

# Über simultane Gleichgewichte und die Beziehungen zwischen Thermodynamik und Reaktionskinetik homogener Systeme

von

Rud. Wegscheider.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1901.)

Vor einiger Zeit<sup>1</sup> habe ich gezeigt, wie die die Reaktionsgeschwindigkeit betreffenden Fragen bei nebeneinander verlaufenden Reactionen in homogenen Systemen behandelt werden können. Im Folgenden will ich mich mit Beziehungen zwischen der chemischen Kinetik und der Gleichgewichtslehre homogener Systeme beschäftigen, insbesondere für den Fall, dass mehrere zu Gleichgewichten führende Reactionen nebeneinander stattfinden.

Zwar sind verwickeltere Fälle von simultanen Gleichgewichten, die sich mit messbarer Geschwindigkeit einstellen, noch kaum untersucht. Ich sehe mich aber doch veranlasst, diesem Gegenstande näher zu treten, da derartige Probleme immerhin schon bei theoretischen Erörterungen in Betracht gezogen worden sind. Insbesondere hat Hans Euler<sup>2</sup> eine Theorie der Katalyse veröffentlicht, welche ihn zu weittragenden Schlüssen veranlasste, z. B. zu dem, dass sich eine Aussicht eröffne, Geschwindigkeitsconstanten aus Gleichgewichtskoeffizienten zu berechnen. Mir scheinen seine Darlegungen keineswegs einwandfrei. Bei der Wichtigkeit der Sache will ich

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XXI, 693; Zeitschrift für physikal. Chemie, XXXV, 513 (1900).

<sup>2</sup> Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXXIII, 3202 (1900).

daher klarzulegen versuchen, in welchen Punkten Euler nach meiner Meinung geirrt hat, und daran anschließend eine Darstellung der Beziehungen zwischen Gleichgewichts- und Geschwindigkeitsconstanten geben, wie sie sich aus den gegenwärtig herrschenden theoretischen Anschauungen ergibt. Hierbei wird sich Veranlassung finden, die Grundlagen der Thermodynamik chemischer Vorgänge einer Erörterung zu unterziehen.

### I. Die Euler'sche Ableitung.

Euler beschäftigt sich insbesondere mit der Wechselwirkung zwischen Säure, Alkohol, Ester und Wasser. Er nimmt an, dass diese Körper theilweise ionisirt seifen (beim Äthylacetat unter Bildung der Ionen  $\text{CH}_3\text{CO}$  und  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ). Hiedurch wird die Einwirkung von Wasser auf die Ester analog der hydrolytischen Spaltung von Salzen in Säure und Basis. Aus dieser Annahme leitet er für die Geschwindigkeit der Esterverseifung unter Berücksichtigung der Gegenreaction (Esterbildung) die Gleichung ab:

$$-\frac{dE}{dt} = \kappa \{ [\text{CH}_3\text{CO}][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}] \times [\text{H}][\text{OH}] - [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}][\text{H}] \times [\text{CH}_3\text{CO}][\text{OH}] \},$$

wo  $[\text{CH}_3\text{CO}]$  u. s. w. die Concentrationen der  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Ionen u. s. w. bedeuten. In Worten drückt er diese Gleichung so aus: »Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gleich der Differenz der Ionenproducte der in den beiden entgegengesetzten Richtungen reagierenden Körper«.

Die erwähnten Concentrationen treten bei seiner Ableitung in die Gleichung dadurch ein, dass die Gleichungen für die Dissociationsgleichgewichte des Äthylalkohols, des Äthylacetats, der Essigsäure und des Wassers benutzt werden. Indem er diese Gleichgewichtsbedingungen in die Geschwindigkeitsgleichung für die Reaction zwischen Wasser, Ester, Säure und Alkohol einführt, macht er die Annahme, dass die Gleichgewichtsbedingungen für die vier Dissociationen in jedem Augenblicke erfüllt sind, dass also diese vier Gleichgewichte sich mit unendlich großer Geschwindigkeit einstellen.

Euler scheint vorauszusetzen, dass beispielsweise das  $[\text{CH}_3\text{CO}]$  links vom Minuszeichen in der Klammer verschieden sei von dem  $[\text{CH}_3\text{CO}]$  rechts vom Minuszeichen, indem das eine die aus dem Ester, das andere die aus der Säure entstandenen  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Ionen bedeuten soll. Diese Voraussetzung ist aber irrig; die  $[\text{CH}_3\text{CO}]$  u. s. w. bedeuten links und rechts vom Minuszeichen in der Klammer die Gesamtconcentrationen der  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Ionen u. s. w. in der Lösung und haben daher links und rechts vom Minuszeichen denselben Wert. Die Klammer ist also identisch Null und daher ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit gleich Null.<sup>1</sup> Dieses Resultat widerspricht aber der Erfahrung, derzufolge die Reaction mit messbarer Geschwindigkeit erfolgt.

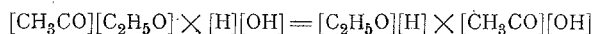
Dass die  $[\text{CH}_3\text{CO}]$  u. s. w. in den Dissociationsgleichgewichten die Gesamtconcentration der betreffenden Ionenarten bedeuten, ergibt sich sowohl aus der thermodynamischen, wie aus der kinetischen Begründung der Gleichgewichtsformel. Das ist auch immer so aufgefasst worden. Nur aus dieser Auffassung der Ionenconcentrationen heraus wurde beispielsweise die Dissociationsverminderung der Salze (im weitesten Sinne) beim Zusatz gleichioniger Salze abgeleitet. Würde in der Gleichgewichtsbedingung für die Dissociation der Essigsäure

$$k = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}} C_{\text{H}}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

$C_{\text{H}}$  sich bloß auf die aus der Essigsäure entstehenden H-Ionen beziehen, so wäre der Zusatz von Salzsäure ohne Einfluss auf den Dissociationsgrad.

Da sonach die eingangs mitgetheilte Euler'sche Formel bei richtiger Deutung zu einem der Erfahrung widersprechenden Ergebnis führt, muss die Frage aufgeworfen werden, ob nicht in den Voraussetzungen ein Fehler liegt. In der That liegt der

<sup>1</sup> Demgemäß ist auch die von Euler (l. c. und Z. f. physikal. Ch., 36, 648, [1901]) gegebene Gleichung



eine selbstverständliche Identität.

Fehler darin, dass Euler annimmt, dass die vier Dissociationsgleichgewichte für Ester, Wasser, Säure und Alkohol sich mit unendlicher Geschwindigkeit einstellen.

Man hat nach Euler im System acht Molekelarten:  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und die Ionen  $\text{CH}_3\text{CO}$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{H}$  und  $\text{OH}$ . Bezeichnet man die Concentrationen dieser Molekelarten der Reihe nach mit  $c_1$  bis  $c_8$ , so müssen diese Concentrationen zunächst drei Gleichungen erfüllen, welche das Gesetz der Erhaltung der Masse ausdrücken:

$$c_1 + c_3 + c_5 = A_1,$$

$$c_1 + c_2 + c_6 = A_2,$$

$$c_3 + c_4 + c_8 = A_3.$$

Ferner muss die stöchiometrische Beziehung

$$c_2 + c_4 + c_7 = A_2 + A_3 - A_1$$

oder, was auf dasselbe hinauskommt, die Bedingung für die Gleichheit der Zahl der positiven und negativen Ionen

$$c_5 + c_7 = c_6 + c_8$$

erfüllt sein.

Nimmt man nun außerdem die vier Bedingungen für die Dissociationsgleichgewichte als in jedem Augenblicke erfüllt an, so hat man im ganzen acht von einander und von der Zeit unabhängige Gleichungen, mit deren Hilfe man für die acht Concentrationen von der Zeit unabhängige (nur von der Constanten  $A$  und den Gleichgewichtscoefficienten abhängige) Werte erhält.

Unter den gemachten Voraussetzungen können also die Concentrationen nicht von der Zeit abhängen. Vom Standpunkte der Reaktionskinetik bedeutet das, dass die zwei in dem System mit endlicher Geschwindigkeit verlaufenden Reactionen keine endlichen Änderungen der Concentrationen hervorrufen können, da die mit unendlicher Geschwindigkeit verlaufenden Reactionen etwaige Änderungen im Sinne der langsamer verlaufenden Reactionen sofort rückgängig machen. Diese Verhältnisse werden im Abschnitt IV noch an einem einfacheren Beispiele erörtert werden.

Fasst man die Esterverseifung als Hydrolyse eines Salzes auf, so ergibt sich schon aus der bekannten Formel  $K_5 = \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}$ , dass die Hydrolyse durch die Annahme von vier bestehenden Dissociationsgleichgewichten bereits vollständig bestimmt ist.

Das gleiche würde auch noch gelten, wenn man die von Euler in einer späteren Abhandlung<sup>1</sup> gemachte Annahme heranziehen würde, dass auch die Ionen  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  und  $\text{C}_2\text{H}_5^-$  im System vorhanden sind. Dann würde sich sowohl die Zahl der Ionenarten, als auch die der unabhängigen Gleichgewichtsbedingungen um zwei vermehren.

Die von Euler an seine Ableitung geknüpften Folgerungen, insbesondere auch die Berechenbarkeit von Geschwindigkeitsconstanten aus Gleichgewichtscoefficienten, werden hiemit hinfällig.

Hiemit soll nicht gesagt sein, dass der Versuch Eulers, die Bildung und Verseifung der Ester auf Ionenreactionen zurückzuführen, unberechtigt sei.<sup>2</sup> Nur darf man nicht annehmen, dass alle Dissociationsgleichgewichte sich mit unendlicher Geschwindigkeit einstellen, und darf daher die betreffenden Gleichgewichtsbedingungen nicht in die Geschwindigkeitsgleichung für die Esterverseifung einführen.

Wie die Annahme von Ionenreactionen mathematisch behandelt werden könnte, ergibt sich aus meiner eingangs erwähnten Abhandlung über die allgemeinste Form der Gesetze der chemischen Kinetik homogener Systeme. Die rechnerischen Schwierigkeiten wären allerdings sehr bedeutend.

## II. Die Beziehungen zwischen Gleichgewichtscoefficienten und Geschwindigkeitsconstanten bei simultanen Gleichgewichten in homogenen Systemen.

Beziehungen zwischen Gleichgewichtscoefficienten und Geschwindigkeitsconstanten können in der Regel nur in Betracht kommen, wenn in einem System Vorgänge möglich sind, die

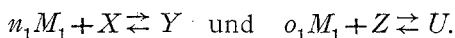
<sup>1</sup> Z. f. physikal. Chem., XXXVI, 409 (1901).

<sup>2</sup> Für diesen Gedanken beansprucht Zengelis (Ber. d. Deutsch. ch. Ges., 34, 198 [1901]) die Priorität.

nach beiden Richtungen verlaufen (Gegenwirkungen).<sup>1</sup> Tritt in einem System nur ein zu einem Gleichgewichte führendes Reactionspar auf, so ist bekanntlich der Gleichgewichtscoefficient gleich dem Quotienten der beiden Geschwindigkeitsconstanten. Dasselbe gilt auch noch, wenn in einem System mehrere derartige Reactionspaare stattfinden, die hinsichtlich der daran beteiligten Molekelarten völlig verschieden sind. Dann haben die verschiedenen Gleichgewichte keinen Einfluss auf einander, insoferne nicht etwa eine Änderung des Mediums anzunehmen ist.

Dagegen ist bisher die Frage nicht untersucht worden, ob diese Beziehung auch noch gelten muss, wenn mehrere Gegenwirkungen nebeneinander stattfinden, die hinsichtlich der beteiligten Molekelarten nicht völlig von einander verschieden sind. Euler hat in der eingangs erwähnten Abhandlung<sup>2</sup> die erwähnte Beziehung auch in diesem Falle als gültig vorausgesetzt. Es ist aber leicht einzusehen, dass diese Beziehung in dem jetzt in Rede stehenden Falle nicht nothwendig erfüllt sein muss.

Um dies zu zeigen, sollen zwei simultane Gleichgewichte betrachtet werden, deren Reaktionsgleichungen eine Molekelart gemeinsam haben. Die Reaktionsgleichungen seien



Darin bedeuten  $M_1$  die beiden Gleichgewichten gemeinsame Molekelart,  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  und  $U$  Molekelarten oder Complexe von Molekelarten, die untereinander völlig verschieden sind oder auch gemeinsame Molekelarten enthalten können. Nur soll die Molekelart  $M_1$  nicht auf beiden Seiten einer Reaktionsgleichung denselben Coefficienten haben.

Bezeichnet  $C_1$  die Concentration von  $M_1$  beim Gleichgewichte,  $C_x$  das Product der Concentrationen der in  $X$  enthaltenen Molekelarten, erhoben zu den durch die stöchiometrischen Coefficienten angegebenen Potenzen, und seien  $C_y$ ,  $C_z$ ,  $C_u$  die analogen Producte für die Complexe  $Y$ ,  $Z$  und  $U$ , so hat man die Gleichgewichtsbedingungen

<sup>1</sup> Eine Einschränkung dieses Satzes wird sich aus dem folgenden ergeben.

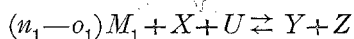
<sup>2</sup> S. 3203.

$$K_1 = \frac{C_y}{C_1^{n_1} C_x} \quad \dots 1)$$

und

$$K_2 = \frac{C_u}{C_1^{o_1} C_z} \quad \dots 2)$$

Nach dem Begriff der Reaktionsgleichungen hat  $(n_1 M_1 + X)$  dieselbe elementare Zusammensetzung wie  $Y$ , ferner  $(o_1 M_1 + Z)$  dieselbe elementare Zusammensetzung wie  $U$ . Daher hat auch  $(n_1 - o_1) M_1 + X - Z$  dieselbe elementare Zusammensetzung wie  $Y - U$ , oder  $(n_1 - o_1) M_1 + X + U$  dieselbe Zusammensetzung wie  $Y + Z$ . Man kann daher in dem System auch das Reaktionspaar



annehmen. Für dieses lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{C_y C_z}{C_1^{n_1 - o_1} C_x C_u} = K_3 \quad \dots 3)$$

Wenn nun die Gleichgewichtsbedingungen 1) und 2) erfüllt sind, so hat auch

$$\frac{C_y C_z}{C_1^{n_1 - o_1} C_x C_u} = \frac{K_1}{K_2}$$

einen constanten Wert. Es herrscht daher hinsichtlich des dritten Reaktionspaares nothwendigerweise Gleichgewicht, wenn hinsichtlich der beiden ersten Reaktionspaare Gleichgewicht herrscht.

Das Vorhandensein von zwei simultanen Gleichgewichten, welche eine Molekelart gemeinsam haben, bedingt also immer das Vorhandensein eines dritten Gleichgewichtes, dessen Constante durch die beiden anderen Gleichgewichtscoefficienten bestimmt ist.

Für diesen Fall soll nun die Beziehung zwischen den Gleichgewichtscoefficienten und den Geschwindigkeitsconstanten der einzelnen Reactionen behandelt werden. Zum Gleichgewicht ist offenbar nothwendig und hinreichend, dass die Mengen von  $M_1$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  und  $U$  constant bleiben (sich mit der Zeit nicht ändern).

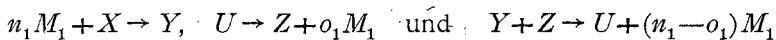
Diese Constanz tritt aber nicht nur ein, wenn jedes einzelne Reaktionspaar für sich allein die Concentrationen unver-

ändert lässt, sondern auch dann, wenn zwar jedes Reaktionspaar eine Concentrationsänderung bewirkt, aber die drei Concentrationsänderungen sich gegenseitig aufheben. Beispielsweise könnte das erste Reaktionspaar in der Zeiteinheit einen bestimmten Bruchtheil des Formelgewichtes des Complexes  $n_1M_1 + X$  in  $Y$  verwandeln und das zweite Reaktionspaar in derselben Zeit denselben Bruchtheil des Formelgewichtes des Complexes  $U$  in  $o_1M_1 + Z$  umwandeln. Das dritte Reaktionspaar könnte gleichzeitig dieselben Quantitäten von  $Y$  und  $Z$  in  $(n_1 - o_1)M_1$ ,  $X$  und  $U$  verwandeln.

Die durch die drei Reaktionspaare in der Zeiteinheit gebildeten Mengen der vorhandenen Stoffe können dann ausgedrückt werden durch

	$M_1$	$X$	$Y$	$Z$	$U$
1. Reaktionspaar . . .	$-\alpha n_1 M_1$	$-\alpha X$	$\alpha Y$	0	0
2.       »       . . . .	$\alpha o_1 M_1$	0	0	$\alpha Z$	$-\alpha U$
3.       »       . . . .	$\alpha (n_1 - o_1) M_1$	$\alpha X$	$-\alpha Y$	$-\alpha Z$	$\alpha U$

Man sieht, dass bei dieser Annahme im ganzen keine Concentrationsänderung eintritt, also Gleichgewicht herrscht. Man sieht ferner, dass auch Gleichgewichte ohne eigentliche Reactionen mit Gegenwirkungen denkbar sind. Nimmt man nämlich an, dass bloß die Reactionen



ohne die betreffenden Gegenreactionen stattfinden, so ist in derselben Weise ein Gleichgewicht möglich.

Bezeichnet man die Geschwindigkeitsconstanten der sechs Reactionen mit  $k_1$  bis  $k_6$ , so sind bei der besprochenen Art von Gleichgewicht die Gleichungen

$$K_1 = \frac{k_1}{k_2}, \quad K_2 = \frac{k_3}{k_4}, \quad K_3 = \frac{k_5}{k_6}$$

nicht erfüllt.

Ein Gleichgewicht dieser Art ist durchaus möglich. Auf Reactionen, welche in homogenen Systemen ohne Änderung der Zusammensetzung des Systems erfolgen, lässt sich kein Perpetuum mobile gründen, ebensowenig wie auf die Be-



wegungen, welche die kinetische Theorie der Aggregatzustände in allen Körpern annimmt.

Für die Ermittlung der Beziehung zwischen den Gleichgewichtskoeffizienten und den Geschwindigkeitskonstanten können ebenso wie bei einzelnen, so auch bei simultanen Gleichgewichten nur die Gesetze der chemischen Kinetik benutzt werden. Denn in den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen kommen die Geschwindigkeitskonstanten nicht vor, wie denn überhaupt die Thermodynamik über Reaktionsgeschwindigkeiten nichts aussagt. Dagegen lassen sich aus den Gesetzen der chemischen Kinetik in allen Fällen Gleichgewichtsbedingungen ableiten, in denen die Geschwindigkeitskonstanten vorkommen. Die Beziehung zwischen Gleichgewichtskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich dann, indem man in den thermodynamischen Gleichgewichtsformeln die durch die Kinetik gelieferten Werte der Gleichgewichtskonzentrationen einsetzt. Es soll daher nunmehr die kinetische Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen besprochen werden.

### III. Kinetische Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen.

Zur Ermittlung der Gleichgewichtsbedingungen aus den Gesetzen der Kinetik können zwei Wege dienen:

1. Man integriert die Geschwindigkeitsgleichungen und erhält dadurch die jeweiligen Concentrationen der vorhandenen Molekelarten als Functionen der Zeit. Die Concentrationen beim Gleichgewichte sind nun jene Concentrationen, welche sich nach unendlich langer Zeit einstellen. Setzt man also in den Ausdrücken für die Concentrationen die Zeit gleich unendlich, so erhält man die Gleichgewichtskonzentrationen als Functionen der Anfangskonzentrationen und der Geschwindigkeitskonstanten. Mit Hilfe der so ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen lässt sich dann der Gleichgewichtskoeffizient als Function der Geschwindigkeitskonstanten ausdrücken.

2. Viel einfacher erhält man die kinetischen Gleichgewichtsbedingungen auf folgendem Wege. In einer früheren Abhandlung<sup>1</sup> habe ich untersucht, unter welchen Umständen die

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XXI, 733; Z. f. physikal. Chemie, XXXV, 545 (1900).

Concentration einer Molekelart im ganzen unverändert bleibt, obwohl sie an mehreren Reactionen derart betheiligt ist, dass die einzelnen Reactionen ihre Concentration verändern können. Bei dieser Gelegenheit habe ich eine nothwendige, aber nicht hinreichende Bedingung (Gleichung 18)<sup>1</sup> für die Constanz der Concentration einer Molekelart erhalten, welche eine Beziehung zwischen den Anfangsconcentrationen und den Geschwindigkeitscoefficienten darstellt. Diese Gleichung 18) lässt sich nun verwenden, um Gleichgewichtsbedingungen zu ermitteln. Soll nämlich ein System von Anfang an im Gleichgewichte sein, so müssen die Anfangsconcentrationen so gewählt sein, dass alle Molekelarten constante Concentrationen haben. Man hat also für jede Molekelart die betreffende Gleichung 18) zu bilden und erhält so viele Gleichungen zwischen den Concentrationen und Geschwindigkeitsconstanten, als Molekelarten da sind. Diese Gleichungen sind nicht alle von einander unabhängig, da ja die Mengenänderungen der einzelnen Molekelarten durch das Gesetz der Erhaltung der Masse miteinander verknüpft sind.

Während die Gleichung 18) für eine einzelne Molekelart nur eine nothwendige, aber nicht immer hinreichende Bedingung für die Unveränderlichkeit ihrer Concentration ist, gibt die Aufstellung der Gleichung 18) für alle vorhandenen Molekelarten die nothwendige und hinreichende Bedingung dafür, dass keine Molekelart ihre Concentration ändern kann, also die vollständige Gleichgewichtsbedingung. Die Gleichung 18) folgte nämlich daraus, dass die Concentrationsänderung einer Molekelart jedenfalls nur dann für alle Zeiten den Wert Null haben kann, wenn sie zur Zeit  $t = 0$  den Wert Null hat. Sind daneben Molekelarten von veränderlicher Concentration da, so ist das Nullwerden des Differentialquotienten der Concentration einer Molekelart nach der Zeit für  $t = 0$  nicht genügend, um für alle Zeiten unveränderliche Concentration dieser Molekelart sicherzustellen; die Änderung der Concentration der anderen Molekelarten kann bewirken, dass auch jener Differentialquotient, welcher für  $t = 0$  Null war, in späterer Zeit endliche Werte

---

<sup>1</sup> §. 41 (Mon. S. 734, Z. f. ph. Ch. S. 546); siehe auch §. 47 (Mon. S. 738, Z. f. ph. Ch. S. 549).

annimmt. Wenn dagegen zur Zeit  $t = 0$  alle Molekelarten unveränderliche Concentration haben, so kann auch später keine Änderung eintreten.

Mathematisch lässt sich die Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen aus den Geschwindigkeitsgleichungen in folgender Weise formulieren.<sup>1</sup>

Die Reaktionsgleichungen sollen von folgender Form vorausgesetzt werden:

- I.  $n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots \rightarrow \alpha_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \dots$
- II.  $o_1 M_1 + o_2 M_2 + \dots \rightarrow \beta_1 M_1 + \beta_2 M_2 + \dots$
- .....

Bezeichnet man die gesammten Concentrationsabnahmen der Molekelarten  $M_1, M_2$  u. s. w. zur Zeit  $t$  mit  $\xi_1, \xi_2$  u. s. w., so hat man die Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_1}{dt} &= (n_1 - \alpha_1) \frac{dx}{dt} + (o_1 - \beta_1) \frac{dy}{dt} + \dots \\ \frac{d\xi_2}{dt} &= (n_2 - \alpha_2) \frac{dx}{dt} + (o_2 - \beta_2) \frac{dy}{dt} + \dots \\ &\dots \end{aligned}$$

Darin bedeutet  $x$  die zur Zeit  $t$  durch die Reaction I umgesetzte Menge, ausgedrückt in Bruchtheilen der in der Reaktionsgleichung stehenden Menge. Dieselbe Bedeutung hat  $y$  hinsichtlich der Reaction II u. s. w.  $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \dots$  sind die Geschwindigkeiten der Reactionen I, II, ...

Bezeichnet man die Concentrationen der Molekelarten  $M_1, M_2 \dots$  im Gleichgewichte mit  $C_1, C_2 \dots$ , so sind die Geschwindigkeiten der Reactionen beim Gleichgewichte gegeben durch

$$\begin{aligned} \left[ \frac{dx}{dt} \right] &= k_1 C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots \\ \left[ \frac{dy}{dt} \right] &= k_2 C_1^{o_1} C_2^{o_2} \dots \\ &\dots \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Die Bezeichnungen sind im Einklang mit der eingangs citierten Abhandlung gewählt.

Die eckigen Klammern sollen andeuten, dass die Geschwindigkeiten nur für den Gleichgewichtszustand gelten.

Die Gleichgewichtsbedingung ist nun, dass beim Gleichgewichte keine Molekelart ihre Concentration verändern kann.

Setzt man also  $\frac{d\xi_1}{dt}$ ,  $\frac{d\xi_2}{dt}$  u. s. w. gleich Null, so bedeuten dann die  $\frac{dx}{dt}$  u. s. w. Geschwindigkeiten beim Gleichgewichte.

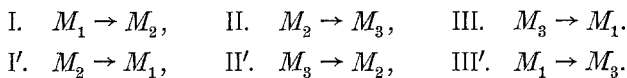
Durch Einführung der Werte erhält man die Gleichgewichtsbedingungen

$$\begin{aligned} 0 &= (n_1 - \alpha_1) k_1 C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots + (o_1 - \beta_1) k_2 C_1^{o_1} C_2^{o_2} \dots + \dots \\ 0 &= (n_2 - \alpha_2) k_1 C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots + (o_2 - \beta_2) k_2 C_1^{o_1} C_2^{o_2} \dots + \dots \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen kann man die Gleichgewichtskonzentrationen und damit auch die Beziehungen zwischen Gleichgewichtskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten berechnen. Diese Rechnung lässt sich nicht allgemein durchführen, da man Gleichungen  $n$ ten Grades aufzulösen hat, wo  $n$  unbestimmt bleibt. Ich beschränke mich daher darauf, die Durchführung derartiger Rechnungen an einfachen Beispielen zu zeigen. Die Ergebnisse zeigen entsprechend den Ausführungen des Abschnittes II, dass bei simultanen Gleichgewichten nicht für jedes einzelne Reaktionspaar Gleichgewicht zu herrschen braucht, und dass die Beziehungen zwischen Gleichgewichtskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten nicht die einfache Form haben müssen, welche bei isolierten Reaktionspaaren auftritt und bisher als allgemein gültig betrachtet wurde.

#### IV. Die gegenseitige Umwandlung von drei Isomeren.

Befinden sich in einem homogenen Systeme drei isomere Molekelarten  $M_1$ ,  $M_2$  und  $M_3$ , die sich ineinander umwandeln können, so sind folgende sechs Reactionen möglich:



Sind die Concentrationen der drei Stoffe im Gleichgewichte  $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_3$ , so gibt die Thermodynamik die Gleichgewichtsbedingungen

$$\frac{C_2}{C_1} = K_1, \quad \frac{C_3}{C_2} = K_2, \quad \frac{C_1}{C_3} = K_3.$$

Dabei ist bekanntlich

$$K_3 = \frac{1}{K_1 K_2}.$$

In diesem Falle lässt sich auch die Kinetik der Umwandlung ohne Schwierigkeit vollständig entwickeln, da man es mit simultanen linearen Differentialgleichungen mit constanten Coefficienten zu thun hat.

Bezeichnet man die Geschwindigkeitscoefficienten der sechs Reactionen I, I', II, II', III und III' der Reihe nach mit  $k_1$  bis  $k_6$ , ihre Geschwindigkeiten mit

$$\frac{dx}{dt}, \quad \frac{dy}{dt}, \quad \frac{dz}{dt}, \quad \frac{du}{dt}, \quad \frac{dv}{dt}, \quad \frac{dw}{dt},$$

ferner die Anfangsconcentrationen der drei Molekelarten mit  $A_1, A_2, A_3$  und die zur Zeit  $t$  eingetretenen Concentrationsabnahmen derselben mit  $\xi_1, \xi_2, \xi_3$ , so hat man für die Geschwindigkeiten der sechs Reactionen die Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(A_1 - \xi_1), & \frac{dz}{dt} &= k_3(A_2 - \xi_2), & \frac{dv}{dt} &= k_5(A_3 - \xi_3), \\ \frac{dy}{dt} &= k_2(A_2 - \xi_2), & \frac{du}{dt} &= k_4(A_3 - \xi_3), & \frac{dw}{dt} &= k_6(A_1 - \xi_1). \end{aligned}$$

Die Geschwindigkeiten der Concentrationsabnahmen der drei Stoffe  $M_1, M_2, M_3$  sind dann

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_1}{dt} &= k_1(A_1 - \xi_1) - k_2(A_2 - \xi_2) - k_5(A_3 - \xi_3) + k_6(A_1 - \xi_1), \\ \frac{d\xi_2}{dt} &= -k_1(A_1 - \xi_1) + k_2(A_2 - \xi_2) + k_3(A_2 - \xi_2) - k_4(A_3 - \xi_3), \\ \frac{d\xi_3}{dt} &= -k_3(A_2 - \xi_2) + k_4(A_3 - \xi_3) + k_5(A_3 - \xi_3) - k_6(A_1 - \xi_1). \end{aligned}$$

Die Summe der drei  $\frac{d\xi}{dt}$  ist Null, da nach dem Gesetze von der Erhaltung der Masse  $\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 = 0$  ist. Durch Einführung dieser Beziehung vermindert sich die Zahl der Differentialgleichungen auf zwei.

Das Ergebnis der Integration ist folgendes. Führt man nachstehende Abkürzungen ein:

$$T_1 = (k_1 + k_6)A_1 - k_2A_2 - k_5A_3,$$

$$T_2 = -k_1A_1 + (k_2 + k_3)A_2 - k_4A_3,$$

$$S_1 = k_1 + k_5 + k_6,$$

$$S_2 = k_2 + k_3 + k_4,$$

$$\vartheta' = \frac{S_1 + S_2}{2} + \sqrt{\frac{(S_1 - S_2)^2}{4} + (k_1 - k_4)(k_2 - k_5)},$$

$$\vartheta'' = \frac{S_1 + S_2}{2} - \sqrt{\frac{(S_1 - S_2)^2}{4} + (k_1 - k_4)(k_2 - k_5)},$$

$$\lambda' = \frac{k_2 - k_5}{S_2 - \vartheta'},$$

$$\lambda'' = \frac{k_2 - k_5}{S_2 - \vartheta''},$$

$$T' = T_1 + \lambda' T_2,$$

$$T'' = T_1 + \lambda'' T_2,$$

so erhält man

$$\xi_1 = \frac{1}{\lambda' - \lambda''} \left[ \frac{\lambda'' T'}{\vartheta'} (e^{-\vartheta' t} - 1) - \frac{\lambda' T''}{\vartheta''} (e^{-\vartheta'' t} - 1) \right],$$

$$\xi_2 = \frac{1}{\lambda' - \lambda''} \left[ -\frac{T'}{\vartheta'} (e^{-\vartheta' t} - 1) + \frac{T''}{\vartheta''} (e^{-\vartheta'' t} - 1) \right],$$

$$\xi_3 = \frac{1}{\lambda' - \lambda''} \left[ -(\lambda'' - 1) \frac{T'}{\vartheta'} (e^{-\vartheta' t} - 1) + (\lambda' - 1) \frac{T''}{\vartheta''} (e^{-\vartheta'' t} - 1) \right].$$

Aus diesen Formeln folgen die Gleichgewichtsbedingungen, indem man  $t = \infty$  setzt. Die Gleichgewichtskonzentrationen  $C_1, C_2, C_3$  sind die Werte, welche die Concentrationen der drei Molekelarten  $A_1 - \xi_1, A_2 - \xi_2$  und  $A_3 - \xi_3$  für  $t = \infty$  annehmen. Man erhält so

$$C_1 = [A_1 - \xi_1]_{t=\infty} = \frac{1}{\mathfrak{J}'\mathfrak{J}''} (k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5) (A_1 + A_2 + A_3),$$

$$C_2 = [A_2 - \xi_2]_{t=\infty} = \frac{1}{\mathfrak{J}'\mathfrak{J}''} (k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6) (A_1 + A_2 + A_3),$$

$$C_3 = [A_3 - \xi_3]_{t=\infty} = \frac{1}{\mathfrak{J}'\mathfrak{J}''} (k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6) (A_1 + A_2 + A_3).$$

Die Beziehungen zwischen Gleichgewichtscoefficienten und Geschwindigkeitsconstanten ergeben sich hiernach folgendermaßen:

$$K_1 = \frac{C_2}{C_1} = \frac{k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6}{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5},$$

$$K_2 = \frac{C_3}{C_2} = \frac{k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6}{k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6},$$

$$K_3 = \frac{C_1}{C_3} = \frac{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5}{k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6} = \frac{1}{K_1 K_2}.$$

Die Concentrationsverhältnisse, welche nach der Thermodynamik von der Gesamtconcentration unabhängig sind, haben somit auch nach der kinetischen Ableitung einen von den Anfangsconcentrationen unabhängigen Wert.

Die gleichen Gleichgewichtsbedingungen erhält man sehr viel einfacher auf dem zweiten im vorigen Abschnitte angegebenen Wege. Setzt man in die Gleichungen für die  $\frac{d\xi}{dt}$  die Gleichgewichtskonzentrationen  $C_1, C_2, C_3$  ein, so müssen die  $\frac{d\xi}{dt}$  Null werden. Man erhält dadurch folgende drei Gleichungen, welche entsprechend der Gleichung 18) der früher erwähnten Abhandlung die Bedingungen für die Unveränderlichkeit der Concentrationen der drei Molekelarten ausdrücken:

$$0 = k_1 C_1 - k_2 C_2 - k_3 C_3 + k_6 C_1,$$

$$0 = -k_1 C_1 + k_2 C_2 + k_3 C_2 - k_4 C_3,$$

$$0 = -k_3 C_2 + k_4 C_3 + k_5 C_3 - k_6 C_1.$$

Die dritte dieser Gleichungen entsteht durch Addition der beiden ersten nach Multiplication mit  $-1$ .

Aus diesen Gleichungen erhält man für die Konzentrationsverhältnisse im Gleichgewichte dieselben Werte wie früher. Eliminiert man beispielsweise aus zwei Gleichungen  $C_1$ , so erhält man eine Beziehung zwischen  $C_2$  und  $C_3$ , welche mit der obigen identisch ist.

Die kinetisch abgeleiteten Gleichgewichtsbedingungen stimmen also mit den thermodynamischen überein. Dabei können alle sechs Geschwindigkeitskonstanten beliebige Werte haben. Dagegen sieht man, dass die Beziehungen  $K_1 = \frac{k_1}{k_2}$ ,  $K_2 = \frac{k_2}{k_3}$ ,  $K_3 = \frac{k_3}{k_1}$ , welche gelten würden, wenn jedes einzelne Gleichgewicht allein da wäre, bei simultanen Gleichgewichten nicht erfüllt zu sein brauchen. Die Giltigkeit der Gleichung  $K_1 = \frac{k_1}{k_2}$  würde bedeuten, dass beim Gleichgewichte die Reactionen I und I' auch für sich allein im Gleichgewichte stehen, oder dass  $\frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt} = 0$  ist. Die im vorstehenden abgeleitete kinetische Gleichgewichtsbedingung schließt auch den im Abschnitt II erörterten Fall ein, dass die simultanen Paare von Gegenwirkungen nicht für sich allein im Gleichgewichte stehen, sondern dass sie nur durch ihr Zusammenwirken das Gleichgewicht herstellen; dann ist  $\frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt}$  auch beim Gleichgewichte nicht Null.

Damit auch beim simultanen Gleichgewichte die einzelnen Paare von Gegenwirkungen für sich allein im Gleichgewichte stehen, muss eine bestimmte Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten bestehen. Man erhält nämlich beim Gleichgewichte folgende Werte für die Differenzen der Geschwindigkeiten der Paare von Gegenwirkungen:

$$\begin{aligned} \left[ \frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt} \right] &= \frac{A_1 + A_2 + A_3}{\mathfrak{J}' \mathfrak{J}''} (k_1 k_3 k_5 - k_2 k_4 k_6), \\ \left[ \frac{dz}{dt} - \frac{du}{dt} \right] &= \frac{A_1 + A_2 + A_3}{\mathfrak{J}' \mathfrak{J}''} (k_1 k_3 k_5 - k_2 k_4 k_6), \\ \left[ \frac{dv}{dt} - \frac{dw}{dt} \right] &= \frac{A_1 + A_2 + A_3}{\mathfrak{J}' \mathfrak{J}''} (k_1 k_3 k_5 - k_2 k_4 k_6). \end{aligned}$$



Die drei Geschwindigkeitsdifferenzen sind also im Gleichgewichte gleich, wie es nach Abschnitt II der Fall sein muss. Aber nur für  $k_1 k_3 k_5 = k_2 k_4 k_6$  werden sie Null. Nur dann stehen die drei Reactionspaare auch für sich allein im Gleichgewichte und nur dann gelten die Beziehungen  $K_1 = \frac{k_1}{k_2}$  u. s. w. Man überzeugt sich leicht, dass diese einfacheren Beziehungen aus der früher abgeleiteten allgemeinen hervorgehen, wenn man  $k_1 k_3 k_5 = k_2 k_4 k_6$  setzt.

Die einfachere Form der Beziehungen zwischen Gleichgewichtsconstanten und Geschwindigkeitsconstanten gilt unter anderem immer, wenn eines der drei Reactionspaare wegfällt, z. B. wenn  $k_1 = k_2 = 0$  ist.

Einfache Beziehungen treten auch auf, wenn ein Gleichgewicht eintritt, ohne dass Gegenwirkungen vorhanden sind. Finden z. B. nur die Reactionen I', II' und III' statt, so sind  $k_1$ ,  $k_3$  und  $k_5$  Null und man erhält  $K_1 = \frac{k_6}{k_2}$ ,  $K_2 = \frac{k_2}{k_4}$ ,  $K_3 = \frac{k_4}{k_6}$ .

---

Euler hat bei seiner theoretischen Behandlung der Kinetik der Esterbildung aus Säure und Alkohol die Annahme gemacht, dass die vier Dissociationsgleichgewichte für Säure, Alkohol, Ester und Wasser sich unendlich rasch einstellen, da er die betreffenden Gleichgewichtsbedingungen als in jedem Augenblicke erfüllt einführt. Mit dieser Annahme ist, wie ich im ersten Abschnitte ausgeführt habe, die mit messbarer Geschwindigkeit eintretende Bildung und Verseifung der Ester nicht verträglich. Bei der Umwandlung von drei Isomeren lässt sich der analoge Fall leicht rechnerisch verfolgen. Es ergibt sich, dass bei der Annahme, dass ein Reactionspaar mit endlicher Geschwindigkeit verläuft, die beiden anderen dagegen mit unendlicher, keine endliche Reactionsgeschwindigkeit zur Beobachtung gelangen kann.

Beobachtbar sind Änderungen der  $\xi$  mit der Zeit. Nun ergibt sich beispielsweise aus der Formel für  $\xi_1$

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_1}{dt} &= \frac{1}{\lambda' - \lambda''} [-\lambda'' T' e^{-\vartheta' t} + \lambda' T'' e^{-\vartheta'' t}] \\ &= \frac{1}{\vartheta' - \vartheta''} \left\{ -[(S_2 - \vartheta') T_1 + (k_2 - k_3) T_2] e^{-\vartheta' t} + \right. \\ &\quad \left. + [(S_2 - \vartheta'') T_1 + (k_2 - k_3) T_2] e^{-\vartheta'' t} \right\} \end{aligned}$$

Die Größen  $\vartheta'$ ,  $\vartheta''$ ,  $S_2$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  sind homogene Functionen ersten Grades der  $k$ . Man kann sie daher darstellen als Producte aus einem der  $k$ -Werte (z. B.  $k_6$ ) und Functionen der Verhältnisse  $\frac{k_1}{k_6}$ ,  $\frac{k_2}{k_6}$  u. s. w.

Ist  $k_6$  das größte von den  $k$ , so sind die vorkommenden Verhältnisse  $\frac{k_1}{k_6}$  u. s. w. in keinem Falle unendlich. Sonach lässt sich  $\frac{d\xi_1}{dt}$  auf die Form bringen

$$\frac{d\xi_1}{dt} = a k_6 e^{-b k_6 t} + c k_6 e^{-d k_6 t},$$

wo  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  in keinem Falle unendlich werden. Man kann sich ferner durch Ausrechnen leicht überzeugen, dass  $b$  und  $d$  wesentlich positive Größen sind, welche nicht Null werden können, solange man keine negativen Geschwindigkeitsconstanten annimmt.

Sollen nun die Reactionen I und I' mit endlicher, die übrigen mit unendlicher Geschwindigkeit verlaufen, so hat man  $k_6 = \infty$ ,  $\frac{k_1}{k_6} = \frac{k_2}{k_6} = 0$ ,  $\frac{k_3}{k_6}$ ,  $\frac{k_4}{k_6}$  und  $\frac{k_5}{k_6}$  endlich vorauszusetzen. Nun geht für  $k_6 = \infty$  der Ausdruck  $k_6 e^{-k_6 b t}$  über in  $\frac{1}{b t e^{k_6 b t}}$ . Da  $b$  positiv, ist dieser Ausdruck für endliche  $t$  Null. Nur für  $t = 0$  kann er von Null verschieden sein. Daher kann auch  $\frac{d\xi_1}{dt}$  nur für  $t = 0$  von Null verschieden sein. Wenn daher nur ein Reactionspar mit endlicher Geschwindigkeit verläuft, stellt sich zur Zeit  $t = 0$  sofort das Gleichgewicht ein; es kann dann keine beobachtbare Reactionsgeschwindigkeit auftreten.

### V. Entstehung und Umlagerung eines Anlagerungsproductes.

Sobald bimoleculare Reactionen an simultanen Gleichgewichten theilhaft sind, ist die Integration der Differentialgleichungen entweder überhaupt nicht in geschlossener Form ausführbar, oder doch mindestens außerordentlich umständlich. Ich beschränke mich daher beim folgenden Beispiele auf die kinetische Ermittlung der Gleichgewichtsbedingung nach dem zweiten im Abschnitt III angegebenen Verfahren.

Die Reaktionsgleichungen seien: I. Bildung und Zerfall des Anlagerungsproductes,  $M_1 + M_2 \rightleftharpoons M_3$ ; II. Umlagerung des Anlagerungsproductes,  $M_3 \rightleftharpoons M_4$ . Dann ist noch ein weiteres Reaktionspaar möglich, nämlich: III. Zerfall des Umlagerungsproductes in die Componenten und directe Bildung daraus,  $M_4 \rightleftharpoons M_1 + M_2$ .

Die kinetische Gleichgewichtsbedingung ergibt sich daraus, dass beim Gleichgewicht keine der vorhandenen Molekelarten eine Concentrationsänderung erleiden kann.

Sind  $k_1$  bis  $k_6$  die Geschwindigkeitsconstanten der sechs Reactionen,  $C_1$  bis  $C_4$  die Gleichgewichtskonzentrationen der vier Molekelarten, so muss wegen der Unveränderlichkeit der Concentration von  $M_1$  sein

$$0 = k_1 C_1 C_2 - k_2 C_3 - k_5 C_4 + k_6 C_1 C_2.$$

Diese Gleichung drückt zugleich die Unveränderlichkeit der Concentration von  $M_2$  aus.

Ferner liefert die Unveränderlichkeit der Concentration von  $M_3$  die Gleichung

$$0 = -k_1 C_1 C_2 + k_2 C_3 + k_3 C_3 - k_4 C_4.$$

Die Gleichung, welche die Unveränderlichkeit der Concentration von  $M_4$  ausdrückt, ist in diesen beiden Gleichgewichtsbedingungen bereits enthalten.

Zur Bestimmung der vier  $C$  hat man außer diesen beiden Gleichungen noch zwei stöchiometrische Beziehungen

$$A_1 = C_1 + C_3 + C_4 \quad \text{und} \quad A_2 = C_2 + C_3 + C_4.$$

$A_1$  und  $A_2$  sind Constante und bedeuten die Concentrationen von  $M_1$  und  $M_2$ , welche man erhielte, wenn man  $M_3$  und  $M_4$  vollständig in  $M_1$  und  $M_2$  verwandeln würde.

Der Einfachheit halber habe ich die Rechnung für den Fall durchgeführt, dass  $A_1 = A_2 = A$  ist, also  $M_1$  und  $M_2$  in äquivalenten Mengen da sind. Die Gleichgewichtsbedingungen gehen dann über in

$$0 = (k_1 + k_6)(A - C_3 - C_4)^2 - k_2 C_3 - k_5 C_4$$

und

$$0 = -k_1(A - C_3 - C_4)^2 + (k_2 + k_3)C_3 - k_4 C_4.$$

Setzt man

$$\mu_1 = k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6,$$

$$\mu_2 = k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5,$$

$$\mu_3 = k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6,$$

$$x = \frac{\mu_1 + \mu_3}{\mu_1},$$

$$x_1 = \frac{\mu_2}{\mu_1},$$

so erhält man

$$C_1 = C_2 = x \left( -\frac{x_1}{2x^2} + \sqrt{\frac{x_1}{x^3} A + \frac{x_1^2}{4x^4}} \right),$$

$$C_3 = \frac{A}{x} + \frac{x_1}{2x^2} - \sqrt{\frac{x_1}{x^3} A + \frac{x_1^2}{4x^4}},$$

$$C_4 = \frac{\mu_3}{\mu_1} \left( \frac{A}{x} + \frac{x_1}{2x^2} - \sqrt{\frac{x_1}{x^3} A + \frac{x_1^2}{4x^4}} \right).$$

Diese Gleichgewichtskonzentrationen stehen in den von der Thermodynamik geforderten Beziehungen, und zwar für beliebige Werte der Geschwindigkeitsconstanten. Denn man erhält durch Ausrechnen der Concentrationsverhältnisse aus den vorstehenden  $C$ -Werten oder viel einfacher direct aus den eingangs dieses Abschnittes aufgestellten zwei Gleichgewichtsbedingungen

$$\frac{C_4}{C_3} = \frac{\mu_3}{\mu_1} = K_1, \quad \frac{C_3}{C_1} = \frac{\mu_1}{\mu_2} = K_2,$$

wo  $K_1$  und  $K_2$  bei gegebener Temperatur constant, d. h. von den Anfangsconcentrationen unabhängig sind.

Dagegen ist es auch hier wieder für das Gleichgewicht nicht nothwendig, dass jedes einzelne Paar von Gegenwirkungen für sich allein im Gleichgewichte steht. Dann müsste sein:

$$0 = k_1 C_1^2 - k_2 C_3 \quad \text{und} \quad 0 = k_3 C_3 - k_4 C_4$$

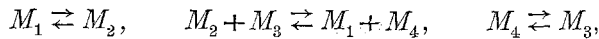
oder

$$\frac{C_3}{C_1^2} = \frac{k_1}{k_2}, \quad \frac{C_4}{C_3} = \frac{k_3}{k_4}.$$

Dieser besondere Fall der Gleichgewichtsbedingung tritt nur ein, wenn zwischen den sechs Geschwindigkeitsconstanten eine bestimmte Beziehung besteht, und zwar  $k_1 k_3 k_5 = k_2 k_4 k_6$ .

## VI. Ein Paradoxon der chemischen Dynamik.

Während in den vorigen Beispielen die mit Hilfe der Anschauungen der chemischen Kinetik abgeleiteten Gleichgewichtsbedingungen für beliebige Werte der Geschwindigkeitsconstanten mit jenen übereinstimmen, welche aus der üblichen thermodynamischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes folgen, ist das nicht der Fall beim Stattfinden folgender sechs Reactionen:



Man erhält die unabhängigen kinetischen Gleichgewichtsbedingungen

$$0 = k_1 C_1 - k_2 C_2 - k_3 C_2 C_3 + k_4 C_1 C_4, \\ 0 = k_3 C_2 C_3 - k_4 C_1 C_4 - k_5 C_4 + k_6 C_3.$$

Außerdem hat man die stöchiometrischen Gleichungen

$$C_1 + C_2 = A, \quad C_3 + C_4 = B,$$

wo  $A$  und  $B$  Constanten sind und die Mengen von  $M_1$  und  $M_3$  angeben, welche man erhalten würde, wenn  $M_2$  und  $M_4$  vollständig in  $M_1$  und  $M_3$  verwandelt würden.

Setzt man  $x_1 = k_1 + k_2$ ,  $x_3 = k_3 - k_4$ ,  $x_5 = k_5 + k_6$ , so erhält man:

$$C_1 = \frac{x_5}{2x_3} \left\{ \left[ 1 + A \left( \frac{k_3}{x_5} + \frac{x_3 k_2}{x_1 x_5} \right) + B \left( \frac{k_4}{x_1} + \frac{x_3 k_5}{x_1 x_5} \right) \right] \right. \\ \left. - \sqrt{\left[ 1 + A \left( \frac{k_3}{x_5} - \frac{x_3 k_2}{x_1 x_5} \right) + B \left( \frac{k_4}{x_1} + \frac{x_3 k_5}{x_1 x_5} \right) \right]^2 + 4AB \frac{x_3}{x_1^2 x_5^2} (k_2 k_4 k_6 - k_1 k_3 k_5)} \right\} \\ C_3 = \frac{x_1}{2x_3} \left\{ - \left[ 1 + A \left( \frac{k_3}{x_5} - \frac{x_3 k_2}{x_1 x_5} \right) + B \left( \frac{k_4}{x_1} - \frac{x_3 k_5}{x_1 x_5} \right) \right] \right. \\ \left. + \sqrt{\left[ 1 + A \left( \frac{k_3}{x_5} - \frac{x_3 k_2}{x_1 x_5} \right) + B \left( \frac{k_4}{x_1} + \frac{x_3 k_5}{x_1 x_5} \right) \right]^2 + 4AB \frac{x_3}{x_1^2 x_5^2} (k_2 k_4 k_6 - k_1 k_3 k_5)} \right\}$$

Bezeichnet man im folgenden den Wurzelausdruck, der in den Ausdrücken von  $C_1$  und  $C_3$  in gleicher Weise vorkommt, schlechtweg mit  $\sqrt{\quad}$ , so erhält man ferner

$$C_2 = A - C_1 = \frac{x_5}{2x_3} \left\{ - \left[ 1 + A \left( \frac{k_4}{x_5} - \frac{x_3 k_1}{x_1 x_5} \right) + B \left( \frac{k_4}{x_1} + \frac{x_3 k_5}{x_1 x_5} \right) \right] + \sqrt{\quad} \right\}, \\ C_4 = B - C_3 = \frac{x_1}{2x_3} \left\{ \left[ 1 + A \left( \frac{k_3}{x_5} - \frac{x_3 k_2}{x_1 x_5} \right) + B \left( \frac{k_3}{x_1} + \frac{x_3 k_6}{x_1 x_5} \right) \right] - \sqrt{\quad} \right\}.$$

Der Ausdruck unter dem Wurzelzeichen ist im allgemeinen kein vollständiges Quadrat. Bildet man die Verhältnisse  $\frac{C_3}{C_4}$ ,  $\frac{C_2}{C_1}$  und  $\frac{C_1 C_4}{C_2 C_3}$ , so lassen sie sich nicht rational machen und sind demzufolge von  $A$  und  $B$  abhängig. Statt die unförmlichen allgemeinen Ausdrücke für diese Verhältnisse anzuschreiben, begnüge ich mich damit, ein Zahlenbeispiel zu geben.

Es sei

$$k_1 = k_2 = k_4 = k_5 = k_6 = 1, \quad k_3 = 2.$$

Für  $A = B = 1$  wird

$$C_1 = C_4 = 0.55051, \quad C_2 = C_3 = 0.44949.$$

Dadurch wird

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{C_4}{C_3} = 1.2247, \quad \frac{C_1 C_4}{C_2 C_3} = 1.50.$$

Für  $A = 1$ ,  $B = 2$  dagegen erhält man

$$C_1 = 0.5779, \quad C_2 = 0.4221, \quad C_3 = 0.9222, \quad C_4 = 1.0778;$$

$$\frac{C_1}{C_2} = 1.369, \quad \frac{C_4}{C_3} = 1.169, \quad \frac{C_1 C_4}{C_2 C_3} = 1.60.$$

Die Thermodynamik dagegen führt zu

$$\frac{C_3}{C_4} = K_3, \quad \frac{C_2}{C_1} = K_1, \quad \frac{C_1 C_4}{C_2 C_3} = K_2,$$

wo die  $K$  von  $A$  und  $B$  unabhängig sind.

Es stehen also in diesem Falle die Grundannahmen der Kinetik nicht im Einklange mit den Forderungen der Thermodynamik, wenigstens, wie sie bisher aufgefasst wurden.

Nur wenn zwischen den Geschwindigkeitskonstanten die Beziehung  $k_1 k_3 k_5 = k_2 k_4 k_6$  besteht, lässt sich die Wurzel ziehen. Man erhält dann

$$C_1 = \frac{k_2 A}{x_1}, \quad C_2 = \frac{k_1 A}{x_1}, \quad C_3 = \frac{k_5 B}{x_5}, \quad C_4 = \frac{k_6 B}{x_5}.$$

Hieraus folgt

$$\frac{C_3}{C_4} = \frac{k_5}{k_6}, \quad \frac{C_2}{C_1} = \frac{k_1}{k_2}, \quad \frac{C_1 C_4}{C_2 C_3} = \frac{k_2 k_6}{k_1 k_5} = \frac{k_3}{k_4}.$$

In diesem besonderen Falle stellt sich das Gleichgewicht geradeso ein, als wenn nur die Reactionen  $M_1 \rightleftharpoons M_2$  und  $M_4 \rightleftharpoons M_3$  stattfinden würden, und jedes Paar von Gegenwirkungen steht für sich allein im Gleichgewicht.

Die Bedingung für das Verschwinden des Paradoxons, beziehungsweise für die Übereinstimmung der üblichen thermodynamischen und der kinetischen Gleichgewichtsbedingung ( $k_1 k_3 k_5 = k_2 k_4 k_6$ ) ist insbesondere immer dann erfüllt, wenn eines der drei Reactionspaare infolge Nullwerdens der betreffenden Geschwindigkeitskonstanten wegfällt.

## VII. Bedingungen für das Auftreten des Paradoxons.

Es ist von Interesse, zu erwägen, wie die Reactionen beschaffen sind, bei denen die Kinetik und die Thermodynamik zu verschiedenen Gleichgewichtsbedingungen führen. Da die

Frage rechnerisch schwerlich allgemein lösbar ist, muss ich mich darauf beschränken, einige Gesichtspunkte anzudeuten, die in Betracht kommen können.

Man könnte vielleicht vermuthen, dass das Paradoxon immer auftritt, wenn die simultanen Gleichgewichte von verschiedener Ordnung sind. Diese Vermuthung wird jedoch durch das im Abschnitt V gegebene Beispiel widerlegt.

Ebensowenig sind die Fälle des Paradoxons lediglich dadurch charakterisiert, dass dieselbe Umwandlung nach zwei verschiedenen Reaktionsgleichungen eintreten kann. Das trifft allerdings am Beispiele des Abschnittes VI zu; die Umwandlung von  $M_1$  in  $M_2$  erfolgt nach den Gleichungen  $M_1 \rightleftharpoons M_2$  und  $M_1 + M_4 \rightleftharpoons M_2 + M_3$ . Aber wenn man nur diese beiden Reactionspaare annimmt, tritt das Paradoxon nicht auf.

Wohl aber ist das Eintreten derselben Umwandlung nach zwei vom Standpunkte der Kinetik verschiedenen Reaktionsgleichungen anscheinend eine nothwendige Bedingung für das Auftreten des Paradoxons. Denn dasselbe tritt, soweit ich es übersehe, immer auf, wenn die Reaktionsgleichungen derart beschaffen sind, dass eine derselben durch bloße Summierung von zwei anderen, in dem Systeme wirklich auftretenden (ohne weitere Änderung, wie etwa Weglassung gleicher Glieder auf beiden Seiten der durch Summierung gebildeten Reaktionsgleichung) entsteht. Die durch Summierung entstandenen Reaktionsgleichungen sind als vollständige<sup>1</sup> Reaktionsgleichungen aufzufassen.

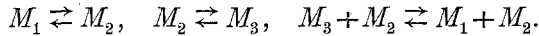
Diesem Kennzeichen entspricht zunächst der Fall des Abschnittes VI. Die Reaktionsgleichung  $M_1 + M_4 = M_2 + M_3$  entsteht durch Summierung von  $M_1 = M_2$  und  $M_4 = M_3$ . Das Paradoxon verschwindet, wenn eine der drei Reaktionsgleichungen aus der Reihe der wirklich stattfindenden ausscheidet.

An den Beispielen der Abschnitte IV und V tritt das Paradoxon nicht auf, sie fallen auch nicht unter das erwähnte Kennzeichen. Dagegen liefert die Umwandlung von drei Isomeren das Paradoxon, sobald das erwähnte Kennzeichen

<sup>1</sup> Wegscheider, Mon. f. Chem. XXI, 703; Z. f. physik. Chem. XXXV, 521 (1900).



zutritt. Das ist der Fall, wenn man folgende Reaktionsgleichungen annimmt:



Setzt man z. B. die Geschwindigkeitskonstante der Reaction  $M_3 + M_2 \rightarrow M_1 + M_2$  gleich 2, alle anderen Geschwindigkeitskonstanten gleich 1, so gibt die kinetische Gleichgewichtsbedingung, wenn die Gesamtkonzentration des umwandelbaren Körpers mit  $A$  bezeichnet wird, folgende Werte der Gleichgewichtskonzentrationen:

$$C_1 = \frac{A(3+4A)}{9(1+A)}, \quad C_2 = \frac{A}{3}, \quad C_3 = \frac{A(3+2A)}{9(1+A)}.$$

Daraus folgt

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{3+4A}{3(1+A)}, \quad \frac{C_3}{C_2} = \frac{3+2A}{3(1+A)}.$$

Die Konzentrationsverhältnisse werden nicht von  $A$  unabhängig.

Entsprechend dem erwähnten Kennzeichen tritt das Paradoxon auch auf bei den Reaktionspaaren  $M_1 \rightleftharpoons M_2$  und  $2M_1 \rightleftharpoons 2M_2$ . Die zweite Reaktionsgleichung entsteht, indem man die erste zu sich selbst hinzuaddiert. Für das Gleichgewicht hat man die stöchiometrische Bedingung  $C_2 = A - C_1$ , wo  $A$  constant ist, und die kinetische Bedingung  $0 = k_1 C_1 - k_2 C_2 + k_3 C_1^2 - k_4 C_2^2$ .

Daraus folgt

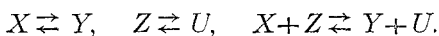
$$C_1 = \frac{1}{2(k_3 - k_4)} \left\{ -(k_1 + k_2 + 2k_4 A) + \sqrt{(k_1 + k_2)^2 + 4(k_1 k_4 + k_2 k_3) A + 4k_3 k_4 A^2} \right\}.$$

Dieser Wert von  $C_1$  erfüllt im allgemeinen die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung nicht. Setzt man z. B.  $k_1 = k_2 = k_4 = 1$ ,  $k_3 = 2$ ,  $A = 1$ , so erhält man  $C_1 = 0.449$ ,  $C_2 = 0.551$ ,  $\frac{C_3}{C_1} = 1.23$ . Für dieselben Werte der Geschwindigkeitskonstanten, aber  $A = 2$ , erhält man  $C_1 = 0.873$ ,  $C_2 = 1.127$ ,  $\frac{C_3}{C_1} = 1.29$ . Das Paradoxon verschwindet jedoch, wenn zwischen den Geschwindigkeitskonstanten die Beziehung

$k_1 \sqrt{k_4} = k_2 \sqrt{k_3}$  besteht. Dann wird  $\frac{C_2}{C_1} = \frac{k_1}{k_2} = \sqrt{\frac{k_3}{k_4}}$  und es steht jedes Reactionspaar für sich allein im Gleichgewichte. Die Wurzel wird auch durch  $k_3 = k_4$  rational. Aber für diesen Fall wird obige Formel für  $C_1$  unbrauchbar. Man erhält dann  $C_1 = A \frac{k_2 + k_3 A}{k_1 + k_2 + 2k_3 A}$ . Zur Erfüllung des thermodynamischen Massenwirkungsgesetzes ist dann neben  $k_3 = k_4$  auch  $k_1 = k_2$  erforderlich; das entspricht aber der früher angegebenen Bedingung.

In ähnlicher Weise dürfte das Paradoxon wohl immer auftreten, wenn man Reactionen von der Form  $X \rightleftharpoons Y$  und  $nX \rightleftharpoons nY$  annimmt, wo  $X$  und  $Y$  Complexe von Molekeln bedeuten und  $n$  eine positive, von Eins verschiedene Zahl ist. In diesen Fällen existiert nur eine unabhängige kinetische Gleichgewichtsbedingung; im übrigen sind die Concentrationen der Molekelarten durch stöchiometrische Beziehungen verknüpft.

Für den Fall, dass die Zahl der unabhängigen kinetischen Gleichgewichtsbedingungen zwei ist, also nach Einführung der stöchiometrischen Beziehungen die Concentrationen von zwei Molekelarten unbestimmt bleiben, lässt sich allgemein zeigen, dass das Zutreffen des früher erwähnten Kennzeichens nothwendig das Auftreten des Paradoxons zur Folge hat. Die eintretenden Reactionen seien



$X$ ,  $Y$ ,  $Z$  und  $U$  sollen Complexe von Molekelarten bedeuten. Das früher erwähnte Kennzeichen ist erfüllt, wenn man alle drei Reactionspaare als wirklich stattfindend annimmt, d. h. wenn man nicht die Geschwindigkeitsconstanten eines Reactionspaares gleich Null setzt. Denn die letzte Reactionsgleichung ist die Summe der beiden anderen.

Es soll nun  $F(X)$  das in den Geschwindigkeitsgleichungen auftretende Concentrationsproduct der in  $X$  enthaltenen Molekelarten sein. Ist  $X = n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots$ , so ist

$$F(X) = C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots,$$

wo  $C_1, C_2, \dots$  die Concentrationen der Molekelarten  $M_1, M_2, \dots$  bedeuten. Die analoge Bedeutung sollen  $F(Y), F(Z), F(U)$  haben.

Nach der Thermodynamik sollen die Verhältnisse

$$A = \frac{F(Y)}{F(X)} \quad \text{und} \quad B = \frac{F(U)}{F(Z)}$$

von den Gesamttconcentrationen unabhängig sein. Diese Verhältnisse kann man auf Grund der kinetischen Annahmen in folgender Weise berechnen.

Es seien  $M_1$  und  $M_2$  zwei an den Reactionen beteiligte Molekelarten, deren Concentrationsänderungen nicht in einem rein stöchiometrischen Verhältnisse stehen. Es ist nothwendig, zur Aufstellung der kinetischen Gleichgewichtsbedingungen zwei Molekelarten zu wählen, welche dieser Bedingung genügen, da man sonst nicht zwei von einander unabhängige Gleichungen erhält.

Wenn  $X$  in der oben angegebenen Weise zusammengesetzt ist, wenn ferner  $Y = \alpha_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \dots$  ist, und wenn man  $n_1 - \alpha_1 = \lambda_1$ ,  $n_2 - \alpha_2 = \lambda_2$  setzt, so bedeuten  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die Anzahlen der durch die Reaction  $X \rightarrow Y$  verschwindenden Molekeln von  $M_1$  und  $M_2$ , wenn die in der Reactionsgleichung stehenden Quantitäten umgesetzt werden.  $-\lambda_1$  und  $-\lambda_2$  sind dann die bei der entgegengesetzten Reaction ( $Y \rightarrow X$ ) verschwindenden Molekelzahlen. Die gleiche Bedeutung sollen  $\mu_1$  und  $\mu_2$  hinsichtlich des zweiten,  $\nu_1$  und  $\nu_2$  hinsichtlich des dritten Reactionspaares haben. Es sollen ferner  $\xi_1$  und  $\xi_2$  die Gesamtabnahmen der Molekelzahlen von  $M_1$  und  $M_2$  in der Volumeinheit zur Zeit  $t$  bedeuten.<sup>1</sup>

Dann sind die Geschwindigkeiten der drei Reactionspaare

$$\frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt} = k_1 F(X) - k_2 F(Y),$$

$$\frac{dz}{dt} - \frac{du}{dt} = k_3 F(Z) - k_4 F(U),$$

$$\frac{dv}{dt} - \frac{dw}{dt} = k_5 F(X) F(Z) - k_6 F(Y) F(U).$$

<sup>1</sup> Siehe die eingangs dieser Arbeit citierte Abhandlung.

Führt man die Verhältnisse  $\frac{F(Y)}{F(X)} = A$  und  $\frac{F(U)}{F(Z)} = B$  ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_1}{dt} &= \lambda_1 F(X)(k_1 - k_2 A) + \mu_1 F(Z)(k_3 - k_4 B) + \\ &\quad + \nu_1 F(X)F(Z)(k_5 - k_6 AB), \\ \frac{d\xi_2}{dt} &= \lambda_2 F(X)(k_1 - k_2 A) + \mu_2 F(Z)(k_3 - k_4 B) + \\ &\quad + \nu_2 F(X)F(Z)(k_5 - k_6 AB). \end{aligned}$$

Beziehen sich nun die  $F$ , sowie  $A$  und  $B$  auf die Gleichgewichtskonzentrationen, so sind  $\frac{d\xi_1}{dt}$  und  $\frac{d\xi_2}{dt}$  Null. Die so erhaltenen Gleichungen kann man noch  $A$  und  $B$  auflösen. Setzt man

$$\lambda_1 \mu_2 - \lambda_2 \mu_1 = [\lambda \mu], \quad \lambda_1 \nu_2 - \lambda_2 \nu_1 = [\lambda \nu], \quad \mu_1 \nu_2 - \mu_2 \nu_1 = [\mu \nu],$$

so erhält man

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2[\lambda \nu] k_2 k_6 F(X)} \left\{ -[\lambda \mu] k_2 k_4 + [\lambda \nu] k_1 k_6 F(X) + [\mu \nu] k_3 k_6 F(Z) \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{\{[\lambda \mu] k_2 k_4 + [\lambda \nu] k_1 k_6 F(X) - [\mu \nu] k_3 k_6 F(Z)\}^2 +} \right. \\ &\quad \left. + 4[\lambda \nu][\mu \nu] F(X) F(Z) k_6 (k_1 k_3 k_6 - k_2 k_4 k_5) \right\}, \\ B &= \frac{1}{2[\mu \nu] k_4 k_6 F(Z)} \left\{ [\lambda \mu] k_2 k_4 + [\lambda \nu] k_1 k_6 F(X) + [\mu \nu] k_3 k_6 F(Z) \right. \\ &\quad \left. - \sqrt{\{[\lambda \mu] k_2 k_4 + [\lambda \nu] k_1 k_6 F(X) - [\mu \nu] k_3 k_6 F(Z)\}^2 +} \right. \\ &\quad \left. + 4[\lambda \nu][\mu \nu] F(X) F(Z) k_6 (k_1 k_3 k_6 - k_2 k_4 k_5) \right\}. \end{aligned}$$

Damit  $A$  und  $B$  den Forderungen der Thermodynamik entsprechen, müssen sie von  $F(X)$  und  $F(Z)$  unabhängig sein. Denn die  $F$  sind jedenfalls von den Gesamtconcentrationen abhängig. Für  $A$  und  $B$  gleichzeitig kann das nur eintreten, wenn entweder  $k_1 k_3 k_6 = k_2 k_4 k_5$  oder  $[\lambda \nu] = [\mu \nu] = 0$  ist. Man hat dann  $A = \frac{k_1}{k_2}$ ,  $B = \frac{k_3}{k_4}$ .

Die Bedingung  $k_1 k_3 k_6 = k_2 k_4 k_5$  gibt wieder an, dass das Paradoxon bei der betrachteten Form der Reaktionsgleichungen für bestimmte Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitsconstanten verschwindet. Dagegen würde die Bedingung  $[\lambda\nu] = [\mu\nu] = 0$  Formen von Reaktionsgleichungen angeben, bei denen das Paradoxon auch dann nicht eintritt, wenn man die Geschwindigkeitsconstanten beliebig wählt. Aber diese Bedingung ist nicht erfüllbar. Anders geschrieben lautet sie nämlich  $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}$ . Dann stehen aber die Konzentrationsänderungen von  $M_1$  und  $M_2$  in einem rein stöchiometrischen Verhältnisse, was der gemachten Annahme widerspricht.

Hiedurch ist bewiesen, dass das Paradoxon immer auftritt, wenn drei Reaktionspaare stattfinden, deren Reaktionsgleichungen so beschaffen sind, dass eine Gleichung die Summe der beiden anderen ist und dass nicht die Konzentrationsänderungen aller Molekelarten durch rein stöchiometrische Beziehungen mit einander verknüpft sind.

Wenn bloß  $[\lambda\nu] = 0$  ist, so ist zwar  $B$  von den Gesamtkonzentrationen unabhängig, aber nicht  $A$ . Dieser Fall kann jedoch nicht eintreten. Denn da die dritte Reaktionsgleichung die Summe der beiden anderen ist, ist  $\lambda_1 + \mu_1 = \nu_1$  und  $\lambda_2 + \mu_2 = \nu_2$ . Dann folgt aber aus  $[\lambda\nu] = 0$  auch  $[\lambda\mu] = [\mu\nu] = 0$ .

In welchen Fällen das Paradoxon verschwindet, wenn die dritte Reaktionsgleichung nicht einfach die Summe der beiden anderen ist, sondern durch Weglassung gleicher Glieder auf beiden Seiten der durch Summierung gebildeten Reaktionsgleichung entsteht, habe ich nicht allgemein untersucht. In diesem Falle geht die Geschwindigkeitsgleichung des dritten Reaktionspaares über in

$$\frac{dv}{dt} - \frac{dw}{dt} = k_5 \frac{F(X)F(Z)}{F(V)} - k_6 \frac{F(Y)F(U)}{F(V)},$$

wo  $F(V)$  das Konzentrationsproduct der weggelassenen Glieder bedeutet. Z. B. ist bei den Reaktionsgleichungen  $M_1 \rightleftharpoons M_2$  und  $M_2 \rightarrow M_3$  die durch Summierung entstandene Reaktionsgleichung  $M_1 + M_2 \rightleftharpoons M_2 + M_3$ . Durch Weglassung von  $M_2$

entsteht daraus  $M_1 \rightleftharpoons M_3$ .  $F(V)$  ist dann  $C_2$ . Die Formeln für  $A$  und  $B$  ändern sich dann in der Weise, dass überall statt  $k_5$  und  $k_6$   $\frac{k_5}{F(V)}$  und  $\frac{k_6}{F(V)}$  auftritt. Da aber  $V$  jedenfalls in Beziehungen zu  $X, Y, Z$  und  $U$ , daher auch zu  $A$  und  $B$  steht, werden die Formeln je nach der Natur dieser Beziehungen eine andere Gestalt annehmen. Für bestimmte Beziehungen zwischen den  $F$  verschwindet jedenfalls das Paradoxon. Setzt man z. B.  $Y = Z = V$ , so wird  $F(Z) = AF(X)$  und man erhält eine allgemeinere Form des im Abschnitte IV behandelten Falles (Umwandlung von drei Isomeren), bei der das Paradoxon nicht auftritt. Die Reaktionsgleichungen sind dann  $X \rightleftharpoons Y$ ,  $Y \rightleftharpoons U$ ,  $X \rightleftharpoons U$ , wo die  $X, Y, U$  nicht einzelne Molekelarten sein müssen, sondern Complexe von Molekelarten bedeuten können. Hieher gehört unter anderen das im Abschnitte V behandelte Beispiel.

Die vorstehenden Darlegungen lassen allerdings die Möglichkeit offen, dass das Paradoxon (d. i. die Nichtübereinstimmung zwischen der thermodynamischen und der kinetischen Gleichgewichtsbedingung bei beliebig gewählten Geschwindigkeitsconstanten) auch in Fällen auftritt, wo nicht eine Reaktionsgleichung durch directe Summierung von zwei anderen gebildet ist. Ich halte es aber für wahrscheinlich, dass das Stattfinden derselben Umwandlung nach zwei verschiedenen Reaktions- und Geschwindigkeitsgleichungen für das Zustandekommen des Paradoxons wesentlich ist. Als zweite Bedingung kommt hinzu, dass das Paradoxon nur auftritt, wenn die einzelnen Reaktionspaare nicht für sich allein im Gleichgewichte stehen, sondern das Gleichgewicht dadurch zustande kommt, dass die Wirkungen der einzelnen Reaktionspaare sich gegenseitig aufheben.

### VIII. Die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen.

Aus den in den früheren Abschnitten enthaltenen Erörterungen geht hervor, dass in gewissen Fällen die kinetischen Gleichgewichtsbedingungen nicht im Einklange stehen mit jenen Gleichgewichtsbedingungen, welche man gegenwärtig als nothwendige Folgerungen aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik betrachtet.

Der Widerspruch verschwindet allerdings, wenn man annimmt, dass bei bestimmten Gruppen von simultanen Gleichgewichten die Geschwindigkeitsconstanten der Reactionen nicht von einander unabhängig sind. Aber bei der theoretischen Wichtigkeit der Sache darf auch die Frage nicht unerörtert bleiben, ob denn die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen unanfechtbar sind. Es liegt mir ferne, die Giltigkeit des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik anzweifeln zu wollen. Dagegen lässt sich wohl die Frage aufwerfen, ob denn die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen mit Nothwendigkeit aus den beiden Hauptsätzen folgen. Bei der Erörterung dieses Problems werde ich die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung in jener Form zugrunde legen, welche Planck in seinen ausgezeichneten »Vorlesungen über Thermodynamik«<sup>1</sup> benutzt hat.

Diese Gleichgewichtsbedingung lautet

$$\Sigma(\varphi_1 - R \log \text{nat } c_1) \delta n_1 = 0.$$

Bei der Ableitung dieser Formel sind folgende Voraussetzungen gemacht: 1. die Giltigkeit des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik; 2. dass die homogenen Phasen als verdünnte Lösungen betrachtet werden dürfen, derart, dass ihr Volum und ihre innere Energie homogene Functionen ersten Grades der vorhandenen Molekelzahlen sind; 3. dass die Vorgänge bei constantem Druck und constanter Temperatur eintreten und dass die Wechselwirkung mit der Umgebung sich auf den Wärmeausgleich und die mit den Volumänderungen verbundenen Arbeitsleistungen beschränkt.

Die Größen der obigen Formel haben folgende Bedeutung. Die  $\varphi$  sind für die einzelnen Molekelarten charakteristische Größen, welche nur von Temperatur und Druck, sowie von der Natur der Molekelart und des Lösungsmittels, aber nicht von der Menge abhängen, in der die betreffende Molekelart vorhanden ist.  $R$  ist die Gasconstante. Die  $c$  sind die numerischen<sup>2</sup> Concentrationen, d. h. die Anzahl der vorhandenen Molekeln

<sup>1</sup> Leipzig, Veit, 1897, S. 204, 217.

<sup>2</sup> Planck, Wied. Ann. XXXII, 491 [1887].

des betreffenden Stoffes, dividiert durch die Gesamtzahl der Molekeln in der betrachteten Phase. Die  $\delta n$  endlich sind mit den Bedingungen des Systems verträgliche Änderungen der Molekelzahlen der betreffenden Stoffe.

Die in Rede stehende thermodynamische Gleichgewichtsbedingung gilt allgemein, auch für heterogene Systeme, wenn die Summierung über alle Phasen durchgeführt wird. Im folgenden sollen nur homogene Systeme betrachtet werden.

Die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung erhält einen bestimmten Inhalt erst dadurch, dass man über die Natur der im Systeme möglichen Vorgänge bestimmte Annahmen macht; die Grundlagen für diese Annahmen müssen durch die Erfahrung geliefert werden: Diese Annahmen liefern die Bedingungen, denen die  $\delta n$  unterworfen sind.

Würde man annehmen, dass die  $\delta n$  von einander völlig unabhängig sind, dass also jedes einzelne beliebig gewählt werden kann, so könnte die Gleichgewichtsbedingung nur dadurch erfüllt werden, dass die Factoren der  $\delta n$  alle gleich Null werden. Man hätte dann Gleichgewichtsbedingungen von der

Form  $\log \text{nat } c_1 = \frac{\varphi_1}{R}$  oder  $c_1 = \text{Const.}$  (bei constantem Druck

und constanter Temperatur). Es würde also von allen möglichen verdünnten Lösungen gegebener Stoffe nur eine einen Gleichgewichtszustand darstellen. Man hätte so viele Bedingungen, als Molekelarten; die Gleichgewichtskonzentrationen wären durch die Thermodynamik allein völlig bestimmt. Diese Gleichgewichtsbedingungen widersprechen der Erfahrung, entsprechend dem Umstande, dass die gemachte Annahme der Erfahrung widerspricht. Denn es ist ein System vorausgesetzt, in welchem keine Stoffe ein- oder austreten. Die Annahme willkürlich wählbarer  $\delta n$  bedeutet daher die Annahme, dass innerhalb des Systems Massen entstehen oder verschwinden können.

Die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen erhält man erst, wenn man die Variationen  $\delta n$  als durch die stöchiometrischen Gesetze beschränkt einführt und die Molekelzahlen jener Stoffe, welche unter den herrschenden Bedingungen erfahrungsgemäß keine Veränderungen erleiden, als unvariierbar betrachtet. Diese Annahmen erhalten ihren



Ausdruck am einfachsten durch Aufstellung der in dem System möglichen Reaktionsgleichungen.

Kann in dem System nur eine Reaction, und zwar nach beiden Richtungen stattfinden, so stehen die  $\delta n$  der an dem Reaktionspaare beteiligten Molekelarten in dem durch die Reaktionsgleichung angegebenen stöchiometrischen Verhältnisse. Die  $\delta n$  der an dem Reaktionspaare nicht beteiligten Stoffe sind gleich Null zu setzen, weil diese Stoffe als nicht umwandlungsfähig vorausgesetzt werden, und fallen daher aus der Gleichgewichtsbedingung weg. Man kann dann alle übrigbleibenden  $\delta n$  durch eines derselben ausdrücken und erhält eine Gleichgewichtsbedingung von der Form

$$[(\varphi_1 - Rlc_1) + a_2(\varphi_2 - Rlc_2) + a_3(\varphi_3 - Rlc_3) + \dots] \delta n_1 = 0.$$

Die  $a$  in dieser Formel sind algebraische (positive oder negative) rationale Zahlen. Da  $\delta n_1$  willkürlich bleibt, kann die Gleichung nur erfüllt werden, wenn der mit  $\delta n_1$  multiplicierte Factor Null wird. Hiedurch bekommt man eine Gleichgewichtsbedingung von der Form  $c_1 c_2^{a_2} c_3^{a_3} \dots = \text{Const.}$  Man erhält nur eine thermodynamische Gleichgewichtsbedingung. Erst wenn man die stöchiometrischen Bedingungen hinzuzieht, hat man so viele Gleichungen, als nöthig sind, um die Gleichgewichtskonzentrationen zu berechnen. Diese sind selbstverständlich von den Constanten der stöchiometrischen Gleichungen (den Gesamtconcentrationen unveränderlicher Atomgruppen) abhängig; aber das in der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung auftretende Concentrationsverhältnis ist von den Gesamtconcentrationen unabhängig, da die  $\varphi$  nicht davon abhängen.

Handelt es sich nicht um ein einziges Reaktionspaar, sondern um simultane Gleichgewichte, so nimmt man an, dass virtuelle Verschiebungen im Sinne jeder einzelnen möglichen Reaction für sich allein ausführbar sind. Dadurch bekommt man selbstverständlich auch bei simultanen Gleichgewichten dieselbe Gleichgewichtsbedingung für jedes Reaktionspaar, als wenn dieses allein da wäre.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Siehe z. B. Planck, Thermodynamik, S. 209, 225, 241, 244; Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl., II., S. 329.

Im Falle der gegenseitigen Umwandlung von drei Isomeren (Abschnitt IV) hat man z. B. die Gleichgewichtsbedingung

$$(\varphi_1 - Rlc_1)\delta n_1 + (\varphi_2 - Rlc_2)\delta n_2 + (\varphi_3 - Rlc_3)\delta n_3 = 0.$$

Man setzt nun voraus, dass virtuelle Verschiebungen im Sinne der Reaction  $M_1 \rightleftharpoons M_2$  (ohne Berücksichtigung der anderen Umwandlungen) möglich sind. Dann wird  $\delta n_3 = 0$ ,  $\delta n_2 = -\delta n_1$ , und man erhält

$$\left(\varphi_1 - \varphi_2 - Rl \frac{c_1}{c_2}\right)\delta n_1 = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{c_1}{c_2} = \text{Const.}$$

Analog ergibt sich die Constanz der Verhältnisse  $\frac{c_2}{c_3}$  und  $\frac{c_3}{c_1}$ .

Die Annahme, dass virtuelle Verschiebungen im Sinne jedes einzelnen Reactionspaares möglich seien, ist übrigens in den meisten Fällen nicht nöthig. Wenn man sie fallen lässt, aber die Voraussetzung macht, dass die  $\delta n$  nur durch stöchiometrische Bedingungen (entsprechend den angenommenen Reaktionsgleichungen) verknüpft sind, bekommt man in der Regel dieselben Gleichgewichtsbedingungen. Im Falle der Umwandlung von drei Isomeren besteht zwischen den  $\delta n$  die stöchiometrische Beziehung  $\delta n_1 + \delta n_2 + \delta n_3 = 0$ . Eliminiert man mit Hilfe dieser Gleichung  $\delta n_3$  aus der Gleichgewichtsbedingung, so erhält man

$$\left(\varphi_1 - \varphi_3 - Rl \frac{c_1}{c_3}\right)\delta n_1 + \left(\varphi_2 - \varphi_3 - Rl \frac{c_2}{c_3}\right)\delta n_2 = 0.$$

Die Annahme, dass die  $\delta n$  nur durch stöchiometrische Beziehungen mit einander verknüpft sind, schließt die Annahme in sich, dass in der vorstehenden Gleichung  $\delta n_1$  und  $\delta n_2$  von einander unabhängig sind und daher beliebig variiert werden können. Dann kann die Gleichgewichtsbedingung nur erfüllt werden, wenn die Factoren von  $\delta n_1$  und  $\delta n_2$  für sich Null sind. Man bekommt also die Bedingungen

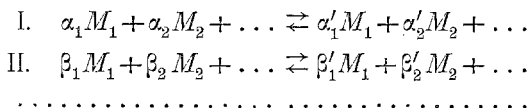
$$l \frac{c_1}{c_3} = \frac{\varphi_1 - \varphi_3}{R} = lK_3, \quad l \frac{c_3}{c_2} = \frac{\varphi_3 - \varphi_2}{R} = lK_2.$$

In diesen Bedingungen ist die dritte Gleichgewichtsbedingung

$$l \frac{c_2}{c_1} = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{R} = lK_1 = -lK_2 - lK_3$$

bereits enthalten.

Allgemein lassen sich die stöchiometrischen Beziehungen zwischen den  $\delta n$  in folgender Weise ermitteln. Es sollen folgende Reaktionspaare stattfinden:



Eine virtuelle Verschiebung im Sinne der Reaktionsgleichung I soll die Molekelzahlen um  $\delta' n_1, \delta' n_2, \dots$  ändern, eine Verschiebung im Sinne der Reaktionsgleichung II um  $\delta'' n_1, \delta'' n_2$  u. s. w.

Dann ist jede mögliche Variation von  $M_1$  gleich der Summe der möglichen Variationen von  $M_1$  nach den einzelnen Reaktionsgleichungen; also

$$\delta n_1 = \delta' n_1 + \delta'' n_1 + \dots$$

Ebenso ist

$$\delta n_2 = \delta' n_2 + \delta'' n_2 + \dots$$

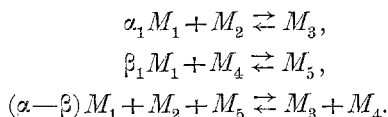
u. s. w.

Ferner liefert jede Reaktionsgleichung stöchiometrische Beziehungen zwischen den  $\delta' n$  von der Form

$$\frac{\delta' n_1}{\alpha_1 - \alpha'_1} = \frac{\delta' n_2}{\alpha_2 - \alpha'_2} = \dots$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen kann man die stöchiometrischen Beziehungen zwischen den  $\delta n$  ermitteln und diese in die Gleichgewichtsbedingung einführen.

Als Beispiel sollen folgende Reactionen angenommen werden:



Man hat

$$\delta n_1 = \delta' n_1 + \delta'' n_1 + \delta''' n_1 \text{ u. s. w.}$$

(fünf Gleichungen, da fünf Molekelarten in Betracht kommen),  
ferner acht stöchiometrische Beziehungen:

$$\frac{\delta' n_1}{\alpha} = \delta' n_2 = -\delta' n_3,$$

$$\frac{\delta'' n_1}{\beta} = \delta'' n_4 = -\delta'' n_5,$$

$$\frac{\delta''' n_1}{\alpha - \beta} = \delta''' n_2 = \delta''' n_5 = -\delta''' n_3 = -\delta''' n_4.$$

Durch Elimination der  $\delta'$  folgt

$$\delta n_2 = -\delta n_3,$$

$$\delta n_4 = -\delta n_5,$$

$$\alpha \delta n_2 + \beta \delta n_4 = \delta n_1.$$

Nimmt man nun an, dass zwischen den  $\delta n$  nur diese stöchiometrische Beziehungen bestehen, so geht die Gleichgewichtsbedingung  $\Sigma(\varphi_1 - Rlc_1)\delta n_1$  durch Elimination von  $\delta n_3$ ,  $\delta n_4$  und  $\delta n_5$  über in

$$\left[ (\varphi_1 - Rlc_1) + \frac{1}{\beta} \left( \varphi_4 - \varphi_5 - Rl \frac{c_4}{c_5} \right) \right] \delta n_1 + \\ + \left[ \left( \varphi_2 - \varphi_3 - Rl \frac{c_2}{c_3} - \frac{\alpha}{\beta} \left( \varphi_4 - \varphi_5 - Rl \frac{c_4}{c_5} \right) \right) \right] \delta n_2 = 0,$$

wo  $\delta n_1$  und  $\delta n_2$  von einander unabhängig sind. Hieraus folgen die Gleichgewichtsbedingungen

$$c_1 \left( \frac{c_4}{c_5} \right)^{\frac{1}{\beta}} = K_1, \quad \frac{c_2}{c_3} \left( \frac{c_5}{c_4} \right)^{\frac{\alpha}{\beta}} = K_2,$$

wo  $K_1$  und  $K_2$  Constanten sind. Diese Gleichgewichtsbedingungen sind mit den gewöhnlichen identisch. Denn es ist

$$\frac{c_1^\alpha c_2}{c_3} = K_1^\alpha K_2, \quad \frac{c_1^\beta c_4}{c_5} = K_1^\beta, \quad \frac{c_1^{\alpha-\beta} c_2 c_5}{c_3 c_4} = K_1^{\alpha-\beta} K_2.$$

In vielen (aber nicht in allen) Fällen, in denen das Paradoxon auftritt, versagt diese Art zu rechnen insoferne, als es nicht möglich ist, die  $\delta'$  zu eliminieren. Im Falle des Abschnittes VI hat man

$$\begin{aligned}\delta'n_1 &= -\delta'n_2, & \delta'n_2 &= \delta''n_3 = -\delta''n_1 = -\delta''n_4, \\ \delta'''n_4 &= -\delta'''n_3, & \delta n_1 &= \delta'n_1 + \delta''n_1\end{aligned}$$

und ähnliche Gleichungen für  $\delta n_2$ ,  $\delta n_3$  und  $\delta n_4$ . Daraus folgt

$$\delta n_2 = -\delta n_1 \quad \text{und} \quad \delta n_4 = -\delta n_3.$$

Für  $\delta n_1$  und  $\delta n_3$  hat man

$$\delta n_1 = \delta'n_1 + \delta''n_1 \quad \text{und} \quad \delta n_3 = \delta''n_3 + \delta'''n_3,$$

wobei  $\delta''n_1 = -\delta''n_3$  ist.  $\delta n_1$  und  $\delta n_3$  sind also nicht völlig von einander unabhängig, da sie ein Glied gemeinsam haben. Die Art der Abhängigkeit und somit die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung bleibt aber unbestimmt, solange man nicht über die  $\delta'$  bestimmte Annahmen macht.

Hiedurch wird bereits die Annahme nahegelegt, dass zwischen den  $\delta n$  auch Beziehungen nicht stöchiometrischer Art bestehen können. Die gewöhnliche thermodynamische Gleichgewichtsbedingung erhält man, wenn man annimmt, dass virtuelle Verschiebungen im Sinne jedes einzelnen Reaktionspaares möglich sind, oder allgemeiner, wenn virtuelle Verschiebungen wenigstens nach zwei Reaktionsgleichungen beliebig gewählt werden können. Sind z. B.  $\delta'n_1$  und  $\delta'''n_3$  willkürlich, so gilt das gleiche auch für  $\delta n_1$  und  $\delta n_3$ . Dann folgt

$$l \frac{c_2}{c_1} = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{R} \quad \text{und} \quad l \frac{c_4}{c_3} = \frac{\varphi_4 - \varphi_3}{R}.$$

Bei den Reaktionsgleichungen  $M_1 \rightleftharpoons M_2$  und  $2M_1 \rightleftharpoons 2M_2$ , in welchem Falle ebenfalls das Paradoxon auftritt, findet man dagegen  $\delta n_1 = -\delta n_2$  und damit ohne weitere Annahmen die gewöhnliche Gleichgewichtsbedingung.

Wie aus dem Vorhergegangenen ersichtlich ist, beruhen die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen auf der Annahme, dass die Variationen

der Molekelzahlen *nur* durch stöchiometrische Bedingungen beschränkt sind, dass also die im reagierenden System herrschenden Bedingungen alle Änderungen zulassen, welche mit den angenommenen Reactiongleichungen im Einklange, mit den stöchiometrischen Beziehungen also nicht im Widerspruche stehen.

Nun erhebt sich die Frage, ob diese Annahme nothwendig ist. Ich will vorläufig hiezu nicht Stellung nehmen; aber immerhin kann ich augenblicklich keine Thatsache anführen, welche die entgegengesetzte Annahme unmöglich machen würde, nämlich die, dass die möglichen Variationen der Molekelzahlen nicht bloß durch stöchiometrische Bedingungen, sondern auch noch durch andere Bedingungen beschränkt sind. Lässt man die letztere Annahme zu, so können die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen eine wesentlich andere Gestalt annehmen.

Ich beschränke mich darauf, das an dem Beispiele der Umwandlung der drei Isomeren zu zeigen. Angenommen, es gebe zwischen den  $\delta n$  eine nicht stöchiometrische Beziehung, welche eine Abhängigkeit der durch die stöchiometrischen Gesetze unbestimmt gelassenen Variationen  $\delta n_1$  und  $\delta n_2$  herstellt, und diese Beziehung habe die Form  $\delta n_1 = a\delta n_2$ , wo  $a$  auch eine Function der Gesamtconcentration sein kann, so geht die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung über in

$$\left[ a \left( \varphi_1 - \varphi_3 - Rl \frac{c_1}{c_3} \right) + \left( \varphi_2 - \varphi_3 - Rl \frac{c_2}{c_3} \right) \right] \delta n_2 = 0.$$

Daraus folgt

$$l \left( \frac{c_1}{c_3} \right)^a + l \frac{c_2}{c_3} = \frac{a(\varphi_1 - \varphi_3)}{R} + \frac{\varphi_2 - \varphi_3}{R}$$

oder

$$\left( \frac{c_1}{c_3} \right)^a \left( \frac{c_2}{c_3} \right) = f(a).$$

Die Annahme, dass die Variationen der Molekelzahlen nur durch stöchiometrische Gesetze beschränkt sind, hatte zwei thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen geliefert, welche zusammen mit der stöchiometrischen Bedingung, dass die

Gesamtconcentration unveränderlich ist, zur Bestimmung der drei Gleichgewichtsconcentrationen ausreichen. Die Annahme einer weiteren außer der stöchiometrischen Bedingung führt dagegen nur zu einer thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung; diese gibt für ein willkürlich gewähltes  $c_1$  unzählig viele Wertepaare von  $c_2$  und  $c_3$ , die sämtlich die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung erfüllen. Welches von diesen Wertepaaren wirklich dem Gleichgewichte entspricht, kann nur mit Hilfe der sonstigen, dem Systeme auferlegten Bedingungen entschieden werden.

Die Concentrationsverhältnisse, welche nach der üblichen Gleichgewichtsbedingung von der Gesamtconcentration unabhängig sind, können nunmehr von ihr abhängig sein, wenn  $a$  eine Function derselben ist; sie müssen es aber nicht sein.

Denn  $l \frac{c_1}{c_3} = \frac{\varphi_1 - \varphi_3}{R}$  und  $l \frac{c_2}{c_3} = \frac{\varphi_2 - \varphi_3}{R}$  sind immer Lösungen der neuen, unter geänderten Voraussetzungen abgeleiteten thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung. Diese Lösungen müssen aber nicht nothwendig mit den im Systeme herrschenden Bedingungen im Einklange stehen; es ist ebenso wohl möglich, dass nur andere Lösungen der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung mit den erwähnten Bedingungen des Systems im Einklange stehen und daher die wahren Gleichgewichtsbedingungen darstellen. Dann könnte eine Abhängigkeit der Concentrationsverhältnisse von der Gesamtconcentration auftreten.

Vielleicht darf sogar die Frage aufgeworfen werden, ob die Molekelzahlen in einem im Gleichgewichte befindlichen homogenen Systeme überhaupt als variierbar angesehen werden dürfen. Würde man sie als unvariierbar ansehen, so würde die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung wegen

$$\delta n_1 = \delta n_2 = \dots = 0$$

erfüllt sein; das Gleichgewicht würde lediglich durch die sonstigen, dem Systeme auferlegten Bedingungen und nicht durch die Thermodynamik bestimmt sein. Auf diesen Punkt werde ich noch zurückkommen.

Analoge Möglichkeiten bestehen bei mechanischen Problemen. Für vertical verschiebbare Massen gilt  $\sum p_1 \delta s_1 = 0$ . Hat

man bloß zwei Massen und sind die  $\delta s$  von einander unabhängig, so ist die Gleichgewichtsbedingung  $p_1 = p_2 = 0$ . Besteht die Beziehung  $\delta s_1 = -\delta s_2$  (Verbindung durch eine über eine Rolle laufende Schnur), so muss sein  $p_1 = p_2$ . Sind endlich die Massen festgeklemmt, so ist  $\delta s_1 = \delta s_2 = 0$ . Die  $p$  bleiben dann willkürlich.

Die vorstehenden Betrachtungen genügen jedenfalls, um zu zeigen, dass die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen mit der Annahme stehen und fallen, dass die Variationen der Molekelzahlen nur durch die stöchiometrischen Bedingungen beschränkt sind. Ob man von dieser Annahme abgehen kann, lasse ich vorläufig dahingestellt. Aber solange nicht bewiesen ist, dass diese Annahme nothwendig ist, können die kinetischen Gleichgewichtsbedingungen, auch wenn sie von den üblichen thermodynamischen abweichen, nicht ohneweiters als unrichtig bezeichnet werden.

Man könnte vielleicht meinen, dass die Annahme von lediglich stöchiometrischen Beziehungen zwischen den Variationen darum nothwendig sei, weil man die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen mittels halbdurchlässiger Wände<sup>1</sup> ableiten kann. Es ist aber leicht einzusehen, dass die Van t'Hoff'sche Ableitung nur dann in der üblichen Weise durchgeführt werden kann, wenn man die Annahme macht, dass es Wände gibt, die nur je eine der reagierenden Molekelarten durchlassen, die anderen dagegen nicht. Die Annahme von anderen, als rein stöchiometrischen Beziehungen zwischen den Variationen würde zu der Annahme nöthigen, dass man einem homogenen Systeme nicht jede beliebige Molekelart für sich allein mittels halbdurchlässiger Wände entziehen kann. Ich sehe in letzterer Annahme nichts Unzulässiges. Die Durchlässigkeit der Wände für verschiedene Molekelarten hängt jedenfalls in gesetzmäßiger Weise von der Natur derselben ab; es ist kaum wahrscheinlich, dass es Wände gibt, die von zwei einander nahestehenden Molekelarten die eine leicht durchlassen, die andere dagegen gar nicht. Überdies hat

---

<sup>1</sup> Van t'Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, 1. Heft, S. 100 (Braunschweig, Vieweg, 1898).



Planck<sup>1</sup> darauf aufmerksam gemacht, dass die übliche Thermodynamik zu dem Schlusse führt, dass es keine im absoluten Sinne semipermeable Wand geben kann. Somit kann die Annahme, dass es in bestimmten Fällen unmöglich sei, zwei Molekelarten einzeln und von einander unabhängig einem homogenen Systeme durch semipermeable Wände zu entziehen, nicht als ausgeschlossen betrachtet werden.

### IX. Die Beziehungen zwischen Kinetik und Thermodynamik.

Bei der Erörterung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen sind die numerischen Concentrationen benutzt worden, während sich die Kinetik der räumlichen Concentrationen bedient, d. h. der Molekelzahlen in der Volumeneinheit. Indes kann man für verdünnte Lösungen alles, was für die eine Art von Concentrationen gilt, auf die andere übertragen.

Die numerische Concentration des Stoffes  $M_1$  ist definiert durch  $c_1 = \frac{n_1}{\Sigma n_1}$ , die räumliche durch  $C_1 = \frac{n_1}{V}$ . Für ideale Gase ist  $V = \frac{RT\Sigma n_1}{p}$ , daher  $C_1 = \frac{n_1 p}{RT\Sigma n_1} = \frac{p}{RT} c_1 = E c_1$ , wo  $E$  bei constantem  $p$  und  $T$  constant ist. Dadurch wird  $\Sigma(\varphi_1 - Rl c_1) \delta n_1 = \Sigma(\varphi_1 + RlE - RlC_1) \delta n_1$ . Benutzt man also die räumlichen Concentrationen, so ist nur die Constante  $\varphi_1$  durch die Constante  $\varphi_1 + RlE$  zu ersetzen. Für verdünnte Lösungen gilt ähnliches. Denn für Lösungen ist  $C_1 = \frac{\Sigma n_1}{V} c_1$ . Da aber in verdünnten Lösungen die Molekelzahlen der gelösten Stoffe gegenüber der des Lösungsmittels vernachlässigt werden können, ist  $\frac{\Sigma n_1}{V}$  annähernd gleich der räumlichen Concentration des Lösungsmittels, welche ebenfalls als annähernd constant betrachtet werden kann und daher dieselbe Rolle spielt, wie der Factor  $E$  bei den Gasen.

Ferner ist zu beachten, dass die verwendeten thermodynamischen Formeln sich auf constanten Druck, die kinetischen

<sup>1</sup> Vorlesungen über Thermodynamik, Leipzig, Veit, 1897, S. 220.

auf constantes Volum<sup>1</sup> beziehen. Aber auch hiedurch wird die Vergleichbarkeit der beiden Gleichgewichtsbedingungen nicht gestört. Für flüssige und feste Lösungen kommt in Betracht, dass Druckänderungen auf das Gleichgewicht nur geringen Einfluss haben. Für Gase lässt sich thermodynamisch leicht ableiten, dass die aus den räumlichen Concentrationen gebildeten Concentrationsverhältnisse vom Drucke unabhängig sind. Sie sind daher auch bei constantem Volum constant.

Nachdem dies vorausgeschickt ist, lässt sich ein Grund angeben, warum die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen mit den kinetischen nicht immer im Einklange stehen. Indem die gewöhnliche Thermodynamik voraussetzt, dass zwischen den möglichen Variationen nur stöchiometrische Beziehungen bestehen, nimmt sie an, dass bei simultanen Gleichgewichten in der Regel mehr als eine Molekelzahl unabhängig veränderlich ist. Für die Kinetik gibt es nur eine unabhängige Veränderliche, die Zeit.

Man könnte nun folgende Überlegung anstellen. Statt der Zeit kann man auch die Molekelzahl einer der vorhandenen Molekelarten (z. B.  $M_1$ ) als unabhängige Veränderliche wählen. Durch diese sind dann alle anderen Molekelzahlen und die Zeit bestimmt. Demgemäß setzt die Kinetik voraus, dass nur eine Molekelzahl unabhängig veränderlich ist; ist eine Variation gewählt, so sind die anderen dadurch bestimmt. Man könnte nun setzen

$$\delta n_2 : \delta n_1 = -\delta \frac{n_2}{V} : -\delta \frac{n_1}{V} = \delta \xi_2 : \delta \xi_1,$$

da die Formeln der Kinetik für constantes Volum gelten. Ferner könnte man annehmen

$$\delta n_2 : \delta n_1 = \delta \xi_2 : \delta \xi_1 = \left[ \frac{d\xi_2}{dt} : \frac{d\xi_1}{dt} \right],$$

wo der eingeklammerte Ausdruck sich auf das Gleichgewicht beziehen soll. Durch Einführung dieser Beziehung zwischen den Variationen bekommt man thermodynamische Gleich-

<sup>1</sup> Wegscheider, Mon. f. Chemie, XXI, 773; Z. f. physikal. Chemie, XXXV, 577 [1900].

gewichtsbedingungen, welche die auf S. 886 angegebene Form haben und die Möglichkeit einer Abhängigkeit der Concentrationsverhältnisse von den Gesamtconcentrationen zulassen.

Die Verhältnisse  $\left[ \frac{d\xi_2}{dt} : \frac{d\xi_1}{dt} \right]$  erscheinen unter der Form  $\frac{0}{0}$ .

Bestimmt man ihren Wert, so findet man, soweit ich es übersehe, in allen Fällen, in denen das Paradoxon auftritt und mindestens zwei stöchiometrisch voneinander unabhängige Variationen vorkommen, Werte, welche von den Gesamtconcentrationen abhängen.

Ich gehe auf diese Betrachtungsweise nicht näher ein, denn sie reicht nicht aus, um bei den simultanen Gleichgewichten  $M_1 \rightleftharpoons M_2$  und  $2M_1 \rightleftharpoons 2M_2$  Übereinstimmung zwischen Thermodynamik und Kinetik herzustellen. Auch in diesem Falle tritt das Paradoxon auf; es tritt aber bei der üblichen thermodynamischen Ableitung der Gleichgewichtsbedingung nur eine unabhängige Variable auf und es kann daher von der Einführung weiterer Beziehungen zwischen den stöchiometrisch unabhängigen Variablen keine Rede sein. Hier kann die Thermodynamik mit der Kinetik nur in Einklang gebracht werden, wenn man das nach Einführung der stöchiometrischen Bedingung übrigbleibende  $\delta n$  gleich Null setzt, also die betreffende Molekelzahl als beim Gleichgewichte nicht variierbar ansieht. Hieraus geht besonders klar der Unterschied zwischen der üblichen thermodynamischen und der kinetischen Gleichgewichtsbedingung hervor; die Thermodynamik setzt in der Formel  $\Sigma(\varphi_1 - Rlc_1)\delta n_1 = 0$  nach Einführung der stöchiometrischen Beziehungen die Factoren der übrigbleibenden  $\delta n$  gleich Null, die Kinetik dagegen die  $\delta n$  selbst. Ich kann dieses Verfahren der Kinetik nicht ohneweiters als unzulässig erklären, und zwar auf Grund folgender Erwägung.

Die kinetischen Annahmen führen schon bei den einfachen Gleichgewichten zu der Annahme, dass beim Gleichgewichte nicht jede Umwandlung aufhört, sondern ein stationärer Zustand eintritt, derart, dass zwei entgegengesetzte Umwandlungen mit gleicher Geschwindigkeit vor sich gehen.<sup>1</sup> In jenen

<sup>1</sup> S. Nernst, Theoretische Chemie, 2. Aufl., S. 538.

Fällen, wo das Paradoxon auftritt, ist die kinetische Gleichgewichtsbedingung so beschaffen, dass zwei oder mehrere, durch verschiedene Reaktionsgleichungen auszudrückende Umwandlungen fortwährend stattfinden und ihre Geschwindigkeiten Werte haben, vermöge deren die durch die einzelnen Umwandlungen hervorgebrachten Concentrationsveränderungen sich gegenseitig aufheben. Es scheint mir denkbar, dass die Bedingungen für solche stationäre Umwandlungen überhaupt nicht thermodynamisch bestimmt werden können, ebenso wie die Bedingungen für das Auftreten stationärer oder periodischer Bewegungen sich nicht aus dem Principe der virtuellen Verschiebungen oder aus der Bedingung des Minimums der potentiellen Energie ergeben.

Beim mathematischen Pendel z. B. sind virtuelle Verschiebungen auf einer Kugelfläche möglich. Das Minimum der potentiellen Energie tritt ein, wenn der Schwerpunkt sich lothrecht unter dem Aufhängepunkte befindet. Aber nichtsdestoweniger dauert die Pendelschwingung ewig, wenn Dämpfungen fehlen und wenn nicht andere Körper herbeigebracht werden, welche dem Pendel die kinetische Energie entziehen. Das dämpfungsfreie Pendel stellt, insolange sein Gang nicht künstlich gestört wird, ein unveränderliches, abgeschlossenes System vor, dessen kinetische Energie ein Bestandtheil seiner inneren Energie ist.

Eine noch bessere Analogie zum chemischen Gleichgewichte nach der kinetischen Auffassung, als das gewöhnliche Pendel, dessen Schwingungen in einer Verticalebene stattfinden, liefert ein mathematisches Pendel, dessen Massenpunkt in einer Horizontalebene einen Kreis, und dessen gewichtsloser Faden eine Kegelfläche beschreibt (conisches Pendel). Auch hier ist ein Zustand beständig, bei dem die potentielle Energie kein Minimum ist. Würde man diesen Zustand irrtümlich als ein Gleichgewicht auffassen, so müsste man bei Anwendung des Princips der virtuellen Verschiebungen alle Variationen als mit den Bedingungen des Systems unverträglich ansehen, welche eine verticale Componente liefern, obwohl in Wirklichkeit alle Verschiebungen des Massenpunktes in einer Kugelfläche mit den vorhandenen starren Verbindungen verträglich sind.

Analog können vielleicht die chemischen Gleichgewichte aufgefasst werden. Wenn sie in Wirklichkeit nicht Gleichgewichte, sondern stationäre Umwandlungen sind, wird man vielleicht ähnlich wie beim letzterwähnten Pendel die Bedingung für das Auftreten dieses stationären Zustandes aus der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung nur erhalten können, wenn man den Variationen Bedingungen auferlegt, die nicht in der Natur des Gleichgewichtsproblems begründet sind. In diesem Sinne kann man die Variationen in der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung gleich Null setzen. Derartige Umwandlungen repräsentieren einen bestimmten Vorrath von verwandelbarer Energie, der nicht von selbst kleiner werden kann; er kann nur in andere Energien umgewandelt werden, wenn durch Hinzufügung anderer Stoffe oder sonstige Änderungen der äußeren Bedingungen eine Umwandlung erzwungen wird, welche den bestehenden Zustand in einen anderen überführt.

Bei Annahme derartiger stationärer Umwandlungen lässt sich noch ein weiterer Grund angeben, der die Nichtübereinstimmung der kinetischen und thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen erklärlich macht. Bei der thermodynamischen Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen wird vorausgesetzt, dass die innere Energie  $U$  einer Lösung gegeben ist durch  $U = n_0 u_0 + n_1 u_1 + \dots$ , wo die  $n$  die Molekelzahlen, die  $u$  Größen bedeuten, die nicht von den Molekelzahlen, sondern nur von Druck, Temperatur und der Beschaffenheit der vorhandenen Molekeln abhängen. Die Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Molekeln wird überdies derart angenommen, dass, wenn der Index Null sich auf das Lösungsmittel bezieht,  $u_1$  nur von der Natur der Molekelart  $M_1$  und von der Natur des Lösungsmittels, aber nicht von den anderen mitgelösten Substanzen abhängt.<sup>1</sup> Wenn die Gleichgewichte thatsächlich stationäre Umwandlungen sind, derart, dass die Umwandlung selbst einen bestimmten Energieinhalt repräsentiert, so kann die von der Thermodynamik gemachte Annahme über die innere Energie der Lösungen nicht mehr zutreffend sein. Betrachtet man

---

<sup>1</sup> Planck, Thermodynamik, S. 212.

z. B. den im Abschnitte VI behandelten Fall des Paradoxons, so wird die Energie der Lösung, wenn nur  $M_1$  und  $M_2$  anwesend und im Gleichgewichte sind, gegeben sein durch  $n_0u_0 + n_1u_1 + n_2u_2$ . Sind nur  $M_3$  und  $M_4$  anwesend, so erhält man einen ähnlichen Ausdruck. Sind dagegen alle vier Molekelarten anwesend, so kann beim Bestehen einer stationären Umwandlung, die nur bei Gegenwart aller vier Stoffe möglich ist, die innere Energie nicht mehr  $\Sigma nu$  sein, sondern es muss ein Glied hinzukommen, welches von der Wechselwirkung zwischen  $M_1$  und  $M_2$  einerseits,  $M_3$  und  $M_4$  anderseits abhängt.

Die Kinetik setzt also voraus, dass die homogenen Systeme Abweichungen von den Gesetzen verdünnter Lösungen zeigen. Damit setzt sie sich keineswegs in Widerspruch mit den That-sachen; denn es gibt wohl keine idealen Gase und keine idealen verdünnten Lösungen.

Dass nicht bei jeder stationären chemischen Umwandlung die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung ungiltig werden muss, findet ein Analogon darin, dass bei einer Kugel, die sich in einer Horizontalebene in einer starren und reibungslosen kreisförmigen Rinne bewegt, die Bedingung des Minimums der potentiellen Energie erfüllt ist.

Die im Vorstehenden angedeutete Auffassung des chemischen Gleichgewichtes ist nur möglich, wenn die angenommenen stationären Umwandlungen keiner Dämpfung unterliegen oder wenn die vorhandenen Dämpfungen durch die wirkenden Kräfte gerade kompensiert werden. Diese Annahme kann nicht als unzulässig betrachtet werden, solange man hinsichtlich der Bewegungen der Molekeln in der kinetischen Gastheorie ähnliche Annahmen macht.

Somit führen die gegebenen Betrachtungen zu dem Schlusse, dass die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen nicht notwendig mit der Wirklichkeit übereinstimmen müssen. Ich bin mir wohl bewusst, dass die hier angeregten Fragen noch einer gründlichen Prüfung bedürfen. Diese Zeilen haben nur den Zweck, eine Besprechung des Problems der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen herbeizuführen.

## X. Die Bedeutung des Paradoxons.

Der Widerspruch zwischen der thermodynamischen und der kinetischen Gleichgewichtsbedingung entsteht dadurch, dass man gleichzeitig folgende zwei Annahmen macht:

1. Bei der thermodynamischen Ableitung der Gleichgewichtsbedingung sind die möglichen Variationen der Molekelzahlen nur durch die stöchiometrischen Bedingungen beschränkt.

2. Die Geschwindigkeitskonstanten sämtlicher simultaner Reactionen sind von einander unabhängig.

Sobald eine von diesen beiden Annahmen fallen gelassen wird, verschwindet das Paradoxon.

Betrachtungen, welche das Fallenlassen der ersteren Annahme als zulässig erscheinen lassen, habe ich in den beiden vorhergehenden Abschnitten gegeben.

Auch die zweite Annahme ist nicht unerlässlich. Die Grundannahmen der Kinetik nöthigen zwar nicht, Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten anzunehmen. Aber immerhin ist das Bestehen solcher Beziehungen nicht unwahrscheinlich. Die Geschwindigkeitskonstanten sind jedenfalls Functionen der Natur der an den Reactionen beteiligten Molekelarten (bei gegebener Temperatur und gegebener Beschaffenheit des Mediums). Diese Functionen werden sich als Gleichungen darstellen lassen, in denen von der Natur der Molekelarten abhängige Parameter vorkommen. Es ist möglich, dass sich aus diesen Gleichungen durch Elimination der auf die Natur der reagierenden Molekelarten bezüglichen Größen Gleichungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten ergeben, in denen keine anderen Größen vorkommen. Nothwendig ist das jedoch nicht, und zwar selbst dann nicht, wenn die Zahl der Reactionen größer ist als die der reagierenden Molekeln; es ist ja möglich, dass für eine Molekelart mehrere von einander unabhängige Parameter in die Gleichungen für die Geschwindigkeitskonstanten eintreten.<sup>1</sup> Aber die Möglichkeit, dass Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten bestehen,

<sup>1</sup> Vergl. Wegscheider, Österr. Chemikerzeitung, 1901, S. 5 bis 6.

welche das chemisch-dynamische Paradoxon zum Verschwinden bringen, kann gegenwärtig nicht ausgeschlossen werden.

Ich kann derzeit keine theoretischen Erwägungen beibringen, welche zwischen den beiden miteinander unverträglichen Annahmen entscheiden könnten. Aber auch die Erfahrungsthatssachen gestatten keine sichere Entscheidung.

Für die Annahme, dass die kinetischen Gleichgewichtsbedingungen beim Auftreten des Paradoxons keine reelle Bedeutung haben, scheint das experimentell gefundene Princip der Einfachheit der Reaktionsgleichungen<sup>1</sup> zu sprechen. Das Paradoxon tritt, wie früher gezeigt wurde, nur bei Annahme von Reaktionsgleichungen auf, welche auf Grund des erwähnten Princip als unwahrscheinlich zu bezeichnen sind. Aber es ist zu beachten, dass auch katalytisch beschleunigte Reactionen, die ja sehr häufig vorkommen, sich dem Princip der Einfachheit nicht fügen, wenigstens, wenn man den Katalysator als an der Reaction betheiligte ansieht und die Reaktionsgleichungen dementsprechend formuliert.<sup>2</sup> Ich werde übrigens im nächsten Abschnitte zeigen, dass auch bei katalytischen Wirkungen ein Widerspruch zwischen der Thermodynamik und der Kinetik auftritt.

Die übliche thermodynamische Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen ist jedenfalls aufzugeben, wenn Gleichgewichte existieren, bei denen das Massenwirkungsgesetz nicht erfüllt ist. Das könnte bei der elektrolytischen Dissociation guter Leiter der Fall sei. Indes ist es bisher nicht völlig ausgeschlossen, dass die hier auftretenden Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz nur scheinbare sind und daher kommen, dass die Leitfähigkeit keinen Maßstab für den Dissociationsgrad bildet. Insoweit diese Erklärung der Abweichungen vom Ostwald'schen Verdünnungsgesetze möglich ist, wird man schwerlich die verwickeltere Erklärung durch Annahme von nicht stöchiometrischen Beziehungen zwischen den möglichen Variationen der Molekelzahlen, beziehungsweise durch das Auftreten

<sup>1</sup> Ostwald, Lehrb. der allg. Chemie, 2. Aufl., II<sup>2</sup>, 239; Van t'Hoff, Vorlesungen über theor. und phys. Chemie, I, 196, 197.

<sup>2</sup> Vergl. Wegscheider, Mon. f. Chemie, XXI, 372, 702; Z. f. physikalische Chemie, XXXIV, 299; XXXV, 520 [1900].



von merkwürdigen simultanen Gleichgewichten bevorzugen können. Aber immerhin scheint mir die letztere Erklärung möglich; es wird darauf näher einzugehen sein, wenn sich auf anderen denkbaren Wegen unüberwindliche Schwierigkeiten ergeben sollten und wenn insbesondere auch Erklärungen auf Grund der Annahme einer mit der Concentration des Elektrolyten veränderlichen Beschaffenheit des Mediums oder durch andere einfachere Abweichungen von den Gesetzen verdünnter Lösungen nicht haltbar sind.

Indem ich diese Betrachtungen veröffentliche, möchte ich mich keineswegs dem Verdachte aussetzen, als wollte ich die Preisgebung der bisher angenommenen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen befürworten. Vielmehr halte ich die Annahme, dass die Geschwindigkeitsconstanten simultaner Reactionen nicht von einander völlig unabhängig sind, für viel wahrscheinlicher. Aber es scheint mir nützlich, darauf aufmerksam zu machen, dass Zweifel an der Nothwendigkeit der üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen möglich sind. »Man kann nicht mathematisch beweisen, dass die Natur so sein müsse, wie sie ist«. <sup>1</sup> Die übliche thermodynamische und die kinetische Behandlungsweise der chemischen Gleichgewichte sind zwei verschiedene Versuche, die Erscheinungen unter einen Gesichtspunkt zusammenfassen. Die aus ihnen zu ziehenden Folgerungen unterscheiden sich selbst bei Annahme von einander unabhängiger Geschwindigkeitsconstanten nur in verhältnismäßig wenigen, zum Theile vielleicht gar nicht existierenden Fällen. Ob beide Betrachtungsweisen brauchbar sind, oder eine von beiden, oder gar keine, wird am sichersten die Erfahrung entscheiden.

## XI. Über den Einfluss gelöster Katalysatoren auf das chemische Gleichgewicht.

Ich will an dieser Stelle den Einfluss gelöster Katalysatoren auf das chemische Gleichgewicht nicht erschöpfend behandeln,

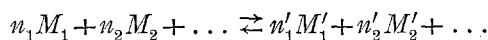
---

<sup>1</sup> Mach, Die Mechanik in ihrer Entwicklung historisch-kritisch dargestellt. Leipzig, Brockhaus, 1883, S. 72.

sondern nur darauf aufmerksam machen, dass auch in dieser Frage die übliche Thermodynamik und die Kinetik nicht immer zu denselben Ergebnissen führen.

Die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung für Gase und verdünnte Lösungen  $\Sigma(\varphi_1 - Rl c_1) \delta n_1 = 0$  sagt aus, dass gelöste Katalysatoren das Gleichgewicht nicht beeinflussen. Da der Katalysator bei der Reaction keine Veränderung seiner Molekelzahl erfährt, ist seine Molekelzahl als nicht variierbar anzusehen, also das betreffende  $\delta n_1$  gleich Null zu setzen. Dadurch fallen die auf Katalysatoren bezüglichen Glieder aus der Gleichgewichtsbedingung heraus. Die  $\varphi$  jener Stoffe aber, welche in der Gleichgewichtsbedingung stehen bleiben, hängen nach den gemachten Voraussetzungen nur von der Natur der betreffenden Molekelart, des Lösungsmittels (nur bei flüssigen und festen Lösungen), sowie von Temperatur und Druck ab, aber nicht von anderen Substanzen, die in kleiner Menge in der Lösung vorhanden sind. Wird die Menge des Katalysators durch die Reaction verändert (Autokatalyse), so tritt der katalytisch wirksame Stoff genau so in die Gleichgewichtsbedingung ein, als wenn er nicht katalytisch wirksam wäre, da die  $\delta n$  nur von den stöchiometrisch möglichen Concentrationsveränderungen abhängen, aber nicht von sonstigen Eigenschaften oder Wirkungen der Stoffe.

Vom Standpunkte der üblichen kinetischen Annahmen stellt sich die Sache so dar. Wenn das Reactionspar



stattfindet und beide Reactionen durch einen Katalysator von der Concentration  $c$  beschleunigt werden, und wenn man ferner annimmt, dass die Geschwindigkeitscoefficienten beider Reactionen die Form  $k_1 + k'_1 c$ , beziehungsweise  $k_2 + k'_2 c$  haben, so ist die kinetische Gleichgewichtsbedingung

$$(k_1 + k'_1 c) c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots = (k_2 + k'_2 c) c_1^{n'_1} c_2^{n'_2} \dots$$

oder

$$\frac{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots}{c_1^{n'_1} c_2^{n'_2} \dots} = \frac{k_1 + k'_1 c}{k_2 + k'_2 c}.$$

Der Ausdruck für das Concentrationsverhältnis beim Gleichgewichte ist also im allgemeinen von der Concentration des Katalysators abhängig. Er wird aber in zwei Fällen davon unabhängig, nämlich

1. wenn  $k_1$  und  $k_2$  Null sind, wenn also keine der beiden Reactionen bei Abwesenheit des Katalysators eintritt (Wert des Concentrationsverhältnisses  $\frac{k'_1}{k'_2}$ );

2. wenn zwischen den Constanten die Beziehung

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k'_1}{k'_2} = a$$

besteht. Dann wird

$$\frac{k_1 + k'_1 C}{k_2 + k'_2 C} = \frac{a(k_2 + k'_2 C)}{k_2 + k'_2 C} = a.$$

Der erste Fall kann auch als ein besonderer Fall des zweiten betrachtet werden.

Es ist leicht einzusehen, dass die Nichtübereinstimmung zwischen Thermodynamik und Kinetik hinsichtlich des Einflusses der Katalysatoren auf das Gleichgewicht mit dem im Abschnitte VI behandelten Paradoxon eine weitgehende Ähnlichkeit aufweist (complicierte Annahmen über die Reactionsgleichungen, Auftreten einer stationären Umwandlung, Möglichkeit eines Gleichgewichtes ohne Gegenwirkungen, Eintreten der Übereinstimmung zwischen Kinetik und Thermodynamik bei bestimmten Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitsconstanten, Annahme von Wechselwirkungen zwischen den gelösten Stoffen bei der kinetischen Auffassung).

Ich habe früher<sup>1</sup> darauf aufmerksam gemacht, dass man katalytisch beschleunigte Reactionen, welche auch ohne Gegenwart des Katalysators eintreten, als Nebenwirkungen betrachten kann. Dann hat man zwei Paare von Gegenwirkungen; das eine Paar stellt die ohne den Einfluss des Katalysators eintretende Reaction dar, das andere die durch den Katalysator

<sup>1</sup> Mon. f. Chemie, XXI, 704; Z. f. physikal. Chemie, XXXV, 521 [1900].

bewirkte. Die Abweichung zwischen Thermodynamik und Kinetik tritt nur auf, wenn man die compliciertere Annahme macht, dass beide Reaktionspaare nebeneinander eintreten; sie verschwindet, wenn man eines der Reaktionspaare weglässt.

Auch hier stehen die einzelnen Reaktionspaare nicht für sich allein im Gleichgewichte. Für den Fall der Umwandlung zweier Isomeren hat man z. B. die Reaktionsgleichungen



Sind die Geschwindigkeitskonstanten der vier Reactionen  $k_1$  bis  $k_4$  und die Gesamtconcentration von  $M_1$  und  $M_2$  gleich  $A$ , so folgt aus der kinetischen Gleichgewichtsbedingung und der stöchiometrischen Beziehung  $C_1 + C_2 = A$

$$C_1 = \frac{(k_2 + k_4 C_3) A}{k_1 + k_2 + (k_3 + k_4) C_3}, \quad C_2 = \frac{(k_1 + k_3 C_3) A}{k_1 + k_2 + (k_3 + k_4) C_3}.$$

Bezeichnet man die Geschwindigkeiten der vier Reactionen mit  $\frac{dx}{dt}$ ,  $\frac{dy}{dt}$ ,  $\frac{dz}{dt}$ ,  $\frac{du}{dt}$ , so findet man beim Gleichgewichte

$$\frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt} = \frac{AC_3(k_1 k_4 - k_2 k_3)}{k_1 + k_2 + (k_3 + k_4) C_3},$$

$$\frac{dz}{dt} - \frac{du}{dt} = \frac{AC_3(k_2 k_3 - k_1 k_4)}{k_1 + k_2 + (k_3 + k_4) C_3}.$$

Diese Geschwindigkeiten sind entgegengesetzt gleich; wenn die erste Reaction beim Gleichgewichte  $M_1$  in  $M_2$  verwandelt, so bewirkt das zweite die entgegengesetzte Umwandlung mit derselben Geschwindigkeit. Ein derartiges Gleichgewicht kann auch auftreten, wenn man  $k_2 = k_3 = 0$  setzt, also bloß die Reactionen  $M_1 \rightarrow M_2$  und  $M_2 + M_3 \rightarrow M_1 + M_3$  annimmt.

Für eine bestimmte Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten ( $k_1 k_4 = k_2 k_3$ ) verschwindet die Abweichung zwischen Thermodynamik und Kinetik, geradeso wie beim

Paradoxon. Zugleich werden  $\frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt}$  und  $\frac{dz}{dt} - \frac{du}{dt}$  Null.

Es handelt sich also nach der kinetischen Auffassung hier wie beim Paradoxon nicht um ein Gleichgewicht im Sinne der Mechanik, sondern um eine stationäre Umwandlung von bestimmter Beschaffenheit.

Auch darin ist die Katalyse mit dem Paradoxon analog, dass Abweichungen von den idealen Gesetzen verdünnter Lösungen anzunehmen sind. Die Katalyse deutet ja auf eine Beeinflussung des Zustandes der reagierenden Stoffe durch andere in geringer Menge vorhandenen Körper hin, während man bei idealen verdünnten Lösungen solche Wechselwirkungen als ausgeschlossen ansieht.

Wie beim Paradoxon kann auch bei der Katalyse die Übereinstimmung zwischen Thermodynamik und Kinetik hergestellt werden, indem man bestimmte Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten annimmt. Bei willkürlichen Werten der Geschwindigkeitskonstanten kann dagegen die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung mit der kinetischen nur in Einklang gebracht werden, wenn man das stöchiometrisch unbestimmt bleibende  $\delta n$  gleich Null setzt.

Eine experimentelle Entscheidung zwischen Thermodynamik und Kinetik liegt auf dem Gebiete der Katalyse ebensowenig vor wie auf dem Gebiete der simultanen Gleichgewichte; sie ist auch nicht so leicht zu erbringen, als es vielleicht scheint.

Es wäre verfehlt, zu glauben, dass die Frage schon dadurch entschieden sei, dass ein auffälliger Einfluss der Concentration des Katalysators auf das Gleichgewicht bisher nicht beobachtet wurde. Für Reactionen, welche nur bei Gegenwart des Katalysators eintreten, fordert auch die Kinetik die Einflusslosigkeit des Katalysators auf das Gleichgewicht. Daher eignen sich u. a. Versuche über die Esterbildung nicht zur Entscheidung der Frage. Hier wirken die Wasserstoffionen als Katalysator. Ob in ihrer Abwesenheit überhaupt Reaction eintritt, ist unbekannt, da sie nie völlig ausgeschlossen werden können. Zwar theoretisch, aber nicht experimentell brauchbar sind ferner Reactionen, die für sich allein nur sehr langsam

eintreten und durch Katalysatoren sehr stark beschleunigt werden. In solchen Fällen können in dem Ausdrucke  $\frac{k_1 + k'_1 c}{k_2 + k'_2 c}$   $k_1$  und  $k_2$  vernachlässigt werden; die Kinetik lässt daher annähernde Unabhängigkeit des Gleichgewichtes vom Katalysator erwarten. Es wird in der Regel nicht möglich sein, die Versuchsfehler so klein zu halten, dass eine etwaige Abhängigkeit sichergestellt werden kann. Gut brauchbar sind nur Reactionen, die ohne Katalysator mit erheblicher Geschwindigkeit verlaufen und durch Katalysatoren nur mäßig beschleunigt werden. Solche Fälle sind aber kaum untersucht; vielleicht ist es kein Zufall, dass sie so schwer zu finden sind.

Andererseits muss beachtet werden, dass ein kleiner Einfluss der Concentration des Katalysators auf das Gleichgewicht nicht zum Aufgeben der üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen nöthigt. Letztere sind sehr wahrscheinlich Grenzesetze, die in Wirklichkeit immer nur annähernd erfüllt sind. Es gibt ja keine idealen Gase. Wahrscheinlich gibt es ebenso wenig verdünnte Lösungen im Sinne der Definition, dass ihre Eigenschaften lineare Functionen der Molekelzahlen sind; diese Definition liegt aber der Planck'schen Ableitung der Gleichgewichtsbedingung zugrunde. Wenn die Abweichungen vom additiven Charakter bei verdünnten Lösungen nicht mehr messbar sind, so beweist das nicht, dass sie nicht vorhanden sind. Es ist denkbar, dass die Abweichungen von den Gesetzen verdünnter Lösungen hinsichtlich der katalytischen Wirkungen noch in das Gebiet des Messbaren fallen, wenn Verdünnungswärmen oder Volumänderungen beim Mischen nicht mehr messbar sind.

Somit ist auch die Betrachtung der katalytischen Vorgänge derzeit nicht imstande, das Problem der Beziehungen zwischen Thermodynamik und Kinetik beim Gleichgewichte zur Erledigung zu bringen.

---

### Zusammenfassung.

1. Die von Euler angenommene Analogie zwischen der Esterverseifung und der Hydrolyse von Salzen besteht nicht, wenigstens nicht in der von ihm angenommenen Art. Hiedurch

entfallen die von ihm darauf aufgebauten Schlüsse hinsichtlich der Theorie der Katalyse und des Zusammenhanges zwischen Gleichgewichtsconstanten und Geschwindigkeitsconstanten.

2. Die Form der Beziehungen zwischen den Gleichgewichtscoefficienten und den Geschwindigkeitsconstanten kann bei simultanen Gleichgewichten mit gemeinsamen Molekelarten eine andere sein als bei einzelnen Gleichgewichten. Das tritt dann ein, wenn das Gleichgewicht so beschaffen ist, dass die einzelnen Reactionspaare nicht für sich allein im Gleichgewichte stehen, sondern nur alle zusammen ihre Wirkungen gegenseitig aufheben.

3. Es sind Gleichgewichte denkbar, an deren Zustandekommen keine Gegenwirkungen beteiligt sind (z. B. indem nur die drei Reactionen stattfinden, die in gleichen Zeiten gleiche Mengen von  $M_1$  in  $M_2$ , von  $M_2$  in  $M_3$  und von  $M_3$  in  $M_1$  verwandeln).

4. Es wird gezeigt, wie im allgemeinen aus den Gesetzen der Kinetik die Gleichgewichtsbedingungen abgeleitet werden können. Als Beispiele werden die gegenseitige Umwandlung von drei Isomeren und das Stattfinden einer Anlagerungsreaction mit nachfolgender Umlagerung des Anlagerungsproductes besprochen. Für diese Beispiele wird die Beziehung zwischen den Gleichgewichtscoefficienten und den Geschwindigkeitconstanten abgeleitet und gezeigt, dass die einzelnen Paare von Gegenwirkungen nur dann beim Gleichgewichte auch für sich allein im Gleichgewichte sind, wenn zwischen den Geschwindigkeitsconstanten eine bestimmte Beziehung besteht.

5. An dem Beispiele der gegenseitigen Umwandlung von drei Isomeren wird gezeigt, dass keine endlichen Reactionsgeschwindigkeiten zur Beobachtung gelangen können, wenn man annimmt, dass nur eines der drei Reactionspaare mit endlicher, die beiden anderen dagegen mit unendlicher Geschwindigkeit verlaufen.

6. An einem besonderen Beispiele von simultanen Gleichgewichten wird gezeigt, dass die durch die Kinetik gegebenen Gleichgewichtsbedingungen bisweilen mit den üblichen thermodynamischen nicht im Einklange stehen, indem jene Con-

centrationsverhältnisse, welche nach der Thermodynamik von den Gesamtconcentrationen unabhängig sein sollen, nach der Kinetik davon abhängig werden. Dieses Paradoxon verschwindet, wenn man eine bestimmte Beziehung zwischen den Geschwindigkeitsconstanten annimmt, welche derart beschaffen ist, dass die einzelnen Paare von Gegenwirkungen beim Gleichgewichte auch für sich allein im Gleichgewichte stehen.

7. Es wird untersucht, unter welchen Bedingungen dieses Paradoxon auftritt.

8. Es werden die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen besprochen. Es zeigt sich, dass sie auf der Annahme beruhen, dass die denkbaren Variationen der Molekelzahlen beim Gleichgewichte nur durch stöchiometrische Beziehungen beschränkt sind. Ob diese Annahme mit Nothwendigkeit gemacht werden muss, ist zweifelhaft. Es wird ein Rechenschema angegeben, mit Hilfe dessen man diese stöchiometrischen Beziehungen aus den angenommenen Reaktionsgleichungen erhalten kann. Ferner ergibt sich, dass in manchen Fällen, in denen das Paradoxon auftritt, die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen nur erhalten werden können, wenn man außerdem die Annahme macht, dass auch bei simultanen Gleichgewichten Variationen im Sinne jeder einzelnen Reaktionsgleichung möglich sind. Diese Annahme wurde bisher in allen Fällen gemacht; sie ist aber in den meisten Fällen nicht nothwendig, um die üblichen Gleichgewichtsbedingungen zu erhalten. Es wird gezeigt, dass die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung eine Abhängigkeit der Concentrationsverhältnisse von der Gesamtconcentration zulässt, wenn man andere als rein stöchiometrische Beziehungen zwischen den Variationen der Molekelzahlen annimmt.

9. Es wird gezeigt, dass die Schlussfolgerungen aus den angewendeten thermodynamischen und aus den kinetischen Gleichgewichtsbedingungen mit einander vergleichbar sind, obwohl sich die ersteren auf constanten Druck und numerische Concentrationen, die letzteren auf constantes Volum und räumliche Concentrationen beziehen.

10. In den Fällen, wo das Paradoxon auftritt, ist das chemische Gleichgewicht nach der kinetischen Auffassung nicht ein



wirkliches Gleichgewicht im Sinne der Mechanik, sondern eine stationäre Umwandlung. In diesem Umstande wird die Ursache der Abweichungen zwischen Thermodynamik und Kinetik vermuthet, da es nach mechanischen Analogien wahrscheinlich ist, dass die übliche Ableitung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung nicht die Bedingungen für das Auftreten stationärer Umwandlungen angeben kann. Außerdem schließt diese Auffassung des Gleichgewichtes die Annahme von Abweichungen von den Gesetzen verdünnter Lösungen in sich. Die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung beruht aber gerade auf diesen Gesetzen.

11. Der bisweilen auftretende Widerspruch zwischen der thermodynamischen und der kinetischen Gleichgewichtsbedingung kann gehoben werden, wenn man für diese Fälle annimmt, dass die bei der Ableitung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung auftretenden Variationen der Molekelzahlen nicht lediglich durch stöchiometrische Bedingungen beschränkt sind, oder wenn man annimmt, dass die Geschwindigkeitsconstanten bei simultanen Reactionen im allgemeinen nicht von einander unabhängig sind. Beide Annahmen scheinen möglich zu sein. Die letztere Annahme lässt sich zu dem Principe der Einfachheit der Reaktionsgleichungen in Beziehung bringen, da das Paradoxon nur bei Annahme von Reactionen auftritt, die nach diesem Principe unwahrscheinlich sind. Für die erstere Annahme könnten die Abweichungen der starken Elektrolyse vom Massenwirkungsgesetze ins Treffen geführt werden. Diese Abweichungen sind jedoch derzeit kein genügender Grund, um die übliche thermodynamische Ableitung der Gleichgewichtsbedingung fallen zu lassen, da vorerst andere, einfachere Erklärungen hiefür als zulässig erscheinen.

12. Auch hinsichtlich des Einflusses gelöster Katalysatoren auf das chemische Gleichgewicht stimmen die Thermodynamik und die Kinetik nicht überein. Erstere fordert, dass das Gleichgewicht von der Concentration des Katalysators unabhängig sei, während die letztere im allgemeinen die Abhängigkeit vorhersehen lässt, welche nur bei bestimmten Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitsconstanten ver-

schwindet. Dieser Fall erweist sich als dem früher erwähnten Paradoxon völlig analog. Zur experimentellen Entscheidung zwischen den Forderungen der Thermodynamik und der Kinetik eignen sich nur Reactionen, welche ohne Katalysator bereits mit erheblicher Geschwindigkeit verlaufen und durch den Katalysator nur mäßig beschleunigt werden. Bisher ist eine experimentelle Entscheidung zwischen den thermodynamischen und kinetischen Gleichgewichtsbedingungen nicht erbracht.

---