

# Reaktionsgeschwindigkeit - Temperatur- Studien

Nr. 1

## Die Größe der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Von

Anton Skrabal

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Mai 1916)

Die mit vorliegender Arbeit eröffneten theoretischen und experimentellen Untersuchungen wurden durch kinetische Messungen auf einem speziellen Gebiete, deren vorläufiges Ergebnis zu allgemeinen Fragen der chemischen Kinetik hinüberleitete, angeregt. Die vorliegende erste Mitteilung ist wesentlich programmatischen Inhalts und betrifft zum Teil Arbeitshypothesen, welche vornächst an schon vorhandenem experimentellen Material auf ihre Eignung geprüft werden sollen.

Das Problem der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist zweifacher Art. Einmal ist die funktionelle Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Temperatur aufzustellen und an der Erfahrung zu überprüfen und dann sind die Konstanten dieser Funktion, also die Größe der Temperaturabhängigkeit, zu ermitteln. Der erste Teil des Problems ist auch heute noch nicht restlos gelöst, d. h. nicht so vollkommen wie etwa die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer. Dies darf uns nicht daran hindern, dem zweiten Teil

der Frage näherzutreten, obgleich alsdann das Ergebnis nur mehr oder weniger empirischer Natur sein kann. Eine eingehende Untersuchung dieser Angelegenheit kann aber auch befruchtend auf den ersten Teil der Frage wirken, wenn hierdurch neue Zusammenhänge aufgedeckt werden.

**Die R. G. T.-Regel.** Die erste aus der Erfahrung geschöpfte und über die Größe der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit Auskunft gebende Regel verdankt man bekanntlich J. H. van't Hoff,<sup>1</sup> welcher beobachtete, »daß der Quotient der Geschwindigkeiten bei gleichen Temperaturintervallen von Reaktion zu Reaktion meistens wenig differiert und für 10° ziemlich oft in die Nähe von 2 bis 3 fällt«. Nach dem Vorgehen von A. Kanitz<sup>2</sup> wird dieser Erfahrungssatz Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel, kurz R. G. T.-Regel, und das Verhältnis der Geschwindigkeiten für eine Temperaturspanne von 10° Temperaturquotient<sup>3</sup> genannt und mit  $Q_{10}$  bezeichnet.

Die späteren Untersuchungen haben die Grenzen für  $Q_{10}$  etwas erweitert, doch kann man mit J. v. Halban<sup>4</sup> den Anschluß an die Erfahrung wieder herstellen, wenn man der R. G. T.-Regel folgende Form gibt: »Die Temperaturquotienten meßbarer Reaktionen liegen im allgemeinen zwischen 1 und 7 und häufen sich zwischen 2 und 3«. Alle innerhalb dieser Grenzen fallenden Temperaturquotienten sollen als »normale Temperaturquotienten« bezeichnet werden.

<sup>1</sup> Vgl. J. H. van't Hoff, *Études de Dynamique chimique*, Amsterdam 1884; J. H. van't Hoff und E. Cohen, *Studien zur chemischen Dynamik*, Leipzig 1896; J. H. van't Hoff, *Vorlesungen über theoret. und physik. Chem. I. Die chemische Dynamik*, Braunschweig 1898; dasselbe, 2. Auflage, Braunschweig 1901.

<sup>2</sup> A. Kanitz, *Biolog. Zentralbl.*, 27 (1907), 11.

<sup>3</sup> Die sehr häufig gebrauchte Bezeichnung »Temperaturkoeffizient« soll hier vermieden und für die Differentialquotienten  $\frac{dk}{dT}$ , beziehungsweise  $\frac{d \ln k}{dT}$  reserviert bleiben.

<sup>4</sup> J. v. Halban, *Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit*. Habilitationsschrift, Würzburg 1909.

Die R. G. T.-Regel sagt über die Konstanz von  $Q_{10}$ , welcher Auffassung man mitunter in biochemischen Arbeiten begegnet, nichts aus. Sie befaßt sich bloß mit der »Größe der Temperaturabhängigkeit«, für welche sie in  $Q_{10}$  ein anschauliches und daher praktisches Maß liefert. Hat doch van't Hoff selbst gezeigt, daß  $Q_{10}$  »in der Mehrzahl der untersuchten Fälle mit steigender Temperatur abnimmt« und spätere Versuche bei extremen Temperaturen haben dies bestätigt. Man darf sagen, daß  $Q_{10}$  eine Temperaturfunktion ist, indem  $Q_{10}$  im allgemeinen um so größer ist, je tiefer die Temperaturen liegen, bei welchen es gemessen wurde. Ferner ergab die Erfahrung, daß  $Q_{10}$  um so mehr mit der Temperatur variiert, je tiefer die Temperatur, je größer also sein Wert ist.

**Der Temperaturquotient als Funktion der Geschwindigkeit.** Neben der Auffassung des Temperaturquotienten als Temperaturfunktion begegnet man mitunter auch einer anderen, welche  $Q_{10}$  als von der Geschwindigkeit abhängig ansieht. Andeutungsweise findet sich diese Auffassung bei M. Bodenstein,<sup>1</sup> ferner in einem Nachlasse von J. H. van't Hoff.<sup>2</sup> Hiernach soll der Temperaturquotient für meßbare Reaktionen normal sein, während unmeßbar langsame Reaktionen einen großen, unmeßbar rasche Reaktionen einen kleinen, bei Eins gelegenen Quotienten haben, die Geschwindigkeit der letzteren also von der Temperatur so gut wie unabhängig sein soll. Ein umfassender experimenteller Beweis für diese Auffassung ist bisher kaum versucht, geschweige denn erbracht worden. Er soll zum Teil Gegenstand vorliegender Arbeit bilden.

Um die Antibasie<sup>3</sup> zwischen Geschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit derselben darzutun, hat man sich zu vergegenwärtigen, daß die Geschwindigkeit ja nicht nur von der Temperatur allein, sondern auch von eventuellen

---

<sup>1</sup> M. Bodenstein, Gasreaktionen in der chemischen Kinetik, Habilitationsschrift Heidelberg, Leipzig 1899.

<sup>2</sup> J. H. van't Hoff, Die chemischen Grundlehren nach Menge, Maß und Zeit. Braunschweig 1912.

<sup>3</sup> Über die Begriffe »Symbasie« und »Antibasie« siehe R. Luthel, Zeitschr. f. Elektrochemie, 12 (1906), 99.

Katalysatoren, von der Natur des etwaigen Mediums, der chemischen Natur der Reaktionspartner und der Konzentration der letzteren abhängig ist. Alle diese die Geschwindigkeit beeinflussenden Faktoren sollen als die »Parameter der Reaktionsgeschwindigkeit« bezeichnet werden.

Des weiteren wird man sich zu vergegenwärtigen haben, daß diese Parameter voneinander nicht zu trennen sind, d. h. daß die Geschwindigkeit immer durch mehrere Parameter gleichzeitig bestimmt wird. Um den angebotenen Beweis zu erbringen, wird man alle Parameter bis auf einen konstant zu halten und zu zeigen haben, daß sich  $Q_{10}$  mit dem variablen Parameter derart ändert, daß der wachsenden Geschwindigkeit ein abnehmender Temperaturquotient entspricht, und das letztere für alle Parameter darzutun haben. Endlich wird zu zeigen sein, daß  $Q_{10}$  mit den einzelnen Parametern um so veränderlicher ist, je größer sein numerischer Wert, je kleiner also die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

**Die Parameterregel der Reaktionsgeschwindigkeit.** Das Ergebnis der Untersuchungen vorausschickend, sei gleich hier erwähnt, daß das vorliegende experimentelle Material, obwohl es nicht sehr reichhaltig ist, für die Angemessenheit der Annahme von der Antibasie zwischen Geschwindigkeit und Größe der Temperaturabhängigkeit spricht. Alsdann eröffnet sich sofort eine weitere Perspektive und ein neuer Gedankengang führt zu einem allgemeinen Satze, in welchem der eben erwähnte Satz von der Veränderlichkeit des Temperaturquotienten implizite enthalten ist.

Die Temperatur ist nur einer der Parameter der Reaktionsgeschwindigkeit, und zwar der in seiner Wirkung bisher am meisten und am besten durchforschte. A priori stehen jedoch dem Temperaturquotienten, d. h. der Größe der Temperaturabhängigkeit, die anderen »Parameterquotienten« gleichberechtigt zur Seite. Aus Analogiegründen wird man von den Parameterquotienten im allgemeinen annehmen können, daß sie ihrem Werte nach um so kleiner sind, je größer die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Mit anderen Worten: Je rascher eine Reaktion ist, um so geringer ist die Geschwindig-

keitsänderung, welche sie durch Variierung der einzelnen Parameter erfährt. Dieser Satz soll als die »Parameterregel der Reaktionsgeschwindigkeit« bezeichnet werden. Aus ihm folgt ferner, daß die Parameterquotienten mit den Parametern um so veränderlicher sind, je größer sie sind, je kleiner also die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Das experimentelle Material, das für die Prüfung dieses allgemeinen Satzes geeignet ist, ist sehr spärlich. Wo die Prüfung möglich ist, soll sie durchgeführt werden. Sie wird sich aber vornächst hauptsächlich auf die Veränderlichkeit der Temperaturabhängigkeit als des wichtigsten Parameterquotienten zu beschränken haben.

**Die Temperaturfunktion der Geschwindigkeit.** Zur exakten Prüfung der Veränderlichkeit des Temperaturquotienten mit den einzelnen Parametern bedarf es der Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeit als Temperaturfunktion.

Faßt man das chemische Gleichgewicht als dynamischer Art auf und bezeichnen  $k$  und  $k'$  die Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden reziproken, zu dem Gleichgewichte führenden Reaktionen, so gilt bekanntlich die Beziehung:

$$\frac{k'}{k} = K, \quad (1)$$

wo  $K$  die Gleichgewichtskonstante bedeutet. Die Veränderlichkeit von  $K$  und damit auch die des Verhältnisses  $k':k$  mit der Temperatur ist sodann — wie schon van't Hoff dargetan hat — durch die thermodynamische Gleichung der Reaktionsisochore geregelt.

Die Fälle, wo Reaktion und Gegenreaktion gemessen wurden und sich durch die Beziehung (1) verknüpfen ließen, sind nicht häufig und jedenfalls verschwindend gegenüber der Zahl der gemessenen Reaktionen, wo dies nicht möglich war und voraussichtlich überhaupt nicht möglich sein wird. Aber auch in diesen Fällen, wo sich die Beziehung (1) experimentell bestätigen ließ, kann, wie ich gezeigt habe,<sup>1</sup> diese

<sup>1</sup> A. Skrabal, *Monatsh. f. Chemie*, 32 (1911), 815, und *Zeitschr. f. Elektrochemie*, 17 (1911), 665; A. Skrabal und S. R. Weberitsch, *Monatsh. f. Chemie*, 36 (1915), 237.

Beziehung auch auf andere Weise als auf Grund der Annahme von der dynamischen Natur des chemischen Gleichgewichtes zwanglos gedeutet werden. Es erscheint mir daher gewagt, zum mindesten als unnötig, die aus der Vorstellung über die dynamische Natur des chemischen Gleichgewichtes fließenden Folgerungen auf alle die chemischen Reaktionen zu übertragen, bei welchen für die geforderte Reziprozität zwischen Reaktion und Gegenreaktion auch nicht die geringsten Anhaltspunkte vorhanden sind.

Hier setzt nun eine andere und experimentell immer überprüfbare Überlegung ein, welche zu einer Gleichung führt, die der Beziehung (1) der Form nach ähnlich, aber der Bedeutung nach von ihr grundverschieden ist. Sie geht davon aus, daß man immer einen (oder mehrere) der in der Zeitgleichung der Reaktion auftretenden Stoffe in eine Komplexform überführen kann und daß zwischen der ursprünglichen Reaktion (Koeffizient  $k$ ) und der zwischen den Komplexstoffen verlaufenden (Koeffizient  $k'$ ) die Beziehung gelten muß:

$$\frac{k'}{k} = K^n, \quad (2)$$

wo  $K$  die Konstante des Komplexbildungsgleichgewichtes und  $n$  der betreffende Potenzexponent im Zeitgesetze ist.<sup>1</sup>

Die Folgerungen, die sich an diese Beziehung (2) knüpfen, sind dieselben wie die, die aus Beziehung (1) fließen. Die Bedeutung der Gleichung (2) ist darin gelegen, daß letztere frei von allen hypothetischen Annahmen und grundsätzlich immer anwendbar ist. Das heißt: Zu jeder Reaktion, sie mag wie immer geartet sein, muß sich eine zweite finden lassen, welche mit der ersten durch die Relation (2) verknüpft ist. Die Gleichung (2) ist also nicht wie Gleichung (1) an die Notwendigkeit der Reziprozität zwischen Reaktion und Gegenreaktion gebunden. Das allein schon bedeutet aber einen sehr wesentlichen Fortschritt.

Von den beiden durch Beziehung (2) miteinander verknüpften Reaktionen ist mindestens eine dadurch gekenn-

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal, Monatsh. f. Chemie, 35 (1914), 1157.

zeichnet, daß, entsprechend der Gleichung  $k' = k K^n$ , in ihrem Geschwindigkeitskoeffizienten eine Gleichgewichtskonstante enthalten ist. Ich will solche Geschwindigkeitskoeffizienten und kinetische Größen im allgemeinen, die — sei es nun, wie in vielen Fällen, offensichtlich oder mehr oder weniger versteckt — statische Größen eingeschlossen enthalten, als »komplexkinetisch« bezeichnen.

Wendet man auf Gleichung (2) die Reaktionsisochore an, so ist

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (3)$$

oder

$$\frac{d \ln \frac{k'}{k}}{dT} = \frac{nQ}{RT^2} = \frac{U}{RT^2}, \quad (4)$$

wo  $Q$  die Komplexbildungswärme und  $U$  ihr  $n$ -facher Wert bedeutet.

Die Reaktionswärme  $Q$  und ihr Multiplum  $U$  läßt sich genügend genau durch eine quadratische Funktion der Temperatur darstellen:

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \dots, \quad (5)$$

so daß sich durch Integration von (3) und (4) ergibt:

$$n \ln K = \ln \frac{k'}{k} = -\frac{U_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \ln T + \frac{\beta}{R} T + i, \quad (6)$$

wo  $i$  eine Integrationskonstante bedeutet.

Hieraus folgen für die Geschwindigkeitskoeffizienten Gleichungen der Form

$$\ln k' = -\frac{A'}{T} + B' \ln T + C' T + \varphi(T) + J' \quad (7)$$

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B \ln T + C T + \varphi(T) + J \quad (8)$$

wo — wie van't Hoff<sup>1</sup> zuerst angedeutet hat —  $\varphi(T)$  eine Konstante oder eine beliebige Temperaturfunktion sein kann, welche für beide durch die Beziehung (2) miteinander verknüpften Geschwindigkeitskoeffizienten gleich sein muß.

Die Konstanten der Gleichungen (7) und (8) müssen folgenden Bedingungen genügen:

$$\left. \begin{aligned} (A'-A)R = U_0; (B'-B)R = \alpha; (C'-C)R = \beta \\ J'-J = i \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

**Näherungsformeln.** Die Erfahrung hat gelehrt, daß im allgemeinen wenige Glieder der Gleichung (8) genügen, um  $\ln k$  befriedigend darzustellen, was im Hinblick auf die geringe Genauigkeit, mit welcher die Geschwindigkeitskoeffizienten in der Regel bestimmbar sind, nicht befremden kann.

S. Arrhenius<sup>2</sup> benutzt die Formel

$$\ln k = -\frac{A}{T} + J, \quad (10)$$

welche sich bei einer großen Anzahl von Reaktionen bis auf unsere Tage bewährt hat. Sie fließt aus den vereinfachenden Annahmen eines konstanten  $U$  und eines kleinen  $\varphi(T)$ .

A. Vernon Harcourt und W. Esson<sup>3</sup> prüften die Formel

$$\ln k = B \ln T + J, \quad (11)$$

die in einzelnen Fällen die Verhältnisse gut wiedergibt. Ihre Konstante  $B$  steht in einer einfachen Beziehung zu dem »logarithmischen Temperaturkoeffizienten« von B. Schwezow.<sup>4</sup>

Eine der ältesten Formeln ist diejenige von M. Berthelot.<sup>5</sup> Sie lautet

$$\ln k = CT + J \quad (12)$$

<sup>1</sup> J. H. van't Hoff, *Études*, p. 117.

<sup>2</sup> S. Arrhenius, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 4 (1889), 226, und 28 (1899), p. 317.

<sup>3</sup> *Philos. Trans.*, 157 (1867), 117.

<sup>4</sup> *Journ. russ. phys. chem. Ges.*, 44 (1912), 470 und 516.

<sup>5</sup> *Ann. chim. et phys.* [3], 66 (1862), 110.

und ihre Konstante  $C$  fällt zusammen mit der »logarithmischen Temperaturkonstante« von J. Plotnikow.<sup>1</sup> Aus der Konstanz von  $C$  folgt auch die des Temperaturquotienten. Nachdem die Veränderlichkeit des letzteren in der weitaus überwiegenden Mehrzahl der genauer untersuchten Fälle dargetan erscheint, ergibt sich hieraus auch die Inkonstanz von  $C$ . »Man kann auf Grund des vorliegenden Materials nicht mit Sicherheit sagen, ob überhaupt irgendeine Reaktion der Formel von Berthelot folgt.«<sup>2</sup>

Formeln mit mehreren Konstanten sind die von J. H. van't Hoff:<sup>3</sup>

$$\ln k = -\frac{A}{T} + CT + J, \quad (13)$$

die von D. M. Kooij:<sup>4</sup>

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B \ln T + J \quad (14)$$

und die gelegentlich von M. Bodenstein<sup>5</sup> geprüfte:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B \ln T + CT + J. \quad (15)$$

Es ist klar, daß mit der Vermehrung der Konstanten das Anpassungsvermögen der Formeln an die Versuchsergebnisse ein größeres wird. Die bessere Übereinstimmung der vielkonstantigen Formeln sagt daher nicht viel, wenn diese Übereinstimmung nicht eine außerordentlich vollkommene ist. Der Schwerpunkt liegt also in der Schärfe der experimentellen Überprüfung.

<sup>1</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie, 51 (1905), 603. Vgl. hierzu die Polemik zwischen J. Plotnikow und F. Auerbach, Zeitschr. f. Elektrochemie, 11 (1905), 296, 389, 433 und 434.

<sup>2</sup> J. v. Halban, l. c., p. 25.

<sup>3</sup> Études, p. 112.

<sup>4</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie, 12 (1893), 155.

<sup>5</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie, 13 (1894), 56; 22 (1897), 1 und 23, und 29 (1899), 147 und 295.

**Die experimentelle Untersuchung der Temperaturabhängigkeit.** Bei der nicht sehr großen Genauigkeit, welche den Resultaten der Geschwindigkeitsmessungen im allgemeinen zukommt und die nach den Seiten der beiden Extreme (sehr große und sehr kleine Geschwindigkeiten) sich noch wesentlich verringert, kommt alles auf die planmäßige Bearbeitung durch den Experimentator an. Man wird hier drei Untersuchungsmethoden unterscheiden können:

1. Die erste Methode besteht darin, daß man eine Reaktion über ein möglichst großes Temperaturgebiet verfolgt. Das Resultat dieser Messungen wird auch dann noch entsprechen, wenn die Konstanz der Koeffizienten der Einzelversuche keine besonders glänzende ist. In der Natur dieser Methode ist es gelegen, daß für dieselbe vornehmlich Gasreaktionen in Betracht kommen.

2. Man wählt eine Reaktion, deren Koeffizienten sehr genau konstant sind, und wird dieselbe mit aller erdenklichen Präzision messen. Nach meinen Erfahrungen kann man bei manchen Reaktionen Konstante erzielen, die auf vier Zifferstellen übereinstimmen. Bei diesem Verfahren wird man sich im Interesse der Genauigkeit der für die einzelnen Temperaturen ermittelten Koeffizienten mit einem kleineren Temperaturgebiet zufrieden geben können.

3. Die dritte Methode besteht in der Messung von Reaktionen von außergewöhnlich hoher Temperaturabhängigkeit ( $Q_{10}$  von der Größenordnung 10, 20, 50, 100, 1000 usw.). Solche Reaktionen, die sich nach dem der Gleichung (2) zugrunde liegenden Prinzip förmlich »konstruieren« lassen, sind zufolge der ihnen eigentümlichen starken Veränderlichkeit ihrer Temperaturabhängigkeit mit der Temperatur zum Studium der Temperaturfunktion besonders geeignet. Mit dem hohen Temperaturquotienten hängt es zusammen, daß auch in diesem Falle nur ein kleines Temperaturgebiet in Betracht kommt.

Sieht man das vorliegende experimentelle Material von diesen Gesichtspunkten aus durch, so wird man vielleicht nur Messungen finden, die dem Prinzip der ersten Methode genügen. Hierher gehören die wertvollen Untersuchungen von

Bodenstein an Gasreaktionen, welche sich über ein Temperaturgebiet von einigen 100° erstrecken.

Untersuchungen nach den beiden anderen Methoden sind in unserem Institut im Gange, beziehungsweise in Aussicht genommen. Sie haben den Vorteil für sich, daß sie für kleine Temperaturbereiche anwendbar sind, innerhalb welcher die Interpolationsformel für die Reaktionswärme sehr genau stimmt. Sie gestatten es auch, der Frage nach der Art der Funktion  $\varphi(T)$  experimentell näherzutreten.

**Die Funktion  $\varphi(T)$ .** Die Funktion  $\varphi(T)$  der Gleichung von der allgemeinen Form (8) ist thermodynamisch unbestimmt. Daß die Näherungsformeln für  $\ln k$ , welche alle dieses Glied vernachlässigen, mit der Erfahrung stimmen, sagt nicht, daß  $\varphi(T)$  gleich Null sein muß, sondern nur, daß sein Wert sehr häufig relativ klein ist. Wie A. Berthoud<sup>1</sup> mit Recht betont, wäre es im Hinblick auf die empirische Natur der Formel (8) nur dann notwendig, dem Gliede  $\varphi(T)$  Rechnung zu tragen, wenn sein Wert sehr groß wäre.

Aus dem Ansatz (1) folgt, daß  $\varphi(T)$  immer für zwei Reaktionen — Reaktion und Gegenreaktion eines dynamischen Gleichgewichtes — gleich sein muß. Nach dem der Gleichung (2) zugrunde liegenden Prinzip gibt es eine beliebig große Zahl von Reaktionen, deren Geschwindigkeitskoeffizienten entsprechend der Formel (8) ein und dasselbe  $\varphi(T)$  enthalten müssen.

So haben ich und meine Mitarbeiter nicht weniger als zehn durch die Beziehung (2) miteinander verknüpfte Reaktionen gemessen, die sich alle von einer Reaktion herleiten lassen und in deren Formeln für  $\ln k$  dasselbe  $\varphi(T)$  vorhanden sein muß. Die Temperaturquotienten dieser zehn Reaktionen fallen innerhalb des weiten Bereiches von 0·8 bis ungefähr 100. Die Geschwindigkeitskoeffizienten und ebenso die Temperaturquotienten aller dieser zehn Reaktionen sind »komplexkinetische Größen«, das ihnen gemeinsame Glied  $\varphi(T)$  ist sehr wahrscheinlich eine rein kinetische Größe.

<sup>1</sup> Journ. de chim. phys., 10 (1912), 573.

Die schon erwähnte Möglichkeit, die Temperaturquotienten der nach (2) miteinander verknüpften Reaktionen förmlich nach Belieben variieren zu können, gibt uns ein Mittel in die Hand, die bisher unbekannte Funktion  $\varphi(T)$  ihrer Form und ihrem Werte nach auf rein experimentellem Wege zu bestimmen. Das Verfahren der experimentellen Ermittlung der Funktion  $\varphi(T)$  fußt auf dem Prinzip, wonach bei großer Temperaturabhängigkeit  $\varphi(T)$  gegenüber den anderen Gliedern der Gleichung (8) vernachlässigt werden kann, während bei entsprechend geringer Temperaturabhängigkeit der Wert von  $\varphi(T)$  ins Gewicht fallen kann.

Der Gang der experimentellen Ermittlung von  $\varphi(T)$  wird sich z. B.<sup>1</sup> folgendermaßen gestalten lassen. Man wählt zwei nach Beziehung (2) miteinander verknüpfte Reaktionen, von welchen die eine (Koeffizient  $k'$ ) eine sehr große Temperaturabhängigkeit (z. B.  $Q_{10}$  von der Größenordnung 100), die andere (Koeffizient  $k$ ) eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit ( $Q_{10}$  nahezu gleich Eins) aufweist. Alsdann werden folgende Messungen angestellt:

1. Man mißt die Reaktionswärme  $U$  für drei Temperaturen, worauf sich das  $U_0$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  nach Gleichung (5) berechnet.<sup>2</sup>

2. Man bestimmt die Komplexbildungskonstante  $K$  — ich setze voraus, daß alle Hilfsgrößen unbekannt wären — für eine Temperatur, worauf sich aus  $U_0$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $T$  und  $R$  nach Gleichung (6) die Integrationskonstante  $i$  ergibt.

3. Man mißt die Geschwindigkeitskonstante  $k'$  für vier Temperaturen und berechnet aus Gleichung (7) unter Vernachlässigung von  $\varphi(T)$  die Konstanten  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$  und  $J'$ .

4. Mit Hilfe der bis daher ermittelten Größen berechnen sich nach den Gleichungen (9) die Konstanten  $A$ ,  $B$ ,  $C$  und  $J$ .

5. Man setzt letztere Werte in die Gleichung (8) und mißt das  $k$  für verschiedene Temperaturen. Jede Messung liefert den der betreffenden Temperatur zugehörigen Wert von

<sup>1</sup> Es werden in der Praxis mehrere Wege gangbar sein.

<sup>2</sup> Die Bestimmung der thermischen Größen kann natürlich auch aus den Gleichgewichtskonstanten für verschiedene Temperaturen vorgenommen werden.

$\varphi(T)$ . Aus diesen Werten werden nach den üblichen Methoden die Form der Funktion und die Werte ihrer Konstanten ermittelt.

Damit ist der experimentelle Teil der Arbeit erledigt. Um zu prüfen, ob das Prinzip des Verfahrens — Vernachlässigung von  $\varphi(T)$  in Gleichung (7) — zulässig erscheint, setzt man das gefundene  $\varphi(T)$  probeweise in Gleichung (7) und sieht zu, ob sich nunmehr  $k'$  mit Hilfe dieser Funktion und den obigen Werten von  $A', B', C'$  und  $J'$  übereinstimmend mit den gefundenen Werten berechnet. Trifft dies zu, so ist die ganze Angelegenheit erledigt. Wird die Probe nicht bestanden, so rechnet man unter Benutzung der vorläufigen Funktion  $\varphi(T)$  von Punkt 3 an so lange weiter, bis Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten von  $k'$  besteht.

Die Ermittlung von  $\varphi(T)$ , die mannigfache und umfassende Vorarbeiten erfordert, soll in unserem Institut durchgeführt werden. Es ist vorauszusehen, daß sie um so sicherer gelingt, je verschiedener die Temperaturabhängigkeit der beiden miteinander verknüpften Reaktionen ist.

#### Der integrale und der differentiale Temperaturquotient.

Nach den weiter oben entwickelten Grundsätzen soll bei der Untersuchung der Veränderlichkeit von  $Q_{10}$  mit den einzelnen Parametern der Wert von  $Q_{10}$  für eine bestimmte, konstante Temperatur aufgesucht werden. Das ist natürlich nicht möglich, weil  $Q_{10}$  nur aus der Veränderlichkeit der Geschwindigkeit mit der Temperatur berechnet werden kann.

Der aus den bei den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  gefundenen Geschwindigkeiten  $k_1$  und  $k_2$  ermittelte Temperaturquotient soll durch  $Q_{10(T_2-T_1)}$  gekennzeichnet werden. Er berechnet sich bekanntlich aus

$$\ln Q_{10(T_2-T_1)} = \frac{10}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (16)$$

und möge — in Analogie mit dem Begriff der integralen Lösungswärme — als der zwischen den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  ermittelte integrale Temperaturquotient bezeichnet werden.

Der von uns gesuchte Temperaturquotient sei der differentiale genannt und durch das Symbol  $q_{10}$  gekennzeichnet. Der integrale Temperaturquotient wird dem gesuchten differentialen um so näher liegen, je kleiner die Differenz  $T_2 - T_1$  ist. Die strenge Berechnung von  $q_{10}$  erfolgt nach der Formel

$$\ln q_{10} = 10 \frac{d \ln k}{dT} \quad (17)$$

und setzt daher die Kenntnis der Temperaturfunktion der Geschwindigkeit voraus.

Gilt z. B. die Näherungsformel von Arrhenius, so ist

$$q_{10} = e^{10 \frac{A}{T^2}}, \quad (18)$$

gilt die von Kooij, so ist

$$q_{10} = e^{10 \left( \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} \right)} \quad (19)$$

Für nicht sehr große Temperaturabhängigkeit und nicht sehr große Temperaturintervalle gilt mit sehr guter Annäherung:

$$q_{10}^{\frac{T_1+T_2}{2}} = Q_{10(T_2-T_1)} \quad (20)$$

An einem Beispiel — Zerfallsgeschwindigkeit von Jodwasserstoff<sup>1</sup> — möge dies dargetan sein.

#### Übersicht 1.

$T$ .....	781	716	700	683	666	647	629	575	556
$Q_{10}$ .....	1.53	1.62	1.62	1.65	1.64	1.79	1.81	1.92	
$q_{10}$ graph.	1.50	1.58	1.61	1.64	1.68	1.71	1.75	1.90	1.96
$q_{10}$ berech.	1.50	1.58	1.61	1.63	1.67	1.71	1.75	1.90	1.97

Unter  $T$  findet sich die absolute Temperatur, unter  $Q_{10}$  der aus zwei aufeinanderfolgenden Temperaturen nach (16) berechnete integrale Temperaturquotient, unter  $q_{10}$  graph. das aus dem  $Q_{10}$  durch graphische Interpolation und Ausgleichung

<sup>1</sup> M. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie, 29 (1899), 295.

ermittelte  $q_{10}$  und unter  $q_{10}$  berech. das nach der Formel von Bodenstein

$$\log k = -\frac{5249}{T} + 15 \cdot 865 \log T - 40 \cdot 16 \quad (21)$$

berechnete  $q_{10}$ . Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen dem letzteren und dem aus  $Q_{10}$  interpolierten  $q_{10}$  eine ganz ausgezeichnete.

Man wird daher in der Mehrzahl der Fälle das  $q_{10}$  aus dem  $Q_{10}$  nach (16) und (20) berechnen und auf die Kenntnis der Temperaturfunktion verzichten können.

**Die Temperatur als veränderlicher Parameter.** Das Ansteigen der Temperaturquotienten mit der durch abnehmende Temperatur herbeigeführten Verringerung der Geschwindigkeit geht unter anderem auch aus dem in Übersicht wiedergegebenen Zerfall des Jodwasserstoffes hervor. Die Übersicht 2 enthält die aus Formel (21) für einen großen Temperaturbereich berechneten Geschwindigkeitskonstanten und die zugehörigen differentialen Temperaturquotienten. Die Extrapolation ist natürlich eine sehr kühne, doch haben wir, um einen Einblick in die Verhältnisse bei extremen Geschwindigkeiten zu erlangen, häufig kein anderes Hilfsmittel als das der Extrapolation. Im übrigen handelt es sich ja nicht um die genauen Werte der Geschwindigkeiten und Temperaturquotienten, sondern nur um den allgemeinen Charakter der gegenseitigen Beziehungen.

### Übersicht 2.

#### Zerfall des Jodwasserstoffes.

$T$	$\frac{A}{T^2}$	$\frac{B}{T}$	$q_{10}$	$\log k$
100	1·2087	0·1586	867800·	— 60·9
150	0·5372	0·1058	620·1	— 40·8
200	0·3022	0·0798	45·14	— 30·0
300	0·1343	0·0527	6·49	— 18·5
400	0·0755	0·0397	3·16	— 12·1
500	0·0484	0·0317	2·23	— 8·0
1000	0·0121	0·0158	1·32	+ 2·2
2000	0·0030	0·0080	1·12	+ 9·5
3000	0·0013	0·0053	1·07	+ 13·1
5000	0·0005	0·0032	1·04	+ 17·4

Je rascher die Reaktion, um so geringer ist die Geschwindigkeitsveränderung, die sie durch Änderung der Temperatur erfährt. Bei geringen Geschwindigkeiten ist die Temperaturabhängigkeit sicher eine ganz enorme.

Eine andere Parameterwirkung, deren Größe mit der Temperatur variiert, ist die der Neutralsalze.<sup>1</sup> Geeignetes experimentelles Material liefern die Untersuchungen von J. Spohr.<sup>2</sup> Es beträgt z. B. bei der durch Bromwasserstoff katalysierten Zuckerinversion

bei der Temperatur von.....	25°	40°	55°
die Beschleunigung durch KBr in Prozenten.	+ 11·5	+ 9·6	+ 5·3

Je höher die Temperatur und je größer daher die Geschwindigkeit, um so geringer ist die durch das Neutralsalz hervorgerufene Beschleunigung.

Die Esterverseifung wird durch Neutralsalze verzögert. Es beträgt

in Lösungen von.....	0·5 n. KCl	n. KCl	2 n. KCl
die Beschleunigung in Prozenten bei 25° ...	— 9·2	— 12·9	— 18·5
die Beschleunigung in Prozenten bei 1° ....	— 10·5	— 20·2	— 26·0

Salzentziehung beschleunigt also, und zwar um so weniger, je höher die Temperatur und damit die Geschwindigkeit.

#### Die Katalysatorkonzentration als variabler Parameter.

Eine allem Anschein nach sehr geeignete, die Wirkungsweise der verschiedenen Katalysatoren scharf charakterisierende Zerteilung der katalytischen Phänomene in homogenen Systemen hat vor kurzem M. A. Rosanoff<sup>3</sup> vorgenommen, indem er zwischen direkten oder chemischen Katalysen (Übertragungskatalyse oder Zwischenreaktionskatalyse) und indirekten oder Mediumkatalysen unterscheidet.

<sup>1</sup> Die Nichtneutralsalze, bei deren Wirkung auf säure- oder alkaliempfindliche Reaktionen mehrere Einflüsse sich superponieren, seien hier nicht berücksichtigt.

<sup>2</sup> Journ. prakt. Chemie [2], 32 (1885), 32, und ibid. [2], 33 (1886), 265; Zeitschr. f. physik. Chemie, 2 (1888), 194.

<sup>3</sup> Journ. Americ. Chem. Soc., 35 (1913), 173.

Der direkte Katalysator bedingt die Herbeiführung einer neuen Reaktion, die gegenüber der unkatalysierten Reaktion dem Reaktionswege, dem Zeitgesetze, der chemischen Natur der Reaktionsteilnehmer nach, kurz in jeder Hinsicht verschieden sein kann. Die katalysierte und die unkatalysierte Reaktion oder derselbe, durch zwei verschiedene direkte Katalysatoren beschleunigte Vorgang sind Reaktionen für sich und können daher nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden. Die durch denselben direkten Katalysator in verschiedenem Maße beschleunigte Reaktion ist hingegen so zu behandeln wie eine Reaktion mit den Konzentrationen als veränderliche Parameter. Von solchen Reaktionen wird später die Rede sein.

Hingegen können die Mediumkatalysen unter dem Gesichtswinkel der Parameterregel betrachtet werden. Von der Neutralsalzwirkung — gegen deren Einreihung in die Mediumkatalyse wohl keine Bedenken bestehen — abgesehen, habe ich kein hier verwertbares Material vorfinden können. Was die Veränderlichkeit des Temperaturquotienten mit der Neutralsalzkonzentration anlangt, wird zu erwarten sein, daß ersterer um so kleiner ist, je größer die durch letztere bedingte Geschwindigkeit ist.

Innerhalb der möglichen Versuchsfehler läßt sich dieser Satz wieder an den Beobachtungen von J. Spohr bestätigen. Für die Esterverseifung wurde gefunden:

KCl-Konzentration .....	0	0·5 n.	n.	2 n.
$k$ bei 25° .....	6·510	5·913	5·673	5·307
$k$ bei 1° .....	1·138	1·019	0·908	0·842
$Q_{10}$ .....	2·068	2·080	2·145	2·154
Salzkonzentration 2 n.....	0	KCl	KBr	KJ
$k$ bei 25° .....	6·510	5·307	4·550	4·155
$k$ bei 2° .....	1·340	0·966	0·874	0·733
$Q_{10}$ .....	1·988	2·097	2·070	2·126

Für die Zuckerinversion wurde gefunden:

Temperatur .....	25°	40°	55°
Konstante für HBr allein .....	9·67	75·35	491·5
$Q_{10}$ .....	3·93	3·49	
Konstante für HBr + KBr .....	10·78	82·55	571·6
$Q_{10}$ .....	3·89	3·40	

Die Säurekatalyse der Rohrzuckerinversion ist im Hinblick auf die einfache Proportionalität zwischen Säurekonzentration und Geschwindigkeit, die dafür spricht, daß die Säure nach dem Massenwirkungsgesetz an der Reaktion teilnimmt, eine direkte Katalyse. Neben dieser Wirkung scheint die Säure auch eine Wirkung als Mediumkatalysator auszuüben, denn A. Lambie und W. C. McCulloch Lewis<sup>1</sup> finden mit zunehmender Säurekonzentration eine geringe, aber merkliche Abnahme des Temperaturquotienten.

$10^3 k$ für 25° .....	0·4169	2·256	4·043	11·16	17·45
$Q_{10}$ zwischen 25° und 35°....	4·16	4·15	4·13	4·10	4·10
$Q_{10}$ zwischen 35° und 45°....	3·58	3·98	3·86	3·51	—

Die Verfasser nennen die Größe  $E$  der Formel  $d \ln k/dT = E/RT^2$ , welche also dem  $A$  der Arrhenius'schen Näherungsformel entspricht, das »kritische Inkrement« und zeigen an der Hand der Literatur, daß einem kleinen  $E$  und damit einem kleinen  $Q_{10}$  eine große Reaktionsgeschwindigkeit entspricht.<sup>2</sup>

Die Analogie zwischen Wirkung eines Mediumkatalysators und Temperaturwirkung wird eine vollkommene, wenn man mit Rosanoff<sup>3</sup> für erstere folgende Exponentialfunktion

$$k = k_0 e^{\alpha c}, \quad (22)$$

wo  $k_0$  die Geschwindigkeit der unkatalysierten Reaktion,  $k$  die der katalysierten,  $c$  die Katalysatorkonzentration und  $\alpha$  eine Konstante bedeutet, annimmt. Diese Formel entspricht vollkommen der Näherungsformel (12) von Berthelot, wenn das  $c$  durch die Temperatur ersetzt wird. Auch letztere Formel war eine der ersten Temperaturfunktionen der Reaktionsgeschwindigkeit. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Analogie der beiden Funktionen noch weiter geht.

**Das Medium als veränderlicher Parameter.** Den Mediumkatalysen schließt sich die Variation des Mediums an. Über

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. Lond., 107 (1915), 233.

<sup>2</sup> Zufolge der durch den Krieg geschaffenen Lage war es mir leider nicht möglich, die Arbeit von Lambie und Lewis im Original einzusehen.

<sup>3</sup> Vgl. auch M. A. Rosanoff und H. M. Potter, Journ. Amer. Chem. Soc., 35 (1913), 248.

den Einfluß des letzteren auf die Reaktionsgeschwindigkeit liegen zahlreiche Untersuchungen vor, aber nur wenige Autoren befaßten sich mit dem Studium der Parameterabhängigkeit der Geschwindigkeit bei wechselndem Medium. Einige Beobachtungen über die Abhängigkeit des Temperaturquotienten vom Medium sind von H. v. Halban<sup>1</sup> gemacht worden.

Es ist offenbar nicht zulässig, Vergleiche zwischen beliebigen Medien anzustellen, denn in letzteren können sich die reagierenden Stoffe in einem sehr verschiedenen Zustande der Dissoziation oder Assoziation befinden. Es verlaufen alsdann in den verschiedenen Medien verschiedene Reaktionen.

Die Zustände der Reaktionsteilnehmer in verschiedenen Medien werden analoge und damit die in letzteren verlaufenden Reaktionen vergleichbare sein, wenn die Lösungsmittel ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nach in eine Gruppe gehören.

So fand v. Halban für die Bildung und den Zerfall von *p*-Bromphenyl-dimethyl-allylammoniumchlorid in zwei einander nahestehenden Lösungsmitteln:

Bildung in .....	Tetrachloräthan	Chloroform
<i>k</i> bei 25° .....	$1.7 \times 10^{-3}$	$0.55 \times 10^{-3}$
$Q_{10}$ zwischen 25° und 30° ....	1.7	1.9
Zerfall in .....	Tetrachloräthan	Chloroform
<i>k</i> bei 25° .....	$0.78 \times 10^{-4}$	$0.27 \times 10^{-4}$
$Q_{10}$ zwischen 25° und 30° ....	4.8	5.3

Für den Zerfall des Triäthylsulfonbromids wurde von v. Halban gefunden:

Lösungsmittel <sup>2</sup>	<i>k</i> bei 70°	<i>A</i> nach Formel (10)	$q_{10}$ für 70°
Benzylalkohol	0.00010	17140	4.30
Propylalkohol	0.00018	16970	4.24
Amylalkohol	0.00045	16700	4.14

<sup>1</sup> Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Habilitationsschrift, Würzburg 1909; Zeitschr. f. physik. Chemie, 67 (1909), 129; 77 (1911), 719, und 82 (1913), 325.

<sup>2</sup> Über Äthylalkohol, Methylalkohol und Wasser, das entsprechend der Formel  $C_n H_{2n+1} OH$  dem einfachsten Alkohol ( $n = 0$ ) gleichkommt, liegen von v. Halban einige Beobachtungen vor, die dafür sprechen, daß sich auch die für diese Lösungsmittel geltenden Werte in obige Reihe einordnen lassen.

Die Antibasie zwischen Temperaturabhängigkeit einerseits und der durch das Medium beeinflussten Reaktionsgeschwindigkeit andererseits ist eine genügend deutliche.

**Die chemische Natur der Reaktionsteilnehmer als veränderlicher Parameter.** Die Reaktionen chemisch verschiedener Stoffe sind nur dann miteinander vergleichbar, wenn sie analoge Reaktionen vorstellen. Die Analogie der Reaktionen hat aber wieder die Zusammengehörigkeit der in den zu vergleichenden Reaktionen zu variierenden Stoffe in eine Gruppe zur Voraussetzung. Es kämen hier also vornehmlich in Betracht die organischen Stoffe einer homologen Reihe und die gleich zusammengesetzten Stoffe verschiedener, einer natürlichen Elementengruppe angehörenden Grundstoffe.<sup>1</sup>

Des weiteren ist erforderlich, daß die zu vergleichenden Reaktionen gleicher Ordnung sind, denn nur in diesem Falle sind die Geschwindigkeitskoeffizienten gleichdimensioniert und also vergleichbar. Selbstredend müssen alle übrigen Parameter, wie Temperatur und Lösungsmittel, gleich bleiben. In der Verwendung der Geschwindigkeitskoeffizienten als Maß für die Geschwindigkeit ist implizite auch die Gleichheit der Konzentrationen enthalten, denn der Geschwindigkeitskoeffizient ist ja nichts anderes als die Geschwindigkeit für den Fall, daß alle an der Zeitgleichung teilnehmenden Stoffe von der Konzentration gleich Eins sind.

Auch hier ist das experimentelle Material gering. Die notwendigen Voraussetzungen treffen zu für die folgende Reihe von Reaktionen, welche in der Einwirkung von Halogenat auf Halogenid in mineralsaurer Lösung unter Bildung von Halogen bestehen.<sup>2</sup>

### Übersicht 3.

Reaktion	$\text{JO}_3 + \text{J}'$	$\text{BrO}_3 + \text{J}'$	$\text{BrO}_3 + \text{Br}'$	$\text{ClO}_3 + \text{J}'$
$\log k$ für $25^\circ$	10	4	2	-3
$Q_{10}$ für $25^\circ$	1.25	1.9	2.0	2.6

<sup>1</sup> Letztere Stoffe werden im allgemeinen ein dankbareres Versuchsmaterial abgeben, weil bei ihnen die Geschwindigkeit innerhalb weiterer Grenzen schwankt als bei den Stoffen homologer Reihen.

<sup>2</sup> Literatur bei A. Skrabal und S. R. Weberitsch, Monatsh. f. Chemie, 36 (1915), 211.

Geschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit sind nicht nur sehr deutlich antitat, sondern es geht aus der Übersicht auch hervor, daß große Sprünge in der Geschwindigkeit große Veränderungen der Temperaturquotienten bedingen, während eine geringe Abnahme der Geschwindigkeit ebenfalls nur ein geringes Ansteigen des Temperaturquotienten mit sich führt.

Bei den Reaktionen der Halogene und der Halogenverbindungen wurden noch einige weitere Beobachtungen gemacht, welche die Parameterregel bestätigen.<sup>1</sup>

Auch über die Beeinflussung der Geschwindigkeit der Reaktionen der Verbindungen der einzelnen Halogene durch Mediumkatalyse liegen Beobachtungen vor, die im Einklang mit der Parameterregel stehen. So wird die rasche Reaktion der Bildung von Jodat aus Hypojodit durch Neutralsalze eben noch merklich beschleunigt, während die zirka  $10^4$ mal langsamere Reaktion der Bildung von Bromat aus Hypobromit sehr stark beschleunigt wird.<sup>2</sup> Bezeichnet also  $p$  irgendeinen Parameter — im gegebenen Falle die Neutralsalzkonzentration —, so ist der »Parameterkoeffizient«

$$\frac{dk}{dp}$$

um so kleiner, der »Parameterquotient«

$$\frac{k_{p+\Delta p}}{k_p},$$

wo  $\Delta p$  das Parameterinkrement bedeutet, um so näher gleich Eins, je größer die Geschwindigkeit  $k$  ist. Hierbei bleibt es sich gleich, ob die Größe der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Parameter  $p$  selbst oder durch einen anderen Parameter  $p'$  bedingt ist.

**Die Konzentration der Reaktionspartner als veränderlicher Parameter.** Die durch den Differentialquotienten der

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal, *Monatsh. f. Chemie*, 32 (1911), 167 und 185; ebenda, 33 (1912), 99, insbes. 112; A. Skrabal und S. R. Weberitsch, ebenda, 36 (1915), 237.

<sup>2</sup> A. Skrabal, *Monatsh. f. Chemie*, 32 (1911), 167 und 185; 33 (1912), 112.

pro Volumeinheit umgesetzten Menge nach der Zeit definierte Reaktionsgeschwindigkeit ist bei sonst unveränderlichen Parametern einem Produkt potenzierten Konzentrationen proportional. Dieser Satz, welcher aus dem statischen Massenwirkungsgesetze einerseits und den Beziehungen (1) und (2) andererseits fließt und durch die Erfahrung hinlänglich gestützt erscheint, kann als das kinetische Massenwirkungsgesetz bezeichnet werden. Das Produkt der potenzierten Konzentrationen ist für die einzelnen Reaktionen charakteristisch und wird das Zeitgesetz oder die Zeitgleichung der Reaktion genannt. Es entspricht einer allgemeinen Naturerfahrung,<sup>1</sup> daß für die Potenzexponenten der Zeitgesetze einfacher Reaktionen immer kleine, ganze Zahlen, wie 0, 1, 2, 3 usw., gefunden werden. Demgemäß ist auch die Summe dieser Exponenten oder die »Ordnung« der Reaktion eine kleine ganze Zahl. Das Auftreten negativer oder rational gebrochener Exponenten im Zeitgesetze sowie eine hohe Reaktionsordnung sprechen für die »komplexkinetische Natur« der betreffenden Reaktion.

Die experimentelle Festlegung des Zeitgesetzes einer gegebenen Reaktion besteht immer in der Prüfung der Potenzexponenten und des Proportionalitätsfaktors (Geschwindigkeitskoeffizienten) des Zeitgesetzes auf ihre Unveränderlichkeit bei variabler Konzentration der Reaktionspartner, d. i. der im Zeitgesetze auftretenden Stoffe. Es liegt in der Natur aller experimentellen Messungen, daß sich dieselben nur über einen gewissen, nicht allzu großen Bereich, in vorliegendem Falle also über ein durch die Meßbarkeit der durch den Differentialquotienten definierten Reaktionsgeschwindigkeit begrenztes Gebiet erstrecken können. Aus dem Umstand, daß eine gegebene Reaktion in dem untersuchten, nicht sehr weiten Bereich einem bestimmten Zeitgesetze gehorcht, darf man daher nicht schließen, daß sie dies auch über den ganzen denkbaren Bereich tun muß. Wenn der Gültigkeitsbereich eines Zeitgesetzes aber kein unendlicher großer, sondern ein begrenzter ist, so wird derselbe um so leichter überschritten werden können,

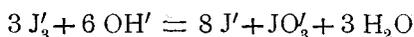
---

<sup>1</sup> Vgl. W. Ostwald, *Moderne Naturphilosophie* (Leipzig 1914), p. 361.

je variabler die Geschwindigkeit mit den Parametern ist — in unserem Falle der Konzentrationen als variable Parameter —, je höher die Ordnung der Reaktion ist.

Die in den Halogenbleichlaugen verlaufenden Reaktionen sind nun durchwegs hoher Ordnung — die bisher untersuchten Reaktionen liegen ihrer Ordnung nach zwischen 3 und 14 — und es hat sich bei diesen Reaktionen in der Tat ergeben, daß der Gültigkeitsbereich der einzelnen Zeitgesetze ein begrenzter ist. Ich zweifle nicht daran, daß sich dasselbe auch für andere Reaktionen zeigen wird, wenn dieselben einmal über ein sehr weites Gebiet der Geschwindigkeit gemessen sein werden.<sup>1</sup>

Eine der bestuntersuchten Reaktionen hoher Ordnung ist die im Sinne der Reaktionsgleichung



verlaufende Jodatbildung.<sup>2</sup> Bei raschem Verlauf gehorcht diese Reaktion der Zeitgleichung

$$\frac{d[JO'_3]}{dt} = k_1 \frac{[OH'] [J'_3]^2}{[J']^3}, \quad (23)$$

bei langsamem Verlauf dem Zeitgesetze

$$\frac{d[JO'_3]}{dt} = k_2 \frac{[OH']^4 [J'_3]^3}{[J']^6}. \quad (24)$$

Wird die rasche, nach (23) verlaufende Reaktion durch Erhöhung der Jodidkonzentration oder durch Erniedrigung der Konzentrationen von Hydroxylion oder Trijodion entsprechend verzögert, also durch die Konzentrationen als variable Parameter verlangsamt, so tritt unter »Zeitgesetzwechsel« die nach (24) verlaufende Reaktion in Wirksamkeit.

<sup>1</sup> Solche Messungen von Reaktionen über sehr weite Geschwindigkeitsbereiche sind an unserem Institut in Aussicht genommen.

<sup>2</sup> Monatsh. f. Chemie, 32 (1911), 815; 33 (1912), 99; 35 (1914), 697 und 1157.

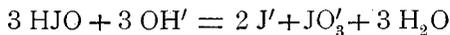
Daß es wirklich die Verlangsamung ist, die das neue Zeitgesetz in Wirksamkeit treten läßt, geht daraus hervor, daß alle Parameteränderungen, die die Geschwindigkeit vermindern, von demselben Erfolg begleitet sind. Temperaturniedrigung und Neutralsalze verzögern — erstere sehr stark — und wirken in diesem Sinne unter Herbeiführung der Zeitgleichung (24).

Während bisher stets die Geschwindigkeitskonstante als Maß für die Geschwindigkeit herangezogen werden konnte, ist dies im vorliegenden Falle nicht mehr angängig, schon deshalb nicht, weil  $k_1$  und  $k_2$  verschieden dimensioniert und daher nicht vergleichbar sind. Gleichdimensioniert und vergleichbar sind die Geschwindigkeiten  $d[JO'_3]/dt$  selbst oder die »Reaktionszeiten«. Letztere sind nun bei den Reaktionen (23) und (24) außerordentlich verschieden. Die zum praktisch vollständigen Ablauf der Reaktion (23) notwendige Zeit beträgt Sekunden bis Minuten, die entsprechende Zeit bei Reaktion (24) aber Jahrmillionen. Der Unterschied ist also auch der Größenordnung nach ein ganz gewaltiger.

Für die sehr viel langsamere Reaktion (24) hat man einen sehr viel größeren Temperaturquotienten zu erwarten. Dies trifft nun in der Tat zu. Der Wert von  $Q_{10}$  ( $25^\circ$ ) ist

in Lösungen von..... NaOH	$Na_2CO_3 + NaHCO_3$
bei Reaktion (23) .....	3·5
bei Reaktion (24) .....	5·1
	5·6
	44·3

Das Phänomen des durch Konzentrationsänderungen herbeiführbaren Zeitgesetzwechsels wurde auch bei der Reaktion



beobachtet.<sup>1</sup> Bei raschem Verlauf erfolgt dieser Vorgang nach der Zeitgleichung:

$$\frac{d[JO'_3]}{dt} = k_3 \frac{[J'] [HJO]^2}{[OH']} \quad (25)$$

<sup>1</sup> Monatsh. f. Chemie, 28 (1907), 319; 32 (1911), 167 und 815; 33 (1912), 99; 35 (1914), 697; 37 (1916), 191.

Verlangsamt man den Vorgang durch Erhöhung der Hydroxylionkonzentration oder durch Verminderung der Jodidkonzentration, so tritt ein neues Zeitgesetz von der Form

$$\frac{d[\text{JO}'_3]}{dt} = k_4 \frac{[\text{HJO}]^2}{[\text{OH}']} \quad (26)$$

in Wirksamkeit. Der Wert von  $Q_{10}$  ( $25^\circ$ ) ist für die rasche Reaktion (25) 2·1, für die langsame Reaktion (26) ungefähr 2·5. Der Unterschied in den Reaktionszeiten ist bei den Reaktionen (25) und (26) nicht so gewaltig als bei den Reaktionen (23) und (24) und dementsprechend ist auch der Unterschied in der Temperaturabhängigkeit geringer.

Im allgemeinen wird man sagen können: Ändert sich mit den Konzentrationen das Zeitgesetz einer Reaktion, so hat der dem raschen Vorgange entsprechende Geschwindigkeitskoeffizient die geringere, der dem langsamen Vorgange entsprechende die größere Temperaturabhängigkeit.

Die Parameterregel läßt sich in den angezogenen Beispielen nicht nur in bezug auf Temperaturabhängigkeit, sondern auch in bezug auf Neutralsalzwirkung bestätigen. Die Reaktionen (25) und (26) werden durch Neutralsalze beschleunigt, und zwar die langsamere Reaktion (26) erheblicher als die rasche Reaktion (25). Die Reaktionen (23) und (24) werden durch Neutralsalze verzögert, und zwar die langsame Reaktion (24) in sehr viel stärkerem Maße als die rasche Reaktion (23). Je rascher eine Reaktion, um so geringer ist im allgemeinen die Geschwindigkeitsänderung, die ihr durch Änderung der Parameter (Temperatur, Neutralsalzkonzentration) erteilt werden kann.

Mit der Parameterregel im Zusammenhang steht vielleicht auch die Erscheinung, wonach langsame Reaktionen so häufig hoher Ordnung sind. Sie werden daher der Geschwindigkeit und der Reaktionszeit nach durch die Änderung der Konzentrationen der Reaktionspartner in stärkerem Maße verändert als die raschen Reaktionen niederer Ordnung.

**Lichtreaktionen.** Ein der Temperatur in bezug auf Stärke der Wirkung nahestehender Parameter ist die Belichtung.

Zahlreiche Reaktionen, deren Geschwindigkeit derart gering ist, daß sie sich der Beobachtung vollkommen entziehen, werden durch Bestrahlung meßbar. Die Lichtreaktion repräsentiert sich daher gegenüber der Dunkelreaktion sehr häufig als ein ganz ungeheuer beschleunigter Vorgang.

Auch die Beziehungen zwischen Lichtreaktion und Dunkelreaktion lassen sich unter dem Gesichtswinkel der Parameterregel verstehen. Gegenüber den Dunkelreaktionen sind die Lichtreaktionen durch zwei in die Augen springende Merkmale charakterisiert:

1. Die geringe Temperaturabhängigkeit. Der Temperaturquotient  $Q_{10}$  der Mehrzahl der Lichtreaktionen liegt bei Eins. Die geringe Temperaturabhängigkeit ist bei Lichtreaktionen die Regel, eine stärkere Abhängigkeit von der Temperatur die Ausnahme.

2. Die niedrige Reaktionsordnung. Die Lichtreaktionen sind gegenüber den entsprechenden Dunkelreaktionen in der Regel niedrigerer Ordnung. Sie sind häufig erster, ja sogar nullter Ordnung.

Der Umsatz nach der raschen Lichtreaktion kann daher durch die Änderung der Temperatur und der Konzentrationen nur sehr viel weniger gefördert werden als der Umsatz nach der langsamen Dunkelreaktion, ganz im Einklang mit der Parameterregel.

**Anormale Temperaturquotienten.** Darunter sollen Temperaturquotienten verstanden werden, die in die Nähe der äußeren Grenzen der R. G. T.-Regel fallen oder diese Grenzen überschreiten. Man wird sie vornächst in zwei Gruppen teilen können. Die Temperaturquotienten der einen Gruppe sind von der Größenordnung  $10^0$  und nur um wenig größer als Eins. Sie sind mit den Parametern nur wenig veränderlich und nähern sich mit zunehmender Geschwindigkeit dem Grenzwerte Eins. Die zweite Gruppe der anormalen Temperaturquotienten umfaßt die Temperaturquotienten der Größenordnung  $10^1$ ,  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4$  usw. Sie sind mit den Parametern sehr stark veränderlich, und zwar immer derart, daß ihr Wert mit abnehmender Geschwindigkeit rascher wächst als mit zunehmender Geschwindigkeit fällt.

Anormalen Temperaturquotienten der ersten Art (Größenordnung  $10^0$ ) wird man bei allen Reaktionen begegnen können, die zufolge der Raschheit ihres Verlaufes an der Grenze der Meßbarkeit liegen. Weil von allen Parametern die Temperatur und die Belichtung am wirksamsten sind und weil diese beiden Parameter so gut wie genereller Natur sind, so wird man Temperaturquotienten dieser Gruppe vornehmlich in dem Gebiete hoher Temperaturen und bei Lichtreaktionen antreffen.

Anormalen Temperaturquotienten der zweiten Gruppe (Größenordnung  $10^1, 10^2, 10^3$  usw.) würde man bei den unmeßbar langsamen Reaktionen begegnen. Im Hinblick auf die starke und generelle Wirkung der beiden Parameter Temperatur und Belichtung werden Temperaturquotienten dieser Gruppe bei den bei sehr tiefen Temperaturen verlaufenden Dunkelreaktionen angetroffen werden. Im Sinne der Parameterregel wird man auf relativ hohe Temperaturquotienten aber auch bei mittleren Temperaturen stoßen können, vorausgesetzt, daß man diese bei Reaktionen sucht, die zufolge der Langsamkeit ihres Verlaufes an der Grenze der Meßbarkeit liegen. An Stelle des planlosen Suchens kann man sich vorteilhafter des durch Gleichung (2) wiedergegebenen Prinzips bedienen, nach welchem sich Reaktionen mit anormal hohen Temperaturquotienten voraussehen und ihre Temperaturquotienten vorausberechnen lassen.<sup>1</sup> Die kinetischen Größen dieser Reaktionen sind alsdann notwendig komplexkinetischer Natur, indem in den Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Reaktionen Gleichgewichtskonstante, in den Temperaturquotienten Wärmetönungen enthalten sind.

In der folgenden Übersicht finden sich die für  $25^\circ$  geltenden Geschwindigkeitskonstanten und Temperaturquotienten der nach Zeitgesetz (24) in verschiedenen Puffersalzlösungen verlaufenden Reaktionen der Jodatbildung wiedergegeben. Die eingeklammerten Werte sind nur berechnet, die anderen auch beobachtet worden.

---

<sup>1</sup> Monatsh. f. Chemie, 35 (1914), 1157.

## Übersicht 4.

$\log k$ .....	(+ 19)	+ 11	- 4	- 26	(- 45)
$Q_{10}$ .....	(2·7)	5·1	44·3	100	(115)

Die betreffenden Reaktionen sind untereinander vergleichbar und zeigen zufolge der ungeheuren Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeit, die selbst im Bereiche der Meßbarkeit eine Ausweichung von 37 Zehnerpotenzen erreicht, sehr deutlich die Antibasie zwischen Geschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit.

Der Temperaturquotient  $Q_{10} = 100$  ist der größte bisher beobachtete, was um so bemerkenswerter ist, als er bei der relativ hohen Temperatur von 25° C. ermittelt wurde.

Wie stark veränderlich derart hohe Temperaturquotienten gegenüber kleinen Temperaturquotienten sein können, geht aus nachstehender Tabelle hervor, welcher die Annahme zugrunde liegt, daß die Temperaturabhängigkeit der Arrhenius'schen Näherungsformel folgt.

° C.	A = 1663		A = 34320	
	$q_{10}$	$k$	$q_{10}$	$k$
0	1·250	1·000	100·00	1·00
1	1·248	1·023	96·60	1·59
3	1·244	1·067	90·58	3·89
5	1·240	1·116	85·01	9·33
10	1·231	1·239	72·69	85·1
20	1·214	1·515	54·50	6170·

Die Messung von Reaktionen hoher Temperaturabhängigkeit, d. h. die Messung sehr langsamer Reaktionen, verspricht daher, wie schon erwähnt wurde, eine wesentliche Förderung der Frage nach der Form der Temperaturfunktion und der Parameterfunktionen der Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt.

Eine dritte Gruppe von anormalen Temperaturquotienten umfaßt alle Temperaturquotienten, die kleiner als Eins sind. Die Geschwindigkeit der entsprechenden Reaktionen nimmt mit der Temperatur ab. Bisher ist mit Sicherheit erst

eine einzige Reaktion mit echtgebrochenem Temperaturquotienten bekannt.<sup>1</sup> Sie entspricht einer komplexkinetischen Reaktion.

Wie ich an anderer Stelle dargetan habe, sind echtgebrochene Temperaturquotienten aus energetischen Gründen äußerst selten, sehr kleine, echtgebrochene Temperaturquotienten (Größenordnung  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  usw.) aus den nämlichen Gründen so gut wie ausgeschlossen. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die anormalen Temperaturquotienten der dritten Gruppe sehr wesentlich von den der beiden ersten, indem letztere nicht nur nicht selten, sondern bei entsprechend raschen, beziehungsweise langsamen Vorgängen geradezu die Regel bilden.

Wenn aber Temperaturquotienten  $Q_{10} < 1$  selten, Temperaturquotienten  $Q_{10} \doteq 1$  und  $Q_{10} > 10$  bei äußerst raschen, beziehungsweise bei ungemein langsamen Reaktionen zu finden sind, so folgt hieraus, daß die Temperaturquotienten der leicht meßbaren Reaktionen in der Regel zwischen 1 und 10 als äußere Grenzen zu liegen kommen und innerhalb dieser Grenzen sich häufen werden. Das ist der Inhalt der R. G. T.-Regel.

Ausnahmen von dieser Regel, von welchen noch die Rede sein wird, werden nach ganz bestimmter Richtung liegen müssen.

**Die Häufigkeit komplexkinetischer Reaktionsgeschwindigkeiten.** Da von wenigen Ausnahmen abgesehen, keine Größen bekannt sind, deren Temperaturabhängigkeit auch nur annähernd der Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit — auch soweit letztere innerhalb der engeren Grenzen der R. G. T.-Regel fällt — gleichkommt und weil die hohen Werte von  $Q_{10}$  auch nicht mit Notwendigkeit aus molekularkinetischen Vorstellungen fließen,<sup>2</sup> so war man immer bestrebt, nach dem inneren Grunde der hohen Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu suchen.

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal und S. R. Weberitsch, Ber. deutsch. chem. Ges., 47 (1914), 117; A. Skrabal, Monatsh. f. Chemie, 35 (1914), 1157, und Zeitschr. f. Elektrochemie, 21 (1915), 461.

<sup>2</sup> Vgl. S. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie, 4 (1889), 226; Julius Meyer, ebenda, 66 (1909), 81, insbes. 122.

Ein diesbezüglicher Versuch stammt von S. Arrhenius,<sup>1</sup> welcher die Annahme machte, daß nicht die Reaktionspartner als solche, sondern ihre »aktiven Modifikationen« es sind, die in Wirklichkeit reagieren. Die Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht zwischen den inaktiven und aktiven Formen nach der Seite der letzteren und erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit sehr wesentlich, wenn die Wärmetönung des Aktivierungsgleichgewichtes namhaft ist. Im Sinne dieser Vorstellungen von Arrhenius würde es sich hier um eine Reaktion mit einem dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vorgelagerten Gleichgewichte, also um eine komplexkinetische Reaktion handeln.

Das bisherige Ergebnis meiner kinetischen Untersuchungen hat die Existenz und die Häufigkeit komplexkinetischer Reaktionen experimentell erwiesen. Ich bin der Ansicht, daß die komplexkinetischen Reaktionen die Regel bilden<sup>2</sup> und halte es nicht für unwahrscheinlich, daß in der allgemeinen Gleichung (8) (p. 7) der Temperaturfunktion der Geschwindigkeit lediglich die thermodynamisch unbestimmte Funktion  $\varphi(T)$  eine rein kinetische Größe ist. Da aber letztere, wie schon erwähnt, gegenüber den anderen Gliedern der Gleichung (8) häufig vernachlässigt werden kann, so folgt — und zwar vornehmlich für Reaktionen hoher Temperaturabhängigkeit —, daß der Temperaturquotient der letzteren durch Wärmetönungen bestimmt wird. Das entspricht aber ganz den Vorstellungen von Arrhenius.

Was die komplexkinetischen Reaktionen selbst anlangt, so kann man dieselben in zwei Gruppen teilen.

Bei den Reaktionen der einen Gruppe hat der Experimentator keine Ingerenz auf das dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vorgelagerte Gleichgewicht. Es ist dies der Fall, wenn der in der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion reagierende Stoff — die aktive Modifikation nach Arrhenius — unter allen Verhältnissen instabil ist, wenn derselbe also nur im Zustande des Gleichgewichtes mit seinen

---

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> A. Skrabal, *Monatsh. f. Chemie*, 35 (1914), 1220.

Zerfallsprodukten gedacht werden kann. Solche Reaktionen werden sich nur auf Grund einer eingehenden kinetischen Erforschung als komplexkinetisch zu erkennen geben. In diese Gruppe gehören sehr wahrscheinlich alle Reaktionen der Übersicht 3 (p. 20).

Bei den Reaktionen der zweiten Gruppe hat es der Experimentator in der Hand, das dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vorgelagerte Gleichgewicht entweder ganz oder einem Teilgleichgewichte nach zu verändern. Hierher gehören u. a. die zahlreichen Reaktionen, welche säure- oder alkaliempfindlich sind. Indem man die Wasserstoffion- oder Hydroxylionlösung in Form jener Gemische verwendet, die man nach S. P. L. Sørensen<sup>1</sup> als »Puffer«, nach L. Michaelis<sup>2</sup> als »Regulatoren«, nach M. Koppel und K. Spiro<sup>3</sup> als »Moderatoren« bezeichnet, lagert man dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang das entsprechende Dissoziationsgleichgewicht vor und ändert damit auch den Temperaturquotienten der Reaktion.<sup>4</sup> Die komplexkinetische Natur solcher Reaktionen ist häufig eine sehr durchsichtige. Als Beispiel seien die Reaktionen der Übersicht 4 (p. 522) angeführt.

Die komplexkinetischen Reaktionen der zweiten Gruppe sind als biochemische Reaktionen sehr wahrscheinlich außerordentlich verbreitet. Dafür spricht vor allem das Vorhandensein von Puffergemischen in den Flüssigkeiten des lebenden Organismus.<sup>5</sup> Weil die Funktionen des letzteren, sein Wohl und Wehe, durch den Ablauf chemischer Reaktionen geregelt und bestimmt werden, ist die Bedeutung der Regelung der Parameter der Geschwindigkeit (Temperatur, Wasserstoffionkonzentration) für die Lebensvorgänge einleuchtend.

---

<sup>1</sup> Biochem. Zeitschr., 21 (1909), 131.

<sup>2</sup> L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, Bd. 1 der »Monographien aus dem Gesamtgebiete der Physiologie«, Berlin 1914.

<sup>3</sup> Biochem. Zeitschr., 65 (1914), 409.

<sup>4</sup> Monatsh. f. Chemie, 35 (1914), 1157.

<sup>5</sup> L. Michaelis, l. c.

**Der Bereich der normalen Temperaturquotienten.** Wie bereits dargetan wurde, wird man auf Grund der Parameterregel die Antibasie zwischen Geschwindigkeit und Temperaturquotient in aller Strenge nur dann zu erwarten haben, wenn die betrachteten Reaktionen »vergleichbar« sind. Je weiter aber die Geschwindigkeiten der Größenordnung auseinanderliegen, um so mehr tritt die Vergleichbarkeit als notwendige Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Parameterregel zurück. Alsdann darf man — wie dies ja auch in der Praxis der chemischen Kinetik üblich ist — von langsamen und raschen Reaktionen schlechtweg sprechen und ungefähre Beziehungen zwischen Geschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit erwarten. Man kann sagen: Geschwindigkeiten annähernd gleicher Größenordnung besitzen ungefähr gleiche Temperaturabhängigkeit. So ist es auch zu verstehen, wenn man sagt, daß meßbare Reaktionen einen normalen, unmeßbare langsame oder rasche einen anormalen Temperaturquotienten haben.

Die Meßbarkeit einer Reaktion ist aber eine Eigenschaft, welche ebensowohl den Experimentator als die Reaktion charakterisiert. Indem der Experimentator die Meßbarkeit einer Reaktion feststellt, stellt er fest, daß das Zeitmaß der Reaktion und das seiner Handlungen ungefähr das gleiche ist. Letztere werden vornehmlich durch biochemische Reaktionen geregelt und es ist daher von vornherein nicht verwunderlich, daß die Lebensvorgänge bezüglich ihrer Temperaturabhängigkeit der R. G. T.-Regel unterliegen. Nach einer sehr lehrreichen Zusammenstellung der diesbezüglichen Literatur durch A. Kanitz<sup>1</sup> haben alle Untersuchungen ergeben, daß — bis auf eine noch zu erwähnende Ausnahme — »die Größe der Temperaturabhängigkeit der Lebensvorgänge kaum nennenswert kleiner, beziehungsweise nur selten viel größer ist, als es  $Q_{10} = 2$  bis 3 entspricht«.

Wir werden eben nur jene Reaktionen messen können, die nach der Größenordnung ihrer Ge-

---

<sup>1</sup> A. Kanitz, Temperatur und Lebensvorgänge. Bd. 1 der Sammlung »Die Biochemie in Einzeldarstellungen«, Berlin 1915.

schwindigkeit und damit auch in bezug auf Temperaturabhängigkeit den chemischen Stoffwechselprozessen des lebenden Organismus nahestehen.

Auch der ungefähre »Bereich der normalen Temperaturquotienten« bei den Reihen vergleichbarer Geschwindigkeiten muß mit den zeitlichen Funktionen des Experimentators in einigem Zusammenhang stehen. Nach der einen Seite werden dieselben durch die Geschwindigkeit der Nervenreizleitung, nach der anderen durch die Lebensdauer begrenzt. Erstere beträgt einige 10 bis 100 *m* pro Sekunde,<sup>1</sup> was bei den in Betracht kommenden Strecken einem Zeitraum von  $10^{-3}$  Sekunden entspricht. Die Lebensdauer ist von der Größenordnung 100 Jahre =  $10^9$  Sekunden. Nimmt man einen Vorgang als meßbar an, wenn er innerhalb dieses Zeitraumes zu 1% abläuft, so ergibt sich als äußerste Spanne  $10^{11} : 10^{-3} = 10^{14}$ , also 14 Zehnerpotenzen.

Der Geschwindigkeitsbereich von 14 Zehnerpotenzen entspricht ungefähr dem Bereich der normalen Temperaturquotienten, gleichzeitig auch dem Bereich der Meßbarkeit für Reaktionen niederer Ordnung. Mit zunehmender Ordnung vergrößert sich naturgemäß der Bereich der Meßbarkeit.

Soll eine Reihe vergleichbarer Reaktionen, die mit einer Reaktion normaler Temperaturabhängigkeit beginnend, mit abnehmender Geschwindigkeit in das Gebiet anormal hoher Temperaturquotienten übergeht, experimentell verifiziert werden, so wird dieser Versuch von vornherein nur dann Aussicht auf Erfolg versprechen, wenn die betreffenden Reaktionen entsprechend hoher Ordnung sind. Im anderen Falle wird er an der begrenzten Lebensdauer des Experimentators scheitern müssen.

Die vorhin wiedergegebenen Reihen vergleichbarer Reaktionen bestätigen alle diese Orientierungssätze. Bei den Reihen vergleichbarer Reaktionen, bei welchen die Geschwindigkeiten innerhalb derselben Größenordnung bleiben oder nur

---

<sup>1</sup> Vgl. z. B. H. Piper, Archiv f. d. ges. Physiologie, 124 (1908), 591.

um wenige Zehnerpotenzen variieren, ist auch die Änderung der Temperaturquotienten eine unwesentliche.

Die Geschwindigkeiten der Reaktionen der Übersicht 3 ändern sich auch der Größenordnung nach, bleiben aber in dem Bereiche  $10^{10} : 10^{-3} = 10^{13}$ . Die Temperaturquotienten (1·25 bis 2·6) variieren demgemäß wesentlich, überschreiten aber nicht die Grenzen der R. G. T.-Regel.

Die äußersten Grenzen der Meßbarkeit der Reaktion der Übersicht 2 entsprechen ungefähr den Temperaturen 400 und 1000° absolut oder einem Geschwindigkeitsbereiche  $10^2 : 10^{-12}$  gleich 14 Zehnerpotenzen. Tatsächlich gemessen wurde sie nur zwischen 556 und 781°. Innerhalb des Geschwindigkeitsbereiches von 14 Zehnerpotenzen sind die Temperaturquotienten (1·32 bis 3·16) normal.

Der Meßbarkeitsbereich der Reaktionen der Übersicht 4 ist entsprechend ihrer hohen Ordnung (13. Ordnung) ein sehr viel größerer. Die Reaktionen konnten in dem ungeheuren Bereiche von  $10^{11} : 10^{-26} = 10^{37}$ , also von 37 Zehnerpotenzen, noch gemessen werden. Der Temperaturquotient der raschesten Reaktion (2·7) ist ein normaler, der der  $10^8$ mal langsameren ist ebenfalls noch normal (5·1), erst der der  $10^{23}$ mal langsameren ist anormal (44·3).

Aus allen Versuchsreihen geht also hervor, daß innerhalb eines Geschwindigkeitsbereiches von 14 Zehnerpotenzen die Temperaturquotienten normal sind.

**Reaktionen mit anormalen Temperaturquotienten.** Während die überwiegende Mehrzahl der meßbaren Reaktionen eine normale Temperaturabhängigkeit zeigt, gibt es einige Gruppen von Vorgängen, die ungeachtet ihrer Meßbarkeit ganz außerordentlich hohe Temperaturquotienten aufweisen. Hierher gehören der spontane Zerfall der Enzyme, Toxine und Antigene und von den Lebensvorgängen die Lebensdauer.

Im Hinblick auf das, was im vorhergehenden Abschnitt über Meßbarkeit, Temperaturabhängigkeit und Vergleichbarkeit der Reaktionen gesagt worden ist, wird man schließen können, daß die erwähnten Vorgänge mit den gewöhnlichen chemischen Reaktionen und den Stoffwechselprozessen nicht

vergleichbar sind, sondern für sich Gruppen bilden, innerhalb welcher die Antibasie zwischen Geschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit zu Recht besteht. Bei der eigenartigen, zur Zeit noch ganz unaufgeklärten chemischen Natur der Enzyme und Toxine ist dies von vornherein nicht befremdend, da die erwähnten Stoffe auch als solche einer Klasse von Stoffen angehören und ganz abseits von allen anderen chemischen Stoffen zu stehen kommen.

Die durch Enzyme katalysierten Reaktionen, die Enzymreaktionen, zeigen hingegen eine ganz normale Temperaturabhängigkeit. Ihre Temperaturquotienten sind sogar in der Regel kleiner als die der betreffenden, durch anorganische Katalysatoren beschleunigten Reaktionen. Die hohe Temperaturabhängigkeit besteht also nicht für die durch die Enzyme und Toxine hervorgerufenen Reaktionen, sondern nur für die Reaktionen, welchen dieselben selbst unterliegen, und die im Hinblick auf die eigenartige Natur dieser Gebilde ebenfalls ganz eigenartig sein werden:

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des spontanen Zerfalles der Enzyme und Antigene verdankt man G. Tammann<sup>1</sup> und Th. Madsen<sup>2</sup> und seinen Mitarbeitern. Das Studium der hohen Temperaturquotienten der Lebensdauer wurde durch die interessanten Untersuchungen von Jaques Loeb<sup>3</sup> inauguriert.

Was die Lebensdauer anlangt, so konnte man vielleicht einmal Zweifel hegen, ob letztere durch einen chemischen Vorgang bestimmt sei. Seit den Untersuchungen von Madsen und der experimentell verifizierten, für mittlere Temperatur geltenden Temperaturabhängigkeit  $Q_{10} = 100$  bei einer einfachen chemischen Reaktion kann man aber die hohe Temperaturabhängigkeit gegen die chemische Theorie der Lebensdauer nicht mehr ins Feld führen. Im Sinne der Parameterregel wird man aus der hohen Temperaturabhängigkeit auf einen sehr langsamen, die Lebensdauer bestimm-

<sup>1</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie, 18 (1895), 427.

<sup>2</sup> Vgl. z. B. L. W. Famulener und Th. Madsen, Biochem. Zeitschr., 11 (1908), 186.

<sup>3</sup> J. Loeb, Pflüger's Archiv der Physiologie, 124 (1908), 411.

menden, chemischen Vorgang schließen dürfen, welcher während der Lebenszeit vielleicht nur zu einem kleinen Bruchteil zum Ablauf gelangt. Der langsame Verlauf des letzteren ist aber im Interesse des Individuums und der Art gelegen, was für die Wahrscheinlichkeit der chemischen Theorie der Lebensdauer zu sprechen scheint.

Im möchte mich daher der Annahme von J. Loeb anschließen, wonach »das Altern und der natürliche Tod durch die Zersetzung bestimmter Stoffe bedingt sind«.

»Man mag schließlich die Frage aufwerfen, ob diese Tatsachen auch für die Warmblüter von Belang sind. Besteht der hohe Temperaturkoeffizient auch bei dieser Gruppe von Tieren, so springt der lebensverkürzende Einfluß des Fiebers in die Augen« (J. Loeb).

In den folgenden Übersichten finden sich die Temperaturabhängigkeiten des spontanen Zerfalles der Enzyme und Antigene und der Lebensdauer zusammengestellt. Die Werte  $A$  der Näherungsformel (10) für die Enzyme und Antigene wurden einer Zusammenstellung von S. Arrhenius<sup>1</sup> entnommen. Die Werte  $A$  der Lebensdauer wurden an der Hand der Originalarbeiten neu berechnet. Zu diesem Zwecke wurden die gefundenen Zeiten durch graphische Interpolation ausgeglichen, aus den ausgeglichenen Zeiten die  $A$ -Werte berechnet und aus letzteren das Mittel genommen. Aus dem Mittelwert wurde  $q_{10}$  für  $0^\circ$  und  $100^\circ$  C. nach Formel (18) berechnet. Die beiden Temperaturen entsprechen dem ungefähren Temperaturbereich, in welchem die Messungen erfolgten.

#### Spontaner Zerfall der Enzyme und Antigene.

	$A$	$q_{10}$ für $0^\circ$	$q_{10}$ für $100^\circ$	Autor
Emulsin, trocken . . . . .	13150	5·8	2·6	} Tammann
Emulsin in Lösung . . . . .	22500	20·5	5·0	
Trypsin in Lösung . . . . .	31017	64·1	9·3	} Madsen und Walbum
Pepsin in Lösung . . . . .	37800	159·	15·1	
Lab in Lösung . . . . .	45000	419·	25·4	
Vibriolysin in Lösung . . . . .	64000	5370·	99·3	} Madsen und Famulener
Tetanolysin in Lösung . . . . .	81000	52500·	338·	
Hämolysin in Lösung . . . . .	99250	605000·	1253·	

<sup>1</sup> S. Arrhenius, Immunochemie, Leipzig 1907.

## Lebensdauer.

	A	$q_{10}$ für 0°	$q_{10}$ für 100°	Autor
<i>Bacillus subtilis</i> -Spore....	22165	19·6	4·9	Arthur Meyer <sup>1</sup>
<i>Bacillus robur</i> -Spore .....	25564	30·8	6·3	Arthur Meyer <sup>1</sup>
Gerstenkorn .....	26120	33·3	6·5	H. Goodspeed <sup>2</sup>
Milzbrandspore.....	31633	69·7	9·7	F. Ballner <sup>3</sup>
Seeigelei .....	58950	2723·	69·2	J. Loeb <sup>4</sup>
<i>Tubularia crocea</i> .....	67340	8394·	127·0	A. R. Moore <sup>5</sup>

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer mit der höheren Organisation der Lebewesen im allgemeinen zunimmt und bei den Warmblütern die Höchstwerte erreicht.

Die Wirkung der Enzyme und Toxine wächst mit der Temperatur weniger rasch als ihr spontaner Zerfall. Ähnlich mag die Temperaturabhängigkeit des Zerfalles der Antigene größer sein als die ihrer Wirkung. Alsdann wehrt sich der Organismus gegen die Blutgifte durch das Fieber, also durch Temperaturerhöhung und den damit verbundenen Zerfall der Blutgifte, der mit der Temperatur rascher wächst als ihre Giftwirkung. Diese Abwehrmaßnahme erfolgt aber nicht kostenlos, sondern auf Rechnung der Lebensdauer des Individuums. Von zwei Übeln — Tod oder Lebensverkürzung — wird das letztere als das kleinere gewählt.

## Zusammenfassung.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Darlegungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Es wurde die allgemeine Temperaturfunktion der Reaktionsgeschwindigkeit  $\ln k = f(T)$  unabhängig von der Vorstellung von der dynamischen Natur des chemischen Gleichgewichtes entwickelt.

<sup>1</sup> Ber. d. deutsch. botan. Ges., 24 (1906), 340.

<sup>2</sup> Botanic. Gazette, 51 (1911), 220.

<sup>3</sup> Sitzber. Wiener Akad. Wiss., math.-naturw. Klasse, 111, III (1902), 97.

<sup>4</sup> Pflüger's Archiv, 124 (1908), 411.

<sup>5</sup> Archiv f. Entwicklungsmech. der Organismen, 29 (1910), 287.

2. Letztere enthält das thermodynamisch unbestimmte Glied  $\varphi(T)$ . Es wurde die Methode der experimentellen Bestimmung dieser Funktion dargelegt. In dem Ausdruck  $\ln k = f(T)$  ist möglicherweise nur die Funktion  $\varphi(T)$  allein eine rein kinetische Größe.

3. Ein anschauliches und daher praktisches Maß für die Größe der Temperaturabhängigkeit ist der Temperaturquotient  $Q_{10} = k_{T+10} : k_T$ . Die geeignetsten Methoden der Ermittlung von  $Q_{10}$  und der experimentellen Überprüfung von  $\ln k = f(T)$  wurden dargelegt.

4. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von den »Parametern« — als da sind Temperatur, chemische Natur und Konzentration der Reaktionsteilnehmer, Katalysatorkonzentration, Medium und Belichtung — abhängig. Es wurde gezeigt, daß sich der Temperaturquotient  $Q_{10}$  mit dem variablen Parameter derart ändert, daß der zunehmenden Geschwindigkeit eine abnehmende Temperaturabhängigkeit entspricht, und zwar wurde dies für alle Parameter dargetan.

5. Obiger Zusammenhang ist der Ausfluß eines allgemeineren Satzes, der »Parameterregel der Reaktionsgeschwindigkeit«. Sie besagt, daß die Geschwindigkeitsänderung, die einer Reaktion durch Variation der Parameter erteilt werden kann, um so geringer ist, je größer die Reaktionsgeschwindigkeit ist. An der Hand des vorliegenden experimentellen Materials wurde das Zutreffen der Parameterregel gezeigt.

6. Der Bereich der normalen, innerhalb der Grenzen der R. G. T.-Regel fallenden Temperaturquotienten ist durch die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt und beträgt ungefähr 14 Zehnerpotenzen der letzteren. Jenseits dieses Bereiches sind die Temperaturquotienten anormal, indem sie mit zunehmender Geschwindigkeit allmählich dem Grenzwerte Eins sich nähern, während sie mit abnehmender Geschwindigkeit rasch anwachsen.

7. Die leicht meßbaren Reaktionen sind ihrer Geschwindigkeit nach von ähnlicher Größenordnung wie die

Stoffwechselprozesse und die Lebensvorgänge (mit Ausnahme des die Lebensdauer bestimmenden) und zeigen wie diese normale Temperaturabhängigkeit.

8. Der spontane Zerfall der Enzyme und Antigene und von den Lebensvorgängen der die Lebensdauer bestimmende sind anders geartet als alle anderen Reaktionen und zeigen auch innerhalb der Meßbarkeit anormal hohe Temperaturabhängigkeit.

---

#### Nachschrift bei der Korrektur.

Im Anschluß an das Kapitel »Die chemische Natur der Reaktionsteilnehmer als veränderlicher Parameter« ist nachzutragen, daß vor einiger Zeit Julius Hirniak<sup>1</sup> den Satz von der Antibasie zwischen Geschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit ausgesprochen und an der Reaktion der Bildung quartärer Ammoniumsalze aus tertiären Aminen und Jodäthyl in methylalkoholischer Lösung dargetan hat. Geschwindigkeitsmessungen an zehn Aminen ergaben im großen und ganzen zunehmende Temperaturquotienten bei abnehmender Geschwindigkeit. Die beobachteten geringfügigen Abweichungen von der »Antibasierregel« führt Hirniak auf sterische Umstände zurück. Nach meinen Darlegungen würden sie besagen, daß die zehn Reaktionen nicht streng, sondern nur beiläufig miteinander vergleichbar sind. Ferner hat Hirniak der Vermutung, daß bei entsprechend tiefer Temperatur die Antibasierregel bei den angezogenen zehn Reaktionen streng gilt, mit großer Bestimmtheit Raum gegeben. Im Sinne meiner Darlegung würde dies dahin zu deuten sein, daß bei tiefer Temperatur die Geschwindigkeiten der ins Auge gefaßten Reaktionen weiter auseinander zu liegen kommen und damit die Vergleichbarkeit als notwendige Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Parameterregel zurücktritt.

Zum Kapitel »Lichtreaktionen« sei die nach Niederschrift vorliegender Arbeit erschienene Untersuchung von M. Padoa

---

<sup>1</sup> J. Hirniak, Beiträge zur chemischen Kinetik, I. Lemberg 1911.

und Teresa Minganti<sup>1</sup> nachgetragen. Die Genannten haben an der Eder'schen Reaktion gezeigt, daß mit zunehmender Wellenlänge des einstrahlenden Lichtes der Temperaturquotient der Reaktion ansteigt, und zwar von 1·05 für ultraviolettes Licht auf 1·75 für grünes Licht. Ob mit dem Ansteigen des Quotienten ein Abfallen der Geschwindigkeit parallel läuft, ist aus dem mir zur Verfügung stehenden Referat im Chem. Zentralblatt leider nicht zu entnehmen.

---

<sup>1</sup> Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5], 24, II (1915), 97.