

Über die kinetischen Gesetze der homogenen Katalyse.

Von

Eugen Spitalsky.

(Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie der Universität Moskau.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 4. 26.)

Bisheriger Stand der Zwischenprodukttheorie der homogenen Katalyse.

Die Theorie der Zwischenproduktbildung kann heute als die wahrscheinlichste und weitgiebigste Theorie wenigstens für die homogene Katalyse betrachtet werden¹⁾. Dank den Arbeiten von Bredig²⁾, Brode³⁾, Abel⁴⁾ und anderen sind viele katalytische Reaktionen in ihrem Mechanismus durch die Annahme der Zwischenproduktbildung im allgemeinen genügend erklärt worden. Andererseits ist durch die Arbeiten von Bredig²⁾, Armstrong⁵⁾ u. a. die Lücke zwischen anorganischer Katalyse und sogenannten Fermentreaktionen ziemlich ausgefüllt und eine allgemeine Analogie zwischen beiden nachgewiesen worden.

Nichtdestoweniger bleiben noch viele Tatsachen, welche durch die Zwischenprodukttheorie in ihrer bisherigen Entwicklung nicht erklärt werden können.

Es soll hier in vorliegender Arbeit ein Versuch gemacht werden, die theoretische Entwicklung zu geben, welche sich auf der von E. Fischer⁶⁾ ausgesprochenen und dann von V. Henri⁷⁾ und neulich

¹⁾ Vgl. dagegen Boeseken, *Rec. Trav. Chem. d. Pays-Bas* **39**, 623 bis 39 (1920).

²⁾ *Elemente der chemischen Dynamik, Ergebnisse der Physiologie* 1902, **1**, 134 bis 312; *Altes und neues über Katalyse, Biochem. Zeitschr.* **6**, 283 bis 326 (1907) und zahlreiche Arbeiten.

³⁾ *Zeitschr. f. physik. Chemie* **37**, 257 bis 307 (1901).

⁴⁾ *Zeitschr. f. Elektrochemie* **13**, 555 bis 558 (1907); **14**, 598 bis 607 (1908); *Monatsh. f. Chemie* **28**, 1239 bis 1312 (1908); **34**, 425 bis 515, 821 bis 881 ('913); *Zeitschr. f. physik. Chemie* **96**, 1 bis 179 (1920).

⁵⁾ *Journ. Soc. Chem. Ind.* **41**, 110 bis 113 (1922).

⁶⁾ *Zeitschr. f. physik. Chemie* **26**, 64 (1898).

⁷⁾ *Lois générales de l'action des Diastases, Paris* 1903.

von Michaelis¹⁾ speziell für die fermentative Verwandlung der Saccharose verwendeten Vermutung stützend, meines Erachtens zu der Erklärung der Abweichungen von der klassischen Kinetik²⁾ der homogenen Katalyse und ihrer durch die Zwischenprodukttheorie nicht erklärbaren Komplikationen, ebenso zu der Klärung der Grundfragen der homogenen Katalyse beitragen kann.

Andererseits soll im zweiten Teile der Arbeit das von mir in Gemeinschaft mit Herrn N. Koboseff gewonnene experimentelle Material wiedergegeben werden, welches die einzelnen Schlussfolgerungen der hier dargestellten Theorie bestätigt.

Der chemischen Kinetik liegt bekanntlich die Annahme zugrunde, dass die kinetische Gleichung d. h. die Geschwindigkeitskurve einer chemischen Reaktion eine solche einer ganzen Ordnung sein muss, entsprechend derjenigen Anzahl der Moleküle der zu verbrauchenden Stoffe, mit welcher diese Stoffe an der chemischen Reaktion bzw. an der relativ am langsamsten verlaufenden Reaktionsstufe teilnehmen.

Der experimentell beobachtete kinetische Verlauf der Reaktion nach einer von diesen klassischen Gleichungen wird als ein bindender Beweis dafür angenommen, dass die Reaktion bzw. die langsam verlaufende Reaktionsstufe tatsächlich zwischen entsprechender Anzahl der Substratmoleküle stattfindet, und es sind für die Ermittlung der Reaktionsordnung verschiedene rechnerische bzw. experimentellrechnerische Methoden ausgearbeitet worden³⁾.

Allerdings sind zahlreiche Fälle experimentell festgestellt und theoretisch durchgearbeitet, wie z. B. die positive und negative Autokatalyse, dann die Nebenreaktionen und besonders die Folgereaktionen, sowie die induktiven Reaktionen, bei welchen der kinetische Verlauf der Reaktion prinzipielle Abweichungen von den genannten klassischen Gleichungen ganzer Ordnung aufweist. Liegt also eine bestimmte von der Gleichung ganzer Ordnung reproduzierbar abweichende Geschwindigkeitskurve vor, so muss man auf das Vorhandensein der obengenannten Komplikationen schliessen. Dagegen dort, wo kein sonstiger Grund für die Annahme solcher Spezialreaktionen (wie Autokatalyse usw.) zu finden ist, bleibt nach dem heutigen Stand der chemischen Kinetik

1) Biochem. Zeitschr. **49**, 333 bis 369 (1913).

2) Vgl. Spitalsky, Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 184 (1907); **56**, 72 (1907); **69**, 179 (1910).

3) Vgl. Mellor, Chemical Statics and dynamics 1904; Lewis, A System of phys. Chemistry 1921. Vgl. auch Todd, Phil. Mag. (6) **85**, 281 bis 286 (1917).

nichts anderes, als auf die physikalische Deutung eines solchen „unregelmässigen“ Reaktionsverlaufes zu verzichten.

Bevor man allerdings auf einen prinzipiellen Widerspruch mit den grundlegenden kinetischen Gleichungen wird schliessen dürfen, muss man immer zuerst experimentell nachweisen, dass man sonst eine einheitliche Reaktion bzw. eine echte Katalyse vor sich hat, was sich ja immer experimentell nachweisen lässt und zwar besonders durch die kinetische Verfolgung der wiederholten Wirkung des Katalysators.

Erst nach solchem Nachweis wird man die Ursachen des komplizierten kinetischen Verlaufes in dem Mechanismus der echten katalytischen Reaktion selbst suchen müssen.

Eine andere Frage, wo die Zwischenprodukttheorie in ihrer bisherigen Entwicklung keine bestimmte und eindeutige Antwort gibt, ist die Frage nach der kinetischen Spezifität der Katalysatoren. Es handelt sich nämlich um die zuerst von Brode festgestellte Tatsache, dass eine und dieselbe katalysierte Reaktion bei der Wirkung verschiedener Katalysatoren kinetisch nach verschiedener „Ordnung“ verläuft.

Noch weniger gibt auch die Zwischenprodukttheorie die Möglichkeit, den Zusammenhang zwischen der Natur des Katalysators und dem Charakter der kinetischen Kurve zu erklären und quantitativ auszudrücken. Zwar hat schon Brode¹⁾ „die Notwendigkeit der Änderung der Reaktionsordnung durch den Katalysator, falls Zwischenreaktionen vorliegen“, überhaupt erkannt, solche Katalysatoren aber im Gegensatz zu der „reinen Katalyse“ mit Wagner²⁾ als Pseudokatalysatoren bezeichnet und es scheint die Tendenz einer solchen — meist in jedem einzelnen Falle speziell begründeten — Unterscheidung zwischen der über Zwischenprodukte verlaufenden und der „reinen“ bzw. „physikalischen“ Katalyse bis in die jüngste Zeit die Verhältnisse eher zu verwischen, als zu klären zu vermögen.

Wir werden aber sehen, dass die Änderung der Reaktionsordnung einer und derselben Reaktion beim Übergang von einem zum anderen Katalysator eben eine regelmässige aus der Theorie einheitlich folgende und quantitativ fassbare Erscheinung ist.

Brodes Verdienst³⁾ war es auch, zum ersten Male auf die komplizierteren Verhältnisse bei gleichzeitiger Wirkung mehrerer Katalysatoren auf eine und dieselbe Reaktion hingewiesen zu haben. Er hat

1) Loc. cit. (S. 258), 290.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 28, 78 (1899).

3) Brode, loc. cit. (S. 258), 286.

nämlich beobachtet, dass die beschleunigende Wirkung von zwei gleichzeitig wirkenden Katalysatoren nicht gleich der Summe ihrer Einzelwirkungen, sondern anscheinend unregelmässig bald kleiner bald grösser als diese Summe ist. Seit Brodes Untersuchungen ist man ziemlich oft auf diese Erscheinung wieder zurückgekommen¹⁾ und fast immer mit analogem Befunde, dass die Katalysatoren in ihrer katalytischen Wirkung kein einfaches additives Verhalten zeigen, sondern einander nach unbekanntes Gesetzmässigkeiten beeinflussen.

Eine Erscheinung, die ein ganz besonderes Interesse verdient, die man aber in der allgemeinen hauptsächlich anorganischen Katalyse nicht genügend berücksichtigte, stellt die Mitwirkung der H' - bzw. OH' -Ionen bei den durch andere Stoffe katalysierten hauptsächlich oxydativen bzw. reduktiven Reaktionen. Viel ausgiebiger hat man die Mitwirkung solcher Stoffe bei Fermentreaktionen hauptsächlich seit Arbeiten von Sörensen²⁾ studiert, wobei sich sehr bemerkenswerte Gesetzmässigkeiten herausstellten, wie z. B. die Existenz eines Optimums der H' -Ionenwirkung.

Wie stark dieser Einfluss der H' - bzw. OH' -Ionen nicht nur auf die Geschwindigkeit, sondern auch auf die Reaktionsordnung bei der anorganischen Katalyse sein kann, kann man an der von Spitalsky³⁾ untersuchten Chromsäurekatalyse ersehen, wo die Änderung der H' -Ionenkonzentration in ziemlich engen Grenzen die Reaktionsordnung dieser echten Katalyse von einer nach der Gleichung erster Ordnung in eine ungemein komplizierte Kurve mit einem Geschwindigkeitsminimum und dann einem Maximum ganz am Ende der Reaktion verwandelt.

Es ist klar, dass der Grund eines solchen, die ganze chemische Kinetik der Reaktion treffenden Einflusses in den subtilsten Tiefen des Reaktionsmechanismus liegen muss.

Dies alles sind Erscheinungen, welche meines Erachtens eine Spezialisierung und weitere Entwicklung der Zwischenprodukttheorie der Katalyse notwendig machen.

¹⁾ Vgl. z. B. Bohnson und Robertson, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2512 bis 2522 (1923).

²⁾ Biochem. Zeitschr. **21**, 131 bis 200 (1909); Michaelis und Davidson, Biochem. Zeitschr. **35**, 386 bis 412 (1911); Michaelis, Biochem. Zeitschr. **60**, 91 bis 96 (1914); Michaelis und Rotsten, Biochem. Zeitschr. **110**, 217 bis 233 (1920); Sherman, Thomas und Baldwin, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 231 bis 235 (1918); Euler und Heinze, Arc. f. Kemie **7**, Nr. 21 (1920); Euler und Myrback, Zeitschr. f. physiol. Chemie **129**, 100 bis 105 (1923).

³⁾ Loc. cit. (S. 258).

Im Jahre 1903 hat V. Henri¹⁾ für den speziellen Fall der Zuckerverinversion durch das Ferment Invertin, wo, wie bei meisten Fermentreaktionen, bedeutende Abweichungen von dem einfachen kinetischen Gesetze vorlagen, eine spezielle kinetische Gleichung aufgestellt, die seine Resultate viel besser wiederzugeben imstande war, als die anderen dahingezielten Gleichungen.

Im Jahre 1913 haben dann Michaelis und Menten²⁾ die Gleichung von Henri an derselben Reaktion wieder geprüft, indem sie nur das Anfangsstadium der Reaktion, wo noch keine Komplikationen durch den Einfluss der Reaktionsprodukte Platz haben, untersuchten und ausserdem unter Innehaltung einer konstanten H^+ -Ionenkonzentration auch deren Einfluss ausschliessen.

Die Theorie von Henri geht von der Annahme aus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Zerfallgeschwindigkeit eines von Substrat und Ferment gebildeten Zwischenproduktes, welche proportional der jeweiligen Konzentration dieses Zwischenproduktes ist, bestimmt wird. Die Bildung dieses Zwischenproduktes stellt einen momentan verlaufenden umkehrbaren Prozess dar, so dass seine Konzentration durch die jeweilige Konzentration des Substrates seinerseits gegeben ist.

Die Henrische Gleichung war bis jetzt weder auf andere Fermentreaktionen noch auf die allgemeine chemische Kinetik der Katalyse angewendet worden. Auch die allgemeine Bedeutung, welche dieser Betrachtungsweise — vorausgesetzt ihre Verallgemeinerung und weitgehende Entwicklung — zukommen kann, sowie die allgemeinen Schlüsse, welche sich aus einer solchen Behandlung der Katalyse eventuell ziehen lassen, sind bis jetzt nicht erkannt worden.

In meinen Untersuchungen über die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch Chromsäure und ihre Salze fasste ich im Jahre 1907 die beobachteten komplizierten kinetischen Verhältnisse und die dabei auftretenden genau reproduzierbaren Gesetzmässigkeiten folgendermassen zusammen³⁾:

„Die Eigentümlichkeiten der Katalyse Wasserstoffsperoxyd-Chromsäure werden vor der Hand am plausibelsten, wenn man die Reversibilität der eventuellen momentanen Änderungen im Zustande des Katalysators unter dem Einflusse verschiedener Mengen des vorhandenen Wasserstoffsperoxyds mit Hilfe von Zwischenverbindungen annimmt.“

¹⁾ Loc. cit. (S. 257).

²⁾ Loc. cit. (S. 258).

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie 56, 107 (1907).

Dann an anderer Stelle¹⁾:

... „so dass bei gegebener Temperatur der Zustand des ganzen, aus Wasserstoffsperoxyd, zum Teil reduzierter Chromsäure und Wasser bestehenden, den Sauerstoff entwickelnden Systems durch die jeweils vorhandene Wasserstoffsperoxydkonzentration vom Anfang bis zum Ende vollständig definiert ist.“

Bezüglich der Wirkung der H^+ -Ionen:

„Offenbar besteht die Wirkung des H^+ -Ions bei den Fermentreaktionen ebenso wie bei der Katalyse des Wasserstoffsperoxyds in der Beeinflussung dynamischer Verhältnisse bei der Bildung bzw. Zerfall der Zwischenprodukte, und es ergibt sich daraus die nähere Untersuchung dieses Zusammenhanges auch für die Enzymchemie als der eventuell direkteste experimentelle Weg zur Erforschung des Reaktionsmechanismus²⁾.“

Zu diesen Betrachtungen bin ich damals unabhängig von der Henri'schen Gleichung und sechs Jahre vor der Arbeit von Michaelis und Menten auf Grund des von mir beobachteten Reaktionsverlaufes gekommen.

Meine weiteren Arbeiten³⁾ über die homogene Katalyse des Wasserstoffsperoxyds haben mich nur in der Überzeugung noch mehr befestigt, dass eine solche Betrachtungsweise der Katalyse eine viel allgemeinere Bedeutung hat und dass die Zwischenprodukttheorie der Katalyse überhaupt einer Erweiterung und Entwicklung in erster Linie eben in dieser Richtung bedarf.

Die den weiteren Betrachtungen zugrunde liegenden Voraussetzungen.

Es liegen folgende zu einem Teil (1 bis 5) schon früher ausgesprochene⁴⁾, zum anderen Teil (6 bis 10) von mir neugebildete Voraussetzungen zugrunde:

1. Der Katalysator stellt einen solchen Stoff dar, der den reagierenden Körper, das Substrat in einen reaktionsfähigen Zustand überführt, indem er mit dem Substrat eine labile Zwischenverbindung eingeht.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **56**, 89 (1907).

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **69**, 205 (1910).

³⁾ Spitalsky und Petin, Zeitschr. f. physik. Chemie (1924); bald wird die Arbeit mit Funk über die Katalyse durch Molybdänsäure erscheinen.

⁴⁾ Henri, loc. cit. (S. 257).

2. Die Bildung der Zwischenverbindung ist ein relativ momentan verlaufender umkehrbarer Prozess mit einer Gleichgewichtskonstante, welche den Affinitätsgrad des Katalysators zu dem Substrat darstellt.

3. Die labile Zwischenverbindung unterliegt weiteren unumkehrbaren Veränderungen, d. h. Zersetzung, und den Reaktionen mit dritten Stoffen unter Rückbildung des Katalysators, welche Umwandlungen relativ langsam verlaufen.

4. Die Geschwindigkeit der gesamten katalytischen Reaktion ist einfach proportional der Konzentration der Zwischenverbindung und nicht der Substratkonzentration.

5. Je nach der Grösse der Affinitätskonstante zwischen dem Katalysator und dem Substrat ist der Anteil der gesamten Konzentration des Katalysators, welcher sich in jedem Momente in gebundenem Zustande als Zwischenverbindung befindet, ein kleinerer oder grösserer, und der Rest der Katalysatorkonzentration bleibt immer in freiem Zustande.

6. An der Bildung der Zwischenverbindung können eventuell auch mehrere Stoffe gleichzeitig teilnehmen, so dass mehrere selbständige Katalysatoren durch die Bildung eines gemeinsamen Zwischenproduktes als ein gemischter Katalysator wirken können.

7. Auch manche den Katalysator begleitenden Stoffe, wie hauptsächlich H' - und OH' -Ionen, können an der umkehrbaren Bildung des Zwischenproduktes teilnehmen und dabei verbraucht oder gebildet werden, so dass die Konzentration der Zwischenverbindung ausser allem anderen auch von der jeweiligen Konzentration dieser Ionen abhängig sein wird.

8. Ausser der umkehrbaren Bildung des Zwischenproduktes können die den Katalysator begleitenden Stoffe den Labilitätsgrad der Zwischenverbindung und dadurch ihre Zersetzungsgeschwindigkeit beeinflussen, eventuell auch ohne sich an ihrer umkehrbaren Bildung zu beteiligen.

9. Ein und derselbe Katalysator kann mit dem reagierenden Stoff auch mehrere verschiedene Zwischenprodukte gleichzeitig bilden, welche jedes für sich mit dem Substrat und dem Katalysator und auch untereinander im Gleichgewicht stehen und deren einzelne Konzentrationen durch die entsprechenden Affinitätskonstanten bestimmt werden. An der gleichzeitigen Bildung mehrerer Zwischenprodukte können ebenfalls H' - bzw. OH' -Ionen teilnehmen.

10. Bei gleichzeitiger Wirkung mehrerer Katalysatoren ($P \cdot 6$), sowie bei der Bildung mehrerer Zwischenverbindungen von einem Katalysator ($P \cdot 9$) wird die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit gleich der

Summe von Zersetzungsgeschwindigkeiten der einzelnen Zwischenverbindungen sein.

Es ist natürlich nicht ausgeschlossen und sogar wahrscheinlich, dass die katalytischen Reaktionen in der Natur noch viel verwickelter verlaufen, als hier angenommen. Ich glaube aber, dass eben ein solches System, wie es in den angeführten Voraussetzungen angenommen ist, wahrscheinlich das in der Natur verbreitetste ist und ausserdem ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, zu zeigen, dass man auch schon auf Grund dieser vereinfachten Voraussetzungen einen tieferen Einblick in die höchst verwickelte Natur der katalytischen Reaktionen gewinnen kann.

Die folgenden Bezeichnungen werden im weiteren gebraucht werden:

S und C_S = der reagierende Stoff (Substrat) und seine Konzentration.

F und C_F = der Katalysator (das Ferment) und seine Konzentration.

M und C_M = die Zwischenverbindung (Zwischenprodukt) und ihre Konzentration.

$(C_F - C_M)$ = die Konzentration des freien Katalysators.

$K, K_1, K_2 \dots$ = Gleichgewichtskonstanten bei der Bildung der Zwischenprodukte.

$k, k_1, k_2 \dots$ = die Geschwindigkeitskonstanten für die Zersetzung der Zwischenprodukte (der Labilitätsgrad).

C_H , bzw. $C_{OH'}$ = die H' - und OH' -Ionenkonzentration.

Die Betrachtung einfachster katalytischer Reaktionen und der Begriff der Reaktionsordnung.

Der Einfachheit wegen wollen wir uns hier mit solchen katalytischen Reaktionen befassen, wo nur ein einziger reagierender Stoff der katalytischen Umwandlung unterliegt.

Wir wollen zuerst sehen, in welchem Zusammenhange der kinetische Verlauf einer katalytischen Reaktion mit der Anzahl der reagierenden Substratmoleküle steht und inwieweit die kinetische „Reaktionsordnung“ über den tatsächlichen Mechanismus der Reaktion schliessen lässt.

Wir betrachten dazu auf Grund der oben (S. 263) angeführten Voraussetzungen die typischen Fälle, wobei wir unter dem Begriffe „Reaktionsordnung“ die Anzahl der Substratmoleküle verstehen werden, mit welcher es in die Zwischenverbindung mit dem Katalysator umkehrbar eingeht.

1. Die katalytische Reaktion erster Ordnung.

Ein Molekül des reagierenden Stoffes tritt mit einem Molekül des Katalysators in die Zwischenverbindung ein:



$$\frac{C_M}{C_S(C_F - C_M)} = K, \quad (2)$$

$$C_M = \frac{K \cdot C_S \cdot C_F}{1 + KC_S}, \quad (3)$$

$$-\frac{dC}{dt} = k C_M = \frac{k \cdot K \cdot C_F C_S}{1 + KC_S} \quad (4)$$

Integriert

$$t = \frac{1}{k K C_F} \ln \frac{C_0}{C} + \frac{1}{k C_F} (C_0 - C). \quad (5)$$

Je nach der Grösse der Gleichgewichtskonstante K und der Konzentration des Substrates C_S kann es zwei extreme Fälle geben.

Sind die Grössen K und C_S so klein, dass das Glied KC_S gegenüber 1 zu vernachlässigen ist, dann wird:

$$-\frac{dC}{dt} = k K \cdot C_F \cdot C_S, \quad (6)$$

d. h. die Reaktion wird nach der gewöhnlichen kinetischen Kurve „erster Ordnung“ — logarithmischer Kurve verlaufen.

Ist dagegen das Glied KC_S gegenüber 1 sehr gross, dann wird

$$-\frac{dC}{dt} = k C_F, \quad (7)$$

d. h. die Reaktion wird mit konstanter Geschwindigkeit, wie es viele Fermentreaktionen auch tatsächlich tun, verlaufen und die nach der gewöhnlichen Gleichung erster Ordnung berechnete Geschwindigkeitskonstante wird einen starken Gang nach aufwärts geben.

Es kann also eine katalytische Reaktion, bei welcher tatsächlich ein Molekül des Substrates in die Reaktion eintritt, kinetisch sehr verschieden verlaufen und zwar nach den Kurven von einer nullten bis ersten Ordnung. Massgebend dabei ist hauptsächlich die Grösse K — die Gleichgewichtskonstante, d. h. der Affinitätsgrad zwischen Substrat und Katalysator.

¹⁾ Das ist die in anderer Form dargestellte Henrische Gleichung. Lois génér. 17, (1903).

2. Die Reaktion zweiter und n -ter Ordnung.

Tritt der reagierende Stoff S mit zwei Molekülen in die Zwischenverbindung ein



dann ist

$$\frac{C_M}{C_S^2(C_F - C_M)} = K \quad (9)$$

und

$$-\frac{dC}{dt} = kC_M = \frac{kKC_F C_S^2}{1 + KC_S^2}. \quad (10)$$

Hier wird, wenn KC_S^2 sehr klein, d. h. K klein ist,

$$-\frac{dc}{dt} = kKC_F C_S^2 \quad (11)$$

eine Reaktion zweiter Ordnung, und bei KC_S^2 sehr gross gegen 1:

$$-\frac{dC}{dt} = kC_F, \quad (12)$$

wieder eine Reaktion nullter Ordnung auftreten.

Ebenso bei der Reaktion dritter und n -ter Ordnung, für die die allgemeine Differentialgleichung lautet

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k \cdot K C_F C_S^n}{1 + K C_S^n} \quad (13)$$

und integriert

$$t = \frac{1}{kK C_F (n-1)} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right) + \frac{1}{kC_F} (C_0 - c). \quad (14)$$

Es folgt daraus, dass zwischen den kinetischen Kurven, nach welchen die katalytischen Reaktionen verlaufen, d. h. „zwischen der kinetischen Ordnung der Reaktion“ und der tatsächlichen Anzahl der Moleküle des reagierenden Stoffes, mit welcher er an der Reaktion teilnimmt, kein unmittelbarer Zusammenhang im allgemeinen besteht.

Wir müssen also zwei bis jetzt identifizierte Begriffe der Reaktionsordnung unterscheiden. Die echte chemische Reaktionsordnung, d. h. die Anzahl der Substratmoleküle, die mit dem Katalysator in die chemische Reaktion treten (prinzipiell eine ganze Zahl) und die kinetische Reaktionsordnung, d. h. die kinetische Gleichung der Geschwindigkeitskurve. So wird die Ermittlung der chemischen Reaktionsordnung nach den üblichen Methoden aus dem kinetischen Verlauf¹⁾ prinzipiell illusorisch.

¹⁾ Es wird übrigens gegen Ende der Reaktion, wo die Konzentration des reagierenden Stoffes so klein wird, dass schon dadurch das Glied $K C_S^n$ gegen 1 verschwindet, der kinetische Verlauf sich der chemischen Reaktionsordnung immer nähern. Andererseits wird gegen Ende der Reaktion die Gleichung $\frac{C_M}{C_S(C_F - C_M)} = K$ nicht mehr richtig sein

Eine katalytische Reaktion, deren echte chemische Ordnung gleich n ist, kann also kinetisch je nach der Grösse der Affinitätskonstanten nach beliebiger (auch bruchzahliger) kinetischer Ordnung von 0 bis n verlaufen.

Nur in Grenzfällen, wo die Affinitätskonstante der Zwischenproduktbildung K sehr klein ist, wird die kinetische Kurve für den tatsächlichen Mechanismus der Reaktion charakteristisch. So wird es nach dem Gesagten einleuchtend sein, dass der kinetische Verlauf echter katalytischer Reaktionen eben meistens ein komplizierterer sein muss und die Konstanz der nach einer ganzzahligen Ordnung berechneten Geschwindigkeitskonstanten nur selten zu erwarten ist.

Es ist sehr zu bedauern, dass man häufig bei dem Studium katalytischer Reaktionen diejenigen Reaktionsverhältnisse verwirft, wo man nach den üblichen ganzzahligen Geschwindigkeitsgleichungen keine Konstanten bekommen kann, oder dass man nur die Mittelwerte der tatsächlich nicht konstant bleibenden Konstanten berechnet und vergleicht, anstatt eben den Gang der Geschwindigkeitskonstanten als solchen genauer zu studieren und aus diesem Gang bzw. aus den unmittelbaren Werten der mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten den tatsächlichen kinetischen Verlauf genau festzustellen und daraus die richtigen Schlüsse über die Dynamik der Katalysatorwirkung zu ziehen.

Allerdings müssen die Geschwindigkeitsmessungen nun entsprechend genau sein, damit man die Werte der echten Geschwindigkeitskonstanten (der Zersetzung der Zwischenprodukte) und Gleichgewichtskonstanten (der Zwischenproduktbildung) berechnen kann¹⁾.

und muss durch die Gleichung $\frac{C_M}{(C_S - C_M)(C_F - C_M)} = K$ ersetzt werden. Das Resultat davon wird eine besondere Verlangsamung gegen Ende der Reaktion sein. Es können aber diese Betrachtungen wegen der mit kleinen C_S -Werten verbundenen experimentellen Ungenauigkeiten keine praktische Bedeutung haben.

¹⁾ Mathematisch bietet eine solche Berechnung keine besondere Schwierigkeit, zumal in den hier angeführten einfachsten Fällen.

Es enthält nämlich jede Integralgleichung nur die zwei unbekannt Grössen k und K und es wird genügen je zwei Punktpaare der Geschwindigkeitskurve miteinander zu vergleichen, um diese Grössen zu bestimmen.

Für eine Reaktion erster Ordnung, wenn man die Gleichung (5) für die Zeitintervalle $t_2 - t_1 = T_1$ und $t_4 - t_3 = T_2$ entsprechend den Konzentrationen des reagierenden Stoffes C_1, C_2, C_3 und C_4 nimmt, wird die katalytische Affinitätskonstante

$$K = \frac{T_2 \ln \frac{C_1}{C_2} - T_1 \ln \frac{C_3}{C_4}}{T_1(C_3 - C_4) - T_2(C_1 - C_2)} \quad (15)$$

und daraus lässt sich auch die Geschwindigkeitskonstante k leicht berechnen.

3. Die kinetische Spezifität der Katalysatoren.

Eine der interessantesten Folgerungen der angeführten Betrachtungsweise der Katalyse ist diejenige über die kinetische Spezifität der Katalysatoren (S. 259). Es muss nämlich der kinetische Verlauf einer und derselben Reaktion unter der beschleunigenden Wirkung verschiedener Katalysatoren prinzipiell ein verschiedener sein und zwar schon aus dem Grunde, dass ein und derselbe reagierende Stoff mit verschiedener Anzahl seiner Moleküle in Zwischenverbindungen mit verschiedenen Katalysatoren eintreten wird. Aber auch in dem Falle, wenn die Anzahl der Substratmoleküle, mit welcher es in die Zwischenverbindungen mit jedem gegebenen Katalysator eingeht, eine und dieselbe ist, wird der kinetische Verlauf doch noch immer ein verschiedener sein, da ja die Affinität jedes einzelnen Katalysators zu dem Substrat meistens verschieden sein wird und die Grösse der Gleichgewichtskonstante, wie wir gesehen haben, ihrerseits die Ordnung der Reaktion bestimmt.

Es wäre daher höchst verfehlt, nach der summarischen Geschwindigkeit die Wirkung verschiedener Katalysatoren miteinander zu vergleichen und irgendwelche Schlüsse in bezug auf die Wirkungsweise der Katalysatoren machen zu wollen. Nur das genaue Studium des Reaktionsverlaufes und eben der Änderung der kinetischen Reaktionsordnung bei jedem einzelnen Katalysator kann schliesslich die Grössen K und k ergeben, welche für jeden einzelnen Katalysator wirklich charakteristisch sind.

4. Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsordnung.

Schon Henri¹⁾ wies darauf hin, dass das Studium des Temperatureinflusses auf den Verlauf diastatischer Reaktionen und die Ermittlung der Werte der Gleichgewichtskonstanten der Zwischenproduktbildung K schliesslich zu der Berechnung der Bildungswärme q der Zwischenverbindung führen kann.

Es ist nach den obigen Darlegungen klar, dass der Einfluss der Temperatur auf den kinetischen Verlauf einer katalytischen Reaktion sich aus der Beeinflussung der Gleichgewichtskonstante K und der Zersetzungsgeschwindigkeit k der Zwischenverbindung zusammensetzen wird. Während k durch die Temperaturerhöhung nach den Gesetzen der chemischen Mechanik vergrössert wird, als änderte sich nur die

¹⁾ Loc. cit. (S. 257). Vgl. Euler und Laurin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 64 (1919); **110**, 55 bis 93 (1920).

Zeiteinheit, wird dagegen die nach den Gesetzen der chemischen Dynamik beeinflusste Gleichgewichtskonstante K der Zwischenproduktbildung unbedingt die kinetische Ordnung der Reaktion verändern. So kommen wir zu einem bemerkenswerten Schluss, dass die kinetische Gleichung für eine homogene katalytische Reaktion nur für die gegebene Temperatur gelten kann und durch die Temperaturänderungen prinzipiell sich ändern muss.

Allerdings wird diese Veränderung der kinetischen Ordnung wegen der Kleinheit des Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstante des meistens mit kleiner Wärmetönung verbundenen Bildungsprozesses des Zwischenprodukts nicht sehr bedeutend sein und so wird es begreiflich, dass man praktisch den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsordnung bis jetzt kaum bemerkte.

Es erschliesst sich übrigens aus unseren Betrachtungen auch noch eine neue Möglichkeit zur Deutung der Werte des Temperaturkoeffizienten der chemischen Katalyse, auf die wir bei anderer Gelegenheit zurückkommen werden.

5. Die Rolle der den Katalysator begleitenden Stoffe (der Aktivatoren), hauptsächlich der H' - und OH' -Ionen.

a) Der Aktivator beeinflusst nur die Zersetzungsgeschwindigkeit des Zwischenprodukts.

Dass der Beständigkeitsgrad labiler chemischer Verbindungen von der Anwesenheit verschiedener Stoffe, besonders von der Acidität bzw. Alkalinität der Lösung beeinflusst wird, ist allgemein bekannt, und es ist daraus ohne weiteres klar, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit einer katalytischen Zwischenverbindung bei ihrer gegebenen Konzentration von der H' - bzw. OH' -Ionenkonzentration in der Lösung stark abhängig sein kann.

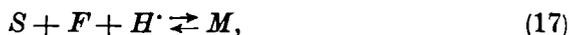
Es wird sich ein solcher Einfluss der Aktivatoren nur in der Beschleunigung äussern, ohne die Reaktionsordnung irgendwie zu verändern. Die Konzentration des Aktivators wird sich an die kinetische Differentialgleichung als ein Faktor angliedern und diese wird dann lauten:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k K C_A C_F C_S^n}{1 + K C_S^n}, \quad (16)$$

wo C_A die Konzentration des Aktivators, z. B. die H' -Ionenkonzentration ist.

b) Der Aktivator beteiligt sich an dem umkehrbaren Bildungsprozess des Zwischenprodukts.

Ganz anders wird nun das Bild aussehen, wenn die in der Reaktionslösung ausser dem Substrat und Katalysator anwesenden Stoffe, wie z. B. die H^+ -Ionen, an der Bildung der labilen Zwischenverbindung teilnehmen¹⁾. Wir wollen den einfachsten Fall betrachten, wo bei einer Reaktion erster Ordnung bei der Bildung des Zwischenprodukts ein H^+ -Ion verbraucht wird, also



dann wird

$$\frac{C_M}{C_S \cdot C_{H^+} (C_F - C_M)} = K^2 \quad (18)$$

und

$$C_M = \frac{K C_F C_{H^+} C_S}{1 + K C_{H^+} C_S}, \quad (19)$$

d. h.

$$-\frac{dC}{dt} = k C_M = \frac{k K C_F C_{H^+} C_S}{1 + K C_{H^+} C_S}. \quad (20)$$

Integriert:

$$t = \frac{1}{k K C_F C_{H^+}} \ln \frac{C_0}{C} + \frac{1}{k C_F} (C_0 - C). \quad (21)$$

Wird dagegen bei der Bildung des Zwischenprodukts ein H^+ -Ion gebildet, dann ist



und

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k K C_F C_S}{C_{H^+} + K C_S}. \quad (23)$$

Integriert:

$$t = \frac{C_{H^+}}{k K C_F} \ln \frac{C_0}{C} + \frac{1}{k C_F} (C_0 - C). \quad (24)$$

Betrachten wir die Gleichungen (20) und (23) näher, so sehen wir, dass durch den Eintritt des H^+ -Ions in den Bildungsprozess des Zwischenprodukts die H^+ -Ionenkonzentration nicht nur auf die resul-

¹⁾ Die H^+ -Ionen z. B. dadurch, dass sie die Dissoziation eines Säurecharakter besitzenden Zwischenprodukts zurückdrängen.

²⁾ Auch hier müsste eigentlich die Gleichung (18) bei kleinen H^+ -Ionenkonzentrationen

$$\frac{C_M}{C_S (C_{H^+} - C_M) (C_F - C_M)} = K$$

und gegen Ende der Reaktion

$$\frac{C_M}{(C_S - C_M) (C_{H^+} - C_M) (C_F - C_M)} = K$$

heissen. Wir wollen aber uns hier mit ihrer vereinfachten Form (18) begnügen.

tierende Reaktionsgeschwindigkeit einen beschleunigenden bzw. hemmenden Einfluss ausüben, sondern auch für den Verlauf der kinetischen Kurve mit massgebend sein wird und dass die Variation der H -Ionenkonzentration bei gegebenem Katalysator und bei allen anderen gleichen Bedingungen die Änderungen in der Reaktionsordnung selbst hervorrufen wird.

Es wird nämlich bei relativ sehr grossen Werten des Gliedes $K C_H \cdot C_S$ [Gleichung (20)] und $K C_S$ [Gleichung (23)] gegenüber 1 bzw. C_H die Reaktion in beiden Fällen nullter Ordnung

$$-\frac{dC}{dt} = k C_F$$

und folglich, was sehr bemerkenswert, in ihrer Geschwindigkeit vollständig unabhängig auch von der H -Ionenkonzentration (ebenso wie von der Konzentration des Substrates) sein. Dagegen ist bei kleinen $K C_H \cdot C_S$ - bzw. $K C_S$ -Werten gegenüber 1 bzw. C_H die Reaktionsgeschwindigkeit

$$-\frac{dC}{dt} = k K C_F C_H \cdot C_S \quad (25)$$

bzw.

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k K C_F}{C_H} \cdot C_S, \quad (26)$$

d. h. in einem Falle direkt, in dem anderen umgekehrt proportional der H -Ionenkonzentration.

Da nun bei mittleren Werten von K die Grösse C_H und ihre Variation für das gegenseitige Verhältnis der Grössen 1 und $K C_H \cdot C_S$ bzw. C_H und $K C_S$ massgebend sein wird, so ist daraus ersichtlich, dass die kinetische Ordnung der Reaktion bei verschiedener H - bzw. OH -Ionenkonzentration eine verschiedene sein muss.

Es ist hier natürlich vorausgesetzt, dass die bei der umkehrbaren Bildung des Zwischenprodukts verbrauchten bzw. gebildeten H -Ionen bei dem weiteren unumkehrbaren Zerfall desselben wieder positiv bzw. negativ regeneriert werden, sonst würde man in diesem Sinne keine ideale katalytische Reaktion vor sich haben.

Wie stark der Einfluss der H -Ionenkonzentration auf den Verlauf der kinetischen Kurve sein wird, hängt von dem Spiel der Grössen K , C_H und C_S ab. Es ist klar, dass bei hohen Werten von K und C_S der H -Ioneneinfluss auf die Reaktionsordnung zurücktreten wird und umgekehrt. Wie gross dieser Einfluss praktisch sein kann, wurde oben (S. 260) an dem Beispiel der Chromsäurekatalyse des H_2O_2 gezeigt.

Wir nehmen also im weiteren an, dass unsere gleichzeitig wirkenden Katalysatoren keine Verbindungen miteinander als solche eingehen. Im Einklang mit Brodes allgemeinen Schemata werden wir auch zwei prinzipiell verschiedene Fälle unterscheiden und zwar einerseits, wenn unsere Katalysatoren ihre Wirkung parallel ausüben und in ihrer Wirkung voneinander vollständig unabhängig sind und andererseits, wenn sie in ihrer Wirkung miteinander doch verbunden sind, indem sie gemeinsame Zwischenprodukte mit dem Substrat bilden, oder, was auf dasselbe herauskommt, bei der Bildung der Zwischenprodukte einander irgendwie beeinflussen.

Bei der unabhängigen Bildung der Zwischenprodukte wird man natürlich eher schon ein additives Verhalten erwarten können. Ein rein additives Verhalten wird man auch in diesem Falle nur dann erhalten, wenn beide Katalysatoren jeder einzeln und auch beide zusammen nach einer genau gleichen Ordnung reagieren. Dass dies nur sehr selten der Fall sein kann, ist schon oben ausdrücklich genug hervorgehoben worden¹⁾.

Es können nun andererseits die gleichzeitig anwesenden Katalysatoren, ohne als solche miteinander eine Verbindung einzugehen, bei der Reaktion mit dem Substrat eine gemeinsame Zwischenverbindung bilden nach der Gleichung



und zwar können sie dabei entweder nur diese einzige Zwischenverbindung M gemeinsam bilden oder ausser dieser gemeinsamen kann jeder Katalysator auch ein selbständiges Zwischenprodukt M_1 und M_2 mit dem Substrat geben nach den Gleichungen



und dann



In dem zuerst genannten einfacheren Falle, wo nur eine einzige gemeinsam gebildete Zwischenverbindung M existiert, wo also

$$\frac{C_M}{C_S(C_{F_1} - C_M)(C_{F_2} - C_M)} = K, \quad (31)$$

¹⁾ Es wird übrigens gegen Ende der Reaktion, wo die Substratkonzentration nicht mehr so überwiegend gross gegen die Katalysatorkonzentrationen ist, der kinetische Verlauf noch dadurch komplizierter, dass die Verteilung des Substrates zwischen den Katalysatoren gemäss ihren Affinitätskonstanten die Konzentrationen einzelner Zwischenprodukte und folglich die summare Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen wird.

ergibt sich die folgende bemerkenswerte Geschwindigkeitsgleichung, wenn man bei der Berechnung von C_M aus der Gleichung (31) das Glied C_M^2 als eine relativ sehr kleine Grösse vernachlässigt

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k K C_{F_1} C_{F_2} C_S}{1 + K C_S (C_{F_1} + C_{F_2})}, \quad (32)$$

wobei in extremen Fällen, wenn die Glieder 1 oder $K C_S (C_{F_1} + C_{F_2})$ entweder das eine oder das andere sehr klein sind,

$$-\frac{dC}{dt} = k K C_{F_1} C_{F_2} C_S$$

oder

$$-\frac{dC}{dt} = k \frac{C_{F_1} \cdot C_{F_2}}{C_{F_1} + C_{F_2}}.$$

Man sieht, dass die summare Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Falle proportional dem Produkte der Katalysatorkonzentrationen ist. Aus der Gleichung (32) ist auch klar, dass in diesem Falle die Reaktionsordnung der gemeinsam katalysierten Reaktion eine prinzipiell andere ist als bei der getrennten Wirkung jedes einzelnen Katalysators.

Existieren gemäss den Gleichungen (28), (29) und (30) sowohl das gemeinsame M wie auch die separaten Zwischenprodukte M_1 und M_2 gleichzeitig, dann werden die noch viel komplizierteren Verhältnisse durch die Geschwindigkeitsgleichung (33) wiedergegeben

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 K_1 C_{F_1} C_S}{1 + K_1 C_S} + \frac{k_2 K_2 C_{F_2} C_S}{1 + K_2 C_S} + \frac{k K C_{F_1} C_{F_2} C_S}{1 + K C_S (C_{F_1} + C_{F_2})}, \quad (33)$$

aus welcher es wohl ersichtlich ist, dass die gemeinsame Wirkung zweier Katalysatoren eine höchst komplizierte Funktion der Konzentration der Katalysatoren und der Werte ihrer Affinitätskonstanten gegenüber dem reagierenden Stoff sowohl der Labilitätskonstanten der einzelnen Zwischenprodukte ist und dass von dem additiven Verhalten oder auch von dem Beibehalten derselben Reaktionsordnung keine Rede sein kann.

Ausserordentlich verwickelt werden nun endlich die Verhältnisse, wenn wir noch die in der Natur fast immer vorhandene Mitwirkung der H^+ - bzw. OH^- -Ionen und anderer begleitenden Stoffe (vgl. S. 270) auf die gleichzeitige Wirkung mehrerer Katalysatoren mitberücksichtigen. Wir wollen aber hier auf diese Komplikationen nicht näher eingehen und begnügen uns damit, dass wir auch schon an den einfachsten Fällen gesehen haben, welche Möglichkeiten zu der quantitativen kinetischen Orientierung uns die hier dargelegte Betrachtungsweise der gleichzeitigen Wirkung mehrerer Katalysatoren gibt und

andererseits wie genau und eingehend man die Kinetik gemeinsam katalysierter Reaktionen studieren muss, um daraus irgendwelche Schlüsse über den Mechanismus gleichzeitiger Wirkung der Katalysatoren überhaupt ziehen zu dürfen.

Aus den angeführten Betrachtungen und Gleichungen kann man sehen, dass die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer Katalysatoren ebensogut zu einer Verstärkung wie Verminderung der katalytischen Wirkung im Vergleich mit der Summe der Einzelwirkungen je nach dem gegenseitigen Verhalten entsprechender Gleichgewichts- und Labilitätskonstanten führen kann und dass z. B. die Zugabe eines Stoffes, der für sich allein die gegebene Reaktion kaum katalysiert, die katalytische Wirkung eines anderen Stoffes ausserordentlich stark vergrößern kann und umgekehrt die Zugabe eines für sich stark aktiven Katalysators die Wirkung eines anderen ebenso aktiven stark zurückdrängen kann, wenn sie gemeinsam ein stabileres, d. h. sich relativ langsam zersetzendes Zwischenprodukt mehr oder weniger vollständig bilden.

7. Die umkehrbare Bildung mehrerer Zwischenprodukte von einem einzigen Katalysator mit einem und demselben Substrat.

Dass ein und derselbe Katalysator mit einem und demselben reagierenden Stoff (Substrat) mehrere verschiedene Zwischenprodukte mit verschiedener Anzahl der Substratmoleküle überhaupt eingehen kann, ist einleuchtend.

Es sind solche Fälle in der Natur besonders bei den oxydativen Prozessen sehr verbreitet, wir wissen ja z. B. nach den Arbeiten von Riesenfeld¹⁾ u. a., dass man sogar präparativ eine Reihe von Überchromsäuren durch Behandlung entsprechender Chromsäuresalze mit Wasserstoffsperoxyd darstellen kann.

Die kinetische Betrachtung solcher, wie wir sehen, sehr realen Fälle nach der hier entwickelten Theorie wird uns zu höchst interessanten Resultaten führen, dass auch bei einer idealen homogenen Katalyse die Reaktionsgeschwindigkeit beim Abfallen der Substratkonzentration sogar ein mehr oder weniger starkes Ansteigen aufweisen kann, wie dies z. B. von Spitalsky²⁾ bei Chromsäure experimentell nachgewiesen worden ist.

Nehmen wir an, dass mehrere Zwischenprodukte M_1 , M_2 , M_3 usw. umkehrbar von dem Katalysator mit verschiedener Anzahl Substrat-

¹⁾ Ber. 88, 1885, 3330, 3578 (1905).

²⁾ Loc. cit. (S. 258).

moleküle gleichzeitig gebildet werden, dann werden die Konzentrationen der einzelnen gleichzeitig anwesenden Zwischenprodukte C_{M_1} , C_{M_2} , C_{M_3} bei gegebener Gesamtkonzentration des Katalysators und des Substrats durch ihre entsprechenden Affinitätskonstanten K_1 , K_2 , K_3 usw. bestimmt.

Jedes Zwischenprodukt kann seinerseits einer unumkehrbaren Zersetzung mit Rückbildung des Katalysators unterliegen und zwar mit einer seinem Labilitätsgrad entsprechenden Geschwindigkeit.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass einzelne Zwischenprodukte in verschwindend kleinen Konzentrationen auftreten, und andererseits, dass einzelne Zwischenprodukte sehr stabil sind und keine unumkehrbare Zersetzung erleiden, was ja in den Grössen der Affinitätskonstanten K_1 , K_2 , K_3 und der Labilitätskonstanten k_1 , k_2 , k_3 seinen Ausdruck findet.

Wir wollen hier zunächst den einfachsten Fall behandeln, wenn der Katalysator F mit dem Substrat S nur zwei verschiedene Zwischenprodukte M_1 und M_2 mit je einem und zwei Molekülen Substrat gleichzeitig reversibel bildet nach den Gleichungen



so dass

$$\frac{C_{M_1}}{C_S(C_F - C_{M_1} - C_{M_2})} = K_1, \quad (36)$$

$$\frac{C_{M_2}}{C_S^2(C_F - C_{M_1} - C_{M_2})} = K_2 \quad (37)$$

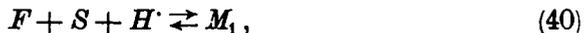
und

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C_{M_1} + k_2 C_{M_2}. \quad (38)$$

Die Auflösung von den Gleichungen (36), (37) und (38) führt zu der Gleichung

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{C_F(k_1 K_1 C_S + k_2 K_2 C_S^2)}{1 + K_1 C_S + K_2 C_S^2}. \quad (39)$$

Sind bei der Bildung der Zwischenprodukte auch noch die H^+ -Ionen beispielsweise in derselben Anzahl wie Substratmoleküle beteiligt gemäss den Gleichungen



dann wird die resultierende Geschwindigkeitsgleichung lauten

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{C_F(k_1 K_1 C_S C_{H^+} + k_2 K_2 C_S^2 C_{H^+}^2)}{1 + K_1 C_S C_{H^+} + K_2 C_S^2 C_{H^+}^2}. \quad (42)$$

Betrachten wir nun die einfachste Gleichung (39) näher, so sehen wir, dass der kinetische Verlauf einer solchen katalytischen Reaktion mit gleichzeitiger Bildung zweier Zwischenprodukte sehr kompliziert und durch die Grössenverhältnisse von Gleichgewichts- und Zersetzungskonstanten K_1 , K_2 und k_1 , k_2 bestimmt wird.

In extremen Fällen, wenn die Gleichung

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{C_F (k_1 K_1 C_S + k_2 K_2 C_S^2)}{1 + K_1 C_S + K_2 C_S^2} \quad (39)$$

wegen der relativen Kleinheit der Grössen K_1 , K_2 und k_1 gegenüber der Grösse k_2 im Zähler und gegenüber 1 im Nenner die Form

$$-\frac{dC}{dt} = C_F k_2 K_2 C_S^2 \quad (43)$$

annimmt, haben wir eine einfache Gleichung zweiter Ordnung mit der Geschwindigkeit, welche bei Abnahme der Substratkonzentration in zweiter Potenz zu derselben abnimmt, und andererseits bei sehr kleinem k_2 und grossem K_2 und gleichzeitig kleinem K_1 und sehr grossem k_1 bekommen wir

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{C_F k_1 K_1 C_S}{K_2 C_S^2} = \frac{k_1 K_1}{K_2} \cdot \frac{C_F}{C_S}, \quad (44)$$

d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist umgekehrt proportional der Substratkonzentration. In dem ersten von diesen extremen Fällen ist es eben das zweite Zwischenprodukt M_2 , welches wegen seiner relativ grösseren Labilität die katalytische Reaktion führt, während das erste Zwischenprodukt wohl sich gleichzeitig bildet, aber mit sehr kleiner Geschwindigkeit zersetzt wird. Im zweiten Falle bildet sich vorwiegend das zweite Zwischenprodukt M_2 mit grosser Affinitätskonstante K_2 , die katalytische Reaktion aber selbst durch die grosse Labilität des sich in kleinen Konzentrationen befindenden und immer neu nachgebildeten ersten Zwischenprodukts M_1 kinetisch geführt wird.

So sehen wir, dass die Ordnung einer katalytischen Reaktion nicht nur durch labile (aktive), sondern auch durch die sich eventuell gleichzeitig bildenden stabileren (passiven) Zwischenprodukte bestimmt wird.

Es folgt aus der Möglichkeit des Ansteigens der Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Substratkonzentration [Gleichung (44)], dass die Geschwindigkeitskurven solcher Reaktionen durch ein Maximum gehen werden. Je nach der Anzahl der sich gleichzeitig bildenden Zwischenprodukte, je nach dem relativen Verhältnis ihrer Affinitätskonstanten und je nach dem Grade ihrer Aktivität, d. h. Labilität, werden die Maxima bei verschiedenen Substratkonzentrationen liegen.

Es seien hier als Beispiele einige typische Gleichungen in bezug auf Maximumbildung analysiert. So wird z. B. die Reaktion, welche nach der Gleichung

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 K_1 C_S C_F}{1 + K_1 C_S + K_2 C_S^2} \quad (45)$$

verläuft (zwei Zwischenprodukte, von denen das zweite M_2 passiv ist, d. h. $k_2 = 0$ ist), ein Geschwindigkeitsmaximum, d. h.

$$\frac{d\left(-\frac{dC}{dt}\right)}{dC} = 0$$

bei

$$C_S^2 = \frac{1}{K_2} \quad (46)$$

haben, während bei der Aktivität beider Zwischenprodukte [Gleichung (39)] die dem Geschwindigkeitsmaximum entsprechende Substratkonzentration durch die Gleichung

$$C_S^2 (k_2 K_1 K_2 - k_1 K_1 K_2) + 2k_2 K_2 C_S + k_1 K_1 = 0 \quad (47)$$

bestimmt wird und schliesslich eine Reaktion mit drei gleichzeitigen Zwischenprodukten, die nach der Gleichung

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 K_1 C_S + k_2 K_2 C_S^2}{1 + K_1 C_S + K_2 C_S^2 + K_3 C_S} \quad (48)$$

verläuft, ihr Maximum und Minimum bei den durch die Gleichung

$$k_1 K_2 K_3 C_S^3 + 2k_1 K_1 K_3 C_S^2 + k_1 K_1 K_2 C_S^2 + 2k_2 K_2 C_S + k_1 K_1 = 0 \quad (49)$$

geregelt Substratkonzentrationen aufweisen wird.

Die nähere von Herrn N. Kobošeff ausgeführte Analyse der Gleichungen (47) und (49) zeigt, dass die Gleichung (47) eine einzige reelle und positive Wurzel und die Gleichung (49) zwei solche haben kann, d. h. dass eine katalytische Reaktion, bei welcher sich zwischen Substrat und Katalysator gleichzeitig zwei Zwischenprodukte bilden, bei gegebenen dynamischen Verhältnissen der Bildung und Zersetzung der Zwischenprodukte durch ein Maximum der Geschwindigkeit und eine solche mit drei sich gleichzeitig bildenden Zwischenprodukten durch ein Minimum und ein Maximum verlaufen kann.

In dem letzten Kapitel werden wir diese Verhältnisse durch die zahlenmässigen Beispiele illustriert sehen.

8. Der Einfluss der H' - bzw. OH' -Ionen bei gleichzeitiger Bildung mehrerer Zwischenprodukte.

Aus der oben angeführten Gleichung (42) ist ersichtlich, wie mannigfaltig der kinetische Reaktionsverlauf variieren kann, wenn bei der

gleichzeitigen Bildung mehrerer Zwischenprodukte noch die Beteiligung der H' - bzw. OH' -Ionen an der Bildung bzw. Zersetzung derselben Platz hat.

In der Tat ist bei der gleichzeitigen Bildung auch schon zweier Zwischenprodukte der H' -Ioneneinfluss von solcher Natur, dass ein Optimum der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer bestimmten H' -Ionenkonzentration je nach der Grössenordnung der Affinitätskonstanten ohne weiteres aus der Theorie folgt.

Differenzieren wir nämlich eine beliebige Geschwindigkeitsgleichung, in welcher die Beteiligung der H' -Ionen an der umkehrbaren Bildung der Zwischenprodukte mitberücksichtigt ist, nach $C_{H'}$, indem wir C_S als konstant ansehen, so bekommen wir z. B. aus der Gleichung (42)

mit zwei aktiven Zwischenprodukten die der Bedingung $\frac{(-dC)}{dC} = 0$ entsprechende Gleichung

$$K_1 K_2 C_S^2 (k_2 - k_1) C_{H'}^2 + k_2 K_2 C_S C_{H'} + k_1 K_1 = 0, \quad (50)$$

d. h. eine der Gleichung (47) vollständig analoge Gleichung, aus der wir ersehen, dass der Differentialquotient der Reaktionsgeschwindigkeit nach der H' -Ionenkonzentration gegebenenfalls auch gleich Null sein kann.

9. Zahlenmässige Beispiele, die den komplizierten kinetischen Verlauf idealer katalytischer Reaktionen an Hand der entwickelten Theorie illustrieren.

Gemeinschaftlich mit N. Koboseff.

Es wird die Anwendung der hier entwickelten Theorie auf einzelne experimentelle Fälle den Gegenstand des experimentellen Teiles dieser Arbeit sowohl als den der weiteren Publikationen bilden. Wir beschränken uns deswegen hier darauf, zwei von den oben dargelegten typischsten Fällen zahlenmässig zu illustrieren.

Wir wollen zu diesem Zwecke eine Reaktion nehmen, bei welcher sich gleichzeitig zwei Zwischenprodukte aus einem Molekül des Katalysators und einem bzw. zwei Molekeln Substrat bilden und die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Gleichung

$$v = - \frac{dC}{dt} = \frac{C_F (k_1 K_1 C_S + k_2 K_2 C_S^2)}{1 + K_1 C_S + K_2 C_S^2} \quad (39)$$

wiedergegeben wird (siehe S. 276).

Wir setzen in die Gleichung (39) die willkürlichen Werte der Konstanten k_1 , k_2 , K_1 und K_2 ein und rechnen dann die Werte von der Reaktionsgeschwindigkeit V bei verschiedenen Substratkonzentrationen C_S aus. In der Tabelle 1 sind sieben solche Beispiele bei verschiedenen Konstantenwerten zusammengestellt.

Es sind die Konstantenwerte so variiert, dass ihre Werte nicht zu stark und jedenfalls in naturgemässen Grenzen schwanken und dabei einmal das mit niedriger Molekelzahl des Substrats, das andere Mal das mit höherer Anzahl der Substratmoleküle sich bildende Zwischenprodukt mit seiner grösseren Affinität in den Vordergrund tritt und ebenso, dass die Geschwindigkeitskonstanten in verschiedenem gegenseitigen Verhältnis zueinander stehen.

In der Tabelle 1 stehen in den vier oberen horizontalen Reihen die Werte von jeder der vier Konstanten, so dass ihre für jeden einzelnen Fall angenommenen Werte in den vertikalen Reihen untereinander stehen. Für jede Konstantenkombination sind die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit V bei verschiedenen Substratkonzentrationen C_S berechnet.

Tabelle 1: Der kinetische Verlauf einer katalytischen Reaktion mit zwei Zwischenprodukten.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
K_1	10^{-7}	10^3	$5 \cdot 10^4$	8	8	$5 \cdot 10$	1.0
k_1	10^{-4}	10^{-7}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	1.0
K_2	10^{-6}	$4 \cdot 10^{-3}$	10^2	10^5	10	10^2	10^5
k_2	$3 \cdot 10^2$	10^2	10^{-3}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-3}	0
C_S	$V \cdot 10^{-4}$						
1.5	6.75	6.0	7.74	1.0	4.0	3.24	0.044
1.0	3.0	4.0	6.95	1.0	4.7	4.0	0.1
0.8	1.92	3.2	6.50	1.0	5.1	4.4	0.16
0.6	1.08	2.4	5.80	1.0	5.5	5.0	0.28
0.5	0.75	2.0	5.40	1.0	5.7	5.4	0.40
0.4	0.48	1.6	4.87	1.0	5.8	5.84	0.63
0.3	0.27	1.2	4.20	1.0	5.8	6.36	1.11
0.2	0.12	0.8	3.33	1.0	5.46	6.93	2.5
0.1	0.03	0.4	2.15	1.0	4.26	7.3	10.0
0.08		0.32	1.84	1.01	3.80	7.2	
0.06		0.24	1.52	1.01	3.16	6.98	
0.05		0.196	1.33	1.01	2.80	6.72	
0.03		0.116	0.93	1.01	1.94	5.83	
0.02		0.076	0.69	1.02	1.38	4.90	
0.01		0.036	0.40	1.01	0.74	3.33	

Wir sehen also aus der Tabelle 1, dass stöchiometrisch vollständig analoge katalytische Reaktionen, bei welchen sich je zwei Zwischenprodukte mit je einem und zwei Molekeln des Substrats gleichzeitig umkehrbar bilden, kinetisch ebensogut nach der Kurve zweiter Ordnung (I), dann genau nach der Gleichung erster Ordnung (II) verlaufen können, dann wieder mit einer von der Substratkonzentration vollständig unabhängigen konstanten Geschwindigkeit IV, und schliesslich, wie eine autokatalytische Reaktion V, VI, VII mit einem

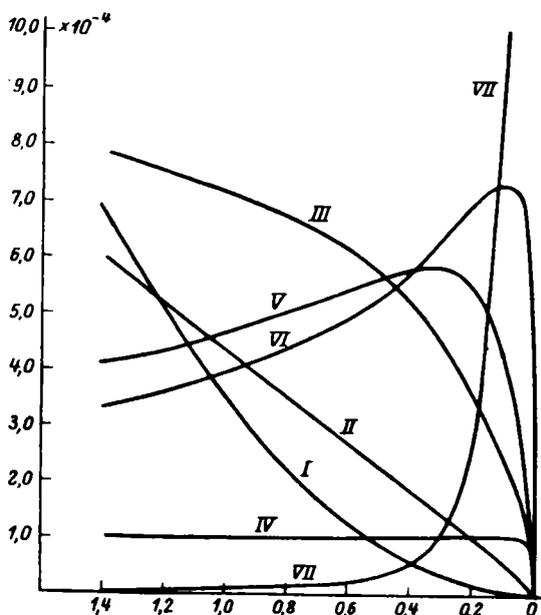


Fig. 1. Die Geschwindigkeitskurven bei zwei sich gleichzeitig bildenden Zwischenprodukten.

Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit, dessen Lage wieder von dem gegenseitigen Verhältnis der Konstanten abhängt. Die der Tabelle 1 entsprechenden Geschwindigkeitskurven sind mit demselben Zeichen auf der Fig. 1 dargestellt, um an dem Kurvenbild diese Mannigfaltigkeit anschaulich zu machen.

In der Tabelle 2 sind zwei Beispiele angeführt, welche einer katalytischen Reaktion mit drei sich gleichzeitig umkehrbar bildenden Zwischenprodukten entsprechen. Hier sind nur solche Konstantenverhältnisse ausgewählt, bei denen die Bildung eines Minimums und eines Maximums der Reaktionsgeschwindigkeit stark ausgeprägt ist.

Tabelle 2. Der kinetische Verlauf einer echt katalytischen Reaktion, bei der sich gleichzeitig drei Zwischenprodukte zwischen einer Molekel Katalysator und je einer, zwei oder drei Molekeln Substrat umkehrbar bilden.

$$V = -\frac{dC}{dt} = \frac{C_F (k_1 K_1 C_S + k_2 K_2 C_S^2 + k_3 K_3 C_S^3)}{1 + K_1 C_S + K_2 C_S^2 + K_3 C_S^3}$$

	I	II
K_1	4	6
k_1	10^{-1}	10^{-1}
K_2	$2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$
k_2	10^{-3}	10^{-3}
K_3	10^2	10^2
k_3	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
C_S	V	V
1.5	$14.05 \cdot 10^{-3}$	$14.9 \cdot 10^{-3}$
1.0	11.80	12.88
0.7	10.34	11.25
0.5	9.55	10.90
0.4	9.36	11.10
0.3	9.56	11.84
0.2	10.56	13.80
0.1	12.16	17.57
0.07	—	18.10
0.05	12.20	17.04
0.04	11.10	15.75
0.03	9.42	10.0

Entsprechende Kurven sind auf der Fig. 2 aufgetragen.

Man sieht aus der Tabelle 2, dass sich so verwickelte Geschwindigkeitskurven sehr leicht und bei den so natürlichen Konstantengrössen realisieren lassen und ausserdem besonders aus der Fig. 2, wie empfindlich die Form der Geschwindigkeitskurve und ganz besonders die Lage des schön ausgeprägten Minimums und des sehr scharfen Maximums gegen das Konstantenverhältnis ist; denn es sind in beiden in der Tabelle 2 angeführten Beispielen aus sechs Paar Konstanten fünf genau die gleichen und nur die Gleichgewichtskonstante K_1 , die dem niedersten Zwischenprodukt mit einem Molekel Substrat entspricht, ist im zweiten Falle bloss um 50% grösser, als im ersten.

Um Platz zu sparen, wollen wir davon absehen, die sehr interessanten zahlenmässigen Beispiele für die Abhängigkeit der Reaktionsordnung von den den Katalysator beeinflussenden H^+ -Ionen bei solchen katalytischen Reaktionen anzuführen, wo an der gleichzeitigen Bildung

mehrerer Zwischenprodukte die H^- - bzw. OH^- -Ionen mitbeteiligt sind. Es sei hier auf ein Ergebnis unserer Betrachtungen besonders hingewiesen, dass die eigentümliche Abhängigkeit der Fermentreaktionen von der H^- -Ionenkonzentration dafür spricht, dass diese Reaktionen eventuell auch mit gleichzeitiger Bildung mehrerer Zwischenprodukte verlaufen.

Jedenfalls stellt der Umstand, dass der kinetische Verlauf bei der Saccharasewirkung sich durch die Henrische Gleichung, d. h. durch die einfachste Gleichung „erster Ordnung“ (in unserer Fassung) wiedergeben lässt, noch keinen bindenden Beweis dafür dar, dass der tat-

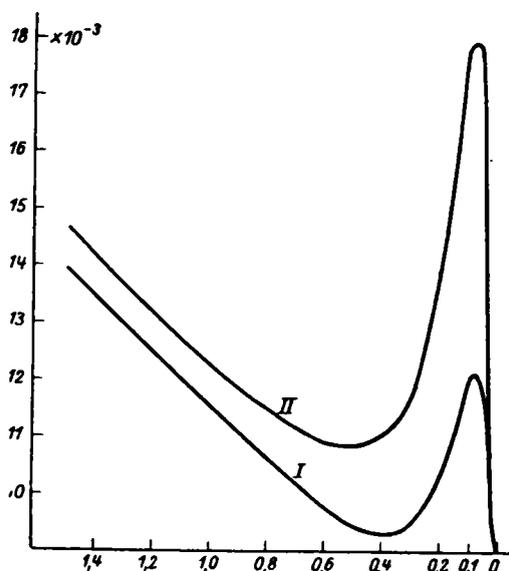


Fig. 2. Die Geschwindigkeitskurven bei drei sich gleichzeitig bildenden Zwischenprodukten.

sächliche Mechanismus der Reaktion eben dieser Gleichung entspricht. Denn man kann einen formell genau gleichen kinetischen Verlauf, z. B. die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Substratkonzentration, ebenso gut bei einer Gleichung erster Ordnung [Gleichung (4) bzw. (19)] wie auch bei einer zweiter und n -ter Ordnung [Gleichung (10) und (13)] bei entsprechenden Grössenverhältnissen der Affinitätskonstanten und genau so bei gleichzeitiger Bildung mehrerer Zwischenprodukte [Gleichung (44), Tabelle 1 Kolumne IV] erhalten.

Es lässt also die formelle Aufstellung einer Geschwindigkeitsgleichung und ihre auch so gute experimentelle Bestätigung in engen Grenzen der Konzentrationen noch nicht die Frage nach dem tatsächlichen Me-

chanismus der Reaktion entscheiden. Nur eine sehr genaue und dabei in weiten Grenzen der Substrat- und besonders H -Ionkonzentration ausgeführte Untersuchung der Kinetik und der dabei auftretenden Änderungen in der Reaktionsordnung kann darüber Aufschluss geben.

Das tatsächliche Vorkommen solcher kinetisch komplizierter Fälle rein homogenen katalytischer Reaktionen, wie sie in vorliegender Arbeit in ihren verschiedenen Formen entwickelt sind, ist genügend schon an dem Beispiel der Chromsäure-Wasserstoffsperoxyd-Katalyse von Spitalsky bewiesen worden. Dieser Fall ist nicht der einzige und es soll z. B. nächstens zur Publikation die schon abgeschlossene mit Herrn A. Funk durchgeführte Untersuchung von Molybdänsäure-Wasserstoffsperoxyd-Katalyse erscheinen, wo prinzipiell ähnliche in Einzelheiten aber von der Chromsäure bemerkenswert abweichende Verhältnisse auftreten.

Es ist sogar sehr wahrscheinlich, dass solche kinetisch komplizierten Fälle in der Natur viel mehr verbreiteter sind als man glaubt, und wenn sie nicht genügend bekannt und studiert sind, so ist dies unter anderem durch die eingebürgerte falsche Vorstellung erklärbar, dass normale katalytische Reaktionen nach ganzzahligen Exponenten verlaufen müssen. Gibt es aber andererseits viele katalytische Reaktionen, wie z. B. die klassischen Fälle der Zuckerinversion u. a., die tatsächlich den ganzzahligen Geschwindigkeitsgleichungen entsprechen, so bedeutet dieser Umstand nach den hier dargelegten Vorstellungen, dass auch solche katalytische Reaktionen in der Natur stark verbreitet sind, wo das Zwischenprodukt bei sehr kleiner Affinitätskonstante seiner Bildung einen sehr grossen Labilitätsgrad, d. h. eine sehr grosse Zersetzungsgeschwindigkeitskonstante besitzt.

Es ist keinesfalls die Absicht vorliegender Arbeit gewesen, durch die entwickelte Theorie eine universelle Erklärung aller homogenen katalytischen Reaktionen zu geben. Im Gegenteil sollen die angeführten Betrachtungen vielmehr zeigen, dass der Erscheinungskomplex, den wir als homogene Katalyse bezeichnen, in der Tat viel komplizierter ist, als wir uns dies gewöhnlich vorstellen, und in vielen Fällen kaum einer erschöpfenden Untersuchung und Erklärung mit unseren noch so unvollkommenen experimentellen Mitteln zugänglich ist.

Inwiefern wir doch den dynamischen Mechanismus einer homogenen katalytischen Reaktion experimentell untersuchen können, und inwieweit die experimentellen Resultate den hier entwickelten Gesetzmässigkeiten Folge leisten, soll in dem nächstfolgenden experimentellen Teil geschildert werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Gesetzmässigkeiten und Erscheinungen der homogenen Katalyse und der fermentativen Prozesse entwickelt, welche durch die Zwischenprodukttheorie in ihrer bisherigen Entwicklung nicht quantitativ erklärt und vorausgesehen werden. Es sind folgende:

a) Die komplizierten, von den gewöhnlichen Gleichungen der chemischen Kinetik stark unterschiedenen Fälle des kinetischen Verlaufs solcher katalytischen Reaktionen, die eine echte ideale Katalyse darstellen.

b) Die kinetische Spezifität der Katalysatoren.

c) Die speziellen komplizierten Verhältnisse bei gleichzeitiger Wirkung mehrerer Katalysatoren.

d) Die Rolle sekundärer Katalysatoren, d. h. der den Katalysator begleitenden und seine Wirkung beeinflussenden Stoffe, wie z. B. der H^+ -Ionen bei Oxydationen und Fermentreaktionen.

2. Es ist die von Henri für die Kinetik der Saccharasewirkung gegebene Gleichung im Zusammenhange mit den von Spitalsky seinerzeit ausgesprochenen Betrachtungen über die umkehrbare Bildung der katalytischen Zwischenprodukte für die katalytischen Reaktionen verschiedener Ordnung entwickelt worden.

3. Es wurde dabei der Begriff der Ordnung einer katalytischen Reaktion insofern präzisiert, als der Begriff der wahren chemischen Ordnung, unter welcher bei katalytischen Reaktionen die Anzahl der mit dem Katalysator zu dem Zwischenprodukt sich verbindenden Substratmoleküle verstanden wird, von der kinetischen Ordnung der Reaktion, d. h. der mathematischen Form ihrer Geschwindigkeitskurve prinzipiell unterschieden worden ist.

4. Es wurde gezeigt, dass die kinetische Ordnung einer katalytischen Reaktion durch die Grösse der Affinitätskonstante des Katalysators zu dem Substrat bestimmt wird und zwar so, dass eine katalytische Reaktion n -ter Ordnung nach verschiedenen kinetischen Gleichungen zwischen nullter und n -ter Ordnung verlaufen kann.

5. Es wurde gezeigt, dass die kinetische Spezifität der Katalysatoren eine unbedingte Folge der umkehrbaren Bildung langsam zerfallender Zwischenprodukte ist, insofern für jeden Katalysator die Anzahl der mit ihm in Verbindung tretenden Substratmoleküle und die für ihn spezifische Affinitätskonstante charakteristisch ist.

6. Es wurde gezeigt, dass der Temperatureinfluss sich bei katalytischen Reaktionen prinzipiell in der wenn auch nicht bedeutenden Änderung der Reaktionsordnung äussern muss.

7. Die die Wirkung eines Katalysators beeinflussenden Stoffe (sekundäre Katalysatoren oder Aktivatoren), hauptsächlich die H' - bzw. OH' -Ionen, können, je nachdem sie nur den Labilitätsgrad der Zwischenprodukte beeinflussen oder bei der umkehrbaren Bildung derselben teilnehmen, entweder nur die Zeiteinheit verändern oder auch die kinetische Ordnung der Reaktion bei gegebenem Katalysator verschieben.

8. Es wurde auf Grund der entwickelten Theorie gezeigt, dass die gleichzeitige Wirkung zweier Katalysatoren nur in ganz speziellen Fällen ein additives Verhalten ergeben kann, in den meisten Fällen aber sehr komplizierte, hauptsächlich durch die spezifischen Affinitäts- und Labilitätskonstanten geregelte Verhältnisse naturgemäss zu erwarten sind.

9. Es wurde im Zusammenhang mit der grossen experimentellen Wahrscheinlichkeit gleichzeitiger Bildung mehrerer Zwischenprodukte von Katalysator mit Substrat die kinetischen Gleichungen solcher katalytischen Reaktionen aufgestellt und gezeigt, wie mannigfaltig solche Reaktionen je nach dem Verhältnis der Affinitäts- und Labilitätskonstanten kinetisch verlaufen können bis zum Aufsteigen der Geschwindigkeitswerte mit Abnahme der Substratkonzentration und Bildung von Maxima und Minima der Geschwindigkeit.

10. Wenn bei der gleichzeitigen Bildung mehrerer Zwischenprodukte noch die sekundären Katalysatoren z. B. H' -Ionen teilnehmen, so wird sich ihr Einfluss (vgl. 7.) auf die Reaktionsordnung bei entsprechenden Affinitäts- und Labilitätsverhältnissen in der Weise äussern, dass das Vorhandensein eines Optimums ihrer Wirkung möglich wird, ähnlich wie es bei Fermentreaktionen der Fall ist.

11. Es ist die starke Abhängigkeit der Form von Geschwindigkeitskurven von den Grössenverhältnissen der Affinitäts- und Labilitätskonstanten bei sonst gleichen Bedingungen an zwei typischsten Beispielen zahlenmässig gezeigt worden.