

Die außerordentliche Bedeutung der Reaktionskinetik wird durch eine sorgfältige Diskussion thermodynamischer Betrachtungen nur noch unterstrichen. Die alte Frage nach einem Zusammenhang zwischen „Affinität“ und Reaktionsgeschwindigkeit<sup>48)</sup> ist in ein neues Stadium durch kinetisch-thermodynamische Erörterungen der Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten getreten<sup>49)</sup>.

Dem berechtigten Wunsch, über ein strenges und formales Maß der Affinität ( $\Delta G$ ) hinaus auch vertiefere Kenntnisse der „chemischen Verwandtschaftskräfte“ zu gewinnen<sup>50)</sup>, kommt die neuere Molekularkinik durch die Untersuchungen

<sup>48)</sup> S. O. Dimroth, diese Ztschr. **46**, 571 [1933]; G. Holst, Z. physik. Chem., Abt. A **180**, 171 [1937].

<sup>49)</sup> K. La Mer, J. chem. Physics **1**, 291 [1933]; K. Rice u. H. Gershinowitz, ebenda **2**, 857 [1934], **3**, 479 [1935]; P. Hammett, Chem. Reviews **17**, 125 [1935]; H. Eyring, J. chem. Physics **3**, 307 [1935]; H. Gershinowitz, ebenda **4**, 363 [1936].

<sup>50)</sup> S. z. B. L. Wolf u. G. Trieschmann: Praktische Einführung in die Physikalische Chemie, Braunschweig 1938, Bd. 2, S. 163.

der die Bruttoreaktionen zusammensetzenden Elementarreaktionen entgegen.

Abschließend sind die vordringlichen Aufgaben der chemischen Thermodynamik in der Schaffung von Standarddaten zur einfachen Berechnung freier Energien bzw. Gleichgewichtskonstanten, die der Reaktionskinetik in der Untersuchung und Beeinflussung der dem Reaktionsablauf entgegenstehenden Hemmungen (Berechnung von Aktivierungsenergie und Aktionskonstante der Elementarprozesse, Erfassung der aktivierten Zwischenzustände usw.) — unter Verwendung thermodynamischer und quantenmechanischer Methoden — zu sehen. Daß die erfolgreiche Lösung dieser Aufgaben von ungeheurer Bedeutung für die gesamte Chemie sein würde, braucht wohl an dieser Stelle nicht besonders betont zu werden<sup>51)</sup>.

Einsg. 9. Juni 1941. [A. 41.]

<sup>51)</sup> S. <sup>29)</sup>, auch z. B. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, 1937, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43** [1937].

## Von der chemischen Kinetik zur chemischen Katalyse\*)

Von Prof. Dr. A. SKRABAL, Chemisches Institut der Universität Graz

Die katalytischen Methoden haben in den letzten Jahrzehnten in der chemischen Wissenschaft und Industrie ein ungeahntes Ausmaß angenommen, so daß man mit Fug und Recht die gegenwärtige Zeit in der Chemie als das „Zeitalter der Katalyse“ bezeichnen darf. In Anbetracht der sich stürmisch entwickelnden katalytischen Industrie ist es verständlich, daß die Theorie der Katalyse mit der Vielfältigkeit des in der katalytischen Praxis gewonnenen empirischen Erfahrungsmaterials schwer Schritt zu halten vermochte. Um so bemerkenswerter ist die Erkenntnis eines der erfolgreichsten Praktiker auf katalytischem Gebiet, die in dem Ausspruch gipfelt: „Die Theorie der Katalyse ist Nutznießerin der allgemeinen chemisch-reaktionskinetischen Theorie.“ Mit diesem Ausspruch hat A. Mittasch<sup>1)</sup> seiner Überzeugung dahin Ausdruck verliehen, daß die Theorie der Katalyse in den Gesetzen der chemischen Kinetik implizite enthalten ist, aber nicht allein in den Gesetzen einer „Einzelreaktion“, sondern in denen von „Simultanreaktionen“, an welchen neben den stabilen Reaktanten oder „Stabilen“ auch instabile Zwischenstoffe und Zwischenzustände oder „Instabile“ teilnehmen können.

Simultanreaktionen bilden die Regel, Einzelreaktionen die Ausnahme, und aus den Gesetzen der letzteren fließen die der ersteren auf dem Boden der klassischen chemischen Mechanik. Die Gesetze der Simultanreaktionen sind zugleich die der katalysierten Reaktionen. Das gilt zunächst für die „homogene Katalyse“, des weiteren auch für die für die katalytische Praxis weit wichtigere „heterogene Katalyse“, denn die Kinetik der homogenen Systeme unterscheidet sich von der heterogenen allein durch den Ort des chemischen Geschehens: Er ist in der Homogenkinetik das Innere einer Mischphase, in der Heterogenkinetik die Phasengrenzfläche.

Es soll daher gezeigt werden, wie aus älteren und neueren Beobachtungen und Theorien des Verlaufes von Simultanreaktionen wichtige Gesetze der Katalyse und ihre Erklärungen sich ergeben. Wir beginnen mit einer Wahrnehmung, die Z. H. Skraup<sup>2)</sup> am Grazer Chemischen Universitätsinstitut im Jahre 1899 beim Studium der katalytischen Umlagerung des Cinchonins in sein Isomeres durch Chlorwasserstoff als Katalysator gemacht hat und die in analoger Weise bei der Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure zu machen ist. In Verfolg dieser Umlagerungserscheinung gelangte R. Wegscheider<sup>3)</sup> in einer theoretischen Untersuchung, die ihrer Zeit weit vorausleite, auf dem Boden der klassischen Theorie der Simultanreaktionen zu einer umfassenden Theorie der Katalyse.

Der experimentelle Tatsachenbestand ist folgender: Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff (R) auf Maleinsäure (A) lagert sich letztere einerseits zu Fumarsäure (B) um, andererseits bildet sich aus Maleinsäure und Chlorwasserstoff als Additionsprodukt Chlorbernsteinsäure (C). Dabei stehen die

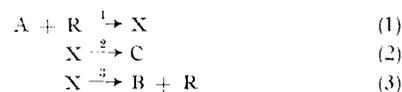
Mengen des gebildeten Umlagerungsproduktes B und die des gebildeten Anlagerungsproduktes C zueinander in einem von der Menge des Halogenwasserstoffes R und der Zeit unabhängigen Verhältnis. Skraup nennt das konstante Verhältnis B:C das „Umwandlungsverhältnis“. Es liegen also die „Bruttoreaktionen“



vor, von welchen die zweite durch R katalysiert wird. Das Merkmal dieser beiden nebeneinander und also gleichzeitig verlaufenden Vorgänge ist die Konstanz des Verhältnisses B:C der gebildeten Stoffe.

J. Wislicenus hat die Umlagerung von Stereoisomeren mit doppelt gebundenem Kohlenstoff durch die Annahme intermediärer Additionsprodukte erklärt, es soll also die Chlorbernsteinsäure das Zwischenprodukt bei der Überführung von Maleinsäure in Fumarsäure sein. Gegenüber dieser Auffassung haben R. Anschütz, R. Fittig und Skraup hervorgehoben, daß das Additionsprodukt bei den Versuchsbedingungen, unter welchen die Umlagerung statthat, völlig beständig ist und daher nicht Zwischenprodukt der Umlagerung sein kann. Darüber hinaus hat Wegscheider gezeigt, daß der Verlauf der Umlagerung über das Additionsprodukt als Zwischenstoff einer Folgewirkung entspräche, während das konstante Umwandlungsverhältnis das Merkmal einer Nebenwirkung<sup>4)</sup> ist. Indem angenommen wird, daß zwar nicht das Anlagerungsprodukt selbst, wohl aber eine Zwischenform (X) der Anlagerungsreaktion Zwischenprodukt der Umlagerung ist, werden die Bedenken vermieden, die der Wislicenus'schen Auffassung entgegenstehen. Allein die Annahme des Verlaufes über die Zwischenform X ist mit dem konstanten Umwandlungsverhältnis vereinbar.

Zum Unterschied von der stabilen Chlorbernsteinsäure ist ihre Zwischenform X während des ganzen Reaktionsverlaufes immer nur in einer verschwindend geringen Konzentration vorhanden und daher ein Instabiles. Die Reaktionen (I) und (II), deren Reaktionsgleichungen frei von X sind, sind alsdann „Bruttoreaktionen“ oder das summarische Ergebnis von „Urreaktionen“, an denen auch die Instabilen als Reaktanten teilnehmen. Damit erscheint der Verlauf der Nebenwirkungen (I) und (II) auf folgendes „System von Simultaureaktionen“



zurückgeführt. Wir nennen es auch das „Reaktionsschema“, den „Reaktionsmechanismus“ oder — nach Mittasch — den „Chemismus“ der Reaktionen (I) und (II). Die Addition von (1) und (2) ergibt (I) und die von (1) und (3) die Gleichung (II) der Bruttoreaktionen.

Nach einem sehr einfachen Rechenverfahren<sup>5)</sup>, bei dem lediglich von der Stöchiometrie der Urreaktionen

\*) Nach Vorträgen, in Graz am 6. Mai 1941 vor der Fachgruppe Chemie im NSBDT, Gau Steiermark, und in Wien, am 28. Mai 1941, vor der Chemisch-physikalischen Gesellschaft.

<sup>1)</sup> Mh. Chem. **20**, 585 [1899].

<sup>2)</sup> Katalyse und Determinismus, Berlin 1938, S. 19.

<sup>3)</sup> Ebenda **21**, 361 [1900]; Z. physik. Chem. **34**, 290 [1900].

<sup>4)</sup> Ebenda **30**, 593 [1899].

<sup>5)</sup> A. Skrabal, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 228 [1936].

einerseits, der Bruttoreaktionen andererseits Gebrauch gemacht wird, folgt für die zeitliche Zunahme der Chlorbernsteinsäure

$$\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 k_2 A R}{k_2 + k_3} \quad (4)$$

und für die der Fumarsäure

$$\frac{dB}{dt} = \frac{k_1 k_3 A R}{k_2 + k_3} \quad (5)$$

wo die Stoffsymbole zugleich auch die betreffenden Konzentrationen bedeuten.

Die Zeitgesetze (4) und (5) der Bruttoreaktionen ergeben in der Tat unabhängig von der Zeit und der Menge des Katalysators R für die Mengen der gebildeten Fumarsäure und Chlorbernsteinsäure nach

$$B:C = k_3:k_2$$

das konstante Umwandlungsverhältnis.

Man kann nun fragen, wie die ad hoc angenommene Zwischenform X geartet ist. Gegenüber der fertigen, im Makroexperiment faßbaren und daher stabilen Chlorbernsteinsäure ist sie jedenfalls eine „unfertige Chlorbernsteinsäure“. Für derartige Zwischenformen, die im Zuge der chemischen Reaktion zweifellos durchlaufen werden, sind die verschiedensten Namen gebräuchlich. Man spricht von energiereichen, angeregten oder aktivierten Molekeln, von Intermediärzuständen, von Vorstoffen, Reaktionsknäueln, Stoßkomplexen und kritischen Komplexen. In Ansehung der im Makroexperiment zu beobachtenden Reaktionen und der Berechnung ihrer Zeitgesetze ist aber die „Natur“ der Zwischenformen vollkommen belanglos, wir erhalten — unabhängig von den Vorstellungen, die wir uns über die Natur der Instabilen machen — die nämlichen Zeitgesetze.

In dem aus dem Stoff A und einem Lösungsmittel bereiteten „Substrat“ vermögen wir also die mögliche Reaktion  $A \rightarrow B$  nicht wahrzunehmen, sei es, daß sie entweder zu langsam oder überhaupt nicht<sup>6)</sup> verläuft. Fügen wir aber dem reaktionsfähigen System den Katalysator R hinzu, so wird eine neue Reaktionsbahn eröffnet, auf welcher die Reaktionen (I) und (II) als Bruttovorgänge zustande kommen. Katalysatoren, die neue Reaktionsbahnen eröffnen, werden als „Übertragungskatalysatoren“ oder „Zwischenreaktionskatalysatoren“ bezeichnet. Zuweilen genügen unfaßbar kleine Mengen eines solchen Katalysators („Spurenkatalyse“), um eine Reaktion in Gang zu bringen. Vor langer Zeit hat C. F. Schönbein<sup>7)</sup> das chemische Geschehen mit einem „Drama“ verglichen. Unsere Urreaktionen (1), (2) und (3) als Simultanreaktionen repräsentieren das chemische Drama und der Ablauf der Bruttoreaktionen (I) und (II) seinen Ausgang.

Wegscheider hat aber auch noch auf eine weitere mögliche Erklärung für das Auftreten des konstanten Umwandlungsverhältnisses hingewiesen. Es ist allbekannt, daß die Geschwindigkeit einer Reaktion nicht nur von der Natur der Reaktanten, sondern auch von dem Medium oder Milieu abhängig ist, in welchem die Reaktion verläuft, ein Zusammenhang, den man als „Einfluß des Mediums“, zuweilen auch als „Mediumkatalyse“ bezeichnet, weil der Einfluß des Mediums sich sowohl auf das Gleichgewicht als auch auf die Geschwindigkeit erstreckt, und letzterer häufig größer ist als ersterer.

Die Wirkung des Mediums ist darin gelegen, daß, je nach der Natur des Mediums, der durchschnittliche Zustand aller Molekeln der Reaktanten, also auch derjenigen Molekeln, die sich nicht gerade im Zustand des Reagierens befinden, ein anderer ist. Je nach dem Medium befinden sich alle Molekeln in einem Zustand geringerer oder größerer „Reaktionsbereitschaft“. Diese Bereitschaft kann namentlich dann eine sehr erhebliche werden, wenn die Molekeln des Mediums selbst mit denen der Reaktanten in chemische Wechselwirkung zu treten vermögen. Alsdann genügen bereits wenige Molekeln dieses „raschen Mediums“, um einen Reaktanten, der in einem „langsamen Medium“ gelöst wurde, in den Zustand erhöhter Reaktionsbereitschaft zu versetzen. Diese „Spurenmediumkatalyse“ wäre dann von der gewöhnlichen Mediumkatalyse zu unterscheiden, bei der die

Mediummolekeln gegenüber den Reaktantenmolekeln in einer Überzahl vorhanden sind. Der „Spurenmediumkatalysator“ verändert nicht das Gleichgewicht, sondern ausschließlich die Geschwindigkeit, aber zum Unterschied von dem Übertragungskatalysator, der eine neue Reaktionsbahn eröffnet, schafft er keine neuen Reaktionswege, sondern beschleunigt auf dem gegebenen.

Machen wir nun die Annahme, daß die Salzsäure R ein derartiger Spurenmediumkatalysator der Reaktion  $A \rightarrow B$  ist, und die weitere naheliegende Annahme, daß seine katalytische Wirkung seiner Konzentration proportional ist, so verlaufen unsere Reaktionen (I) und (II) nach den Zeitgesetzen

$$\frac{dC}{dt} = \lambda_1 A R \quad (6)$$

$$\frac{dB}{dt} = \lambda_2 A R \quad (7)$$

also abermals mit dem Merkmal von „Nebenwirkungen“, wobei wir, zur Unterscheidung von den aus den Simultanreaktionen fließenden Zeitgesetzen (4) und (5), die Koeffizienten der Zeitgesetze (6) und (7) mit dem Buchstaben  $\lambda$  bezeichnen.

Auch aus den Zeitgesetzen (6) und (7) folgt nach

$$B:C = \lambda_2:\lambda_1$$

das konstante Umwandlungsverhältnis, wie es im Experiment beobachtet wird. Daß ein und dasselbe Experimentalergebnis auf ganz verschiedene Weisen erklärt werden kann, liegt an der Mehrdeutigkeit der im Makroexperiment ermittelten Zeitgesetze. Die Mehrdeutigkeit wird solange aufrecht bleiben, wie wir nicht mit den Augen eines „Maxwellschen Dämons“ das chemische Geschehen zu erschauen vermögen. Die verfeinerten Methoden, wie sie in der Atomphysik gehandhabt werden, werden vielleicht auch hier einmal Wandel schaffen. Die Chemie, vor allem aber die chemische Industrie, kann auf diesen Fortschritt nicht warten.

Im üblichen chemischen Experiment werden die Nebenwirkungen nur dann zu beobachten sein, wenn  $k_2$  und  $k_3$  bzw.  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  von gleicher oder ähnlicher Größenordnung sind. Sehr häufig wird das nicht der Fall sein, denn allein nach den bisherigen Messungen liegen die Geschwindigkeitskoeffizienten selbst ähnlicher Reaktionen um 16 Zehnerpotenzen und darüber auseinander<sup>8)</sup>. Es ist als eine für die Erforschung des Katalysephänomens sehr glückliche Fügung des Zufalls anzusehen, daß diese größenordnungsmäßige Gleichheit der Koeffizienten bei der Umlagerung des Cinchonins und der Maleinsäure verwirklicht ist.

Ist  $k_2$  sehr viel größer als  $k_3$  bzw.  $\lambda_1$  sehr viel größer als  $\lambda_2$ , so werden wir im Experiment allein die Reaktion  $A + R \rightarrow C$  beobachten, ein Fall, der nichts Bemerkenswertes bietet. Wenn jedoch umgekehrt  $k_3$  sehr viel größer als  $k_2$  bzw.  $\lambda_2$  sehr viel größer als  $\lambda_1$  ist, so nehmen wir im Experiment ausschließlich die Katalyse der Reaktion  $A \rightarrow B$  durch den Katalysator R wahr, es liegt reine Katalyse oder Katalyse im engsten Sinne des Wortes vor. Vor kurzem habe ich zeigen können, daß ein gewaltiges Tatsachenmaterial, die Beschleunigung einer Unzahl von Reaktionen durch Protongeber und Protonnehmer, mit der katalytischen Theorie der Nebenwirkung am besten vereinbar ist<sup>9)</sup>.

Die „Nebenwirkungstheorie der Katalyse“ gibt Antwort auf folgende grundsätzliche Frage: Wie sind die Reaktanten einer Reaktion und die Stoffe geartet, die letztere Reaktion katalytisch zu beschleunigen vermögen? In Beantwortung dieser Frage machen sich vor allem drei Gesichtspunkte geltend:

Erster Gesichtspunkt. Einmal ist zu sagen, daß Katalysator und Reaktant derart beschaffen sein müssen, daß sie miteinander zu reagieren vermögen. Ist der Reaktant ungesättigt, so kann der Katalysator ein Stoff sein, der mit ungesättigten Stoffen Additionsprodukte liefert. Ist der Reaktant eine Base (Säure), so kann seine Reaktion durch Säuren (Basen) beschleunigt werden. So haben die Äther gesättigter Alkohole nur basischen Charakter, ihre Hydrolyse wird daher ausschließlich durch Säuren beschleunigt<sup>10)</sup>. Andere, ähnlich gebaute Stoffe, wie die Ester, sind amphoterer Natur, ihre Hydrolyse wird daher sowohl durch Säuren als auch

<sup>6)</sup> J. H. van 't Hoff: Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie I, Braunschweig 1898, S. 206, 209, 212. <sup>7)</sup> J. prakt. Chem. 55, 10 [1852]; 105, 228 [1868].

<sup>8)</sup> A. Skrabal u. R. Skrabal, Z. physik. Chem. Abt. A, 181, 449 [1938].

<sup>9)</sup> A. Skrabal, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46, 146 [1940].

<sup>10)</sup> A. Skrabal, ebenda 33, 322 [1927].

durch Basen beschleunigt. Sind die Reaktanten Redoxmittel und ihre Reaktionen Redoxvorgänge, so sind die Katalysatoren, die letztere beschleunigen, Komponenten eines Redoxsystems. Daher sind die Elemente, die mehrere Oxydationsstufen zu bilden vermögen, und ihre Verbindungen so häufig wirksame Katalysatoren der Redoxvorgänge.

Zweiter Gesichtspunkt. Ferner ist der Umstand zu beachten, ob der nach dem ersten Gesichtspunkt ins Auge gefaßte Katalysator mit einem der Reaktanten der zu katalysierenden Reaktion „fertige Verbindungen“ zu bilden vermag. Ist das der Fall, so dürfen letztere „nicht zu stabil“ sein, weil sonst der Reaktionsverlauf teilweise oder ganz in die Bahn der Bildung dieser stabilen Verbindungen gelenkt werden kann. Die katalytische Hydrolyse der Organooxyde (Äther, Ester, Carbonsäureanhydride) durch Säuren (Basen) ist darum eine rein katalytische Reaktion, weil diese Organooxyde äußerst schwache Basen (Säuren) sind und als solche mit dem Katalysator keine stabilen Salze zu bilden vermögen. Die reversible Umlagerung von Enol in Keton wird gleichfalls durch Säuren und Basen beschleunigt; weil aber das Enol eine relativ starke Säure ist, wird die Reaktion der Tautomeren durch starke Basen in die Bahn der Enolatbildung gelenkt. Auf die Stabilität der Chlorbernsteinsäure ist es zurückzuführen, daß deren Bildung aus Salzsäure und Maleinsäure mit der katalytischen Umlagerung der letzteren zu Fumarsäure parallel läuft.

Der zweite Gesichtspunkt führt uns unmittelbar zum dritten, zu dem Problem der Reaktionslenkung oder Reaktionssteuerung, welche letztere sowohl eine katalytische als auch eine akatalytische sein kann. Zwischen beiden besteht kein grundsätzlicher Unterschied, vielmehr folgt aus der Möglichkeit einer akatalytischen Steuerung auch die der katalytischen. Die Möglichkeit der Reaktionslenkung ist implicite in der Theorie der Simultanreaktionen enthalten. Um letztere zu gewinnen, können wir bei unserer bisher behandelten Wechselwirkung zwischen Maleinsäure und Salzsäure verweilen und brauchen lediglich dem Umstand Rechnung zu tragen, daß die Reaktionen unseres Schemas grundsätzlich reversibel sind. Neben den bisherigen zwei Bruttoreaktionen  $A + R \rightleftharpoons C$  und  $A \rightleftharpoons B$  tritt alsdann der Vorgang



als dritte Bruttoreaktion in Erscheinung.

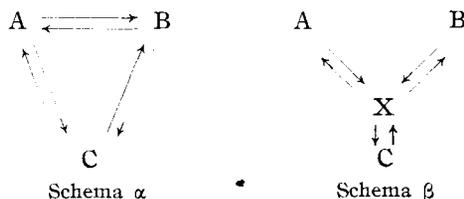
Weil zwischen den Reaktionsgleichungen der drei Bruttoreaktionen die Beziehung

$$(I) + (III) = (II)$$

besteht, sind von den drei Bruttoreaktionen nur zwei unabhängig. Ganz allgemein gilt, daß von  $p$  Reaktionen, die miteinander durch  $q$  Beziehungen verknüpft sind, nur  $n = p - q$  Reaktionen unabhängig sind<sup>11)</sup>.

In allen Fällen, wo im Experiment mehr Reaktionen zu beobachten sind als der Zahl der unabhängigen Reaktionen entspricht, liegen Reaktionscyclen vor.

In unserem Cyclen sind die Stoffe A, B und C die Landmarken; bezeichnen wir durch letztere allein den Anfang und das Ende der Reaktionsbahnen, so erhalten wir das Schema  $\alpha$ :



Schema  $\alpha$  ist zugleich das der Urreaktionen, so wie der Katalysator R Mediumkatalysator ist. Ist hingegen das R ein Zwischenreaktionskatalysator, so gilt Schema  $\beta$ . Letzteres besteht aus drei Urreaktionen, die voneinander unabhängig sind und daher keinen Cyclen bilden. Die aus dem Zwischenreaktionsschema fließenden drei Bruttoreaktionen (I), (II) und (III) entsprechen jedoch einem Cyclen nach Schema  $\alpha$ , so daß von den drei Bruttoreaktionen nur zwei unabhängig sind. Im Makroexperiment beobachten wir

lediglich die Bruttoreaktionen und ihre Zeitgesetze. Letztere aber sind, wie schon oben gezeigt wurde, sowohl mit der einen Annahme, wonach das R ein Mediumkatalysator ist, als auch mit der anderen Annahme, wonach die Umwandlungen zwischen A, B und C über das Instabile X verlaufen, gleich vereinbar. Bruttomäßig liegt also stets ein Reaktionscyclen vor, das eine Mal ein wirklicher Cyclen, das andere Mal verhalten sich die Bruttoreaktionen des Zwischenreaktionsschemas so, als ob ein Cyclen vorläge.

Ähnliche Reaktionscyclen mit drei Landmarken sind außerordentlich häufig. Erwähnt seien nur drei weitere Beispiele:

1. Die reversible Umwandlung oder Autoracemisierung von Rechtsweinsäure A zu Linksweinsäure B und Mesoweinsäure C unter dem katalytischen Einfluß von Lauge<sup>12)</sup>.
2. Die Veresterung von Essigsäure A durch Alkohol zu Äthylacetat B unter der katalytischen Wirkung von Salzsäure und unter Bildung von Äthylchlorid C<sup>13)</sup>.
3. Die Reduktion von Chromsäure A durch irgendein Reduzens zu grünem Chromsalz B und violetter Chromsalz C.

Ebenso häufig sind die Wechselwirkungen, die zu zwei, drei und mehr Reaktionscyclen führen. Das ist etwa der Fall bei der Veresterung unsymmetrischer mehrwertiger Säuren und Alkohole und der Hydrolyse ihrer Ester<sup>14)</sup>.

Maßgebend in allen diesen Fällen von Simultanreaktionen ist immer die Zahl der unabhängigen Bruttoreaktionen, sie regelt die im Makroexperiment zu beobachtenden Erscheinungen. Sind die unabhängigen Bruttoreaktionen im Gleichgewicht, so ist es auch das ganze System. Dieses Gleichgewicht ist das totale oder definitive. Es braucht aber nicht notwendig in einem Zuge erreicht zu werden. Sehr häufig gelangen eine oder mehrere der Bruttoreaktionen zunächst ins Gleichgewicht, das dann ein provisorisches ist. Das totale Gleichgewicht wird alsdann in zwei oder mehreren zeitlich aufeinanderfolgenden Reaktionszügen erreicht.

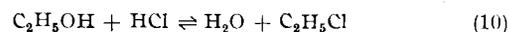
Wir können daher den von Schönbein gemachten Vergleich des chemischen Geschehens mit einem Drama noch weiter ausbauen, indem wir feststellen, daß das chemische Drama wie das, das wir auf der Bühne verfolgen, aus mehreren Akten bestehen kann. Nach jedem Akt fällt der Vorhang und ruht die dramatische Handlung. Nach dem letzten Akt hebt sich der eiserne Vorhang nicht mehr, die dramatische Handlung hat ihren endgültigen Abschluß gefunden. Die Aktschlüsse entsprechen den provisorischen Gleichgewichten, der Abschluß des ganzen Dramas dem definitiven. Und wie auf der Bühne die dramatische Handlung, so ruht auch das chemische Geschehen während der zwischen die einzelnen Akte fallenden Pausen.

Besteht das System aus  $n$  unabhängigen Bruttoreaktionen, so kann der Gesamtvorgang als Einakter, Zweiakter, Dreiakter bis  $n$ -Akte verlaufen. In den angezogenen einfachen Fällen der Reaktionscyclen mit drei Landmarken ist  $n = 2$ , daher ist die Möglichkeit von Einaktern und Zweiaktern gegeben. Die Wechselwirkungen zwischen Maleinsäure und Salzsäure sowie die Autoracemisierung der Weinsäure durch Lauge verlaufen erfahrungsgemäß als Einakter. Es liegt das daran, daß die Geschwindigkeiten von wenigstens zwei der drei Bruttoreaktionen von gleicher Größenordnung sind. Das Reaktionsspiel verläuft alsdann in einem Zuge und endet somit im totalen Gleichgewicht.

Ganz anders liegen die Geschwindigkeitsverhältnisse bei der Wechselwirkung zwischen Essigsäure, Alkohol und Salzsäure. Hier ist unter dem katalytischen Einfluß der Salzsäure die Reaktion



von überragender Geschwindigkeit und verläuft daher als erster Reaktionsakt, der im Gleichgewicht allein der Reaktion (8) endet. Dieses Gleichgewicht ist daher ein provisorisches, denn das Reaktionsspiel findet in den sehr langsamen Reaktionen



als zweiter Reaktionsakt seinen Fortgang. Während des letzteren ist die Reaktion (8) laufendes Gleichgewicht.

<sup>11)</sup> Chr. Winther, Z. physik. Chem. **56**, 435, u. 719 [1906]; A. Skrabal, ebenda Abt. B. **6**, 382 [1930]. <sup>12)</sup> R. Wegscheider u. W. von Amann, Mh. Chem. **36**, 633 [1915]. <sup>13)</sup> A. Skrabal, Rec. trav. chim. Pays-Bas **56**, 145 [1937]; Österr. Chemiker Ztg. **41**, 32 [1938].

<sup>14)</sup> A. Skrabal, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 309 [1937]; Wiss. Jahrb. Universität Graz 1940, S. 199.

Es liegt dies daran, daß die Geschwindigkeit des zweiten Reaktionsaktes sehr viel geringer ist als die des ersten, so daß die Gleichgewichtsbedingung der Reaktion (8) während des zweiten Aktes stets erfüllt ist, unbeschadet des Umstandes, daß die Reaktanten der Reaktion (8) nach den Reaktionen (9) und (10) entweder abreagieren oder von neuem entstehen. Das Merkmal des homogenen Gleichgewichts ist die Erfüllung des Massenwirkungsgesetzes. Es kann sowohl bei konstanten als auch bei variablen Konzentrationen der Stoffe, die an dem Gleichgewicht teilhaben, erfüllt sein. Im ersteren Falle heißt das Gleichgewicht ein stehendes, im letzteren ein laufendes.

Während des ersten Aktes verläuft die Reaktion (8), das Ende dieses Aktes findet sie im stehenden Gleichgewicht. Nach einer reaktionslosen Pause setzt der zweite Reaktionsakt ein. Das treibende Moment des letzteren sind die Reaktionen (9) und (10), die von ihrem Gleichgewicht noch entfernt sind, während die Reaktion (8) nunmehr im Gleichgewicht verläuft, ähnlich wie das Schmelzen des Eises oder das Gefrieren des Wassers bei der Schmelztemperatur. Mit Ende des zweiten Reaktionsaktes sind alle drei Reaktionen im stehenden Gleichgewicht. Letzteres ist ein totales, das chemische Drama hat seinen Ablauf gefunden.

Das im ersten Reaktionsakt gebildete Äthylacetat wird im zweiten zum Teil verbraucht. In bezug auf die Bildung des Essigesters schießt im ersten Reaktionsakt die Simultanreaktion (8) über das Ziel, das durch das totale Gleichgewicht den Simultanreaktionen gesteckt ist, hinaus. In bezug auf das totale Gleichgewicht bedeutet das im ersten Akt erreichte provisorische eine „Gleichgewichtsüberschreitung“, die mit der Thermodynamik natürlich nicht im Widerspruch steht. Für die Praxis der Gewinnung von Äthylacetat ist diese Gleichgewichtsüberschreitung von größter Wichtigkeit: Sie ermöglicht die Gewinnung des Esters in besserer Ausbeute, als dies nach der Lage des totalen Gleichgewichts möglich wäre. Man hat nichts weiter zu tun, als gleich nach Ablauf des ersten Reaktionsaktes das Äthylacetat aus dem provisorischen Gleichgewichtssystem präparativ herauszuholen.

Einfacher und lehrreicher ist das dritte Beispiel, die Reduktion der Chromsäure A zu grünem Chromisalz B und violetter C, einfacher, weil die Einzelreaktionen  $A \rightarrow B$ ,  $A \rightarrow C$  und  $B \rightarrow C$  so gut wie vollkommen ablaufen, lehrreicher, weil hier die Möglichkeit besteht, die Geschwindigkeit der Chromsäurereduktion innerhalb sehr weiter Grenzen zu variieren.

Je nach der Wahl der Acidität und der Natur des Reduktionsmittels hat man es in der Hand, die Geschwindigkeit der Reduktion der Chromsäure auch der Größenordnung nach zu verändern. Wenn die Dinge so liegen, läßt sich zeigen, daß mit einer erheblichen Änderung der Geschwindigkeit eine Reaktionslenkung verbunden ist, u. zw. in der Weise, daß bei der langsamen Reduktion gleich das beständige violette Chromisalz entsteht. Die Simultanreaktionen verlaufen alsdann als Einakter. Bei der raschen Reduktion verläuft hingegen der Gesamtvorgang als Zweiakter. Im ersten, raschen Reaktionsakt wird die Chromsäure zu dem weniger beständigen grünen Chromisalz reduziert, worauf sich in dem folgenden, sehr langsamen zweiten Reaktionsakt das grüne Chromisalz in das beständige violette Salz verwandelt. Der Einakter führt zu dem definitiven Gleichgewicht. Der Zweiakter führt im ersten Reaktionsakt zu einem provisorischen und erst im zweiten Reaktionsakt zu dem definitiven Gleichgewicht. Letzteres wird im Einakter, der mit geringer Geschwindigkeit einsetzt, früher erreicht als nach dem Zweiakter, der in seinem ersten Akt zwar sehr rasch, in seinem zweiten aber um so langsamer verläuft.

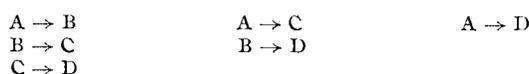
Im Jahre 1908 habe ich diesen Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Reaktionslenkung in Vorlesungsversuchen demonstriert<sup>15)</sup>. Ich habe damals folgenden Satz ausgesprochen: „Es läßt sich bei den zu mehreren, ungleich beständigen Reaktionsprodukten führenden Vorgängen beobachten, daß bei hinreichend kleiner Geschwindigkeit die beständigsten oder definitiven Reaktionsprodukte entstehen. Bei raschem Verlauf werden hingegen weniger beständige oder provisorische Reaktionsprodukte zunächst erreicht, und von da ab verläuft der Vorgang der Bildung der definitiven Endprodukte nur mehr sehr gehemmt.“ Dieser Satz regelt

die Beziehungen zwischen Geschwindigkeit einerseits und Reaktionsstufenfolge andererseits, so daß er als „Regulierungsregel“ bezeichnet werden kann. Die Aussagen der Regulierungsregel bringen folgende Sprichwörter in Erinnerung: „Eile mit Weile“, „Blinder Eifer schadet nur“, „Haste nie und Raste nie, sonst haste die Neurasthenie“, „Es ist dafür gesorgt, daß die Bäume nicht in den Himmel wachsen“.

Die „Regulierungsregel“ wurde aus der Erfahrung empirisch gewonnen. Ihre theoretische Begründung liefert nunmehr die „Theorie der Simultanreaktionen“, indem sie zu dem Ergebnis gelangt, daß Simultanreaktionen als Ein-, Zwei- und Mehrakter verlaufen können. Jeder Akt eines Mehrakters bedeutet gegenüber dem vorhergehenden rascheren Reaktionsakt einen Schritt weiter auf dem Wege zu dem definitiven Endzustand, der im Einakter in einem einzigen Zuge erreicht wird. Damit sind wir bei dem dritten, für das Katalysephänomen maßgebenden Gesichtspunkt angelangt.

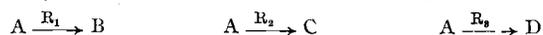
Dritter Gesichtspunkt. Die Vorgänge eines reaktionsfähigen Gebildes, das aus n unabhängigen Reaktionen besteht, können als Einakter bis n-Akter verlaufen. Der Katalysator vermag eine der Reaktionen der Ausgangsstoffe derart zu ermöglichen oder zu beschleunigen, daß diese eine Reaktion als rascheste, als erster Akt eines Mehrakters statthat. Zwischen der Geschwindigkeit dieses ersten Reaktionsaktes und der Stabilität seiner Reaktionsprodukte besteht ein Zusammenhang derart, daß letztere um so geringer, je größer erstere ist. Wird das Substrat mit A bezeichnet, mit B, C und D die Produkte seiner möglichen Reaktionen, und nehmen wir zur Vereinfachung an, daß letztere so gut wie irreversibel verlaufen, so läßt sich vom Standpunkt der allgemeinen chemischen Kinetik hinsichtlich der Mannigfaltigkeit des chemischen Geschehens folgendes sagen:

Die im zeitlichen Neben- und Nacheinander verlaufenden Reaktionen werden sein:



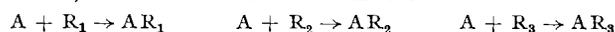
wobei diese Reaktionen ebensowohl Urreaktionen als auch über instabile verlaufende Bruttoreaktionen sein können. Das sind sechs Reaktionen, von denen drei unabhängig sind, so daß die Bildung des definitiven Endzustandes D in ein, zwei oder drei Reaktionsakten zu erfolgen vermag.

Die dem „katalytischen Chemiker“ gestellte Aufgabe besteht nun darin, nach den drei Katalysatoren  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  zu suchen, die den Verlauf der drei Reaktionen



als je ersten, raschen Reaktionsakt ermöglichen oder beschleunigen. Mit Hilfe dieser drei Katalysatoren ist er in der Lage, die Umwandlung des Substrats A in die erwünschte Reaktionsbahn zu lenken. Die Geschwindigkeiten sollen auf allen drei Bahnen entsprechend groß sein, ihre relativen Werte werden jedoch im Sinne der Regulierungsregel in der angeführten Reihenfolge abnehmen müssen.

Auf der Suche nach diesen drei Katalysatoren wird sich der Katalysiker von dem Gedanken leiten lassen, daß diese mit dem Substrat zwar reagieren sollen, daß aber die Produkte dieser Reaktionen keine Stablen sein dürfen. Im letzteren Falle würden sie ja keine Katalysatoren, sondern Reaktanten vorstellen, die mit dem Substrat A nach



reagieren. Selbstredend brauchen die Katalysatoren chemisch nicht einheitlich zu sein, sondern können ebensogut auch aus mehreren Stoffen bestehen (Mehrstoffkatalyse).

Die derart beschaffenen Katalysatoren hat die Natur dem Chemiker nicht in den Schoß gelegt, er muß sie erarbeiten. Die Erarbeitung hat experimentelle Erfahrungen und ein gewisses Feingefühl, eine „katalytische Nase“ zur Voraussetzung. Das Schaffen des „Katalysikers“ hat vorläufig noch einen stark künstlerisch-intuitiven Zug. Allgemeinkinetiche Forschungen vermögen aber seine Arbeit zu fördern. Mit der Erforschung der allgemeinen Kinetik der Reaktionen, die in der Aufdeckung des „Chemismus“ gipfelt, wird auch die Zeit heranreifen, in der wir nicht mehr nach den Katalysatoren zu suchen brauchen, sondern letztere a priori gegeben sind. Vielleicht sind wir von diesem „goldenen Zeitalter der Chemie“ noch entfernt, aber daß es kommen wird, steht fest.

<sup>15)</sup> A. Skrabal, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., 14, 520 [1908].

*Einweg.* 19. Juni 1941. [A. 44].