

# Über die Umlagerung des Cinchonins

(Ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung)

von

Rud. Wegscheider.

(Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1900.)

Vor kurzem<sup>1</sup> habe ich gezeigt, dass ein von der Zeit unabhängiges Verhältnis zwischen den Mengen der durch zwei Reactionen entstehenden Producte das Vorliegen einer Reaction mit Nebenwirkung beweist, und dass in diesem Falle die Ausdrücke für die Geschwindigkeiten der beiden Reactionen sich nur um einen von der Zeit unabhängigen Factor unterscheiden können.

Dieser Satz gestattet eine Anwendung auf die Umlagerung des Cinchonins durch Halogenwasserstoffsäuren.

Das Cinchonin wird durch starke Mineralsäuren in mehrere isomere Basen umgelagert. Skraup hat in einer wichtigen Arbeit<sup>2</sup> gezeigt, dass wesentlich bloß eines der Isomeren des Cinchonins (das  $\alpha$ -*i*-Cinchonin) entsteht, wenn die Umlagerung durch Halogenwasserstoffsäuren bei niedriger Temperatur bewirkt wird, und dass sich daneben auch die Halogenwasserstoff-Additionsproducte des Cinchonins bilden. Er hat ferner gezeigt, dass die Mengen des gebildeten  $\alpha$ -*i*-Cinchonins und des gebildeten Additionsproductes in einem von der Zeit, der Concentration der Säure und der Temperatur unabhängigen, dagegen von der Natur der Halogenwasserstoffsäure abhängigen Verhältnisse stehen, welches Verhältnis er Umwandlungs-

<sup>1</sup> Zeitschrift für phys. Chem., 30, 599 [1899].

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 20, 585 [1899].

verhältnis nannte. Nur bei längerer Versuchsdauer tritt eine Störung ein, welche darauf zurückzuführen ist, dass das gebildete  $\alpha$ -*i*-Cinchonin ebenso wie Cinchonin, nur viel langsamer, Halogenwasserstoff addiert; infolge dessen verschiebt sich das Verhältnis zwischen Anlagerungs- und Umlagerungsproduct später zu Ungunsten des letzteren.

Skraup hat auf die Analogie zwischen der Umlagerung des Cinchonins und der Umlagerung der Maleinsäure in Fumarsäure hingewiesen,<sup>1</sup> welch' letztere auch häufig zusammen mit der Bildung von Additionsproducten eintritt.<sup>2</sup> Beispielsweise entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf Maleinsäure Fumarsäure und daneben auch Chlorbernsteinsäure; ebenso entstehen bei der Einwirkung von Wasser in höherer Temperatur auf Maleinsäure Fumarsäure und Äpfelsäure nebeneinander.

J. Wislicenus hatte die Umlagerung von Stereoisomeren mit doppelt gebundenem Kohlenstoff durch die Annahme intermediärer Additionsproducte erklärt.<sup>3</sup> Es wäre also die Chlorbernsteinsäure das Zwischenproduct bei der Überführung von Maleinsäure in Fumarsäure, oder es würde sich mit anderen Worten um eine Reaction mit Folgewirkung handeln.

Gegenüber dieser Auffassung haben Anschütz, Fittig und Skraup hervorgehoben, dass das angenommene Zwischenproduct häufig bei den Versuchsbedingungen, unter welchen die Umlagerung erfolgt, völlig beständig ist und daher nicht als Zwischenproduct betrachtet werden kann. Speciell beim Cinchonin hat Skraup nachgewiesen, dass die Halogenwasserstoff-Additionsproducte, deren Bildung neben der Umlagerung einhergeht, unter den Versuchsbedingungen nicht in  $\alpha$ -*i*-Cinchonin verwandelt werden können, und daher mit Recht erklärt: »Die Umwandlung des Cinchonins in  $\alpha$ -*i*-Cinchonin ist keine indirecte, sondern eine directe.«<sup>4</sup>

Dass die Auffassung Skraups durch die von ihm beobachtete Thatsache des constanten Umwandlungsverhältnisses

<sup>1</sup> L. c. und Monatshefte für Chemie, 18, 417 (1897).

<sup>2</sup> Skraup, Monatshefte für Chemie, 12, 107 (1891).

<sup>3</sup> Abhandl. der math.-phys. Classe der königl. Sächs. Gesellsch. der Wiss., 14, Nr. 1, S. 13 (1889).

<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie, 20, 589 (1899).

eine weitere Bestätigung findet, soll im folgenden gezeigt werden.

### I. Die Anlagerung und Umlagerung des Cinchonins sind Nebenreactionen.

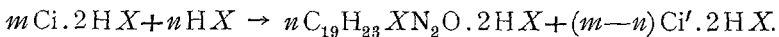
Nach Skraup stehen die gebildeten Mengen des Anlagerungs- und Umlagerungsproductes in einem constanten Verhältnisse.

Verlaufen zwei Reactionen nebeneinander, so kann ein von der Zeit unabhängiges Verhältniß der bei den zwei Reactionen entstehenden Producte nur eintreten, wenn die Reactionen Nebenreactionen sind, wie ich in der früher erwähnten Abhandlung gezeigt habe.<sup>1</sup>

Außerdem können aber zwei Reactionsproducte in einem von der Zeit unabhängigen Verhältnisse gebildet werden, wenn die entstehenden Stoffe Producte einer und derselben Reaction sind. Werden die zwei Producte durch eine Reaction gebildet, so stehen ja die entstehenden Mengen in einem stöchiometrischen, durch die Reaktionsgleichung angegebenen Verhältnisse, welches naturgemäß von der Zeit unabhängig ist.

Diese zweite Möglichkeit kann im vorliegenden Falle als ausgeschlossen gelten.

Bezeichnet man die Cinchoninmolekel  $C_{19}H_{22}N_2O$  mit  $Ci$ , die damit isomere Molekel des  $\alpha$ -*i*-Cinchonins mit  $Ci'$ , ferner ein Halogenatom mit  $X$ , und macht man die wahrscheinlichste Annahme, dass die Lösung die Salze der Basen mit 2 Molekeln Halogenwasserstoff enthält, so würde die Annahme, dass das Anlagerungsproduct und das Umlagerungsproduct bei derselben Reaction entstehen, das Bestehen einer Reaktionsgleichung von folgender Form bedingen:



$m$  und  $n$  müssen in dieser Gleichung ganze Zahlen sein.

Ob sich die Versuche von Skraup durch derartige Reaktionsgleichungen darstellen lassen, lässt sich nicht mit Sicherheit

<sup>1</sup> Anmerkung bei der Correctur. Dieser Satz bedarf, wie ich demnächst zeigen werde, einer kleinen und für die hier zu behandelnden Fragen völlig belanglosen Einschränkung.

entscheiden, da die Versuche der Natur der Sache nach für diesen Zweck nicht genügend genau sein konnten.

Wenn man aber auch die Annahme macht, dass die Versuchsergebnisse mit ganzzahligem  $m$  und  $n$  vereinbar seien, so kommt man auf völlig unwahrscheinliche Reaktionsgleichungen.

$\frac{m-n}{n}$  ist das von Skraup angegebene Umwandlungsverhältnis (Molekelverhältnis Umlagerungsproduct : Anlagerungsproduct). Sein Wert beträgt für Chlorwasserstoff ungefähr 1:0·8, für Bromwasserstoff ungefähr 1:3, für Jodwasserstoff 1:8. Unter Zugrundelegung dieser Zahlen wäre für Chlorwasserstoff  $m = 9$ ,  $n = 4$ , für Bromwasserstoff  $m = 4$ ,  $n = 3$ , für Jodwasserstoff  $m = 9$ ,  $n = 8$ .

Derartige Reaktionsgleichungen können als ausgeschlossen gelten. Denn wegen der durch die Zusammensetzung der entstehenden und verschwindenden Körper nicht begründeten Höhe der Coefficienten würden sie ohne Analogie dastehen; außerdem ist die aus den Versuchsergebnissen mit Nothwendigkeit folgende Abhängigkeit der Coefficienten von der Natur des Halogens äußerst unwahrscheinlich.

An diesen Betrachtungen wird durch eine andere Annahme über die Zusammensetzung der in der Lösung vorhandenen Salze nichts erhebliches geändert. Ebenso ist die Frage, ob Ionen oder undissociierte Molekeln reagieren, für diese Erörterung ohne Belang.

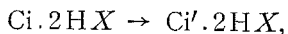
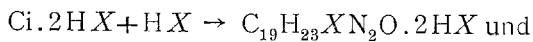
Man wird also bei der den Chemikern ohnedies selbstverständlich erscheinenden Annahme bleiben müssen, dass zwei Reactionen gleichzeitig verlaufen. Bei der einen der beiden Reactionen wird Hydrochlorcinchonin (beziehungsweise die analogen Brom- und Jodderivate), bei der anderen  $\alpha$ -*i*-Cinchonin gebildet. Da diese beiden Körper durch zwei getrennte Reactionen, und zwar in einem von der Zeit unabhängigen Mengenverhältnisse entstehen, und da die Reaction in homogener Lösung erfolgt, liegt der von mir theoretisch behandelte Fall vor. Es ist daher entsprechend meinen Auseinandersetzungen aus dem constanten Umwandlungsverhältnisse zu schließen, dass die beiden Reactionen im Verhältnisse von

Nebenreactionen stehen, d. h. dass bei beiden Reactionen dieselben Stoffe verbraucht werden, und dass die entstehenden Stoffe keine weitere Veränderung (oder richtiger nur Veränderungen, welche wegen ihrer geringen Reactions-geschwindigkeit vernachlässigt werden können) erleiden, da sonst Gegen- oder Folgewirkungen vorliegen würden. Ferner ist zu schließen, dass die Ausdrücke für die Geschwindigkeiten der beiden Reactionen sich nur um constante Factoren unterscheiden.

Es sind daher alle Reactions-gleichungen ausgeschlossen, bei denen  $\alpha$ -*i*-Cinchonin oder Hydrochlorcinchonin weiter verändert wird. (Das  $\alpha$ -*i*-Cinchonin wird allerdings thatsächlich weiter verwandelt, indem es Halogenwasserstoff addiert; aber wenn diese Reaction einen merklichen Betrag erreicht, hört auch das Umwandlungsverhältnis auf constant zu sein, wie von Skraup gezeigt wurde. Im folgenden wird nur jene Zeit in Betracht gezogen, während welcher das Umwandlungsverhältnis als constant betrachtet werden kann.)

Man kann daher auf Grund des constanten Umwandlungsverhältnisses sagen, dass das  $\alpha$ -*i*-Cinchonin nicht aus Hydrochlorcinchonin u. s. w. entsteht, also auch, dass die Anlagerungsproducte nicht Zwischenproducte der Reaction sein können. Skraup hat denselben Schluss aus der Beständigkeit der Anlagerungsproducte gezogen.

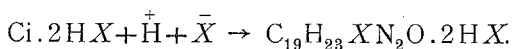
Es müssen daher sowohl die Anlagerungsproducte, als auch das Umlagerungsproduct direct aus Cinchonin entstehen. Man kommt also zu den Reactions-gleichungen



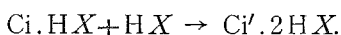
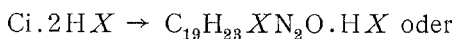
wenn man annimmt, dass die Salze in der Lösung die aufgeschriebene Zusammensetzung haben, und dass die undissoziierten Molekeln reagieren. Diese Gleichungen können modificiert werden, wenn man den Salzen Formeln mit einem HX zuschreibt oder Reactionen zwischen Ionen annimmt. Für unseren Zweck sind aber solche Abänderungen nur von Interesse, wenn sie die Ordnung der Reactionen verändern.

Die (übrigens unwahrscheinliche) Annahme, dass die Salze in der Lösung bloß eine Molekel Halogenwasserstoff enthalten,

würde an den Gleichungen nichts Wesentliches ändern, ebenso wenig die Annahme, dass die Salze in Form ihrer Ionen reagieren. Dagegen würde die Anlagerungsreaction trimolecular, wenn der Halogenwasserstoff in Form der Ionen reagieren würde:

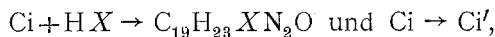


Wesentliche Änderungen würden sich ferner ergeben, wenn man den bei einer und derselben Reaction in Betracht kommenden Salzen nicht analoge Formeln zuschreiben würde, z. B.:



Doch ist es sehr unwahrscheinlich, dass letztere Annahmen der Aufstellung der Geschwindigkeitsgleichungen zugrunde gelegt werden dürfen. Vermuthlich würden solche Reactionen in zwei Stufen erfolgen. Die zweite Stufe wäre die Salzbildung oder der Salzzzerfall, z. B.  $\text{Ci} \cdot \text{HX} \rightarrow \text{Ci}' \cdot \text{HX}$  und  $\text{Ci}' \cdot \text{HX} + \text{HX} \rightarrow \text{Ci}' \cdot 2\text{HX}$ . Da die Bildung oder der Zerfall von Salzen mit sehr großer Geschwindigkeit vor sich geht, hätte die zweite Stufe der Reaction auf die Geschwindigkeitsgleichung keinen Einfluss.

Man darf daher wohl die beiden Reactionen durch die Formeln ausdrücken:



wobei es dann dahingestellt bleibt, ob Salze oder Ionen bei der Reaction in Betracht kommen.

## II. Die Form der Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten.

Unabhängig von jeder Hypothese über die Art der an den beiden Reactionen beteiligten Molekeln lässt sich aussagen, dass in beiden Geschwindigkeitsgleichungen neben der Concentration des Cinchonins auch die Concentration der Säure vorkommen muss. Denn die Reactionen treten nur bei Gegen-

wart überschüssiger Säure in merkbarem Grade ein. Da die Reactionen nicht eintreten, wenn entweder Cinchonin oder die Säure fehlt, müssen die Concentrationen beider Stoffe, zu irgend einer endlichen, von Null verschiedenen, positiven Potenz erhoben, als Factoren in den Ausdrücken für die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten vorkommen. Daneben können sie noch in anderen Functionen auftreten.

Die beiden Geschwindigkeitsgleichungen haben daher die Form

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_1^{n_1} c_2^{n_2} f(c_1, c_2) \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dt} = k_2 c_1^{n_1} c_2^{n_2} \varphi(c_1, c_2),$$

wo  $c_1$  die Concentration des Cinchonins,  $c_2$  die Concentration der Halogenwasserstoffsäure bedeutet.

Aus dem Auftreten eines von der Zeit unabhängigen Umwandlungsverhältnisses folgt nun weiter, dass die beiden Ausdrücke für die Geschwindigkeiten sich nur durch constante Factoren unterscheiden können. Da die Concentration des Cinchonins mit der Zeit veränderlich ist, folgt also  $n_1 = v_1$ . Dagegen kann man nicht schließen, dass  $n_2 = v_2$  und  $f(c_1, c_2) = \varphi(c_1, c_2)$  sei, da bei den Skraup'schen Versuchen die Halogenwasserstoffsäure in erheblichem Überschusse vorhanden war, und daher ihre Concentration als annähernd constant zu betrachten ist. Wohl aber kann man schließen, dass  $\frac{f(c_1, c_2)}{\varphi(c_1, c_2)} = F(c_2)$  ist, wo  $F$  eine von  $c_1$  freie Function bedeutet.

Die beiden Geschwindigkeitsgleichungen haben daher die Form

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_1^{n_1} c_2^{n_2} f(c_1, c_2) \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dt} = k_2 c_1^{n_1} c_2^{n_2} \frac{f(c_1, c_2)}{F(c_2)}.$$

Nun hat aber Skraup nicht bloß gefunden, dass das Umwandlungsverhältnis von der Zeit unabhängig ist, sondern es ist auch bei verschiedenen Anfangsconcentrationen der Säure von der Säureconcentration unabhängig. Letzteres ist allerdings nur durch Versuche mit Bromwasserstoff dargethan worden, bei denen die Constanz des Umwandlungsverhältnisses nicht befriedigend war. Aber immerhin gestatten die

erhaltenen Zahlen die Annahme, dass das Umwandlungsverhältnis von der Säureconcentration wenigstens annähernd unabhängig ist. Es wurde nämlich bei 25° gefunden mit vierzehnfach normaler Bromwasserstoffsäure 2·2, 2·0, 3, 3·7, 3·7, mit zehnfach normaler 2·8, 2·6, 4·3.

Nimmt man also mit Skraup an, dass das Umwandlungsverhältnis von der Säureconcentration unabhängig ist, so ergibt sich daraus, dass auch  $c_2$  in identischer Weise in beiden Geschwindigkeitsgleichungen vorkommen muss. Das constante Umwandlungsverhältnis wird ausgedrückt durch die Gleichung  $\frac{x}{y} = K$ , woraus  $\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = K$  folgt.  $K$  ist von der Concentration der Säure unabhängig.

Setzt man die Werte für  $\frac{dx}{dt}$  und  $\frac{dy}{dt}$  ein, so erhält man

$$c_2^{n_2 - \frac{1}{2}} F(c_2) = \frac{K k_2}{k_1} \quad \text{oder} \quad \frac{c_2^{n_2}}{F(c_2)} = \frac{k_1 c_2^{n_2}}{k_2 K}.$$

Die beiden Geschwindigkeitsgleichungen haben daher die Form

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_1^{n_1} c_2^{n_2} f(c_1, c_2)$$

und

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_1}{K} c_1^{n_1} c_2^{n_2} f(c_1, c_2).$$

Die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten sind daher von der Concentration des Cinchonins und der Halogenwasserstoffsäure in derselben Weise abhängig.

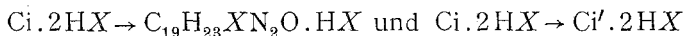
### III. Die Form der Reaktionsgleichungen.

Aus dem Umstande, dass die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten von den Concentrationen in derselben Weise abhängen, folgt, dass entweder die Reaktionsgleichungen hinsichtlich der bei den Reactionen verbrauchten Stoffe identisch sind (kurz gesagt, dass die linken Seiten der Reaktionsgleichungen identisch sind), oder dass, wenn die Identität nicht zutrifft, die Stoffe außerdem derart als Katalysatoren wirken, dass die Geschwin-

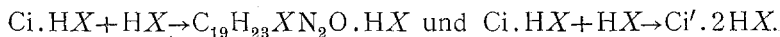


digkeitsgleichungen trotz der Verschiedenheit der Reaktionsgleichungen bis auf die Constanten identisch werden.

Der erstere Fall (Gleichheit der linken Seiten der Reaktionsgleichungen) würde bei folgenden Formulierungen eintreten:



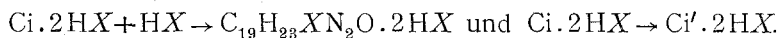
oder



Bei dem ersten Paare von Reaktionsgleichungen müsste außerdem eine katalytische Beschleunigung beider Reactionen durch den Halogenwasserstoff angenommen werden.

Derartige Formulierungen sind wenig wahrscheinlich; ich will mich bei ihnen nicht aufhalten, da auch ohne Annahme der Gleichheit der linken Seiten der Reaktionsgleichungen eine befriedigende Darstellung der Thatsachen gegeben werden kann.

Als sachgemäße Formulierung der beiden Reaktionsgleichungen muss die folgende betrachtet werden:



Damit beide Reaktionsgleichungen auf dieselbe Form der Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeiten führen, muss man dann annehmen, dass der Stoff, welcher bei der ersten Reaction angelagert wird, bei der zweiten als katalytischer Beschleuniger wirkt. Es liegt dann ein Fall vor, den ich in meiner mehrfach erwähnten Abhandlung bereits kurz besprochen habe.<sup>1</sup>

Die Anlagerungs- und die Umlagerungsreaction verlaufen also nicht sozusagen zufällig nebeneinander, sondern es besteht zwischen ihnen ein Zusammenhang, indem gerade der Stoff, welcher angelagert werden kann, auch die Umlagerung katalytisch beschleunigt. Die vorstehenden Betrachtungen führen also zu der Skraup'schen Auffassung, dass »die Umlagerung abhängig ist von einer parallel laufenden, zweiten chemischen Veränderung der ursprünglichen Substanz«. Selbstverständlich bleibt aber die Möglichkeit offen, dass es Stoffe gibt, welche

<sup>1</sup> S. 599, oben.

die Umlagerung katalytisch beschleunigen, ohne mit der ursprünglichen Substanz in anderer Richtung in Reaction zu treten. Beim Cinchonin ist allerdings die letztere Möglichkeit, wie es scheint, nicht realisiert. Denn Salpetersäure, welche nicht angelagert wird, lagert auch nicht um; die Schwefelsäure aber, welche umlagernd wirkt, reagiert auch in anderer Richtung mit Cinchonin.<sup>1</sup>

Es ist nunmehr zu erwägen, ob eine katalytische Beschleunigung der Umlagerungsreaction durch den anlagerungsfähigen Stoff angenommen werden kann, ohne mit den That-sachen in Widerspruch zu kommen.

Skraup hat mit Recht hervorgehoben, dass die Umlagerung nicht durch eine reine katalytische Säurewirkung (genauer gesagt durch eine reine katalytische Wirkung der Wasserstoffionen) zustande kommt, da die drei Halogenwasserstoffsäuren die Umlagerung sehr verschieden rasch bewirken und da Salpetersäure überhaupt nicht umlagernd wirkt. Dagegen ist, worauf bis jetzt nicht aufmerksam gemacht wurde, eine katalytische Wirkung der Halogenionen und Wasserstoffionen oder der nicht dissociierten Säuremoleküle sehr wohl denkbar. Die katalytische Wirkung von  $\bar{\text{Cl}}$  und  $\bar{\text{J}}$ , oder von  $\text{ClH}$  und  $\text{JH}$  braucht nicht nur nicht dieselbe zu sein, sondern es ist vielmehr fast selbstverständlich, dass die Constante der katalytischen Wirkung von der Natur des Katalysators abhängig ist,

Schreibt man die Reaktionsgleichung für die Anlagerungsreaction  $\text{Ci} \cdot 2\text{HX} + \overset{+}{\text{H}} + \bar{\text{X}} \rightarrow \text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{XN}_2\text{O} \cdot 2\text{HX}$ , so ist die Geschwindigkeit dieser Reaction gegeben durch  $\frac{dx}{dt} = k_1 c_1 c_2 c_3$ , wo  $c_1$  die Concentration des reactionsfähigen Theiles des Cinchoninsalzes,  $c_2$  die der Wasserstoff- und  $c_3$  die der Halogenionen bedeutet. Dann muss die Geschwindigkeit der Umlagerungsreaction gegeben sein durch  $\frac{dy}{dt} = k_2 c_1 c_2 c_3 = \varkappa_2 c_2 \cdot \varkappa_3 c_3 \cdot c_1$ , wo  $\varkappa_2$  und  $\varkappa_3$  die Constanten der katalytischen Beschleunigung durch die Wasserstoff-, beziehungsweise die Halogenionen sind.

<sup>1</sup> Privatmittheilung von Prof. Skraup.

Bei Anwendung verschiedener Säuren sind die  $\kappa_2$  identisch, dagegen die  $\kappa_3$  verschieden. Die Verschiedenheit der  $\kappa_3$  bedingt die verschiedene Wirkung verschiedener Säuren. Zum Zustandekommen der Umlagerung ist die katalytische Wirkung beider Ionenarten erforderlich. Das drückt sich dadurch aus, dass die Factoren, welche die beiden katalytischen Wirkungen bestimmen, nicht in der Form  $(a + \kappa c)$  auftreten. Würde man die katalytische Wirkung der Halogenionen in der Form  $a_3 + \kappa_3 c_3$  einführen, so müsste auch Salpetersäure umlagernd wirken. Es wäre dann für  $c_3 = 0$   $\frac{dy}{dt} = \kappa_2 c_2 \cdot a_3 \cdot c_1$ , welcher Ausdruck bei Gegenwart von Wasserstoffionen nicht Null wird.

Einfacher und wahrscheinlicher ist die Annahme, dass bei der Anlagerung undissociierte Halogenwasserstoffmolecüle reagieren. Dann ist die Reaktionsgleichung für die Anlagerung  $\text{Ci} \cdot 2\text{HX} + \text{HX} \rightarrow \text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{XN}_2\text{O} \cdot 2\text{HX}$  und die Geschwindigkeit dieser Reaction  $\frac{dx}{dy} = k_1 c_1 c_4$ , wo  $c_4$  die Concentration der undissociierten Halogenwasserstoffmolecüle bedeutet. Dann gilt für die Geschwindigkeit der Umlagerung  $\frac{dy}{dt} = k_2 c_1 c_4$ ; man muss daher eine katalytische Beschleunigung durch die undissociierte Halogenwasserstoffsäure annehmen. Diese wird von der Natur der Säure abhängen; es ist daher verständlich, dass der Reaktionsverlauf von der Natur der Säure abhängt, und dass Salpetersäure nicht umlagert. Denn aus der Fähigkeit der undissociierten Halogenwasserstoffmolecüle, die Umlagerung katalytisch zu beschleunigen, folgt keineswegs, dass alle undissociierten Säuremolecüle dieselbe Fähigkeit besitzen.

Zwischen den beiden besprochenen Möglichkeiten wird sich kaum durch Versuche entscheiden lassen. Wäre bei den Halogenwasserstoffsäuren das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz giltig, so wäre  $c_4 = K c_2 c_3$ , so dass beide Annahmen zur selben Formel für die Reaktionsgeschwindigkeiten führen.<sup>1</sup> Das trifft

<sup>1</sup> Daraus würde sich die Möglichkeit ergeben, Anlagerung von undissociiertem Halogenwasserstoff und katalytische Beschleunigung durch die Ionen (oder umgekehrt) anzunehmen; es wäre nicht nothwendig, dass dieselbe Molecülgattung beide Reactionen bewirkt.

zwar unter Zugrundelegung des Rudolphi-van t'Hoff'schen Verdünnungsgesetzes nicht zu. Aber eine experimentelle Entscheidung ist doch bei der Cinchoninumlagerung wegen des Fehlens genauer analytischer Methoden, wegen der großen Concentration der anzuwendenden Säuren und wegen der Störungen durch weitere gleichzeitig verlaufende Reactionen kaum zu erbringen.<sup>1</sup>

Jedenfalls stellt sich der von Skraup nachgewiesene Zusammenhang zwischen Anlagerungs- und Umlagerungsreaction in der Sprache der chemischen Kinetik als die Vereinigung der Anlagerungsfähigkeit und der katalytischen Beeinflussung der Umlagerung bei den Halogenwasserstoffsäuren dar.

#### IV. Atomistisch-kinetische Auffassung des Nebeneinanderverlaufens von Anlagerung und Umlagerung.

Der Nutzen atomistisch-kinetischer Vorstellungen gehört gegenwärtig zu den bestrittensten Punkten der erkenntnistheoretischen Beurtheilung naturwissenschaftlicher Forschungsmethoden. Diesbezüglich entscheidet, wie in vielen anderen Fällen, der Erfolg. Obwohl ich die Bedenken gegen einen allzu ausgedehnten Gebrauch atomistisch-kinetischer Vorstellungen theile, zögere ich doch nicht, im vorliegenden Falle von dieser Vorstellungsweise Gebrauch zu machen, da sie mir ein brauchbares Bild der Erscheinungen zu liefern scheint.

Es kann nicht bezweifelt werden, dass die isotherme Umwandlung von Cinchonin in  $\alpha$ -*i*-Cinchonin ebenso wie andere derartige Umlagerungen mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft ist. Trotzdem tritt die Reaction nicht freiwillig ein.

Dafür gibt es zwei Erklärungen. Die eine<sup>2</sup> nimmt an, dass die Reaction auch bei Abwesenheit von Katalysatoren eintritt, aber mit außerordentlich geringer Geschwindigkeit. Die beschleunigende Wirkung des Katalysators wird als gegebene Thatsache ohne den Versuch einer Erklärung hingenommen. Die andere Erklärung<sup>3</sup> nimmt an, dass »die Gesamtarbeit,

<sup>1</sup> Aus diesen Gründen musste auch von einer Berechnung der Skraup'schen Versuche abgesehen werden.

<sup>2</sup> Siehe z. B. Ostwald, Zeitschrift für phys. Chem., 32, 183 (1900).

<sup>3</sup> Siehe z. B. van t'Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, I, 206, 209 (1898).

welche die Umwandlung zu leisten vermag, nicht der treibenden Kraft in jedem Stadium dieser Umwandlung entspricht. . . . . Es ist sehr leicht möglich, dass sich eine gesammte positive Arbeitsleistung mit einer negativen in einzelnen Perioden der Verwandlung paart.« Dementsprechend nimmt van t'Hoff an, dass Maleinsäure sich bei gewöhnlicher Temperatur und Abwesenheit eines Katalysators überhaupt nicht (auch nicht mit sehr geringer Geschwindigkeit) in das Isomere mit kleinerer freier Energie (Fumarsäure) umlagert. Es bestehen hemmende Einflüsse, welche die Verschiebung der Atome im Molecüle verhindern; Katalysatoren<sup>1</sup> heben die der Atomverschiebung entgegenstehenden Hemmungen auf. In welcher Weise diese Aufhebung geschieht, hat van t'Hoff nicht besprochen.

Es soll nun versucht werden, diese van t'Hoff'sche Auffassung auf die Umlagerung des Cinchonins und verwandte Erscheinungen anzuwenden; hieher gehört insbesondere auch die Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure, bei der ebenfalls Anlagerung und Umlagerung nebeneinander eintreten.<sup>2</sup> In beiden Fällen handelt es sich wohl um die Umwandlung eines Körpers, welcher eine Kohlenstoffdoppelbindung enthält, in ein structuridentisches Stereoisomeres.<sup>3</sup>

Die Verschiedenheit solcher Stereoisomerer erklärt man gegenwärtig mit Hilfe der van t'Hoff'schen Vorstellung von der tetraedrischen Anordnung der Kohlenstoffvalenzen, welche von J. Wislicenus<sup>4</sup> ausgestaltet und insbesondere auch auf die Umlagerungen der Stereoisomeren mit Kohlenstoffdoppelbindung angewendet wurde.

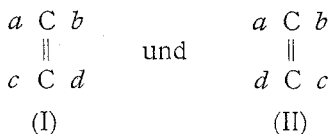
<sup>1</sup> L. c., S. 212.

<sup>2</sup> Skraup, Monatshefte für Chemie, 12, 107 (1891).

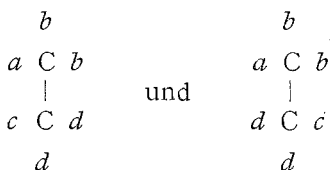
<sup>3</sup> Skraup, Monatshefte für Chemie, 18, 417 (1897); 20, 587 (1899). Während der Correctur erhielt ich eine Privatmittheilung von Prof. Skraup, derzufolge Cinchonin und  $\alpha$ -*z*-Cinchonin möglicherweise nicht stereoisomer, sondern structurisomer sind. Dann wären die folgenden Betrachtungen auf das Cinchonin nicht anwendbar. Hiedurch würde aber weder die Anwendung der folgenden Betrachtungen auf die katalytische Umlagerung der Stereoisomeren mit Kohlenstoffdoppelbindung, noch der Nachweis, dass es sich bei der Cinchoninumlagerung um Nebenwirkungen handelt, berührt.

<sup>4</sup> Abhandl. der math.-phys. Classe der königl. Sächs. Gesellsch. der Wiss., 14, Nr. 1.

Nach dieser Hypothese entsprechen die Formeln



verschiedenen Stoffen, weil die doppeltgebundenen Kohlenstoffatome nicht um ihre Verbindungslinie drehbar sind. Dagegen entsprechen die (räumlich zu denkenden) Formeln



nicht verschiedenen Stoffen, weil bei einfacher Kohlenstoffbindung die beiden Kohlenstoffatome um ihre Verbindungslinie frei drehbar sind.

Im Sinne der Anschauungen von J. Wislicenus<sup>1</sup> wirken innerhalb des Moleküls zwischen den Atomen oder Atomgruppen *a*, *b*, *c* und *d* spezifische Affinitäten auch dann, wenn die betreffenden Gruppen nicht direct miteinander gebunden sind. Nun unterscheiden sich die Isomeren I und II nur durch die gegenseitige Lage der Gruppen *a*, *b*, *c* und *d*. Auf dieser verschiedenen Lagerung beruht die Verschiedenheit der freien Energien der beiden Isomeren; aus der Verschiedenheit der freien Energien folgt aber die Möglichkeit einer Umlagerung der Form mit der größeren freien Energie in die Form mit kleinerer freier Energie. Nun tritt diese Umlagerung keineswegs unter allen Umständen ein. Es müssen also in jenen Fällen, wo die Umlagerung nicht freiwillig eintritt, Hemmungen vorhanden sein, welche sich der Umlagerung widersetzen. Über die Natur der Hemmungen kann man folgende Hypothese aufstellen:

Die Umwandlungsfähigkeit des Stoffes mit der größeren freien Energie (den ich der Kürze halber den metastabilen

<sup>1</sup> L. c., S. 14 ff.

nennen will) in den Stoff mit der kleineren freien Energie (den stabilen) beruht darauf, dass die zwischen den Substituenten *a*, *b*, *c* und *d* thätigen Kräfte die Kohlenstoffatome um ihre Verbindungslinie zu drehen streben.<sup>1</sup> Die Drehung bedingt eine vorübergehende Lösung beider Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen und eine continuirliche Änderung der gegenseitigen Lage der Substituenten. Die Hemmung wird nun darin bestehen, dass die völlige Lösung der Doppelbindung mit einer Vermehrung der freien Energie verknüpft ist, welche größer ist als die Verminderung der freien Energie, welche gleichzeitig infolge Annäherung der vier Substituenten an die begünstigte Lage (die Lage mit kleinster freier Energie) eintritt. Die Umlagerung ist im ganzen mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft, weil die Energieänderungen bei der Lösung und bei der nach eingetretener Drehung neuerlich erfolgenden Schließung der Doppelbindung entgegengesetzt gleich sind, so dass schließlich nur die Energieverminderung infolge Lageänderung der vier Substituenten als Ergebnis der Umwandlung übrig bleibt.

Aber die Umlagerung kann in keiner Molekel anfangen, weil sie anfänglich mit einer Zunahme der freien Energie verknüpft wäre. Derselbe Gedanke lässt sich auch so ausdrücken, dass die zwischen den Substituenten thätigen Kräfte nicht ausreichen, um den Widerstand zu überwinden, den die Doppelbindung der Drehung entgegensetzt.

Eine mechanische Analogie dazu<sup>2</sup> wäre eine in einer aufgehängten Schale befindliche Kugel, welche nicht zu Boden fallen kann, obwohl dadurch die potentielle Energie verkleinert würde. Aber die Wanderung der Kugel bis an den Rand der Schale würde eine Vermehrung der potentiellen Energie bedingen und kann daher nicht freiwillig eintreten.

Die vorstehende Annahme über die Natur der Hemmung wird jedenfalls in jenen Fällen zu machen sein, in denen die Umlagerung auch in Lösung nicht erfolgt. Bleibt die Umlagerung

---

<sup>1</sup> Hiebei wird angenommen, dass ein Platzwechsel der Gruppen *a* und *b* unter vorübergehender Lösung ihrer Bindung an Kohlenstoff nicht möglich ist. Diese Annahme ist durch die Seltenheit derartiger Umlagerungen begründet.

<sup>2</sup> Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl. II. 1., S. 514.

bloß in fester Form aus, so genügt vielleicht die Annahme von Hemmungen, die auf der Molecularorientierung beruhen.<sup>1</sup>

Wenn das Hindernis für die Umlagerung in der beim Lösen der Doppelbindung eintretenden Zunahme der freien Energie zu erblicken ist, so ist es denkbar, dass eine Umlagerung bei niederer Temperatur nicht eintritt, wohl aber bei höherer. Denn die Änderung der freien Energie, welche beim Lösen einer Bindung eintritt, ist zweifellos von der Temperatur abhängig. Aus dem Umstande, dass der Joddampf bei niederen Temperaturen in Form von Molekeln  $J_2$ , bei hohen Temperaturen in Form von Molekeln  $J_1$  stabil ist, folgt, dass die Molekeln  $J_2$  bei niederer Temperatur eine kleinere, bei hoher Temperatur eine größere freie Energie haben als die Molekeln  $J_1$ . Die Lösung der Bindung zwischen zwei Jodatomen ist also bei niederer Temperatur von einer Zunahme, bei hoher Temperatur von einer Abnahme der freien Energie begleitet. Ebenso kann die Lösung der Kohlenstoffdoppelbindung bei niederer Temperatur mit einer beträchtlichen Zunahme der freien Energie, bei höherer mit einer Abnahme oder mit einer kleineren Zunahme verbunden sein.

Betrachten wir nun wieder eine Molekel  $Cab = Ccd$ , in welcher die Zunahme der freien Energie bei der Lösung der Doppelbindung infolge Drehung der Kohlenstoffatome um ihre Verbindungslinie größer ist als die Abnahme der freien Energie infolge Annäherung der vier Substituenten an die begünstigte Configuration. Im Anschluss an die Anschauungen von J. Wislicenus wäre noch ein anderer Ablauf der Umlagerung möglich, nämlich derart, dass die Doppelbindung nicht völlig gelöst wird, sondern nur in eine einfache übergeht; dann würde Übertritt etwa der Gruppe  $a$  an die durch Lösung der Doppelbindung entstandene freie Valenz, Drehung der Kohlenstoffatome um ihre Verbindungslinie und neuerliche Schließung der Doppelbindung erfolgen. Die Drehung der Kohlenstoffatome würde nunmehr mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft sein, da während der Drehung keine Bindung gelöst wird und die vier Substituenten sich

---

Van t' Hoff, Vorlesungen über theoret. und phys. Chem., I, 204, 206.



der begünstigten Configuration nähern; ebenso würde die Schließung der Doppelbindung eine Abnahme der freien Energie bedingen. Bei der ersten Stufe dieses Umlagerungsvorganges, der Umwandlung der Doppelbindung in eine einfache Bindung, behalten die vier Substituenten ihre relative Lage bei; es ändern sich aber ihre Entfernungen, ebenso die Entfernungen der Kohlenstoffatome, und es treten freie Affinitäten auf. Die Summe der aus diesen drei Änderungen entspringenden Änderungen der freien Energie muss positiv sein, wenn die Umlagerung nicht freiwillig eintreten soll. Nun wird die Änderung der Entfernung der Kohlenstoffatome wohl mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft sein, da Körper mit einfacher Bindung stabiler sind als die mit Doppelbindung. Dagegen kann die Änderung der Entfernung der Substituenten eine Zunahme der freien Energie bedingen; jedenfalls aber bedeutet die Bildung freier Valenzen eine Zunahme der freien Energie. Es ist daher sehr wohl möglich, dass die Gesamtänderung der freien Energie bei der ersten Stufe dieser Umlagerung in einer Zunahme besteht. Man kann sich das auch so vorstellen, dass der Übergang zur einfachen Bindung nicht möglich ist, weil die dabei auftretende Verschiebung der vier Substituenten gar nicht im Sinne der zwischen ihnen thätigen Kräfte liegt, und weil die Tendenz der Doppelbindung, in einfache Bindung überzugehen, nur wirksam wird, wenn dabei keine freien Affinitäten auftreten müssen.

Die Umlagerung wird aber möglich sein, wenn es gelingt, die Überführung der Doppelbindung in eine einfache Bindung derart durchzuführen, dass sie unter Abnahme der freien Energie erfolgt. Das wird bewirkt durch Körper, welche sich anzulagern vermögen. Der Anlagerungsvorgang besteht aus folgenden Einzelvorgängen: 1. Verwandlung der Doppelbindung in eine einfache Bindung, 2. Lösung der Bindung zwischen den beiden Theilen des sich anlagernden Molecüls, 3. Absättigung der freien Valenzen. Die beiden ersten Vorgänge werden wegen der Bildung freier Valenzen eine Zunahme, der dritte eine Abnahme der freien Energie bewirken.

Da die Anlagerungsreactionen thatsächlich freiwillig eintreten, muss die Abnahme der freien Energie überwiegen, und

war nicht bloß im ganzen, sondern es muss vom Beginne bis zur Vollendung der Reaction die freie Energie fortwährend abnehmen. Das kann man sich so vorstellen, dass die drei Änderungen der Energie allmählich und gleichzeitig erfolgen; die Lösung der Bindungen erfolgt allmählich, während sich gleichzeitig die anzulagernden Atome oder Atomgruppen immer mehr ihrer endgiltigen Gleichgewichtslage nähern, also ebenso allmählich die Sättigung der frei gewordenen Valenzen bewirken. In jedem Momente muss die Abnahme der freien Energie, welche der allmählich eintretenden Sättigung der Valenzen entspricht, größer sein als die Zunahme, welche der Lösung der früher bestandenen Bindungen entspricht.

Infolge der allmählichen Lösung der Doppelbindung nimmt auch der Widerstand gegen die Drehung der Kohlenstoffatome fortwährend ab. Es wird daher der Augenblick kommen, wo der Widerstand gegen die Drehung klein genug wird, um von den zwischen den Gruppen *a*, *b*, *c* und *d* wirksamen Kräften überwunden zu werden, oder wo die Drehung von Anfang an mit einer Abnahme der freien Energie verknüpft ist,

so dass die Umlagerung möglich wird. Es besteht also dann eine zweifache Möglichkeit des Reactionsablaufes. Nimmt man an, dass jede Reaction nur auf einem Wege eintreten kann, d. h. dass während der Reaction die Atome ganz bestimmte Bahnen zurücklegen, so wird der Vorgang bloß zur Anlagerung führen, wenn in jedem Augenblicke die Abnahme der freien Energie für die Anlagerungsreaction größer ist als für die Umlagerungsreaction. Ist dagegen in irgend einem Zeittheilchen die Abnahme der freien Energie für die Umlagerungsreaction die größere, so wird in diesem Zeittheilchen die Verschiebung der Atome im Sinne der Umlagerung erfolgen. Dadurch kommen die Atome (im Sinne der Wislicenus'schen Vorstellungen) in eine Configuration, welche der Anlagerung ungünstiger ist, so dass von da an in jedem Augenblicke die Abnahme der freien Energie für eine Verschiebung im Sinne der Umlagerung größer sein wird, als für eine Verschiebung im Sinne der Anlagerung. Dann wird also die Reaction vollständig im Sinne der Umlagerung verlaufen.

Die Annahme, dass die Reactionen nur auf einem Wege stattfinden, ist aber nicht nothwendig und, wenn man die kinetische Atom- und Molecularhypothese heranzieht, nicht einmal zulässig. Je nach den zufälligen Bewegungszuständen der Atome wird der Weg, den die Atome während einer Reaction zurücklegen, ein verschiedener sein. Es werden daher während der Anfangsstadien der Anlagerung die Atome in einem Theile der reagierenden Molekeln Bahnen zurücklegen, welche der Umlagerung günstiger sind, in einem anderen Theile Bahnen, welche der Anlagerung günstiger sind. Daraus ergibt sich, dass beide Reactionen neben einander eintreten werden, wie es thatsächlich beobachtet wurde. Der Bruchtheil der Molekeln, welcher der einen oder der anderen Reaction unterliegt, wird von den Concentrationen und daher auch von der Zeit unabhängig sein, da die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Atombewegungen hievon nicht beeinflusst wird, insoferne nicht die Änderung der Concentration die Rolle einer Änderung des Mediums spielt. Es folgt also aus der entwickelten Vorstellung das beobachtete constante Umwandlungsverhältnis.

Eine rohe mechanische Analogie für diese Auffassung des Vorganges ist etwa folgende. Man denke sich zwei rechteckige Tischplatten in einiger Entfernung nebeneinander mit parallelen Kanten aufgestellt. Die beiden Platten sollen nicht in einer Horizontalebene liegen, sondern eine soll etwas tiefer stehen. Wenn auf der höher stehenden Tischplatte Kugeln liegen, so fallen sie nicht zu Boden, obwohl diesem Vorgange eine Abnahme der potentiellen Energie entsprechen würde; das entspricht dem Ausbleiben der Umlagerung bei Abwesenheit des Katalysators. Nun soll den Kugeln ein Antrieb in horizontaler Richtung ertheilt werden (entsprechend dem Einflusse des Katalysators). Dadurch kommen sie an den Rand der Platte und können zu Boden fallen. Denkt man sich die Kugeln mit geeigneter Stärke derart gestossen, dass sie beim Verlassen der Tischplatte alle die gleiche Geschwindigkeit haben, aber die Richtung verschieden ist, so werden jene Kugeln, deren Geschwindigkeit senkrecht zur Tischkante steht, auf die zweite, niedriger stehende Platte gelangen (entsprechend der Anlagerungsreaction). Kugeln aber, deren Geschwindigkeit auf

der Kante nicht senkrecht steht, haben eine längere Horizontalentfernung zu durchlaufen, ehe sie zur zweiten Tischplatte gelangen. Übersteigt diese Entfernung eine bestimmte Größe, so werden die Kugeln unter das Niveau der zweiten Tischplatte sinken, ehe sie die Horizontaldistanz zurückgelegt haben, und werden daher zu Boden fallen (entsprechend der Umlagerung). In diesem Analogiefalle treten ebenfalls zwei Vorgänge nebeneinander auf, das Übertreten auf die zweite Platte, entsprechend dem Sinne des Antriebes, und das Fallen, welches letzterer Vorgang nicht im Sinne des Antriebes liegt, wohl aber durch den Antrieb ausgelöst wird.

Die vorstehende Auffassung des Umlagerungsvorganges führt nur Hypothesen ein, welche auch aus anderen Gründen in der Chemie gebraucht werden, nämlich die Valenztheorie, die stereochemische Auffassung der Isomeren bei Kohlenstoffdoppelbindung, die Hypothese von der Nichtdrehbarkeit des doppelt gebundenen und der Freidrehbarkeit des einfach gebundenen Kohlenstoffes, die Existenz von Wechselwirkungen zwischen den in der Molekel vorhandenen nicht direct gebundenen Atomen und die Hypothese von der Existenz von Bewegungen der Atome in der Molekel. Die Annahme eines kontinuierlichen Überganges aus dem Anfangszustand der Molekeln in ihren Endzustand, also die Existenz von Zwischenzuständen folgt mit Nothwendigkeit aus der Atomtheorie. Die Annahme, dass die Entstehung freier Valenzen, als isolierter Vorgang betrachtet, mit einer Zunahme der freien Energie verknüpft ist, ist nichts anderes als eine Umschreibung der Erfahrungsthatfache, dass organische Verbindungen mit freien Valenzen (zum mindesten in der Regel) nicht existenzfähig sind.

Versucht man die dargelegte Auffassung ihres atomistisch-kinetischen Gewandes zu entkleiden, so erscheinen als wesentliche Elemente die folgenden:

Während in einem Systeme eine Reaction abläuft, sind in demselben nicht bloß die Ausgangsstoffe und die Endproducte der Reaction enthalten, sondern auch, wenn auch in außerordentlich geringer Menge, nicht isolierbare Zwischenformen. Die Ausgangsstoffe verwandeln sich durch eine kontinuierliche Folge von Zwischenformen in die Endproducte. Diese Zwischen-

formen (oder die Reaktionsbahnen, wie man kurz sagen kann) sind nicht zu jeder Zeit und an jedem Orte des Reaktionsgemisches dieselben. Wenn die Umlagerung von metastabilen Stoffen in stabile nicht freiwillig eintritt, so ist die Annahme möglich, dass die Umlagerung den Übergang in Zwischenformen erfordert, welchen eine höhere freie Energie zukommt als der Anfangsform. Bei Anlagerungsreactionen, welche zugleich Umlagerung bewirken, kommen Zwischenformen vor, von denen aus das Eintreten der Umlagerung auch dann möglich ist, wenn sie vom Anfangszustande des umlagerungsfähigen Stoffes aus nicht von selbst eintreten kann. Es werden eben andere Reaktionsbahnen eröffnet, oder, mit anderen Worten, das anlagerungsfähige Reagens verändert die Art der Zwischenformen, die zum Umlagerungsproducte führen.

Die dargelegte Auffassung befindet sich im Einklange mit der Auffassung von Skraup, dass das gleichzeitige Auftreten von Anlagerung und Umlagerung bei der katalytischen Umwandlung von Körpern mit Kohlenstoffdoppelbindung auf einem ursächlichen Zusammenhange der beiden Reactionen beruht. Nur wird der Zusammenhang in anderer Weise aufgefasst. Außerdem aber bildet sie eine Abänderung der Wislicenus'schen Auffassung, dass die Anlagerungsproducte Zwischenproducte der Umlagerung seien. Indem angenommen wird, dass zwar nicht die Anlagerungsproducte selbst, wohl aber Zwischenformen der Anlagerungsreaction Zwischenproducte der Umlagerung sind, werden die Bedenken vermieden, welche der Wislicenus'schen Auffassung entgegenstehen. Die Beständigkeit der Anlagerungsproducte und der Charakter der Reactionen als Nebenwirkungen (nicht Folgewirkungen) ist mit der Hypothese von der Rolle der Zwischenformen wohl vereinbar. Die Betrachtungen von Wislicenus über den Umlagerungsvorgang und die Configurationsbestimmung können auch bei der abgeänderten Auffassung im wesentlichen bestehen bleiben.

Bewirkt ein Reagens nur Anlagerung und keine Umlagerung, so hat man anzunehmen, dass bei keiner der bei der Anlagerungsreaction möglichen Reaktionsbahnen eine Stelle existiert, von der die Fortsetzung der Reaction im Sinne der Umlagerung eine größere Abnahme der freien Energie bewirken würde.

Bewirkt der Katalysator nur Umlagerung, so ist das Entgegengesetzte anzunehmen. Jede der bei der Anlagerung möglichen Reaktionsbahnen enthält eine Stelle, von der aus die weitere Umwandlung im Sinne der Umlagerung die begünstigte ist.

Diese Auffassung scheint mir auf alle Umlagerungen der Körper mit Doppelbindung anwendbar zu sein, welche durch gelöste Katalysatoren bewirkt werden.

### **V. Die Hypothese der Zwischenformen in ihrer Beziehung zum Gesetze der Umwandlungsstufen und zum chemischen Gleichgewichte.**

Wenn die Zwischenformen weder isolierbar, noch in Lösung mittelst physikalischer Methoden nachweisbar sind, so beweist dies, dass die Reaktionsbahnen mit sehr großer Geschwindigkeit zurückgelegt werden. Dass die Reactionen trotzdem langsam verlaufen, ist dann darauf zurückzuführen, dass (entsprechend den kinetischen Vorstellungen) jeweilig nur ein Theil der Molekeln in reactionsfähigem Zustande ist, und dass bei polymolecularen Reactionen die zur Reaction nöthigen Moleküle verhältnismäßig selten in der für die Reaction geeigneten Weise zusammentreffen.

Isolierbar oder in Lösung nachweisbar scheinen Zwischenformen nur zu sein, wenn sie bestimmten Constitutions- oder Configurationsformeln entsprechen. Solche Zwischenformen sind die Estersäuren bei der Verseifung der Neutralester mehrbasischer Säuren.

Bei nachweisbaren Zwischenformen ist anzunehmen, dass sie einem relativen Minimum oder wenigstens einem Wendepunkte der Curve der freien Energie entsprechen, während dies bei den übrigen Gliedern der continuielichen Reihe von Zwischenformen nicht der Fall ist. Die treibende Kraft ist proportional dem Gefälle der freien Energie; ist wenigstens für einen Theil der Zwischenform die treibende Kraft der Umwandlung Null, so muss sie nachweisbar sein.

Man sieht wohl, dass diese Betrachtungsweise in engem Zusammenhange mit dem von Ostwald<sup>1</sup> aufgestellten Gesetze

<sup>1</sup> Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., II, 2. S. 444, 447.

der Umwandlungsstufen steht, demzufolge ein chemisches Gebilde »beim Verlassen eines unbeständigen Zustandes nicht den beständigsten Zustand aufsucht, sondern den nächstliegenden, d. h. den (vorübergehend oder dauernd) beständigen, welcher von dem augenblicklichen aus mit dem geringsten Verlust von freier Energie erreicht werden kann«. Wenn bei jeder Reaction eine continuirliche Reihe von Zwischenstufen durchlaufen wird, so müssen jene Zwischenformen, welche auf der Reactionsbahn liegen und nicht mit sehr großer Geschwindigkeit weiter umgewandelt werden, vor dem Endproducte nachweisbar sein.

Es muss schließlich noch dem Einwande begegnet werden, dass die chemischen Gleichgewichte mit dieser Betrachtungsweise unvereinbar seien. Bei Gleichgewichten hat man sich vorzustellen, dass je nach dem zufälligen Zustande der Molekeln die möglichen Reactionsbahnen theils im Sinne der einen, theils der anderen Reaction fallende freie Energie haben, so dass beide Reactionen nebeneinander möglich sind.

## VI. Zur Theorie der katalytischen Wirkung.

Analog der katalytischen Umwandlung der Körper mit Kohlenstoffdoppelbindung kann man die Wirkung gelöster Katalysatoren auch in anderen Fällen auf Grund folgender Annahmen deuten: 1. Bei jeder Reaction gehen die Molekeln durch continuirliche Reihen von Zwischenformen aus dem Anfangszustande in den Endzustand über. 2. Gelöste Katalysatoren verändern die bei der Reaction zu durchlaufenden Zwischenzustände (die Reactionsbahnen), indem sie selbst mit dem katalytisch beeinflussbaren Körper in Wechselwirkung zu treten beginnen.<sup>1</sup>

Je nachdem das Endproduct der Reaction zwischen dem Katalysator und dem katalytisch beeinflussten Körper auf der Reactionsbahn der katalytisch beschleunigten Reaction liegt oder nicht, handelt es sich um Folgewirkung oder Neben-

---

<sup>1</sup> Vergl. die Zusammenstellung der bisherigen Theorien über Katalyse in der schönen Arbeit von Bredig und Müller v. Berneck, Zeitschrift für phys. Chemie, 31, 343 (1899).

wirkung. Falls das Endproduct der Reaction zwischen dem Katalysator und dem katalytisch beeinflussbaren Körper in messbarer Menge entsteht, lassen sich die beiden Fälle durch Beobachtung des zeitlichen Reactionsverlaufes unterscheiden; nur bei Nebenwirkung ist ein constantes Umwandlungsverhältnis möglich.

Über die Art der Reaction zwischen dem Katalysator und dem katalytisch beeinflussbaren Körper wird man allerdings in vielen Fällen Annahmen machen müssen, die nur zu diesem Zwecke erfunden sind. Würde das in allen Fällen gelten, so hätte die ganze Auffassung keine wissenschaftliche Berechtigung. Aber im Falle der Umlagerung unter gleichzeitiger Anlagerung glaube ich gezeigt zu haben, dass die katalytische Wirkung des anlagerungsfähigen Körpers auf die Umlagerung lediglich mit Hilfe von Vorstellungen erklärbar ist, welche ohnedies auch zur Erklärung anderer Thatsachen angenommen sind. Es werden also mit Hilfe derselben Hypothesen verschiedenartige Erscheinungen erklärt; das genügt, um die Zulässigkeit (selbstverständlich aber nicht die Richtigkeit) der Betrachtungsweise darzuthun.

Katalysatoren, welche nur die Reactionsbahnen, aber nicht den durchschnittlichen Zustand der Molekeln der Ausgangsstoffe ändern, wären zu sondern von solchen, welche auch die Beschaffenheit der nicht gerade in Reaction befindlichen Molekeln verändern. Die Beeinflussung der durchschnittlichen Beschaffenheit sämtlicher Molekeln entspricht jenen Erscheinungen, welche als »Einfluss des Mediums« bekannt sind. Dieser Einfluss bethätigt sich ebensowohl bei den Reactionsgeschwindigkeiten, wie beim optischen Drehungsvermögen<sup>1</sup> und anderen constitutiven Eigenschaften. Ein Stoff, der den Anfangs- und Endzustand der reagierenden Stoffe beeinflusst, muss naturgemäß auch auf die Zwischenstufen der Reaction von Einfluss sein. In diesem Falle ist es denkbar, dass ein Katalysator eine Reaction verzögert, ohne den Eintritt einer zweiten Reaction zu bewirken. Diese Annahme kann jedenfalls nur gemacht werden, wenn die Menge des Katalysators

<sup>1</sup> Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 210.



wenigstens im Verhältnisse zur Menge eines der an der Reaction beteiligten Stoffe nicht unerheblich ist.

Dagegen können katalytische Verzögerungen in homogener Lösung nicht durch die Annahme erklärt werden, dass der Katalysator neue Reactionsbahnen eröffnet, indem er selbst mit den beteiligten Stoffen zu reagieren beginnt; die Vermehrung der möglichen Reactionsbahnen kann nur eine Beschleunigung zur Folge haben. Wenn daher eine katalytische Verzögerung nicht durch Beeinflussung des durchschnittlichen Anfangszustandes der Molecüle erklärt werden kann, so muss vielleicht eine Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und den Zwischenformen der Reaction angenommen werden. Es ist gegenwärtig zwecklos, darauf näher einzugehen.

Für heterogene Katalysatoren wäre als folgerichtige Ergänzung der vorstehenden Anschauungen die Ansicht<sup>1</sup> anzunehmen, dass die Contactsubstanz oder ihre Oberfläche als das Medium zu betrachten ist, in welchem die Reaction vor sich geht. Die von Bredig und Müller v. Berneck beobachtete »Vergiftung« heterogener Katalysatoren (Platin) durch Spuren von Blausäure ist vielleicht als Veränderung der Oberfläche aufzufassen. Da nur die Veränderung einer außerordentlich dünnen Oberflächenschichte angenommen werden muss, genügen sehr kleine Mengen des Giftes.

## VII. Umwandlungsverhältnis und Temperatur.

Skraup hat bei der Umwandlung des Cinchonins gezeigt, dass das Umwandlungsverhältnis nicht bloß von der Zeit und der Säureconcentration, sondern (zwischen 0 und 25°) auch von der Temperatur unabhängig ist.

Diese Erscheinung ist nicht ganz unerwartet. Wie van t' Hoff<sup>2</sup> hervorgehoben hat, ist der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeitsconstanten bei den meisten Reactionen ein ziemlich gleichmäßiger, indem ein Ansteigen der Temperatur

---

<sup>1</sup> Vergl. Bredig und Müller v. Berneck, Zeitschrift für phys. Chem., 31, 349 [1899], Bodenstein, Gasreactionen in der chemischen Kinetik. Leipzig, Engelmann, 1899, S. 101. Es ist übrigens nicht nöthig, dass alle katalytischen Vorgänge unter dieselbe Erklärung passen.

<sup>2</sup> Vorlesungen über theoret. und phys. Chem., I, 224.

um 10° eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Constanten bewirkt. Dass insbesondere der Einfluss der Temperatur auf die Umlagerung des Cinchonins und auf die Anlagerung ein ähnlicher sein werde, ist darum wahrscheinlich, weil an beiden Reactionen diese beiden Stoffe beteiligt sind.

Wie aus den Formeln am Schlusse des Abschnittes II dieser Mittheilung hervorgeht, ist das Umwandungsverhältnis  $K$  gleich dem Verhältnisse der Geschwindigkeitsconstanten der beiden Reactionen. Seien diese Constanten bei der Temperatur  $T$   $k_1$  und  $k_2$ , so sind sie unter der Annahme, dass beide Reactionen von der Temperatur in der gleichen Weise beeinflusst werden, bei der Temperatur  $T_1$   $\alpha k_1$  und  $\alpha k_2$ . Für das Umwandungsverhältnis hat man  $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\alpha k_1}{\alpha k_2}$ ; es ist also von der Temperatur unabhängig, wenn der Temperatureinfluss auf beide Reactionen gleich ist. Letzteres ist, wie erwähnt, auf Grund eines Analogieschlusses als wahrscheinlich annähernd zutreffend zu betrachten.

Die atomistisch-kinetischen Anschauungen führen noch entschiedener zur Unabhängigkeit des Umwandungsverhältnisses von der Temperatur, wenn man annehmen kann, dass die Configuration der Molecüle und die in ihnen wirksamen Kräfte dieselben bleiben. Insolange die Temperaturerhöhung nicht die directe Umlagerung oder andere neue Reactionen ermöglicht, beginnt jede Umsetzung mit der Wechselwirkung von Cinchonin- und Halogenwasserstoffmolekeln; je nach den zufälligen Bewegungszuständen der Atome tritt Anlagerung oder Umlagerung ein. Die Temperaturerhöhung steigert die Atombewegungen, und zwar sowohl jene, welche die Umlagerung, als auch jene, welche die Anlagerung begünstigen, in gleicher Weise. Es ist also kein Grund vorhanden, warum eine Temperaturänderung das Verhältniss der Molecüle, welche der Anlagerung und der Umlagerung unterliegen verändern sollte.

### Zusammenfassung.

1. Aus dem von Skraup nachgewiesenen constanten Umwandungsverhältnisse ergibt sich, dass die beiden bei der

Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Cinchonin eintretenden Reactionen (Anlagerung und Umlagerung) Nebenreactionen sind, an welchen dieselben Stoffe im selben Molekelverhältnisse betheiligt sind. Man kann annehmen, dass nicht dissocierte Halogenwasserstoffsäure addiert wird und dass die Umlagerung durch die undissocierte Halogenwasserstoffsäure katalytisch beschleunigt wird.

2. Zwischen der Anlagerungs- und der Umlagerungsreaction kann ein ursächlicher Zusammenhang angenommen werden auf Grund einer atomistisch-kinetischen Vorstellung, welche nur die Benützung von bereits aus anderen Gründen angenommenen Hypothesen bedingt und auch mit der Unabhängigkeit des Umwandlungsverhältnisses von der Temperatur in Einklang steht.

3. Katalytische Beschleunigungen in homogener Lösung lassen sich durch die Annahme erklären, dass bei jeder chemischen Reaction eine continuierliche Folge von Zwischenzuständen durchlaufen wird und dass der Katalysator, indem er mit den reagierenden Körpern in Wechselwirkung tritt, die Art der Zwischenzustände derart verändert, dass die Reaction ermöglicht oder beschleunigt wird.