

89. Reaktionskinetik und zweiter Hauptsatz

von Emil Baur.

(26. V. 41.)

Die beiden vorausgehenden Arbeiten über Urotropin und Cyclopentadien waren unternommen worden, um Material zu sammeln zur Frage des einseitigen Gleichgewichtes. Die Unternehmung war nicht vergeblich; mässige Effekte der gesuchten Art sind gefunden worden und es ist zu hoffen, dass das Vertrauen in die Richtigkeit der fraglichen Effekte durch deren gesetzmässiges Verhalten eine Stärkung erfährt. Im Zusammenhang mit früher behandelten Fällen (Salicylsäure, Butylbromide, Phloroglucin-carbonsäure) kann die Tatsache einseitiger Gleichgewichtseinstellung kaum mehr bezweifelt werden. Es mag daher angezeigt sein, das Wesen dieser Erscheinung umfassend zu betrachten.

Die kinetische Theorie der Wärme gewinnt den zweiten Hauptsatz aus der statistischen Mechanik stofflicher Systeme. Aus derselben Quelle fliesst die Auffassung des chemischen Gleichgewichts als eines Stationärzustandes. Wenn diese Auffassung ins Wanken gerät, so wird auch die statistische Deutung des zweiten Hauptsatzes angreifbar. In diese Richtung weist aber die Eigenart des einseitigen Gleichgewichtes, dem daher weitreichende Bedeutung zukommt.

Der Zufall wollte es, dass die chemische Kinetik etwa gleichzeitig von anderer Seite her, nämlich durch die Erscheinungen der Antikatalyse, mit dem zweiten Hauptsatz erneut in Widerstreit geriet. Es sei daher verstattet, beide Erscheinungsgebiete — Einseitigkeit und Antikatalyse — in ihrem Verhältnis zum zweiten Hauptsatz zusammen zu beleuchten.

1. Einseitiges Gleichgewicht und *Baur'sche Kinetik*.

In den Abhandlungen über Urotropin und Cyclopentadien wird dauernd Gebrauch gemacht von einer kinetisch massgeblichen Grösse, die mit Δ bezeichnet und im Anschluss an *van't Hoff* „Entfernung vom Gleichgewicht“ genannt wird. Es ist der Ausdruck $\Delta = \text{Massenwirkung der verschwindenden Stoffe} - \text{Massenwirkung der entstehenden Stoffe}$, wo K die Gleichgewichtskonstante bedeutet. Ist die R.G. v dem Δ proportional, also

$$v = \lambda \cdot \Delta$$

so erhält man hieraus das *Guldberg'sche Theorem*

$$K = \frac{\kappa_{\rightarrow}}{\kappa_{\leftarrow}}$$

wo κ_{\rightarrow} und κ_{\leftarrow} die Partialgeschwindigkeiten der Hin- und Gegen-

reaktion bezeichnen. Mit den Koordinaten v und Δ wird die Reaktionskurve eine Gerade, die ohne Richtungsänderung durch den Koordinaten-Nullpunkt hindurchtritt (vgl. Fig. 1), wobei λ die Neigung der Reaktionskurve angibt.

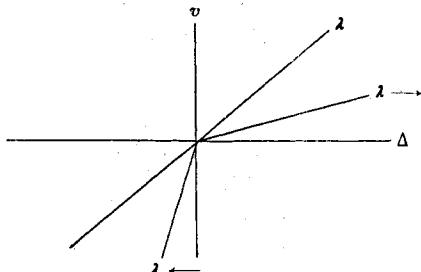


Fig. 1.

Ein solches Verhalten wollen wir *Guldberg'sche Kinetik* nennen. Es bedeutet vollkommene Umkehrbarkeit oder gleiche Leichtigkeit der Umsetzung im Hin- und Gegensinn bei gleichem Δ . Es muss immer vorgefunden werden, wo das *Guldberg'sche Theorem* gilt, dessen physikalischer Inhalt lautet: das chemische Gleichgewicht ist ein stationärer Zustand, bei welchem die Zahl der Elementarprozesse jeder Art im Hinsinn gleich ist der Zahl der Elementarprozesse jeder Art im Gegensinn.

Die Aufhebung dieses Sachverhaltes kennzeichnet das einseitige Gleichgewicht. Es wird daran erkannt, dass das λ aufspaltet in ein λ_{\rightarrow} für die Hin- und in ein anderes λ_{\leftarrow} für die Gegenrichtung. Auf der Δ, v -Kurve entsteht dann ein Knick beim Durchtritt durch den Gleichgewichtspunkt (vgl. Fig. 1).

Ein solches Verhalten, nach dem Vorschlag von *A. Skrabal*¹⁾ zur Abhebung von der *Guldberg'schen Kinetik* als „*Baur'sche Kinetik*“ bezeichnet, bedeutet unvollkommene Umkehrbarkeit, Dissymmetrie des Auf- und Abbaues, Aufhebung der Gleichheit der Zahl der Elementarakte beim Gleichgewicht und Unvereinbarkeit mit der stationären Natur des chemischen Gleichgewichtes.

Dies sind sehr einschneidende, kaum annehmbare Folgerungen. Auf der anderen Seite muss dem Kurvenknick Rechnung getragen werden. Er ist der Ausdruck eines Formfaktors, der in der vereinfachten *Guldberg'schen Kinetik* keinen Platz gefunden hat. Man wird nach einer Vermittlung suchen müssen. Mit dieser wollen wir uns nun abgeben.

Die Vermittlung ist leicht zu finden; nur müssen wir uns noch um einen Schritt weiter entfernen von der gewöhnlichen Kinetik.

¹⁾ *A. Skrabal*, Ausbau der chemischen Kinetik. Sitzb. Akad. Wiss. Wien, Abt. II. b, 139, 167 (1930).

Wenn diese $v = \lambda \Delta$ setzt, so verpflanzt sie das *Ohm'sche Gesetz* in die Chemie: es wird angenommen, dass die chemische Stromstärke v der chemischen Triebkraft Δ proportional sei, ganz ebenso wie der elektrische Strom der Potentialdifferenz und der Wärmestrom der Temperaturdifferenz proportional ist. Damit muss gebrochen werden. Indem wir höhere Glieder einführen, erreichen wir, dass der Kurvenknick verschwindet, die Dissymmetrie aber beibehalten werden kann. Die Reaktionskurve verwandelt sich in einen geschwungenen Kurvenzug, von dem die beiden, unter einem Winkel zusammenstossenden Geraden nur ein schematisch vereinfachtes Abbild darstellen.

Je nach Annahme entstehen verschiedene Typen, von denen ich die einfachsten zusammenstelle:

a) Es gelte

$$v = \lambda \Delta + \mu \Delta^2$$

Die Reaktionskurve wird S-förmig, bleibt aber noch symmetrisch, mit Wendetangente am Nullpunkt (vgl. Fig. 2).

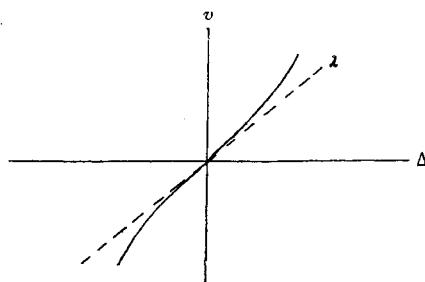


Fig. 2.

Solche Kurven sind uns beim Cyclopentadien begegnet.

b) Es gelte

$$v_{\rightarrow} = \lambda \Delta + \mu_{\rightarrow} \Delta^2$$

$$v_{\leftarrow} = \lambda \Delta + \mu_{\leftarrow} \Delta^2$$

Dann wird die Gestalt der Reaktionskurve wie Fig. 3.

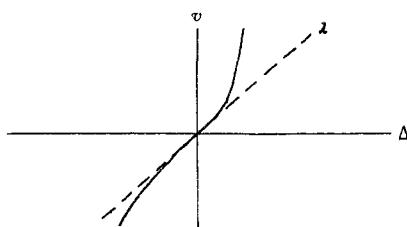


Fig. 3.

Ebenfalls Wendetangente beim Nullpunkt, aber gegen v unsymmetrisch konvexe Kurvenäste. Gleichfalls beim Cyclopentadien beobachtet.

c) Es gelte

$$v_{\rightarrow} = \lambda A$$

$$v_{\leftarrow} = \lambda A \pm \mu A^2$$

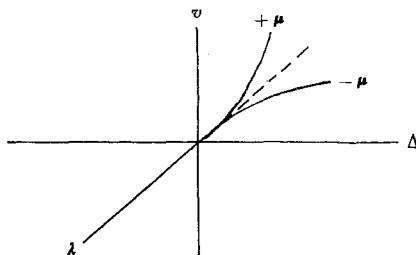


Fig. 4.

Dann wird die Gestalt der Reaktionskurve wie Fig. 4. Auf einer Seite *Guldberg*'sche, auf der anderen Seite *Baur*'sche Kinetik. Beispiele findet man beim Urotropin.

d) Es gelte

$$v_{\rightarrow} = \mu_{\rightarrow} A^2$$

$$v_{\leftarrow} = \mu_{\leftarrow} (A - A_a)^2$$

Kurvenverlauf wie Fig. 5.

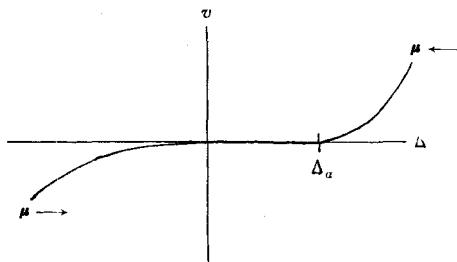


Fig. 5.

Auf einer gewissen Erstreckung beidseits vom Gleichgewicht keine oder unmerkliche R.G. Ein Beispiel liefert die Dissoziation der Salicylsäure im Gas¹⁾. Wahrscheinlich gehört hierher auch die Umwandlung von Tertiär- in Isobutylbromid²⁾. Die Reaktion bleibt mindestens von einer Seite her vor Erreichung des Gleichgewichtes stecken. So werden die krassen Fälle von einseitigem Gleichgewicht erhalten. Äusserste Verschiedenheit der R.G. im Sinn und Gegensein in völligem Widerspruch mit der *Guldberg*'schen Kinetik und völliger Verlust der Umkehrbarkeit in der reaktionslosen Zone.

Während bei schwach ausgeprägtem Knick die experimentelle Schwierigkeit darin besteht, kleine Geschwindigkeiten genügend genau

¹⁾ *Hirsbrunner*, Helv. **17**, 477 (1934). — *E. Baur*, ebenda, **17**, 504 (1934).

²⁾ *G. Dienger*, Z. physikal. Ch. **136**, 93 (1928). — *E. Baur*, ebenda, **137**, 63 (1928).

zu messen, steht man hier vor der Schwierigkeit, zu wissen, wo das Gleichgewicht wirklich liegt. Wenn die Umkehrbarkeit versagt, muss man sich mit abgeleiteten Behelfen begnügen.

Dass solche Verhältnisse in der Chemie eine Rolle spielen könnten, ist schon vor geraumer Zeit von *P. Duhem*¹⁾ erwogen worden. Das reaktionslose Gebiet wurde damals unglücklicherweise als das Gebiet „falscher Gleichgewichte“ bezeichnet. Nicht das Gleichgewicht ist „falsch“, sondern die Geschwindigkeiten sind „falsch“, wenn beurteilt aus dem engen Gesichtspunkt der *Guldberg*'schen Kinetik.

Abschliessend ist folgendes zu sagen: die Stetigkeit der Reaktionskurve in der nächsten Nachbarschaft des Gleichgewichts kann gerettet und somit die kinetische Theorie des chemischen Gleichgewichtes beibehalten werden. Die allgemeine Bedeutung des einseitigen Gleichgewichtes wird durch diese Einräumung aber nicht verwischt oder aufgehoben, vielmehr verstärkt. Denn man muss fragen: Warum erleidet die schnellere Umsetzung kurz vor der Einmündung in das Gleichgewicht eine Bremsung, die langsamere einen Antrieb (etwa nach Fig. 4)? Warum bereitet sich das trügere System durch Widerstandsänderung auf die Umstellung zum beweglicheren System vor und umgekehrt? Nach dem Anschein (phänomenologisch) lässt sich hierauf nur antworten: das reagierende System kennt die Nähe seines Gleichgewichtes, weiss das Gleichgewicht voraus, dem es zustrebt. Dies ist die Umkehrung des Gedankenganges der Molekularkinetik. Nicht der Ablauf bestimmt allein das Gleichgewicht, sondern das Gleichgewicht ist mitbestimmend für den Ablauf. Wir müssen gewahr werden, dass schon im einfachsten chemischen Geschehen jene Finalität sich bemerkbar macht, welche im biologischen Bereich grösser entfaltet ist, weil dieselbe, stimmend mit der Meinung der Hylozoisten des klassischen Altertums, tief im Anorganischen verwurzelt sein muss.

2. Antikatalyse.

Meine vorangehende Abhandlung über „Desensitation und Antikatalyse“ schliesst mit einem Hinweis auf die Bedeutung der Antikatalyse für ein Problem der Thermodynamik. Diesem Problem sei die folgende Ausführung gewidmet.

Da die Erscheinungen der Fluoreszenzhemmung und der photochemischen Desensitation mit der Antikatalyse im homogenen System merkwürdig übereinstimmen, war es geboten, die Erklärung, die sich für die photochemischen Reaktionshemmungen aufgedrängt hatte, auf den Fall der Antikatalyse zu übertragen.

¹⁾ *P. Duhem*, Die Wandlungen der Mechanik, Deutsch von *Ph. Frank*, Lpz., Barth, 1912, Kap. 13, S. 291–306. Auch *P. Duhem*, *Traité d'énergétique*, Paris 1911, Tome I, Chap. VII, pag. 277.

Die Übertragung geschah folgendermassen:

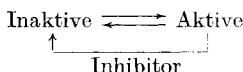
Die aktiven Moleküle der Dunkelkinetik werden — wie üblich — identifiziert mit den aktiven Molekülen der Lichtkinetik. Beide werden charakterisiert durch ein verlagertes Elektron. In beiden Fällen führt der Hemmungsstoff das Elektron auf seine Grundbahn zurück durch molekulare Elektrolyse. Hierbei pendelt der Hemmungsstoff zwischen einer höheren und einer niederen Oxydationsstufe, wie bei jeder Wechselelektrolyse. Energie wird verbraucht, Potentialdifferenz vernichtet durch Zirkularreaktion nach dem wiederholt gebrauchten Schema:

Akt. Moleköl $\left\{ \begin{array}{l} \oplus + \text{niedere Wertigkeit des Inhibitors} = \text{höhere Wertigkeit} \\ \ominus + \text{höhere Wertigkeit des Inhibitors} = \text{niedere Wertigkeit} \end{array} \right. + \text{Inakt. Moleköl.}$

Also die Aktiven werden beseitigt. Sie werden es im Dunkel-System durch Einstellung des zum thermischen Gleichgewicht gehörenden stationären Zustandes nach dem Schema:



Der Inhibitor stört dieses Gleichgewicht, indem er einen einsinnigen Nebenschluss öffnet nach dem Schema:



Der Nebenschluss muss einsinnig sein, denn er arbeitet durchaus wie makroskopische Wechselelektrolyse. Übrigens würde die Inhibition wegfallen, wenn der Reaktionszirkel hin und her liefe. Der einsinnige Nebenschluss im Dunkelgleichgewicht verstösst aber gegen das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität. Sofort entsteht *Wegscheider's Paradoxon*: Nicht endender chemischer Kreislauf, der die Möglichkeit zur Arbeitsleistung einschliesst. Nehmen wir an, wir hätten eine *Volta-Kette*, bestehend aus zwei gleichen Wasserstoff-peroxyd-Elektroden, die gerade und ausschliesslich auf die Dunkelaktiven ansprechen. Die Realisierbarkeit liegt nicht ausserhalb physischer Möglichkeit. Diese Kette wird die Potentialdifferenz Null haben. Fügen wir aber zu der einen Elektrode Barbitursäure hinzu und würde diese nach Voraussetzung die Stationär-Konzentration der Aktiven herabsetzen, so müsste eine E.K. geweckt werden, und es würde bei Stromschluss ein Strom von der einen zur anderen Elektrode fliessen, im Widerspruch zum *Carnot-Clausius'schen Prinzip* und im Widerspruch zum ausgeschlossenen *perpetuum mobile zweiter Art*. Dieser Voraussetzung könnten wir nur entrinnen, wenn behauptet werden könnte, dass die Zirkularreaktion nur laufen könnte, wenn gleichzeitig chemischer Umsatz vorhanden ist, in unserem Beispiel: wenn die Selbstzersetzung des Hydroperoxyds auch läuft. Die Zirkularreaktion aber weiss gar nichts von dieser Selbstzersetzung. Es ist ihr vollkommen gleichgültig, ob diese vonstatten geht oder

nicht. Tatsächlich geht die Zirkularreaktion auch weiter, muss weitergehen, nachdem die Bremsung der Selbstzersetzung, worin die Antikatalyse besteht, ganz oder nahezu ganz Wirklichkeit geworden ist.

Ob man nun die Elektrode, die gerade auf die Aktiven anspricht, hat oder nicht hat, handhaben kann oder nicht, ist lediglich technische Angelegenheit. Die erforderliche Zurüstung liegt durchaus im Bereich alltäglicher Erfahrung. Wir sind es etwa gewohnt, eine überspannte Kathode rechnerisch als eine Elektrode zu behandeln, die allein auf atomaren Wasserstoff anspricht. Wasserstoffatome aber sind nichts anderes als eine Art Aktive.

Den zweiten Hauptsatz angreifen, ist durchaus kein unerlaubtes Unterfangen. Hat man doch längst nach Möglichkeiten Ausschau gehalten, welche geeignet wären, ihn zu durchbrechen. Bedenken wir, dass antikatalytische Vorsehrungen in der chemischen Biologie zur Regelung des Stoffwechsels zweifellos eine grosse Rolle spielen, so könnte man versucht sein, zu fragen, ob nicht auch die gleichzeitig eröffnete Möglichkeit, gegen den zweiten Hauptsatz zu verstossen, dem biologischen Geschehen zustatten kommen könnte. Ich schliesse mit Worten aus dem Vortrag „La chimica e l'utilizzazione dell'energia termica“ von *Francesco Giordani*¹⁾ auf dem X. Internationalen Kongress zu Rom 1938:

„Thomson, Joule, Helmholtz hanno pensato che probabilmente il principio della degradazione dell'energia non dovesse essere applicabile alla macchina vivente.“

Zürich, Physikalisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule.

90. Etudes sur les matières végétales volatiles. XIV²⁾.

Sur la structure du caryophyllène

par Y. R. Naves et E. Perrottet.

(16. VI. 41.)

A l'occasion de travaux d'un ordre plus général, nous avons rassemblé des connaissances nouvelles intéressant le caryophyllène et ses dérivés d'hydrogénéation. Il semble en résulter que le caryophyllène que nous avons extrait de l'essence de girofle par la distillation est un individu chimique défini, alors que divers chimistes contemporains considèrent le «caryophyllène naturel» de cette origine comme le mélange de deux ou de trois des sesquiterpènes bicycliques appelés α -, β -, γ -caryophyllènes dans lequel domine le β -caryophyllène.

¹⁾ Atti X. Congresso internat. Chimica, Roma, Vol. I, 135 (1938).

²⁾ Précédente communication: *Helv.* **24**, 1 (1941).