

Zur Frage der Baurischen Kinetik¹.

Von

A. Skrabal, w. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., Graz².

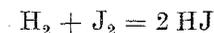
Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Während eines langen Gelehrtenlebens hat sich *Emil Baur* bemüht, auf experimentellem Wege die Möglichkeit der „Einseitigkeit“ oder „Dissymmetrie“ des chemischen Gleichgewichtes aufzuzeigen, und noch knapp vor seinem Tode hat er die Ergebnisse seiner diesbezüglichen, zum Großteil in den *Helvetica Chimica Acta* veröffentlichten Arbeiten zusammenfassend dargestellt³.

Als der Taufpate⁴ der „Baurischen Kinetik“ und in Ansehung und Würdigung der bewährten klassischen Theorie des chemischen Geschehens, dessen bilaterale Natur mit Hilfe radioaktiver Isotoper sich sogar *im Gleichgewichte* feststellen ließ⁵, will ich im folgenden versuchen, zu zeigen, inwieweit sich die Baurischen Phänomene auch auf der Grundlage der strengen Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes von *C. M. Guldberg* und *P. Waage* erklären lassen.

An dem *Schulfall* der Jodwasserstoffbildung aus den Elementen nach der Reaktionsgleichung:



¹ Vorliegende Schrift ist dem Andenken an den am 14. März 1944 verstorbenen Deutsch-Schweizer Gelehrten *Emil Baur*, mit dem ich während vieler Jahre freundschaftlich verbunden war, gewidmet und war als Vortrag bei der Tagung der Schweizer Chemischen Gesellschaft vom 5. März 1950 gedacht. Infolge äußerer Umstände ist der Vortrag nicht zustande gekommen. A. S.

² Anschrift: Graz, Humboldtstraße 29.

³ *E. Baur*, „Die Naturanschauung der Baurischen Kinetik“ in Vierteljahrsber. der naturforsch. Ges. in Zürich Jg. 89, Beih. Nr. 1 (1944).

⁴ *A. Skrabal*, Mh. Chem. 55, 225 (1930); Z. Elektrochem. 43, 309 (1937).

⁵ Vgl. u. a. *J. N. Wilson* und *R. G. Dickinson*, J. Amer. chem. Soc. 59, 1358 (1937).

demonstriert, lautet dieses Gesetz:

$$x' = \lambda [(a - x)(b - x) - K(c + 2x)^2],$$

wo die rundgeklammerten Ausdrücke die laufenden Konzentrationen der drei Reaktanten bedeuten und x die Umsatzvariable und ihre Zeitableitung x' die Reaktionsgeschwindigkeit (RG). Der Ausdruck für letztere wurde dabei nach einem Vorschlage von *J. H. van 't Hoff*⁶ in den eckgeklammerten zeitfreien, *thermodynamischen* Anteil mit der Gleichgewichtskonstante K und in das *kinetische* Glied λ zerlegt. Ersterer Anteil kann sowohl positiv wie negativ sein und bestimmt somit die Reaktionsrichtung, weshalb er als „*Richtungsdifferenz*“ (RD) bezeichnet werden mag, das Glied λ ist *stets positiv*, bestimmt daher *nicht* die Reaktionsrichtung, wohl aber sehr wesentlich die Geschwindigkeit, so daß es „*Geschwindigkeitsfaktor*“ (GF) benannt werden soll⁷. Der *allgemeine* Ausdruck für die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist somit stets von der Form:

$$x' = \lambda \Delta,$$

wo Δ die RD ist. Im *Gleichgewicht* ist Δ und damit auch die RG Null.

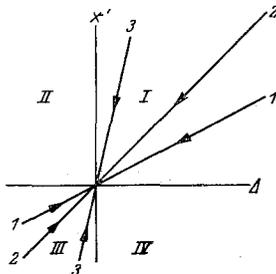


Abb. 1.

E. Baur trägt nun die Geschwindigkeit x' gegen Δ auf und erhält auf diese Weise die durch den Ursprung des Koordinatensystems gehende „*Reaktionskurve*“. Für den Fall eines *konstanten* λ ist diese Kurve eine *Gerade*, und das λ entspricht der Steigung derselben (Abb. 1). Die Pfeile zeigen die Richtung an, in welcher der Verlauf der Reaktion im *Experimente* beobachtet wird. Die Kurve der *Hinreaktion* fällt in den Quadranten *I*, die der *Rückreaktion* in den Quadranten *III*.

Im Sinne der „*Guldbergschen Kinetik*“ müssen die Reaktionskurven *knicklos* verlaufen und knicklos durch den Nullpunkt gehen. Dagegen können nach der „*Baurschen Kinetik*“ die Kurven *Knicke*, namentlich im Nullpunkte, aufweisen oder auch „*reaktionslose Zonen*“ zeigen. In Abb. 2 ist eine *Baursche* Kurve für den Extremfall eingezeichnet, daß das Gleichgewicht nur von der *einen* Seite her erreichbar ist.

Das K und das λ unserer Geschwindigkeitsgleichung sind bei vorgegebener Temperatur nur für ein *konstantes Medium* wirklich konstant, eine Bedingung, die allein bei Reaktionen in verdünnten Lösungen einigermaßen genau erfüllt ist, weil alsdann der Medieeinfluß des Lösungs-

⁶ *J. H. van 't Hoff*, Vorlesungen I, S. 183. Braunschweig. 1898.

⁷ *A. Skrabal*, Ber. dtsh. chem. Ges. **77** (A), 1 (1944).

mittels überwiegt. Sie ist aber, worauf bereits *van 't Hoff*⁸ hingewiesen hat, bei Gasreaktionen ebenso wenig erfüllt wie bei Reaktionen in der Schmelze. Zur Ausschaltung des Mediumeinflusses und *im allgemeinen* sind daher die Anfangsmengen der Reaktanten derart zu wählen, daß *Hinreaktion* und *Rückreaktion* im Gleichgewichte *identische Gebilde* ergeben.

Die Vielzahl der Reaktionen verläuft aber zweifellos über instabile Zwischenstufen. Auch die Geschwindigkeitsgleichung derartiger „*Bruttoreaktionen*“ läßt sich auf die allgemeine Form $x' = \lambda A$ bringen, doch führt alsdann der GF sehr häufig Konzentrationen der *Reaktanten*. Der betreffende Vorgang ist *autokatalytisch*, und zwar kann positive und negative Autokatalyse vorgelegen sein. Das λ ist von der Konstanz weit entfernt, vielmehr mit der Zeit *außerordentlich variabel*.

Hierher gehört die von *M. Bodenstein* und seiner Schule untersuchte, allbekannte, vieldiskutierte, der Jodwasserstoffbildung entsprechende *Synthese des Bromwasserstoffes*. Ihr „*Zeitgesetz*“ aber lautet ganz anders, nämlich:

$$x' = \frac{\sqrt{(b-x)}}{\pi_1(c+2x) + \pi_2(b-x)} [(a-x)(b-x) - K(c+2x)^2],$$

wo π_1 und π_2 Konstante sind. Der GF ist nach:

$$\lambda = \frac{\sqrt{(b-x)}}{\pi_1(c+2x) + \pi_2(b-x)}$$

mit dem Reaktionsfortschritt variabel, doch, wie vorhin, immer *positiv*. Im *reinen* Bromwasserstoff sollte zwar $\lambda = 0$ sein, doch fordert eine einfache Überlegung⁹, daß grundsätzlich alle Stoffe in jeder Phase in *endlicher* Menge vorhanden sind, und daher muß auch die Dissoziation des reinen Bromwasserstoffes autokatalytisch verlaufen und mit sehr kleiner, aber endlicher Geschwindigkeit einsetzen. Leider ist nur die Bildungsgeschwindigkeit von HBr experimentell erforscht, aber nicht seine Dissoziation, so daß die Gleichgewichtskinetik noch aussteht.

Dagegen ist die Dissoziation der Salpetrigsäure in wäßriger Lösung nach



von *E. Abel* und *H. Schmid*¹⁰ genau untersucht und von beiden Seiten

⁸ *J. H. van 't Hoff* und *E. Cohen*, Studien zur chemischen Dynamik, S. 28. Amsterdam und Leipzig. 1896.

⁹ Siehe etwa *H. Ulrich*, Physikalische Chemie, 3. Aufl., S. 94. Dresden und Leipzig. 1941.

¹⁰ Literatur bei *A. Skrabal*, Homogenkinetik, S. 85, 113 und 132. Dresden und Leipzig. 1941. Auf S. 135 befindet sich in der Gl. (20) ein Druckfehler. Im Eckklammerausdruck der letzteren ist für die Koeffizienten κ_1 und κ_2 irrtümlich x_1 und x_2 gesetzt worden.

gemessen worden. Bezeichnen wir die laufenden Konzentrationen der Reaktanten wie folgt:

$$[\text{HNO}_2] = A = a - 3x, \quad [\text{NO}] = P = p + 2x,$$

$$[\text{H}^+] = C = c + x, \quad [\text{NO}_3^-] = D = d + x,$$

so lautet das Zeitgesetz in den gewählten Einheiten:

$$x' = \frac{15,3A}{P^2} [A^3 - 0,0345 P^2 C D]$$

und also der GF:

$$\lambda = \frac{15,3A}{P^2}.$$

Mit $a = 0$ und $p = 0$ nähert sich somit das λ den Grenzen 0 bzw. ∞ , und die Geschwindigkeit x' wird über viele Zehnerpotenzen variabel. In der folgenden Tabelle ist der Verlauf der Reaktion für ein Zahlenbeispiel *ausgerechnet*.

Tabelle.

A	P	C	D	λ	Δ	$x' = \lambda \Delta$
1,000	0,001	0,500	0	$1,53 \cdot 10^7$	+ 1,000	+ $1,53 \cdot 10^7$
0,970	0,021	0,510	0,010	$3,36 \cdot 10^4$	+ 0,9128	+ $3,07 \cdot 10^4$
0,685	0,211	0,605	0,105	$2,35 \cdot 10^2$	+ 0,3214	+ $7,56 \cdot 10$
0,400	0,401	0,700	0,200	$3,81 \cdot 10$	+ 0,0632	+ 2,408
0,340	0,441	0,720	0,220	$2,67 \cdot 10$	+ 0,0382	+ 1,024
0,235	0,511	0,755	0,255	$1,38 \cdot 10$	+ 0,0113	+ 0,155
0,142	0,573	0,786	0,286	6,616	+ 0,0003	+ 0,0021
0,136	0,577	0,788	0,288	6,249	— 0,0001	— 0,0006
0,130	0,581	0,790	0,290	5,891	— 0,0005	— 0,0028
0,088	0,609	0,804	0,304	3,631	— 0,0024	— 0,0089
0,070	0,621	0,810	0,310	2,777	— 0,0030	— 0,0083
0,010	0,661	0,830	0,330	0,350	— 0,0041	— 0,0014

Nur zu einem Teil ist der Reaktionsverlauf meßbar, doch läßt sich die RG in den unmeßbaren Teilen aus dem sichergestellten Zeitgesetz sehr wohl berechnen. In den Diagrammen nach *E. Baur* finden nur die meßbaren Geschwindigkeiten ihren richtigen Platz. Machen wir die Annahme, daß die RG der Größenordnung 10^0 meßbar sei, so erhalten wir aus den Tabellenwerten von Δ und x' eine Reaktionskurve, die in Ansehung der erreichbaren Meßgenauigkeit sich mit der Abb. 2 so gut wie deckt. Wir nehmen im Nullpunkte einen Knick wahr und würden an der Hand des Kurvenverlaufes feststellen, daß das Gleichgewicht nur von der Dissoziationsseite der HNO_2 her erreichbar ist, daß also ein „einseitiges“ Gleichgewicht vorliegt. Andererseits erhalten wir unter der Annahme, daß die RG der Größenordnung 10^7 meßbar wäre, ein *Baur*-sches Diagramm der Abb. 3. Die Reaktionskurve fällt anfangs steil

ab, erreicht nach einem schwachen Bogen in $\Delta = 0,9$ die Abszisse und biegt von da unter einem scharfen Knick nach links ab. Je nachdem, ob das Gleichgewicht bekannt ist oder nicht, könnten wir auf zweierlei Weise die Reaktionskurve interpretieren. Kennen wir das Gleichgewicht *nicht*, so würden wir annehmen, daß es im Punkte 0,9 erzielt und daß es nur von der Dissoziationsseite her erreichbar ist. *Kennen* wir hingegen die Gleichgewichtslage, so müßten wir annehmen, daß links von unserem Punkte 0,9 eine „reaktionslose Zone“ vorgelegen, und daß das Gleichgewicht von *keiner* Seite her erreichbar ist. Die von *Baur* ange-

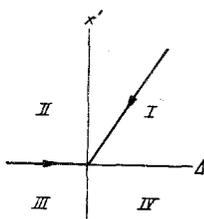


Abb. 2.

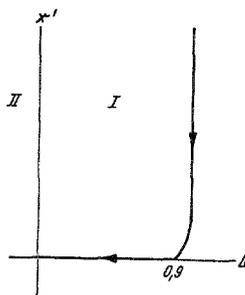


Abb. 3.

wandte „*graphische Methode*“ kann also bei *autokatalytischen* Reaktionen zu Fehlschlüssen führen, worauf bereits *Abel* und *Schmid* kurz hingewiesen haben¹¹.

Die „*Methode der Aufdeckung des Zeitgesetzes*“ führt hingegen zu ganz anderen Ergebnissen. Nach ihr ist allein für $\Delta = 0$ auch $x' = 0$. Die Reaktionskurven sind stetig und knickfrei. Um dies auch im *Schaubilde* zu zeigen, genügt es, den Maßstab derjenigen Größe, die der Größenordnung nach veränderlich ist, hier also die Geschwindigkeit x' , zu ändern, etwa die zehnte Wurzel aus $|x'|$ gegen Δ aufzutragen.

Im *Baurischen* Diagramm finden nur die *meßbaren* Reaktionen ihren Platz, die unmeßbar *raschen* fallen — etwa in der Abb. 1 — alle in die Ordinatenachse, die unmeßbar *langsamen* alle in die Abszissenachse, dabei können die einen wie die anderen unmeßbaren Reaktionen um *viele* Zehnerpotenzen auseinanderliegen, ohne daß dies im *Schaubilde* zum Ausdruck kommt. Die *Baurische* Methode der Beschreibung des Reaktionsverlaufes ist „*menschlich, allzu menschlich*“, sie enthält anthropomorphe Elemente, und von letzteren muß man sich nach *M. Planck*¹² befreien, wenn man in der Wissenschaft weiterkommen will.

¹¹ *E. Abel* und *H. Schmid*, Z. physik. Chem. **136**, 430 (1928).

¹² *M. Planck*, Die Einheit des physikalischen Weltbildes, S. 8. Leipzig. 1909.

Ähnlich den autokatalytischen Vorgängen verhalten sich die Reaktionen, die von einem reaktionsfremden Stoff katalysiert werden, im Falle der „Spurenkatalyse“. *E. Baur* war bei seinen Experimenten zwar auf letztere bedacht, doch in einem, dem heutigen Stand des Wissens nach unzulänglichen Ausmaße. Zu den sonderbarsten Reaktionsabläufen führen jene Bruttoreaktionen, bei denen ein Instabiles, das *nur als Zwischengebilde* auftritt, also präparativ *nicht faßbar* ist, zugleich Katalysator ist. Derartige Spurenkatalysatoren erinnern an den „unbekannten Täter“ in der Kriminalistik, man kennt ihn selbst nicht, sondern nur seine Missetat.

Die Zeitgesetze solcher Bruttoreaktionen lassen sich aus dem „Reaktionsschema“ berechnen¹³, ihre Geschwindigkeit ist größenordnungs-

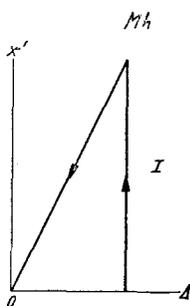


Abb. 4.

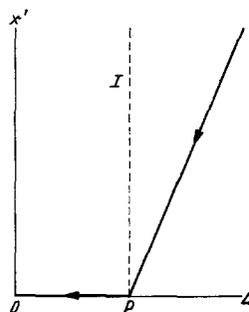


Abb. 5.

mäßig veränderlich, ihr Ablauf gleich dem der Kinetik der Salpetrigsäure stetig und knickfrei.

Eine dieser Reaktionen zeigt einen normalen, positiv autokatalytischen Verlauf. Trägt man diesen aber in ein *Baur'sches* Diagramm ein, so erhält man die Abb. 4. Die Geschwindigkeit ist zu Anfang „Null“, erreicht bei *konstantem* Δ ein Maximum und fällt nach einem scharfen *Knick* längs einer Geraden zum Nullpunkt ab. Ein derartiger Reaktionsverlauf folgt nicht nur aus der Theorie, sondern läßt sich auch im Experimente beobachten. Bringt man bei Raumtemperatur etwa Alkohol und reine (farblose) Salpetersäure zusammen, so kann dieses Substrat tagelang *unverändert* bleiben, bis dann förmlich plötzlich (im Knickpunkt) eine stürmische Reaktion einsetzt, die rasch abflaut. Der Reaktionsverlauf erweckt den Eindruck einer ohne sichtlichen Grund unerwartet einsetzenden Explosion. Die zuweilen stattfindenden katastrophalen Selbstentzündungen großer Lager von Sprengöl, Ammonitrat und anderer Sprengstoffe gehören hierher.

In einem anderen Falle setzt die Reaktion mit relativ *großer* Geschwindigkeit ein, fällt hernach rapid und läuft relativ *langsam* zu Ende.

¹³ *A. Skrabal*, *Mh. Chem.* 74, 293 (1934).

Ist der *erste* rasche Reaktionsteil meßbar, so ergibt sich ein *Baur*sches Diagramm der Abb. 5 mit einem Knick im Punkte *P* auf der Abszisse. Sämtliche Kurvenbilder sind verkleinerte Wiedergaben maßstabgetreuer Zeichnungen. Wieder vermag der Beobachter die Reaktionskurve auf zweifache Weise zu deuten. Kennt er die Gleichgewichtslage *nicht*, so wird er annehmen dürfen, daß das Gleichgewicht im Punkte *P* erreicht ist. Er wird also die Ordinatenachse in den Punkt *P* verlegen und — da die Geschwindigkeit auf der Abszisse „Null“ ist — annehmen, daß das Gleichgewicht ein *einseitiges* ist. Kennt er aber die Gleichgewichtslage, so wird er den horizontalen Ast als „*reaktionslose Zone*“ ansprechen, die ihn von der Erreichbarkeit des Gleichgewichtes trennt.

Der „*Experimentalchemiker*“ und der *Skeptiker* könnten mit entgegenhalten: „Ja, berechnen läßt sich Vieles, das Papier ist geduldig, aber in der Praxis kommt etwas Ähnliches wie Abb. 5 *nicht* vor, an der harten Erfahrung des Experimentes scheitert Dein Theoretisieren.“

Darauf würde ich erwidern: Man kennt eine einfache, ja die denkbar einfachste chemische Reaktion $A \rightleftharpoons B$, deren Gleichgewicht *a priori* gegeben ist, deren Gleichgewichtskonstante unabhängig von Temperatur und Medium stets den Wert $K = 1$ hat. Es ist das die Umwandlung optischer Antipoden ineinander. *R. Kuhn* und *Th. Wagner-Jauregg*¹⁴ haben nun gefunden, daß die *Razemisierung* des Brombernsteinsäureesters „spurenkatalysiert“ wird und sagen von ihr: „Es kam vor, daß eine derartige *Razemisierung* ohne erkennbare Ursache plötzlich zum Stillstand kam, viel seltener, daß sie beschleunigt wurde.“ Also dieselben Erscheinungen wie in den Abb. 5 und 4. Sie sind wie in den Abb. 2 und 3 *nur vorgeläuscht*, vorgetäuscht im *Diagramm A-x'*.

Wir kommen somit zu dem Ergebnis, daß die Phänomene der *Baur*schen Kinetik im Rahmen der *Guldberg*schen Kinetik gedeutet werden können. Um der Sache auf den Grund zu kommen, ist es unbedingt erforderlich, das „*Zeitgesetz*“ der Reaktionen mit abnormem Verhalten aufzudecken und zu diskutieren. Die Arbeiten von *Baur* und seiner Schule kommen einer beachtenswerten Vorarbeit und einem wertvollen Verzeichnis jener Reaktionen gleich, deren *Zeitgesetze* der Erforschung harren. Sie soll erweisen, ob die betreffenden Reaktionen der *Guldberg*schen Kinetik genügen oder ob es erforderlich ist, letztere durch die allgemeinere *Baur*sche Kinetik zu erweitern. Der Nachweis der Notwendigkeit einer solchen Erweiterung ist bisher noch nicht erbracht worden.

Es sind jetzt gerade 100 Jahre her, daß *Ludwig Wilhelm*y als erster die „*Methode der Zeitgesetze*“ geschaffen hat und so zum Begründer der chemischen Kinetik geworden ist¹⁵.

¹⁴ *R. Kuhn* und *Th. Wagner-Jauregg*, *Naturwiss.* 17, 103 (1929). — *Th. Wagner-Jauregg*, *Mh. Chem.* 53/54, 791 (1929).

¹⁵ *A. Skrabal*, *Österr. Chemiker-Ztg.* 51, 61 (1950).