstein und C. G. Fink, Zeitschr. f. physikal. Chemie, 60, 46 (1907).

²⁾ W. Küster, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 42, 453 (1904).

³⁾ E. Berl, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 44, 267 (1905).

Nickel als Kontaksubstanz¹⁾, gemäß derselben Geschwindigkeitsgleichung (53) stattfindet.

Zweiter Fall, $m = 1$. Für $m = 1$ lautet die Geschwindigkeitsgleichung

$$(56) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a} \cdot \frac{1-x'}{x'}$$

und ihr Integral

$$(57) \quad \frac{k_2}{a} = \frac{1}{t} \left\{ \ln \frac{1}{1-x'} - x' \right\},$$

falls für $t = 0$ auch $x' = 0$ wird.

Für denselben relativen Umwandlungsbetrag gilt

$$(58) \quad \frac{t_1}{a_1} = \frac{t_2}{a_2} = \frac{t_3}{a_3} = \dots \text{Const.},$$

d. h. die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, sind den Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats direkt proportional.

In Tabelle 16 sind die nach Gleichung (57) berechneten Um-

TABELLE 16.

x'	$M^2)$	$a = 1; t \text{ in Minuten:}$					
		$k_2 = 0.00125$	0.0025	0.005	0.01	0.02	0.04
0.1	0.0054	4.32	2.16	1.08	0.54	0.27	0.13
0.2	0.0230	18.40	9.20	4.60	2.30	1.15	0.57
0.3	0.0566	45.28	22.64	11.32	5.66	2.83	1.41
0.4	0.1105	88.38	44.19	22.10	11.05	5.52	2.76
0.5	0.1929	154.27	77.14	38.57	19.28	9.64	4.82
0.6	0.3160	252.80	126.40	63.20	31.60	15.80	7.90
0.7	0.5030	402.24	201.12	100.56	50.28	25.14	12.57
0.8	0.8090	647.0	323.5	161.76	80.88	40.44	20.22
0.9	0.4020	1121.3	560.6	280.3	140.16	70.08	35.04

¹⁾ Man vergleiche hierzu die Untersuchungen von R. Schenck und F. Zimmermann [Ber. d. deutsch. chem. Gesell., **36**, 1231 (1903)] und von A. Smits und L. K. Wolf [Zeitschr. für physikal. Chemie, **45**, 199 (1903)].

²⁾ $M = \left\{ 2.302 \log \frac{1}{1-x'} - x' \right\}$.

wandlungszeiten für 6 verschiedene Reaktionskurven zusammengestellt, und die betreffenden Reaktionskurven in Fig. 14 graphisch dargestellt.

Dieser Typus der autokatalytischen Verzögerung wurde bei vielen chemischen Prozessen beobachtet, von denen wir vor allem die

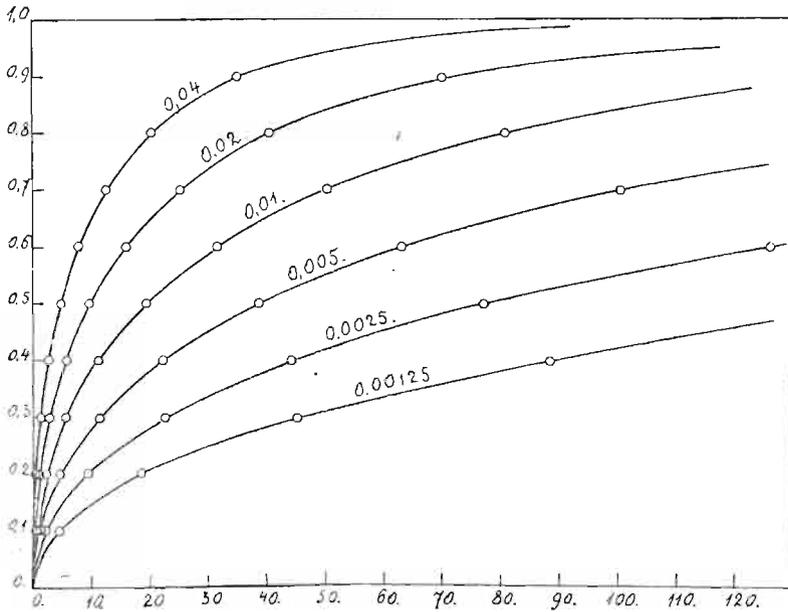


Fig. 14.

von Wolf Müller¹⁾ studierte Abspaltung des Bromwasserstoffs von der Brombernsteinsäure und die Verseifung des Athylacetats durch Ammoniak²⁾ nennen wollen. Weiter gehören hierzu die zahlreichen Vorgänge der Peptonisation von Proteinstoffen, deren zeitlicher Verlauf der sog. Schütz'schen Regel³⁾ folgt, auf die wir später zurückkommen werden.

Das durch die Gleichung (56) ausgedrückte Zeitgesetz haben

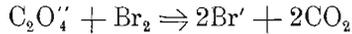
¹⁾ Wolf Müller, Zeitschr. f. physikal. Chemie, 41, 483 (1902).

²⁾ Sv. Arrhenius, Zeitschr. f. physikal. Chemie, 1, 124 (1887) und Medd. fr. Vetenskapsakad. Nobelinstitut, 1, Nr. 9 (1908).

³⁾ Man vergleiche hierzu: Sv. Arrhenius, Immunochemie, Leipzig 1907, S. 41 und folg.; Sv. Arrhenius, Med. fr. Vetenskapsakad. Nobelinstitut, 1, Nr. 9 (1908).

ferner Goldschmidt und Burkle¹⁾ für Bildungsgeschwindigkeit von Amidoazofarbstoffen aus tertiären Aminen und Diazobenzolsulfosäure für den besonderen Fall konstatiert, in dem die Versuchslösung von der festen Diazobenzolsulfosäure gesättigt war.

Schließlich möge noch eine Experimentaluntersuchung von Richards und Stull²⁾ über den zeitlichen Verlauf der Reaktion zwischen Brom und Oxalsäure



erwähnt werden, in der die Verfasser auf Grund umständlicher Berechnungen und Betrachtungen zu dem Schlusse kamen, daß in Gegenwart eines genügenden Überschusses von Oxalsäure die Geschwindigkeit dieses Vorganges der Konzentration des Broms direkt und derjenigen des sich bildenden Bromwasserstoffs umgekehrt proportional ist.

Zu demselben Schlusse führt unmittelbar eine Berechnung der Ergebnisse der vierten Versuchsreihe der Originalmitteilung der Verfasser nach Gleichung (56), wie aus den Zahlendaten der letzten Kolonne der Tabelle 17 zu ersehen ist.

Dritter Fall, $m = 2$. Für $m = 2$ lautet schließlich die betreffende Geschwindigkeitsgleichung

$$(59) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^2} \cdot \frac{(1-x')}{x'^2}$$

und ihr Integral

$$(60) \quad \frac{k_2}{a^2} = \frac{1}{t} \left\{ \ln \frac{1}{1-x'} - x' \left(1 + \frac{x'}{2} \right) \right\},$$

falls für $t = 0$ auch $x' = 0$ gesetzt wird.

Für denselben Umwandlungsbetrag des Reaktionssubstrats hat man

$$(61) \quad \frac{t_1}{a_1^2} = \frac{t_2}{a_2^2} = \frac{t_n}{a_n^2} = \text{Const.},$$

welche Beziehung besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Quadraten

¹⁾ H. Goldschmidt und E. Burkle, Ber. der deutsch. chem. Gesell., 32, 355 (1899).

²⁾ T. W. Richards und W. N. Stull, Zeitschr. f. physikal. Chemie, 41, 544 (1902).

TABELLE 17.

 $b = 0.3443$ Mole $(\text{COOH})_2$; $a = 0.0178$ Mole Br_2 $t = 23^\circ$.

t in Min.	x (Brom)	x'	$\ln\left(\frac{1}{1-x'}\right) - x'$	$k_2 \cdot 10^5$	$\frac{k_2' \cdot 10^5}{t' = t + 10}$
10	0.0399	0.2902	0.0528	(528)	264
20	0.0511	0.3716	0.0928	(464)	310
30	0.0581	0.4226	0.1266	422	316
45	0.0657	0.4778	0.1717	381	312
90	0.0841	0.6116	0.3340	371	334
120	0.0900	0.6545	0.4085	340	314
180	0.1004	0.7302	0.5798	322	305
240	0.1072	0.7796	0.7324	305	293
300	0.1137	0.8268	0.9272	309	298
360	0.1183	0.8604	1.1086	308	300
1290	0.1362	0.9904	3.6536	283	281
∞	0.1375	1.0	—	(338)	303

der Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats proportional sind.

Folgende Tabelle 18 gibt die nach Gleichung (60) für bestimmte k_2 -Werte berechneten Reaktionszeiten an, und Fig. 15 stellt die betreffenden Reaktionskurven dar.

TABELLE 18.

x'	$\ln \frac{1}{1-x'}$	$a = 1$; t in Minuten:					
		$k_2 = 0.0005$	0.001	0.002	0.004	0.008	0.016
0.1	0.1052	0.40	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01
0.2	0.2231	6.20	3.10	1.55	0.77	0.39	0.19
0.3	0.3567	23.60	11.80	5.90	2.95	1.47	0.74
0.4	0.5106	61.20	30.60	15.30	7.65	3.82	1.91
0.5	0.6931	136.2	68.10	34.05	17.02	8.51	4.26
0.6	0.9162	272.4	136.2	68.10	34.05	17.02	8.51
0.7	1.2040	518.0	259.0	129.5	64.75	32.37	16.19
0.8	1.6100	980.0	490.0	245.0	122.5	61.25	30.62
0.9	2.3020	1994.0	997.0	498.5	249.2	124.62	62.31

Es ist uns nicht gelungen, ein konkretes Beispiel für obige Geschwindigkeitsgleichung zu ermitteln.

Die in den Figuren 13, 14 und 15 abgebildeten Reaktionskurven ähneln im allgemeinen denjenigen impulsiver Reaktionen (siehe

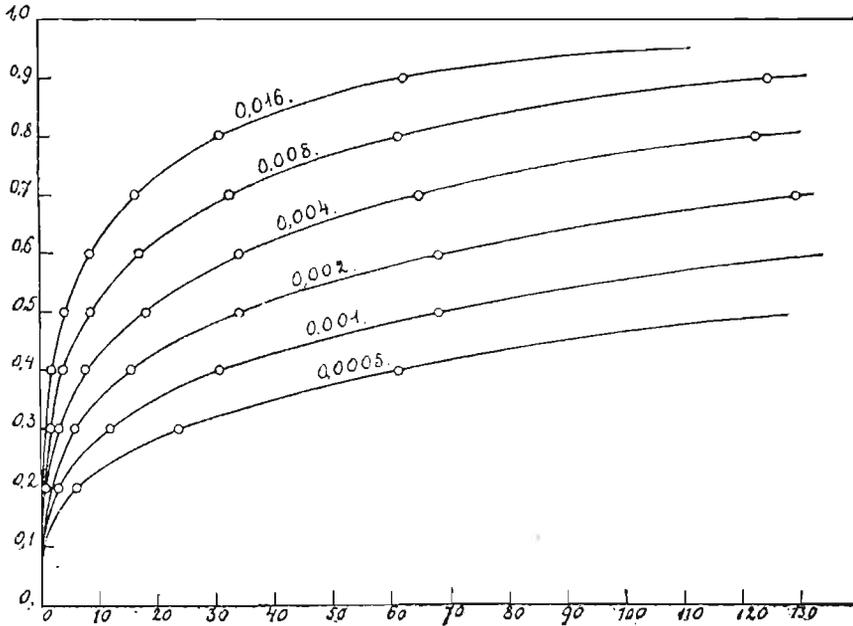


Fig. 15.

Fig. 1, 2 und 3), unterscheiden sich aber von ihnen wesentlich dadurch, daß sie in ihrem Anfangspunkte die Ordinatenachse tangential berühren. Leider ist dieses Merkmal kein so auffallendes und prägnantes, als daß man nach demselben die betreffenden Reaktionskurven von denjenigen rein impulsiver Vorgänge auf den ersten Blick unterscheiden könnte. Als einziges sicheres diagnostisches Mittel bleibt für sie die eigenartige Abhängigkeit der Reaktionszeiten für denselben Umwandlungsbetrag von den jeweiligen Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats.

Nun wurde aber gerade von diesem wichtigen diagnostischen Hilfsmittel in der chemischen Kinetik nur selten Gebrauch gemacht.

Dagegen ist es fast zur Regel geworden, daß man beim Studium des zeitlichen Verlaufes chemischer Vorgänge vor allem die Geschwindigkeitsgleichung der Reaktionen erster Ordnung (3) auf ihre Gültigkeit prüft. Dieser Umstand veranlaßte uns dazu, die in den Tabellen 14, 16 und 18 enthaltenen Zahlendaten der Reaktionskurven für $k_2 = 0.01$ nochmals nach der Geschwindigkeitsgleichung (3) umzurechnen und das Ergebnis dieser Berechnung in der folgenden Tabelle 19 schematisch zusammenzustellen.

TABELLE 19.

x'	$\ln \frac{1}{1-x'}$	$m = 1/2$		$m = 1$		$m = 2$	
		t	$k_1 \cdot 10^4$	t	$k_1 \cdot 10^4$	t	$k_1 \cdot 10^3$
0.1	0.1052	2.24	470	0.54	1948	0.02	5260
0.2	0.2231	6.83	327	2.30	970	0.31	720
0.3	0.3567	13.48	265	5.66	630	1.18	302
0.4	0.5106	22.92	223	11.05	462	3.06	167
0.5	0.6931	34.78	199	19.28	343	6.81	102
0.6	0.9162	51.46	186	31.60	290	13.62	67
0.7	1.2040	74.78	161	50.28	239	25.90	46
0.8	1.6100	109.90	146	80.88	199	49.00	33
0.9	2.3020	173.78	132	140.16	164	99.70	23

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß die Zahlenwerte der nach Gleichung (3) berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 mit fortschreitender Umwandlung des Reaktionssubstrats sehr stark fallen, und zwar im allgemeinen um so stärker, je größer der Exponent m des negativen Autokatalysators ist. Ein derartiger starker Abfall der Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung deutet also sofort auf die Wirkung eines hemmenden katalytischen Faktors hin, der durch den Umwandlungsprozeß selbst erzeugt wird.

b) *Bimolekulare Prozesse.*

Erster Fall, $m = 1/2$. Die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung der Reaktionen dieses Types lautet

$$(62) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^{m-1}} \cdot \frac{(1-x')^2}{x'^m},$$

also für $m = 1/2$ nimmt sie die Gestalt

$$(63) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 \sqrt{a} \frac{(1-x')^2}{\sqrt{x'}}$$

an.

Ihr Integral lautet für den Fall, daß für $t = 0$ auch $x' = 0$ wird,

$$(64) \quad k_2 \sqrt{a} = \frac{1}{t} \left\{ \frac{\sqrt{x'}}{1-x'} - \frac{1}{2} \ln \frac{1+\sqrt{x'}}{1-\sqrt{x'}} \right\}.$$

Für denselben Umwandlungsbetrag hat man die Beziehung

$$(65) \quad t_1 \sqrt{a_1} = t_2 \sqrt{a_2} = t_3 \sqrt{a_3} \dots \text{Const.},$$

welche besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Quadratwurzeln aus den Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats umgekehrt proportional sind.

Die nach Gleichung (64) für eine Reihe festgesetzter k_2 -Werte berechneten Reaktionszeiten bringt Tabelle 20, und die entsprechenden Reaktionskurven stellt Fig. 16 dar.

TABELLE 20.

x'	$\sqrt{x'}$	$a = 1; t$ in Minuten:					
		$k_2 = 0.005$	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	0.3161	4.80	2.40	1.20	0.60	0.30	0.15
0.2	0.4472	15.54	7.77	3.88	1.94	0.97	0.48
0.3	0.5476	33.46	16.73	8.36	4.18	2.09	1.04
0.4	0.6324	61.80	30.90	15.45	7.72	3.86	1.93
0.5	0.7071	106.80	53.40	26.70	13.35	6.67	3.34
0.6	0.7747	180.80	90.40	45.20	22.60	11.30	5.65
0.7	0.8366	315.70	157.85	78.92	39.46	19.73	9.86
0.8	0.8943	605.40	302.70	151.35	75.67	37.84	18.92
0.9	0.9486	1523.7	761.85	380.92	190.46	95.23	47.61

Es ist uns nicht gelungen, konkrete Beispiele für diesen Geschwindigkeitstypus in der einschlägigen Literatur aufzufinden.

Zweiter Fall, $m = 1$. Für $m = 1$ gilt die Geschwindigkeitsgleichung

$$(66) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 \frac{(1-x')^2}{x'},$$

deren Integral lautet

$$(67) \quad k_2 = \frac{1}{t} \left\{ \frac{x'}{1-x'} + \ln(1-x') \right\}$$

oder

$$(67a) \quad k_2 = \frac{1}{t} \left\{ \frac{x'}{1-x'} - \ln \frac{1}{1-x'} \right\},$$

falls für $t = 0$ auch $x' = 0$ gesetzt wird.

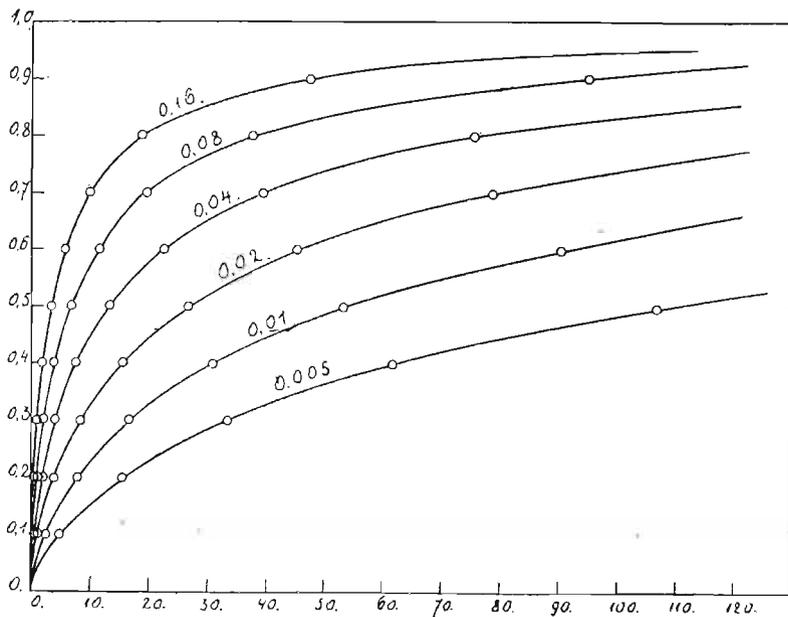


Fig. 16.

Für denselben Umwandlungsbetrag hat man dann die Beziehung

$$(68) \quad t_1 = t_2 = t_3 = \dots \text{Const.},$$

welche besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, einander gleich und

von der Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats vollkommen unabhängig sind. Es ist dies also dieselbe Beziehung, die für impulsive monomolekulare Reaktionen charakteristisch war.

Tabelle 21 bringt die nach Gleichung (67) für bestimmte k_2 -Werte berechneten Reaktionszeiten und Fig. 17 illustriert den Verlauf der betreffenden Reaktionskurven.

TABELLE 21.

x'	M ¹⁾	$a = 1; t$ in Minuten:					
		$k_2 = 0.005$	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	0.0057	1.14	0.57	0.28	0.14	0.07	0.03
0.2	0.0269	5.38	2.69	1.34	0.67	0.39	0.19
0.3	0.0718	14.36	7.18	3.59	1.79	0.90	0.45
0.4	0.1561	31.22	15.61	7.80	3.90	1.95	0.97
0.5	0.3069	61.38	30.69	15.34	7.67	3.88	1.94
0.6	0.5838	116.76	58.38	29.19	14.59	7.30	3.65
0.7	1.129	225.80	112.90	56.45	28.22	14.11	7.05
0.8	2.390	478.00	239.00	119.50	59.75	29.87	14.94
0.9	6.697	1339.4	669.7	334.85	167.42	83.71	41.85

Es ist eine ganze Reihe von Reaktionen untersucht worden, deren zeitlicher Verlauf durch die Geschwindigkeitsgleichung (66) ausgedrückt wird. Bereits in unserer ersten Mitteilung haben wir in dieser Richtung auf die von Meyerhoffer²⁾ studierte Reduktionsgeschwindigkeit der Bromsäure durch Jodwasserstoff und auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Athylacetats durch äquivalente Mengen von Ammoniak³⁾ hingewiesen. Seitdem wurden wir auf die ausgezeichneten Untersuchungen von H. Goldschmidt⁴⁾

$$1) M = \left\{ \frac{x'}{1-x'} + 2.302 \log(1-x') \right\}.$$

2) W. Meyerhoffer, Zeitschr. f. physikal. Chemie, 2, 380 (1888).

3) Sv. Arrhenius, Zeitschr. f. physikal. Chemie, 1, 124 (1887) und Meddelanden från Vetenskapsakad. Nobelinstitut, 1, Nr. 9 (1908).

4) H. Goldschmidt und A. Merz, Ber. der deutsch. chem. Gesell., 30, 670 (1897); H. Goldschmidt und Fr. Buss, daselbst, 30, 2075 (1897); H. Goldschmidt und E. Burkle, daselbst, 32, 355 (1899); H. Goldschmidt und H. Keller, daselbst, 35, 3534 (1902).

über die Bildungsgeschwindigkeit von Amidoazofarbstoffen aus Diazoniumsalzen und tertiären Aminen aufmerksam, die ein besonders schönes und kinetisch am eingehendsten begründetes Beispiel dieser Art von Geschwindigkeitsgleichungen bilden.

In ihrer ersten Mitteilung¹⁾ über die Bildungsgeschwindigkeit

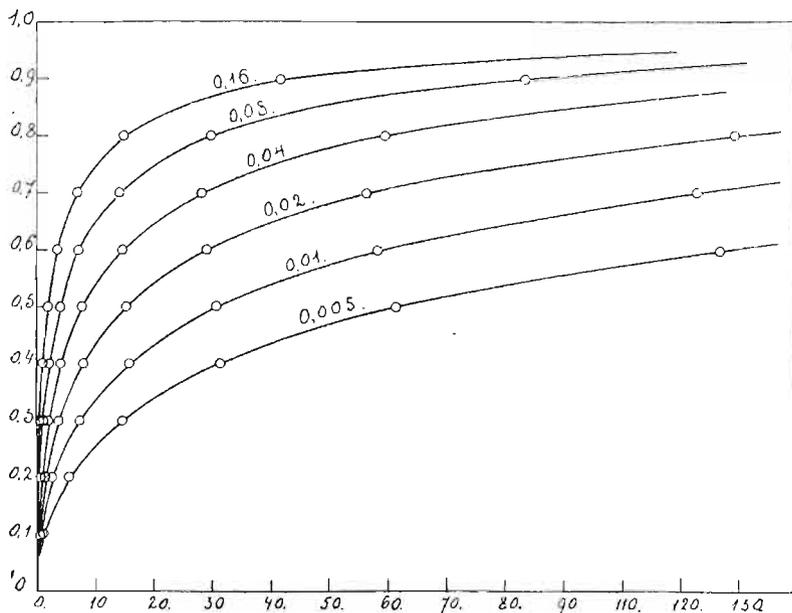
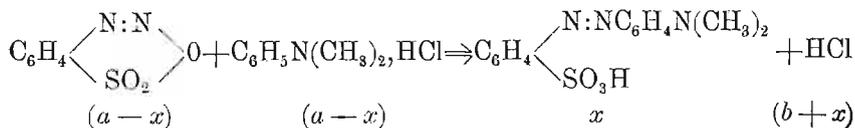


Fig. 17.

des Methylorange aus Dimethylanilinchlorhydrat und Diazobenzolsulfosäure:



haben Goldschmidt und Merz die Gültigkeit der Geschwindigkeitsgleichung

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

¹⁾ H. Goldschmidt und A. Merz, Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 30, 670 (1897).

wie auch derjenigen für den Fall eines Überschusses von HCl

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

genau festgestellt. Dabei äußerten sie sich über diese Geschwindigkeitsgleichung folgendermaßen: „Eine andere bemerkenswerte Eigenthümlichkeit ergibt sich bei Betrachtung von Gleichung (I). Die Zeit, in der ein bestimmter Prozentsatz zu Azoamidokörpern umgewandelt wird, ist von der Konzentration des salzsauren Dimethylanilins und der Diazosäure unabhängig. Berechnet man die für die halbe Umsetzung nötige Zeit, so erhält man

$$t_{0.5} = \frac{0.308}{k_2},$$

welcher Wert auch immer für a gewählt ist. Die zur Bildung eines bestimmten Prozentsatzes an Amidoazokörpern nötige Zeit ist also nur von der Natur der in Reaktion tretenden Stoffe, nicht aber von ihrer Konzentration abhängig. Arbeitet man mit Salzsäureüberschuß (b), so tritt dieselbe Erscheinung auf, solange nur das Verhältnis $\frac{b}{a}$ dasselbe ist.

Dies folgt aus Formel

$$t_{0.5} = \frac{1}{k_2} \left\{ \frac{(a+b)}{a} - 0.692 \right\}.$$

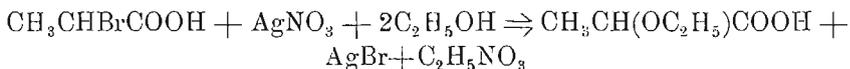
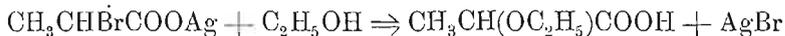
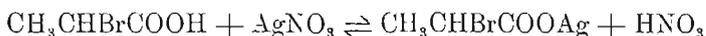
„Auch diese aus der Geschwindigkeitsgleichung abgeleitete Folgerung hat sich bei unseren Versuchen bestätigt gezeigt. Vom theoretischen Standpunkte aus ist es interessant, daß die Unabhängigkeit der Umsetzungszeit von der Konzentration, die sonst ein Charakteristikum der monomolekularen Reaktionen ist, auch bei der Reaktion mehrerer Stoffe auftreten kann“.

Hiermit haben die Verfasser zum erstenmale experimentell festgestellt, daß die Ordnung der Geschwindigkeitsgleichungen chemischer Reaktionen durch deren „molekularen Charakter“ nicht eindeutig bestimmt wird.

Ein weiteres Beispiel für das durch Gleichung (66) ausgedrückte Zeitgesetz bildet die von Senter und Porter¹⁾ studierte Reaktion

¹⁾ G. Senter und A. W. Porter, Journ. of Chemical Soc. 99, 1049 (1911).

zwischen der α -Brompropionsäure und Silbernitrat, deren zeitlicher Verlauf in methylalkoholischer und auch in äthylalkoholischer Lösung gemessen wurde. Der Chemismus dieser Reaktion wird durch folgende Gleichungen:



ausgedrückt, und ihr Verlauf wird durch die freiwerdende Salpetersäure autokatalytisch verzögert. Da die Menge dieser freiwerdenden Salpetersäure nur ca. $\frac{2}{3}$ von derjenigen des angewandten AgNO_3 beträgt, so hat die von den Verfassern quantitativ geprüfte Geschwindigkeitsgleichung die besondere Gestalt

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

gehabt.

Zuletzt sei noch der von Thiel und Strohecker¹⁾ untersuchte Verlauf der Neutralisation wässriger Kohlensäure durch starke Basen ($\text{CO}_2 + \text{K}^+ + \text{OH}^- \Rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{K}^+$) erwähnt, dessen Geschwindigkeit der Konzentration des Kohlendioxyds und des Hydroxylions direkt proportional und der Konzentration des sich bildenden Bikarbonations umgekehrt proportional war.

Dritter Fall, $m = 2$. Für $m = 2$ lautet die Geschwindigkeitsgleichung

$$(69) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a} \cdot \frac{(1-x')^2}{x'^2},$$

und ihr Integral

$$(70) \quad \frac{k_2}{a} = \frac{1}{t} \left\{ \frac{x'(2-x')}{(1-x')} - 2 \ln \frac{1}{(1-x')} \right\},$$

falls für $t = 0$ auch $x' = 0$ wird.

Für denselben Umwandlungsbetrag gilt die Beziehung

$$(71) \quad \frac{t_1}{a_1} = \frac{t_2}{a_2} = \frac{t_3}{a_3} = \dots \text{Const.},$$

¹⁾ A. Thiel u. R. Strohecker, Ber. d. deutsch. chem. Gesell. **47**, 1061 (1914).

die besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats direkt proportional sind. Es besteht also dieselbe Beziehung wie für den Fall der Geschwindigkeitsgleichung (56).

Die nach Gleichung (70) für eine Reihe bestimmter k_2 -Werte berechneten Reaktionszeiten sind in Tabelle 22 zusammengestellt worden, und den Verlauf der betreffenden Reaktionskurven veranschaulicht Fig. 18.

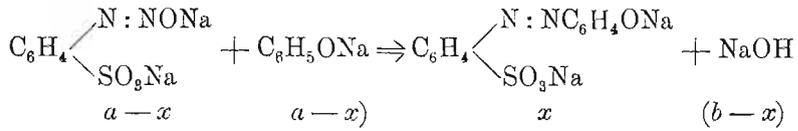
TABELLE 22.

x'	$M^1)$	$a = 1; t$ in Minuten:					
		$k_2 = 0.001$	0.002	0.004	0.008	0.016	0.032
0.1	0.0004	0.40	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01
0.2	0.0038	3.80	1.90	0.95	0.47	0.24	0.12
0.3	0.0151	15.10	7.55	3.77	1.89	0.94	0.47
0.4	0.0458	45.80	22.90	11.45	5.72	2.86	1.43
0.5	0.1138	113.8	56.90	28.45	14.22	7.11	3.55
0.6	0.2666	266.6	133.3	66.65	33.32	16.66	8.33
0.7	0.6250	625.0	312.5	156.2	78.12	39.06	19.53
0.8	1.5800	1580	790.0	395.0	197.5	98.75	49.37
0.9	5.2960	5296	2648	1324	662.0	331.0	165.5

Ein schönes Beispiel für diesen Typus der Geschwindigkeitsgleichung liefert die von H. Goldschmidt²⁾ studierte Bildungsgeschwindigkeit der Oxyazokörper bei Einwirkung alkalischer Lösungen von Diazokörpern auf alkalische Phenollösungen. Diese Reaktion findet statt nur zwischen den durch Hydrolyse aus den betreffenden Alkalisalzen in Freiheit gesetzten Mengen von Diazohydroxyd und Phenol und im Falle von p-Diazobenzolsulfonsäure und Phenolnatrium wird sie durch die stöchiometrische Gleichung

$$1) M = \left[\frac{(2 - x')x'}{1 - x'} - 4.604 \log \frac{1}{1 - x'} \right].$$

²⁾ H. Goldschmidt und A. Merz, Ber. d. deutsch. chem. Gesell., **30**, 670 (1897); H. Goldschmidt und G. Kappeler, daselbst, **33**, 893 (1900).



ausgedrückt.

Ihr Zeitgesetz formulierte Goldschmidt, im Falle eines Überschusses von Natron (b), durch die Gleichungen

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

und

$$k_2 = \frac{1}{t} \left\{ \frac{(a+b)^2}{a} \cdot \frac{x}{(a-x)} - 2 \cdot 2 \cdot 302 (a+b) \log \left(\frac{a}{a-x} + x \right) \right\},$$

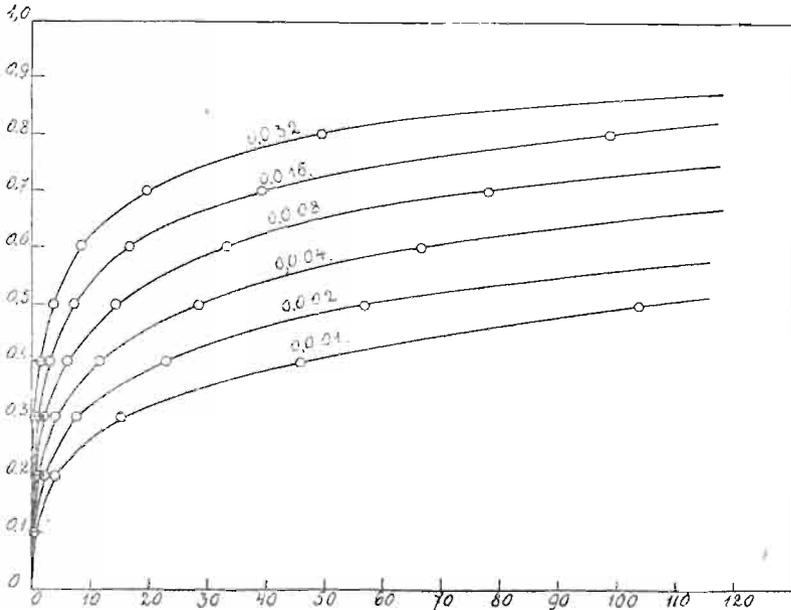


Fig. 18.

und in Abwesenheit des Natronüberschusses ($b=0$) durch Gleichung

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

Beide Gleichungen wurden durch die Ergebnisse der Messungen vollkommen bestätigt. „Daß diese Gleichungen — sagen die Ver-

fasser — angenähert den Tatsachen Rechnung tragen, geht aus der guten Übereinstimmung hervor, die die Werte von k_2 bei der Änderung von a und b zeigen. Die Gleichungen drücken ferner den verlangsamen den Einfluß des Alkaliüberschusses richtig aus. Endlich bringen sie in Übereinstimmung mit dem Experiment den Einfluß der Konzentration zum Ausdruck. Wir haben bei den Amidoazokörpern gezeigt, daß die Umsetzungszeit von a , der Konzentration, unabhängig ist. Bei den Oxyazokörpern liegen nun andere Verhältnisse vor, wenn man die für die halbe Umsetzung nötige Zeit $t_{0.5}$ berechnet. Dann ist

$$t_{0.5} = \frac{0.115}{k_2} \cdot a.$$

„Das heißt, daß die Umsetzungszeit der Konzentration des Phenols. resp. des Diazokörpers proportional ist. Die Bildung eines Oxyazokörpers wird sich also umso schneller vollziehen, je verdünnter die Lösung des Phenols und des Diazokörpers ist. Das Experiment hat diese von der Gleichung geforderte Eigentümlichkeit, die den Verhältnissen bei den gewöhnlichen bimolekularen Reaktionen gerade entgegengesetzt ist, vollständig bestätigt“.

In der vierten Mitteilung seiner „Dynamischen Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe“¹⁾ begründete Goldschmidt an weiteren Beispielen die Richtigkeit obiger Gesetzmäßigkeiten.

3. Autokatalytische Reaktionen des dritten Typus.

Die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung für positive Autokatalyse durch das Reaktionssubstrat lautet

$$(72) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{p+n-1} (1-x')^p (1-x')^n$$

oder

$$(72a) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{p+n-1} (1-x')^{p+n}.$$

Es kommt ihr also genau dieselbe Gestalt zu wie den Geschwindigkeitsgleichungen gewöhnlicher impulsiver Reaktionen von der

¹⁾ H. Goldschmidt und G. Keppeler, Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 33, 893 (1900).

$(p+n)$ -ten Ordnung. Infolge der autokatalytischen Beschleunigung durch das Reaktionssubstrat wird demnach nur die Ordnung des betreffenden chemischen Vorganges um p erhöht. Diese Reaktionsordnung erscheint im allgemeinen höher, als sie sich aus der stöchiometrischen Gleichung des betreffenden Prozesses ergeben würde.

Fälle von derartigen Erhöhungen der Reaktionsordnung freiwillig verlaufender chemischer Vorgänge sind öfters beobachtet worden, zum ersten male von P. Henry¹⁾ bei der Umwandlung der γ -Oxyvaleriansäure zu Valerolakton, die nach der Geschwindigkeitsgleichung

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

erfolgt, in welcher a den Dissoziationsgrad der betreffenden Oxy-säure angibt.

Dasselbe Zeitgesetz konstatierte fast gleichzeitig Unno Collan²⁾ für den zeitlichen Verlauf der Umwandlung der o-Oxymethylbenzoesäure in Phthalid.

Der ersten dieser beiden Reaktionen kommt eine gewisse geschichtliche Bedeutung zu, insoferne als sie Ostwald³⁾ dazu veranlaßte, den Begriff der „Autokatalyse“ aufzustellen und denselben in die chemische Kinetik einzuführen.

Bald nach dem Erscheinen der Arbeiten von Henry und Collan haben Nernst und Hohmann⁴⁾ einen ähnlichen Fall von positiver Autokatalyse durch das Reaktionssubstrat bei der Bildung der Amylester aus organischen Säuren und Amylen konstatiert. Der zeitliche Verlauf dieser Reaktion erfolgt gemäß der Gleichung

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

welche besagt, daß die Bildungsgeschwindigkeit der Amylester durch die betreffenden organischen Säuren, proportional dem Quadrate ihrer Konzentration, autokatalytisch beschleunigt wird.

Auch bei der Bildung anderer Ester scheinen unter gewissen Bedingungen ähnliche Eigentümlichkeiten vorzukommen. So hatte

¹⁾ P. Henry, Zeitschr. f. physikal. Chemie, **10**, 96 (1892).

²⁾ Unno Collan, Zeitschr. f. physikal. Chemie, **10**, 130 (1892).

³⁾ W. Ostwald, Ber. d. sächsischen Gesell. d. Wiss., **1890**, 190.

⁴⁾ W. Nernst u. C. Hohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie, **11**, 352 (1893).

H. Goldschmidt¹⁾ beim Studium der Kinetik der Esterbildung in alkoholischen Lösungen festgestellt, daß die Veresterung der Trichloressigsäure, statt nach der Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung, nach einer solchen zweiter Ordnung

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

verläuft.

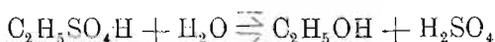
Über dieses Ergebnis äußerte er sich folgendermaßen: „Die Esterbildung ist demnach für diesen Fall unzweideutig als eine bimolekulare Reaktion erkannt worden, und es handelt sich nun darum, wie eine solche hier möglich sein kann. Eine solche Erklärung findet sich, wenn man die Annahme macht, daß die Esterbildung durch Autokatalyse vor sich geht, daß die Wirkung der Säure unter dem Einfluß des von dem elektrolytisch dissoziierten Anteil der Säure herrührenden Wasserstoffion erfolgt“.

Obwohl nun dieser letzte Passus nicht richtig ist, da in diesem Falle der betreffenden Geschwindigkeitsgleichung die Gestalt

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \sqrt{(a-x)^3}$$

zukommen müßte, was nach unseren Berechnungen nicht zutrifft, so bleibt dennoch die Annahme einer autokatalytischen Beschleunigung seitens der Trichloressigsäure vollkommen berechtigt.

Einen besonders interessanten Spezialfall der positiven Autokatalyse durch das Reaktionssubstrat hat Kremann²⁾ bei der Hydrolyse der Äthylschwefelsäure in wässrigen Lösungen:



beobachtet. Der Verlauf dieser Reaktion wird durch H-Ionen autokatalytisch beschleunigt. Da nun aber $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{H}$ fast ebenso stark dissoziiert ist wie die H_2SO_4 , so wird durch die stattfindende Reaktion die Gesamtkonzentration der H-Ionen nicht verändert. Sie bleibt, wegen der praktisch vollständigen Dissoziation der genannten Säuren, gleich der Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats, und dementsprechend lautet auch die betreffende Geschwindigkeitsgleichung

¹⁾ H. Goldschmidt, Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 29, 2208 (1896).

²⁾ R. Kremann, Monatshefte f. Chemie, 31, 256 (1910).

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

und ihr Integral

$$k_2 = \frac{1}{at} \ln \frac{1}{1 - x'}$$

Werden den Lösungen der Äthylschwefelsäure Lösungen gleich stark dissoziierter Säuren, wie z. B. von HCl, zugesetzt, so lautet obiges Integral

$$k_2 = \frac{1}{(a+b)t} \ln \frac{1}{1 - x'}$$

Der Verfasser hat bei zwei verschiedenen Temperaturen acht Versuchsreihen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen der Äthylschwefelsäure und auch mit Zusätzen von HCl ausgeführt, durch deren Ergebnisse obige Geschwindigkeitsgleichungen vollkommen bestätigt wurden, wie aus folgender Zusammenstellung der erhaltenen k_2 -Werte zu ersehen ist.

Temperatur 66°					Temperatur 55°			
$a =$	0.176	0.35	0.70	0.35	0.35	0.35	0.70	0.35
$b =$	—	—	—	0.50	1.00	—	—	1.00
$k_2 \cdot 10^8 =$	270	240	240	250	270	50	49	51

Auffallend ist nur der sehr große Temperaturkoeffizient der ermittelten Reaktionskoeffizienten, der gleich 4.5 gefunden wurde.

4. Autokatalytische Reaktionen des vierten Typus.

Die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung der negativen Autokatalyse durch das Reaktionssubstrat lautet:

$$(73) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{n-p-1} (1 - x')^{n-p}$$

Man könnte also auf den ersten Blick meinen, daß auch dieser Typus der Autokatalyse, analog dem vorhergehenden, in kinetischer Hinsicht nichts Neues bieten wird und daß durch die verzögernde Wirkung des Reaktionssubstrats nur die Reaktionsordnung der be-

treffenden Vorgänge erniedrigt wird. Dennoch ist es nicht so. Es ergeben sich hier viele neue Typen von Geschwindigkeitsgleichungen, die von denen rein impulsiver Reaktionen grundsätzlich verschieden sind.

Die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung (73) führt nämlich zu ganz verschiedenen Ergebnissen, je nachdem $n - p \geq 0$ ist.

Ist $n - p > 0$, und wird $n - p = q$ gesetzt, so folgt als Geschwindigkeitsgleichung

$$(74) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{q-1} (1 - x')^q,$$

also ein Ausdruck, der mit den Geschwindigkeitsgleichungen der impulsiven Reaktionen formell identisch ist. Nur die Ordnung dieser Gleichung erscheint niedriger, als aus dem Massenwirkungsgesetz zu folgern wäre.

Derartige Fälle der Erniedrigung der Reaktionsordnung oder der sog. Reaktionsvereinfachung kommen so oft vor, daß man lange Zeit sogar glaubte, daß Reaktionen von höherer als zweiter Ordnung überhaupt nicht realisierbar seien. Erst nachdem von A. A. Noyes das Zustandekommen von Reaktionen dritter Ordnung, und von anderen Forschern auch solcher vierter, fünfter und sogar achter Ordnung experimentell festgestellt wurde, ließ man dieses Vorurteil fallen.

Die beobachteten Reaktionsvereinfachungen versuchte man meistens durch die Annahme eines stufenweisen Verlaufes der betreffenden Vorgänge zu erklären. In manchen Fällen gelang es auch, diese Annahme der Folgereaktionen, die mit verschiedenen — unmeßbar großen und meßbaren — Geschwindigkeiten stattfinden sollten, experimentell nachzuweisen. In vielen anderen aber, in denen sich diese Hypothese nicht bewährte, könnte vielleicht die Annahme der negativen Autokatalyse durch eines der Reaktionssubstrate gute Dienste leisten. Man würde die Richtigkeit dieser letzten Annahme durch zweckmäßige Anordnung der Versuche sehr leicht auf experimentellem Wege nachweisen können.

Für $n - p = q = 0$ nimmt die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung (73) die Gestalt

$$(75) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a}$$

an, die einen ganz neuen Typus darstellt.

Für $n - p < 0$, d. h. $n - p = -q$ folgt

$$(76) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^{q+1}} \cdot \frac{1}{(1-x')^q},$$

also ebenfalls ein neuer Typus der Geschwindigkeitsgleichungen, der im folgenden eingehender besprochen wird.

a) *Monomolekulare Prozesse.*

Erster Fall, $p = 1/2$. Der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung hierher gehöriger monomolekularer Reaktionen kommt die Gestalt

$$(77) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^p} \cdot \frac{(1-x')}{(1-x')^p}$$

zu. Für $p = 1/2$ folgt also die Gleichung

$$(78) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{\sqrt{a}} \cdot \sqrt{1-x'},$$

deren Integral für den Fall, daß mit $t = 0$ auch $x' = 0$ wird, lautet:

$$(79) \quad (k_2 = \frac{2\sqrt{a}}{t} (1 - \sqrt{1-x'}).$$

Für denselben Umwandlungsbetrag folgt

$$(80) \quad \frac{t_1}{\sqrt{a_1}} = \frac{t_2}{\sqrt{a_2}} = \frac{t_3}{\sqrt{a_3}} = \dots \text{Const.},$$

welche Beziehung besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Quadratwurzeln aus den Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats direkt proportional sind.

Folgende Tabelle 23 bringt die nach Gleichung (79) berechneten Reaktionszeiten für 6 verschiedene Vorgänge dieser Art und Fig. 19 illustriert den Verlauf der betreffenden Reaktionskurven.

Aus der Integralgleichung (79) folgt nun, daß die betreffenden Reaktionen, im Gegensatz zu allen bis jetzt behandelten, deren Abschluß erst nach unendlich langer Zeit erfolgte, ihr Ende in ganz bestimmter Zeit erreichen.

TABELLE 23.

x'	$\alpha = 1; t \text{ in Minuten:}$						$k_2 = 0.04$
	$k_2 = 0.005$	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16	$k_1 \cdot 10^4$
0.1	20.56	10.28	5.14	2.57	1.28	0.64	409
0.2	42.20	21.10	10.55	5.27	2.64	1.32	423
0.3	65.36	32.68	16.34	8.17	4.08	2.04	437
0.4	90.12	45.06	22.53	11.26	5.63	2.82	453
0.5	117.16	58.58	29.29	14.64	7.32	3.66	473
0.6	147.04	73.52	36.76	18.38	9.19	4.59	498
0.7	180.96	90.48	45.24	22.62	11.31	5.65	532
0.8	221.12	110.56	55.28	27.64	13.82	6.91	582
0.9	273.52	136.76	68.38	34.19	17.09	8.55	673
1.0	400.0	200.0	100.0	50.0	25.0	12.50	—

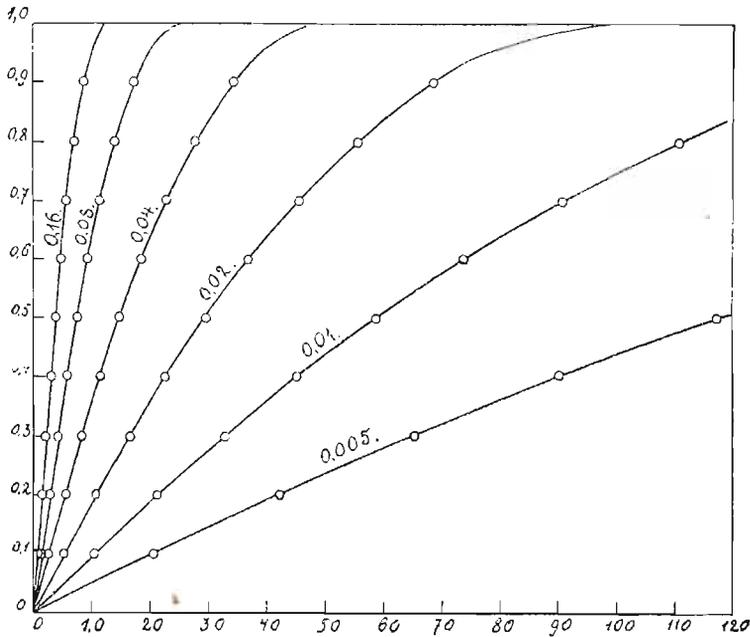


Fig. 19.

Für die Zeit, in welcher ihr Umsatz vollständig, also $x' = 1$ wird, erhält man den Ausdruck

$$(81) \quad t = \frac{2\sqrt{a}}{k_2},$$

der besagt, daß die Zeiten des vollständigen Umsatzes der Quadratwurzel aus der Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats direkt und dem Zahlenwerte des betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten umgekehrt proportional sind.

Hieraus folgt zugleich die zweite Eigentümlichkeit dieser Reaktionen, und zwar, daß sie im allgemeinen umso schneller verlaufen, je geringer die Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats ist.

Weiterhin ersieht man aus Fig. 19, daß die abgebildeten Reaktionskurven in ihrem Anfange (von $x' = 0$ bis etwa $x' = 0.3$) fast geradlinig verlaufen. Dies rührt daher, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktionen $\left(\frac{dx'}{dt} = M \cdot \sqrt{1-x'}\right)$ anfänglich sehr langsam abnimmt, wie aus folgenden Zahlendaten zu entnehmen ist:

$x' =$	0.01	0.02	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
$\sqrt{1-x'} =$	0.995	0.990	0.975	0.949	0.921	0.894	0.866.

Sonst verlaufen diese Reaktionen im allgemeinen bedeutend schneller als die impulsiven Reaktionen erster Ordnung. Ein starkes Austeigen der berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung, wie z. B. derjenigen der letzten Kolonne der Tabelle 23, deutet bereits darauf hin, daß man wahrscheinlich mit einem derartigen Fall der negativen Autokatalyse zu tun hat.

Wir haben in der uns zugänglichen kinetischen Literatur einige Reaktionen ermittelt, deren zeitlicher Verlauf durch die Geschwindigkeitsgleichung (78) ausgedrückt wird. Es ist dies vor allem die Geschwindigkeit der Oxydation des weißen Phosphors und des Schwefels durch trockenen Sauerstoff, die nach den Experimentaluntersuchungen von Ewan⁴⁾ der Quadratwurzel aus dem Drucke (p) dieses Gases proportional ist, also

$$-\frac{dp}{dt} = k_2 \sqrt{p}.$$

⁴⁾ Th. Ewan, Zeitschr. f. physikal. Chemie 16, 314 (1895).

Ein zweites Beispiel bildet die Oxydation des Phosphortrioxys (P_4O_6) durch gasförmigen Sauerstoff, deren zeitlicher Verlauf von Schenck, Mihr und Banthien¹⁾ studiert wurde. Die genannten Forscher äußerten sich hierüber folgendermaßen: „Die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich als proportional der Quadratwurzel des Sauerstoffdruckes; der Sauerstoff reagiert, genau wie bei der Oxydation des trockenen Phosphors, als semimolekular, d. h. die Oxydation erfolgt durch Sauerstoffatome. Die Abhängigkeit des Sauerstoffdruckes von der Zeit wurde am besten wiedergegeben durch die Differentialgleichung

$$-\frac{dp_{O_2}}{dt} = k \sqrt{p_{O_2}},$$

bezw.

$$k = \frac{2}{t} \cdot \sqrt{p_{O_2}}.$$

Ferner mag noch die Geschwindigkeit der Oxydation des Salizylaldehyds unter dem katalytischen Einflusse des oxydierenden Ferments von Lebergewebe erwähnt werden, die im Falle eines Überschusses des Salizylaldehyds der Quadratwurzel aus dessen Konzentration proportional sein soll²⁾.

Ob bei diesen Oxydationsprozessen mittelst des gasförmigen Sauerstoffs tatsächlich Fälle der geschilderten negativen Autokatalyse durch das Reaktionssubstrat oder, wie Van't Hoff³⁾, Ewan, Schenck und andere Forscher haben wollen, sogenannte „hemimolekulare“ impulsive Reaktionen vorliegen, läßt sich am Schreibtische allein nicht entscheiden. Höchstens könnte man noch über die Berechtigung jener „hemimolekularen“ Reaktionen

$$(82) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)^{\frac{1}{2}}$$

und der ihnen analogen „sesquimolekularen“ Reaktionen

¹⁾ R. Schenck, Mihr und Banthien, Ber. d. deutsch. chem. Gesell., **39**, 1501 (1906).

²⁾ A. Medwedew, Pflüger's Arch., **65**, 249 (1896); **74**, 193 (1899); **81**, 540 (1900); **103**, 403 (1904); zitiert nach H. Euler, Zeitschr. f. physiol. Chem., **45**, 430 (1905).

³⁾ J. H. Van't Hoff, Zeitschr. f. physikal. Chemie, **16**, 411 (1895).

$$(83) \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)^{\frac{3}{2}}$$

diskutieren. Da aber weder vom theoretischen noch vom experimentellen Standpunkte gegen die Möglichkeit und Zulässigkeit derartiger Reaktionstypen und der ihnen entsprechenden Geschwindigkeitsgleichungen keine prinzipiellen Bedenken erhoben werden, so erscheint uns eine solche Diskussion überflüssig und zwecklos.

Zweiter Fall, $p = 1$. Für $p = 1$ folgt die Geschwindigkeitsgleichung

$$(84) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a},$$

und ihr Integral (für $t = 0$ auch $x' = 0$ gesetzt) lautet

$$(85) \quad k_2 = a \cdot \frac{x'}{t}.$$

Für denselben Umwandlungsbetrag hat man also

$$(86) \quad \frac{t_1}{a_1} = \frac{t_2}{a_2} = \frac{t_3}{a_3} = \dots \text{Const.}$$

d. h., daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats direkt proportional sind.

Diese Beziehung ist gleichlautend mit den vorherigen (58) und (71), die den Geschwindigkeitsgleichungen (56) und (69) entsprechen. Es folgt aus ihr unmittelbar, daß diejenigen Vorgänge, die sich der Geschwindigkeitsgleichung (84) fügen, im allgemeinen umso schneller verlaufen, je geringer die Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats ist.

Die betreffenden Reaktionskurven stellen gerade Linien dar, die je nach der Größe der Geschwindigkeitskoeffizienten k_2 die Zeitachse unter verschiedenen Winkeln schneiden. Der Vollständigkeit halber, zugleich um einen direkten Vergleich mit den früheren Reaktionskurven zu ermöglichen, haben wir in Fig. 20 eine Reihe solcher Geraden für $a = 1$ und für folgende Zahlenwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten k_2 aufgezeichnet.

$k_2 =$	0.005	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16
t (für $x' = 1/2$) =	100	50	25	12.5	6.25	3.12

In der kinetischen Literatur findet man zahlreiche Beobachtungen von Reaktionen, die angeblich mit konstanter Geschwindigkeit verlaufen sollen. Ob dieselben alle unter die Kategorie der negativen Autokatalyse durch das Reaktionssubstrat einzureihen sind, läßt sich mit Sicherheit nicht sagen, da die betreffenden Geschwindigkeitsmessungen zu fragmentarisch ausgeführt wurden. Trotzdem

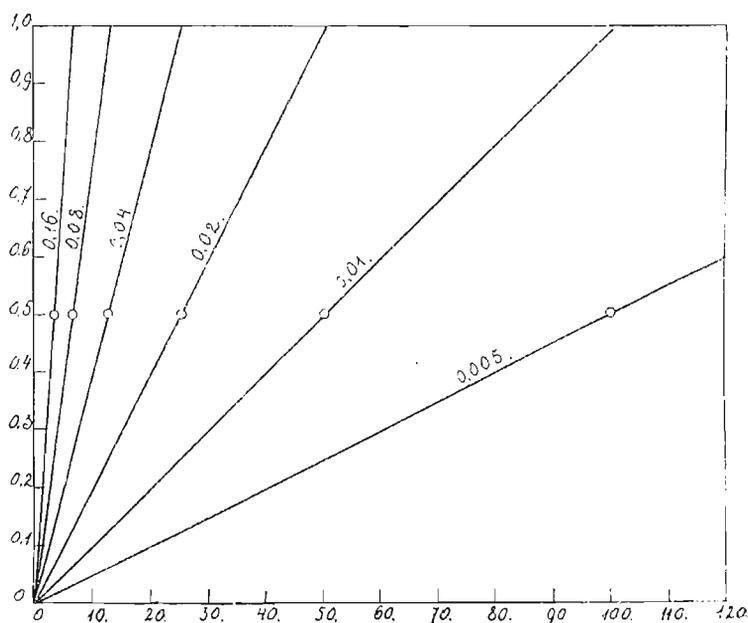
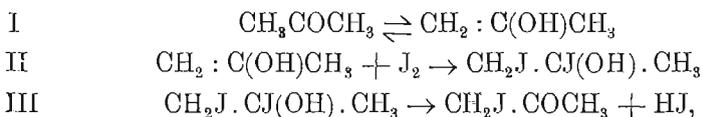


Fig. 20.

wollen wir den Leser auf einige dieser Reaktionen aufmerksam machen.

Nach den Experimentaluntersuchungen von Dawson und seiner Mitarbeiter¹⁾ soll Jod in umkehrbarer Weise auf Aceton und andere Ketone einwirken. Nach der Meinung der Verfasser besteht dieser Vorgang in folgenden drei Folgereaktionen:

¹⁾ H. M. Dawson und M. S. Leslie, Journ. of Chemical Soc., **95**, 1860 (1909); H. M. Dawson und R. Wheatley, daselbst **97**, 2048 (1910); H. M. Dawson, daselbst **99**, 1 (1911); H. M. Dawson und H. Ark, daselbst **99**, 1740 (1911); H. M. Dawson und Fr. Powis, daselbst **101**, 1505 (1912).



von denen die beiden letzten mit einer unmeßbar großen Geschwindigkeit stattfinden sollen. In wässerigen Lösungen und in Gegenwart eines großen Überschusses von Aceton verschwindet das Jod vollständig. Nach den Beobachtungen der Verfasser beginnt die Abnahme des Jodtiters zunächst mit einer sehr geringen Geschwindigkeit, wird aber durch den sich bildenden Jodwasserstoff autokatalytisch beschleunigt. Fügt man also dem Reaktionsgemisch von vorneherein so viel Jodwasserstoff oder irgend eine andere starke Säure hinzu, daß die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung praktisch konstant bleibt, so verschwindet das Jod mit einer konstanten Geschwindigkeit, wie aus folgenden Zahlendaten zu ersehen ist.

TABELLE 24.

Aceton 15.5 g pro Liter; 0.1 n H₂SO₄; Temp. 20°.

$t =$	0	30	92	191	236	261	309
$(a - x) \cdot 10^4$	78.2	70.7	56.7	34.7	24.4	18.9	7.7
$x \cdot 10^4$	—	7.5	21.5	43.5	53.8	59.3	70.3
$k_2 \cdot 10^6$	—	25.0	23.4	22.8	22.8	22.7	22.8

Dasselbe Zeitgesetz (84) regelt auch die Einwirkung des Broms auf Aceton, wie dies bereits früher von Lapworth¹⁾ festgestellt wurde.

Ähnliche Verhältnisse beobachtete Abderhalden²⁾ für den Verlauf der Hydrolyse des d-Alanyl-d-Alanins unter dem katalytischen Einflusse des Hefepressaftes. In Gegenwart großer Enzymmengen verlief diese Reaktion nach der Geschwindigkeitsgleichung monomolekularer Prozesse (3), dagegen in Gegenwart kleiner Enzymmengen nach der Geschwindigkeitsgleichung (84).

Von anderen chemischen Prozessen, die mit konstanter Geschwindigkeit verlaufen, seien noch folgende kurz erwähnt: die Zersetzung

¹⁾ A. Lapworth, Journ. of Chemical Soc., 85, 30 (1904).

²⁾ E. Abderhalden und A. H. Koelker, Zeitschr. f. physiol. Chemie, 51, 306 (1907); E. Abderhalden und L. Michaelis, daselbst, 52, 326 (1907).

des Nitroglyzerins bei 120° in einem konstanten Kohlensäurestrome¹⁾ und die Bildung von Bismarckbraun aus m-Phenylendiaminchlorhydrat²⁾.

Dritter Fall, $p = 2$. Für $p = 2$ nimmt die Geschwindigkeitsgleichung die Gestalt

$$(87) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^2} \cdot \frac{1}{(1-x')}$$

an, und ihr Integral lautet

$$(88) \quad k_2 = \frac{a^2}{t} \cdot x' \left(1 - \frac{1}{2} x'\right),$$

falls für $t = 0$ $x' = 0$ gesetzt wird.

Für denselben Umwandlungsbetrag gilt dann die Beziehung

$$(89) \quad \frac{t_1}{a_1^2} = \frac{t_2}{a_2^2} = \frac{t_3}{a_3^2} = \dots \text{ Const.},$$

die besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Quadraten der Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats direkt proportional sind.

Tabelle 25 gibt die Zeiten an, in denen dieselben Umwandlungsbeträge für $a = 1$ und für verschiedene k_2 -Werte erreicht werden.

Die betreffenden Reaktionskurven sind in Fig. 21 graphisch dargestellt.

Dieser Reaktionstypus verdient aus dem Grunde eine besondere Beachtung, da seine Geschwindigkeit mit dem Fortschreiten der Umwandlung, statt abzunehmen, stetig zunimmt und gegen ihr Ende ($x' = 1.0$) sogar unendlich groß wird. Man sollte also meinen, daß derartige Vorgänge, die in einem so krassen Widerspruch zu dem allgemein gültigen Massenwirkungsgesetz stehen, überhaupt nicht realisierbar wären.

Und dennoch kennen wir sie seit lange. Eines ihres auffal-

¹⁾ R. Robertson, Journ. of Chemical Soc., 95, 1241 (1909).

²⁾ V. H. Veley, Journ. of Chemical Soc., 95, 1186 (1909).

TABELLE 25.

x'	$a = 1; t$ in Minuten:						
	$k_2 = 0.0025$	0.005	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	38.0	19.0	9.50	4.75	2.37	1.19	0.59
0.2	72.0	36.0	18.0	9.00	4.50	2.25	1.12
0.3	102.0	51.0	25.5	12.75	6.37	3.19	1.59
0.4	128.0	64.0	32.0	16.00	8.00	4.00	2.00
0.5	150.0	75.0	37.5	18.75	9.37	4.69	2.34
0.6	168.0	84.0	42.0	21.00	10.50	5.25	2.62
0.7	182.0	91.0	45.5	22.75	11.37	5.69	2.84
0.8	192.0	96.0	48.0	24.00	12.00	6.00	3.00
0.9	198.0	99.0	49.5	24.75	12.37	6.19	3.09
1.0	200.0	100.0	50.0	25.0	12.50	6.25	3.12

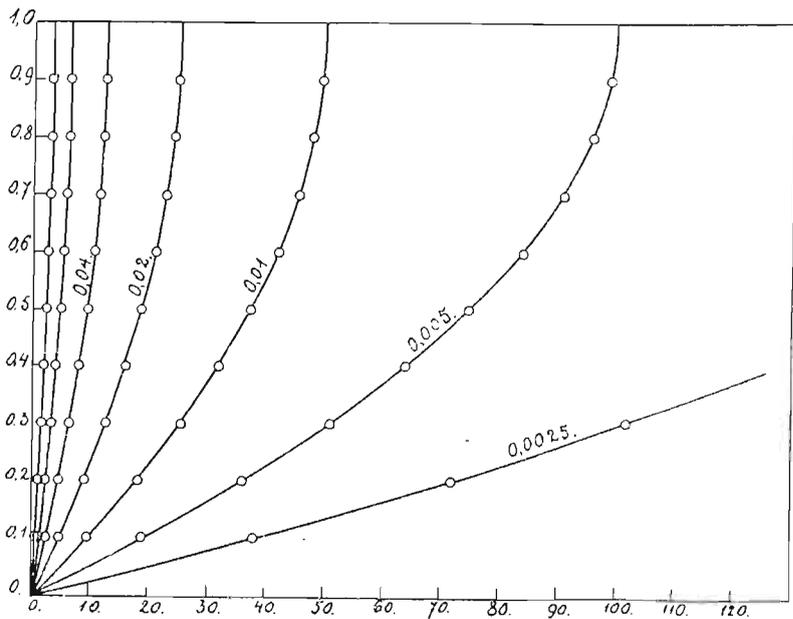


Fig. 21.

lendsten Beispiele bietet die Oxydation des weißen Phosphors durch gasförmigen Sauerstoff. Bereits im Jahre 1692 legte Hom-

berg¹⁾ der Pariser Akademie eine Abhandlung über das Leuchten des Phosphors vor, in welcher er feststellte, daß weißer Phosphor in verdünnter Luft viel kräftiger leuchtet als in solcher von Atmosphärendruck. Später wurde diese eigentümliche Erscheinung von Fourcroy²⁾, van Bemmelen³⁾, Davy⁴⁾ wie auch anderen Forschern bestätigt und man bemühte sich eifrig, ihr rätselhaftes Wesen durch Ersinnen von verschiedenen Hypothesen vergebens aufzuklären⁵⁾. Noch später, nach der Aufstellung der Hauptgesetze der chemischen Kinetik, versuchte Van't Hoff⁶⁾ mit seinen Schülern Ikeda⁷⁾ und Ewan⁸⁾, die Zeitgesetze der langsamen Oxydation des weißen Phosphors durch gasförmigen Sauerstoff zu ermitteln. Sowohl diese Arbeiten wie auch die späteren Experimentaluntersuchungen von Centnerszwer⁹⁾, Russel¹⁰⁾, Jorissen¹¹⁾ und Scharff¹²⁾ haben aber zur Lösung dieses äußerst verwickelten und komplizierten Problems nur wenig beigesteuert.

Es würde uns zu weit führen, wollten wir versuchen, die Kinetik der Phosphoroxydation in ihrem ganzen Umfange hier diskutieren. Wir können aber nicht unterlassen, von den sehr genauen Experimentaluntersuchungen Russel's¹³⁾ auf zwei Versuchsreihen über die Oxydation des Phosphors durch ganz trockenen Sauerstoff (in Gegenwart von konzentrierter H_2SO_4) hinzuweisen, deren zeitlicher

¹⁾ W. Homberg, *Mém. de l'Acad. des Sciences*. Vol. II; zitiert von N. Lémery, *Cours de Chimie*, 11-me édit., Leyde 1716. S. 812.

²⁾ A. F. Fourcroy, *Ann. de Chimie*, (1) **21**, 189 (1797).

³⁾ A. van Bemmelen, *Gilb. Ann.*, **59**, 268 (1818).

⁴⁾ John Davy, *Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys.*, **68**, 387 (1833).

⁵⁾ A. F. Fourcroy und L. N. Venquelin, *Ann. de Chimie*, (1) **21**, 189 (1797); L. I. Thénard, daselbst, (1) **81**, 109 (1812); Cl. L. Berthollet, *Journ. de l'École polytechn.*, **3**, 274 (1797).

⁶⁾ J. H. Van't Hoff, *Études de Dynamique chimique*. Amsterdam 1884, S. 63; *Studien z. chem. Dynamik*, Leipzig 1896, S. 87; *Zeitschr. f. physikal. Chemie*, **16**, 411 (1895).

⁷⁾ K. Ikeda, *Journ. of Imp. Univ. Japan*, **6**, 43 (1893).

⁸⁾ Th. Ewan, *Verslagen Kon. Akad. van Wet.*, **2**, 11 (1894); *Phil. Mag.*, **38**, 505 (1894); *Zeitschr. f. physikal. Chemie*, **16**, 314 (1895).

⁹⁾ M. Centnerszwer, *Zeitschr. f. physikal. Chemie*, **26**, 1 (1898); *Kosmos*, **35**, 526 (1910).

¹⁰⁾ E. J. Russel, *Journ. of Chemical Soc.*, **83**, 1263 (1903).

¹¹⁾ W. P. Jorissen und W. E. Ringer, *Chemical News*, **29**, 150 (1905).

¹²⁾ E. Scharff, *Zeitschr. f. physikal. Chemie*, **62**, 179 (1908).

¹³⁾ E. J. Russel, *a. a. O.*, S. 1269.

Verlauf nach unseren Berechnungen durch die Geschwindigkeitsgleichung (88a) ziemlich exakt wiedergegeben wird. Die Ergebnisse der betreffenden Messungen wie auch unserer Rechnungen sind in folgender Doppeltabelle 26 schematisch zusammengestellt, und der

TABELLE 26.

Versuch Nr. 1; $p_o = 770.0$ mm; temp. 18.6°				Versuch Nr. 2; $p_o = 770.0$ mm; temp. 13.8°			
t in Stund.	p_{mm}	x'	$\left(\frac{k_2}{a^2}\right) \cdot 10^4$	t in Stund.	p_{mm}	x'	$\left(\frac{k_2}{a^2}\right) \cdot 10^4$
—	770.0	0.0	—	—	770.0	0.0	—
0.0	669.82	0.1302	—	0.0	342.54	0.5517	—
0.75	638.24	0.1713	(465)	3.00	323.74	0.5796	407
3.00	527.49	0.3150	479	4.75	308.94	0.5986	419
3.50	497.99	0.3532	483	5.75	298.18	0.6128	445
4.00	468.20	0.3920	484	6.75	287.55	0.6264	455
5.08	395.12	0.4919	491	7.75	277.35	0.6398	459
6.25	295.35	0.6188	489	8.00	274.14	0.6459	474
6.75	236.05	0.7006	494	8.25	272.01	0.6467	462
7.00	200.42	0.7398	492	18.50	80.66	0.8953	(513)
7.25	163.14	0.7882	491	20.00	0.0	1.0	468
7.53	106.87	0.8612	490				
8.08	0.0	1.0	488				

Verlauf der entsprechenden Reaktionskurven wurde in Fig. 22 graphisch abgebildet.

Da nun Russel in obigen Versuchen den Anfang der Oxydation des Phosphors nicht von dem tatsächlichen Beginn dieser Reaktion, sondern von einem willkürlichen Zeitpunkte rechnete, so mußte auch die Geschwindigkeitsgleichung (88) dementsprechend umgeformt werden. Sie nimmt nämlich für den Fall, daß für $t=0$ $x'=b$ wird, die Gestalt

$$(88a) \quad \frac{k_2}{a^2} = \frac{1}{t} \left\{ x' \left(1 - \frac{1}{2} x' \right) - b \left(1 - \frac{b}{2} \right) \right\}$$

an, in der sie auch zu den Berechnungen verwendet wurde.

Die in der vierten und achten Kolonne der Tabelle 26 zusam-

mengestellten Zahlenwerte für $\frac{k_2}{a^2}$ erwiesen sich als genügend konstant. Ihr schwaches Ansteigen mit dem Fortschreiten der Reaktion könnte vielleicht dadurch erklärt werden, daß in dem Maße, wie die betreffende Reaktion schneller wird, der Phosphor sich überhitzt, wobei sich seine Temperatur über diejenige des Bades etwas erhöht.

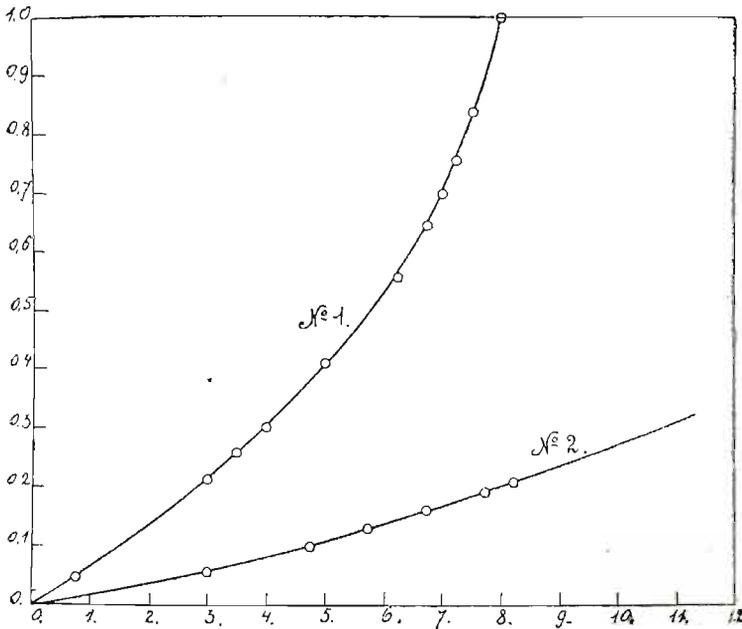


Fig. 22.

b) Bimolekulare Prozesse.

Erster Fall, $p = 1/2$. Die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung der betreffenden bimolekularen Reaktionen hat die Gestalt

$$(89) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^{p-1}} \frac{(1-x')^2}{(1-x')^p}$$

Für $p = 1/2$ folgt also

$$(90) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 \sqrt{a} (1-x')^{\frac{3}{2}}$$

und für den Fall, daß für $t = 0$ auch $x' = 0$ wird, lautet ihr Integral

$$(91) \quad k_2 \sqrt{a} = \frac{2}{t} \cdot \frac{1 - \sqrt{1 - x'}}{\sqrt{1 - x'}}.$$

Für denselben Umwandlungsbetrag hat man also

$$(92) \quad t_1 \sqrt{a_1} = t_2 \sqrt{a_2} = t_3 \sqrt{a_3} = \dots \text{Const.},$$

welche Beziehung besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Quadratwurzeln aus den Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats umgekehrt proportional sind.

Die mittelst Gleichung (91) für bestimmte Umwandlungsbeträge und verschiedene k_2 -Werte berechneten Zeiten sind schematisch in Tabelle 27 zusammengestellt worden, und den Verlauf der betreffenden Reaktionskurven veranschaulicht Fig. 23.

TABELLE 27.

x'	$\frac{2(1 - \sqrt{1 - x'})}{\sqrt{1 - x'}}$	$a = 1; t \text{ in Minuten:}$					
		$k_2 = 0.005$	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	0.1083	21.66	10.83	5.41	2.71	1.35	0.68
0.2	0.2359	47.18	23.59	11.79	5.90	2.95	1.47
0.3	0.3906	78.12	39.06	19.53	9.26	4.63	2.31
0.4	0.5817	116.34	58.17	29.08	14.54	7.27	3.63
0.5	0.8283	165.66	82.83	41.41	20.76	10.38	5.19
0.6	1.162	232.4	116.2	58.10	29.05	14.52	7.26
0.7	1.652	330.4	165.2	82.60	41.30	20.65	10.32
0.8	2.472	494.4	247.2	123.6	61.80	30.90	15.45
0.9	4.324	864.8	432.4	216.2	108.1	54.05	27.02

Es gibt einige Reaktionen, deren zeitlicher Verlauf durch die Geschwindigkeitsgleichung (90) befriedigend ausgedrückt wird. Ob man aber in diesen Fällen mit der geschilderten negativen Autokatalyse durch das Reaktionssubstrat oder mit sogen. „sesquimolekularen Reaktionen“ zu tun hat, läßt sich zur Zeit auf Grund der vorhandenen Versuchsdaten nicht entscheiden.

Von diesen Reaktionen führen wir folgende an. Nach den Messungen von Ewan¹⁾ erfolgt „die gegenseitige Einwirkung von Aldehyddampf und Sauerstoff unter Bildung von Essigsäure mit einer

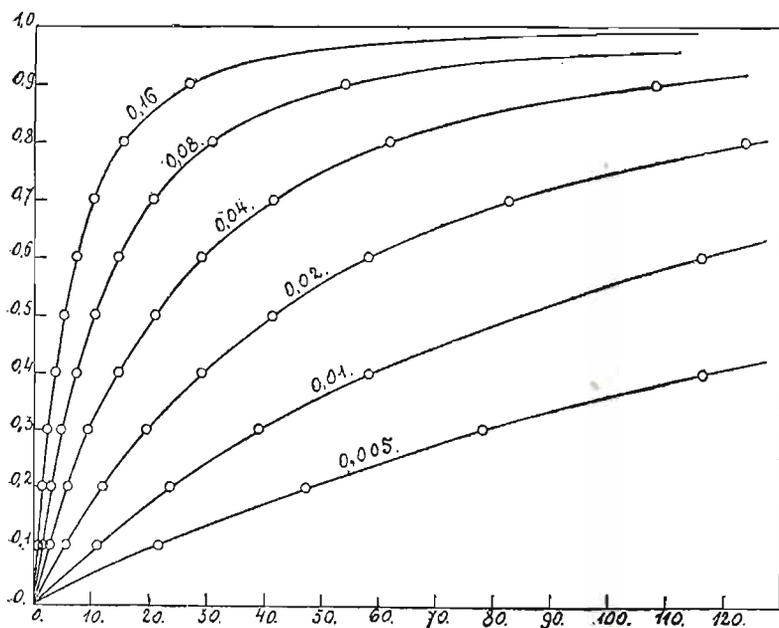
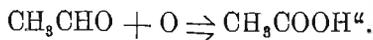


Fig 23.

Geschwindigkeit, welche dem Drucke des Aldehyddampfes und der Quadratwurzel aus dem Drucke des Sauerstoffs proportional ist, also

$$-\frac{dp}{dt} = k\sqrt{p_o} \cdot p_a.$$

„Wir dürfen daher annehmen, daß die Reaktion zwischen Aldehydmolekeln und Sauerstoffatomen stattfindet und, daß sie in folgender Weise zu schreiben ist

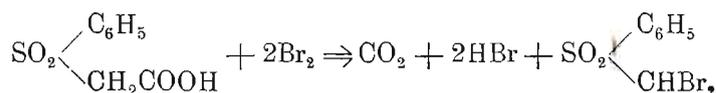


In diesem Falle wie auch in den früher erwähnten Oxydationsprozessen mittelst gasförmigen Sauerstoffs scheint die Annahme

¹⁾ Th. Ewan, Zeitschr. f. physikal. Chemie, 16, 314 (1895).

von „sesquimolekularen“ resp. „pseudo-hemimolekularen“ Reaktionsgleichungen einigermaßen berechtigt zu sein.

Dagegen in den beiden folgenden Prozessen erscheint uns die Annahme der negativen Autokatalyse viel wahrscheinlicher. Es sind dies die von Steele¹⁾ studierte Oxydationsgeschwindigkeit der phosphorigen Säure durch Jod in stark saurer Lösung ($\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{HJ}$), die der Konzentration der phosphorigen Säure und der Quadratwurzel aus der Konzentration des Jods direkt proportional war, — ebenso wie die von Ramberg²⁾ untersuchte Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Brom und Phenylsulfonessigsäure in wässriger Lösung, deren Wesen durch die Gleichung



ausgedrückt wird. Bei großen Bromkonzentrationen, besonders bei einem Bromüberschuß, erwies sich die Geschwindigkeit dieses letzten Vorganges der Konzentration der betreffenden Säure und der Quadratwurzel aus der Bromkonzentration direkt proportional.

Zweiter Fall, $p = 1$. Für $p = 1$ folgt die Geschwindigkeitsgleichung

$$(93) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 \frac{(1 - x')^2}{(1 - x')} = k_2 (1 - x'),$$

die mit derjenigen der monomolekularen impulsiven Reaktionen (3) formell identisch ist.

Dritter Fall, $p = 2$. Schließlich für $p = 2$ hat man die Gleichung

$$(94) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a} \cdot \frac{(1 - x')^2}{(1 - x')^2} = \frac{k_2}{a},$$

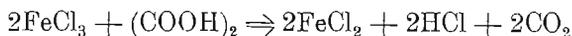
die mit der früher behandelten (84) formell identisch ist.

¹⁾ B. D. Steele, Journ. of Chemical Soc., **93**, 2203 (1908).

²⁾ L. Ramberg, Zeitschr. f. physikal. Chemie, **34**, 560 (1900).

Zahlreiche Beispiele negativer Autokatalyse durch das Reaktionssubstrat wird man sicherlich unter den „angeblich“ monomolekularen Reaktionen ermitteln können. Die kinetische Literatur, ebenso die ältere wie auch die neuere, zeigt geradezu eine Überfülle von Angaben über monomolekulare impulsive Reaktionen, deren Zeitgesetze nur auf Grund fragmentarischer und ganz oberflächiger Messungen aufgestellt wurden. Zum Teil basieren diese Angaben auf der Verfolgung des zeitlichen Verlaufes jener Vorgänge für eine einzige Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats, zum Teil wieder auf Messungen ihres anfänglichen Verlaufes, ohne daß derselbe bis zum Reaktionsschluß genauer verfolgt worden wäre.

Es würde uns zu weit führen, wollten wir die Richtigkeit dieser unseren Vermutung durch eine größere Zahl von konkreten Beispielen begründen. Ein einziges klassisches Beispiel genügt vollkommen. Wir wählen zu dem Zwecke die von Lemoine¹⁾ sehr eingehend studierte Reaktion zwischen Ferrichlorid und Oxalsäure



und unterwerfen die Ergebnisse seiner Messungen einer kritischen Durchsicht.

Auf Grund zahlreicher Messungen des „anfänglichen“ Verlaufes dieser Reaktion kam Lemoine zu dem Schlusse, daß ihr Zeitgesetz durch die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx'}{dt} = k(1 - x')^{\frac{3}{2}}$$

befriedigend ausgedrückt wird. Zugleich aber konstatierte er, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten obiger Gleichung mit wachsender Anfangskonzentration der Reaktionskomponenten sehr stark abnahmen. Auch fand er, daß ein Überschuß der einen Komponente (FeCl_3) auf das Reaktionstempo stark verzögernd wirkte.

Obwohl schon diese beiden Tatsachen die Unzulänglichkeit der aufgestellten Geschwindigkeitsgleichung klar bewiesen, zweifelte dennoch Lemoine an deren Richtigkeit nicht und benutzte den betreffenden chemischen Vorgang als Unterlage für eingehende Studien photokinetischer Wirkungen.

¹⁾ G. Lemoine, Ann. de Chimie et Phys., (6) 30, 289–395 (1893); (7) 6, 433–540 (1895).

Wir rechneten nun einen geringen Teil der Geschwindigkeitsmessungen des Verfassers neu um und kamen dabei zu folgenden Ergebnissen: Berechnet man den anfänglichen Verlauf der studierten Reaktion (Lemoine's Geschwindigkeitsmessungen reichen bis zum Umsatz von ca. 50% der angewandten Oxalsäuremenge) nach der Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung (3), so zeigen die erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 in jeder einzelnen Versuchsreihe tatsächlich eine genügende Konstanz, aber ihre Mittelwerte wachsen ganz regelmäßig mit abnehmender Anfangskonzentration a der Reaktionskomponenten. Man bekommt dabei folgende Zahldaten:

Temperatur ca. 100°						
Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6
$a =$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{2}$
$k_1 \cdot 10^6 =$	269	386	461	279	202	162
$k_1 \cdot 10^6 \sqrt{a} =$	134	136	115	139	124	115

Aus den Zahlen der letzten Horizontalreihe dieser Tabelle könnte man schließen, daß die betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 den Quadratwurzeln aus den Anfangskonzentrationen des Ferri-chlorids umgekehrt proportional sind (die Oxalsäure übt auf das Zeittempo des betreffenden Vorganges keinen merklichen Einfluß aus).

Zu demselben Schlusse führt auch die Betrachtung der Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag des Reaktionssubstrats erreicht wird, wie aus folgenden Daten zu ersehen ist.

Temperatur ca. 100°						
Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6
$a =$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{2}$
$x' = 0.1; t' =$	37.5	28.0	22.5	40.5	52.6	63.3
$t' : \sqrt{a} =$	75	79.2	90	81	86	89
$x' = 0.15; t'' =$	59.5	42.6	35.0	61.0	78.8	100
$t'' : \sqrt{a} =$	119	120.5	140	122	129	141
$x' = 0.2; t''' =$	83.3	58.0	47.8	81.3	107	139
$t''' : \sqrt{a} =$	166	164	191	163	175	196
$x' = 0.25; t'''' =$	108.2	73.7	61.2	102.6	138	180.8
$t'''' : \sqrt{a} =$	216	208	245	205	225	256

Aus dieser Tabelle folgt, daß in Anbetracht der großen Versuchsfehler, welche hauptsächlich durch die mangelhafte Konstanz der Thermostattemperatur bedingt wurden, die Beziehung

$$\frac{t'_1}{\sqrt{a_1}} = \frac{t'_2}{\sqrt{a_2}} = \frac{t'_3}{\sqrt{a_3}} = \dots \text{Const.}$$

als genügend konstant betrachtet werden kann. Beide Beziehungen führen also zu dem Schlusse, daß die betrachtete Reaktion statt von der ersten, eher von der halben Ordnung sein könnte. Ihr Zeitgesetz würde demnach durch die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{\sqrt{a}} \cdot \sqrt{(1-x')}$$

auszudrücken sein. Tatsächlich bekommt man auch in jeder der Versuchsreihen Nr. 1 bis 6 ziemlich konstante Zahlenwerte für k_2 , aber die Mittelwerte dieser Geschwindigkeitskoeffizienten für verschiedene Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats differieren ziemlich stark voneinander. Also auch diese neue Geschwindigkeitsgleichung entspricht nicht genau der Erfahrung.

Es konnte aber auch nicht anders sein, denn die Reaktion zwischen Ferrichlorid und Oxalsäure ist in Wirklichkeit bedeutend komplizierter, als nach der entsprechenden stöchiometrischen Bruttoformel zu erwarten wäre. In jener Gleichung fanden keinen Ausdruck solche Faktoren wie z. B. die elektrolytische Dissoziation der Oxalsäure und Salzsäure, des FeCl_3 und FeCl_2 , ferner die Hydrolyse von FeCl_3 und FeCl_2 , die sicherlich einen bedeutenden Einfluß auf den zeitlichen Verlauf jener Reaktion ausüben. Es sprechen dafür bereits die Ergebnisse von Lemoine's eigenen Messungen, aus denen unter anderem folgt, daß ein Überschuß von FeCl_3 , ebenso wie Zusätze von FeCl_2 , HCl , NaCl , KCl und LiCl das Tempo jener Reaktion stark verzögern, wogegen ein geringer Überschuß von Oxalsäure dasselbe schwach beschleunigt und ein Überschuß des Reaktionsproduktes ($\text{FeCl}_2 + \text{HCl}$) ohne merkbaren Einfluß ist.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß der molekular-kinetische Mechanismus der Reaktion zwischen Ferrichlorid und Oxalsäure im allgemeinen nicht so einfach ist und daß dabei die negative Autokatalyse durch das Reaktionssubstrat (FeCl_3) eine wesentliche Rolle zu spielen scheint.

Ähnliches könnten wir von Dutzenden anderer angeblich „monomolekularer“ Reaktionen behaupten und auch beweisen.

5. Autokatalytische Reaktionen des fünften Typus.

Die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung dieses Typus der positiven Autokatalyse lautet

$$(95) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{m+r+n-1} x'^m (1 - x')^{r+n}.$$

Formell ist sie mit derjenigen des ersten Typus der positiven Autokatalyse durch das Reaktionsprodukt identisch, bietet also in rein kinetischer Hinsicht eigentlich nichts Neues. Nur ihre Ordnung erscheint im allgemeinen höher, als aus den stöchiometrischen Reaktionsgleichungen der betreffenden Prozesse zu folgern wäre.

Obwohl es uns nicht gelang, für diesen speziellen Typus der Autokatalyse auch nur ein einziges konkretes Beispiel zu ermitteln, so sind wir dennoch davon überzeugt, daß eine genauere Durchsicht der Ergebnisse der bereits veröffentlichten kinetischen Untersuchungen derartige Beispiele liefern würde.

6. Autokatalytische Reaktionen des sechsten Typus.

Der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung dieses Typus kommt die Gestalt

$$(96) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{m+n-p-1} x'^m (1 - x')^{n-p}$$

zu. Man hat hier also drei verschiedene Fälle zu unterscheiden, je nachdem n größer, gleich oder kleiner als p ist.

1. Ist $n > p$. und zwar $n - p = q$, dann nimmt obige Gleichung die Form

$$(97) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{m+q-1} x'^m (1 - x')^q$$

an, die formell mit derjenigen des ersten Typus der positiven Autokatalyse durch das Reaktionsprodukt identisch ist. Nur die Reaktionsordnung erscheint in diesem Falle niedriger, als es die betreffende stöchiometrische Reaktionsgleichung verlangen würde.

2. Wird $n = p$, dann hat man

$$(98) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{m-1} \cdot x'^m,$$

also einen ganz neuen Typus der Geschwindigkeitsgleichung, den wir im folgenden besonders diskutieren werden.

3. Schließlich für $n < p$, d. h. $n - p = -q$, folgt

$$(99) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{m-q-1} \cdot \frac{x'^m}{(1-x')^q},$$

also ebenfalls ein neuer Typus der Geschwindigkeitsgleichung, der eingehende Besprechung verlangt.

Erster Fall: $n = p$, $m = 1/2$. Für denselben lautet die Geschwindigkeitsgleichung

$$(100) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{\sqrt{a}} \cdot \sqrt{x'}$$

und ihr Integral

$$(101) \quad k_2 = \frac{\sqrt{a}}{t} \cdot 2\sqrt{x'},$$

falls für $t = 0$ auch $x' = 0$ gesetzt wird.

Für denselben Umwandlungsbetrag hat man dann

$$(102) \quad \frac{t_1}{\sqrt{a_1}} = \frac{t_2}{\sqrt{a_2}} = \frac{t_3}{\sqrt{a_3}} = \dots \text{Const.},$$

welche Beziehung besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Quadratwurzeln aus den Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats direkt proportional sind.

Zur Veranschaulichung des Habitus der entsprechenden Reaktionskurven geben wir in Tabelle 28 eine Zusammenstellung der nach Gleichung (101) berechneten Reaktionszeiten für dieselben Umwandlungsbeträge und in Fig. 24 den Verlauf jener Reaktionskurven.

Auch dieser Reaktionstypus zeigt die Besonderheit, daß seine Geschwindigkeit mit dem Fortschreiten der Umwandlung stetig zunimmt, um gegen $x' = 0$ ihr Maximum zu erreichen. Bis jetzt ließen sich für denselben keine konkreten Beispiele ermitteln.

TABELLE 28.

x'	$2/\bar{x}'$	$\alpha = 1; t \text{ in Minuten:}$				
		$k_2 = 0.01$	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	0.6324	63.24	31.62	15.81	7.90	3.95
0.2	0.8943	89.43	44.71	22.32	11.16	5.58
0.3	1.095	109.5	54.75	27.37	13.68	6.84
0.4	1.265	126.5	63.25	31.62	15.81	7.90
0.5	1.415	141.5	70.75	35.37	17.69	8.84
0.6	1.549	154.9	77.45	38.72	19.36	9.68
0.7	1.673	167.3	83.65	41.82	20.91	10.45
0.8	1.788	178.8	89.40	44.70	22.35	11.17
0.9	1.897	189.7	94.85	47.42	23.71	11.85
1.0	2.0	200	100	50.0	25.0	12.50

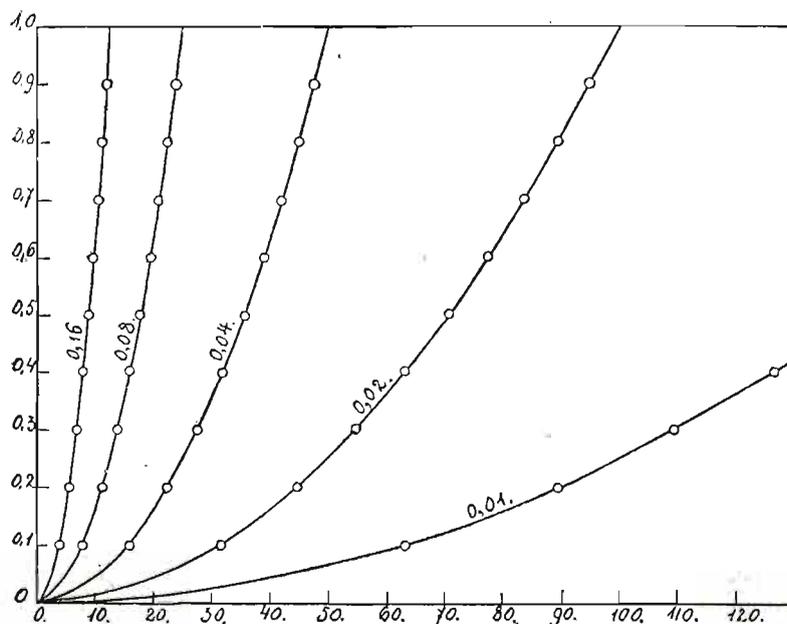


Fig. 24.

Zweiter Fall: $n = p$, $m = 1$. Die betreffende Geschwindigkeitsgleichung ist

$$(103) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 x',$$

und ihr unbestimmtes Integral lautet

$$(104) \quad k_2 = \frac{1}{t} \ln x' + C.$$

Nimmt man an, daß für $t = 0$ $x' = x'_0$ wird, so lautet das bestimmte Integral

$$(105) \quad k_2 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{x'}{x'_0} \right).$$

Für denselben Umwandlungsbetrag hat man dann die Beziehung

$$(106) \quad t_1 = t_2 = t_3 = \dots \text{Const.},$$

welche besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, von den jeweiligen Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats vollkommen unabhängig sind.

Den Verlauf der betreffenden Reaktionskurven illustrieren Tabelle 29 und Fig. 25.

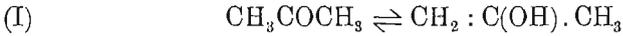
Das Zutreffen dieser interessanten Geschwindigkeitsgleichung haben Dawson und Powis¹⁾ für die bereits früher erwähnte

TABELLE 29.

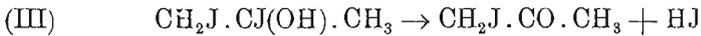
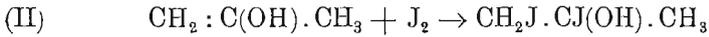
x'	$\ln \frac{x'}{x'_0}$	$a = 1.0; x'_0 = 0.01; t$ in Minuten:					
		$k_2 = 0.02$	0.04	0.08	0.16	0.32	0.64
0.1	2.302	115.1	57.55	28.77	14.39	7.19	3.60
0.2	2.997	149.8	74.92	37.46	18.73	9.36	4.68
0.3	3.401	170.0	85.02	42.51	21.25	10.63	5.31
0.4	3.688	184.4	92.20	46.10	23.05	11.52	5.76
0.5	3.913	195.6	97.82	48.91	24.45	11.23	6.11
0.6	4.095	204.7	102.37	51.19	25.59	12.80	6.40
0.7	4.248	212.4	106.20	53.10	26.55	13.27	6.64
0.8	4.383	219.1	112.47	54.79	27.39	13.70	6.85
0.9	4.499	224.9	114.87	56.24	28.12	14.06	7.03
1.0	4.604	230.2	115.1	57.55	28.77	14.39	7.19

¹⁾ H. M. Dawson u. Fr. Powis, Journ. of Chemical Soc., 101, 1505 (1912).

selbstbeschleunigte Reaktion zwischen Jod und Aceton in wässrigen Lösungen festgestellt. Von den drei Folgereaktionen, in welche dieser Prozeß zerfällt, soll nach der Meinung der Verfasser nur die erste



mit meßbarer Geschwindigkeit stattfinden. Die während der beiden anderen Teilreaktionen



gebildete Jodwasserstoffsäure, die die erste Stufenreaktion katalytisch beschleunigt, läßt sich durch Abnahme des Jodtiters ver-

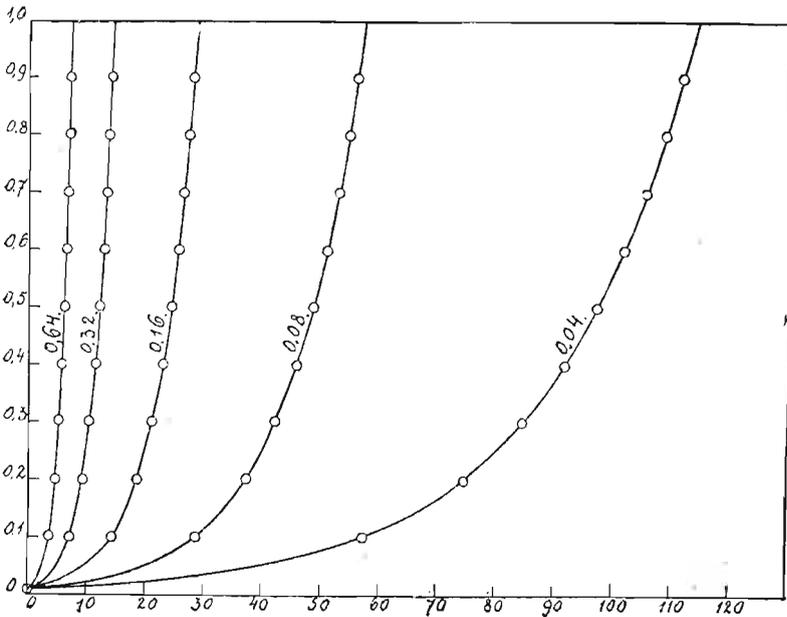


Fig. 25.

folgen, die gemäß der Geschwindigkeitsgleichung (105) stattfindet.

Folgende Zahlendaten, die der Tabelle I und III der Originalabhandlung entnommen wurden, illustrieren den zeitlichen Verlauf dieser Abnahme des Jodtiters.

TABELLE I.

Temp. 25°; Aceton 20 ccm pro Liter; J ₂ = 0·004 Mole; KJ = 0·008 Mole; x ₀ = 0·000023			
t	(a-x) · 10 ⁶	x · 10 ⁶	k · 10 ³
0	3976	23	—
72	3814	162	100
115	3385	591	103·5
140	2758	1218	104
163	1616	2360	104·5
170	1110	2866	104
174	814	3162	104

TABELLE III.

Temp. 25°; Aceton 20 ccm pro Liter; J ₂ = 0·05 Mole; KJ = 0·01 Mole; x ₀ = 0·000019			
t	(a-x) · 10 ⁶	x · 10 ⁶	k · 10 ³
0	4992	19	—
76	4862	130	93
99·3	4701	291	101
123·1	4392	600	103
143·9	3902	1090	103·5
170·8	2672	2316	103·5
191·2	913	4077	103

Sollte die Grundannahme der Verfasser, daß der geschilderte Vorgang in obigen drei Folgereaktionen besteht, richtig sein, dann führen ihre Geschwindigkeitsmessungen der Abnahme des Jodtiters eigentlich zu folgenden Schlüssen: Die erste Gleichgewichtsreaktion (I) findet momentan statt, die zweite Folgereaktion (II) verläuft außerordentlich langsam und nur die dritte Folgereaktion (III) erfolgt in einem bequemen meßbaren Tempo.

Dritter Fall: $n = p$, $m = 2$. Für denselben nimmt die Geschwindigkeitsgleichung die Gestalt

$$(107) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a \cdot x'^2$$

an, und ihr allgemeines Integral lautet

$$(108) \quad k_2 a t = -\frac{1}{x'} + C.$$

Falls für $t = 0$ $x' = x'_0$ gesetzt wird, nimmt es die bestimmte Form

$$(109) \quad k_2 = \frac{1}{a t} \left(\frac{x' - x'_0}{x'_0 x'} \right)$$

an.

Für denselben Umwandlungsbetrag gilt dann die Beziehung

$$(110) \quad t_1 a_1 = t_2 a_2 = t_3 a_3 = \dots \text{Const.},$$

die besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats umgekehrt proportional sind.

Den Verlauf der Reaktionskurven, die sich aus Gleichung (109) ergeben, illustriert folgende Tabelle 30 und Fig. 26.

TABELLE 30.

x'	$\frac{x - x_0}{x' \cdot x_0}$	$a = 1; x_0 = 0.01; t$ in Minuten:				
		$k_2 = 1.0$	2.0	4.0	8.0	16.0
0.1	90.00	90.00	45.00	22.50	11.25	5.62
0.2	95.00	95.00	47.50	23.75	11.87	5.94
0.3	96.67	96.67	48.33	24.17	12.08	6.04
0.4	97.50	97.50	48.75	24.37	12.19	6.09
0.5	98.00	98.00	49.00	24.50	12.25	6.12
0.6	98.33	98.33	49.16	24.58	12.29	6.14
0.7	98.56	98.56	49.28	24.64	12.32	6.16
0.8	98.74	98.74	49.37	24.68	12.34	6.17
0.9	98.88	98.88	49.44	24.72	12.36	6.18

Vierter Fall: $n - p = -1$; $m = 1/2$. Für diesen Fall lautet die Geschwindigkeitsgleichung

$$(111) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{\sqrt{a^3}} \cdot \frac{\sqrt{x'}}{(1-x')}$$

und ihr Integral

$$(112) \quad k_2 = \frac{\sqrt{a^3}}{t} \cdot 2\sqrt{x'}(1 - \frac{1}{2}x'),$$

falls für $t = 0$ auch $x' = 0$ gesetzt wird.

Für denselben Umwandlungsbetrag hat man

$$(113) \quad \frac{t_1}{\sqrt{a_1^3}} = \frac{t_2}{\sqrt{a_2^3}} = \frac{t_3}{\sqrt{a_3^3}} = \dots \text{Const.},$$

welche Beziehung besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Quadratwur-

zeln aus den Kuben der Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats direkt proportional sind.

Die nach Gleichung (112) berechneten Reaktionskurven dieses Typus veranschaulichen Tabelle 31 und Fig. 27 (S. 430).

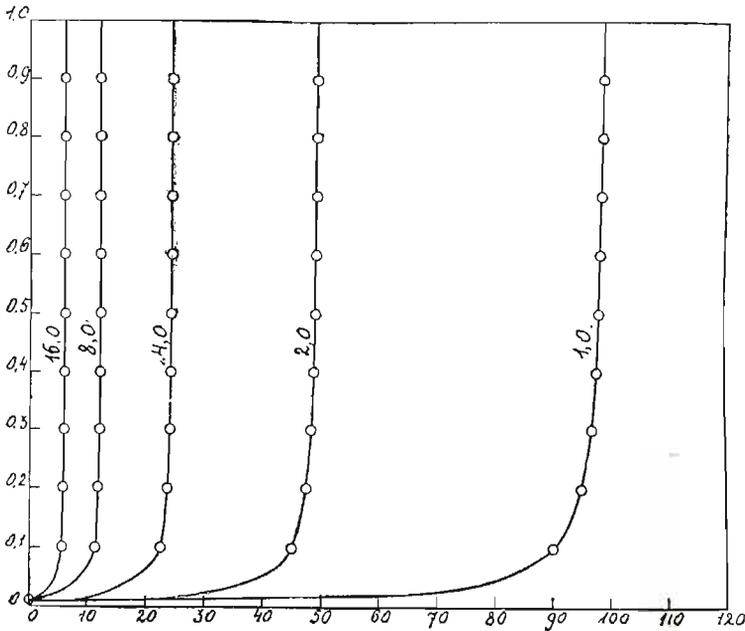


Fig. 26.

Fünfter Fall: $n - p = -1$; $m = 1$. Für diesen lautet die Geschwindigkeitsgleichung

$$(114) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a} \cdot \frac{x'}{(1-x')}$$

und ihr allgemeines Integral:

$$(115) \quad \frac{k_2}{a} \cdot t = \ln x' - x' + C.$$

Wird nun für $t = 0$ $x' = x'_0$ gesetzt, so nimmt es die bestimmte Form

$$(116) \quad k_2 = \frac{a}{t} \left\{ \ln \frac{x'}{x'_0} - (x' - x'_0) \right\}$$

an.

TABELLE 31.

x'	$2\sqrt{x'(1-\frac{1}{3}x')}$	$a = 1; t \text{ in Minuten:}$				
		$k_2 = 0.01$	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	0.6113	61.13	30.56	15.28	7.64	3.82
0.2	0.8349	83.49	41.74	20.87	10.43	5.22
0.3	0.9856	98.56	49.28	24.64	12.32	6.16
0.4	1.096	109.6	54.80	27.40	13.70	6.85
0.5	1.179	117.9	58.95	29.47	14.74	7.37
0.6	1.240	124.0	62.00	31.00	15.50	7.75
0.7	1.282	128.2	64.10	32.05	16.02	8.01
0.8	1.311	131.1	65.55	32.77	16.39	8.19
0.9	1.328	132.8	66.40	33.20	16.60	8.30
1.0	1.333	133.3	66.66	33.33	16.66	8.33

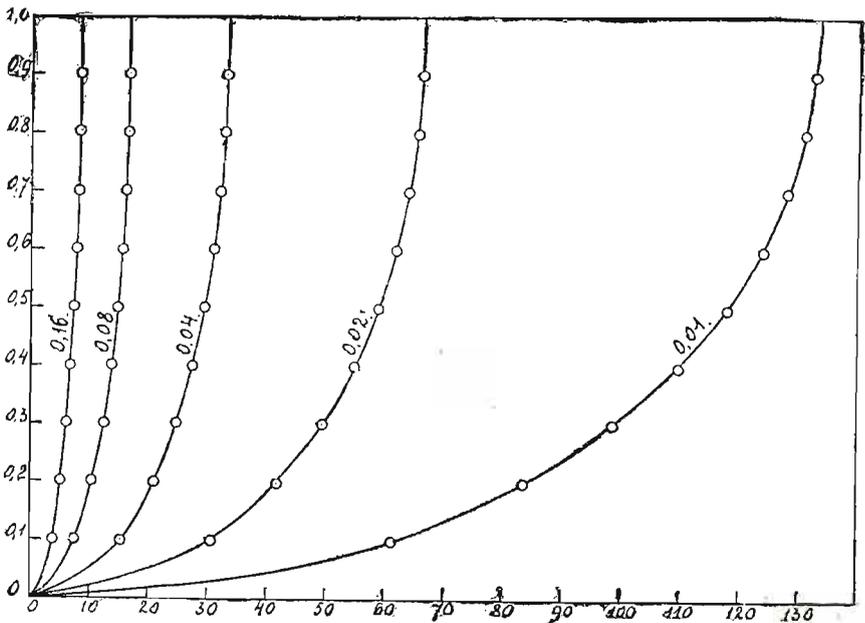


Fig. 27.

Für denselben Umwandlungsbetrag gilt dann die Beziehung

$$(117) \quad \frac{a_1}{t_1} = \frac{a_2}{t_2} = \frac{a_3}{t_3} = \dots \text{Const.},$$

die besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats direkt proportional sind.

Die nach Gleichung (116) berechneten Reaktionszeiten für dieselben Umwandlungsbeträge gibt Tabelle 32 an, und Fig. 28 veranschaulicht die sich aus ihnen ergebenden Reaktionskurven.

TABELLE 32.

x'	$\ln \frac{x'}{x'_0}$	$a = 1.0; x'_0 = 0.01; t$ in Minuten:					
		$k_2 = 0.01$	0.02	0.04	0.08	0.16	0.32
0.1	2.302	221.2	110.6	55.30	27.65	13.82	6.91
0.2	2.997	280.7	140.3	70.17	35.09	17.54	8.77
0.3	3.401	311.1	155.5	77.78	38.89	19.44	9.72
0.4	3.688	329.8	164.9	82.45	41.22	20.61	10.30
0.5	3.913	342.3	171.1	85.57	42.79	21.39	10.70
0.6	4.095	350.5	175.2	87.62	43.81	21.90	10.95
0.7	4.248	355.8	177.9	88.95	44.47	22.24	11.12
0.8	4.383	359.3	179.6	89.82	44.91	22.45	11.23
0.9	4.499	360.9	180.4	90.22	45.11	22.55	11.28

Sechster Fall: $n - p = -1; m = 2$. Die betreffende Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$(118) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 \cdot \frac{x'^2}{(1 - x')}$$

und ihr bestimmtes Integral

$$(119) \quad k_2 = \frac{1}{t} \left\{ \left(\frac{x' - x'_0}{x' x'_0} \right) - \ln \frac{x'}{x'_0} \right\},$$

falls für $t = 0$ $x' = x'_0$ gesetzt wird.

Für denselben Umwandlungsbetrag hat man dann die Beziehung

$$(120) \quad t_1 = t_2 = t_3 = \dots \text{Const.}$$

die besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, von der jeweiligen An-

fangskonzentration des Reaktionssubstrats vollkommen unabhängig und einander gleich sind.

Folgende Tabelle 33 und Fig. 29 (S. 433) illustrieren den Verlauf der nach der Gleichung (119) berechneten Reaktionskurven.

Für die letzten drei Geschwindigkeitsgleichungen ließen sich in der uns zugänglichen kinetischen Literatur keine quantitativen Bei-

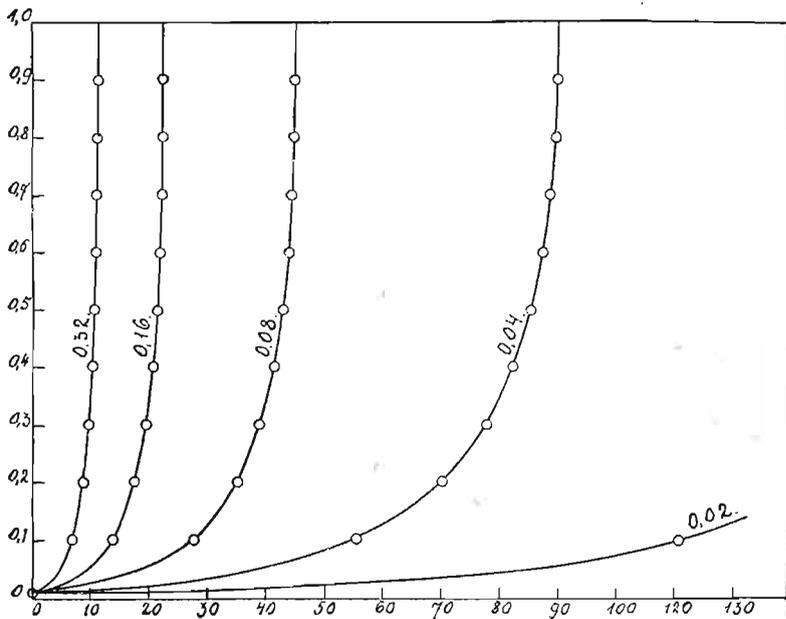


Fig. 28.

spiele auffinden. Qualitativ scheint aber ein ähnlicher Reaktionsverlauf bei der langsamen Oxydation des Phosphorwasserstoffs vorzuliegen. Nach den Experimentaluntersuchungen von van de Stadt¹⁾ beginnt nämlich die langsame Oxydation des Phosphorwasserstoffs mit einer geringen, ziemlich konstanten Geschwindigkeit, um dann plötzlich in eine Explosion überzugehen.

¹⁾ J. H. van de Stadt, Zeitschr. für physikal. Chemie, 12, 322 (1893).

TABELLE 33.

α'	M	$\alpha = 1.0; \alpha'_0 = 0.01; t \text{ in Minuten.}$			
		$k_2 = 0.5$	1.0	2.0	4.0
0.1	87.70	175.40	87.70	43.85	21.92
0.2	92.00	184.00	92.00	46.00	23.00
0.3	93.27	186.54	93.27	46.63	23.31
0.4	93.81	187.62	93.81	46.90	23.45
0.5	94.09	188.18	94.09	47.05	23.52
0.6	94.24	188.48	94.24	47.12	23.56
0.7	94.31	188.62	94.31	47.16	23.58
0.8	94.36	188.72	94.36	47.18	23.59
0.9	94.38	188.76	94.38	47.19	23.59

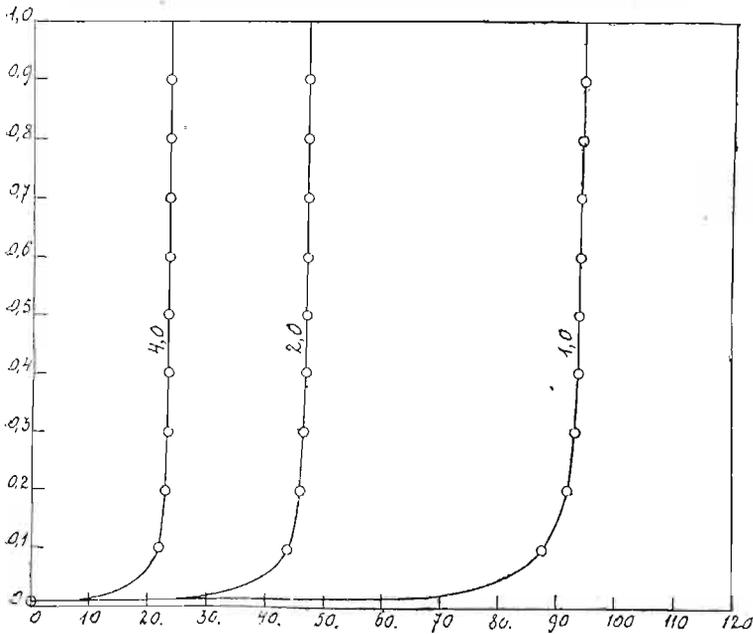


Fig. 29.

7. Autokatalytische Reaktionen des siebenten Typus.

Der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung dieser Art der Autokatalyse kommt die Gestalt

$$(121) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{n+m-1} \frac{(1-x')^{n+p}}{x'^m}$$

zu, und wenn $p+n=q$ gesetzt wird,

$$(122) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{q-m-1} \frac{(1-x')^q}{x'^m}.$$

Formell ist also diese Gleichung mit derjenigen der negativen Autokatalyse durch das Reaktionsprodukt (also des zweiten Typus) identisch. Nur ihre Ordnung erscheint gegen diejenige, die sich aus der stöchiometrischen Reaktionsgleichung ergeben würde, um den Betrag p erhöht.

Obwohl dieser Typus der Autokatalyse in kinetischer Hinsicht eigentlich nichts Neues bietet, wollen wir dennoch einen besonderen Fall desselben, für den sich ein konkretes Beispiel auffinden ließ, eingehender behandeln.

Fall: $n=2$, $p=1$, $m=-1$. Für denselben lautet die Geschwindigkeitsgleichung

$$(123) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a \cdot \frac{(1-x')^3}{x'},$$

und ihr Integral

$$(124) \quad k_2 = \frac{1}{2at} \cdot \left[\frac{x'}{1-x'} \right]^2,$$

falls für $t=0$ auch $x'=0$ wird.

Für denselben Umwandlungsbetrag hat man die Beziehung

$$(125) \quad t_1 a_1 = t_2 a_2 = t_3 a_3 = \dots \text{Const.}^1$$

welche besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats umgekehrt proportional sind.

Die folgende Zahlentabelle Nr. 34 und Fig. 30 illustrieren genügend den Habitus der entsprechenden Reaktionskurven.

Ein konkretes Beispiel für diesen Typus der Geschwindigkeitsgleichung liefern die Goldschmidt'schen¹⁾ Untersuchungen über die Bildungsgeschwindigkeit der Azofarbstoffe.

¹⁾ H. Goldschmidt u. Fr. Buss, Ber. d. deutsch. chem. Gesell., **30**, 2075 (1897).

TABELLE 34.

x'	$\frac{1}{2} \left(\frac{x'}{1-x'} \right)^2$	$\alpha = 1.0; t$ in Minuten:					
		$k_2 = 0.005$	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16
0.1	0.0062	1.24	0.62	0.31	0.15	0.08	0.04
0.2	0.0312	6.24	3.12	1.56	0.78	0.39	0.20
0.3	0.0918	18.36	9.18	4.59	2.29	1.15	0.57
0.4	0.2222	44.44	22.22	11.11	5.55	2.78	1.39
0.5	0.5000	100.0	50.00	25.00	12.50	6.25	3.12
0.6	1.125	225.0	112.5	56.25	28.12	14.06	7.03
0.7	2.722	544.4	272.2	136.1	68.05	34.02	17.01
0.8	8.005	1601	800.5	400.2	200.1	100.1	50.00
0.9	40.49	8098	4049	2024	1012	506.1	253.0

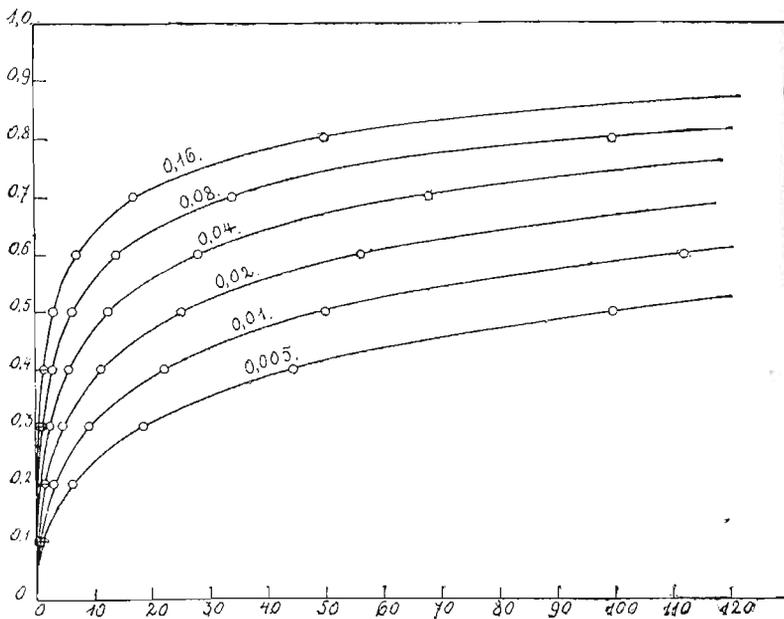


Fig. 30.

Wie bereits früher erwähnt wurde, ließ sich der zeitliche Verlauf der Bildung von Methylorange aus p-Diazobenzolsulfosäure und Dimethylanilinechlorhydrat durch die Geschwindigkeitsgleichung

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

ausdrücken. Wurden aber statt Anilinchlorhydrat Anilinsalze schwacher Säuren wie z. B. der Essigsäure, der Monochlor- oder Dichlor-essigsäure angewandt und dazu ein genügend großer Überschuß von freier Säure (b) zugesetzt, so lautete die Geschwindigkeitsgleichung dieses Prozesses folgendermaßen:

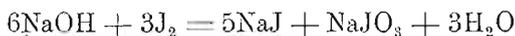
$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)^3}{(b+x)},$$

und hieraus

$$k_2 = \frac{1}{t} \left\{ \frac{a+b}{2a^2} \cdot \frac{x(2a-x)}{(a-x)^2} - \frac{x}{a(a-x)} \right\}.$$

„Im Gegensatz zu dem Reaktionsverlauf bei Anwendung starker Säuren ist hier die angewandte Konzentration von Base und Diazosäure nicht mehr ohne Einfluß auf die Umsetzungszeit; vielmehr wird die Reaktion umso schneller verlaufen, je konzentriertere Lösungen zur Anwendung kommen. Alle diese Voraussetzungen sind durch das Experiment bestätigt worden“.

Noch kompliziertere Fälle der negativen Autokatalyse sowohl durch das Reaktionsprodukt wie auch durch das Reaktionssubstrat hat Skrabal¹⁾ bei der sog. Jodlaugenreaktion



beobachtet. Da aber der Nachweis der betreffenden Reaktionsmechanismen nur mittelst der „Isoliermethode“ erbracht wurde, so beschränken wir uns auf eine schematische Zusammenstellung der vom Verfasser angegebenen Geschwindigkeitsgleichungen.

In stark alkalischen Lösungen soll die Jodlaugenreaktion gemäß der Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d[\text{JOH}]}{dt} = k_1 \frac{[\text{JOH}]^2 [\text{J}']}{[\text{OH}']},$$

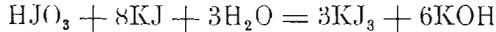
¹⁾ Eine Zusammenstellung der Hauptergebnisse seiner ausgedehnten Experimentaluntersuchungen über die Kinetik dieser Reaktion (Monatshefte f. Chemie, 28, 319 (1907); 30, 51 (1909) u. ff.) hat A. Skrabal in der Abhandlung „Zur Vorausberechnung chemischer Gleichgewichte auf Grund von Geschwindigkeitsmessungen“ [Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 665 (1911)] gegeben.

und in schwach alkalischen Lösungen entsprechend der Gleichung

$$-\frac{d[J'_3]}{dt} = k_2 \frac{[\text{OH}'] [J'_3]^2}{[J']^3}$$

verlaufen.

In saurer Lösung findet dagegen die entgegengesetzte Reaktion



statt, deren Zeitgesetze je nach den besonderen Bedingungen, durch die Geschwindigkeitsgleichungen

$$-\frac{d[\text{JO}'_3]}{dt} = k_3 \frac{[J']^2 \cdot [\text{JO}'_3]}{[\text{OH}']^2}$$

und

$$-\frac{d[\text{JO}'_3]}{dt} = k_4 \frac{[J'] \cdot [J'_3] \cdot [\text{JO}'_3]}{[\text{OH}']^2}$$

ausgedrückt werden.

In allen diesen Fällen soll der angegebene molekular-kinetische Mechanismus der betreffenden Vorgänge durch die vorgelagerten „intermediären Gleichgewichte“ bedingt sein.

8. Autokatalytische Reaktionen des achten Typus.

Dieser Typus der negativen Autokatalyse ergibt sich, wenn das Reaktionsprodukt wie auch das Reaktionssubstrat gleichzeitig verzögernd auf den zeitlichen Verlauf der betreffenden chemischen Vorgänge einwirken. Die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung lautet dann

$$(126) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{n-p-m-1} \frac{(1-x')^{n-p}}{x'^m}.$$

Auch für diesen Fall sind prinzipiell drei verschiedene Möglichkeiten zu unterscheiden, und zwar je nachdem n größer, gleich oder kleiner als p ist.

1. Ist $n > p$, und zwar $n - p = q$, so nimmt obige Geschwindigkeitsgleichung die Gestalt

$$(127) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^{q-m-1} \frac{(1-x')^q}{x'^m}$$

an, die formell mit derjenigen (51) des zweiten Typus für die negative Autokatalyse durch das Reaktionsprodukt identisch ist. Nur

erscheint die Reaktionsordnung q gegenüber derjenigen n , die sich aus der entsprechenden stöchiometrischen Gleichung ergeben würde, um den Betrag p erniedrigt.

Konkrete Beispiele derartiger Reaktionsverläufe konnten wir nicht feststellen.

2. Wird $n = p$, dann hat man

$$(128) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^{m+1}} \cdot \frac{1}{x'^m},$$

also einen ganz neuen Geschwindigkeitstypus der in folgenden besonders diskutiert wird.

3. Wird schließlich $n - p = -q$, dann resultiert

$$(129) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^{q+m+1}} \cdot \frac{1}{x'^m (1 - x')^q},$$

also ebenfalls ein ganz neuer Geschwindigkeitstypus, für den wir einige einfachere Beispiele eingehender besprechen werden.

Erster Fall: $n = p$, $m = 1/2$. Die betreffende Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$(130) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{\sqrt{a^3}} \cdot \frac{1}{\sqrt{x'}}$$

und ihr bestimmtes Integral hat die Gestalt:

$$(131) \quad k_2 = \frac{\sqrt{a^3}}{t} \cdot \frac{2}{3} \cdot \sqrt{x'^2}.$$

Für denselben Umwandlungsbetrag gilt

$$(132) \quad \frac{t_1}{\sqrt{a_1^3}} = \frac{t_2}{\sqrt{a_2^3}} = \frac{t_3}{\sqrt{a_3^3}} = \dots \text{Const},$$

d. h. die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, sind den Quadratwurzeln aus den Kuben der Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats direkt proportional.

Ein Bild der betreffenden Reaktionskurven geben Tabelle 35 und Fig. 31.

TABELLE 35.

x'	$\frac{2}{3}\sqrt{x'}$	$a = 1.0; t \text{ in Minuten:}$					
		$k_2 = 0.00125$	0.0025	0.005	0.01	0.02	0.04
0.1	0.0211	16.88	8.44	4.22	2.11	1.05	0.53
0.2	0.0596	47.68	23.84	11.92	5.96	2.98	1.49
0.3	0.1095	87.60	43.80	21.90	10.95	5.47	2.74
0.4	0.1687	134.96	67.48	33.74	16.87	8.43	4.22
0.5	0.2357	188.56	94.28	47.14	23.57	11.78	5.89
0.6	0.3098	247.84	123.92	61.96	30.98	15.49	7.74
0.7	0.3904	312.32	156.16	78.08	39.04	19.52	9.76
0.8	0.4769	381.52	190.76	95.38	47.69	23.84	11.92
0.9	0.5692	455.36	227.68	113.84	56.92	28.46	14.23
1.0	0.6666	533.32	266.66	133.33	66.66	33.33	16.66

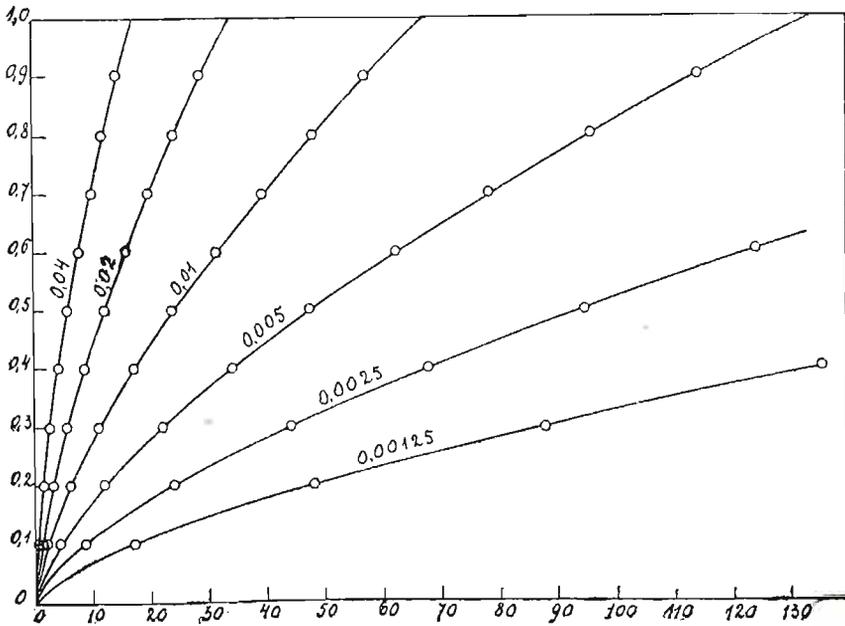


Fig. 31.

Ein konkretes Beispiel für obige Geschwindigkeitsgleichung bietet unter gewissen Bedingungen der Verlauf der Vergärung der

Dextrose durch Hefezellen. Adrian Brown¹⁾ hat nämlich festgestellt, daß, wenn gleiche Mengen der Hefezellen in so großem Überschuß angewandt wurden, daß dadurch die von der Zellenvermehrung herrührenden Komplikationen beseitigt wurden, die Zeiten, in denen gleiche Dextrosenmengen vergärten, von deren Anfangskonzentration angenähert unabhängig waren. Unter diesen Bedingungen scheint das Zeitgesetz der Zuckervergärung durch die Geschwindigkeitsgleichung (131) ausdrückbar zu sein (?), wie aus den in Tabelle 36 zusammengestellten Berechnungen der Versuchsergebnisse des Verfassers zu ersehen ist.

TABELLE 36.

<i>t</i> in Minut. (<i>t</i> - 30)	<i>a</i> = 12% Dextroselösung		
	% Dextrose	<i>x'</i>	$\frac{3k_2}{2\sqrt{x'}} \cdot 10^6$
30	17.6	0.176	246
90	33.5	0.335	215
150	49.9	0.499	235
210	62.1	0.621	233
270	73.8	0.738	235
330	86.1	0.861	242
390	93.0	0.930	230
—	—	—	234

Zweiter Fall: $n = p$, $m = 1$. Für diesen Fall lautet die Geschwindigkeitsgleichung

$$(133) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^2} \cdot \frac{1}{x'}$$

und ihr bestimmtes Integral hat die Gestalt

$$(134) \quad k_2 = \frac{a^2}{2t} \cdot x'^2,$$

falls für $t = 0$ auch $x' = 0$ gesetzt wird.

¹⁾ A. J. Brown, Journ. of Chemical Soc., 61, 369 (1892).

Für denselben Umwandlungsbetrag gilt dann die Beziehung

$$(135) \quad \frac{t_1}{a_1^2} = \frac{t_2}{a_2^2} = \frac{t_3}{a_3^2} = \dots \text{Const.},$$

die besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Quadraten der Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats direkt proportional sind.

Der Verlauf der betreffenden Reaktionskurven wird durch die Zahlendaten der Tabelle 37 und durch Fig. 32 veranschaulicht.

TABELLE 37.

x'	$\frac{x'^2}{2}$	$a = 10; t \text{ in Minuten:}$					
		$k_2 = 0.00125$	0.0025	0.005	0.01	0.02	0.04
0.1	0.005	4.0	2.0	1.0	0.5	0.25	0.12
0.2	0.020	16.0	8.0	4.0	2.0	1.00	0.50
0.3	0.045	36.0	18.0	9.0	4.5	2.25	1.12
0.4	0.080	64.0	32.0	16.0	8.0	4.00	2.00
0.5	0.125	100.0	50.0	25.0	12.5	6.25	3.12
0.6	0.180	144.0	72.0	36.0	18.0	9.00	4.50
0.7	0.245	196.0	98.0	49.0	24.5	12.25	6.12
0.8	0.320	256.0	128.0	64.0	32.0	16.00	8.00
0.9	0.405	324.0	162.0	81.0	40.5	20.25	10.12

Es gibt eine ganze Menge von chemischen Prozessen, auf die bereits in unserer ersten Mitteilung¹⁾ hingewiesen wurde, deren zeitlicher Verlauf wenigstens angenähert durch die Geschwindigkeitsgleichung (135) ausgedrückt wird. Vor allem sind es diejenigen biochemischen Reaktionen, die der sog. Schütz'schen Regel folgen, welche besagt, daß die von verschiedenen Mengen Pepsin in einer bestimmten Zeit verdauten Mengen von Eiweiß der Quadratwurzel aus diesen Pepsinmengen anfangs proportional sind.

Svante Arrhenius²⁾ hat bereits im Jahre 1908 folgendes

¹⁾ J. Zawidzki, Bull. de l'Académie des Sciences de Cracovie (A), 1915, S. 310.

²⁾ Svante Arrhenius, Über die Schütz'sche Regel bei Reaktionsgeschwindigkeiten, Meddelanden från K. Vetenskapsakad. Nobelinstitut, 1, Nr. 9 (1908); Sw. Arrhenius, Immunochemie, Leipzig 1907, S. 41 und folgende.

nachgewiesen: „Damit diese Schütz'sche Regel gilt, ist es eine nötige und, wie leicht zu sehen, genügende Bedingung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der umgesetzten Menge (x) umgekehrt proportional ist. Da die Schütz'sche Regel nur am Anfang der Reaktion zutrifft, so soll auch die Proportionalität nur auf die erste Zeit der Reaktion vorausgesetzt werden“.

Hinsichtlich der Ursachen, durch welche derartige Reaktionsverläufe bedingt werden, äußerte sich Arrhenius folgendermaßen:

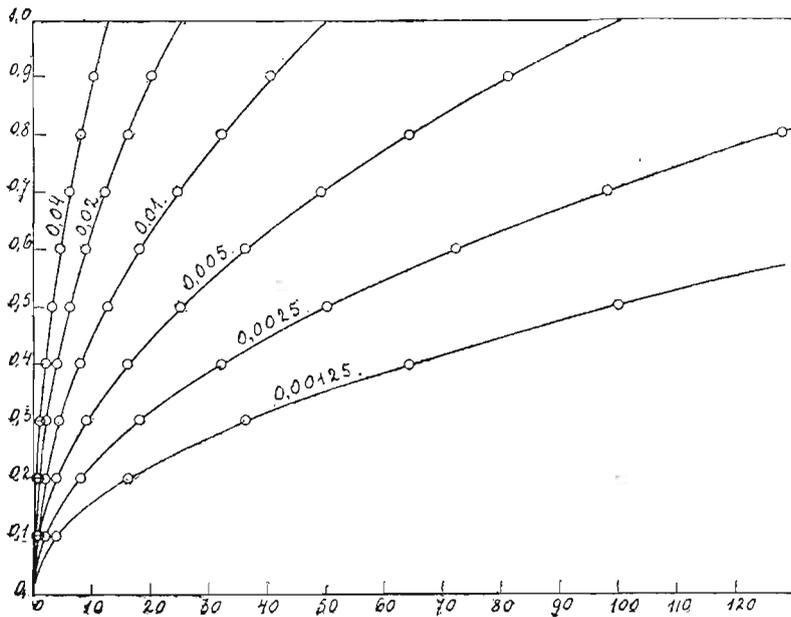


Fig. 32.

„Damit nun die wirksame Menge (M) eines des reagierenden Körper der umgesetzten Menge oder mit anderen Worten der Menge von neugebildetem Produkt (x) umgekehrt proportional sei, muß:

$$M = \frac{C}{x} \text{ oder } Mx = C.$$

Dies trifft offenbar zu, wenn ein chemisches Gleichgewicht zwischen dem neugebildeten Produkt und einem der reagierenden Körper auf der einen Seite und einer Verbindung von ihnen, deren

Menge nahezu konstant bleibt, auf der anderen Seite stattfindet. Einen solchen Fall kennen wir schon von den wohlbekanntem Verseifungen, nämlich wenn Ammoniak auf einen Ester, z. B. Athylacetat einwirkt...“.

Dritter Fall: $n = p$; $m = 2$. Der betreffenden Geschwindigkeitsgleichung kommt die Gestalt

$$(136) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^3} \cdot \frac{1}{x'^2}$$

zu und ihr bestimmtes Integral lautet

$$(137) \quad k_2 = \frac{a^3}{3t} \cdot x'^3,$$

falls für $t = 0$ auch $x' = 0$ gesetzt wird.

Für denselben Umwandlungsbetrag gilt dann

$$(138) \quad \frac{t_1}{a_1^3} = \frac{t_2}{a_2^3} = \frac{t_3}{a_3^3} = \dots \text{Const.},$$

welche Beziehung besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Kuben der Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats direkt proportional sind.

Ein Bild derartiger Reaktionsverläufe geben Tabelle 38 und Fig. 33.

TABELLE 38.

x'	$\frac{x'^3}{3}$	$a = 1$; t in Minuten:					
		$k_2 = 0.00125$	0.0025	0.005	0.01	0.02	0.04
0.1	0.0003	0.26	0.13	0.07	0.03	0.02	0.01
0.2	0.0027	2.16	1.08	0.54	0.27	0.13	0.07
0.3	0.0090	7.20	3.60	1.80	0.90	0.45	0.22
0.4	0.0213	17.04	8.52	4.26	2.13	1.06	0.53
0.5	0.0417	33.36	16.68	8.34	4.17	2.08	1.04
0.6	0.0720	57.60	28.80	14.40	7.20	3.60	1.80
0.7	0.1144	91.52	45.76	22.88	11.44	5.72	2.86
0.8	0.1707	136.56	68.28	34.14	17.07	8.53	4.27
0.9	0.2430	194.40	97.20	48.60	24.30	12.15	6.07
1.0	0.3333	266.68	133.34	66.67	33.33	16.67	8.33

Vierter Fall: $n - p = -1$; $m = 1/2$. Die betreffende Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$(139) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{\sqrt{a^5}} \cdot \frac{1}{(1-x')\sqrt{x'}}$$

und ihr bestimmtes Integral nimmt die Gestalt

$$(140) \quad k_2 = \frac{\sqrt{a^5}}{t} \cdot \sqrt{x'^3} \left[\frac{2}{3} - \frac{2}{5} x' \right]$$

an, falls für $t = 0$ $x' = 0$ gesetzt wird.

Für denselben Umwandlungsbetrag gilt dann die Beziehung

$$(141) \quad \frac{t_1}{\sqrt{a_1^5}} = \frac{t_2}{\sqrt{a_2^5}} = \frac{t_3}{\sqrt{a_3^5}} = \dots \text{Const.},$$

welche besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den Quadratwurzeln aus

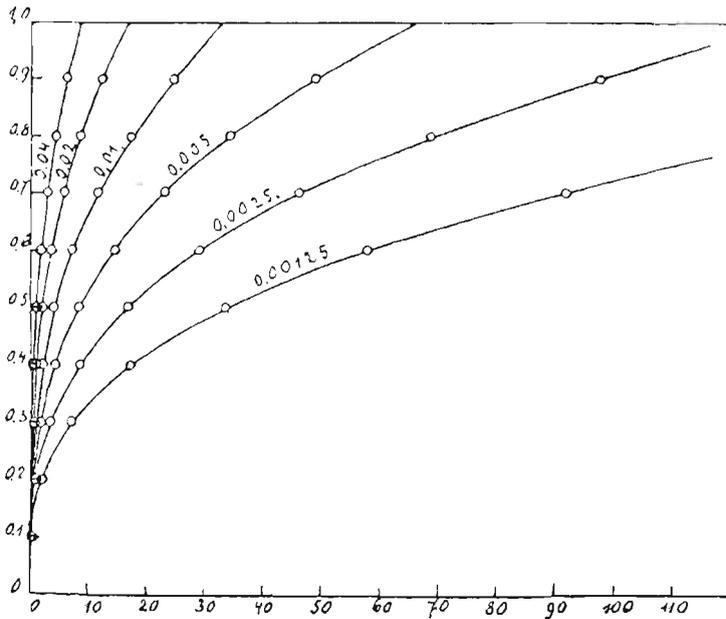


Fig. 33.

den fünften Potenzen der Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats direkt proportional sind.

Die nach Gleichung (140) berechneten Reaktionskurven veranschaulichen folgende Tabelle 39 und Fig. 34.

TABELLE 39.

x'	$M^1)$	$a = 1.0; t \text{ in Minuten:}$					
		$k_a = 0.00125$	0.0025	0.005	0.01	0.02	0.04
0.1	0.0198	15.84	7.92	3.96	1.98	0.99	0.49
0.2	0.0525	42.00	21.00	10.50	5.25	2.62	1.31
0.3	0.0898	71.84	35.92	17.96	8.98	4.49	2.24
0.4	0.1281	102.48	51.24	25.62	12.81	6.40	3.20
0.5	0.1650	132.00	66.00	33.00	16.50	8.25	4.12
0.6	0.1983	158.64	79.32	39.66	19.83	9.91	4.96
0.7	0.2264	181.12	90.56	45.28	22.64	11.32	5.66
0.8	0.2480	198.40	99.20	49.60	24.80	12.40	6.20
0.9	0.2617	209.36	104.68	52.34	26.17	13.08	6.54

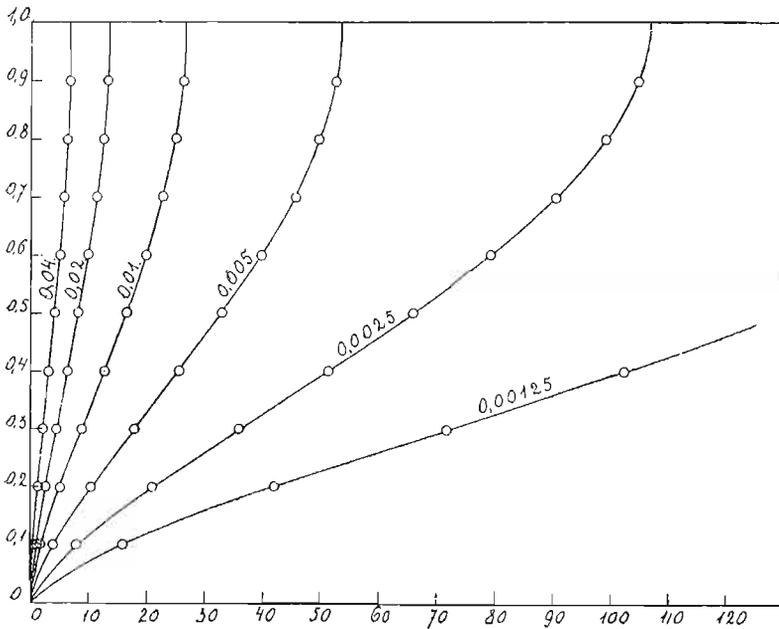


Fig. 34.

$$1) M = \sqrt{x'^3} \left(\frac{2}{3} - \frac{2}{5} x' \right).$$

Die in Fig. 34 abgebildeten Reaktionskurven stellen in gewissem Sinne ein Gegenstück zu den Reaktionskurven der positiven Autokatalyse durch das Reaktionsprodukt (erster Typus) dar, indem sie ebenfalls „Wendepunkte“ aufweisen, aber die Reihenfolge der Werte ihrer Anfangs- und Endgeschwindigkeiten wie auch der Sinn der Geschwindigkeitsänderung ist umgekehrt.

Differenziert man die rechte Seite der Differentialgleichung (129) nochmals nach x' und setzt den erhaltenen Ausdruck gleich Null, so ergibt sich für die Ordinate des Wendepunktes x'_m der allgemeine Ausdruck

$$x'_m = \frac{m}{m+q},$$

aus dem für den gegebenen Fall

$$x'_m = \frac{1}{3}$$

folgt.

Fünfter Fall: $n - p = -1$; $m = 1$. Für diesen Fall lautet die Geschwindigkeitsgleichung

$$(142) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^3} \cdot \frac{1}{x'(1-x')}$$

und ihr bestimmtes Integral hat die Gestalt

$$(143) \quad k_2 = \frac{a^3}{6t} \cdot x'^2(3 - 2x'),$$

falls für $t =$ auch $x' = 0$ gesetzt wird.

Für denselben Umwandlungsbetrag gilt dann

$$(144) \quad \frac{t_1}{a_1^3} = \frac{t_2}{a_2^3} = \frac{t_3}{a_3^3} = \dots \text{Const.},$$

d. h. die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, sind den Kuben der Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats direkt proportional.

Den Verlauf der entsprechenden Reaktionskurven illustrieren Tabelle 40 und Fig. 35.

TABELLE 40.

x'	$M^1)$	$a = 1; t \text{ in Minuten:}$					
		$k_2 = 0.00125$	0.0025	0.005	0.01	0.02	0.04
0.1	0.0047	3.76	1.88	0.94	0.47	0.23	0.12
0.2	0.0173	13.84	6.92	3.46	1.73	0.86	0.43
0.3	0.0360	28.80	14.40	7.20	3.60	1.80	0.90
0.4	0.0586	46.88	23.44	11.72	5.86	2.93	1.46
0.5	0.0833	66.64	33.32	16.66	8.33	4.16	2.08
0.6	0.1080	86.40	43.20	21.60	10.80	5.40	2.70
0.7	0.1306	104.48	52.24	26.12	13.06	6.53	3.26
0.8	0.1493	119.44	59.72	29.86	14.93	7.46	3.73
0.9	0.1619	129.52	64.76	32.38	16.19	8.09	4.05
1.0	0.1666	133.33	66.67	33.33	16.66	8.33	4.17

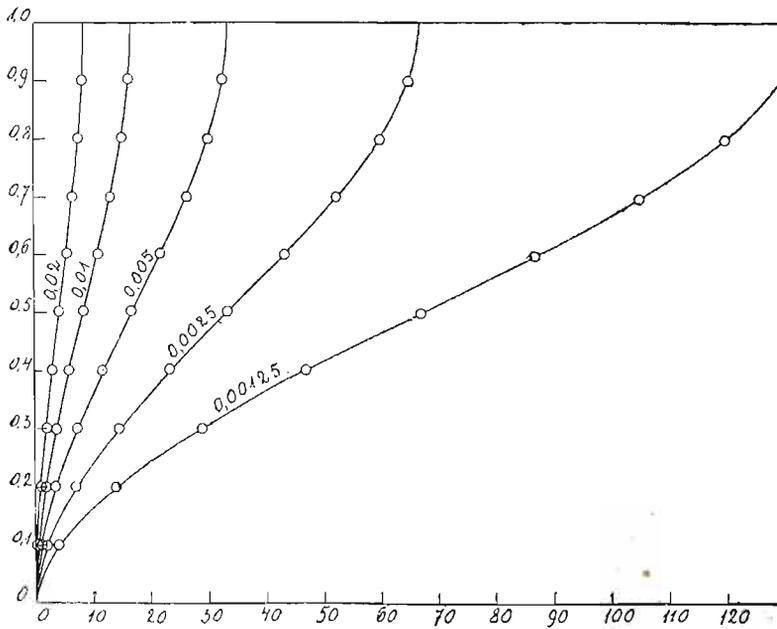


Fig. 35.

$$^1) M = \frac{x'^2}{6} (3 - 2x').$$

Auch diese Reaktionskurven weisen einen Wendepunkt auf, dessen Ordinate x'_m der Wert $x'_m = \frac{1}{2}$ zukommt.

Es ist interessant, daß sich für dieses auf den ersten Blick so unglaublich lautende Zeitgesetz chemischer Umwandlungen dennoch ein konkretes Beispiel ermitteln ließ. Einen derartigen Reaktionsverlauf zeigt nämlich unter gewissen Bedingungen der bereits früher erwähnte Prozeß der Oxydation des weißen Phosphors durch gasförmigen Sauerstoff. Den exakten kinetischen Untersuchungen von Russel¹⁾ entnehmen wir folgende zwei Versuchsreihen über den zeitlichen Verlauf dieses Prozesses im feuchten Sauerstoff, deren Ergebnisse in Tabelle 41 schematisch zusammengestellt und in Fig. 36 bildlich dargestellt sind.

TABELLE 41.

Exper. 2: $p_{H_2O} = 20.9$ mm; Temp. $19^{\circ} - 19.1^{\circ}$				Exper. 1: $p_{H_2O} = 16.35$ mm; Temp. 23°			
$t_{corr.} = t - 6$ in Minut	p_{O_2} in mm	x'	$\left(\frac{k_2}{a^2}\right) \cdot 10^6$	t in Min.	p_{O_2} in mm	x'	$\left(\frac{k_2}{a^2}\right) \cdot 10^6$
0	327.14	0.0	—	0	335.62	0.0	—
4	294.40	0.0999	116	30	281.51	0.1611	386
14	268.74	0.1783	100	60	250.07	0.2550	449
24	246.62	0.2459	105	90	225.28	0.3287	469
34	227.00	0.3060	110	120	203.77	0.3929	476
44	209.64	0.3590	111	150	184.72	0.4497	472
54	193.40	0.4086	113	275	109.15	0.6747	574
64	178.07	0.4555	113	305	92.25	0.7251	560
74	163.18	0.5013	113	365	53.93	0.8393	425
84	149.38	0.5433	112	395	32.57	0.9030	411
94	136.39	0.5829	110	425	8.85	0.9736	391
104	121.15	0.6296	111	440	0.0	0.0	461
114	94.29	0.7117	117				
124	50.35	0.8461	126				
134	0.0	1.0	112				

¹⁾ E. J. Russel, Journ. of Chemical Soc., 83, 1280 (1903).

Die vierte und achte Kolonne dieser Tabelle gibt die nach Gleichung (143) berechneten Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstante $\frac{k_2}{a^3}$ an. In Anbetracht der großen experimentellen Schwierigkeiten und der durch dieselben bedingten großen Beobachtungsfehler, be-

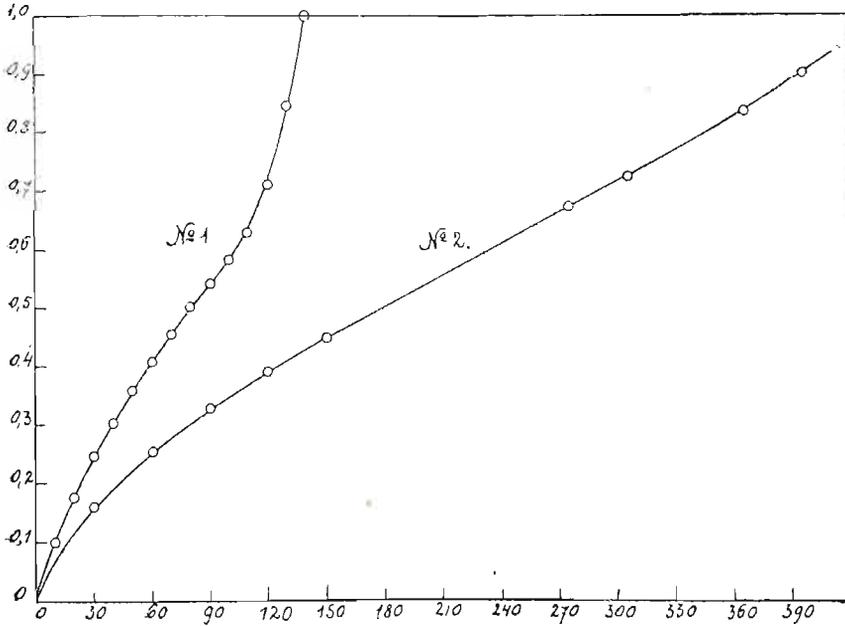


Fig. 36.

sonders am Beginn des betrachteten Prozesses, ist die erzielte Konstanz der Zahlenwerte für $\frac{k_2}{a^3}$ vollkommen befriedigend.

Nebenbei sei bemerkt, daß Kremann¹⁾ einen ähnlichen zeitlichen Verlauf für den Prozeß der Athylenbildung aus Athylschwefelsäure ($C_2H_5SO_4H = C_2H_4 + H_2SO_4$) bei 99° beobachtet hat.

Sechster Fall: $n - p = -1$; $m = 2$. Die betreffende Geschwindigkeitsgleichung hat die Gestalt

$$(145) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^4} \cdot \frac{1}{x'^2(1-x')}$$

¹⁾ R. Kremann, Monatshefte f. Chemie, 31, 218 (1910).

und ihr bestimmtes Integral lautet

$$(146) \quad k_2 = \frac{a^4}{12 \cdot t} \cdot x'^3(4 - 3x'),$$

falls für $t = 0$ auch $x' = 0$ gesetzt wird.

Die Ordinate des Wendepunktes hat den Wert $x'_m = \frac{2}{3}$.

Für denselben Umwandlungsbetrag folgt die Beziehung

$$(147) \quad \frac{t_1}{a_1^4} = \frac{t_2}{a_2^4} = \frac{t_3}{a_3^4} = \dots \text{Const.},$$

die besagt, daß die Zeiten, in denen derselbe Umwandlungsbetrag erreicht wird, den vierten Potenzen der Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats direkt proportional sind.

Den Verlauf der betreffenden Reaktionskurven illustrieren Tabelle 42 und Fig. 37.

Ein Rückblick auf die besprochenen Fälle der autokatalytischen Wirkungen zeigt, daß sich für jeden ihrer acht Haupttypen konkrete Beispiele anführen ließen. Nicht weniger als für 18 von den 31 eingehender diskutierten Geschwindigkeitsgleichungen konnten wir meist mehrere chemische Reaktionen angeben, deren zeitlicher Verlauf durch jene Gleichungen ausgedrückt wurde.

Diese Tatsachen allein genügen, um die Zweckmäßigkeit und Brauchbarkeit des Begriffes der Autokatalyse zu beweisen.

VI. Die Ordnungszahl als kinetisches Kennzeichen der Geschwindigkeitsgleichungen.

Die Ordnungszahl der Differentialgleichungen der Geschwindigkeiten chemischer Vorgänge, die sog. „Reaktionsordnung“ derselben, wurde bis jetzt als das wichtigste kinetische Kennzeichen dieser Vorgänge betrachtet, das ihren molekular-kinetischen Mechanismus eindeutig bestimmen sollte. Diese Auffassung war einigermaßen berechtigt, solange die klassische Kinetik nur mit den einfachsten Typen von Geschwindigkeitsgleichungen operierte, denen ganze positive Ordnungszahlen zukamen. Nun hat aber die konsequente

TABELLE 42.

α'	$M^1)$	$\alpha = 1; t \text{ in Minuten:}$					
		$k_2 = 0.0003125$	0.000625	0.00125	0.0025	0.005	0.01
0.1	0.00031	0.99	0.50	0.25	0.12	0.06	0.03
0.2	0.00227	7.26	3.63	1.82	0.91	0.45	0.23
0.3	0.00697	22.30	11.15	5.58	2.79	1.39	0.70
0.4	0.01494	47.81	23.90	11.95	5.98	2.99	1.49
0.5	0.02604	83.33	41.66	20.83	10.42	5.21	2.60
0.6	0.03961	126.75	63.38	31.69	15.84	7.92	3.96
0.7	0.05431	173.79	86.90	43.45	21.72	10.86	5.43
0.8	0.06811	217.95	108.98	54.49	27.24	13.62	6.81
0.9	0.07894	252.61	126.30	63.15	31.58	15.79	7.89

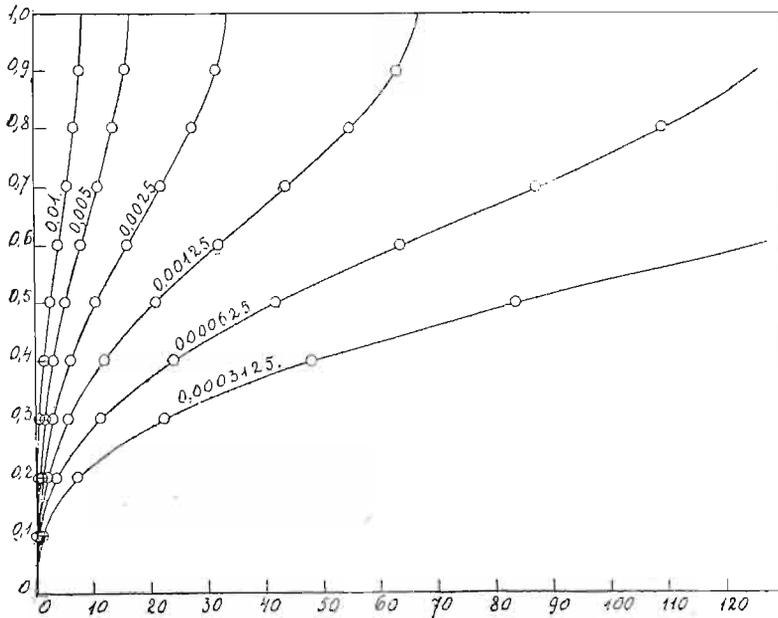


Fig. 37.

Anwendung des Begriffes der Autokatalyse die Zahl der bekannten Typen der Geschwindigkeitsgleichungen um ein Vielfaches vermehrt und zugleich die Reihe ihrer Ordnungszahlen nach den beiden

Seiten der nullten Ordnung ausgedehnt, so daß man gegenwärtig ebenso gut von ganzen und gebrochenen positiven, wie auch von ganzen und gebrochenen negativen Ordnungszahlen reden darf und auch solche tatsächlich kennt. Von prinzipieller Bedeutung erscheint also die Frage, ob auch für diese komplizierteren Typen der Geschwindigkeitsgleichungen deren Ordnungszahl ihren früheren Charakter als eindeutiges diagnostisches Kennzeichen der betreffenden molekular-kinetischen Mechanismen uneingeschränkt behält oder nicht.

Um auf diese Frage eine bestimmte Antwort zu bekommen, wollen wir die in vorigen Kapiteln diskutierten Geschwindigkeitsgleichungen nach deren Ordnungszahlen gruppieren. Man erhält dann nachstehende Reihenfolge derselben:

a) *Geschwindigkeitsgleichungen der 3. negativen Ordnung:*

$$\text{Charakteristik: } t_1 : t_2 = a_1^4 : a_2^4$$

$$(145) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^4} \cdot \frac{1}{x'^2(1-x')}$$

b) *Geschwindigkeitsgleichungen der 2. negativen Ordnung:*

$$\text{Charakteristik: } t_1 : t_2 = a_1^3 : a_2^3$$

$$(136) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^3} \cdot \frac{1}{x'^2}$$

$$(142) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^3} \cdot \frac{1}{x'(1-x')}$$

c) *Geschwindigkeitsgleichungen der 1½. negativen Ordnung:*

$$\text{Charakteristik: } t_1 : t_2 = \sqrt{a_1^5} : \sqrt{a_2^5}$$

$$(139) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{\sqrt{a^5}} \cdot \frac{1}{(1-x')\sqrt{x'}}$$

d) *Geschwindigkeitsgleichungen der 1. negativen Ordnung:*

$$\text{Charakteristik: } t_1 : t_2 = a_1^2 : a_2^2$$

$$(59) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^2} \cdot \frac{(1-x')}{x'^2}$$

$$(87) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^2} \cdot \frac{1}{(1-x')}$$

$$(133) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a^2} \cdot \frac{1}{x'}$$

e) *Geschwindigkeitsgleichungen der halben negativen Ordnung:*

$$\text{Charakteristik: } t_1 : t_2 = \sqrt{a_1^3} : \sqrt{a_2^3}$$

$$(111) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{\sqrt{a^3}} \cdot \frac{\sqrt{x'}}{(1-x')}$$

$$(130) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{\sqrt{a^3}} \cdot \frac{1}{\sqrt{x'}}$$

f) *Geschwindigkeitsgleichungen der nullten Ordnung:*

$$\text{Charakteristik: } t_1 : t_2 = a_1 : a_2$$

$$(56) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a} \cdot \frac{(1-x')}{x'}$$

$$(69) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a} \cdot \frac{(1-x')^2}{x'^2}$$

$$(34) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a} \cdot \frac{(1-x')}{(1-x')} = \frac{k_2}{a}$$

$$(94) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a} \cdot \frac{(1-x')^2}{(1-x')^2} = \frac{k_2}{a}$$

$$(114) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{a} \cdot \frac{x'}{(1-x')}$$

g) *Geschwindigkeitsgleichungen der halben positiven Ordnung:*

$$\text{Charakteristik: } t_1 : t_2 = \sqrt{a_1} : \sqrt{a_2}$$

$$(78) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{\sqrt{a}} \cdot \sqrt{(1-x')}$$

$$(53) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{\sqrt{a}} \cdot \frac{(1-x')}{\sqrt{x'}}$$

$$(100) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{k_2}{\sqrt{a}} \cdot \sqrt{x'}$$

h) Geschwindigkeitsgleichungen der 1. positiven Ordnung:

Charakteristik: $t_1 = t_2 = t_3 \dots$

$$(3) \quad \frac{dx'}{dt} = k_1(1-x')$$

$$(66) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 \cdot \frac{(1-x')^2}{x'}$$

$$(93) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 \cdot \frac{(1-x')^2}{(1-x')} = k_2(1-x')$$

$$(103) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 \cdot x'$$

$$(118) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 \cdot \frac{x'^2}{(1-x')}$$

i) Geschwindigkeitsgleichungen der 1¹/₂. positiven Ordnung:

Charakteristik: $t_1 : t_2 = \sqrt{a_2} : \sqrt{a_1}$

$$(20) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 \cdot \sqrt{a} \sqrt{x'} (1-x')$$

$$(63) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 \sqrt{a} \cdot \frac{(1-x')^2}{\sqrt{x'}}$$

$$(90) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 \sqrt{a} \cdot \sqrt{(1-x')^3}$$

k) Geschwindigkeitsgleichungen der 2. positiven Ordnung:

Charakteristik: $t_1 : t_2 = a_2 : a_1$

$$(6) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a \cdot (1-x')^2$$

$$(23) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a \cdot x' (1 - x')$$

$$(107) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a \cdot x'^2$$

$$(123) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a \cdot \frac{(1-x')^3}{x'}$$

l) *Geschwindigkeitsgleichungen der 2^{1/2}. positiven Ordnung:*

$$\text{Charakteristik: } t_1 : t_2 = \sqrt{a_2^3} : \sqrt{a_1^3}$$

$$(34) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 \sqrt{a^3} \cdot \sqrt{x'} (1 - x')^2.$$

m) *Geschwindigkeitsgleichungen der 3. positiven Ordnung:*

$$\text{Charakteristik: } t_1 : t_2 = a_2^3 : a_1^3$$

$$(9) \quad \frac{dx'}{dt} = k_3 \cdot a^2 (1 - x')^3$$

$$(28) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 \cdot a^2 x'^2 (1 - x')$$

$$(38) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^2 \cdot x' (1 - x')^2.$$

n) *Geschwindigkeitsgleichungen der 4. positiven Ordnung:*

$$\text{Charakteristik: } t_1 : t_2 = a_2^4 : a_1^4$$

$$(142) \quad \frac{dx'}{dt} = k_2 a^3 \cdot x'^2 (1 - x')^2$$

$$\frac{dx'}{dt} = k_4 a^3 \cdot (1 - x')^4.$$

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich ohne weiteres, daß im allgemeinen dieselbe Ordnungszahl sehr vielen, grundsätzlich verschiedenen Geschwindigkeitsgleichungen zukommen kann. Die Bestimmung der Reaktionsordnung genügt also nicht, um den molekular-kinetischen Mechanismus und demnach auch die Gestalt der

entsprechenden Geschwindigkeitsgleichung des untersuchten chemischen Vorganges eindeutig feststellen zu können. Durch die Kenntnis der Reaktionsordnung wird jedoch die Zahl der denkbar möglichen Typen jener Geschwindigkeitsgleichungen auf ein gewisses Minimum reduziert. Die endgültige Entscheidung zwischen diesen wenigen Typen läßt sich dann auf Grund neuer Messungen des zeitlichen Verlaufes des betreffenden Vorganges unter zweckmäßig gewählten Bedingungen schon leicht vornehmen.

Unter Berücksichtigung dieser Einschränkung wird also die Reaktionsordnung auch fernerhin das wichtigste diagnostische Hilfsmittel der chemischen Kinetik bilden.

VII. Autokatalyse und das Massenwirkungsgesetz.

Die Betrachtung der Zeitgesetze der Vorgänge der einfachen Autokatalyse nicht umkehrbarer Reaktionen hat zu folgenden allgemeinen Schlüssen geführt:

1) daß die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen durch alle Reaktionskomponenten, sowohl durch die Reaktionssubstrate wie auch durch die Reaktionsprodukte bestimmt werden kann,

2) daß diese Reaktionskomponenten das zeitliche Tempo der chemischen Vorgänge ebenso im positiven wie auch im negativen Sinne beeinflussen können.

Diese „experimentellen“ Tatsachen scheinen auf den ersten Blick mit dem allgemein gültigen Gesetze der chemischen Massenwirkung unverträglich zu sein. Deshalb drängt sich von selbst die Frage auf, wie die Erscheinungen der Autokatalyse molekular-kinetisch gedeutet und mit dem Massenwirkungsgesetze in Übereinstimmung gebracht werden könnten.

Es bieten sich hierzu zwei verschiedene Wege: entweder die Formulierung des Massenwirkungsgesetzes in dem Sinne, daß die Geschwindigkeit chemischer Prozesse nicht nur direkt, sondern auch umgekehrt proportional den Konzentrationen der reagierenden Stoffe sein kann, oder Zurückführung der Erscheinungen der Autokatalyse auf „intermediäre“ chemische Gleichgewichtszustände, wie dieses in speziellen Fällen bereits von H. Goldschmidt, Sv. Arrhenius und Skrabal versucht wurde.

Dieser zweite Weg scheint uns der rationellere und natürlichere zu sein, weshalb wir ihn auch einschlagen wollen.

Zu dem Zwecke betrachten wir aber zunächst die viel einfacheren katalytischen Wirkungen.

Nachdem die katalytischen Wirkungen entdeckt worden waren, erschienen sie wegen ihrer Unverträglichkeit mit dem Massenwirkungsgesetz so unglaublich und rätselhaft, daß man sie anfänglich einer besonderen „katalytischen Kraft“ zuschreiben wollte. Das Studium der Zeitgesetze der katalytisch beeinflussten Reaktionen hat aber ergeben, daß die katalytischen Wirkungen einen einfachen funktionellen Zusammenhang mit den Konzentrationen der betreffenden Katalysatoren aufweisen, also gewissermaßen sich dem Massenwirkungsgesetze fügen. Seitdem wurden verschiedene Hypothesen vorgeschlagen, um das Wesen — den molekular-kinetischen Mechanismus — dieser Vorgänge ungezwungen zu deuten. Am wahrscheinlichsten gilt gegenwärtig die Annahme, daß die katalytischen Wirkungen durch Vermittlung von sogen. „Zwischenprodukten“ zustande kommen.

Es ist zwar nicht ganz einleuchtend, weshalb der weitere Weg durch diese Zwischenprodukte schneller als der kürzere — direkte — sein sollte. Auch gelang es nicht, aus der Annahme der Zwischenprodukte die besondere Form der Geschwindigkeitsgleichungen katalytischer Reaktionen ungezwungen abzuleiten.

Unserer Meinung nach gelangt man hierzu auf Grund folgender einfacher Überlegungen. Es mag zwischen den beiden Stoffen A und B eine chemische Reaktion stattfinden, infolge deren eine Verbindung AB entsteht



Die Geschwindigkeit dieses Vorganges sei praktisch unmeßbar klein, soll aber durch die Gegenwart eines dritten Stoffes C — des Katalysators — dermaßen beschleunigt werden, daß sie sich bequem verfolgen läßt. Nun machen wir jetzt die Annahme, daß die beschleunigende Wirksamkeit des Katalysators C dadurch zustande kommt, daß er in umkehrbarer Weise mit dem Reaktionssubstrat A eine intermediäre Verbindung



eingeht und daß dieses Zwischenprodukt AC mit dem zweiten Reaktionssubstrat B ziemlich schnell nach der Gleichung



reagiert.

Setzt man noch voraus, daß die Einstellung des Gleichgewichts (II) praktisch momentan erfolgt, so wird die Bildungsgeschwindigkeit der Verbindung AB nur durch die Geschwindigkeit des letzten Vorganges (III) bestimmt.

Diese letztere läßt sich symbolisch durch die Differentialgleichung

$$\frac{d[AB]}{dt} = k \cdot [AC] \cdot [C]$$

ausdrücken. Da aber für das Gleichgewicht (II) die Beziehung

$$\frac{[AC]}{[A][C]} = k'$$

besteht, so nimmt obige Geschwindigkeitsgleichung die Gestalt

$$\frac{d[AB]}{dt} = k \cdot k' [C] \cdot [A] \cdot [B]$$

an.

Bezeichnet man die Anfangskonzentrationen der Stoffe A, B, C mit den kleinen Buchstaben a , b und c , den Betrag dieser Konzentrationen nach der Zeit t mit $(a - x)$, $(b - x)$ und c und denjenigen der Verbindung AB mit x , so lautet die betreffende Geschwindigkeitsgleichung folgendermaßen

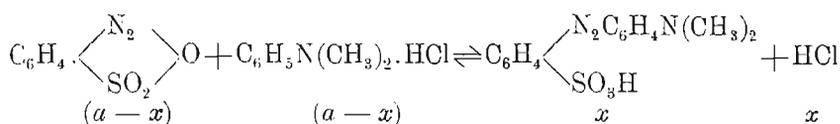
$$\frac{dx}{dt} = k(k'c)(a - x)(b - x).$$

Sie unterscheidet sich von derjenigen der rein impulsiven bimolekularen Reaktionen nur durch den konstanten Faktor $k'c$, der die katalytische Beschleunigung zum Ausdruck bringt.

Auf diese Weise lassen sich kinetisch nur die Fälle der einfachen katalytischen Beschleunigungen deuten, die wir früher durch die Geschwindigkeitsgleichung (13) zum Ausdruck brachten. Zugleich leuchtet es ein, weshalb bei dieser Art katalytischer Wirkungen eine so hervorragende Rolle den Ionen zukommt. Erfahrungsgemäß stellen sich die Ionengleichgewichte unmeßbar schnell ein; durch deren Zwischenschaltung kann also der natürliche Reaktionsweg bedeutend verkürzt werden, ohne den kinetischen Mechanismus der betrachteten Vorgänge formell zu verändern.

Der Weg durch die vorgelagerten intermediären Gleichgewichte kann eingeschlagen werden, um auch die autokatalytischen Erscheinungen mit dem Massenwirkungsgesetz in Einklang zu bringen. Wie dabei in jedem besonderen Falle zu verfahren ist, läßt sich im allgemeinen nicht angeben, da hierzu die eingehende Kenntnis der studierten Vorgänge notwendig ist. Ein konkretes Beispiel wird uns hierüber am besten belehren. Wir entnehmen ein solches den Goldschmidt'schen Studien über die Dynamik der Azofarbstoffbildung.

Goldschmidt¹⁾ hat unter anderen die Bildungsgeschwindigkeit des Methylorange in wässrigen Lösungen aus salzsaurem Dimethylanilin und aus p-Diazobenzolsulfosäure studiert, die gemäß der stöchiometrischen Gleichung



erfolgt. Da der zeitliche Verlauf dieses Vorganges durch die einfache Geschwindigkeitsgleichung bimolekularer Reaktionen

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

nicht ausdrückbar war, so machte Goldschmidt die Hilfsannahme, daß die betreffende Reaktion nur zwischen dem hydrolytisch abgespaltenen Dimethylanilin und der Diazobenzolsäure stattfindet. Bezeichnet man also mit ξ die Konzentration des hydrolytisch gespaltenen Teils des Dimethylanilinchlorhydrats, mit a die Anfangskonzentrationen des Amins und der Diazosäure und mit x die in Farbstoff umgesetzten Mengen derselben, so wird entsprechend obiger Annahme die Geschwindigkeitsgleichung des betreffenden Vorganges lauten

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

Um nun ξ in zugänglichen Größen ausdrücken zu können, beachtet Goldschmidt, daß nach dem Massenwirkungsgesetz das hydrolytische Gleichgewicht des Anilinsalzes durch die Beziehung

¹⁾ H. Goldschmidt und A. Merz. Ber. d. deutsch. chem. Gesell. 30, 671 (1897).

$$\frac{\text{freie Base} \cdot \text{freie Säure}}{\text{Salz} \cdot \text{Wasser}} = \text{Const.}$$

geregelt wird. Die Konzentration der freien Base ist ξ , diejenige der freien Säure aber $(\xi + x)$, da infolge der Bildung des unlöslichen Farbstoffs die Menge der freien Säure um x vermehrt wird. Die Konzentration des Wassers kann als konstant angenommen werden und diejenige des unzersetzten Anilinsalzes ist $(a - \xi - x)$. Man hat dann

$$\frac{\xi(\xi + x)}{(a - \xi - x)} = C.$$

Da aber ξ gegenüber x und $a - x$ sehr klein ist, so darf es in den beiden Polynomen vernachlässigt werden, und man erhält näherungsweise

$$\frac{\xi \cdot x}{(a - x)} = C,$$

woraus

$$\xi = C \cdot \frac{a - x}{x}$$

folgt, welcher Ausdruck, in die Geschwindigkeitsgleichung (II) eingesetzt, ergibt

$$(III) \quad \frac{dx}{dt} = k \cdot C \cdot \frac{(a - x)^2}{x} = k' \cdot \frac{(a - x)^2}{x}.$$

Diese letzte Geschwindigkeitsgleichung ergab für k' genügend konstante Zahlenwerte, und alle aus ihr gezogenen kinetischen Schlußfolgerungen wurden von den Verfassern auch tatsächlich bestätigt gefunden.

Weitere interessante Beispiele für die Art und Weise, in welcher die sog. „intermediären Gleichgewichte“ zur Deutung komplizierter (autokatalytischer) Zeitgesetze chemischer Vorgänge angewandt werden, findet man in den bereits früher zitierten Arbeiten von Goldschmidt¹⁾, Arrhenius²⁾, Brunner³⁾ und Skrabal⁴⁾.

¹⁾ H. Goldschmidt und Mitarbeiter, Ber. d. deutsch. chem. Gesell., **30**, 670, 2075 (1897); **32**, 355 (1899); **35**, 3534 (1902).

²⁾ Sv. Arrhenius, Meddelanden från Vetenskapsakad. Nobelinstitut, **1**, Nr. 9 (1908); *Immunochemie*, Leipzig, 1907, S. 41 und folg.

³⁾ Er. Brunner, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **52**, 89 (1905).

⁴⁾ A. Skrabal, *Zeitschr. f. Elektrochemie*, **17**, 665 (1911).

Man darf behaupten, daß die Erscheinungen der einfachen Autokatalyse im allgemeinen auf die intermediären Ionen-, Hydrolyse- und Tautomeriegleichgewichte zurückführbar seien, daß aber zur Zeit keine allgemein gültigen Regeln bestehen, um die Art und Weise dieser Zurückführung anzugeben. Deshalb wird der Begriff der Autokatalyse seine praktische und theoretische Bedeutung als fruchtbare Arbeitshypothese und als klassifikatorisches Prinzip chemischer Geschwindigkeitsgleichungen auch fernerhin behalten.

VIII. Zur Methodik kinetischer Untersuchungen.

Der Methodik kinetischer Messungen, insbesondere deren theoretischen Hilfsmitteln, wird im allgemeinen wenig Beachtung geschenkt. In den maßgebenden praktischen Hilfsbüchern wie z. B. in Ostwald's-Luther's Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen und in Stähler's Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, ebenso wie in den ausführlichen theoretischen Lehrbüchern, wie in Ostwald's berühmtem Lehrbuch der allgemeinen Chemie oder in Mellor's *Chemical Statics and Dynamics* findet man über dieselbe weder systematische noch erschöpfende Angaben.

Und gerade die ungenügende Beherrschung der theoretischen Hilfsmittel, ebenso wie die einseitige und kritiklose Handhabung der üblichen Untersuchungsverfahren bringen es mit sich, daß von dem stark anwachsenden kinetischen Versuchsmaterial nur ein geringer Teil einen wahren wissenschaftlichen Wert besitzt.

Noch gegenwärtig werden alljährlich Dutzende von ganz oberflächlichen und fragmentarischen kinetischen Experimentaluntersuchungen veröffentlicht, aus denen man nicht klug wird, was sie wollen und was in ihnen eigentlich gemessen wurde. Beim Studium des zeitlichen Verlaufes chemischer Vorgänge begnügt man sich noch zu oft mit einer approximativen Feststellung ihrer Reaktionsordnung nach einem der üblichen Verfahren, um hieraus weitgehende Schlüsse über den molekular-kinetischen Mechanismus jener Vorgänge abzuleiten. Besonders leichtfertig wird dabei mit den angeblich „monomolekularen“ und „pseudomonomolekularen“ Reaktionen verfahren. Findet man die Ordnungszahl irgend einer Reaktion gleich eins, so wird dieselbe sofort als „monomolekular“ erklärt und dann noch öfters zur Unterlage für das Studium von katalytischen, thermischen oder photochemischen Wirkungen benutzt.

Die Einseitigkeit der angewandten Untersuchungsmethoden, die Kritiklosigkeit und Voreiligkeit bei der Deutung ihrer Ergebnisse sind die Hauptursache, weshalb z. B. in dem so wichtigen Gebiete der enzymatischen Reaktionen so wenige Prozesse bekannt sind, deren Zeitgesetze einigermaßen begründet und einwandfrei festgestellt wären. Es kommt dort sehr oft vor, daß die Zeitgesetze eines und desselben Vorganges von verschiedenen Forschern ganz verschieden formuliert werden, und es ist nicht einmal möglich zu entscheiden, welche von diesen Formulierungen den Tatsachen näher kommt.

Im Laufe unserer Studien über die Dynamik autokatalytischer Reaktionen haben wir viele theoretische wie auch praktische Erfahrungen gesammelt, aus denen sich gewisse Schlußfolgerungen und Regeln auch für die allgemeine Methodik kinetischer Untersuchungen ergaben. Angesichts der ungenügenden Entwicklung dieser Methodik wird es vielleicht nützlich sein, wenn wir jene Regeln, im Zusammenhange mit den bereits früher bekannten und benutzten, hier systematisch zusammenstellen:

a) Wahl der Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten.

Die Konzentrationen der Reaktionssubstrate sollen stets in molekular-äquivalenten Mengen, entsprechend den betreffenden stöchiometrischen Reaktionsgleichungen, gewählt werden. Für diesen besonderen Fall nehmen die Geschwindigkeitsgleichungen, die die Zeitgesetze jener Vorgänge ausdrücken, ihre einfachste Gestalt an und lassen sich demnach am leichtesten und sichersten ermitteln.

b) Verfolgung des Reaktionsverlaufes. Der zeitliche Verlauf einer jeden studierten Reaktion sollte nach Möglichkeit bis in das Endstadium hinein verfolgt werden. Nur wenn diese Bedingung erfüllt ist und der ganze Reaktionsverlauf durch die ermittelte Geschwindigkeitsgleichung genau wiedergegeben wird, kann man sicher sein, daß jene Gleichung das gesuchte Zeitgesetz tatsächlich ausdrückt. Kinetische Messungen, die sich auf den anfänglichen Reaktionsverlauf beschränken, können oft zu Trugschlüssen führen.

c) Bestimmung der Reaktionsordnung. Die Bestimmung der Ordnungszahl bildet das wichtigste theoretische Hilfsmittel für Ermittlung unbekannter Zeitgesetze chemischer Vorgänge. Von den vier Methoden, die zur Feststellung der Reaktionsordnung gewöhn-

lich angewandt werden, sollte die sog. „Integralmethode“ von Ostwald ihrer Einfachheit und Zuverlässigkeit wegen besonders bevorzugt werden. Diese Methode liefert richtige Resultate für alle nichtumkehrbaren Reaktionen, deren Zeitgesetze durch die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung

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

ausdrückbar sind, in der den Exponenten m und q ganze oder gebrochene Zahlenwerte zukommen. Für Reaktionen von positiven Ordnungszahlen ($\pm m \pm q = r > 0$) bestimmt sie, daß die Zeiten der gleichen relativen Umsätze den $(r - 1)$ -ten Potenzen der Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats umgekehrt proportional sind. Für Reaktionen mit negativen Ordnungszahlen ($\pm m \pm q = r < 0$) sind dagegen die Zeiten der gleichen relativen Umsätze den $(r + 1)$ -ten Potenzen der Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats direkt proportional.

Die Integralmethode läßt sich auch auf umkehrbare Reaktionen, aber nur auf die symmetrischen anwenden, deren Zeitgesetze durch die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung

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

ausdrückbar sind.

Bei der praktischen Ausführung dieser Methode darf man sich nie mit nur zwei verschiedenen Anfangskonzentrationen des Reaktionssubstrats (a_1 und a_2) begnügen, sondern man sollte in der Regel die Geschwindigkeitsmessungen mit wenigstens 3 bis 4 verschiedenen Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten durchführen. Die erhaltenen Reaktionskurven stelle man graphisch in genügend großem Maßstabe dar und ermittle aus diesen Hilfszeichnungen die Zeiten, die einigen gleichen Umwandlungsbeträgen (z. B. $x' = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 \dots$) entsprechen. Der funktionelle Zusammenhang dieser Zeiten mit den betreffenden Anfangskonzentrationen wird sich dann leicht und sicher feststellen lassen.

Von den anderen Methoden zur Bestimmung der Reaktionsordnung kommt der sog. „Isoliermethode“ besonders bei solchen komplizierten Reaktionsverläufen wesentliche Bedeutung zu, auf welche die Integralmethode nicht anwendbar ist.

Die Van't Hoff'sche „Differenzmethode“, die sehr oft ange-

wandt wird, ist am wenigsten zuverlässig und man muß bei deren Handhabung sehr vorsichtig vorgehen. So führt sie beispielweise bei fast allen Fällen der einfachen Autokatalyse zu ganz falschen Ergebnissen. Deshalb sollten die aus ihr gezogenen Schlüsse durch gleichzeitige Bestimmungen nach der Integral- oder Isoliermethode stets geprüft werden.

d) *Graphische Darstellung der Reaktionsverläufe.* Die graphische Darstellung des zeitlichen Verlaufes der chemischen Vorgänge bildet bei allen kinetischen Untersuchungen ein sehr wichtiges methodisches Hilfsmittel, dessen Anwendung man nie unterlassen sollte. Statt gleich mit der rechnerischen Prüfung der Gültigkeit der wahrscheinlichen, aus der bekannten Ordnungszahl sich ergebenden Geschwindigkeitsgleichungen zu beginnen, tut man besser, vorher die auf „relative Konzentrationen“ bezogenen Reaktionskurven in einem ein für allemal festgestellten Maßstabe graphisch darzustellen und dieselben mit denjenigen Kurven zu vergleichen, die sich aus unseren Zahlentabellen ergeben. Durch einfaches Aufeinanderlegen dieser Kurven läßt sich dann sehr schnell nicht nur der Typus der fraglichen Geschwindigkeitsgleichung ermitteln, sondern auch der Zahlenwert ihres Geschwindigkeitskoeffizienten näherungsweise feststellen. Man spart auf solche Weise viel Zeit und Arbeit, die man gewöhnlich mit umständlichem rechnerischem Probieren und Anpassen verliert.

e) *Mathematische Formulierung der Geschwindigkeitsgleichungen.* Bei der mathematischen Formulierung der Geschwindigkeitsgleichungen sollten, statt der absoluten, stets die „relativen“ Konzentrationen benutzt werden, da nur für dieselben der funktionelle Zusammenhang der Geschwindigkeitskoeffizienten mit der Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats sofort klar zum Ausdruck kommt. Dabei ergeben sich ohne weiteres Anhaltspunkte für ergänzende Experimentalmessungen, durch welche die Richtigkeit der betreffenden Geschwindigkeitsgleichung eindeutig bewiesen wird.

f) *Die endgültige Feststellung und Begründung des gesuchten Zeitgesetzes.* Nachdem durch die Bestimmung der Reaktionsordnung gewisse Anhaltspunkte für die Form der gesuchten Geschwindigkeitsgleichung gewonnen und dann auf graphischem Wege die Wahl zwischen den sich bietenden verschiedenen Möglichkeiten für diese Gleichung getroffen wurde, wird die Gültigkeit jener Geschwindigkeitsgleichung auf rechnerischem Wege, durch Prüfung

der Konstanz des betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten, endgültig festgestellt.

Man sollte sich mit dieser Feststellung nie begnügen, sondern noch all diejenigen theoretischen Konsequenzen, die sich aus der ermittelten Geschwindigkeitsgleichung ergeben, sowohl experimentell wie auch rechnerisch nachprüfen. Diese ergänzenden Untersuchungen, durch welche das gesuchte Zeitgesetz erst eindeutig begründet wird, sollten in der Regel Geschwindigkeitsmessungen mit Systemen umfassen, die einen Überschuß der aktiveren Reaktionskomponenten enthalten, ebenso wie mit Systemen, denen fremde Stoffe (Katalysatoren) zugesetzt wurden, die das Zeittempo des studierten Vorganges auf irgend welche Weise beeinflussen.

Systeme mit überschüssigen Reaktionskomponenten zerfallen in solche mit einem Überschuß eines der Reaktionssubstrate und in diejenigen, denen das Reaktionsprodukt zugesetzt wurde. Die ersten Systeme sollten derart zusammengestellt werden, daß bei wechselnder Anfangskonzentration des Systems das Verhältnis der wirkenden Reaktionskomponenten ($a:b$) konstant bleibt. Man arbeite also mit Systemen, deren Anfangskonzentrationen ($a+b$), $\frac{1}{2}(a+b)$, $\frac{1}{3}(a+b)$, $\frac{1}{4}(a+b)$... wären.

Beim Einhalten dieser Versuchsanordnung läßt sich dann nach der Integralmethode die Ordnungszahl des betreffenden Vorganges von neuem feststellen und demnach die Richtigkeit ihrer früheren Bestimmung prüfen.

Die Geschwindigkeitsmessungen mit Systemen, die Zusätze der Reaktionsprodukte enthalten, sind in allen denjenigen Fällen unerläßlich, in welchen jenen Reaktionsprodukten autokatalytische Wirksamkeit zukommt.

Bei Versuchen mit Systemen, die Katalysatoren enthalten, sollte bei wechselnder Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats die Konzentration des Katalysators stets dieselbe bleiben. Nur bei dieser Versuchsanordnung läßt sich aus den betreffenden Geschwindigkeitsmessungen die Ordnungszahl des studierten Vorganges nach der Integralmethode feststellen. Ist dieses geschehen, so führt man eine zweite Reihe von Geschwindigkeitsmessungen mit konstanter Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats und mit wechselnden Mengen des betreffenden Katalysators aus. Aus dieser Versuchsreihe wird sich dann der funktionelle Zusammenhang der katalytischen Beschleunigung mit der Konzentration des Katalysators ergeben.

IX. Zusammenfassung.

Die allgemeinen Ergebnisse obiger theoretischen Untersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1) Es wurde der Versuch gemacht, eine rationelle kinetische Systematik der isothermen chemischen Reaktionen aufzustellen.

2) Es wurde eine erschöpfende Systematik der einfach autokatalytischen (homoautokatalytischen) nicht umkehrbaren Reaktionen gegeben, die alle möglichen Fälle dieser Art chemischer Wirkungen umfaßte. Es ergab sich aus derselben die Einteilung der homoautokatalytischen Reaktionen in acht verschiedene Haupttypen.

3) Es wurden die allgemeinen Geschwindigkeitsgleichungen für diese acht Typen der Homoautokatalyse abgeleitet und für 31 besondere Fälle dieser Typen die betreffenden Reaktionskurven berechnet und auch graphisch dargestellt. Für 18 von diesen 31 besprochenen Geschwindigkeitsgleichungen wurden in der kinetischen Literatur konkrete Beispiele ermittelt.

4) Es wurde gezeigt, daß die Reaktionsordnung kein eindeutiges diagnostisches Kennzeichen für den molekular-kinetischen Mechanismus chemischer Vorgänge bildet.

5) Es wurde gezeigt, daß durch die Annahme von intermediären Gleichgewichten die Erscheinungen der Katalyse dem Massenwirkungsgesetze untergeordnet werden und daß derselbe Weg durch die intermediären Gleichgewichte auch zur molekular-kinetischen Deutung der Erscheinungen der Autokatalyse führt.

6) Schließlich wurden einige allgemeine Regeln für die Methodik der kinetischen Experimentaluntersuchungen gegeben.

Dabłany. Chemisches Laboratorium der landwirtschaftlichen Hochschule.



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

SÉRIE A: SCIENCES MATHÉMATIQUES.

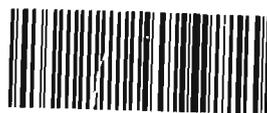
DERNIERS MÉMOIRES PARUS.

(Les titres des Mémoires sont donnés en abrégé).

J. Doliński, K. Dziewoński. Über Biconaphthyliden, II	Avril—Mai 1915
W. Pawlica. Nördliche kristallinische Insel in der Tatra	Avril—Mai 1915
K. Żorawski. Differentialinvarianten der Flächenisometrie	Avril—Mai 1915
Wl. 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
Wl. Dziewulski. „Motus peculiare“ der Sterne	Juin—Juill. 1915
Wl. Dziewulski. Bewegung einiger Sterngruppen	Juin—Juill. 1915
K. Żorawski. Eigenschaften der Wirbel	Juin—Juill. 1915
S. Niementowski, E. Sucharda. Über 8-Oxychinolincarbonsäuren und ihre Derivate	Oct.—Déc. 1915
L. Bruner, J. Kozak. Photokinetik der Bromaddition. I.	Oct.—Déc. 1915
St. Kreutz. Réfringence du pyrochlore et de la béckélite	Oct.—Déc. 1915
K. Żorawski. Differentialinvarianten gewisser Systeme	Oct.—Déc. 1915
J. Zawidzki. Studien z. Dynamik autokatalytischer Prozesse. I.	Oct.—Déc. 1915
J. Zawidzki, W. Staronka. Studien zur Dynamik autokatalytischer Prozesse. II.	Oct.—Déc. 1915
St. Kreutz. Gips aus den polnischen Lagerstätten. I.	Oct.—Déc. 1915
W. Goetel. Zur Liasstratigraphie und Lösung der Chocadolomitfrage in der Tatra	Janv. 1916
K. Zakrzewski. Über die spezifische Wärme der Flüssigkeiten	Janv. 1916
W. Dziewulski. Bewegung des Systems der Sterne α Lyrae usw.	Janv. 1916
W. Pawlica. Das Probnitvorkommen in der Tatra	Janv. 1916
St. Kreutz. Schwefel und Baryt von Swoszowice	Janv. 1916
J. Zawidzki, J. Zaykowski. Studien zur Dynamik autokatalytischer Prozesse. III.	Janv. 1916
K. Dziewoński, Z. Leyko. Über die Dehydrogenisation des Acenaphthens	Févr.—Avril 1916
S. Motylewski. Zinkhalogenverbindungen der Monamine	Févr.—Avril 1916
St. Kreutz. Morphologie der Kalkspate Polens	Févr.—Avril 1916
L. Lichtenstein. Zur Theorie der konformen Abbildung	Févr.—Avril 1916
M. Smoluchowski. Theorie des Himmelsblaus	Févr.—Avril 1916
L. Natanson. On the propagation of energy	Févr.—Avril 1916
Wl. Dziewulski. Kritische Bemerkungen über Sterngruppen	Mai 1916
W. Rogala. Die oborkretazischen Bildungen im galizischen Podolien, II	Mai 1916
M. Dadlez, A. Gałeczki. Koagulationsstudien am Goldhydrosol, II	Mai 1916
L. Sawicki. Die Szymbarker Erdbeben	Mai 1916

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Warszawskiej

NP. 2973



40000000151268

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 «G. Gebethner & Cie»
Rynek Gł., Cracovie (Autriche).
