

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

77. Jahrg. Nr. 1. — Abteilung A (Vereinsnachrichten), S. 1—14. — 25. Februar

---

## **S. Flüggé und J. Mattauch: Betrifft den Bericht „Die chemischen Elemente und natürlichen Atomarten nach dem Stande der Isotopen- und Kernforschung“.**

(Eingegangen am 26. November 1943.)

Der im Januar-Heft des vergangenen Jahres erschienene Isotopen-Bericht gab den Bericht über die Arbeiten von Ende 1941 bis Ende 1942 und zugleich wieder die vollständige Isotopentabelle nach dem neuesten Stande der Forschung.

Inzwischen sind zwar wieder einige neue Arbeiten erschienen; für den Chemiker bedeuten sie aber keine Änderungen der Atomgewichte.

Es wird deshalb in diesem Jahre von einem neuen Bericht abgesehen.

## **Anton Skrabal: Von den Simultanreaktionen.**

[Vortrag, gehalten in der besonderen Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Wien am 10. Oktober 1943; eingegangen aus Graz am 18. Oktober 1943.]

Es sind etwa 40 Jahre her, daß ich mich mit der chemischen Kinetik verdünnter homogener Systeme experimentell und theoretisch zu befassen begann. Als daher seitens unseres Herrn Präsidenten an mich die ehrende Einladung erging, über meine reaktionskinetischen Arbeiten einen zusammenfassenden Vortrag zu halten, war es mir klar, daß ich aus der Fülle des untersuchten Materials jenes Ergebnis herauszugreifen hatte, welches mir selbst als das wichtigste erschien. Es betrifft eine allgemeine Theorie der Simultanreaktionen, aus der die Gesetzmäßigkeiten der Mannigfaltigkeit des chemischen Geschehens hervorgehen. Mit dieser Theorie hat es folgende Bewandnis.

Die Chemie ist die Wissenschaft von den Stoffen, und sie beherrscht diese mit Hilfe ihrer Formeln. Die Formeln sind zwar ein Ausdruck für den Aufbau der Molekeln aus den Elementatomen und also Konstitutionsformeln, zunächst aber sind sie, wie W. Hückel<sup>1)</sup> zutreffend bemerkt, Reaktionsformeln, die uns ihre Umsetzungen anschaulich machen, die Vorgänge, nach welchen die Stoffe entstehen und verschwinden, ihre Aufbau- und Abbaureaktionen oder ihre Synthesen und Analysen. Alle diese Umsetzungen lassen sich durch Reaktionsgleichungen, die die Formeln der Reaktionsteilnehmer oder Reaktanten enthalten, wiedergeben. Wie die Formeln dem chemischen Sein, so entsprechen die Reaktionsgleichungen zwischen den Formeln dem chemischen Werden und Vergehen.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. **39**, 842 [1926].

Das ist die qualitative Seite der Formeln und Reaktionsgleichungen, ihre quantitative ist die chemische „Stöchiometrie“ und „Verwandtschaftslehre“. Letztere umfaßt die chemische Kinetik oder die Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit und die chemische Statik oder die Lehre vom chemischen Gleichgewicht, beide lassen sich zur chemischen Dynamik zusammenfassen. Die Kinetik mündet in der Statik, das chemische Geschehen im chemischen Gleichgewichte.

Sowohl das qualitative als auch namentlich das quantitative Studium des chemischen Geschehens lehrt nun, daß Einzelreaktionen selten sind. Der präparative Chemiker, der sein Präparat in 100-proz. Ausbeute d. Th. darzustellen trachtet, und der Analytiker, der nach glatten Reaktionen, die „im System richtig“ sind, fahndet, weiß hiervon zu berichten. Haben sie aber eine derartige Reaktion gefunden, so zeigt die kinetische Untersuchung der letzteren in der Regel, daß ihr „Zeitgesetz“ anders geartet ist als jenes, das nach der Reaktionsgleichung zu erwarten gewesen wäre, ein sicherer Hinweis dafür, daß diese Reaktion keine einfache ist, sondern sich aus solchen aufbaut. Man nennt sie dann eine Summenreaktion oder häufiger „Bruttoreaktion“. Sie setzt sich aus Teilreaktionen zusammen, an welchen neben den Stoffen der Bruttoreaktion oder den „Stabilen“ auch Zwischenstoffe oder „Instabile“ beteiligt sind. Letztere treten gegenüber den ersteren in so geringer Menge auf, daß durch ihre Zwischenbildung die Stöchiometrie der Bruttoreaktion nicht merklich gestört wird. Alle diese Tatsachen sowie die Erscheinung der induzierten Reaktionen, namentlich aber die Universalität des katalytischen Phänomens sprechen dafür, daß Einzelreaktionen selten, gleichzeitig verlaufende oder Simultanreaktionen aber die Regel sind. In der Natur ist so gut wie immer ein „System von Simultanreaktionen“ vorgelegen, und der chemische Kinetiker ist vor die Aufgabe gestellt, an der Hand dieses Systems auszusagen, welche Erscheinungen im Experimente zu beobachten sein werden und welchen Gesetzmäßigkeiten sie unterliegen.

Für den Chemiker, der die „Sprache der chemischen Reaktionsgleichungen“<sup>2)</sup> versteht, ist diese Aufgabe eine rein mathematische, da in den Ansätzen der klassischen chemischen Kinetik implizite schon alles enthalten ist, und man die vorliegenden Ansätze nur zu interpretieren, diskutieren oder zu integrieren braucht, um zu dem Schlußergebnis zu gelangen. In der Schwesterwissenschaft Physik ist es der theoretische Physiker, der mit der Lösung derartiger mathematischer Aufgaben betraut wird. Wir wollen daher als Gewährsmann in mathematischen Angelegenheiten den Physiker Felix Auerbach<sup>3)</sup> hören, und zwar zunächst in der Frage, wer zur Lösung solcher Aufgabe berufen ist. Zwei Wege sind hier gegeben: „Der Nichtmathematiker — hier also der Chemiker — kann sich mit dem Mathematiker zur Behandlung des vorliegenden Themas zusammentun in der Weise, daß der eine den mathematischen, der andere den nichtmathematischen Teil erledigt; daß dabei etwas Einheitliches und wahrhaft Vollkommenes entstehen werde, wird niemand erwarten. Der andere Weg ist beschwerlicher, aber aussichtsreicher: die Gewinnung eines hinreichenden mathematischen Fundaments von seiten des Nichtmathematikers selbst“.

<sup>2)</sup> Siehe A. Skrabal, Jahrbuch der Universität Graz (Graz 1940), S. 199.

<sup>3)</sup> Vergl. F. Auerbach, Die Furcht vor der Mathematik und ihre Überwindung, Jena 1924.

Der Chemiker, der, mit dem nötigen mathematischen Rüstzeug ausgestattet, um die Wende 1900 an das allgemeine Problem der Simultanreaktionen als erster sich heranwagte, war der Wiener „Organiker“ Rudolf Wegscheider<sup>4)</sup>. Seither wurde dieses Arbeitsgebiet vornehmlich in der Ostmark gepflegt, so daß es zuweilen als die „ostmärkische Linie“ der Reaktionskinetik bezeichnet wird. Ein durchgreifender Erfolg war aber dem Begründer dieser Schule nicht beschieden. Der Grund ist ein zweifacher: Einmal war Wegscheider seiner Zeit um ein Menschenalter voraus, ferner war seine Behandlung des Problems allzu abstrakt gehalten. Von den beiden Methoden der Behandlung sagt Auerbach, daß die „abstrakte in letzter Instanz zweifellos am höchsten steht. Für die erste Anknüpfung aber, für die Aufhellung jugendlichen Dunkels, ist — darüber kann kein Zweifel bestehen — die konkrete Methode, wenn nicht die einzig mögliche, so jedoch weitaus vorzuziehen, weil sie viel leichter Resonanz und damit von vornherein lebendiges Interesse erweckt.“ Sie ist die Methode, bei der die Beziehung der mathematischen Sprache zur lebendigen, realen Welt fortwährend aufrechterhalten wird.

Wir wollen uns daher an die konkrete Methode halten, zunächst eine Einzelreaktion betrachten, und zwar die denkbar einfachste, die Umwandlung zweier Tautomerer ineinander nach der Reaktionsgleichung  $A \rightleftharpoons B$ . Wenn A und B zugleich die Mengen der Tautomeren in Molen je Liter bedeuten, so wissen wir, daß letztere im Zuge der Reaktion, also mit der Zeit, veränderlich sind, aber voneinander nicht unabhängig, denn für jedes Mol des Eduktes A, das verschwindet, entsteht ein Mol des Produktes B, und sobald zur Zeit  $t$  von dem Edukte  $x$  Mole verschwunden sind, gilt  $A = a - x$  und  $B = b + x$ , wenn zu Anfang oder  $t = 0$  von den beiden Reaktanten  $a$  bzw.  $b$  Mole vorhanden waren, womit wir die zwei veränderlichen Größen A und B auf zwei Konstante  $a$  und  $b$  und eine einzige Veränderliche  $x$  zurückgeführt haben. Das  $x$  ist also ein Maß für den nach der Reaktion erfolgten Umsatz und heißt daher die Umsatzvariable. Die Beziehungen zwischen den Reaktanten der Reaktionen fließen aus den stöchiometrischen Grundgesetzen, die wir in die chemischen Reaktionsgleichungen hineingelegt haben und daher aus ihnen wieder herauszulesen vermögen. Die Stöchiometrie ist das „Einmaleins der Chemie“.

Zweitens folgt an der Hand der Reaktionsgleichung aus der Verwandtschaftslehre für die zeitliche Veränderlichkeit der Umsatzvariablen  $x$  oder die „Reaktionsgeschwindigkeit“ (RG), die wir kurz mit  $x'$  bezeichnen wollen, nach dem Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage:

$$x' = dx/dt = k_1(a - x) - k_2(b + x)$$

wo  $t$  die Zeit und die Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  die Geschwindigkeitskoeffizienten der reversiblen Reaktion  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$  sind. In der Sprache der Mathematik ist also die Gleichung für die RG einer Einzelreaktion von der allgemeinen Form  $x' = f(x)$ . Neben lauter Konstanten enthält letztere als Variable die Zeit  $t$  und die Umsatzvariable  $x$  als Stoffvariable. Wir wollen mit Wegscheider erstere als die unabhängige, letztere als die abhängige Variable hinstellen. Wird die Zeit gewählt, so folgt die Stoffvariable und damit die

<sup>4)</sup> Siehe u. a. Ztschr. physik. Chem. **30**, 593 [1899]; **34**, 290 [1900]; **35**, 513 [1900]; **39**, 257 [1902]; Monatsh. Chem. **21**, 361, 693 [1900]; **22**, 849 [1901].

Zusammensetzung des reagierenden Systems aus der Gleichung  $x' = f(x)$  und ihrem Integral.

Bisher haben wir aus der Erfahrung des chemischen Experimentes geschöpft, was wir weiter mit unserer Gleichung anstellen, ist in ihr in nuce enthalten und daher nur mehr mathematische Chemie. Ja, F. Auerbach hat das Massenwirkungsgesetz geradezu zur Demonstration der mathematischen Methodik gewählt, „erstens, weil es sich ohne letztere nicht exakt ausgestalten und auf besondere Fälle anwenden läßt, und zweitens, weil diese mathematische Behandlung, obgleich sie der höheren, nämlich der Infinitesimalrechnung angehört, doch im Grunde so simpel ist, daß es kein Meisterstück ist, sich mit ihr vertraut zu machen und sie dann selbständig weiter zu verwerten.“

Auf der rechten Seite unserer Gleichung für die RG  $x'$  steht eine Differenz zweier Terme, die beide die Stoffvariable  $x$  enthalten. Wir wollen sie als „Richtungsdifferenz“ (RD) bezeichnen, denn je nachdem, ob diese Differenz einen positiven oder negativen Wert hat, verläuft der im Experiment zu beobachtende Vorgang im Sinne des einen oder anderen Pfeiles der Reaktionsgleichung, und hat sie den Wert Null, so findet nichts statt oder es herrscht Gleichgewicht. Aus  $x' = 0$  folgt  $k_1(a - x) = k_2(b + x)$  als Gleichgewichtsbedingung.

Aus unserer Gleichung für die RG geht für die laufende Reaktion hervor, daß das Gleichgewicht theoretisch erst nach unendlich langer Zeit erreicht wird. Praktisch herrscht jedoch Gleichgewicht, wenn die RD eine kleine Differenz geworden ist, denn die Terme einer solchen kann man einander gleichsetzen. Die bis dahin verstreichende Zeit wollen wir als die „Reaktionszeit“ oder „Reaktionsdauer“ bezeichnen. Sie ist bei den einzelnen Reaktionen sehr verschieden, indem sie ebensowohl Sekundenbruchteile als auch Jahrbillionen betragen kann, sie ist aber immer eine endliche. Aus der Gleichsetzung  $k_1(a - x) = k_2(b + x)$  folgen das  $x$  im Gleichgewichte und damit auch die Gleichgewichtskonzentrationen, wenn die „Konstanten“ gegeben sind.

Jede Reaktion im homogenen System ist grundsätzlich reversibel. Im Experiment können wir jedoch von einer „irreversiblen“ Reaktion  $A \rightarrow B$  dann sprechen, wenn nach Ablauf der Reaktionszeit der erste Term der RD eine kleine Differenz ist. Alsdann ist  $x = a$ , und der Wert der Konzentration  $a - x = A$  des Eduktes im Gleichgewichte folgt nunmehr nach  $k_1A = k_2(b + a)$ . Auf der anderen Seite steht die „umsatzlose“ Reaktion. Von einer solchen wollen wir sprechen, wenn im Gleichgewichte  $x$  gegenüber  $a$  verschwindend klein ist. Bei der „irreversiblen“ Reaktion reagiert das Edukt vollständig ab, bei der „umsatzlosen“ reagiert es überhaupt nicht. Was hier von dem Edukt der monomolekularen Reaktion gesagt wurde, gilt für höhermolekulare Reaktionen für jenes der Edukte, das sich im Sinne der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung im „Unterschuß“ befindet.

Wir sind nun so weit, um zu den Simultanreaktionen übergehen zu können und wählen abermals den denkbar einfachsten Fall, den der beiden monomolekularen Reaktionen:



mit den Umsatzvariablen  $x_1$  und  $x_2$ . Abermals bildet sich, indem wir von A ausgehen, der Stoff B, aber nicht direkt, sondern indirekt über den Zwischenstoff Z. Für die laufenden Mengen der drei Reaktanten folgt nunmehr  $A = a - x_1$ ,  $B = b + x_2$  und  $Z = c + x_1 - x_2$ , wo  $a$ ,  $b$ ,  $c$  die Mengen zur Zeit  $t = 0$  sind, aus der Stöchiometrie und für die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$x'_1 = k_1(a - x_1) - k_2(c + x_1 - x_2) \quad (3)$$

$$x'_2 = k_2(c + x_1 - x_2) - k_4(b + x_2) \quad (4)$$

welche Differentialgleichungen also von Form  $x'_1 = f_1(x_1, x_2)$  und  $x'_2 = f_2(x_1, x_2)$  sind, indem wir nunmehr neben der Zeit als unabhängig Veränderliche zwei Stoffvariable als abhängige Veränderliche haben.

An unsere Geschwindigkeitsgleichungen knüpft sich eine prinzipielle Bemerkung. Da es im Alleingeschehen weder eine absolute Zeit noch eine absolute Geschwindigkeit gibt, Geschwindigkeiten also stets bezugs-mäßig (relativ) sind, ist eine für sich allein verlaufende chemische Reaktion weder rasch noch langsam. Wenn wir dennoch von einer Einzelreaktion sagen, sie sei rasch oder langsam, so geschieht dies unter Bezugnahme auf die Dauer der menschlichen Handlungen, die wir wieder an anderen Zeitphänomenen als Maßstab messen. Unsere Einstellung zu einer chemischen Einzelreaktion ist stets eine homozentrische oder anthropozentrische. In der Welt des chemischen Geschehens gewinnen die Begriffe rasche und langsame Reaktion, große und geringe RG tatsächlich erst in Ansehung der Simultanreaktionen einen physikalischen Sinn.

Die Mannigfaltigkeit des Verlaufes der Simultanreaktionen wird durch ihre relativen Geschwindigkeiten bedingt. Die Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeiten ist bei vergleichbaren Reaktionen auf die ihrer Geschwindigkeitskoeffizienten zurückzuführen. So haben wir an unserem Institut in der Hydrolyse der Ätherreaktionen kennengelernt, deren Koeffizienten allein nach den bereits vorliegenden Messungen um 20 Zehnerpotenzen auseinander liegen können. Das bedeutet, daß bei einer Reaktionsdauer von etwa einer Sekunde der raschesten Reaktion die der langsamsten Jahrbillionen beträgt.

Bei der großen Differenziertheit der RG wird der Fall, daß die Reaktionszeiten unserer beiden Simultanreaktionen ungefähr gleich sind, verhältnismäßig selten sein. In diesem weniger häufigen Falle verlaufen die beiden Simultanreaktionen in einem Zuge, und es liegt ein „Einakter“ vor. Am Ende des Einakters steht das totale Gleichgewicht. Wir berechnen es, indem wir in den RD die Terme von  $x'_1$  bzw.  $x'_2$  einander gleichsetzen, was zwei Gleichungen mit den Unbekannten  $x_1$  und  $x_2$  ergibt.

Sind die Bedingungen des Einakters nicht erfüllt, so wird das totale Gleichgewicht in zwei Zügen erreicht. Alsdann liegt ein „Zweiakter“ vor. Zwischen die beiden Akte fällt eine kürzere oder längere reaktionslose Pause. Die Reaktionsdauer der beiden Akte ist größenordnungsmäßig verschieden, derart, daß der zweite Akt zu seinem Ablauf ungleich viel mehr Zeit beansprucht als der erste. Beispielsweise kann der erste Akt eine Minute, die folgende reaktionslose Pause 2 Stunden und der zweite Akt 20 Jahre währen. Gleich einer Einzelreaktion kann auch ein Reaktionsakt reversibel oder irreversibel, mit Umsatz oder „umsatzlos“ verlaufen.

Während es nur einen Einfall gibt, können wir bei unseren Simultanreaktionen drei Zweiakte unterscheiden.

1) Sowie die Reaktion (1) die relativ raschere ist, verläuft im ersten Akte die Reaktion  $A \rightleftharpoons Z$  praktisch für sich allein. Mit Ende dieses Aktes ist die RD von  $x'_1$  eine kleine Differenz geworden und die Reaktion (1) im Gleichgewichte. Es ist zunächst ein „stehendes“, weil die an ihm beteiligten Reaktanten ihrer Menge nach unveränderlich sind, es ist ferner ein partielles und vorläufiges. In der folgenden reaktionslosen Pause findet die Reaktion (2) Zeit, sich geltend zu machen, und wenn  $x_2$  gegenüber  $x_1$  nicht mehr verschwindend klein ist, setzt der zweite Reaktionsakt ein. Während desselben bildet sich der Stoff B auf Kosten der Stoffe A und Z, die sich nach wie vor im Gleichgewichte befinden, letzteres ist aber kein stehendes mehr, sondern ein „laufendes“, weil nunmehr die Konzentrationen von A und Z mit der Zeit veränderlich sind. Das Statthaben der Reaktion (2) sucht zwar dieses Gleichgewicht zu stören, was aber nicht gelingt, weil das Z in demselben Maße, als es abreagiert, wieder nachgebildet wird, so daß die Beziehung  $k_1 A = k_2 Z$  laufend erfüllt ist. Mit Ende des zweiten Aktes ist auch die RD der zweiten Reaktion eine kleine geworden, und nunmehr herrscht totales Gleichgewicht. Die Konzentrationen der Reaktanten im letzteren sind natürlich andere als im partiellen Gleichgewichte zu Ende des ersten Aktes. Das totale Gleichgewicht ist zugleich ein definitives.

Von unserem Zweiakte ist ein Unterfall von besonderem Interesse. Sowie die Reaktion  $Z \rightarrow A$  „irreversibel“ und  $c = 0$  ist, ist der erste Akt „umsatzlos“. Dennoch erfordert er zu seinem Ablauf Zeit. Im darauffolgenden zweiten Akte, der allein ein „Umsatzakt“ ist, bildet sich wieder der Stoff B aus dem Stoff Z, der aber stets in verschwindend geringer Konzentration vorhanden und daher ein „Instabiles“ ist, das sich mit dem „Stabilen“ A im laufenden Gleichgewichte befindet. Während des Umsatzaktes ist  $A \rightleftharpoons B$  „Bruttoreaktion“, der Zwischenstoff Z ein „Arrheniusscher Zwischenstoff“. Im Umsatzakt ist die Reaktion (2) „geschwindigkeits- oder zeitbestimmend“, dieser zeitbestimmenden Reaktion ist das Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons Z$  „vorgelagert“.

2) Ein anderer Zweiakte, der dem ersten analog ist, liegt vor, wenn die Reaktion (2) die relativ sehr viel raschere ist. Vorausgesetzt, daß c oder b oder beide endlich sind, verläuft im ersten Akt  $Z \rightleftharpoons B$  bis zum Gleichgewichte. Erst im zweiten Akt verschwindet das A im merklichen Ausmaße unter Bildung der Stoffe des laufenden Gleichgewichtes  $Z \rightleftharpoons B$ .

Sowie  $Z \rightarrow B$  irreversibel und  $c = 0$  ist, ist der erste Akt stets umsatzlos, die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  „Bruttoreaktion“ des zweiten Aktes, des Umsatzaktes, und Z ein Instabiles, und zwar ein „Van't Hoff'scher Zwischenstoff“. Im Umsatzakt ist die Reaktion (1) zeitbestimmend, und diesem zeitbestimmenden Vorgange ist das Gleichgewicht  $Z \rightleftharpoons B$  „nachgelagert“.

3) Unsere beiden Zweiakte sind dadurch gekennzeichnet, daß mit Ende des ersten Aktes von den beiden Geschwindigkeiten  $x'_1$  und  $x'_2$  eine kleine Differenz ist. Es ließe sich eine Unzahl von praktischen Beispielen derartiger Zweiakte anführen. Ein dritter Zweiakte ist dadurch gekennzeichnet, daß mit Ende des ersten Aktes die Differenz  $x'_1 - x'_2$  der beiden Geschwindigkeiten eine kleine Differenz geworden ist. Das trifft zu, sowie die beiden Reaktionen  $Z \rightarrow A$  und  $Z \rightarrow B$  irreversibel

sind. Für ein endliches  $c$  verlaufen dann letztere Reaktionen als erster Reaktionsakt. Die während dieses Aktes gebildeten Stoffe A und B verhalten sich dabei zueinander so wie  $k_2:k_3$ . Nach einem Vorschlag von Z. H. Skraup<sup>6)</sup> sprechen wir dann von einem „konstanten Umwandungsverhältnis“. Mit Ende des ersten Aktes ist der Stoff Z so gut wie restlos verschwunden und von da ab ein Instabiles. Nach der reaktionslosen Pause setzt wieder der zweite Akt ein. Während desselben ist  $x'_1 - x'_2$  eine kleine Differenz und also  $x'_1 = x'_2$ . Daher bildet sich in diesem zweiten Akt das Instabile aus dem A mit derselben Geschwindigkeit, mit welcher es zu B weiterreagiert, und die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  ist die Bruttoreaktion dieses Aktes. Gegen Ende desselben werden  $x'_1$  und  $x'_2$  gleichzeitig kleine Differenzen, womit das totale Gleichgewicht erreicht ist. Der Unterschied zwischen diesem und den beiden anderen Zweiakttern ist also der, daß bei letzteren von den Partialgeschwindigkeiten  $x'_1$  und  $x'_2$  die eine im ersten, die andere im zweiten Akt, bei ersterem aber beide erst im zweiten Akt und gleichzeitig kleine Differenzen werden. Ein Beispiel eines Zweiaktters der dritten Art ist die Bildung zweier Isomerer A und B aus demselben Substrat Z in „irreversiblen“ Reaktionen und die darauffolgende langsame Tautomerisierung  $A \rightleftharpoons B$ <sup>6)</sup>.

Unser letzter Zweiakter beinhaltet die allgemeine Methode der Berechnung der Geschwindigkeit von Bruttoreaktionen und ihre Begründung. Wählen wir  $c = 0$  oder — was dasselbe besagt — gehen wir von den Stabilen aus, so ist der erste Akt umsatzlos, und im folgenden Umsatzakt gilt  $x'_1 = x'_2$ . Zugleich sind diese Geschwindigkeiten notwendig gleich der zeitlichen Veränderlichkeit der Umsatzvariablen  $\xi$  der Bruttoreaktion. Im Umsatzakt ist daher:

$$\xi' = x'_1 = x'_2$$

oder die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen sind untereinander gleich und gleich der Geschwindigkeiten der Bruttoreaktion. Das ist der Inhalt des „Prinzips der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten“<sup>7)</sup> (PGP). Dieses Prinzip gilt im Umsatzakt oder während der „Stationaritätsperiode“. Ihr geht eine umsatzlose Einleitungsperiode voraus, deren Dauer gegenüber der Reaktionsdauer des Umsatzaktes verschwindend klein ist.

Im Umsatzakt läßt sich die Konzentration der Stabilen sowohl durch  $x_1$  und  $x_2$  als auch durch  $\xi$ , die der Instabilen allein durch die Umsatzvariablen der Teilreaktionen darstellen. Bezeichnen wir die Konzentration der Instabilen symbolhaft mit kleinen Buchstaben, so gilt für den Umsatzakt:

$$\begin{aligned} A &= a - x_1 = a - \xi \\ B &= b + x_2 = b + \xi \\ z &= x_1 - x_2 \end{aligned}$$

woraus sich  $\xi = x_1 = x_2$ , und, nach der Zeit differenziert, abermals das PGP ergibt. Letzteres Prinzip folgt daher sowohl aus der Stöchiometrie der Bruttoreaktion als auch aus der Kinetik der Simultanreaktionen.

<sup>6)</sup> Monatsh. Chem. 20, 585 [1899].

<sup>7)</sup> A. Skrabal, B. 76, 281 [1943].

<sup>7)</sup> A. Skrabal, Monatsh. Chem. 64, 289 [1934].

Setzen wir in die Gleichung dieses Prinzips die Werte für  $x'_1$  und  $x'_2$  ein, so erhalten wir:

$$\xi' = k_1 A - k_2 z = k_3 z - k_4 B$$

und hieraus in ganz elementarer Rechnung für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion:

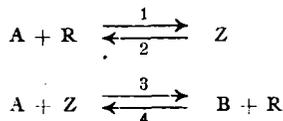
$$\xi' = \frac{k_1 k_3 A - k_2 k_4 B}{k_2 + k_3}$$

wo nach obigen stöchiometrischen Beziehungen A und B Funktionen der Umsatzvariablen  $\xi$  der Bruttoreaktion sind. Die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion ist also von der mathematischen Form  $\xi' = \varphi(\xi)$ , die somit die gleiche ist wie die einer Einzelreaktion<sup>8)</sup>.

Unsere Gleichung für  $\xi'$  enthält die Richtungsdifferenz ( $k_1 k_3 A - k_2 k_4 B$ ) der Bruttoreaktion. Weil letztere über Zwischenreaktionen und also nicht direkt verläuft, sind in der RD natürlich die Koeffizienten der Teilreaktionen enthalten. Ist diese Richtungsdifferenz eine kleine geworden, so sind nicht nur die Bruttoreaktion, sondern — wie sich leicht zeigen läßt — auch alle Partialreaktionen im Gleichgewicht. Das muß so sein, denn das Gleichgewicht ist ein totales.

Ferner enthält der Ausdruck für  $\xi'$  noch als ein zusätzliches Glied  $1 : (k_2 + k_3)$  als Faktor. Letzterer bestimmt weder das Gleichgewicht, noch die Richtung der Reaktion, denn er ist stets positiv. Dagegen ist von ihm die Geschwindigkeit im hohen Maße abhängig, da die Koeffizientensumme  $k_2 + k_3$  sehr viel größer als  $k_1 + k_4$  ist. Wir wollen ihn daher als den „Geschwindigkeitsfaktor“ (GF) bezeichnen.

Unsere Simultanreaktionen sind die denkbar einfachsten. In nur ein wenig komplizierteren Fällen treten auch die Reaktanten und stets auch die etwaigen Katalysatoren im GF auf. Nehmen wir etwa die Simultanreaktionen:



her, in welchen wieder Z ein Instabiles ist. Alsdann ist  $2A \rightleftharpoons B$  die Bruttoreaktion und R Katalysator. Unsere Aufgabe ist es, die Geschwindigkeit  $\xi'$  der Bruttoreaktion als eine Funktion von  $\xi$  darzustellen, die als Konstante neben den Geschwindigkeitskoeffizienten nur die Anfangskonzentrationen a und b der Reaktanten und r des Katalysators enthält.

Aus der Stöchiometrie der Partialreaktionen und der Bruttoreaktion folgt:

$$\begin{aligned} A &= a - x_1 - x_2 = a - 2\xi \\ B &= b + x_2 = b + \xi \\ z &= x_1 - x_2 \\ R &= r - x_1 + x_2 = r - z \end{aligned}$$

und hieraus  $\xi = x_1 - x_2$  und, nach der Zeit differenziert,  $\xi' = x'_1 - x'_2$  oder:

$$\xi' = k_1 A (r - z) - k_2 z = k_3 A z - k_4 B (r - z).$$

Somit lautet die Geschwindigkeitsgleichung der Bruttoreaktion:

$$\xi' = \frac{r (k_1 k_3 A^2 - k_2 k_4 B)}{(k_1 + k_3) A + k_2 + k_4 B}$$

<sup>8)</sup> Zuweilen ist  $\xi'$  von der Form  $\xi' = \varphi(\xi, t)$ , was an der Sachlage nichts ändert.





einem totalen Gleichgewichte, an dem fast alle organischen Stoffe mehr oder weniger beteiligt sind.

Sowohl bei der Oxydation als auch bei der Reduktion ist der Chemiker — mit Ausnahme des Analytikers, wenn er die Liebigsche Elementaranalyse ausführt — an dem totalen Gleichgewicht ganz uninteressiert. Vielmehr ist er bestrebt, nach einem Mehrakter, möglichst im ersten Akt, sein Substrat zu einem partiellen Gleichgewicht zu führen, das von dem gewünschten Stoffe möglichst viel enthält. So wird er etwa aus einem sekundären Alkohol ein Keton mit gleichem Kohlenstoffgerüst oder — beim oxydativen Abbau — einen Stoff mit einem noch möglichst großen Gerüst herzustellen trachten. Das gleiche gilt für den Synthetiker, der aus dem Wassergas nicht gleich im Einakter „den ganzen Beilstein“, sondern bestimmte Stoffe in bester Ausbeute gewinnen will, was wieder nur in den Anfangsakt eines Mehrakters möglich ist.

Der Chemiker, der vor diese Aufgabe gestellt ist, muß trachten, die Reaktionen in seinem Substrat im gewünschten Sinne zu „steuern“ oder zu „lenken“. In neuerer Zeit verwendet man für diese Zwecke vornehmlich die Katalyse. Namentlich war es A. Mittasch, der, vor allem gegenüber der Auffassung des Katalysators als Reaktionsbeschleuniger nach Wilhelm Ostwald, auf die reaktionslenkende Wirkung des Katalysators mit allem Nachdruck hingewiesen hat. Aber auch Temperatur und Druck bzw. Konzentration sowie das Medium haben nicht nur Einfluß auf Gleichgewicht und Geschwindigkeit, sondern auch steuernde Wirkung, was allein aus dem „Geschwindigkeitsfaktor“ der Zeitgesetze der Bruttoreaktionen hervorgeht. Eine vollkommene Steuerung hat jedoch die Kenntnis der Koeffizienten aller der einfachsten Reaktionen, die sich nicht weiter mehr aufspalten lassen, zur Voraussetzung, denn die Koeffizienten dieser „Elementar- oder Urreaktionen“ finden wir in den Zeitgesetzen der Bruttoreaktionen wieder.

Diese Koeffizienten der Geschwindigkeit sind bekanntlich vom Medium und der Temperatur stark abhängig. Zur Aufdeckung der funktionellen Beziehungen zwischen den drei Variablen sind bisher im wesentlichen zwei Wege betreten worden. Der eine knüpft an Vorstellungen an, die mit den Begriffen Aktivierungsenergie, Stoßzahl und sterischer Faktor verbunden sind, der andere, vielleicht erfolversprechendere Weg nimmt, wie unsere Theorie der Simultanreaktionen, vom Massenwirkungsgesetz und damit von den Reaktionsgleichungen seinen Ausgang. Die beiden Koeffizienten einer reversiblen Reaktion sind ja miteinander durch die Gleichgewichtskonstante verknüpft, deren Wert gleichfalls vom Medium und der Temperatur beeinflußt wird. Die Beziehungen zwischen den dreien werden durch den Nernstschen Verteilungssatz und die van't Hoffsche Isochorengleichung geregelt. Es stand daher zu erwarten, daß letztere Gesetze auch die kinetische Seite der Reaktionen beherrschen und daß ferner zwischen Geschwindigkeit und Affinität eine wiederholt vermutete, aber augenscheinlich sehr gut getarnte Parallelität bestünde. Nach zeitlich weit zurückliegenden Überlegungen von van't Hoff war es später der Würzburger „Organiker“ Otto Dimroth, der als Alleingänger, nur mit wenigen Schülern, den Faden wieder aufnahm und in programmatischen Arbeiten eine ganz neue Richtung in der chemischen Kinetik in die Wege leitete. Nach den vielseitigen Ergebnissen dieser experimentellen und theoretischen

Untersuchungen, über welche ein ausgezeichnete Bericht aus der Feder des Hrn. L. Ebert<sup>12)</sup> vorliegt, handelt es sich hier um den Entwurf einer „Systematik der Reaktionsgeschwindigkeiten“. Der ins feinste ausgearbeiteten Systematik des Seins der chemischen Verbindungen wird eine solche ihres Werdens und Vergehens zur Seite gestellt. Vielleicht ist der Tag noch ferne, an dem man aus den chemischen Reaktionsgleichungen auch die Reaktionszeiten und Gleichgewichte wird herauslesen können, ich glaube aber, daß er kommen wird. Zur Zeit können wir mit W. Langenbeck<sup>13)</sup> von den Konstitutionsformeln feststellen, daß sie uns zwar die „Architektur“ der Molekeln vollkommen wiedergeben, nicht aber ihre Dynamik (Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten). Aber da wir schon heute aus den Formeln viel mehr herauslesen als ihre Entdecker ursprünglich in sie hineingelegt haben, so wird das um so mehr für die Zukunft gelten, denn ein großes Werk ist stets klüger als sein Schöpfer. Wie F. Auerbach seinen Physiker sagen läßt, daß er sich an der Schönheit der Maxwell'schen Feldgleichungen so berauscht, daß er von ihnen „nicht loskommen“ kann, so wird auch der Chemiker von der Welt seiner Formeln und Reaktionsgleichungen, in der er lebt und denkt, niemals loskommen.

<sup>12)</sup> B. 74 (A), 12 [1941].

<sup>13)</sup> Lehrbuch der organ. Chem. 3. Aufl., Dresden 1942, S. 162.

---