

Über die Arten der instabilen Zwischenstoffe in der chemischen Kinetik

Von

Anton Skrabal,
wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wiss.

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Dezember 1928)

§ 1. **Herrschende Anschauungen.** Die Tatsache, daß so viele chemische Reaktionen anderer „Ordnung“ sind, als auf Grund der Reaktionsgleichung zu erwarten wäre, zahlreiche, größtenteils qualitative, auf C. F. Schönbein, A. Kekulé, A. de la Rive, H. E. Armstrong u. a. zurückreichende und bis auf unsere Tage fortgesetzte verfeinerte Beobachtungen, namentlich aber die Universalität des katalytischen Phänomens¹ und die Erscheinung der induzierten Reaktionen² sprechen unzweideutig dafür, daß die chemischen Reaktionen nicht direkt, sondern über mehr oder weniger instabile Zwischenstoffe oder Zwischenzustände verlaufen. Diese Auffassung ist wohl eine allgemeine und unangezweifelte. Sie wird von allen geteilt, die sich eingehender mit dem „Werden“ der chemischen Stoffe befaßt haben³.

Ist also $A \rightarrow B$ die „Bruttogleichung“ der von uns studierten Reaktion, so ist nach obigem gesagt, daß dieser Vorgang über einen instabilen Zwischenstoff Z verläuft, und werden die Konzentrationen oder Aktivitäten

$$\begin{array}{l} \text{von:} \quad A \quad Z \quad B \\ \text{mit:} \quad u \quad z \quad v \end{array}$$

bezeichnet, so folgt aus der Instabilität von Z , daß z während der Zeit der Meßbarkeit der Reaktion verschwindend klein ist gegenüber u und v , immer aber verschwindend klein gegenüber $u + v$.

Wir können also die „Stöchiometrie“ der Reaktion $A \rightarrow Z \rightarrow B$ (an der Stelle der strengen Gleichung $u + z + v = \text{konst.}$) mit genügender Genauigkeit durch die Gleichung $u + v = \text{konst.}$, d. h. unter Vernachlässigung des Zwischenstoffes, beschreiben. Dagegen ist für die „Geschwindigkeit“ der Reaktion der Zwischenstoff und seine Konzentration z von Bedeutung. Es besteht daher das Bedürfnis, diese der direkten

¹ Vgl. z. B. A. Mittasch, Ber. chem. Ges. 59 (1926), 13.

² Vgl. A. Skrabal, Chem. Vorträge (Stuttgart 1908), Bd. 13, S. 321.

³ Vgl. u. a. die Berichte von T. M. Lowry, A. Job, D. Moureu und C. Dufraisse, H. E. Armstrong u. a. in „Structure et Activité chimiques“ (Paris 1926).

Messung in der Regel nicht zugängliche Größe auf rechnerischem Wege zu ermitteln. Zu diesem Behufe wird vielfach die Annahme gemacht, daß sich unmittelbar nach Einsetzung der Reaktion $A \rightarrow B$ alsbald ein „stationärer Zustand“ ausbildet, demzufolge sich die Geschwindigkeiten der Bildung und des Verschwindens von Z die Waage halten, so daß z konstant und damit, wenn t die Zeit bedeutet,

$$\frac{dz}{dt} = 0 \quad (1)$$

gesetzt werden kann. Mit Hilfe dieser Gleichung und der simultanen Differentialgleichungen des Reaktionssystems ist es dann ein Leichtes, die Größe z zu berechnen.

Von dieser Rechnungsweise haben Gebrauch gemacht M. Bodenstein⁴, K. P. Herzfeld⁵, C. Wagner⁶, A. J. Allmand⁷, N. Thon⁸ und viele andere Autoren, so daß sie allmählich gang und gäbe geworden ist. Das Bedenkliche der Rechnungsweise liegt in der Gleichung (1), die von den verschiedenen Autoren auf verschiedene Weise begründet wird.

So findet sich bei C. N. Hinshelwood⁹ die Bemerkung, daß z nach den ersten Augenblicken der Reaktion „konstant sein muß“, da sonst die Reaktionsgeschwindigkeit ständig anwachsen würde. Tatsächlich genügt es, daß z dauernd klein bleibt. Aus der Kleinheit von z folgt aber durchaus nicht seine Konstanz.

C. Wagner schließt aus dem Umstande, daß die Konzentration des Zwischenstoffes „im Vergleich zu allen anderen Konzentrationen sehr klein ist, daß die zeitliche Änderung von z gleich 0 gesetzt werden kann“. Tatsächlich folgt aus der Kleinheit von z gegenüber u und v lediglich, daß auch die zeitliche Veränderung von z gegenüber den zeitlichen Veränderungen von u und v klein ist. Mit anderen Worten: Aus der Gleichung

$$\frac{du}{dt} + \frac{dv}{dt} + \frac{dz}{dt} = \frac{du}{dt} + \frac{dv}{dt} = 0,$$

die aus der Gleichung $u + v + z = u + v = \text{konst.}$ durch Differentiation hervorgeht, darf ich nicht auf $\frac{dz}{dt} = 0$ schließen, sondern nur, daß sich

das $\frac{dz}{dt}$ nach

$$\frac{-dz}{dt} = \frac{du}{dt} + \frac{dv}{dt}$$

als kleine Differenz darstellt, genau so, wie sich das z selbst nach $z = \text{konst.} - (u + v)$ nur als kleine Differenz ergibt.

⁴ Zeitschrift physik. Chem. 85 (1913), 329; Zeitschr. Elektrochem. 22 (1916), 53 und spätere Arbeiten.

⁵ Ann. der Physik [4] 59 (1919), 635.

⁶ Zeitschr. physik. Chem. 113 (1924), 261.

⁷ Zeitschr. physik. Chem. 120 (1926), 245.

⁸ Fortschritte der Chem. Phys. u. physik. Chem. 18 (1926), 623.

⁹ Reaktionskinetik gasförmiger Systeme (Leipzig 1928), S. 69.

M. Bodenstein¹⁰ begründet den postulierten, durch Gleichung (1) beschriebenen stationären Zustand mit dem Hinweis auf seine Analogie mit dem dynamischen Gleichgewichte. Hier und dort liegen jedoch die Verhältnisse ganz anders.

In der Geschwindigkeitsgleichung des dynamisch aufgefaßten chemischen Gleichgewichtes befinden sich neben den Geschwindigkeitskonstanten nur Konzentrationen, die ebenfalls konstant sind. Im dynamischen Gleichgewichte ist daher die Gleichung $\frac{du}{dt} = 0$, wo u die Konzentration eines am Gleichgewicht teilhabenden Stoffes ist, dauernd erfüllt.

In der Geschwindigkeitsgleichung des instabilen Zwischenstoffes Z befinden sich neben den Geschwindigkeitskonstanten Konzentrationen, deren Werte sich stetig ändern. Die Gleichung $\frac{dz}{dt} = 0$ ist daher im allgemeinen nicht erfüllt. Wegen der stetigen Änderung der Konzentrationen gilt sie auch über kleine Zeiträume nicht einmal annäherungsweise.

Sie gilt selbst dann nicht, wenn Z zwar an einem dynamischen Gleichgewichte, nebenher aber auch an einer laufenden Reaktion beteiligt ist. Ein Beispiel ist die von M. Bodenstein und S. C. Lind untersuchte Bromwasserstoffbildung aus den Elementen über Br als instabiles Zwischenprodukt¹¹. Im Gleichgewichtsbromdampf für sich ist

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k_1[Br_2] - 2k_2[Br]^2 = 0,$$

wo $[Br_2]$ und $[Br]$ konstant sind, dauernd erfüllt. Bleibt das Gleichgewicht $Br_2 \rightleftharpoons 2Br$ auch im Zuge der über Br verlaufenden Bromwasserstoffbildung eingestellt, was durch das Experiment erwiesen erscheint, so gilt $\frac{d[Br]}{dt} = 0$ nicht mehr, wohl aber gilt

$$2k_1[Br_2] - 2k_2[Br]^2 = 0,$$

wo nun $[Br_2]$ und $[Br]$ nicht mehr konstant, sondern variabel sind. Das Maß der Veränderung von $[Br_2]$ — und damit nach vorstehender Gleichung auch das von $[Br]$ — wird durch die Umsatzvariable der Bruttoreaktion $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ bestimmt.

Vergleicht M. Bodenstein den postulierten stationären Zustand mit dem dynamischen chemischen Gleichgewichte, so stellt ihn J. A. Christiansen¹² mit dem „radioaktiven Gleichgewichte“ in eine Parallele. Auch dieser Vergleich hinkt.

Das radioaktive Gleichgewicht, das wirklich ein stationärer Zustand ist, ist nicht durch die Konstanz der Konzentration, bzw. der

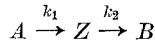
¹⁰ Zeitschr. physik. Chem. 114 (1925), 221, Fußnote.

¹¹ Literatur bei A. Skrabal, Ann. der Physik [4] 82 (1927), 138; 84 (1927), 624.

¹² Zeitschr. physik. Chem. 128 (1927), 430. J. A. Christiansen betitelt seine Arbeit „Über die Geschwindigkeit gekoppelter Reaktionen“ und versteht unter letzteren „Folgereaktionen“, die man seit neuerer Zeit auch als „Kettenreaktionen“ bezeichnet. Die Bezeichnung „gekoppelte Reaktionen“ soll im Sinne W. Ostwalds [Zeitschr. physik. Chem. 34 (1900), 248] für jene chemischen Induktionen reserviert bleiben, bei welchen die induzierte Reaktion gegen die Affinität verläuft. Vgl. auch R. Wegscheider, Zeitschr. phys. Chem. 113 (1924), 55.

Menge des instabilen Umwandlungsproduktes, sondern durch die Konstanz eines Mengenverhältnisses gekennzeichnet.

Wir können unsere über das instabile Zwischenprodukt Z verlaufende Reaktion $A \rightarrow B$ ohneweiters als eine radioaktive Umwandlungsreihe der Form:



auffassen. Ist k_2 gehörig groß gegenüber k_1 , die Halbwertszeit von A also gehörig groß gegenüber der des instabilen Zwischenstoffes Z , so nähert sich das Verhältnis $z:u$ mit der Zeit einem konstanten Grenzwerte. Ist letzterer praktisch erreicht, so haben wir zwischen A und Z „radioaktives Gleichgewicht“ und die Beziehung:

$$\frac{z}{u} = \frac{k_1}{k_2} = \text{konst.} \quad (2)$$

oder nach der Zeit differenziert:

$$\frac{d}{dt} \frac{z}{u} = 0. \quad (3)$$

Im radioaktiven Gleichgewicht ist also nicht die zeitliche Veränderung von z (Gleichung 1), sondern die des Verhältnisses $z:u$ gleich Null. Im Falle der Bildung von Emanation aus Radium wird uns das deshalb nicht bewußt, weil bei der Langlebigkeit des Radiums und der Kürze der Beobachtungsdauer die Radiummenge u praktisch konstant ist, so daß nach (2) auch die Emanationsmenge z praktisch konstant ist, wenn sich der stationäre Zustand des radioaktiven Gleichgewichtes einmal ausgebildet hat.

Würden wir den Fortschritt der Reaktion — wie wir das bei der Messung chemischer Reaktionen in der Regel machen — an der Abnahme der Radiummenge u messen, welche bei Beobachtungen über viele Jahre feststellbar wäre, so würden wir in der Tat das z variabel, das Verhältnis $z:u$ aber konstant finden.

J. A. Christiansen gelangt nur darum zur gesuchten Beziehung $z = \text{konst.}$ bzw. $\frac{dz}{dt} = 0$, weil er willkürlich $u = \text{konst.}$ wählt, „indem er sich denkt, daß die Konzentration an stabilen Molekeln bei passender Zuführung und Wegnahme von Stoff während der betrachtenden Zeit konstant gehalten wird“. Wenn aber $u = \text{konst.}$, so wird nach (2) auch $z = \text{konst.}$ Um unter diesen Verhältnissen die Konstanz von z aufzuzeigen, braucht es gar keines instabilen Zwischenstoffes. Es wird weiter unten dargetan werden, daß sich für ein $u = \text{konst.}$ der Grenzzustand $z = \text{konst.}$ für jeden beliebigen Wert des Verhältnisses $k_1:k_2$ der Geschwindigkeitskonstanten einstellt. Alsdann gilt der stationäre Zustand $dz/dt = 0$ auch für sehr stabile Zwischenstoffe und ist daher kein Charakteristikum mehr für instabile Zwischenprodukte, um die es sich ja handelt.

Damit glaube ich gezeigt zu haben, daß die Gründe, welche für den postulierten „stationären Zustand“ geltend gemacht wurden, hinfällig sind. Vor einiger Zeit habe ich an zwei Spezialfällen die Unhaltbarkeit des Postulates

$\frac{dz}{dt} = 0$ dargetan¹³. Bei der Bedeutung, die diesem Postulate von so vielen Fachgenossen beigemessen wird — nach N. Thon ist es „das Prinzip aller Berechnungen von Gesamtreaktionsgesetzen aus einem gegebenen Reaktionsschema“ —, erscheint es mir nicht überflüssig, die Unhaltbarkeit der Gleichung (1) in allgemeiner Weise darzutun. Im folgenden will ich mich mit dieser Aufgabe beschäftigen. Ihre Lösung führt zu Gesichtspunkten, von denen ich glaube, daß sie für die Theorie der Reaktionen mit instabilen Zwischenstoffen wertvoll und von allgemeinem Interesse sind.

§ 2. **Grundannahmen.** Um den angebotenen Beweis in exakter Weise zu erbringen, ist es erwünscht, daß das ins Auge gefaßte System simultaner Differentialgleichungen in geschlossener Form integrierbar ist. Das ist im allgemeinen nur für monomolekulare Reaktionen möglich. Wir wollen daher nur mit letzteren operieren. Es besteht aber kein Zweifel, daß die auf diesem Wege erhaltenen allgemeinen Rechenresultate auch für Systeme von Reaktionen höherer Ordnung im großen ganzen Gültigkeit besitzen.

Alleinige Voraussetzung aller Rechnungen, die wir im folgenden machen wollen, ist die Gültigkeit des kinetischen Massenwirkungsgesetzes. Es lautet für eine monomolekulare Reaktion

$$\frac{-dc}{dt} = \text{prop. } c, \quad (4)$$

wenn c die Konzentration (Aktivität) des reagierenden Stoffes ist.

Für stabile, d. h. faßbare Stoffe ist das kinetische Massenwirkungsgesetz in Tausenden von Messungen experimentell verifiziert worden. Es fragt sich, ob es auch für die Reaktionen der instabilen unfaßbaren Zwischenstoffe Gültigkeit besitzt. F. Weigert¹⁴ hat das in Frage gestellt und seiner Meinung dahin Ausdruck gegeben, daß diese Stoffe praktisch momentan umgewandelt werden. Auf diese Bemerkung hat L. S. Ornstein¹⁵ erwidert, daß das Massenwirkungsgesetz „so elementarer und grundlegender Natur ist, daß es in jedem Falle gelten muß“.

Wer die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für instabile Stoffe leugnet, wäre zu verhalten, an Stelle des letzteren eine andere mathematische Gleichung zu setzen und sie experimentell zu begründen. Das ist bisher nicht geschehen. Wenn man daher die Gleichung (4) für instabile Stoffe aufgibt, so beraubt man sich jeder Grundlage und Möglichkeit einer mathematischen Behandlung des Problems.

Wir wollen die Gleichung (4) auch dann gelten lassen, wenn die instabile Zwischenstufe keinen besonderen chemischen

¹³ A. Skrabal, Ann. der Physik [4] 82 (1927), 138; 84 (1927), 624.

¹⁴ Zeitschr. physik. Chem. 120 (1926), 259.

¹⁵ Zeitschr. physik. Chem. 120 (1926), 259.

Stoff, sondern nur einen reaktionsfähigen Zustand eines reagierenden Stoffes vorstellt. Die Berechtigung zu dieser Annahme scheint mir darin gelegen, daß zwischen den verschiedenen Zuständen ein und desselben Stoffes keine stetigen, sondern quantenhafte Übergänge existieren.

Die Integration monomolekularer Systeme und die praktische Anwendung der Integrale reicht ziemlich weit zurück: ich erwähne die Arbeiten von A. V. Harcourt und W. Esson¹⁶, E. J. Mills¹⁷ und J. Walker¹⁸. Einen mächtigen Impuls zur Weiterentwicklung dieses Wissensgebietes hat das große Lehrbuch von Wilhelm Ostwald¹⁹ gegeben. Das gleiche gilt von dem ausgezeichneten Buche von J. W. Mellor²⁰ und den grundlegenden Arbeiten von R. Wegscheider²¹.

Wir können uns daher im folgenden damit begnügen, die bereits vorliegenden Integralgleichungen im Hinblick auf die Instabilität des Zwischenstoffes zu diskutieren. Zur Vertiefung unserer Vorstellungen über den Reaktionsverlauf wollen wir vom Einfachen zum Verwickelten allmählich vorwärtsschreiten.

§ 3. Die irreversible monomolekulare Reaktion²². Wir betrachten die Reaktion $A \xrightarrow{k} B$. Bezeichnet a die Anfangskonzentration von A und x die „Umsatzvariable“ der Reaktion, so ist

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

oder integriert:

$$(a - x) = ae^{-kt}$$

und, wenn die Anfangskonzentration von B Null ist:

$$u = a - x$$

$$v = x.$$

Die Geschwindigkeitskonstante k ist das Maß für die Geschwindigkeit. Da sie von der Dimension einer reziproken Zeit ist, ist ihr Wert von der Wahl der Konzentrations- und Zeiteinheit unabhängig. Wir können daher $a = 1$ setzen. Dagegen ist ihr Wert von der Wahl der Zeiteinheit abhängig. Zur Vereinfachung der Formel wählen wir die „mittlere

¹⁶ Chem. News 10 (1864), 171; Phil. Trans. London 156 (1856), 193.

¹⁷ Phil. Mag. [4] 48 (1874), 241.

¹⁸ Proc. Roy. Soc. Edinburgh 22 (1897), 22.

¹⁹ W. Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl. II, 2 (Leipzig 1902).

²⁰ J. W. Mellor, Chemical Statics and Dynamics, London 1904.

²¹ Vgl. u. a. Zeitschr. physik. Chem. 30 (1899), 593; 35 (1900), 513; 39 (1902), 257; 41 (1902), 62; 113 (1924), 55. Monatsh. f. Ch. 21 (1900), 693; 29 (1908), 83 u. 233; 36 (1915), 471.

²² Ihre Popularisierung siehe z. B. bei O. Liesche, Die chemische Fabrik, 1928, S. 359 und 392.

Lebensdauer“ von A oder die „Relaxationszeit“²³ als Zeiteinheit, wodurch $k = 1$ wird. Unsere Formeln lauten dann:

$$\left. \begin{aligned} v &= x = 1 - e^{-t} \\ u &= 1 - x = e^{-t} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Für kleine Werte von t dient zur Berechnung die Reihe:

$$e^{-t} = 1 - t + \frac{1}{2} t^2 - \frac{1}{6} t^3 + \dots$$

Die Veränderlichkeit der laufenden Konzentrationen mit der Zeit zeigt folgende Tabelle.

Tabelle 1.

t	0	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	0.5	1	2	5
u	1	1	1	0.999	0.990	0.905	0.606	0.368	0.135	0.0067
v	0	10^{-5}	10^{-4}	0.001	0.010	0.095	0.394	0.632	0.865	0.9933
		t	10		10^2		10^3		∞	
		u	$4.5 \cdot 10^{-5}$		$3.7 \cdot 10^{-44}$		$5.0 \cdot 10^{-435}$		0	
		v	1		1		1		1	

Der zeitliche Verlauf der Reaktion $A \rightarrow B$ läßt sich somit in praktischer Hinsicht in drei Zeiträume gliedern:

1. Die Vorperiode der Reaktion: Sie reicht von der Zeit Null bis etwa ein Tausendstel der Relaxationszeit. Während der Vorperiode ist die Menge des Ausgangsstoffes praktisch konstant und gleich der Anfangskonzentration, die Menge des Endproduktes ist klein und variabel.

2. Die Hauptperiode der Reaktion: Sie reicht von einem Tausendstel bis etwa dem Zehnfachen der Relaxationszeit. Die Stoffe A und B , Ausgangs- und Endprodukt, sind ihrer Konzentration nach von gleicher oder ähnlicher Größenordnung. Das Reaktionsgemisch ist in der Hauptperiode am leichtesten analysierbar. Die Hauptperiode umfaßt den „analytischen Bereich“ der Reaktion.

3. Die Nachperiode der Reaktion: Sie reicht vom Zehnfachen der Relaxationszeit bis $t = \infty$. Während der Nachperiode ist B praktisch unveränderlich, die Konzentration des Ausgangsstoffes A außerordentlich klein und stark variabel.

Wie die Vorperiode den Eingang, so bildet die Nachperiode den Ausgang der Reaktion. Die Hauptperiode, in welche die Relaxationszeit hineinfällt, entspricht gewissermaßen dem Schwerpunkt der zeitlichen Umwandlung $A \rightarrow B$.

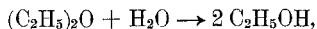
Die gleiche Dreiteilung der Reaktionszeit lassen auch die irreversiblen Reaktionen höherer Ordnung erkennen, nur mit dem Unterschied, daß hier die Verhältnisse insofern etwas

²³ Vgl. St. Meyer und E. von Schweidler, Radioaktivität (Leipzig 1916), S. 32.

komplizierter liegen, als in die Dimension der Geschwindigkeitskonstante neben der Zeit auch die Konzentration eingeht.

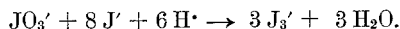
Die ganz überwiegende Mehrzahl der chemischen Reaktionen muß aus analytischen Gründen in der Hauptperiode gemessen werden. In der Regel reicht die Genauigkeit der analytischen Methoden nicht aus, um den Vorgang in den beiden anderen Perioden zu messen. Eine gute, genügend ausgedehnte Messung wird etwa den Bereich der Hauptperiode umfassen, der in dem Zeitintervall 0.1—2 der Relaxationszeit abläuft. Bei sehr langsamen Reaktionen wird man sich mit der Messung des Anfanges, bei sehr raschen mit der Messung des Endes der Hauptperiode begnügen müssen. Die äußersten Grenzen der Relaxationszeiten der Reaktionen, die zur Not noch in der Hauptperiode gemessen werden können, betragen einige Minuten bzw. einige Jahre.

Noch langsamere Reaktionen wird man wegen der durch die Lebensdauer des Experimentators begrenzten Beobachtungszeit nur in der Vorperiode messen können. Hier ist $\frac{dx}{dt} = \text{konst.}$ und $v = \text{prop. } t$: Es liegt die „Methode der konstanten Geschwindigkeit“ vor²⁴. Ihre Anwendung setzt voraus, daß man im Besitze genügend genauer Methoden zur Bestimmung des Reaktionsproduktes B ist. Das ist der Fall in der Radioaktivität, wo man in der Vorperiode Umwandlungen mit einer Relaxationszeit von 10^{10} Jahren gemessen hat. Aber auch bei sehr langsamen chemischen Reaktionen muß man zu dieser Methode seine Zuflucht nehmen. Ein Beispiel ist die Hydrolyse des Äthers nach:



die gemessen werden kann, wenn man Methoden zur Bestimmung von Spuren von Alkohol zur Verfügung hat²⁵. Selbstredend darf bei Anwendung der Methode der konstanten Geschwindigkeit dem Reaktionsgemische von dem Reaktionsprodukt nichts zugesetzt werden.

Äußerst rasche Umwandlungen können nur in der Nachperiode gemessen werden. Voraussetzung ist, daß man gehörig genaue Methoden zur Bestimmung des Ausgangsstoffes A besitzt. Da sich in der Nachperiode die Konzentration des sich umwandelnden Stoffes größenordnungsmäßig sehr viel rascher ändert als die Zeit, kommen zur Messung der Variablen u vor allem solche Methoden in Betracht, deren Meßergebnis sich mit dem Logarithmus von u ändert. Eine weitere Voraussetzung ist, daß die Reaktion $A \rightarrow B$ in dem durchgemessenen Bereiche der Nachperiode auch tatsächlich noch irreversibel ist. Als ein Beispiel einer hierher gehörigen Reaktion (höherer Ordnung) sei die Einwirkung eines Überschusses von Jodid und Jodat auf die Lösung einer starken Säure angeführt:



In der Hauptperiode verläuft diese Reaktion unmeßbar rasch. Sie könnte aber aus der größenordnungsmäßigen Änderung von $[H \cdot]$ während der Nachperiode gemessen werden. In der letzteren ist sie meßbar, lange bevor sich die Umkehrbarkeit der Reaktion geltend macht.

²⁴ Vgl. R. H. Clark, Journ. of physical Chem. 10 (1906), 679; 11 (1907), 353. W. Lash Miller, Trans. Roy. Soc. Canada, 3. Ser. Vol. II. Sect. 3 (1908), 245.

²⁵ Diesbezügliche Untersuchungen sind in Ergänzung einer früheren Arbeit [A. Skrabal und H. Airoidi, Monatsh. f. Ch. 45 (1924), 13] im Gange.

§ 4. **Die reversible monomolekulare Reaktion.** Wir betrachten die Reaktion $A \rightleftharpoons B$. Die Konstante der Hinreaktion sei mit k_1 , die der Rückreaktion mit k_2 bezeichnet. Die Anfangskonzentration von A sei wieder 1, die von B Null. Die Differentialgleichung lautet daher:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1 - x) - k_2 x. \tag{6}$$

Sie kann einfacher geschrieben werden, wenn man den Wert ξ von x für $t = \infty$ einführt. Alsdann lautet sie:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(\xi - x) \tag{7}$$

wo:

$$\xi = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = \frac{K}{K + 1} = v_\infty$$

und:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\xi}{1 - \xi} = \frac{v_\infty}{u_\infty} \tag{8}$$

die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $A \rightleftharpoons B$ bedeutet.

Durch Integration folgt:

$$u = 1 - x$$

$$v = x = \frac{K}{K + 1} \left\{ 1 - e^{-\frac{K + 1}{K} k_1 t} \right\} \tag{9}$$

Als Zeiteinheit wählen wir wieder die Relaxationszeit von $A \rightarrow B$, wodurch $k_1 = 1$ wird. Die Werte von K und ξ mit zunehmendem k_2 oder wachsender Gegenwirkung zeigt die Tabelle 2.

Tabelle 2.

k_2	0	10 ⁻²	10 ⁻¹	0.5	1	2	10	10 ²	∞
K	∞	10 ²	10	2	1	0.5	10 ⁻¹	10 ⁻²	0
ξ	1	$\frac{100}{101}$	$\frac{10}{11}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{11}$	$\frac{1}{101}$	0

Der „analytische Bereich“ des Gleichgewichtes $A \rightleftharpoons B$ ist also ziemlich eng umgrenzt. Er entspricht nur etwa vier Zehnerpotenzen des Verhältnisses $k_2 : k_1$. Da letzteres alle endlichen Werte zwischen 0 und ∞ haben kann, so ist die Wahrscheinlichkeit, auf eine Reaktion zu stoßen, deren Gleichgewichtskonzentrationen u_∞ und v_∞ von gleicher oder ähnlicher Größenordnung sind, im allgemeinen keine sehr große. Die Mehrzahl der Reaktionen verläuft daher praktisch irreversibel.

Den Reaktionsverlauf $A \rightleftharpoons B$ mit wachsender Reversibilität zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.

$K \setminus t$	0	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	∞	
$\left\{ \begin{array}{l} 10 \\ 10 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} u \\ v \end{array} \right\}$	1	1	1	0.999	0.990	0.905	0.394	0.0909
$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} u \\ v \end{array} \right\}$	1	1	1	0.001	0.010	0.095	0.606	0.9090
$\left\{ \begin{array}{l} 10^{-1} \\ 10^{-1} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} u \\ v \end{array} \right\}$	1	1	1	0.999	0.990	0.909	0.568	0.5
$\left\{ \begin{array}{l} 10^{-3} \\ 10^{-3} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} u \\ v \end{array} \right\}$	1	1	1	0.001	0.010	0.091	0.432	0.5
$\left\{ \begin{array}{l} 10^{-1} \\ 10^{-1} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} u \\ v \end{array} \right\}$	1	1	1	0.999	0.990	0.939	0.9090	0.9090
$\left\{ \begin{array}{l} 10^{-1} \\ 10^{-1} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} u \\ v \end{array} \right\}$	1	1	1	0.001	0.009	0.061	0.0909	0.0909
$\left\{ \begin{array}{l} 10^{-3} \\ 10^{-3} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} u \\ v \end{array} \right\}$	1	1	1	0.9999	0.9994	0.9990	—	0.9990
$\left\{ \begin{array}{l} 10^{-3} \\ 10^{-3} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} u \\ v \end{array} \right\}$	1	1	1	0.95 · 10 ⁻⁴	0.63 · 10 ⁻³	0.999 · 10 ⁻³	—	0.999 · 10 ⁻³

Der Vergleich dieser Tabelle mit Tabelle 1, in welcher beiden $k_1 = 1$ ist, lehrt, daß mit zunehmender Gegenwirkung oder wachsendem k_2 zunächst die Nachperiode und alsdann auch die Hauptperiode verschwindet. Bei starker Reversibilität besteht der Vorgang nur mehr aus einer Vorperiode, indem über den ganzen Verlauf $u = 1 = \text{konst.}$ ist. In der Vorperiode wird jedoch der Verlauf wesentlich nur von k_1 bestimmt, die variable Konzentration v ist von k_2 und K weitgehend unabhängig, so daß eine stark reversible Reaktion $A \rightleftharpoons B$ von der B -Seite her gemessen werden muß, wenn k_2 ermittelt werden soll. Nur wenn k_1 und k_2 von gleicher Größenordnung sind, können beide Konstante aus einem einzigen Zeitversuch ermittelt werden. Sind sie größenordnungsmäßig verschieden, so muß zu ihrer Ermittlung die Reaktion notwendig von beiden Seiten her gemessen werden. Aus der Vor- und Hauptperiode des einen Zeitversuches folgt die eine, aus der Vorperiode des anderen Zeitversuches folgt die andere der beiden Geschwindigkeitskonstanten.

Bezüglich der Messung der Vor- und Hauptperiode gilt das im § 3 Gesagte. Die Messung von $A \rightarrow B$ in der Nachperiode hat nach § 4 einen entsprechenden Grad der Irreversibilität des Vorganges zur Voraussetzung.

Der Einblick in die Verhältnisse bei den einfachen Reaktionen $A \rightarrow B$ und $A \rightleftharpoons B$, die hier in etwas epischer Breite dargelegt worden sind, ist für das Verständnis der über instabile Zwischenstufen verlaufenden Reaktionen unerläßliche Voraussetzung.

§ 5. Die Zwischenstoffreaktion. Wenn wir, von der reversiblen Reaktion $A \rightleftharpoons B$ ausgehend, zum irreversiblen Vorgang $A \rightarrow B$ übergehen, indem wir $k_2 = 0$ setzen und also von der „Gegenwirkung“ absehen, so ist das, streng genommen, unerlaubt, denn die in einem homogenen System verlaufenden Vorgänge führen alle zu einem chemischen Gleichgewichte, die Reaktion mit $k_2 = 0$ aber nicht. Auf die Unzulässigkeit der Annahme $k_2 = 0$ werden wir aufmerksam, wenn wir die „nahezu irreversible Reaktion“ $A \rightarrow B$ über die

Hauptperiode hinaus in der Nachperiode verfolgen. Wenn wir von einer „praktisch irreversiblen homogenen Reaktion“ sprechen, so meinen wir damit eine Reaktion, deren Reversibilität sich kinetisch erst in der Nachperiode geltend macht.

Das gleiche gilt für die über den Zwischenstoff Z verlaufende Reaktion. Für sie gilt das allgemeine Schema:



in welchem wir „strenge“ keine der Geschwindigkeitskonstanten Null setzen dürfen.

Zur Beschreibung des jeweiligen Zustandes des reagierenden Systems benötigen wir neben der veränderlichen Zeit t so viel Umsatzvariable, als chemische Gleichungen vorhanden, hier also zwei (x und y), und die zu einer bestimmten Zeit bestehenden (simultanen) Konzentrationen aller an der Reaktion teilnehmenden Stoffe. In der Regel wählt man die Anfangskonzentrationen, die also für $t=0$ gelten, und die im Augenblick der Bereitung des Reaktionsgemisches herrschen. Bezeichnen wir die Anfangskonzentrationen von A, B, Z mit a, b, c , so gilt für die laufende Konzentration der drei Stoffe A, Z und B :

$$\left. \begin{array}{l} u = a - x \\ z = c + x - y \\ v = b + y \end{array} \right\} \quad (11)$$

Es lassen sich also alle variablen Konzentrationen auf zwei Konzentrationen zurückführen. Wählen wir als letztere die Umsatzvariablen x und y , so haben wir neben den Konstanten drei Variable: t, x und y . Von diesen ist eine unabhängig, zwei sind abhängig Variable. Wählen wir die Zeit als unabhängig Variable, so gehören zu jedem Werte von t bestimmte Werte von x und y und — nach Gleichung (11) — auch bestimmte Werte von u, z und v .

Für jede der variablen Konzentrationen x, y, u, v, z läßt sich eine Geschwindigkeitsgleichung gemäß dem kinetischen Massenwirkungsgesetze aufstellen, doch sind von diesen Gleichungen, entsprechend der Zahl der Umsatzvariablen, nur zwei unabhängig. Es seien dies die Differentialgleichungen:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_3(c + x - y) \\ \frac{dy}{dt} = k_2(c + x - y) - k_4(b + y) \end{array} \right\} \quad (12)$$

Mit diesen Gleichungen läßt sich auf zweierlei Weise operieren. Weil x und y nur von t abhängig sind, so kann man die Zeit durch Division der beiden Gleichungen eliminieren. Durch Integration, Eliminierung der Integrationskonstante durch Einsetzung von $x = 0$ für $y = 0$, ergibt sich dann eine Gleichung der Form:

$$f(x, y) = 0 \quad (13)$$

Diese Integration wurde von A. S k r a b a l und D. M r a z e k²⁶ durchgeführt. Die Gleichung (13) bringt die simultanen Konzentrationen zueinander in Relation.

Ferner kann man durch Integration der simultanen Differentialgleichungen (12) die Variablen x und y als Funktion von t darstellen:

$$\left. \begin{array}{l} x = \varphi(t) \\ y = \psi(t) \end{array} \right\} \quad (14)$$

Diese Integration wurde u. a. von R. W e g s c h e i d e r²⁷, F. A. H. S c h r e i n e m a k e r s²⁸, A. R a k o w s k i²⁹ und T. M. L o w r y und W. T. J o h n³⁰ ausgeführt.

Weil simultane Differentialgleichungen mit einer unabhängig Variablen bei der Integration zu so viel Integrationskonstanten führen, als die Summe der Ordnungen aller simultanen Differentialgleichungen beträgt und im gegebenen Falle jede der Gleichungen erster Ordnung ist, so führt die Integration von (12) zu zwei Integrationskonstanten. In Anwendung des allgemeinen, von A. R a k o w s k i geübten Verfahrens auf den vorliegenden Spezialfall³¹ erhält man vier Integrationskonstante³². Es läßt sich aber leicht zeigen, daß die letzteren voneinander nicht unabhängig sind. Man braucht bloß x und y aus Gleichung³³ (31) und z_1 und z_2 aus (30) in (4*) einzusetzen, um zwei der Konstanten zu eliminieren. Das nämliche geht auch aus Gleichung (34) hervor, die zwei der Konstanten als Funktion der beiden anderen darstellt.

In den folgenden Paragraphen wird nun gezeigt werden, wie man von den allgemeinen Integralgleichungen Gebrauch machen kann, um die Konzentration z des instabilen Zwischenstoffes zu berechnen.

Wie in den vorhergehenden Paragraphen soll auch hier $a = 1$ und $b = 0$ gewählt werden. Ebenso soll $c = 0$ sein. Dann gehen die Gleichungen (11) über in:

²⁶ Monatsh. f. Ch. 39, 697 (1918). Vgl. auch F. E. C. Scheffer und A. E. Korveze, Rec. trav. chim. 47, 235 (1928).

²⁷ Monatsh. f. Ch. 22, 849 (1901); Zeitschr. physik. Chem. 39, 256 (1902).

²⁸ Chem. Weekblad 1, 523 und 621 (1904).

²⁹ Zeitschr. physik. Chem. 57, 321 (1907).

³⁰ Journ. Chem. Soc. 97, 2634 (1910).

³¹ A. S k r a b a l und D. M r a z e k, Monatsh. f. Ch. 39, 697 (1918).

³² Für die Praxis der Rechnung ist das belanglos, weil man für x und y je zwei Fixwerte (für $t = 0$ und $t = \infty$) kennt und also alle vier Integrationskonstanten eliminieren kann.

³³ Die Gleichungen, auf welche in diesem Absatz Bezug genommen wird, sind die Gleichungen bei A. S k r a b a l und D. M r a z e k, l. c.

$$\left. \begin{aligned} u &= 1 - x \\ z &= x - y \\ v &= y \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Ferner wählen wir als Zeiteinheit die Relaxationszeit der Bildungsgeschwindigkeit des Endproduktes B aus dem Zwischenstoff Z , womit $k_2 = 1$ wird. Indem wir alle Geschwindigkeitskonstanten auf diese Zeiteinheit beziehen, wird:

$$\left. \begin{aligned} k_1 : k_2 &= \Delta_1 \\ k_3 : k_2 &= \Delta_3 \\ k_4 : k_2 &= \Delta_4 \\ k_2 &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Ist Z ein instabiler Zwischenstoff, so wird $A \rightleftharpoons B$ „Brutto-gleichung“, oder $u + v = 1$. Es läßt sich dann zeigen, daß sich die über den instabilen Zwischenstoff verlaufende Reaktion in der Hauptperiode genau so verhält wie die direkte Reaktion $A \rightleftharpoons B$, bzw. $A \rightarrow B$, indem für den Umsatz Gleichungen gelten, die den Gleichungen (9) bzw. (5) vollständig konform sind.

In der Hauptperiode ist für einen instabilen Zwischenstoff $x = y$ und z klein gegenüber u und v . Weil die Gleichung (13) in bezug auf x und y implizit ist, läßt sich mit ihrer Hilfe das z nur als kleine Differenz berechnen. Dagegen erlauben die Funktionen (14) eine genaue Darstellung von z als Zeitfunktion. Wir werden daher für instabile Zwischenstoffe ausschließlich die Gleichungen (14) benutzen.

Was die Relationen zwischen u , z , v für ein instabiles Z während des ganzen Reaktionsverlaufes anlangt, so ist in der Vorperiode $u \gg z$ und $u \gg v$, in der Hauptperiode $u \gg z$ und $v \gg z$, in der Nachperiode, insofern eine solche vorhanden, $v \gg z$. Über den ganzen Bereich der Reaktion ist $u + v \gg z$.

In der Folge werden zuerst die Sonderfälle des allgemeinen Schemas (10) behandelt werden. Ihre Integrale lassen sich entweder direkt oder aus dem allgemeinen Integral gewinnen.

§ 6. **Bildung und Zerfall des Zwischenstoffes sind irreversibel.** Durch Nullsetzung von k_3 und k_4 in (10) erhalten wir das Reaktionsschema:



Während dieses Schema für homogene Reaktionen eine Approximation vorstellt, gilt es für heterogene Reaktionen, wie etwa den radioaktiven Zerfall, in aller Strenge.

In Ansehung des radioaktiven Zerfalls ist der Vorgang (17) mathematisch wiederholt und sehr eingehend behandelt worden. Es sei diesbezüglich auf das Buch von J. W. Mellor und die Bücher über Radioaktivität verwiesen.

Die Reaktion (17) verläuft vollständig, mit ihrem Ablauf ist alles A und Z verschwunden und in B umgewandelt.

Für die laufenden Konzentrationen gelten die Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} u &= e^{-\Delta_1 t} \\ v &= 1 + \frac{\Delta_1}{1 - \Delta_1} e^{-t} - \frac{1}{1 - \Delta_1} e^{-\Delta_1 t} \\ z &= \frac{\Delta_1}{1 - \Delta_1} (e^{-\Delta_1 t} - e^{-t}) \\ z_m &= \Delta_1 \frac{1}{1 - \Delta_1} \\ t_m &= \frac{1}{1 - \Delta_1} \ln \frac{1}{\Delta_1} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Weil zu Anfang und zu Ende der Reaktion $z = 0$, so geht z durch ein Maximum z_m , u. zw. notwendig. Die zu dem Maximum z_m zugehörige Zeit ist mit t_m bezeichnet. In diesem Zeitpunkt, und nur in diesem, ist $dz/dt = 0$.

Die Werte von z_m für verschiedene Werte von Δ_1 zeigt die Tabelle 4³⁴.

Tabelle 4.

Δ_1	0	0.01	0.1	0.5	1	2	10	100	∞
z_m	0	0.0095	0.0774	0.25	0.368	0.5	0.774	0.955	1

Für $\Delta_1 = 1$ nehmen die Gleichungen (18) die Form an:

$$\left. \begin{aligned} u &= e^{-t} \\ v &= 1 - e^{-t} - te^{-t} \\ z &= te^{-t} \\ z_m &= e^{-1} \\ t_m &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Für ein instabiles Z wird $1 \gg \Delta_1$ und die Formeln (18) degenerieren — indem $e^{-t} \ll e^{-\Delta_1 t}$ — zu:

$$\left. \begin{aligned} u &= e^{-\Delta_1 t} \\ v &= 1 + \Delta_1 e^{-t} - e^{-\Delta_1 t} \doteq 1 - e^{-\Delta_1 t} \\ z &= \Delta_1 (e^{-\Delta_1 t} - e^{-t}) \doteq \Delta_1 e^{-\Delta_1 t} \\ z_m &= \Delta_1 \\ t_m &= \ln \frac{1}{\Delta_1} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Vergleicht man diese Formeln von u und v mit den Formeln (5), so ergibt sich, daß sich die Reaktion $A \rightarrow Z \rightarrow B$ mit

³⁴ A. Skrabal, Monatsh. f. Ch. 36, 137 (1915). Vgl. auch K. Matsuno, Bull. Chem. Soc. of Japan 1, 133 (1926).

einem instabilen Z genau so verhält wie die direkte Reaktion $A \xrightarrow{k} B$. Die Messung ergibt uns die monomolekulare Konstante k . Zwischen ihr und den Konstanten des Stufenschemas besteht die Relation:

$$k = \Delta_1 k_2 = k_1 \tag{21}$$

oder in Worten: Es wird die Geschwindigkeit gemessen, mit welcher der instabile Zwischenstoff sich bildet. Von den beiden Reaktionen $A \rightarrow Z$ und $Z \rightarrow B$ ist die erstere geschwindigkeitsbestimmend. Sie allein gibt das Tempo an, in welchem sich das Endprodukt B bildet. So wie im Stufenschema $k_1 \ll k_2$ und damit $\Delta_1 \ll 1$, ist $k = k_1$ und von k_2 ganz unabhängig.

Wir wollen einen instabilen Zwischenstoff, dessen Bildungsgeschwindigkeit das Tempo des Gesamtvorganges bestimmt, einen van't Hoff'schen Zwischenstoff³⁵ nennen. Seine nähere Charakterisierung kann erst in § 12 gegeben werden.

Das eben Dargelegte gilt nur für die Haupt- und Nachperiode der Reaktion. In der Vorperiode gelten für v und z andere Gleichungen als (20). Wegen der Kleinheit von t in der Vorperiode wird $e^{-\Delta_1 t} = 1$ und daher

$$z = \Delta_1 (e^{-\Delta_1 t} - e^{-t}) = \Delta_1 (1 - e^{-t}). \tag{22}$$

Um v zu berechnen, entwickeln wir die e -Potenzen der allgemeinen Formel:

$$v = \frac{1}{1 - \Delta_1} \left[1 - \Delta_1 + \Delta_1 e^{-t} - e^{-\Delta_1 t} \right]$$

nach der Reihe und erhalten:

$$v = \frac{\Delta_1}{1 - \Delta_1} \left[(1 - \Delta_1) \frac{t^2}{2} - (1 - \Delta_1^2) \frac{t^3}{6} + \dots \right] \tag{23}$$

oder, wenn Δ_1 gegenüber 1 vernachlässigt wird:

$$v = \Delta_1 \left(\frac{t^2}{2} - \frac{t^3}{6} + \dots \right). \tag{24}$$

Dieselbe Gleichung kann auch aus den Simultanreaktionen für ein instabiles Z erhalten werden. Es ist nämlich:

$$\frac{dv}{dt} = k_2 z = z = \Delta_1 (e^{-\Delta_1 t} - e^{-t}),$$

woraus sich durch Integration ($t = 0, v = 0$) ergibt:

$$v = (1 - e^{-\Delta_1 t}) - \Delta_1 (1 - e^{-t}),$$

woraus wieder durch Reihenentwicklung (23) bzw. (24) erhalten wird.

³⁵ Siehe A. Skrabal, Farad. Soc. Trans. (im Druck).

Als Beispiel sei der Reaktionsverlauf in Tabelle 5 für $\Delta_1 = 10^{-4}$ wiedergegeben ($z_m = 10^{-4}$, $t_m = 9\cdot 212$).

Tabelle 5.

t	0	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	9·212
u	1	1	1	1	1	1	1
v	0	$0\cdot 5\cdot 10^{-12}$	$0\cdot 5\cdot 10^{-10}$	$0\cdot 498\cdot 10^{-8}$	$0\cdot 484\cdot 10^{-6}$	$0\cdot 368\cdot 10^{-4}$	0·0009
$10^4 z$	0	10^{-4}	0·001	0·010	0·095	0·632	1
$10^4 \frac{z}{u}$	0	10^{-4}	0·001	0·010	0·095	0·632	1
t	10	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	∞
u	0·999	0·990	0·905	0·368	$4\cdot 5\cdot 10^{-5}$	$3\cdot 7\cdot 10^{-44}$	0
v	0·001	0·010	0·095	0·632	1	1	1
$10^4 z$	0·999	0·990	0·905	0·368	$4\cdot 5\cdot 10^{-5}$	$3\cdot 7\cdot 10^{-44}$	0
$10^4 \frac{z}{u}$	1	1	1	1	1	1	1

Der Vergleich der vorstehenden Tabelle mit Tabelle 1 lehrt, daß sich unsere über das instabile Z verlaufende Reaktion und die direkte Reaktion $A \rightarrow B$ bezüglich der Variablen u und v in der Hauptperiode und Nachperiode vollkommen decken. Ein Unterschied besteht bloß in der Vorperiode hinsichtlich der Variablen v , was darauf zurückzuführen ist, daß bei der direkten Reaktion auch in der Vorperiode nur $A \rightarrow B$ verläuft, während bei der indirekten Reaktion, namentlich im allerersten Stadium, fast ausschließlich $A \rightarrow Z$ vor sich geht.

Ferner zeigt die Tabelle 5, daß die Zwischenstoffkonzentration durch ein Maximum geht. Wesentlich für den Verlauf über ein instabiles Z ist, daß das z_m noch in der Vorperiode erreicht wird. Je kleiner Δ_1 , um so mehr fällt z_m in die Vorperiode. Das läßt sich auch allgemein zeigen. Setzen wir t_m nach (20) in die Formel für u , so bekommen wir:

$$u = e^{-\Delta_1 \ln \frac{1}{\Delta_1}} = e^{\Delta_1 \ln \Delta_1} = \Delta_1^{\Delta_1}$$

und daher:

$$\lim_{\Delta_1 \rightarrow 0} u = 1,$$

oder in Worten: Je kleiner das Δ_1 , um so näher liegt die dem z_m entsprechende Simultankonzentration u der Eins, um so weiter rückt das z_m in die Vorperiode der Reaktion.

Beispielsweise ist für Radium (Halbwertszeit $T = 1690$ a) und Emanation ($T = 3\cdot 81$ d) $\Delta_1 = 6\cdot 175\cdot 10^{-6}$ und daher $t_m = 12$ Tage, während die Radiummenge erst nach 2·4 Jahren von 1 auf 0·999 (Beginn der Hauptperiode) gesunken ist ³⁶.

§ 7. **Der stationäre Zustand.** Aus Tabelle 5 sowie aus den Formeln (20), die für die Hauptperiode und Nachperiode der Reaktion $A \rightarrow Z \rightarrow B$ mit instabilem Zwischenstoff gelten, ist zu ersehen, daß ab t_m das Verhältnis $z:u$ stationär ist, indem von da ab:

$$\frac{z}{u} = \frac{\Delta_1 e^{-\Delta_1 t}}{e^{-\Delta_1 t}} = \Delta_1 = \frac{k_1}{k_2} = \text{konst.} \quad (25)$$

bleibt. In der Radiumwissenschaft heißt dieser stationäre Zustand das „radioaktive Gleichgewicht“.

Die Radiumforscher unterscheiden zwei Arten von radioaktivem Gleichgewicht³⁷:

1. Das „Dauergleichgewicht“ (secular equilibrium). Es ist zu beobachten, wenn die Menge des Ausgangsstoffes konstant gehalten wird. Im Falle einer chemischen Reaktion kann die Konstanthaltung von u erreicht werden, wenn die Reaktion $A \rightarrow Z \rightarrow B$ in der gesättigten Lösung oder in dem gesättigten Dampf von A vor sich geht und für die Aufrechthaltung des Sättigungszustandes Vorsorge getroffen wird.

In unserem Falle ($u = 1$, $k_2 = 1$) haben wir dann die Differentialgleichung:

$$\frac{dz}{dt} = k_1 u - k_2 z = \Delta_1 - z$$

und ihr Integral:

$$z = \Delta_1 (1 - e^{-t}). \quad (26)$$

Hier gibt es kein Maximum von z . Die Zwischenstoffmenge steigt fortwährend von $z = 0$ für $t = 0$ bis $z = \Delta_1$ für $t = \infty$ als Grenzwert. Praktisch ist der stationäre Zustand des Dauergleichgewichtes oder der Grenzwert:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{z}{u} = \Delta_1 = \frac{k_1}{k_2} = D \quad (27)$$

erreicht, wenn e^{-t} gegenüber 1 verschwindend klein geworden ist. Nehmen wir an, daß e^{-t} gegenüber 1 gehörig klein, wenn $e^{-t} = 10^{-4}$, so berechnet sich hieraus $t = 9.21$. Das „Dauergleichgewicht“ ist somit erreicht, wenn etwa das Zehnfache der Relaxationszeit von $Z \rightarrow B$ verstrichen ist. Für das Radium-Emanation-Dauergleichgewicht beträgt daher die Einstellungsdauer $3.81 \cdot 9.21 : 0.693 = 49.5$ Tage.

Der Wert $D = z:u$ des Dauergleichgewichtes ist von dem Verhältnis beider Geschwindigkeitskonstanten, die Ein-

³⁶ Von der Weiterreaktion des Abbauproduktes der Emanation wird hier abgesehen, es wird also angenommen, daß dasselbe radioaktiv ist.

³⁷ Vgl. St. Meyer und E. von Schweidler, Radioaktivität (Leipzig 1916), Seite 46.

stellungsdauer nur von der Geschwindigkeit der Reaktion $Z \rightarrow B$ abhängig.

Das „Dauergleichgewicht“ stellt sich für jede Reaktion $A \rightarrow Z \rightarrow B$ ein, gleichgültig, welche absoluten und relativen Werte k_1 und k_2 besitzen.

Weil im Dauergleichgewichte $z = Du = \text{konst.}$, so ist:

$$\frac{dz}{dt} = 0 \quad (28)$$

identisch mit Gleichung (1). J. A. C h r i s t i a n s e n (siehe § 1) gelangt zu dieser von ihm gesuchten Beziehung, weil er ad hoc $u = \text{konst.}$ wählt. In den vielen Fällen, in denen von der Gleichung (1) Gebrauch gemacht worden ist, ist aber u variabel, und daher gilt Gleichung (28) nicht. Wird aber für die Konstanthaltung von u Sorge getragen und damit den Bedingungen für die Gültigkeit von (28) Genüge geleistet, so gilt die Gleichung (28) für alle Zwischenstoffe des Schemas $A \rightarrow Z \rightarrow B$ und ist daher kein Charakteristikum für instabile Zwischenstoffe. Im stationären Zustand des Dauergleichgewichtes kann, je nach dem Verhältnis $\Delta_1 = k_1 : k_2$, das z sowohl außerordentlich kleine (10^{-4} , 10^{-5} ...), als auch ungeheuer große Werte (10^4 , 10^5 ...) annehmen.

2. Das „Laufende Gleichgewicht“ (transient equilibrium). Bei einer variablen Menge des Ausgangsstoffes A , bzw. bei variabler Konzentration u , kommt es auch zur Ausbildung eines stationären Verhältnisses $z : u$, jedoch nur dann, wenn $\Delta_1 < 1$, d. h. wenn die Zwischenstoffbildung $A \rightarrow Z$ ein langsamerer Vorgang ist als der Zwischenstoffzerfall $Z \rightarrow B$.

Wenn $\Delta_1 > 1$ oder $k_1 > k_2$, so ist nach den Gleichungen (18):

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{z}{u} &= \frac{\Delta_1}{\Delta_1 - 1} \cdot \frac{(e^{-t} - e^{-\Delta_1 t})}{e^{-\Delta_1 t}} = \frac{\Delta_1}{\Delta_1 - 1} [e^{(\Delta_1 - 1)t} - 1] = \\ &= \frac{\Delta_1}{\Delta_1 - 1} e^{(\Delta_1 - 1)t} = \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{(k_1 - k_2)t} \end{aligned} \quad (29)$$

von der Zeit t abhängig.

Wenn $\Delta_1 = 1$ oder $k_1 = k_2$, so ist nach den Gleichungen (19) während des ganzen Reaktionsverlaufes, also von $t = 0$ bis $t = \infty$, das Verhältnis

$$\frac{z}{u} = \frac{t e^{-t}}{e^{-t}} = t = k_1 t = k_2 t \quad (30)$$

eine Zeitfunktion.

Wenn aber $\Delta_1 < 1$ oder $k_1 < k_2$, so wird nach den Gleichungen (18) mit fortschreitender Reaktion $z : u$ von der Zeit un-

a b h ä n g i g. Es kommt zur Ausbildung des stationären Zustandes:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{z}{u} = \frac{\Delta_1}{1 - \Delta_1} [1 - e^{-(1-\Delta_1)t}] = \frac{\Delta_1}{1 - \Delta_1} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} = L \quad (31)$$

welcher als das „laufende Gleichgewicht“ bezeichnet wird.

Im „Dauergleichgewicht“ sind z und u „dauernd“ oder konstant, im „laufenden Gleichgewicht“ sind die Mengen z und u „laufend“, d. h. mit der Zeit veränderlich, ihr Verhältnis $z : u = L$ ist aber konstant.

Ist der Zwischenstoff Z instabil, d. h. ist $\Delta_1 \ll 1$ oder $k_1 \ll k_2$, so ist nach Gleichung (31) und (27):

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{z}{u} = \Delta_1 = \frac{k_1}{k_2} = L = D \quad (32)$$

oder in Worten: Für instabile Zwischenstoffe hat die Konstante L des laufenden Gleichgewichtes denselben Wert wie die Konstante D des Dauergleichgewichtes.

Vergleichen wir, indem wir von derselben Menge des Stoffes A ausgehen, den Reaktionsverlauf $A \rightarrow Z \rightarrow B$ für ein instabiles Z einmal für $u = 1 = \text{konstant}$, das andere Mal für $u = \text{variabel}$, so ergibt sich folgendes.

In der Reaktion $u = \text{konstant}$ beginnt der Zwischenstoff mit der Menge 0 und steigt fortwährend an bis zur Menge $z_m = \Delta_1 = k_1 : k_2$. Theoretisch wird dieser Grenzwert zur Zeit $t = \infty$, praktisch zur Zeit $t = 10 : k_2$ erreicht.

In der Reaktion $u = \text{variabel}$ beginnt der Zwischenstoff gleichfalls mit der Menge 0 und erreicht zur Zeit $t_m = -\ln \Delta_1$ den Maximalwert $z_m = \Delta_1$. In diesem Zeitpunkt ist, wie zu Beginn der Reaktion, noch $u = 1$. Von da ab nimmt sowohl z wie u dauernd bis Null ab, das Verhältnis $z : u$ bleibt aber konstant, u. zw. behält es den Wert $z : u = \Delta_1 = k_1 : k_2$ bei.

In der Hauptperiode und Nachperiode der Reaktion $u = \text{variabel}$ ist:

$$\frac{d \frac{z}{u}}{dt} = 0. \quad (33)$$

Hieraus und aus der Veränderlichkeit von u während der Haupt- und Nachperiode folgt die Veränderlichkeit von z oder die Unrichtigkeit der Gleichung (1).

Die „Gleichgewichtskonstanten“ D und L sind keine „chemischen Gleichgewichtskonstanten“, obwohl sie als Quotienten von Geschwindigkeitskonstanten es der Dimension nach sein könnten.

Im „chemischen Gleichgewichte“ (Konstante $K = k_1 : k_2$) gehören die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 zwei Reaktionen an, die zueinander im Verhältnis von Reaktion und Gegenreaktion stehen. Solche Reaktionen heißt man invers oder reziprok. Der Verlauf inverser

Die Werte z_m für $\Delta_3 = 0$ sind die der Tabelle 4. Das z_m wird um so kleiner, und damit der Zwischenstoff um so instabiler, je kleiner Δ_1 und je größer Δ_3 ist.

Die „Instabilitätsbedingung“ für den Zwischenstoff ist:

$$4 \Delta_1 \ll (1 + \Delta_1 + \Delta_3)^2 \doteq (1 + \Delta_3)^2. \tag{36}$$

Zur Berechnung von R für ein instabiles Z hebt man $(1 + \Delta_1 + \Delta_3)^2$ aus der Wurzel heraus und entwickelt letztere nach der Binomialreihe. Die Abrechnung der Reihe ergibt $R = R_1 = (1 + \Delta_3)$ und $R_2 = \Delta_1 : (1 + \Delta_3)$. Alsdann lauten die Formeln (35) für ein instabiles Z :

$$\left. \begin{aligned} u &= e^{-\frac{\Delta_1}{1 + \Delta_3} t} \\ v &= 1 - e^{-\frac{\Delta_1}{1 + \Delta_3} t} \\ z &= \frac{\Delta_1}{1 + \Delta_3} \left(e^{-\frac{\Delta_1}{1 + \Delta_3} t} - e^{-(1 + \Delta_3) t} \right) \\ z_m &= \frac{\Delta_1}{1 + \Delta_3} \\ t_m &= \frac{1}{1 - \Delta_3} l u \frac{(1 + \Delta_3)^2}{\Delta_1} \end{aligned} \right\} \tag{37}$$

Vergleicht man u und v nach (37) mit u und v nach (5), so ergibt sich, daß sich die Reaktion $A \rightleftharpoons Z \rightarrow B$ mit instabilem Z genau so verhält wie die direkte Reaktion $A \xrightarrow{k} B$. Zwischen der monomolekularen Konstanten k der letzteren Reaktion und den Konstanten der Stufenreaktion besteht die Beziehung:

$$k = \frac{\Delta_1}{1 + \Delta_3} k_2 = \frac{k_1}{k_2 + k_3} k_2. \tag{38}$$

Die Gleichungen (37) gelten für die Haupt- und Nachperiode der Reaktion. In der Vorperiode gilt die Gleichung von v nur für $\Delta_3 \gg 1$. Zur Berechnung von v in der Vorperiode für kleine Werte von Δ_3 integrieren wir die Gleichung:

$$\frac{dv}{dt} = k_2 z = z = \frac{\Delta_1}{1 + \Delta_3} \left(e^{-\frac{\Delta_1}{1 + \Delta_3} t} - e^{-(1 + \Delta_3) t} \right)$$

wobei wir erhalten:

$$v = \left(1 - e^{-\frac{\Delta_1}{1 + \Delta_3} t} \right) - \frac{\Delta_1}{(1 + \Delta_3)^2} \left(1 - e^{-(1 + \Delta_3) t} \right) \tag{39}$$

oder durch Reihenentwicklung:

$$\begin{aligned} v = \Delta_1 \left\{ \left[1 - \frac{\Delta_1}{(1 + \Delta_3)^2} \right] \frac{t^2}{2} - \left[(1 + \Delta_3) - \frac{\Delta_1^2}{(1 + \Delta_3)^3} \right] \frac{t^3}{6} + \right. \\ \left. + \left[(1 + \Delta_3)^2 - \frac{\Delta_1^3}{(1 + \Delta_3)^4} \right] \frac{t^4}{24} \dots \right\} \end{aligned}$$

und durch Vernachlässigung des zweiten Gliedes in den Klammernausdrücken:

$$v = \Delta_1 \left[\frac{t^2}{2} - (1 + \Delta_3) \frac{t^3}{6} + (1 + \Delta_3)^2 \frac{t^4}{24} - \dots \right] \quad (40)$$

welche Reihe genügend konvergiert und für $\Delta_3 \ll 1$ in die Reihe (24) übergeht.

Die Gleichungen für u und z in (37) gelten auch für die Vorperiode der Reaktion.

Im folgenden ist der Reaktionsverlauf für drei Wertepaare von Δ_1 und Δ_3 ausgerechnet:

a) $\Delta_1 = 10^4$	$\Delta_3 = 10^8$	$t_m = 2 \cdot 76 \cdot 10^{-7}$
b) $\Delta_1 = 2 \cdot 10^{-4}$	$\Delta_3 = 1$	$t_m = 4 \cdot 95$
c) $\Delta_1 = 10^{-4}$	$\Delta_3 = 10^{-4}$	$t_m = 9 \cdot 21$

Die Werte wurden so gewählt, daß in allen drei Fällen:

$$z_m = \frac{\Delta_1}{1 + \Delta_3} = 10^{-4}.$$

Die Tabellen 7, 8 und 9 zeigen die Vorperiode in den Fällen *a*, *b* und *c*. Die Konzentration von *A* ist $u = 1 = \text{konstant}$. Die Tabelle 10 zeigt die Haupt- und Nachperiode. Sie ist für alle drei Fälle gleich.

Tabelle 7.

t	0	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}
v	0	10^{-15}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}
$10^4 z$	0	0·001	0·010	0·095	0·632	1·000	1·000

Tabelle 8.

t	0	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
v	0	10^{-10}	$0 \cdot 95 \cdot 10^{-8}$	$0 \cdot 94 \cdot 10^{-6}$	$0 \cdot 58 \cdot 10^{-4}$
$10^4 z$	0	0·002	0·020	0·181	0·865

Tabelle 9.

t	0	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
v	0	$0 \cdot 5 \cdot 10^{-10}$	$0 \cdot 5 \cdot 10^{-8}$	$0 \cdot 49 \cdot 10^{-6}$	$0 \cdot 37 \cdot 10^{-4}$
$10^4 z$	0	0·001	0·010	0·095	0·632

Tabelle 10.

t	10	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	∞
u	0·990	0·990	0·905	0·368	$4 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 7 \cdot 10^{-44}$	0
v	0·001	0·010	0·095	0·632	1	1	1
$10^4 z$	0·999	0·990	0·905	0·368	$4 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 7 \cdot 10^{-44}$	0

Wie bei der in § 6 behandelten Reaktion liegt auch hier bei einem instabilen Z das Maximum z_m in der Vorperiode. In der Haupt- und Nachperiode fällt das z fortwährend.

Das muß so sein. Setzen wir t_m nach (37) in die Gleichung für u , so wird:

$$u = e^{-\frac{\Delta_1}{(1+\Delta_3)^2} \ln \frac{(1+\Delta_3)^2}{\Delta_1}} = \left[\frac{\Delta_1}{(1+\Delta_3)^2} \right]^{-\frac{\Delta_1}{(1+\Delta_3)^2}}$$

und daher:

$$\lim_{\frac{\Delta_1}{(1+\Delta_3)^2} \rightarrow 0} u = 1.$$

oder in Worten: Je kleiner das $\Delta_1 : (1 + \Delta_3)^2$, und damit je instabiler das Z, um so näher liegt die dem z_m entsprechende Simultankonzentration von u der Eins, um so weiter rückt das z_m in die Vorperiode der Reaktion.

Beispielsweise steigt im Falle a das z außerordentlich rasch auf seinen Maximalwert und behält denselben über viele Zehnerpotenzen der Zeit bis zum Beginn der Hauptperiode bei.

§ 9. **Wieder der stationäre Zustand.** Unsere Reaktion mit instabilem Z zeigt den gleichen stationären Zustand wie der Vorgang $A \rightarrow Z \rightarrow B$. Aus der Tabelle 10 ist zu ersehen, daß in der Haupt- und Nachperiode:

$$\frac{z}{u} = \frac{\frac{\Delta_1}{1+\Delta_3} \left(e^{-\frac{\Delta_1}{1+\Delta_3} t} - e^{-(1+\Delta_3)t} \right)}{e^{-\frac{1+\Delta_3}{\Delta_1} t}} = \frac{\Delta_1}{1+\Delta_3} = \frac{k_1}{k_2+k_3} = \text{konst.} \quad (41)$$

indem das zweite Glied des Klammerausdruckes gegenüber dem ersten verschwindend klein ist.

In Analogie mit dem radioaktiven Zerfall können zwei stationäre Zustände unterschieden werden:

1. Das **Dauergleichgewicht**. Es stellt sich mit der Zeit ein, wenn $u = \text{konstant}$ gehalten wird. In unserem Falle ($u = 1, k_2 = 1$) haben wir die Differentialgleichung:

$$\frac{dz}{dt} = k_1 u - (k_2 + k_3) z = \Delta_1 - (1 + \Delta_3) z = (1 + \Delta_3) \left[\frac{\Delta_1}{(1 + \Delta_3)} - z \right] \quad (42)$$

und ihr Integral:

$$z = \frac{\Delta_1}{(1 + \Delta_3)} (1 - e^{-(1 + \Delta_3) t}). \quad (43)$$

Hier gibt es kein Maximum von z . Die Zwischenstoffmenge steigt von $z = 0$ bis $z = \Delta_1 : (1 + \Delta_3)$, wenn t von 0 auf ∞ steigt. Praktisch ist aber $z = \text{konstant}$, wenn die e -Potenz in (43) gegenüber 1 klein wird.

Wir haben den Grenzwert des Dauergleichgewichtes:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{z}{u} = \frac{\Delta_1}{1 + \Delta_3} = \frac{k_1}{k_2 + k_3} = D. \quad (44)$$

Weil $u = \text{konstant}$, ist im Dauergleichgewicht auch $z = \text{konstant}$ und $dz/dt = 0$. Das Dauergleichgewicht stellt sich für alle Werte der Konstanten k_1, k_2, k_3 ein, es ist also kein Charakteristikum für einen Vorgang mit instabilem Z.

2. Das laufende Gleichgewicht. Wenn bei variablem u das Verhältnis $z:u$ mit der Zeit konstant werden soll, so muß nach den Gleichungen (35):

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{z}{u} = \frac{\Delta_1 (e^{-R_2 t} - e^{-R_1 t})}{R_1 (1 - R_2) e^{-R_2 t} - R_2 (1 - R_1) e^{-R_1 t}} = \text{konst.} \quad (45)$$

Damit diese Bedingung erfüllt ist, muß R_2 sowohl klein gegenüber 1, als auch klein gegenüber R_1 sein. Das ist aber nichts weiter als die Instabilitätsbedingung (36) für Z. Alsdann wird (45):

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{z}{u} = \frac{\Delta_1}{R_1} = \frac{\Delta_1}{1 + \Delta_3} = \frac{k_1}{k_2 + k_3} = I. \quad (46)$$

Während also der stationäre Zustand des Dauergleichgewichtes für jedes Z besteht, gibt es ein laufendes Gleichgewicht nur für ein instabiles Z. Die Gegenüberstellung von (38), (44) und (46) ergibt für die Konstante k der Bruttoreaktion:

$$k = \frac{\Delta_1}{1 + \Delta_3} k_2 = \frac{k_1}{k_2 + k_3} k_2 = k_2 D = k_2 L. \quad (47)$$

Unsere Reaktion $A \rightleftharpoons Z \rightarrow B$ mit instabilem Z verhält sich somit ganz analog der Reaktion $A \rightarrow Z \rightarrow B$ mit instabilem Z, für deren Konstante k der Bruttoreaktion analog mit (47) gilt:

$$k = \Delta_1 k_2 = k_1 = k_2 D = k_2 L. \quad (48)$$

Nur in einem Punkte besteht ein wesentlicher Unterschied. Während im Falle der Reaktion $A \rightarrow Z \rightarrow B$ die „Gleichgewichte“ D und L immer nur stationäre Zustände sind, können im Falle $A \rightleftharpoons Z \rightarrow B$ die Zustände D und L in wahre chemische (dynamische) Gleichgewichte übergehen.

Die für ein instabiles Z der Reaktion $A \rightleftharpoons Z \rightarrow B$ geltende Beziehung:

$$D = L = \frac{k_1}{k_2 + k_3} \quad (49)$$

kann nämlich, je nach den relativen Werten von k_2 und k_3 , sowohl zu:

$$D = L = \frac{k_1}{k_2} \quad (50)$$

als auch zu:

$$D = L = \frac{k_1}{k_3} \quad (51)$$

degenerieren. Die Beziehung (49) ist in dem Zahlenbeispiel *b* des § 8, die Gleichung (50) im Beispiel *c*, die Beziehung (51) im Beispiel *a* erfüllt. Wie (49), so ist auch (50) nur ein „stationärer Zustand“, weil k_1 und k_2 Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen sind, die zueinander nicht im Verhältnis von Reaktion und Gegenreaktion stehen. Hingegen gehören k_1 und k_3 in versen Reaktionen an, und demgemäß ist der stationäre Zustand (51) gleichzeitig auch ein chemisches Gleichgewicht.

Wir können daher (51) auch schreiben:

$$\frac{k_1}{k_3} = D = L = K, \quad (52)$$

wo K die Konstante des chemischen Gleichgewichtes $A \rightleftharpoons Z$ ist. Wir haben also in allen unseren drei Reaktionen ab $z = z_m$, d. h. in der Haupt- und Nachperiode, den stationären Zustand $L = z : u = \text{konstant}$. Aber nur im Falle *a* ist dieser stationäre Zustand gleichzeitig auch chemisches Gleichgewicht: $L = K = z : u = \text{konstant}$. Der stationäre Zustand des laufenden Gleichgewichtes ist hier in ein wahres chemisches Gleichgewicht übergegangen.

Bei der Reaktion $A \rightarrow Z \rightarrow B$ existiert ein solcher Übergang nicht, weil in diesem Schema keine inversen Reaktionen vorkommen.

Während der Reaktion *a* herrscht somit ab t_m oder in der Haupt- und Nachperiode des Vorganges chemisches Gleichgewicht zwischen dem Ausgangsstoff A und dem instabilen Zwischenstoff Z . Daher ist hier die „chemische Gleichgewichtsbedingung“:

$$k_1 u - k_3 z = 0, \quad (53)$$

nicht aber $dz/dt = 0$ (vgl. § 1) erfüllt, denn u und z in (53) sind variabel. Erst mit dem Ablauf der Reaktion $A \rightleftharpoons Z \rightarrow B$ wird:

$$\frac{dz}{dt} = k_1 u - k_3 z = 0,$$

wo aber nunmehr u und z konstant sind. Es sind die „Gleichgewichtskonzentrationen“, die im gegebenen Fall die Werte $u = 0$ und $z = 0$ haben.

Im allgemeinen Falle (49) besteht ab t_m kein Gleichgewicht, sondern lediglich die „Stationaritätsbedingung“:

$$k_1 u - (k_2 + k_3) z = 0, \quad (54)$$

wo u und z variabel, so daß dz/dt von Null verschieden. Erst mit dem Ablauf des Vorganges sind u , z und dz/dt Null geworden.

Den Unterschied zwischen dem Zustand, der nur stationär ist, und dem, der überdies auch ein chemisches Gleichgewicht ist, werden wir gewahr, wenn wir zu dem System einen Katalysator hinzufügen. Letzterer soll die Konstanten k_1 , k_2 , k_3 zu k_1' , k_2' , k_3' abändern. Weil k_1 und k_3 bzw. k_1' und k_3' inversen Reaktionen angehören, müssen entsprechend:

$$k_1' = \kappa k_1$$

$$k_3' = \kappa k_3$$

diese Konstanten im Proportionalitätsverhältnis stehen, während die dritte Konstante eine beliebige Änderung:

$$k_2' = n k_2$$

erfahren kann.

Ist der Zustand ein chemisches Gleichgewicht, so bleibt er aufrecht, denn:

$$\frac{z'}{u'} = \frac{k_1'}{k_3'} = \frac{\kappa k_1}{\kappa k_3} = \frac{k_1}{k_3} = \frac{z}{u}.$$

Ist er aber nur stationär, so bildet sich unter dem Einfluß des Katalysators ein neuer stationärer Zustand aus, denn:

$$\frac{z'}{u'} = \frac{k_1'}{k_2' + k_3'} = \frac{\kappa k_1}{n k_2 + \kappa k_3} \neq \frac{z}{u}.$$

Nur wenn κ und n sehr verschieden sind, so kann in beiden Fällen eine vollkommene Umstellung erfolgen.

Ist n sehr groß gegenüber κ , so daß $n k_2$ von gleicher Größenordnung wird wie κk_3 , so geht das chemische Gleichgewicht (51) in einen neuen stationären Zustand über.

Ist n sehr klein gegenüber κ , derart, daß $n k_2$ verschwindend klein wird gegenüber κk_3 , so wird aus dem ursprünglich nur stationären Zustand (49) und (50) nunmehr ein chemisches Gleichgewicht.

§ 10. **Der Arrhenius'sche Zwischenstoff.** Schon in § 4 wurde gesagt, daß die Wahrscheinlichkeit, daß zwei Geschwindigkeitskonstanten von ähnlicher Größenordnung sind, im allgemeinen gering ist. So fallen die Konstanten selbst sehr ähnlicher Reaktionen, wie etwa die Konstanten der Hydrolyse ätherartiger Stoffe, nach den bisherigen Messungen aus meinem Institute in den weiten Bereich von 12 Zehnerpotenzen³⁸. Um so mehr werden die Konstanten zweier Reaktionen, die verschieden geartet sind, größenordnungsmäßig verschieden sein.

Aus diesem Grunde wird die allgemeine Gleichung (49) die Annahme, ihre degenerierten Formen (50) und (51)

³⁸ A. Skrabal und J. Sawiuk, Zeitschr. physik. Chem. 122, 357 (1926).

werden die Regel bilden. Wir wollen daher die Reaktionen mit instabilem Zwischenstoff, die zu den stationären Zuständen (50) und (51) führen, näher diskutieren und an Beispielen erörtern.

Wir haben das Stufenschema mit instabilem Z:



Führt die Reaktion zu dem stationären Zustand (51), so herrscht während der ganzen Haupt- und Nebenperiode chemisches Gleichgewicht in bezug auf $A \rightleftharpoons Z$ und geschwindigkeitsbestimmend ist die Reaktion $Z \rightarrow B$, nach welcher der Zwischenstoff Z weiterreagiert. Setzen wir in die Differentialgleichung des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges:

$$\frac{dv}{dt} = k_2 z \quad (56)$$

für z den Gleichgewichtswert:

$$z = \frac{k_1}{k_3} u = Ku, \quad (57)$$

wo K die Gleichgewichtskonstante des „vorgelagerten Gleichgewichtes“ $A \rightleftharpoons Z$, so resultiert:

$$\frac{dv}{dt} = K k_2 u = ku, \quad (58)$$

wo k die Geschwindigkeitskonstante der gemessenen Bruttoreaktion $A \rightarrow B$ ist. Zwischen ihr und den Konstanten des Stufenschemas besteht somit die Beziehung:

$$k = \frac{k_1}{k_3} k_2 = K k_2. \quad (59)$$

Wie ersichtlich, steckt in der gemessenen Geschwindigkeitskonstante k neben einer kinetischen k_2 eine Gleichgewichtskonstante K . Derartige kinetische Größen sowie die zugehörigen Reaktionen können wir „komplexkinetisch“ nennen³⁹.

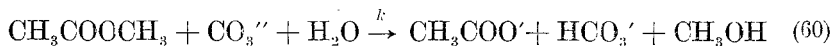
S. Arrhenius⁴⁰ war der erste, der für die Geschwindigkeitskonstanten Beziehungen von der Form (59) ad hoc annahm. Wir wollen daher unseren instabilen Zwischenstoff Z

³⁹ A. Skrabal, Monatsh. f. Ch. 37, 495 (1916).

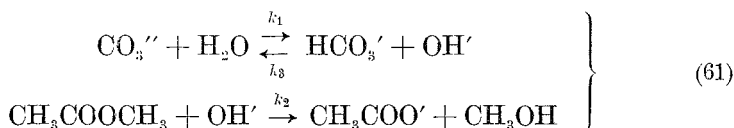
⁴⁰ Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 226 (1889).

als einen Arrhensius'schen Zwischenstoff (Abkürzung *A. Z.*) bezeichnen.

Als Beispiel einer komplexkinetischen Reaktion mit einem *A. Z.* sei die Verseifung eines Esters durch Soda angeführt. Sie verläuft nach der Bruttoreaktion:



Die Reaktionen des Stufenschemas sind:



worin das Hydroxylion die Rolle des instabilen Zwischenstoffes übernimmt.

Für die Geschwindigkeitskonstante k der Bruttoreaktion, die nach dem Zeitgesetze verläuft:

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{COO}']}{dt} = k \frac{[\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} [\text{CH}_3\text{COOCH}_3] \quad (62)$$

gilt die Beziehung (59), wo K die Hydrolysekonstante der Soda bedeutet.

Komplexkinetische Reaktionen sind häufig (aber nicht immer) dadurch gekennzeichnet, daß sie hoher Reaktionsordnung sind, daß in ihrem Zeitgesetze Konzentrationen mit negativen oder gebrochenen Exponenten auftreten, und daß sie eine abnorme Temperaturabhängigkeit zeigen, indem $Q_{10} = k_{t+10} : kt$ sowohl sehr groß (z. B. 45 oder 100) als auch sehr klein (z. B. 0.85) sein kann⁴¹. Alle diese Merkmale sind auf das dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vorgelagerte Gleichgewicht zurückzuführen.

Kennt man den Mechanismus oder das Stufenschema einer komplexkinetischen Reaktion, so kann man nach Gleichung (59) aus der Konstanten k das K ermitteln, wenn k_2 bekannt, und umgekehrt das k_2 bestimmen, wenn K gegeben ist. Man kann also Gleichgewichtskonstante auf kinetischem Wege und umgekehrt aus Gleichgewichten kinetische Größen bestimmen. In gleicher Weise läßt sich aus der Wärmetönung der Reaktion des vorgelagerten Gleichgewichtes und dem Q_{10} von k_2 die Temperaturabhängigkeit Q_{10} der Geschwindigkeitskonstante k ermitteln und umgekehrt.

In die Gruppe der komplexkinetischen Reaktionen gehören alle in einer „Pufferlösung“ verlaufenden säure- oder alkaliempfindlichen Zeitvorgänge. Mit der Aufstellung der Ionentheorie durch S. Arrhenius war die Deutung dieser komplexkinetischen Reaktionen gegeben. Das Wasserstoffion bzw. das Hydroxylion sind die „aktiven Formen“ des Puffergemisches. Das zur Bildung von H' bzw. OH' führende, dauernd eingestellte Gleichgewicht des Puffergemisches ist dem

⁴¹ A. Skrabal, Monatsh. f. Ch. 35, 1157 (1914). Verhandlungen der Ges. deutsch. Naturf. u. Ärzte 85 (Wien 1913), II, 1, Seite 305.

geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge vorgelagert. Temperaturänderung ändert nicht nur die Geschwindigkeitskonstante des letzteren, sondern auch den Gleichgewichtswert von $[H^+]$ und $[OH^-]$. Die Temperaturveränderlichkeit der Konstante k der Bruttoreaktion ist ja nach Gleichung (59) von der Veränderlichkeit von k_2 und K abhängig.

Nicht immer ist die komplexkinetische Natur einer Reaktion so durchsichtig wie in dem eben betrachteten Falle. Bei den zwischen den Oxydationsstufen J' , J_2 , J_3' , JOH und JO_3' des Jods verlaufenden Reaktionen ließ sich aber aus der hohen Reaktionsordnung auf ihre komplexkinetische Natur schließen, und dieser Schluß konnte in der Tat durch Herleitung aller zwischen den angeführten Oxydationsstufen bestehenden Gleichgewichte und der dazugehörigen Wärmetönungen aus rein kinetischen Daten bekräftigt werden⁴².

In Weiterverfolgung der Gedanken, die sich an die in einer gepufferten Lösung verlaufenden säureempfindlichen, durch die Ionentheorie aufgeklärten Reaktionen knüpfen, hat S. Arrhenius⁴³ die Verallgemeinerung gemacht, daß nicht die in der Bruttogleichung vorkommenden, an sich kinetisch stabilen Stoffe, sondern ihre „aktiven Formen“ die eigentlich reagierenden Stoffe sind, und daß sich letztere mit den „inaktiven Formen“ im thermodynamischen Gleichgewichte befinden, welches Gleichgewicht dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vorgelagert ist. So nimmt Arrhenius im Falle der Rohrzuckerinversion an, daß nicht der Rohrzucker (Konzentration M_i selbst, sondern der aktive Rohrzucker (Konzentration M_a) reagiert, welcher sich mit dem inaktiven nach:

$$M_a = K M_i$$

im Gleichgewichte befindet. In dieser Gleichung ist K eine Gleichgewichtskonstante und aus der „Instabilitätsbedingung“ folgt für die beiden Zuckerformen: $M_a \ll M_i$. Führt man den Wert von M_a in die Differentialgleichung des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges ein, so ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante k der Rohrzuckerinversion eine Gleichung der Form (59).

Diese von Arrhenius aufgestellte Hypothese, die auf Analogieschlüssen aufgebaut ist, soll nach Arrhenius eine Erklärung für die starke Temperaturabhängigkeit der Inversionskonstante k ($Q_{10} = 4$) geben. Ob sie speziell für die Zuckerinversion zutreffend ist, ist bisher noch nicht bewiesen. Maßgebend ist der Gedanke, dessen Zulässigkeit und Richtigkeit aus zahlreichen anderen Fällen hervorgeht.

Das Charakteristikum für einen Arrheniuschen Zwischenstoff ist der Umstand, daß er sich mit den Ausgangsstoffen der Bruttoreaktion im chemischen Gleichgewicht befindet.

Im Gegensatz zu den A.Z. wollen wir diejenigen instabilen Zwischenstoffe, die ihrer Konzentration nach von dem Gleichgewichte mit den Ausgangs-

⁴² Siehe A. Skrabal und Mitarbeiter, Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 665 (1911); Monatsh. f. Ch. 36, 137 (1915); 37, 535 (1916).

⁴³ S. Arrhenius, l. c. Seite 233.

stoffen entfernt sind, als van 't Hoff'sche Zwischenstoffe (Abkürzung *H. Z.*) bezeichnen⁴⁴.

Eine Reaktion, die in der Haupt- und Nachperiode zu dem stationären Zustand (50) führt, verläuft über einen *H. Z.*

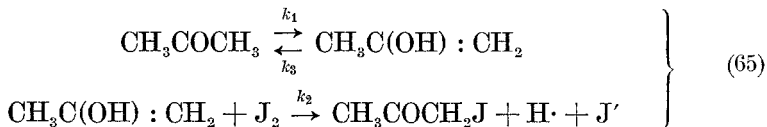
Als Beispiel einer solchen Reaktion sei die Einwirkung von Jod auf Aceton in saurer Lösung angeführt. Sie wird nach den Messungen von H. M. Dawson und Mitarbeitern⁴⁵ durch Wasserstoffion katalysiert, verläuft nach der Bruttogleichung:



und gehorcht dem Zeitgesetze:

$$\frac{d[\text{J}']}{dt} = k[\text{H}\cdot][\text{CH}_3\text{COCH}_3] \quad (64)$$

Gedeutet wird dieses Zeitgesetz durch die Annahme des Stufenschemas:



wo die Enolform die Rolle des instabilen Zwischenstoffes übernimmt, und durch die weitere Annahme, daß die durch *H*' beschleunigte Bildung des Zwischenstoffes:

$$\frac{d[\text{J}']}{dt} = k_1[\text{H}\cdot][\text{CH}_3\text{COCH}_3] \quad (66)$$

geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Gegenüberstellung von (64) und (66) ergibt:

$$k = k_1 \quad (67)$$

konform mit unserer Gleichung (47), wenn wir $k_3 \ll k_2$ setzen.

Gegenüber der Bildung des Zwischenstoffes verläuft dessen Weiterreaktion rasch. Die Bildung des Zwischenstoffes gibt das Tempo des Gesamtvorganges an, daher erscheint das Jod nicht im Zeitgesetze (64) der Bruttoreaktion. Das Jod wirkt lediglich als „chemischer Depolarisator“ oder als „Abfangmittel“ für den Zwischenstoff „Enol“. Seine Gegenwart und rasche Reaktion mit dem Enol bedingt, daß es zur Einstellung des Gleichgewichtes $A \rightleftharpoons Z$, bzw. Keton \rightleftharpoons Enol nicht kommen kann.

⁴⁴ Aus den Darlegungen von J. A. Christiansen in Zeitschr. physik. Chem. 103, 91 (1923), geht hervor, daß dieser Autor die beiden möglichen instabilen Zwischenstoffe, die wir hier mit *A. Z.* und *H. Z.* bezeichnet haben, nicht auseinanderhält.

⁴⁵ Journ. Chem. Soc. 95 (1909), 1860 und folgende Arbeiten.

Unsere Reaktion (63) führt in der Haupt- und Nachperiode zu dem stationären Zustande (50):

$$\frac{z}{u} = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{:CH}_2]}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]} = \frac{k_1}{k_3} = L \quad (68)$$

welcher besagt, daß sich die laufenden Konzentrationen von Enol und Keton so verhalten wie die Geschwindigkeitskonstanten der Enolbildung und der Enolfortführung.

Die Messung der Bruttoreaktion an der Hand der laufenden Konzentrationen ihrer Reaktanten liefert uns nur die Konstante $k_1 = k$. Würden wir die Analysenmethode in der Weise vervollkommen, daß wir auch die laufende Menge des Enols messen, so würden wir aus z , u und k_1 nach (68) die Konstante k_2 der raschen Reaktion ermitteln können. Dagegen erlaubt es uns die kinetische Messung der Reaktion (63) nicht, die Konstante k_3 zu bestimmen. Die Ermittlung von k_3 müßte gesondert aus anderen Zeitversuchen erfolgen. Letztere Aufgabe ist im Vergleich zur Messung von k_2 nicht schwer, denn k_3 muß nach (68) und (49) gegenüber k_2 klein sein. Aus dem bekannten Gleichgewichte Enol: Keton folgt ferner die Reihenfolge der Konstanten:

$$k_2 \gg k_3 \gg k_1.$$

Die Gleichung (68) ist von der Form eines chemischen Gleichgewichtes, ist aber kein solches, denn k_1 und k_2 sind die Konstanten zweier Reaktionen, die nicht invers sind, und z und u sind keine Gleichgewichtskonzentrationen, sondern die Konzentrationen der Stationaritätsbeziehung:

$$k_1 u - k_2 z = 0.$$

die aus der allgemeinen Gleichung (54) für $k_2 \gg k_3$ hervorgeht.

Aus $k_2 \gg k_3$ folgt ferner, daß im stationären Zustande (68) neben dem Keton weniger Enol vorhanden ist als im Tautomeriegleichgewichte. Das muß so sein, denn es läßt sich allgemein zeigen, daß ceteris paribus die *H. Z.* instabiler sind als die *A. Z.*, daß daher das Verhältnis $z : u$ im stationären Zustande kleiner ist als im Gleichgewichte $A \rightleftharpoons Z$.

Zu diesem Zwecke denken wir uns an das eingestellte Gleichgewicht $A \rightleftharpoons Z$ eine Reaktion $Z \xrightarrow{k_2} B$ angeschlossen, die derart langsam ist, daß sie das Gleichgewicht nicht stört. Der Zwischenstoff Z ist dann ein *A. Z.*, und es besteht die Beziehung:

$$\frac{z_a}{u} = \frac{k_1}{k_3}.$$

In dem Maße, als k_2 größer, die Reaktion $Z \rightarrow B$ rascher gewählt wird, geht diese Beziehung in (46), und wenn $k_2 \gg k_3$

geworden ist, in die Beziehung

$$\frac{z_h}{u} = \frac{k_1}{k_2}$$

über, wo nunmehr der Zwischenstoff ein *H. Z.* ist. Durch Division der beiden Gleichungen folgt:

$$\frac{z_a}{z_h} = \frac{k_2}{k_3}$$

oder — weil $k_2 \gg k_3$ — : $z_a \gg z_h$ und in Worten: Der van't Hoffsche Zwischenstoff ist instabiler als der Arrheniussche.

Wie die Reaktionen, die über einen *A. Z.* verlaufen, äußere Merkmale haben, so haben auch die über einen *H. Z.* verlaufenden Vorgänge ihre Kennzeichen. Sie sind die entgegengesetzten. Die über einen *H. Z.* führenden Reaktionen haben in der Regel (aber nicht notwendig) einen normalen, mittleren Temperaturquotienten Q_{10} und sind von niedriger Reaktionsordnung.

So könnten wir aus der Form der Bruttogleichung (63) erwarten, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktion der Konzentration von J_2 proportional wäre. In der Tat aber ist die Reaktion in bezug auf $[J_2]$ nach (64) nullter Ordnung. Die über einen *H. Z.* verlaufenden Reaktionen sind also häufig niedriger Ordnung, als auf Grund der Bruttogleichung zu erwarten wäre.

Auf ein wesentliches Charakteristikum des van't Hoffschen Zwischenstoffes werden wir stoßen, wenn wir im folgenden die Reversibilität der Reaktion $Z \rightarrow B$ ins Auge fassen.

§ 11. Der Zerfall des Zwischenstoffes ist reversibel. Durch Nullsetzung von k_3 in (10) erhalten wir das Reaktionsschema:



Diese Reaktion führt zum vollständigen Verbrauch des Stoffes A und zur Einstellung des Gleichgewichtes $Z \rightleftharpoons B$. Nach Ablauf der Reaktion haben wir $u_\infty = 0$ und $k_2 z_\infty = k_4 v_\infty$ oder:

$$\frac{z_\infty}{v_\infty} = \frac{k_4}{k_2} = \Delta_4. \quad (70)$$

Die Funktionen (14) sind von der Form:

$$\left. \begin{aligned} u &= e^{-\Delta_1 t} \\ v &= \frac{1}{1 + \Delta_4} + \frac{\Delta_4}{(1 + \Delta_4)[1 - (\Delta_1 - \Delta_4)]} e^{-(1 + \Delta_4)t} - \frac{1}{1 - (\Delta_1 - \Delta_4)} e^{-\Delta_1 t} \\ z &= \frac{\Delta_4}{1 + \Delta_4} - \frac{\Delta_4}{(1 + \Delta_4)[1 - (\Delta_1 - \Delta_4)]} e^{-(1 + \Delta_4)t} + \frac{\Delta_1 - \Delta_4}{1 - (\Delta_1 - \Delta_4)} e^{-\Delta_1 t} \\ z_{nt} &= \frac{\Delta_4 + (\Delta_1 - \Delta_4) \frac{1 + \Delta_4}{1 - (\Delta_1 - \Delta_4)}}{1 + \Delta_4} \\ t_m &= \frac{1}{1 - (\Delta_1 - \Delta_4)} \ln \frac{1}{\Delta_1 - \Delta_4} \end{aligned} \right\} (71)$$

Das Maximum von z ist nur dann realisiert, wenn $\Delta_1 > \Delta_4$. Für $\Delta_1 = \Delta_4$ ist $z_m = z_\infty = \Delta_4 : (1 + \Delta_4)$. Für $\Delta_1 < \Delta_4$ steigt z stetig von 0 bis z_∞ .

Für $\Delta_1 - \Delta_4 = 1$ oder $\Delta_4 = \Delta_1 - 1$ nehmen die Gleichungen (71) die Form an:

$$\left. \begin{aligned} u &= e^{-\Delta_1 t} \\ v &= \frac{1}{\Delta_1} - \left(\frac{1}{\Delta_1} + t \right) e^{-\Delta_1 t} \\ z &= \left(1 - \frac{1}{\Delta_1} \right) - \left(1 - \frac{1}{\Delta_1} - t \right) e^{-\Delta_1 t} \\ z_m &= \frac{\Delta_1 - 1 + e^{-\Delta_1}}{\Delta_1} \\ t_m &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (72)$$

Für $\Delta_1 = 1$ oder $\Delta_4 = 0$ gehen diese Gleichungen (72) in die Gleichungen (19) über.

Die Tabelle 11 enthält die Werte von z_m für verschiedene Werte von $\Delta_1 \geq \Delta_4$.

Tabelle 11.

$\Delta_1 \setminus \Delta_4$	0	0.1	0.5	1	2	10	∞
0	0						
0.1	0.077	0.091					
0.5	0.250	0.268	0.333				
1	0.368	0.376	0.417	0.500			
2	0.500	0.506	0.531	0.568	0.667		
10	0.774	0.775	0.781	0.789	0.803	0.909	
∞	1	1	1	1	1	1	

Die Instabilitätsbedingung für Z ist:

$$\Delta_1 \ll 1 \qquad \Delta_4 \ll 1 \qquad (73)$$

Unter diesen Bedingungen nehmen die Gleichungen (71) die Form an:

$$\left. \begin{aligned} u &= e^{-\Delta_1 t} \\ v &= 1 + \Delta_1 e^{-t} - e^{-\Delta_1 t} \doteq 1 - e^{-\Delta_1 t} \\ z &= \Delta_1 (e^{-\Delta_1 t} - e^{-t}) + \Delta_4 (1 - e^{-\Delta_1 t}) \\ &\doteq \Delta_4 + (\Delta_1 - \Delta_4) e^{-\Delta_1 t} \\ z_m &= \Delta_1 \\ t_m &= \ln \frac{1}{\Delta_1 - \Delta_4} \end{aligned} \right\} \quad (74)$$

Diese Gleichungen gelten für die Haupt- und Nachperiode der Reaktion. In diesen Perioden verhält sich also unsere Reaktion $A \rightarrow Z \rightleftharpoons B$ mit instabilem Z genau so wie die direkte Reaktion $A \rightarrow B$, wobei zwischen der Konstanten

k der letzteren und den Konstanten des Stufenschemas die Relation besteht:

$$k = \Delta_1 k_2 = k_1. \quad (75)$$

In der Vorperiode ist in der ersten Gleichung für z nach (74) das zweite Glied klein gegenüber dem ersten und $e^{-\Delta_1 t} = 1$, so daß man erhält:

$$z = \Delta_1 (1 - e^{-t}). \quad (76)$$

Um die Werte von v für die Vorperiode zu erhalten, setzen wir, auf die Simultanreaktionen zurückgreifend, an:

$$\frac{dv}{dt} = k_2 z - k_4 v = z - \Delta_4 v$$

oder integriert:

$$v = e^{-\Delta_4 t} \left[\int e^{\Delta_4 t} z dt + J \right].$$

Führen wir für z den Wert (76) ein, so erhalten wir unter Eliminierung der Integrationskonstante J ($v = 0$ für $t = 0$):

$$v = \frac{\Delta_1}{\Delta_4(1 - \Delta_4)} \left[(1 - e^{-\Delta_4 t}) - \Delta_4 (1 - e^{-t}) \right].$$

Die Gleichung genügt, im Gegensatz zu v nach (74), der Bedingung $v = 0$ für $t = 0$. Durch Reihenentwicklung folgt:

$$v = \Delta_1 \left[\frac{t^2}{2!} - \frac{1 - \Delta_4^2}{1 - \Delta_4} \frac{t^3}{3!} + \frac{1 - \Delta_4^3}{1 - \Delta_4} \frac{t^4}{4!} - \dots \right]$$

oder, wenn wir Δ_4 und seine Potenzen gegenüber 1 vernachlässigen:

$$v = \Delta_1 \left(\frac{t^2}{2} - \frac{t^3}{6} + \frac{t^4}{24} - \dots \right), \quad (77)$$

übereinstimmend mit Gleichung (24). In der Vorperiode gelten also bei instabilem Z für die Reaktionen $A \rightarrow Z \rightarrow B$ und $A \rightarrow Z \rightleftharpoons B$ dieselben Gleichungen. Das ist verständlich, denn die Rückläufigkeit der Reaktion $Z \rightleftharpoons B$ macht sich bei den kleinen Werten von v in der Vorperiode noch nicht geltend. Die Variablen v und z sind daher in der Vorperiode von k_4 , bzw. Δ_4 unabhängig.

Der Reaktionsverlauf wurde für folgende Werte von Δ_1 und Δ_4 ausgerechnet:

a)	$\Delta_1 = 10^{-4}$	$\Delta_4 = 10^{-3}$	
b)	$\Delta_1 = 10^{-4}$	$\Delta_4 = 10^{-4}$	
c)	$\Delta_1 = 10^{-4}$	$\Delta_4 = 10^{-5}$	$t_m = 9 \cdot 317$

Weil Δ_1 in den gewählten Zahlenbeispielen denselben Wert hat, ist für alle drei Fälle die Vorperiode dieselbe. Sie ist in Tabelle 12 wiedergegeben.

Die Haupt- und Nachperiode für a, b, c ist in Tabelle 13 ausgerechnet. Die Gleichgewichtswerte ($t = \infty$) sind $v_\infty = 1$ und $z_\infty = \Delta_4$.

Tabelle 12.

t	0	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
u	1	1	1	1	1	1
v	0	$0.5 \cdot 10^{-12}$	$0.5 \cdot 10^{-10}$	$0.5 \cdot 10^{-8}$	$0.484 \cdot 10^{-6}$	$0.368 \cdot 10^{-4}$
$10^4 z$	0	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	0.095	0.632

Tabelle 13.

t	10	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	∞
u	0.999	0.990	0.905	0.368	$4.54 \cdot 10^{-5}$	$3.72 \cdot 10^{-44}$	0
v	0.001	0.010	0.095	0.632	1	1	1
a) $10^4 z$	1.009	1.090	1.855	6.688	9.999	10	10
b) $10^4 z$	1	1	1	1	1	1	1
c) $10^4 z$	1.000	0.991	0.915	0.431	0.1	0.1	0.1

Im Zahlenbeispiele c ($\Delta_1 > \Delta_4$) geht z durch ein Maximum. Das z_m wird in der Vorperiode erreicht. Es rückt um so weiter in die Vorperiode, je kleiner das Δ_1 gegenüber 1 und je kleiner das Δ_4 gegenüber Δ_1 .

Im Zahlenbeispiele a ($\Delta_1 < \Delta_4$) geht der Zwischenstoff durch kein Maximum. Die Konzentration z steigt im Verlaufe der ganzen Reaktion.

Im Zahlenbeispiele b ($\Delta_1 = \Delta_4$) ist das z während der Vorperiode ansteigend, in der Hauptperiode und Nachperiode ist es praktisch konstant, u. zw. $z = z_\infty = \Delta_4$.

In dem singulären Falle $\Delta_1 = \Delta_4$, und nur in diesem, ist während der Hauptperiode und Nachperiode $z = \text{konstant}$ und daher $dz/dt = 0$. In diesem singulären Falle ist also die Gleichung (1) richtig.

Es liegt das daran, daß für die Haupt- und Nachperiode nach (74) für $\Delta_1 = \Delta_4$ $z = \Delta_4 = \Delta_1 = \text{konstant}$ wird.

Das geht auch aus der Differentialgleichung hervor. Sie lautet:

$$\frac{dz}{dt} = k_1 u + k_4 v - k_2 z = \Delta_1 u + \Delta_4 v - z$$

oder für $\Delta_4 = \Delta_1$:

$$\frac{dz}{dt} = \Delta_1 (u + v) - z.$$

Für ein instabiles Z ist aber $u + v = 1$, daher ergibt die Integration:

$$z = \Delta_1 (1 - e^{-t})$$

oder — weil in der Haupt- und Nachperiode $e^{-t} \ll 1$ —:

$$z = \Delta_1 = \Delta_2 = \text{konst.}$$

In diesem singulären, also äußerst unwahrscheinlichen Falle ist die Gleichung (1) erfüllt. Nach dem, was über die Geschwindigkeitskonstanten wiederholt gesagt worden ist, sind sogar die Fälle a und c unwahrscheinlich. Am wahrscheinlichsten ist eine, auch größenordnungsmäßig starke Verschiedenheit von Δ_1 und Δ_2 . Wir haben dann zwei, die Regel bildende Grenzfälle zu unterscheiden.

Der eine Fall ist $\Delta_1 \gg \Delta_2$. Die Gleichungen für u und v bleiben bestehen. Auch die Gleichung für z in der Vorperiode ist dieselbe. Die Gleichung für z in der Haupt- und Nachperiode hingegen degeneriert zu:

$$z = \Delta_1 + \Delta_2 e^{-\Delta_2 t} = \Delta_1 + \Delta_2 u. \quad (78)$$

Als Zahlenbeispiel wählen wir $\Delta_1 = 10^{-4}$ und $\Delta_2 = 10^{-8}$. Wir haben dann das Maximum des Zwischenstoffes $z_m = 10^{-4}$, das zur Zeit $t_m = 9.212$, u. zw. in der Vorperiode, erreicht wird. Die Vorperiode ist dieselbe wie in Tabelle 12. Die Haupt- und Nachperiode ist in Tabelle 14 wiedergegeben.

Tabelle 14.

t	10	10^2	10^3	10^4	$5 \cdot 10^4$	10^5	10^6	∞
u	0.990	0.990	0.905	0.368	0.0067	$4.54 \cdot 10^{-5}$	$3.72 \cdot 10^{-4}$	0
v	0.001	0.010	0.095	0.632	0.9933	1	1	1
$10^4 z$	0.999	0.990	0.905	0.368	0.0068	$1.45 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	10^{-4}

Nachdem das z in der Vorperiode sein Maximum erreicht, fällt es stetig in der Hauptperiode. In der Nachperiode erreicht es alsbald seinen Grenzwert $z_\infty = \Delta_1 = 10^{-8}$.

Ferner ist zu ersehen, daß in der Hauptperiode das Verhältnis $z : u$ stationär ist. Das muß so sein, denn hier degeneriert die Gleichung (78) zu $z = \Delta_1 u$ oder.

$$\frac{z}{u} = \Delta_1 = \frac{k_1}{k_2} = \text{konst.} \quad (88)$$

Das entspricht dem stationären Zustand des „laufenden Gleichgewichtes“, denn k_1 und k_2 gehören keinen inversen Reaktionen an. Die Gleichung (88) ist analog der Gleichung (32) des laufenden Gleichgewichtes für $A \rightarrow Z \rightarrow B$ mit instabilem Z. Während aber der letztere stationäre Zustand bis $t = \infty$ erhalten bleibt, geht er in unserem Falle in der Nachperiode verloren. In der Nachperiode degeneriert die Gleichung (78) alsbald zu:

$$z = \Delta_1 = z_\infty = \text{konst.}, \quad (89)$$

während u fortlaufend fällt. Wenn die Beziehung (89) erreicht ist, haben wir das „chemische Gleichgewicht“

$$\frac{z}{v} = \frac{z_\infty}{v_\infty} = \Delta_4 = \frac{k_4}{k_2}, \tag{99}$$

dem alle unsere Reaktionen $A \longrightarrow Z \rightleftharpoons B$ zustreben.

Für $\Delta_1 \gg \Delta_4$ haben wir also einen stationären Zustand $z : u = \text{konst.}$, der mit der Zeit in das chemische Gleichgewicht $z : v = \text{konst.}$ übergeht.

Der zweite Grenzfall ist $\Delta_1 \ll \Delta_4$. Die Gleichungen für u und v und für z in der Vorperiode bleiben aufrecht. Die Gleichung für z in der Haupt- und Nachperiode degeneriert zu:

$$z = \Delta_4 (1 - e^{-\Delta_4 t}). \tag{100}$$

Da für die Haupt- und Nachperiode die Gleichung für v lautet:

$$v = 1 - e^{-\Delta_4 t},$$

so haben wir hier bereits ab Hauptperiode chemisches Gleichgewicht $Z \rightleftharpoons B$:

$$\frac{z}{v} = \frac{z_\infty}{v_\infty} = \Delta_4 = \frac{k_4}{k_2}. \tag{101}$$

In der Tabelle 15 ist der Reaktionsverlauf für $\Delta_1 = 10^{-8}$ und $\Delta_4 = 10^{-4}$ ausgerechnet.

Wegen des kleinen Wertes von Δ_1 beginnt die Hauptperiode unserer Reaktion erst bei $t = 10^5$. Bei derartigen Werten von t ist unsere Reihe (77) nicht mehr konvergent. Wir können daher nur den Anfang der Vorperiode berechnen. Eine andere auftauchende Frage ist die, ob auch bei $\Delta_1 \ll \Delta_4$ der Reaktionsverlauf in der Vorperiode von Δ_4 unabhängig ist. Zu ihrer Beantwortung entwickeln wir die strengen Gleichungen für v und z nach (71) in eine Reihe und erhalten:

$$v = \frac{\Delta_1}{(1 + \Delta_4 - \Delta_1)} \left\{ [(1 + \Delta_4) - \Delta_1] \frac{t^2}{2!} - [(1 + \Delta_4)^2 - \Delta_1^2] \frac{t^3}{3!} + \right. \\ \left. + [(1 + \Delta_4)^3 - \Delta_1^3] \frac{t^4}{4!} - \dots \dots \dots \right\}$$

beziehungsweise:

$$z = \frac{\Delta_1}{1 + \Delta_4 - \Delta_1} \left\{ [1 + \Delta_4 - \Delta_1] t - [(1 + \Delta_4) + \Delta_1 (\Delta_4 - \Delta_1)] \frac{t^2}{2!} + [(1 + \Delta_4)^2 + \Delta_1^2 (\Delta_4 - \Delta_1)] \frac{t^3}{3!} - [(1 + \Delta_4)^3 + \Delta_1^3 (\Delta_4 - \Delta_1)] \frac{t^4}{4!} + \dots \dots \dots \right\},$$

welche Reihen für Werte von Δ_4 und Δ_1 , die gegenüber 1 klein sind, in die Reihe (77), bzw. in die aus (76) entwickelte Reihe übergehen.

Tabelle 15.

t	0	10^{-2}	10^{-1}	1	10^5
u	1	1	1	1	0.999
v	0	$0.50 \cdot 10^{-12}$	$0.48 \cdot 10^{-10}$	$0.366 \cdot 10^{-8}$	0.001
$10^4 z$	0	$0.995 \cdot 10^{-6}$	$0.95 \cdot 10^{-5}$	$0.632 \cdot 10^{-4}$	0.001
$10^4 z : v$	∞	$2.00 \cdot 10^6$	$1.99 \cdot 10^5$	$1.73 \cdot 10^4$	1
t	10^6	10^7	10^8	10^9	10^{10}	∞
u	0.990	0.905	0.368	$4.54 \cdot 10^{-5}$	$3.72 \cdot 10^{-44}$	0
v	0.010	0.095	0.632	1	1	1
$10^4 z$	0.010	0.095	0.632	1	1	1
$10^4 z : v$	1	1	1	1	1	1

§ 12. **Der van 't Hoff'sche Zwischenstoff.** Nachdem wir im vorhergehenden die Reversibilität der zweiten Stufenreaktion $Z \rightleftharpoons B$ ins Auge gefaßt haben, können wir den Begriff des *H. Z.* kinetisch ebenso genau definieren, wie in § 10 den Begriff des Arrhenius'schen Zwischenstoffes. Das Modell einer Reaktion mit einem *H. Z.* ist in Tabelle 15 vorgelegen. Wir wollen daher als einen van't Hoff'schen Zwischenstoff im engeren Sinne einen solchen instabilen Zwischenstoff bezeichnen, welcher während der Haupt- und Nachperiode der Reaktion mit dem Reaktionsprodukte im chemischen Gleichgewichte ist⁴⁶.

Bei einem solchen Zwischenstoff ist die Bildungsgeschwindigkeit $A \rightarrow Z$ zeitbestimmend für den Gesamtvorgang, die Weiterreaktion von Z erfolgt praktisch momentan. Ist k_1 die Konstante der Bildungsgeschwindigkeit des *H. Z.* und k die der Bruttoreaktion, so ist nach Gleichung (21), (38), (67) und (75) $k = k_1$ und:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{dz}{dt} = k_1 u = k u. \quad (102)$$

Für einen *A. Z.* hingegen ist $k = k_1 k_2 : k_3$ und

$$\frac{dv}{dt} = k_2 z = k_2 \frac{k_1}{k_3} u = k u. \quad (103)$$

Bei Reaktionen hoher Molekelzahl wird die Bildungsreaktion des Zwischenstoffes in der Regel geringerer Ordnung sein, und wenn diese Zwischenstoffbildungsreaktion entsprechend (102) zeitbestimmend ist, so wird ihre niedere Ordnung auch die Ordnung der Bruttoreaktion sein.

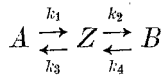
J. H. van't Hoff⁴⁷ war der erste, der aus der häufigen Erscheinung, daß die kinetische Messung einer Reaktion zu einem

⁴⁶ Seit etwa 20 Jahren unterscheidet ich zwischen den beiden Arten von instabilen Zwischenstoffen. Nachdem diese nunmehr kinetisch genau gekennzeichnet sind, erscheint mir der Zeitpunkt gekommen, sie auch durch besondere Namen zu kennzeichnen.

⁴⁷ Vgl. z. B. J. H. van't-Hoff und E. Cohen, *Chemische Dynamik* (Amsterdam und Leipzig 1896), Seite 104.

Zeitgesetz niederer Ordnung führt, als auf Grund des Bruttovorganges zu erwarten wäre, auf den primären Verlauf eines einfachen, zeitbestimmenden, zu einem instabilen Zwischenstoff führenden Vorganges schloß. Ihm zu Ehren soll dieser Zwischenstoff als ein van't Hoff'scher Zwischenstoff bezeichnet werden.

An der Hand des vollkommenen Reaktionsschemas (10):



wollen wir dartun, daß die Zwischenstoffe *A. Z.* und *H. Z.* und die Reaktionen, die über diese Zwischenstoffe verlaufen, entgegengesetzt geartet sind. Die beiden Zwischenstoffe stellen Grenzfälle vor, d. h. der instabile Zwischenstoff allgemeinen Charakters wird zwischen dem *A. Z.* und *H. Z.* gelegen sein, bei der wiederholt hervorgehobenen größenordnungsmäßigen Verschiedenheit der Geschwindigkeitskonstanten werden aber die Grenzfälle die Regel bilden. Aus dem gleichen Grunde nehmen wir die Konstanten k_1, k_2, k_3, k_4 größenordnungsmäßig derart verschieden an, daß die Reaktion $A \rightarrow B$ weitgehend irreversibel ist, daß sich also nach § 4 ihre Reversibilität erst in der Nachperiode geltend macht.

Die Artung der beiden Zwischenstoffe und der über diese Zwischenstoffe verlaufenden Reaktionen $A \rightarrow B$ geht aus nachstehender Zusammenstellung hervor.

Der Zwischenstoff ist ein	<i>A. Z.</i>	<i>H. Z.</i>
Während des Verlaufes ⁴⁸ der Reaktion $A \rightarrow B$		
herrscht Gleichgewicht in bezug auf . .	$A \rightleftharpoons Z$	$Z \rightleftharpoons B$
Geschwindigkeitsbestimmend ist	$Z \rightarrow B$	$A \rightarrow Z$
Während des Verlaufes $A \rightarrow B$ ⁴⁸ nimmt <i>z</i> . .	stetig ab	stetig zu

Der instabile Zwischenstoff <i>Z</i> besitzt das mögliche Maximum an	Stabilität	Instabilität
Die Bruttoreaktion und ihre Konstante <i>k</i> sind:	komplexe kinetisch	reinkinetisch
Die Ordnung der Reaktion ist häufig	hoch	niedrig
Das Q_{10} ist in der Regel	anormal	normal

Ein Wort ist über den verschiedenen Grad der Instabilität der beiden Zwischenstoffarten zu sagen. Nach der eingangs gegebenen Definition ist ein Zwischenstoff um so instabiler, je kleiner seine laufende Konzentration ist. Für letztere gilt, je nachdem ob der Zwischenstoff ein *A. Z.* oder *H. Z.* ist, eine der Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{z_a}{u} &= \frac{k_1}{k_3} \\ \frac{z_h}{v} &= \frac{k_4}{k_2} \end{aligned} \right\} (104)$$

⁴⁸ Hier ist der Verlauf der Reaktion ab Hauptperiode gemeint, weil erst von da ab die Gleichgewichte $A \rightleftharpoons Z$ bzw. $Z \rightleftharpoons B$ eingestellt sind.

Bei weitgehendem Ablauf der Reaktion 10 besteht die Relation:

$$\frac{v_{\infty}}{u_{\infty}} = \frac{k_1 k_2}{k_3 k_4} \gg 1, \quad (105)$$

denn je vollständiger der Ablauf, um so größer wird v_{∞} gegenüber u_{∞} sein.

Aus (104) und (105) folgt die Relation:

$$\frac{z_a}{z_h} = \frac{k_1 k_2}{k_3 k_4} \frac{\bar{u}}{v} \gg 1. \quad (106)$$

Das obere Zeichen gilt ab Hauptperiode im allgemeinen, das untere erst mit dem erreichten Gleichgewichte ($u = u_{\infty}$, $v = v_{\infty}$). Zwischen den laufenden Konzentrationen der beiden Zwischenstoffarten gilt also die Ungleichung:

$$z_a \gg z_h \quad (107)$$

oder in Worten: Ein *H. Z.* ist instabiler als ein *A. Z.*, die laufende Konzentration des ersteren ist kleiner als die des letzteren. In § 10 wurde dies bereits an einem Spezialfalle dargestellt.

Die große Instabilität des van 't Hoff'schen Zwischenstoffes ist die Ursache, daß die Reaktionen nicht direkt, sondern über einen *H. Z.* verlaufen. Die rasche „Abfangreaktion“ $Z_h \rightarrow B$ bedingt, daß die Reaktion $A \rightarrow Z_h \rightarrow B$ der direkten Reaktion $A \rightarrow B$ vorseilt, daß der Umsatz nach letzterer gegenüber dem Umsatz nach der indirekten Reaktion verschwindend klein ist.

Auf diesen Sachverhalt habe ich vor mehr als 20 Jahren hingewiesen⁴⁹. Der instabile Zwischenstoff, den wir hier als einen *H. Z.* bezeichnen, deckt sich im wesentlichen mit dem „kritischen Zustand“ (état critique) von R. Marcelin⁵⁰ und dem instabilen „kritischen Komplex“ von J. N. Brønsted⁵¹. Wie letzterer Komplex, so ist auch unser *H. Z.* von „maximaler Instabilität“. Den instabilen Zwischenstoff, den wir als *A. Z.* bezeichnen, nennt Brønsted einen „intermediären stabilen Komplex“.

Es ist bemerkenswert, daß die einzelnen Forscher, die, von sehr verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend, sich mit den Problemen der chemischen Kinetik befaßt haben, zu dem nämlichen Ergebnis gelangen: Zur Notwendigkeit der Annahme zweier entgegengesetzt gearteter instabiler Zwischenstoffe.

⁴⁹ Vgl. A. Skrabal, Zeitschr. anorg. Chem. 42 (1904), 60 und Zeitschr. für Elektrochem. 11 (1905), 653. Die erstgenannte Arbeit wurde auf Wunsch der Redaktion gekürzt, wobei sie an Klarheit gelitten hat.

⁵⁰ Ann. de physique [9], [3] (1915), 120. Siehe auch A. Berthoud, Journ. de Chim. Phys. 9 (1911), 352; 10 (1912), 573.

⁵¹ Zeitschr. physik. Chem. 102 (1922), 169; 115 (1925), 337. Siehe auch J. N. Brønsted, Om Syre-og Basekatalyse, Kopenhagen, 1926.

Sehr häufig ist das Ergebnis der kinetischen Messung mit der Annahme des einen oder des anderen instabilen Zwischenstoffes verträglich. Das Meßergebnis ist dann mehrdeutig. Auf diese Mehrdeutigkeit haben nachdrücklich H. Goldschmidt⁵² und namentlich R. Wegscheider⁵³ wiederholt aufmerksam gemacht.

§ 13. **Bildung und Zerfall des Zwischenstoffes sind reversibel.** Wir haben noch den allgemeinen Fall des Schemas (10) zu behandeln. Er liefert uns keine wesentlich neuen Ergebnisse. Die Reaktion $A \rightleftharpoons Z \rightleftharpoons B$ führt zur Einstellung der drei Gleichgewichte $A \rightleftharpoons Z$, $Z \rightleftharpoons B$ und $A \rightleftharpoons B$, von welchen jedoch nur zwei unabhängig sind.

Die den Funktionen (14) entsprechenden Gleichungen lauten:

$$\left. \begin{aligned}
 R &= \sqrt{(1 + \Delta_1 + \Delta_3 + \Delta_4)^2 - 4(\Delta_1 + \Delta_1 \Delta_4 + \Delta_3 \Delta_4)} \\
 R_1 &= \frac{1}{2} (1 + \Delta_1 + \Delta_3 + \Delta_4) + \frac{1}{2} R \\
 R_2 &= \frac{1}{2} (1 + \Delta_1 + \Delta_3 + \Delta_4) - \frac{1}{2} R \\
 x_\infty &= \frac{\Delta_1 (1 + \Delta_4)}{(\Delta_1 + \Delta_3)(1 + \Delta_4) - \Delta_3} = \xi \\
 y_\infty &= \frac{\Delta_1}{(\Delta_1 + \Delta_3)(1 + \Delta_4) - \Delta_3} = \zeta \\
 u &= (1 - \xi) - \frac{1}{R} [\xi - \zeta (1 + \Delta_4 - R_2)] (1 + \Delta_4 - R_1) e^{-R_1 t} + \\
 &\quad + \frac{1}{R} [\xi - \zeta (1 + \Delta_4 - R_1)] (1 + \Delta_4 - R_2) e^{-R_2 t} \\
 v &= \zeta + \frac{1}{R} [\xi - \zeta (1 + \Delta_4 - R_2)] e^{-R_1 t} - \frac{1}{R} [\xi - \zeta (1 + \Delta_4 - \\
 &\quad - R_1)] e^{-R_2 t} \\
 z &= (\xi - \zeta) - \frac{1}{R} [\xi - \zeta (1 + \Delta_4 - R_2)] (R_1 - \Delta_4) e^{-R_1 t} + \\
 &\quad + \frac{1}{R} [\xi - \zeta (1 + \Delta_4 - R_1)] (R_2 - \Delta_4) e^{-R_2 t}
 \end{aligned} \right\} \quad (108)$$

Für das Maximum der Zwischenstoffkonzentration gilt:

$$\left. \begin{aligned}
 S &= \frac{R_1 - \Delta_1}{R_2 - \Delta_4} \\
 z_m &= (\xi - \zeta) - \frac{1}{R} [\xi - \zeta (1 + \Delta_4 - R_2)] (R_1 - \Delta_4) S^{-\frac{R_1}{R}} + \\
 &\quad + \frac{1}{R} [\xi - \zeta (1 + \Delta_4 - R_1)] (R_2 - \Delta_4) S^{-\frac{R_2}{R}} \\
 t_m &= \frac{1}{R} \ln S.
 \end{aligned} \right\} \quad (109)$$

Wenn z durch ein Maximum gehen soll, muß S positiv sein. Da R_1 immer größer als Δ_1 ist, so ist S positiv, wenn $R_2 > \Delta_4$.

Wenn $R_2 = \Delta_4$, so folgt aus (108) $\Delta_4 = \Delta_1$ und:

⁵² Zeitschr. Elektrochem. 11 (1905), 5; 14 (1908), 533.

⁵³ Zeitschr. physik. Chem. 36 (1901), 543; Zeitschr. Elektrochem. 14 (1903), 133.

$$\left. \begin{aligned} R &= 1 + \Delta_3 \\ R_1 &= 1 + \Delta_1 + \Delta_3 \\ R_2 &= \Delta_1 \end{aligned} \right\} \quad (110)$$

In dem singulären Falle $\Delta_4 = \Delta_1$ lauten daher die Gleichungen für die laufenden Konzentrationen:

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{\Delta_3}{1 + \Delta_1 + \Delta_3} + \frac{\Delta_1 \Delta_3}{(1 + \Delta_3)(1 + \Delta_1 + \Delta_3)} e^{-(1 + \Delta_1 + \Delta_3)t} + \\ &\quad + \frac{1}{(1 + \Delta_3)} e^{-\Delta_1 t} \\ v &= \frac{1}{1 + \Delta_1 + \Delta_3} + \frac{\Delta_1}{(1 + \Delta_3)(1 + \Delta_1 + \Delta_3)} e^{-(1 + \Delta_1 + \Delta_3)t} - \\ &\quad - \frac{1}{(1 + \Delta_3)} e^{-\Delta_1 t} \\ z &= \frac{\Delta_1}{1 + \Delta_1 + \Delta_3} (1 - e^{-(1 + \Delta_1 + \Delta_3)t}) \\ z_m = z_\infty &= \frac{\Delta_1}{1 + \Delta_1 + \Delta_3} \end{aligned} \right\} \quad (111)$$

Wenn also $\Delta_1 = \Delta_4$, so fallen z_m und z_∞ zusammen. Ist $\Delta_1 > \Delta_4$, so geht z durch ein Maximum und nähert sich seinem Grenzwerte z_∞ von oben. Ist $\Delta_1 < \Delta_4$, so steigt z stetig an und nähert sich seinem Grenzwerte z_∞ von unten.

Als Beispiel ist in Tabelle 16 der Gang von z für die drei typischen Fälle angeführt. Es wurde gewählt:

- a) $\Delta_1 = 2 \quad \Delta_3 = \Delta_4 = 1 \quad z_m = 0.4465 \quad t_m = 0.8606$
- b) $\Delta_1 = \Delta_3 = \Delta_4 = 1 \quad z_m = z_\infty = \frac{1}{3}$
- c) $\Delta_1 = \Delta_3 = 1 \quad \Delta_4 = 2.$

Tabelle 16.

t	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$
a) z	0	0.077	0.142	0.242	0.362	0.440
b) z	0	0.039	0.074	0.131	0.210	0.288
c) z	0	0.039	0.074	0.132	0.214	0.302

t	0.861	1	2	3	∞
a) z	0.446	0.445	0.415	0.404	0.4
b) z	0.308	0.317	0.332	0.333	0.333
c) z	0.330	0.344	0.387	0.397	0.4

Im Gleichgewichte der Reaktion $A \rightleftharpoons Z \rightleftharpoons B$ herrschen folgende Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{v_\infty}{u_\infty} &= \frac{\Delta_1}{\Delta_3 \Delta_4} = \frac{k_1 k_2}{k_3 k_4} & \frac{z_\infty}{v_\infty} &= \Delta_4 = \frac{k_4}{k_2} & \frac{z_\infty}{u_\infty} &= \frac{\Delta_1}{\Delta_3} = \frac{k_1}{k_3} \\ v_\infty &= \frac{\Delta_1}{\Delta_1 + \Delta_3 \Delta_4} = \frac{k_1 k_2}{k_1 k_2 + k_3 k_4} \\ u_\infty &= \frac{\Delta_3 \Delta_4}{\Delta_1 + \Delta_3 \Delta_4} = \frac{k_3 k_4}{k_1 k_2 + k_3 k_4} \\ z_\infty &= \frac{\Delta_1 \Delta_4}{\Delta_1 + \Delta_3 \Delta_4} = \frac{k_1 k_4}{k_1 k_2 + k_3 k_4} \end{aligned} \right\} \quad (112)$$

Der Zwischenstoff wird instabil, wenn:

$$(1 + \Delta_1 + \Delta_3 + \Delta_4)^2 \gg 4(\Delta_1 + \Delta_1\Delta_4 + \Delta_3\Delta_4) \\ (1 + \Delta_3) \gg 2\sqrt{\Delta_1 + \Delta_3\Delta_4}$$

Für diese Ungleichung können wir auch schreiben:

$$\left. \begin{aligned} 1 + \Delta_3 &\gg \Delta_1 + \Delta_4 \\ k_2 + k_3 &\gg k_1 + k_4 \end{aligned} \right\} \quad (113)$$

oder in Worten: Der Zwischenstoff ist instabil, wenn die Summe der Konstanten der Reaktionen, die zum Zwischenstoff hinführen, sehr viel kleiner ist als die Summe der Konstanten der Reaktionen, die vom Zwischenstoff wegführen.

Alsdann erhalten wir durch Reihenentwicklung:

$$R = R_1 = 1 + \Delta_3 \\ R_2 = \frac{\Delta_1 + \Delta_3\Delta_4}{1 + \Delta_3}$$

Wir wollen uns mit der Anführung der für die Haupt- und Nachperiode geltenden Formeln begnügen. Sie lauten:

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{1}{\Delta_1 + \Delta_3\Delta_4} \left[\Delta_3\Delta_4 + \Delta_1 e^{-\frac{\Delta_1 + \Delta_3\Delta_4}{1 + \Delta_3} t} \right] \\ v &= \frac{\Delta_1}{\Delta_1 + \Delta_3\Delta_4} \left[1 - e^{-\frac{\Delta_1 + \Delta_3\Delta_4}{1 + \Delta_3} t} \right] \\ z &= \frac{\Delta_1}{(1 + \Delta_3)(\Delta_1 + \Delta_3\Delta_4)} \left[\Delta_4(1 + \Delta_3) + (\Delta_1 - \Delta_4) e^{-\frac{\Delta_1 + \Delta_3\Delta_4}{1 + \Delta_3} t} \right] \\ z_m &= \frac{\Delta_1}{1 + \Delta_3} \\ t_m &= \frac{1}{1 + \Delta_3} \ln \frac{(1 + \Delta_3)^2}{\Delta_1 - \Delta_4} \end{aligned} \right\} \quad (114)$$

Der instabile Zwischenstoff geht nur dann durch ein Maximum, wenn $\Delta_1 > \Delta_4$. Für $\Delta_1 = \Delta_4$ ist abermals $z_m = z_\infty$.

Vergleicht man die Formeln für v in (114) und (9), so ergibt sich: Die über ein instabiles Zwischenprodukt verlaufende reversible Reaktion $A \rightleftharpoons B$ verhält sich genau so wie die direkt verlaufende Reaktion.

Für die Diskussion der Formeln (114) fassen wir folgende Fälle ins Auge:

A. Die Reaktion $A \rightleftharpoons B$ soll praktisch irreversibel sein, d. h. — nach den Darlegungen in § 3 und 4 — ihre Reversibilität soll sich erst in der Nachperiode geltend machen. Das wird der Fall sein, wenn:

$$\frac{v_\infty}{u_\infty} = \frac{\Delta_1}{\Delta_3\Delta_4} = \frac{k_1 k_2}{k_3 k_4} \gg 1.$$

Wir haben also die „Irreversibilitätsbedingung“:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1 &\gg \Delta_3\Delta_4 \\ k_1 k_2 &\gg k_3 k_4 \end{aligned} \right\} \quad (115)$$

Als dann sind die Gleichgewichtskonzentrationen:

$$u_{\infty} = \frac{\Delta_3 \Delta_4}{\Delta_1} = \frac{k_3 k_4}{k_1 k_2}, \quad v_{\infty} = 1, \quad z_{\infty} = \Delta_4 = \frac{k_4}{k_2} \quad (116)$$

und die Formeln (114) degenerieren zu:

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{\Delta_3 \Delta_4}{\Delta_1} + e^{-\frac{\Delta_1}{1+\Delta_3} t} \\ v &= 1 - e^{-\frac{\Delta_1}{1+\Delta_3} t} \\ z &= \frac{1}{1+\Delta_3} \left[\Delta_4 (1+\Delta_3) + (\Delta_1 - \Delta_4) e^{-\frac{\Delta_1}{1+\Delta_1} t} \right] \\ z_m &= \frac{\Delta_1}{1+\Delta_3} \\ t_m &= \frac{1}{1+\Delta_3} \ln \frac{(1+\Delta_3)^2}{\Delta_1 - \Delta_4} \end{aligned} \right\} (117)$$

Je nach den relativen Werten von Δ_1 und Δ_4 haben wir dann drei Fälle zu unterscheiden:

1. $\Delta_1 \gg \Delta_4$ oder $k_1 \gg k_4$. Diese Relation ist mit der Irreversibilitätsbedingung immer verträglich. Der Zwischenstoff geht in der Vorperiode durch ein Maximum. Die Gleichungen für z lauten:

$$\begin{aligned} z &= \frac{\Delta_1}{1+\Delta_3} \left[\frac{(1+\Delta_3)\Delta_4}{\Delta_1} + e^{-\frac{\Delta_1}{1+\Delta_3} t} \right] \\ z_m &= \frac{\Delta_1}{1+\Delta_3} \quad t_m = \frac{1}{1+\Delta_3} \ln \frac{(1+\Delta_3)^2}{\Delta_1} \end{aligned}$$

Es sind zwei Unterfälle zu unterscheiden:

a) Wenn $\Delta_3 \gg 1$, so wird:

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{\Delta_3 \Delta_4}{\Delta_1} + e^{-\frac{\Delta_1}{\Delta_3} t} \\ z &= \frac{\Delta_1}{\Delta_3} \left[\frac{\Delta_3 \Delta_4}{\Delta_1} + e^{-\frac{\Delta_1}{\Delta_3} t} \right] = \frac{\Delta_1}{\Delta_3} u \\ z_m &= \frac{\Delta_1}{\Delta_3}, \quad t_m = \frac{1}{\Delta_3} \ln \frac{\Delta_3^2}{\Delta_1} \end{aligned} \right\} (118)$$

Während der ganzen Haupt- und Nachperiode ist:

$$\frac{z}{u} = \frac{\Delta_1}{\Delta_3} = \frac{k_1}{k_3} \quad (119)$$

Es besteht somit Gleichgewicht in bezug auf $A \rightleftharpoons Z$ oder der Zwischenstoff ist ein A. Z.

b) Wenn $\Delta_3 \ll 1$, so wird

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{\Delta_3 \Delta_4}{\Delta_1} + e^{-\Delta_1 t} \\ z &= \Delta_1 \left[\frac{\Delta_4}{\Delta_1} + e^{-\Delta_1 t} \right] \\ z_m &= \Delta_1, \quad t_m = \ln \frac{1}{\Delta_1} \end{aligned} \right\} (120)$$

So wie die e -Potenz groß ist gegenüber $\Delta_3 \Delta_4 : \Delta_1$ und $\Delta_4 : \Delta_1$, besteht vorübergehend das stationäre Verhältnis:

$$\frac{z}{u} = \Delta_1 = \frac{k_1}{k_2} \tag{121}$$

das später in die Gleichgewichtsbeziehung:

$$\frac{z}{v} = \frac{z_\infty}{v_\infty} = \Delta_4 = \frac{k_4}{k_2} \tag{122}$$

übergeht. Die Dinge liegen also genau so wie bei der Reaktion des Schemas $A \rightarrow Z \rightleftharpoons B$, welche in Tabelle 14 wiedergegeben ist.

2. $\Delta_1 = \Delta_4$ oder $k_1 = k_4$. Die Annahme ist mit der Irreversibilitätsbedingung (115) nur verträglich, wenn $\Delta_3 \ll 1$ oder $k_3 \ll k_2$. Die Gleichung für z in (117) degeneriert zu:

$$z = z_\infty = \Delta_4 = \text{konstant.} \tag{123}$$

In diesem singulären Falle ist $z \frac{d}{dt} = 0$ erfüllt. Der Zwischenstoff Z hat bereits mit Beginn der Hauptperiode seinen definitiven Wert z_∞ erreicht. Die Gleichung (123) geht natürlich auch aus der Gleichung für z in (111) durch Degenerierung hervor, wenn wir $\Delta_1 = \Delta_4$ setzen und Δ_4 und Δ_3 gegen 1 vernachlässigen:

$$z = \Delta_4 (1 - e^{-t}) = \Delta_4.$$

3. $\Delta_1 \ll \Delta_4$ oder $k_1 \ll k_4$. Diese Ungleichung ist mit der Irreversibilitätsbedingung (115) nur dann vereinbar, wenn k_3 gegenüber k_2 besonders klein ist, also $1 \gg \Delta_3$ bzw. $k_2 \gg k_3$

Die Gleichungen (117) nehmen die Form an:

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{\Delta_3 \Delta_4}{\Delta_1} + e^{-\Delta_1 t} \\ v &= 1 - e^{-\Delta_1 t} \\ z &= \Delta_4 (1 - e^{-\Delta_1 t}) = \Delta_4 v \end{aligned} \right\} \tag{124}$$

Es stehen somit z und v in dem konstanten Verhältnis:

$$\frac{z}{v} = \frac{z_\infty}{v_\infty} = \Delta_4 = \frac{k_4}{k_2} \tag{125}$$

oder mit anderen Worten: Während der ganzen Haupt- und Nachperiode besteht chemisches Gleichgewicht in bezug auf $Z \rightleftharpoons B$, der Zwischenstoff ist ein H.Z. Die Konzentrationen z und v nehmen fortlaufend zu, ihr Verhältnis ist aber dasselbe wie im Gleichgewichte $Z \rightleftharpoons B$.

B. Die Reaktion $A \rightleftharpoons B$ soll praktisch reversibel sein, d. h. es soll sich ihre Reversibilität schon in der Haupt-

periode geltend machen. Das ist der Fall, wenn

$$\frac{v_\infty}{u_\infty} = \frac{\Delta_1}{\Delta_3 \Delta_4} = \frac{k_1 k_2}{k_3 k_4} \sim 1,$$

wenn also $k_1 k_2$ und $k_3 k_4$ von gleicher Größenordnung sind.

Wir haben somit als „Reversibilitätsbedingung“:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1 &\sim \Delta_3 \Delta_4 \\ k_1 k_2 &\sim k_3 k_4 \end{aligned} \right\} (126)$$

Je nach den relativen Werten von Δ_1 und Δ_4 unterscheiden wir wieder drei Fälle:

1. $\Delta_1 \gg \Delta_4$ oder $k_1 \gg k_4$. Das ist mit der Reversibilitätsbedingung nur dann vereinbar, wenn $1 \ll \Delta_3$ oder $k_2 \ll k_3$. Die Gleichungen (114) degenerieren zu:

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{1}{\Delta_1 + \Delta_3 \Delta_4} \left[\Delta_3 \Delta_4 + \Delta_1 e^{-\frac{\Delta_1 + \Delta_3 \Delta_4}{\Delta_3} t} \right] \\ v &= \frac{\Delta_1}{\Delta_1 + \Delta_3 \Delta_4} \left[1 - e^{-\frac{\Delta_1 + \Delta_3 \Delta_4}{\Delta_3} t} \right] \\ z &= \frac{\Delta_1}{\Delta_3 (\Delta_1 + \Delta_3 \Delta_4)} \left[\Delta_3 \Delta_4 + \Delta_1 e^{-\frac{\Delta_1 + \Delta_3 \Delta_4}{\Delta_3} t} \right] = \frac{\Delta_1}{\Delta_3} u \\ z_m &= \frac{\Delta_1}{\Delta_3} \quad t_m = \frac{1}{\Delta_3} \ln \frac{\Delta_3^2}{\Delta_1} \end{aligned} \right\} (127)$$

In der Vorperiode erreicht der Zwischenstoff seine maximale Konzentration und während der Haupt- und Nachperiode gilt:

$$\frac{z}{u} = \frac{z_\infty}{u_\infty} = \frac{\Delta_1}{\Delta_3} = \frac{k_1}{k_3} \quad (128)$$

Es besteht also Gleichgewicht in bezug auf $A \rightleftharpoons Z$. Der Zwischenstoff ist ein A, Z .

2. $\Delta_1 = \Delta_4$ oder $k_1 = k_4$. Diese Relation ist mit der Reversibilitätsbedingung nur dann verträglich, wenn $\Delta_3 \sim 1$ oder $k_3 \sim k_2$.

Die Gleichungen (114) degenerieren zu:

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{1}{1 + \Delta_3} [\Delta_3 + e^{-\Delta_4 t}] \\ v &= [1 - e^{-\Delta_4 t}] \\ z &= \frac{\Delta_4}{1 + \Delta_3} \end{aligned} \right\} (129)$$

In diesem singulären Falle ist abermals während der Haupt- und Nachperiode:

$$z = z_\infty = \frac{\Delta_1 \Delta_4}{\Delta_1 + \Delta_3 \Delta_4} = \frac{\Delta_4}{1 + \Delta_3} = \text{konst.} \quad (130)$$

und daher auch $dz/dt = 0$.

3. $\Delta_1 \ll \Delta_4$ oder $k_1 \ll k_4$. Die Beziehung ist mit der Reversibilitätsbedingung nur vereinbar, wenn $1 \gg \Delta_3$ oder $k_2 \gg k_3$.

Die Gleichungen (114) degenerieren zu:

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{1}{\Delta_1 + \Delta_3 \Delta_4} [\Delta_3 \Delta_4 + \Delta_1 e^{-(\Delta_1 + \Delta_3 \Delta_4) t}] \\ v &= \frac{\Delta_1}{\Delta_1 + \Delta_3 \Delta_4} [1 - e^{-(\Delta_1 + \Delta_3 \Delta_4) t}] \\ z &= \frac{\Delta_1 \Delta_4}{\Delta_1 + \Delta_3 \Delta_4} [1 - e^{-(\Delta_1 + \Delta_3 \Delta_4) t}] = \Delta_4 v \end{aligned} \right\} \quad (131)$$

Während der Haupt- und Nachperiode gilt somit:

$$\frac{z}{v} = \frac{z_\infty}{v_\infty} = \Delta_4 = \frac{k_4}{k_2} \quad (132)$$

d. h. es besteht Gleichgewicht in bezug auf $Z \rightleftharpoons B$, der Zwischenstoff ist ein *H. Z.*

In Tabelle 17 sind für die allgemeine Reaktion $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons Z$ die „Bedingungen“ zusammengestellt.

Tabelle 17.

Instabilitätsbedingung	$k_2 + k_3 \gg k_1 + k_4$
Irreversibilitätsbedingung	$k_1 k_2 \gg k_3 k_4$
Reversibilitätsbedingung	$k_1 k_2 \sim k_3 k_4$
A.-Z.-Bedingung	$k_3 \gg k_2$ und $k_1 \gg k_4$
H.-Z.-Bedingung	$k_3 \ll k_2$ und $k_1 \ll k_4$

§ 14. **Der Charakter der rückläufigen Reaktion.** Wir haben bisher den Verlauf der Reaktion $A \rightleftharpoons B$ über ein instabiles Zwischenprodukt lediglich von der *A*-Seite her verfolgt. Unsere Formeln gelten aber auch für den Verlauf von der *B*-Seite her, wenn man die Koeffizienten folgendermaßen gegeneinander vertauscht:

$$\left. \begin{aligned} A \rightarrow B: & \quad k_1 \quad k_2 \quad k_3 \quad k_4 \\ B \rightarrow A: & \quad k_4 \quad k_3 \quad k_2 \quad k_1 \end{aligned} \right\} \quad (133)$$

Führen wir diese für $B \rightarrow A$ geltenden Koeffizienten in die „Bedingungen“ der Tabelle 17 ein, so bleiben die „Instabilitätsbedingung“ und die „Reversibilitätsbedingung“ aufrecht. Dagegen kehrt sich die „Irreversibilitätsbedingung“ um, und das ist selbstverständlich, denn eine Reaktion, die nach $A \rightarrow B$ sehr vollständig abläuft, kann nach $B \rightarrow A$ nur einen unmeßbar geringen Umsatz ergeben und umgekehrt.

Es kehren sich aber auch die „A.-Z.-Bedingung“ und die „H.-Z.-Bedingung“ um. Die Notwendigkeit dieser Umkehrung wird uns noch klarer, wenn wir die beiden Einzelbedingungen für einen *A. Z.* bzw. *H. Z.* miteinander multiplizieren. Wir haben dann für den Fall der Reaktion $A \rightarrow B$:

$$\left. \begin{aligned} \text{A.-Z.-Bedingung} & \dots \dots \dots k_1 k_3 \gg k_2 k_4 \\ \text{H.-Z.-Bedingung} & \dots \dots \dots k_1 k_3 \ll k_2 k_4 \end{aligned} \right\} \quad (134)$$

Damit ist gesagt, daß in dem allgemeinen Schema $A \rightleftharpoons Z \rightleftharpoons B$ entweder das Gleichgewicht $A \rightleftharpoons Z$ oder das Gleichgewicht $Z \rightleftharpoons B$ durch eine überragende Einstellungsgeschwindigkeit ausgezeichnet ist. Stellt sich $A \rightleftharpoons Z$ rasch ein, so verläuft die Hinreaktion $A \rightarrow B$ über einen $A.Z.$, die Rückreaktion $B \rightarrow A$ über einen $H.Z.$ Ist hingegen die Einstellungsgeschwindigkeit von $Z \rightleftharpoons B$ die überlegene, so verläuft $A \rightarrow B$ über einen $H.Z.$ und $B \rightarrow A$ über einen $A.Z.$

Die kinetischen Charaktere der instabilen Zwischenstoffe sind somit bei reziproken Reaktionen entgegengesetztgeartet, wenn die letzteren über denselben chemischen Zwischenstoff verlaufen.

In diesem einen Punkte weichen meine Rechnungsergebnisse von der Auffassung von J. N. Brönsted über den Mechanismus der Reaktionen mit instabilen Zwischenstufen ab.

J. N. Brönsted⁵⁴ betrachtet die reversible bimolekulare Reaktion



die in der einen Richtung über den „kritischen Komplex“ (A, B) :



in der anderen über den „kritischen Komplex“ (C, D) :



verläuft. Er schließt ferner auf die „Identität“ der kritischen Komplexe



der reziproken Reaktionen, was nach Brönsted mit den Ansichten von Marcelin, wonach die „kritischen Energien“ von der Richtung der Reaktion unabhängig sind, übereinstimmt.

Hiezu möchte ich bemerken, daß sich die Aussagen bezüglich Identität oder Nichtidentität instabiler Zwischenstoffe sowohl auf den „chemischen“, als auch auf den „kinetischen“ Charakter zu erstrecken haben.

Was den chemischen Charakter von (A, B) und (C, D) anlangt, so wäre es sehr wohl denkbar, daß diese beiden kritischen Komplexe chemisch verschieden sind, dann würden aber die reziproken Reaktionen $A + B \rightleftharpoons C + D$ nicht über einen, sondern über zwei instabile Zwischenstoffe verlaufen. Man kann aber ohneweiters die chemische Identität von (A, B) und (C, D) postulieren und damit zum Ausdruck bringen, daß die reziproken Reaktionen über nur einen chemischen Zwischenstoff vor sich gehen.

Diese letztere Annahme haben wir im vorhergehenden, auch hinsichtlich unserer monomolekularen Reaktion $A \rightleftharpoons B$ gemacht, u. zw. aus Gründen der Vereinfachung. Sie wird

⁵⁴ Zeitschr. f. phys. Chemie 102 (1922), 169 und 115 (1925), 337.

wahrscheinlich auch in der Wirklichkeit zutreffen, wenn die tautomere Umwandlung $A \rightarrow B$ unkatalysiert verläuft. Nach den bisherigen Erfahrungen gehen aber tautomere Umwandlungen unkatalysiert — wenn überhaupt —, so doch außerordentlich langsam vor sich^{54a}. Für die katalysierte tautomere Umwandlung ist aber durch die Arbeiten von T. M. Lowry⁵⁵ der Verlauf über mehrere instabile Zwischenstoffe so gut wie sichergestellt.

Theoretischen Betrachtungen darf man aber die einfachste Annahme zugrunde legen und ihre Ergebnisse behalten ihren Wert, auch wenn die natürlichen Vorgänge verwickelterer Natur sind.

Gegen die Annahme der chemischen Identität von (A, B) und (C, D) ist also nichts einzuwenden. Brönsted schließt aber auch auf ihre „kinetische“ Identität, indem er annimmt, daß sowohl (A, B) als auch (C, D) Komplexe maximaler Instabilität sind.

Nach unseren Rechenergebnissen ist das für chemisch identische Zwischenstoffe nicht möglich, d. h. wenn (A, B) ein „kritischer Komplex maximaler Instabilität“ ist, muß (C, D) ein „intermediärer stabiler Komplex“ sein, oder in unserer Ausdrucksweise: wenn (A, B) ein *H. Z.* ist, muß (C, D) notwendig ein *A. Z.* sein.

Auf der „kinetischen“ Identität von (A, B) und (C, D) basiert Brönsted seine „Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit“. Diese Theorie sieht, an dem monomolekularen Beispiele $A \rightleftharpoons Z \rightleftharpoons B$ exemplifiziert, folgendermaßen aus.

Bezeichnet k' die Geschwindigkeit der Reaktion in der Richtung $A \rightarrow B$ und k'' die in der Richtung $B \rightarrow A$, so ist nach Brönsted:

$$\left. \begin{aligned} k' &= k' \alpha_1 c_A = k' \beta a_A \\ k'' &= k'' \alpha_2 c_B = k'' \beta a_B \end{aligned} \right\} \quad (139)$$

wo c die Konzentrationen, a die Aktivitäten im Sinne von G. N. Lewis⁵⁶ bedeuten.

Die Konstanten k sind nur von der Reaktion, β nur vom Medium abhängig, ferner ist β — zum Unterschiede von α — für reziproke Reaktionen gleich. Daher ist im Gleichgewichte ($k' = k''$):

$$K_a = \frac{k'}{k''} = \frac{a_B}{a_A} \quad (140)$$

konstant, dagegen:

$$K_c = \frac{k' \alpha_1}{k'' \alpha_2} = \frac{c_B}{c_A} \quad (141)$$

vom Medium abhängig.

^{54a} F. O. Rice und J. J. Sullivan, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 3048 (1928).

⁵⁵ T. M. Lowry und Mitarbeiter, Journ. Chem. Soc. 127 (1925), 1371, 1385, 129 (1927), 2539, 2554 und spätere Arbeiten.

⁵⁶ Zeitschr. physik. Chem. 61 (1908), 129.

Ferner wird angenommen, daß sowohl für $A \rightarrow B$, als auch für $B \rightarrow A$, also für h' und h'' , die Bildungsgeschwindigkeit des kritischen Komplexes Z das Tempo angibt, daß bzw. die Vorgänge:



geschwindigkeitsbestimmend sind.

Das β wird als Funktion der Eigenschaften des kritischen Komplexes Z aufgefaßt. Die Geschwindigkeit hängt nicht allein vom Potentialniveau des Anfangszustandes ab, ihre Änderung ist vielmehr bei geändertem Medium durch den Niveauunterschied zwischen Anfangs- und kritischem Zustand, d. h. durch das Verhältnis $f_A : f_Z$ gegeben, wo die f die Aktivitätskoeffizienten bedeuten. Demgemäß wird

$$\beta = \frac{1}{f_Z} \quad (143)$$

gesetzt, wodurch (139) werden:

$$\left. \begin{array}{l} h' = k' a_A \frac{1}{f_Z} = k' c_A \frac{f_A}{f_Z} \\ h'' = k'' a_B \frac{1}{f_Z} = k'' c_B \frac{f_B}{f_Z} \end{array} \right\} \quad (144)$$

Soweit Brönsted.

Meine Bedenken gelten nach dem Vorhergesagten der Annahme (142). Nach unserem Rechenergebnis ist für die Reaktion $B \rightarrow A$ der Vorgang $Z \rightarrow A$, geschwindigkeitsbestimmend, wenn für $A \rightarrow B$ der Vorgang $A \rightarrow Z$ geschwindigkeitsbestimmend ist. Wir haben also (142) durch die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen:



zu ersetzen. Gegenüber letzteren verlaufen $Z \rightarrow B$ bzw. $B \rightarrow Z$ momentan.

Der Grundgedanke der Brönsted'schen Theorie bleibt hievon unberührt. Ich sehe ihn darin, daß die Instabilität von Z nicht beliebigen Grades sein kann, sondern durch die Niveaus von A und B limitiert ist, was namentlich aus den Darlegungen in § 12 hervorgeht.

Wenn unsere Reaktion in der Richtung $A \rightarrow B$ über einen $H. Z.$ verläuft, so ist die Bildungsgeschwindigkeit von B :

$$\frac{dv}{dt} = k_1 (1 - v) - \frac{k_4}{k_2} k_3 v \quad (146)$$

oder integriert:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_1 k_2 + k_3 k_4} \left(1 - e^{-\frac{k_1 k_2 + k_3 k_4}{k_2} t} \right) \quad (147)$$

identisch mit dem v nach Gleichung (131).

Unsere über einen instabilen Zwischenstoff ver-

laufende reversible Reaktion verhält sich in der Haupt- und Nachperiode wie die direkte Reaktion $A \rightleftharpoons B$ mit den Geschwindigkeitskonstanten $k' = k_1$ und $k'' = k_3 k_4 : k_2$. Es rührt dies davon her, das für die Hinreaktion:

$$h' = k_1 u = k' u \tag{148}$$

für die Rückreaktion:

$$h'' = k_3 z = k_3 \frac{k_4}{k_2} v = k'' v \tag{149}$$

gilt.

Diese Ausdrücke für die beiden reziproken Geschwindigkeiten müssen so geartet sein, daß für $h' = h''$:

$$K_a = \frac{k_1 k_2}{k_3 k_4} \tag{150}$$

konstant, d. h. vom Medium unabhängig ist.

Für h' sei nach der Theorie von Brönsted gesetzt:

$$h' = k_1 \beta a_A = k_1 a_A \frac{1}{f_Z} = k_1 c_A \frac{f_A}{f_Z} \tag{151}$$

Wenn dieses h' mit dem h'' zur Gleichung (150) führen soll, so muß auch der Faktor β in h'' denselben Wert (143) haben:

$$h'' = k_3 \beta a_Z = k_3 \beta \frac{k_4}{k_2} a_B = k_3 \frac{k_4}{k_2} a_B \frac{1}{f_Z} = k_3 \frac{k_4}{k_2} c_B \frac{f_B}{f_Z} \tag{152}$$

Ohne in der Polemik zwischen J. N. Brönsted und N. Bjerrum⁵⁷ Stellung zu nehmen, möchte ich darauf hinweisen, daß man zur Gleichung (152) auch gelangt, wenn man annimmt, daß für die Geschwindigkeit der A.Z. nicht die Aktivität, sondern die Konzentration maßgebend ist. Wir erhalten derart:

$$h'' = k_3 c_Z = k_3 \frac{k_4}{k_2} \frac{a_B}{f_Z} = k_3 \frac{k_4}{k_2} c_B \frac{f_B}{f_Z} \tag{153}$$

identisch mit Gleichung (152).

Zum Schluß dieses Paragraphen sei in der Tabelle 18 ein Zahlenbeispiel wiedergegeben. Es wurde $k_1 k_2 = k_3 k_4$ gewählt, so daß die Reaktion $A \rightleftharpoons B$ bis zu $u = 0.5$, bzw. $v = 0.5$ abläuft, wenn man von $u = 1$, bzw. $v = 1$ ausgeht.

Tabelle 18.

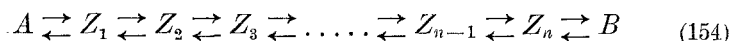
t	10^u	10^{u+1}	10^{u+2}	$3 \cdot 47 \cdot 10^{u+2}$	10^{u+3}	∞
	0.999	0.990	0.909	0.750	0.568	0.5
	0.001	0.010	0.091	0.250	0.432	0.5
M_z	0.999	0.990	0.909	0.750	0.568	0.5
M_z	0.001	0.010	0.091	0.250	0.432	0.5

In der ersten Reihe unter der Zeit t steht die Konzentration des abnehmenden, in der zweiten die des zunehmenden Stoffes, in den beiden letzten Reihen das (hohe) Multiplum M der Zwischen-

⁵⁷ Zeitschr. f. physik. Chemie 108 (1924), 82 und 118 (1925), 251.

stoffkonzentration. Gilt für die Hinreaktion die eine, so gilt für die Rückreaktion die andere Reihe, d. h. der kinetische Charakter des Zwischenstoffes ist bei reziproken Reaktionen entgegengesetzt geartet.

§ 15. **Über die Reaktionsstufenfolge.** Unsere gewonnenen Erkenntnisse lassen sich ohneweiters auf Reaktionen mit beliebig vielen instabilen Zwischenstoffen übertragen. Für n solche Zwischenstoffe würde das Schema lauten:



Weil die Zwischenstoffe von maximaler und minimaler Instabilität die Regel bilden, so wird in dieser Stufenfolge in der Regel an irgendeiner Stelle der Übergang von einem $A.Z.$ zu einem $H.Z.$ statthaben. Angenommen, es sei dies die Stelle $Z_2 \rightleftharpoons Z_3$, so bestehen die beiden Gleichgewichtsfolgen $A \rightleftharpoons Z_1 \rightleftharpoons Z_2$ und $Z_3 \rightleftharpoons Z_4 \rightleftharpoons \dots \rightleftharpoons Z_n \rightleftharpoons B$. Für die Hinreaktion $A \rightarrow B$ ist $Z_2 \rightarrow Z_3$ geschwindigkeitsbestimmend, Z_1 und Z_2 sind Arrheniussche, Z_3 bis Z_n sind van't Hoff'sche Zwischenstoffe. Für die Rückreaktion $B \rightarrow A$ ist $Z_3 \rightarrow Z_2$ geschwindigkeitsbestimmend, Z_3 bis Z_n sind Arrheniussche, Z_1 und Z_2 van't Hoff'sche Zwischenstoffe. Die beiden Vorgänge, die bei der Hin- bzw. Rückreaktion geschwindigkeitsbestimmend sind, sind immer reziproke Reaktionen.

Mit J. N. Brönsted teile ich die Auffassung, daß $H.Z.$ häufiger sind als $A.Z.$ und daß man letztere nur dann annehmen soll, wenn besondere Gründe hiefür vorliegen. Solche Gründe sind die in den §§ 10 und 12 angeführten. Die Häufigkeit der einen Art der Zwischenstoffe ist an die Häufigkeit der irreversiblen Reaktionen gebunden. Würden die reversiblen Reaktionen die Regel bilden, so würden die $A.Z.$ und $H.Z.$ gleich häufig sein. Die Ursache des häufigen Verlaufes der irreversiblen Reaktionen über van't Hoff'sche Zwischenstoffe ist, wie in § 12 hervorgehoben wurde, die große Instabilität des letzteren.

Wir wollen nunmehr unsere praktisch irreversible Reaktion $A \rightleftharpoons Z \rightleftharpoons B$ hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber positiven Katalysatoren untersuchen. Hier ist zunächst vorauszuschicken, daß reziproke Reaktionen durch Katalysatoren proportional beschleunigt werden.

Wir gehen von der Annahme aus, daß unsere Reaktion über einen $A.Z.$ verläuft, daß also $A \rightleftharpoons Z$ im Gleichgewichte ist. Beschleunigen wir die Reaktionen $A \rightleftharpoons Z$, indem wir ihre Konstanten k_1 und k_3 n -mal größer machen, so geschieht nichts. Nach wie vor ist die Konstante der Bruttoreaktion:

$$k' = \frac{nk_1}{nk_3} k_2 = \frac{k_1}{k_3} k_2 = k. \quad (155)$$

Beschleunigen wir hingegen die reziproken Reaktionen $Z \rightleftharpoons B$, so wird die Geschwindigkeit n -mal größer:

$$k' = \frac{k_1}{k_3} nk_2 = nk > k. \quad (156)$$

Beschleunigen wir den Vorgang $Z \rightleftharpoons B$ noch weiter, so müssen wir zur Beurteilung des Effektes der Beschleunigung zur allgemein gültigen Formel (38) greifen. Es wird nunmehr:

$$k' = \frac{k_4}{nk_2 + k_3} nk_2 \gg k \quad (157)$$

und wenn nk_2 auch groß gegenüber k_3 geworden ist:

$$k' = k_4 \gg k. \quad (158)$$

Der Zwischenstoff ist nunmehr ein *H. Z.* geworden: Durch eine entsprechende katalytische Beschleunigung wird aus einer Reaktion mit einem Arrheniusschen Zwischenstoff eine Reaktion mit einem van 't Hoff'schen Zwischenstoff.

In der jetzt vorliegenden Reaktion mit einem *H. Z.* herrscht Gleichgewicht in bezug auf $Z \rightleftharpoons B$ und durch Vergrößerung der Geschwindigkeit der Einstellung dieses Gleichgewichtes kann der Vorgang $A \rightarrow B$ nicht mehr beschleunigt werden, denn es ist $A \rightarrow Z$ geschwindigkeitsbestimmend und daher $k = k_1$. Der Vorgang $A \rightarrow B$ kann nur durch Beschleunigung von $A \rightleftharpoons Z$ katalysiert werden. Die fortgesetzte Beschleunigung von $A \rightleftharpoons Z$ muß schließlich dazu führen, daß $A \rightleftharpoons Z$ derart rasch gegenüber $B \rightleftharpoons Z$ wird, daß der Zwischenstoff wieder ein *A. Z.* wird: Durch eine entsprechende katalytische Beschleunigung wird aus einer Reaktion mit einem van 't Hoff'schen Zwischenstoff eine Reaktion mit einem Arrheniusschen Zwischenstoff.

Die Beschleunigung der Reaktion $A \rightleftharpoons Z \rightleftharpoons B$ kann also zu einer Änderung des Charakters des instabilen Zwischenstoffes Z führen.

Mit der Beschleunigung der Reaktion kann aber auch qualitativ etwas Neues in Erscheinung treten: Es kann die Reaktion in eine andere Bahn gelenkt werden.

Die laufende Zwischenstoffkonzentration z ist für einen *H. Z.* nach Gleichung (104) dem Verhältnis $\Delta_4 = k_4 : k_2$ proportional. Je größer dieses Verhältnis, um so größer ist z , um so instabiler ist aber nach Gleichung (112) das Endprodukt der Reaktion. Die Beschleunigung der Reaktion $A \rightarrow B$ kann daher zu einer neuen Reaktion $A \rightarrow B'$ führen, wo B' weniger stabil ist als B , so daß auf die rasche Reaktion $A \rightarrow B'$ die langsame Reaktion $B' \rightarrow B$ folgt.

Um die Bildung weniger stabiler Reaktionsprodukte mit der Beschleunigung darzutun, dürfen wir nicht mit den für die Haupt- und Nachperiode gültigen Gleichungen operieren, sondern wir müssen die Erscheinungen in der Vorperiode heranziehen. Unsere Gleichgewichte $A \rightleftharpoons Z$ bzw. $Z \rightleftharpoons B$ gehen letzten Endes aus stationären Zuständen hervor, die nicht vorgegeben sind, sondern sich im Verlaufe der Vorperiode ausbilden.

Führt die Reaktion zur Ausbildung des Gleichgewichtes $Z \rightleftharpoons B$, so gilt für den Beginn der Vorperiode nach den Gleichungen (76) und (77):

$$z = \Delta_1 (1 - e^{-t}) = \Delta_1 t = k_1 t \quad (159)$$

$$v = \Delta_1 \frac{t^2}{2} = k_1 k_2 \frac{t^2}{2} \quad (160)$$

woraus folgt:

$$\frac{z}{v} = \frac{2}{k_2 t}. \quad (161)$$

Das Verhältnis $z:v$ ist also zu Beginn der Reaktion mit der Zeit veränderlich. Vor Beginn der Hauptperiode wird es erst stationär, indem es von da ab den unveränderlichen Wert:

$$\frac{z}{v} = \Delta_1 = \frac{k_4}{k_2} \quad (162)$$

annimmt.

Das Verhältnis $z:v$ sinkt daher in der Vorperiode von ∞ ($t=0$) auf $k_4:k_2$, von wo ab es konstant bleibt. Die Ausbildung dieses stationären Verhältnisses erfolgt in der Vorperiode.

Das stationäre Verhältnis (162) wird nach (159) und (160) um so früher erreicht sein, je größer k_1 und k_2 sind, d. h. je rascher die Reaktion ist, und nach Gleichung (162), je größer k_4 gegenüber k_2 ist, d. h. je instabiler das Endprodukt B ist. Ist der stationäre Zustand einmal erreicht, so liegt keine Veranlassung vor, ihn zu verlassen, auch wenn noch andere Reaktionen mit stabilerem B möglich sind.

Daß mit entsprechender Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit notwendig die Bildung weniger stabiler Reaktionsprodukte einhergeht, folgt aus den Gleichungen (71). Daß letztere nur für $k_3 = 0$ gelten, ist belanglos, weil k_3 bei Reaktionen mit einem $H.Z.$ keine Rolle spielt.

Differenzieren wir diese Gleichungen nach der Zeit, so bekommen wir:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dz}{dt} = z' &= \frac{\Delta_1}{1 - (\Delta_1 - \Delta_4)} e^{-(1 + \Delta_4)t} - \frac{\Delta_1 (\Delta_1 - \Delta_4)}{1 - (\Delta_1 - \Delta_4)} e^{-\Delta_1 t} \\ \frac{dv}{dt} = v' &= - \frac{\Delta_1}{1 - (\Delta_1 - \Delta_4)} e^{-(1 + \Delta_4)t} + \frac{\Delta_1}{1 - (\Delta_1 - \Delta_4)} e^{-\Delta_1 t} \end{aligned} \right\} (163)$$

Führt man in (163) die Instabilitäts- und $H.Z.$ -Bedingung:

$$1 \gg \Delta_1 \gg \Delta_4 \quad (164)$$

ein, so wird:

$$\left. \begin{aligned} z' &= \Delta_1 \left(e^{-t} + \Delta_4 e^{-\Delta_1 t} \right) = \frac{k_1}{k_2} \left(e^{-k_2 t} + \frac{k_4}{k_2} e^{-k_1 t} \right) \\ v' &= \Delta_1 \left(-e^{-t} + e^{-\Delta_1 t} \right) = \frac{k_1}{k_2} \left(-e^{-k_2 t} + e^{-k_1 t} \right) \end{aligned} \right\} (165)$$

Im stationären Zustand ist:

$$\frac{z'}{v'} = \frac{k_4}{k_2}, \quad (166)$$

welche Gleichung aus (162) durch Differentiation hervorgeht.

Wenn (165) in (166) übergehen soll, muß, weil $k_4 : k_2$ echt gebrochen ist:

$$\frac{k_4}{k_2} e^{-k_1 t} \gg e^{-k_2 t} \quad (167)$$

werden. Aus dieser Stationaritätsbedingung geht hervor: Je größer das $k = k_1$ oder je rascher die Reaktion ist, um so kleiner ist $e^{-k_1 t}$, um so größer muß $k_4 : k_2$ sein, um der Bedingung (167) zu genügen. Wenn also durch Katalyse von $A \rightleftharpoons Z$ das k_1 so weit erhöht wird, daß es der Bedingung (167), die noch in der Vorperiode erreicht werden soll, nicht mehr genügt, so muß an die Stelle von B ein instabileres B' mit einem größeren $k_4 : k_2$ treten.

Was die Katalyse von $A \rightleftharpoons Z$ anlangt, so verläuft sie als homogene Katalyse nicht direkt, sondern über Zwischenstufen. In unseren Schemata haben wir stillschweigend angenommen, daß die einzelnen Stufenreaktionen die letzten, nicht weiter zerlegbaren Reaktionen sind. Es besteht das Bedürfnis, solchen Reaktionen einen eigenen Namen zu geben. Man könnte an die Bezeichnung „Elementarreaktionen“ denken, doch wird dieses Wort bereits in einem anderen Sinne gebraucht. Ich möchte daher vorschlagen, solche Reaktionen, die nicht weiter mehr in Stufen zerlegbar sind, als „Urreaktionen“ zu bezeichnen. Unsere katalysierte Reaktion $A \rightleftharpoons Z$ ist keine Urreaktion mehr. Der Effekt ihrer Beschleunigung bleibt dessen unbeschadet der gleiche.

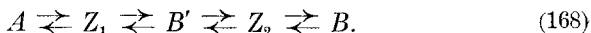
Wir kommen also zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß für eine über einen *H. Z.* verlaufende Reaktion die Kinetik des Bruttovorganges (Konstante $k = k_1$) von den Konstanten k_2 und k_4 zwar unabhängig ist⁵⁸, daß aber nichtsdestoweniger diese Konstanten bzw. das Gleichgewicht $Z \rightleftharpoons B$ den stationären Zustand und damit den ganzen Reaktionsverlauf bestimmend beeinflussen.

Wie für die Reaktion mit einem *A. Z.* die Konstanten k_1, k_2, k_3 , so sind für die Reaktion mit einem *H. Z.* die Konstanten k_1, k_2, k_4 bestimmend. Während aber im ersteren Falle alle drei Konstanten gleichmäßig das Zeitphänomen beeinflussen, ist im zweiten Falle nur der Einfluß von k_1 ein offensichtlicher, die Konstanten k_2 und k_4 walten im verborgenen. Ich sehe in diesem verborgenen Walten die Reaktionen $Z \rightleftharpoons B$ den Angelpunkt der Brönsted'schen Theorie. Letztere trägt diesem bestimmenden Einfluß von $Z \rightleftharpoons B$ durch Einführung von f_Z in die Zeitgleichung des Bruttovorganges Rechnung.

⁵⁸ Nur in der Zeitgleichung für den Zwischenstoff tauchen neben k_1 auch k_2 und k_4 auf.

Durch Beschleunigung der langsamen Reaktion $A \rightarrow B$ gelangen wir also zur raschen Reaktion $A \rightarrow B'$, welcher die langsame Reaktion $B' \rightarrow B$ folgt. Verläuft letztere Reaktion über denselben Zwischenstoff Z , so ist Z in $B' \rightarrow B$ ein Arrheniusscher Zwischenstoff, da $B' \rightleftharpoons Z$ eingestellt ist.

Ist die Beschleunigung von $A \rightarrow B$ eine sehr ausgiebige, so kann B' derart instabil werden, daß es sich aus A nur nach einem Gleichgewichte $A \rightleftharpoons B'$ bildet. Ich halte dafür, daß viele Reaktionen mit einem $A.Z.$ auf diese Weise zustande kommen. Wir werden annehmen können, daß die Reaktion $A \rightarrow B$ über den Arrheniusschen Zwischenstoff B' vielfach in folgende Stufen zerlegbar ist:



Der erste Zwischenstoff Z_1 ist vornächst ein $H.Z.$ Es bildet sich das Gleichgewicht $Z_1 \rightleftharpoons B'$ aus und erst später gelangt auch $A \rightleftharpoons Z_1$ ins Gleichgewicht. Das alles geschieht in der Vorperiode von $A \rightarrow B$. Mit Beginn der Hauptperiode des Bruttovorganges sind $A \rightleftharpoons Z_1 \rightleftharpoons B'$ und $Z_2 \rightleftharpoons B$ im Gleichgewichte, so daß $B' \rightarrow Z_2$ zeitbestimmend ist. In der Haupt- und Nachperiode sind also Z_1 und B' Arrheniussche und Z_2 ein van 't Hoff'scher Zwischenstoff. Der Arrheniussche Zwischenstoff B' der Hauptperiode von $A \rightarrow B$ bildet sich somit in der Vorperiode aus dem primären Zwischenstoff Z_1 , der in dieser Vorperiode noch $H.Z.$ -Charakter hat.

Im Gesamtvorgang $A \rightarrow B$ verläuft $A \rightleftharpoons B'$ rasch gegenüber $B' \rightarrow B$. Der Arrheniussche Zwischenstoff B' ist gewissermaßen ein verkapptes Endprodukt, das sich aus A nur nach einem Gleichgewichte bildet, aber, einmal gebildet, relativ langsam zu dem stabilen Endprodukt B weiterreagiert.

Man kann ganz allgemein beobachten, daß die Beschleunigung einer Reaktion sehr häufig zur Bildung eines neuen, weniger stabilen Produktes führt, das seinerseits langsam zu dem stabilen Endprodukt reagiert. Mitunter kann man feststellen, daß das weniger stabile Produkt derart reaktionsträge ist, daß die langsame Reaktion $A \rightarrow B$ früher ihr Ziel erreicht als die beschleunigte auf der Reaktionsbahn $A \rightarrow B' \rightarrow B$.

Diesen Satz, dessen theoretische Begründung nach den eben gemachten Darlegungen aus der Theorie der Reaktionen mit instabilen Zwischenstoffen hervorgeht, habe ich bereits 1905 und in den folgenden Jahren als einen Erfahrungssatz aufgezeigt⁵⁹. Im Jahre 1911 habe ich ihn genauer präzisiert und als „Regulierungsgesetz“ bezeichnet⁶⁰.

⁵⁹ Zeitschr. Elektrochem. 11 (1905), 653; Monatsh. f. Ch. 28 (1907), 370; Zeitschr. Elektrochem. 14 (1908), 529.

⁶⁰ Monatsh. f. Ch. 32 (1911), 894.

Erst vor kurzem wurde ich darauf aufmerksam, daß M. Trautz⁶¹ das Reguliergesetz einer Kritik unterzogen hat, die ich nicht unbeantwortet lassen kann⁶².

Nach M. Trautz verschmilzt mein Reguliergesetz zwei Erfahrungen miteinander, die einzeln schon bekannt sind.

Die eine Erfahrung ist nach Trautz die, daß bei einer Konkurrenz zweier Reaktionen um einen Ausgangsstoff die schnellere die erfolgreichste ist, derart, daß nach ihrem Zuendelaufen noch Produkte vorhanden sind, die nach dem Zuendelaufen der langsameren Reaktion nicht mehr vorhanden sein können.

Diese „Erfahrung“ beinhaltet eine Selbstverständlichkeit, und Herr Trautz mutet mir ein hohes Maß an Naivität zu, wenn er glaubt, daß ich auf diese „Erklärung“ nicht von selbst gekommen wäre.

In der Tat habe ich 1911 und schon früher eingehend dargelegt, daß die Reaktion $B' \rightarrow B$ der Bildung des stabilen definitiven Endproduktes B aus dem weniger stabilen provisorischen Produkte B' in der Regel derart langsam verläuft, daß sich das B' auch nach Ablauf der langsamen Reaktion des A vorfinden müßte. Weil das nicht der Fall ist, so kann die langsame Reaktion gar nicht über B' verlaufen. Die Zwischenstufe B' muß somit bei der langsamen Reaktion $A \rightarrow B$ notwendig übersprungen werden.

Die zweite, schon lang aufgefallene Erfahrung, die nach M. Trautz in meinem Reguliergesetz induktiv aufgenommen wurde, ist die „Langsamkeit der Reaktionen mit sehr großer positiver Wärmetönung“. „Da nun innerhalb der durch das Nernstsche Theorem gegebenen Grenzen die Stabilität durch die Wärmetönung bestimmt ist, so sind damit die angeführten Verhältnisse geklärt.“

Hiezu möchte ich zwei Bemerkungen machen, eine in historischer Hinsicht, die andere zur Sache selbst.

Ich habe in den Arbeiten von M. Trautz keinen Hinweis finden können, wer den Satz von der Langsamkeit stark exothermer Reaktionen zuerst ausgesprochen hat. Die Männer, die das getan haben, sind einerseits Jul. Thomsen⁶³, andererseits A. Horstmann⁶⁴, worauf N. Bjerrum⁶⁵, bzw. W. Nernst⁶⁶ aufmerksam machten.

Jul. Thomsen hat 1861 folgendes Prinzip ausgesprochen: „Die entwickelte Wärmemenge ist gewöhnlich ein Minimum. Wenn nämlich zwei oder mehrere Prozesse möglich sind, verlaufen gewöhnlich erst derjenige oder diejenigen, welche die geringste Wärmeentwicklung geben.“

Nach A. Horstmann 1885 „findet man deutlich ausgesprochen größeren Widerstand gerade gegen diejenigen Vorgänge, welche größere Wärmemengen entwickeln würden.“

Nach dieser Feststellung komme ich zur gegenständlichen Bemerkung. Es erhebt sich die Frage: Warum verlaufen gerade die Re-

⁶¹ Zeitschr. Elektrochem. 19 (1913), 133.

⁶² Wie flüchtig M. Trautz die Arbeiten, die er kritisiert, liest, mag daraus hervorgehen, daß er für die von mir beobachteten merkwürdigen Temperaturkoeffizienten eine Erklärung anregt, die in den kritisierten Arbeiten bereits gegeben ist.

⁶³ Oversigt over det Kgl. danske Vid. Selskabs Forh. 1861. 100.

⁶⁴ Theoretische Chemie in Graham-Ottos Lehrbuch der Chemie, Bd. I, 2. Abtlg. (Braunschweig 1885), Seite 590.

⁶⁵ Ber. chem. Ges. 42 (1909), 4971.

⁶⁶ Zeitschr. Elektrochem. 14 (1908), 581.

aktionen mit sehr großer positiver Wärmetönung und stabilen Endprodukten so langsam? Bei der Universalität des katalytischen Phänomens sollten doch gerade diese Reaktionen mit hoher Tendenz und großem Widerstand der katalytischen Beschleunigung am leichtesten zugänglich sein. Diese notwendige und natürliche Frage, die der empirische Erfahrungssatz von J. Thomsen und A. Horstmann unbeantwortet läßt, beantwortet das Reguliergesetz: Die Beschleunigung langsamer, zu stabilen Endprodukten führenden Reaktionen eröffnet eine neue Reaktionsbahn. Die beschleunigte Reaktion führt zu weniger stabilen Reaktionsprodukten. Die Reaktion $A \rightarrow B'$ ist rascher als $A \rightarrow B$. Die Folgereaktion $B' \rightarrow B$ des raschen Vorganges $A \rightarrow B'$ ist immer und sehr wesentlich langsamer als $A \rightarrow B'$, häufig sogar langsamer als $A \rightarrow B$, so daß das Endziel B der stofflichen Umwandlung von A nach $A \rightarrow B$ früher erreicht wird als nach $A \rightarrow B' \rightarrow B$.

Im Gegensatz zu M. Trautz haben andere Autoren⁶⁷ das von mir aufgezeigte und „sehr plausibel“ gemachte Reguliergesetz richtig verstanden und seinen heuristischen Wert dargetan.

Das Reguliergesetz wirkt einem allzu starken Anstieg der Geschwindigkeit entgegen, es regelt die Geschwindigkeit auf dem Wege der Reaktionsstufenfolge.

Die chemischen Reaktionen sind aber noch mit einer weiteren Regulierungsvorrichtung ausgestattet. Die gleichfalls von mir⁶⁸ aufgestellte „Parameterregel“ reguliert die Geschwindigkeitskoeffizienten in ihrer Abhängigkeit von den „Parametern“.

Wie das Reguliergesetz in der Reaktionsstufenregel von J. L. Gay-Lussac und W. Ostwald und in den Sätzen von Jul. Thomsen und A. Horstmann seine Vorläufer hat, so hat auch die Parameterregel viele Vorläufer. Von letzteren sind einzelne von M. Trautz induktiv in seine Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit⁶⁹ aufgenommen worden. Daß die Parameterregel auch schon „Nachläufer“ hat, habe ich an anderer Stelle dargetan⁷⁰.

§ 16. **Die stationäre Konzentration.** Zum Schluß komme ich wieder auf den Ausgangspunkt meiner Darlegungen, auf das Postulat (I) von der Konstanz der Zwischenstoffkonzentration zurück. Die Anwendung dieses Postulates auf unsere Reaktion $A \leftarrow B \leftarrow Z$ ergibt:

$$\frac{dz}{dt} = k_1 u + k_4 v - (k_2 + k_3) z = 0, \quad (169)$$

woraus folgt:

$$z = \frac{k_1 u + k_4 v}{k_2 + k_3}. \quad (170)$$

Da Z instabil ist, so ist $u + v = \text{konstant}$, und wählen wir wieder die Anfangskonzentration von A gleich 1, so wird $u = 1 - v$, und für (170) können wir auch schreiben:

⁶⁷ Vgl. u. a. E. Abel und G. Baum, *Zeitschr. anorg. Chem.* 74 (1912), 395; J. M. Kolthoff, *Zeitschr. analyt. Chem.* 64 (1924), 184 und „Die Maßanalyse“ I (Berlin 1927), Seite 136; E. Ott und R. Schröter, *Ber. chem. Ges.* 60 (1927), 624.

⁶⁸ A. Skrabal, *Monatsh. f. Ch.* 37 (1916), 535.

⁶⁹ Siehe die Zusammenfassungen bei M. Trautz, *Zeitschr. Elektrochem.* 18 (1912), 908 und K. F. Herzfeld, *Annalen der Physik* [4] 59 (1919), 635.

⁷⁰ *Zeitschr. Elektrochem.* 30 (1924), 110.

$$z = \frac{k_1 - (k_1 - k_4)v}{k_2 + k_3} \quad (171)$$

Diese Gleichung (171) ist richtig, ihre Ableitung aus (169) oder dem Postulat (1) ist aber falsch, denn z wird nach (171) nur in dem singulären Falle $k_1 = k_4$ konstant. Im allgemeinen ist z variabel und daher kann dz/dt nicht Null sein.

Die richtige Ableitung der Gleichung (171) folgt aus den Gleichungen (117). Eliminieren wir aus den Ausdrücken für v und z die e -Potenz, so resultiert:

$$z = \frac{\Delta_1 - (\Delta_1 - \Delta_4)v}{1 + \Delta_3} \quad (172)$$

welche Gleichung durch Einsetzung der Δ -Werte (16) mit (171) identisch wird.

Differenzieren wir (172) bzw. (171) nach der Zeit, so erhalten wir unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Zeitableitungen von u und v bis auf das Vorzeichen gleich sind:

$$\frac{dz}{dt} = -\frac{k_1 - k_4}{k_2 + k_3} \frac{dv}{dt} = \frac{k_1 - k_4}{k_2 + k_3} \frac{du}{dt} \quad (173)$$

Die zeitliche Veränderung von z ist also der zeitlichen Veränderung von u und v proportional. Weil aber der Proportionalitätsfaktor entsprechend der Instabilitätsbedingung (Tabelle 17) sehr klein gegenüber 1 ist, so ist auch dz/dt sehr klein, aber nicht Null, wie das Postulat (1) behauptet.

Die Gleichung (173) läßt wieder drei Grenzfälle erkennen. Wenn $k_1 \gg k_4$, so ist, je nach den relativen Werten von k_2 und k_3 , entweder

$$\frac{dz}{dt} = \frac{k_1}{k_2} \frac{du}{dt} \quad (174)$$

entsprechend der Stationaritätsbeziehung (121), oder:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{k_1}{k_3} \frac{du}{dt} \quad (175)$$

entsprechend dem A. Z.-Charakter des Zwischenstoffes.

Mit der Beziehung $k_1 \ll k_4$ und einem meßbaren Umsatze ist nur $k_3 \ll k_2$ vereinbar. Die Gleichung (173) geht dann über in:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{k_4}{k_2} \frac{dv}{dt} \quad (176)$$

entsprechend dem H. Z.-Charakter des Zwischenstoffes.

Unsere über den instabilen Zwischenstoff Z verlaufende Reaktion $A \rightleftharpoons B$ führt somit zu dem „stationären Konzentrationsverhältnis“ $z : u$ bzw. $z : v$, aber niemals zu einer „stationären Konzentration“ des Zwischenstoffes⁷¹.

Es fragt sich daher, ob nicht auch Reaktionen mit instabilen Zwischenstoffen möglich sind, die notwendig zu einer stationären

⁷¹ Mit Ausnahme des singulären Falles $k_1 = k_4$.

ren Konzentration des Zwischenstoffes führen. Solche Reaktionen gibt es in der Tat, doch ist die Ausbildung stationärer Zwischenstoffkonzentrationen immer an bestimmte Bedingungen geknüpft.

Als einfaches Modell einer solchen Reaktion sei folgendes Beispiel angeführt.

Wir nehmen zwei Folgereaktionen der Form an:



Die Addition der beiden Reaktionsgleichungen ergibt:



Bezeichnen wir die Konzentrationen von A , B , C , Z mit u , v , w , z , so gelten die simultanen Differentialgleichungen:

$$\left. \begin{array}{l} -\frac{du}{dt} = k_1 u \\ -\frac{dv}{dt} = k_2 v z \\ \frac{dz}{dt} = k_1 u - k_2 v z \end{array} \right\} (179)$$

von welchen jedoch nur zwei unabhängig sind.

Die erste der Reaktionen (177) leitet den Vorgang ein. Sie beginnt mit der größten Geschwindigkeit, die mit der Abnahme von A immer kleiner wird.

Die zweite Reaktion von (177) beginnt, weil wir dem Reaktionsgemisch kein Z zugesetzt haben, mit der Geschwindigkeit Null. Mit dem Verlauf von $A \rightarrow Z$ wächst diese Geschwindigkeit, bis schließlich beide Reaktionen (177) gleich rasch gehen. Alsdann ist $k_1 u = k_2 v z$, und setzen wir:

$$z = \frac{k_1}{k_2} \frac{u}{v} \quad (180)$$

in die dritte der Gleichungen (179) ein, so resultiert:

$$\frac{dz}{dt} = 0 \quad (181)$$

Wir haben von da ab bedingungsweise das stationäre Konzentrationsverhältnis $u:v = \text{konstant}$ und die stationäre Konzentration $z = \text{konstant}$.

Damit Z instabil ist, muß $k_2 \gg k_1$. Alsdann ist z klein gegen u und v und die Reaktion (178) ist Bruttoreaktion. Ist k_2 entsprechend groß gegenüber k_1 , oder Z gehörig instabil, so wird sich der stationäre Zustand (180) noch in Vorperiode von $A + B \rightarrow C$ einstellen.

Für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion (178) gilt dann:

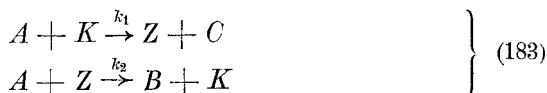
$$\frac{dw}{dt} = \frac{-dv}{dt} = \frac{-du}{dt} = k_2 v z = k_1 u = k u. \quad (182)$$

Wenn diese Gleichung bis zum vollständigen Ablauf der Reaktion (178) streng gelten soll, müssen in Ansehung der Gleichung (180) zwei Bedingungen erfüllt sein: 1. Es müssen u und v gleichzeitig Null werden, was nur dann der Fall ist, wenn A und B im stöchiometrischen Verhältnis der Bruttogleichung (178) zur Reaktion gebracht werden. 2. Die Reaktionen (177) müssen in bezug auf A und B von gleicher Ordnung, d. h. die Potenzen von u und v müssen gleich sein (im angenommenen Falle sind sie beide gleich 1).

Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so gilt (181) nur angenähert. Man kann dann aber mit genügender Genauigkeit das z intervallweise konstant setzen und die Gleichung (182) intervallweise benutzen.

Eine hierher gehörige Reaktion habe ich 1917 gemessen⁷².

Als zweites Modell seien die Reaktionen:



angenommen. Ihre Addition führt zur Reaktionsgleichung:



Bezeichnen wir die Konzentrationen von A, B, K, Z mit u, v, w, z , so gelten die simultanen Differentialgleichungen:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{-du}{dt} = k_1 u w + k_2 u z \\ \frac{dz}{dt} = k_1 u w - k_2 u z \end{array} \right\} (185)$$

Im stationären Zustand wird $k_1 u w = k_2 u z$ und daher:

$$z = \frac{k_1}{k_2} w. \quad (186)$$

Ist $k_2 \gg k_1$, so wird Z ein instabiler Zwischenstoff, die Reaktion (184) Bruttoreaktion und K Katalysator. Dann ist auch $w =$ konstant und es folgt aus (186):

$$\frac{dz}{dt} = 0. \quad (187)$$

Bei gehörig instabilem Z erfolgt die Einstellung des stationären Zustandes in der Vorperiode von (184) und von da ab gelten die Beziehungen (186) und (187).

Unter Benutzung von (185) und (186) folgt für die Zeitgleichung der Bruttoreaktion:

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{du}{dt} = \frac{1}{2} 2 k_1 u w = k u w. \quad (188)$$

⁷² A. Skrabal, Monatsh. f. Ch. 38 (1917), 159.

Eine hierher gehörige Reaktion haben W. C. B r a y und R. S. L i v i n g s t o n ⁷³ gemessen.

Zusammenfassung.

Mannigfache Erfahrungen sprechen dafür, daß die chemischen Reaktionen über instabile Zwischenstoffe verlaufen. Die kinetischen Eigenschaften der Zwischenstoffe sind für die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmend.

Viele Physikochemiker und Physiker nehmen an, daß sich alsbald nach Beginn der Reaktion ein stationärer Zustand ausbildet, demzufolge die Konzentration des Zwischenstoffes einen von der Zeit unabhängigen, konstanten Wert annimmt.

Es wird eine Theorie der Reaktionen mit instabilem Zwischenstoff gegeben und gezeigt, daß diese Annahme nur in singulären, also unwahrscheinlichen Fällen zutrifft und daß die Konzentration des Zwischenstoffes im allgemeinen mit der Zeit veränderlich ist.

Als alleinige Voraussetzung der entwickelten Theorie wird angenommen, daß die Reaktionen der instabilen Zwischenstoffe dem kinetischen Massenwirkungsgesetze unterliegen. Die Theorie wird an den monomolekularen Reaktionen entwickelt, da nur die simultanen Differentialgleichungen der letzteren in geschlossener Form integrierbar sind. Die Ergebnisse der Rechnung sind aber auf Reaktionen höherer Ordnung übertragbar.

Vorausgeschickt wird, daß der zeitliche Verlauf der chemischen Reaktionen in drei aufeinanderfolgende Teile gegliedert werden kann. Während der Hauptperiode der Reaktion sind die Konzentrationen der verschwindenden und entstehenden Stoffe von gleicher oder ähnlicher Größenordnung. Bei monomolekularen Reaktionen reicht die Hauptperiode von einem Tausendstel bis etwa dem Zehnfachen der Relaxationszeit. Vor der Hauptperiode liegt die Vorperiode, nach der Hauptperiode die Nachperiode der Reaktion. Mit zunehmender Reversibilität der Reaktion verschwindet zunächst die Nachperiode und dann auch die Hauptperiode.

In der Regel wird bei chemischen Reaktionen der Verlauf in der Hauptperiode gemessen. Sehr langsame Reaktionen können nur in der Vorperiode, sehr rasche nur in der Nachperiode gemessen werden.

Verläuft die chemische Reaktion über einen instabilen Zwischenstoff, so bildet sich im Zuge der Vorperiode ein stationärer Zustand aus, der dadurch gekennzeichnet ist, daß das Konzentrationsverhältnis von Zwischenstoff und Ausgangsstoff oder von Zwischenstoff und Endprodukt von der Zeit unabhängig, also konstant ist. Dieser stationäre Zustand gilt für die ganze Haupt-

⁷³ Journ. Amer. Chem. Soc. 45 (1923), 1951 u. 2048; 48 (1926), 53.

periode. In der Regel bleibt er auch in der Nachperiode bis Ende der Reaktion aufrecht, seltener tritt in der Nachperiode ein neuer stationärer Zustand in Erscheinung, derart, daß in der Hauptperiode Zwischenstoff: Ausgangsprodukt, in der Nachperiode Zwischenstoff: Endprodukt konstant ist.

Also nicht Konzentrationen, wie vom eingangs erwähnten Postulat hingestellt wird, sondern Konzentrationsverhältnisse sind stationär.

Der stationäre Zustand folgt aus den Gleichungen des allgemeinen Integrals durch Einführung der Instabilitätsbedingungen und Entfernung schädlicher Differenzen durch Reihentwicklung.

Aus den derart gewonnenen Gleichungen geht weiters hervor, daß sich die über instabile Zwischenstoffe verlaufenden Reaktionen kinetisch genau wie die direkten Reaktionen verhalten, indem an Stelle der Geschwindigkeitskonstanten der direkten Reaktion die Konstanten der Zwischenreaktion oder Aggregate der letzteren treten.

Die stationären Konzentrationsverhältnisse lassen sich als Quotienten von Konstanten aggregaten darstellen und entsprechen dem stationären Zustande, der bei radioaktiven Atomumwandlungen unter dem Namen „Laufendes Gleichgewicht“ oder „Transient equilibrium“ bekannt ist.

Wenn jedoch die stationären Konzentrationsverhältnisse und die ihren Wert bestimmenden Konstantenverhältnisse Zwischenreaktionen angehören, die zueinander im Verhältnis von Hin- und Rückreaktion stehen, so degenerieren die stationären Zustände zu „chemischen Gleichgewichten“.

In Ansehung des Umstandes, daß die Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen in der Regel auch größenordnungsmäßig verschieden sind, werden die zu chemischen Gleichgewichten degenerierten stationären Zustände die Regel bilden.

Es lassen sich alsdann zwei Arten von instabilen Zwischenstoffen unterscheiden:

1. Zwischenstoffe, die ab Hauptperiode mit den Ausgangsstoffen im chemischen Gleichgewichte sind und die Arrheniussche Zwischenstoffe genannt werden;

2. Zwischenstoffe, die ab Hauptperiode mit den Endprodukten der Reaktion im chemischen Gleichgewichte sind und die als van 't Hoff'sche Zwischenstoffe bezeichnet werden.

Die letzteren entsprechen dem „kritischen Zustand“ von R. Marce lin und den „instabilen kritischen Komplexen“ von J. N. Brönsted. Die hier als Arrheniussche Zwischenstoffe bezeichneten Produkte nennt Brönsted „intermediäre stabile Komplexe“.

Die laufenden Konzentrationen der beiden Arten von Zwischenstoffen lassen sich in eine formelmäßige Relation bringen.

Aus ihr geht hervor, daß die laufende Konzentration des Arrheniusschen Zwischenstoffes *ceteris paribus* größer ist als die des van 't Hoff'schen. Die letzteren Zwischenstoffe sind daher instabiler als die ersteren. Die große Instabilität der van 't Hoff'schen Zwischenstoffe ist die Ursache, daß so viele Reaktionen über diese Zwischenstoffe verlaufen.

Geht eine umkehrbare Reaktion auf dem Hinwege über einen van 't Hoff'schen Zwischenstoff, so verläuft sie auf dem Rückwege über einen Arrheniusschen und vice versa.

Diese Sachlage macht es erforderlich, die theoretische Ableitung der von J. N. Brönsted gegebenen und experimentell begründeten Formel, wonach die Geschwindigkeit einer über einen instabilen Zwischenstoff verlaufenden Reaktion den Aktivitäten der Ausgangsstoffe direkt, dem Aktivitätskoeffizienten des Zwischenstoffes verkehrt proportional ist, zu modifizieren.

Es wird ferner gezeigt, daß eine über einen van 't Hoff'schen Zwischenstoff gehende Reaktion durch katalytische Beschleunigung in eine über einen Arrheniusschen Zwischenstoff verlaufende Reaktion verwandelt werden kann und umgekehrt.

Die katalytische Beschleunigung einer über einen van 't Hoff'schen Zwischenstoff verlaufenden Reaktion kann aber auch zur Eröffnung einer neuen Reaktionsbahn führen, derart, daß nach der raschen Reaktion ein weniger stabiles Reaktionsprodukt entsteht als nach der langsamen. Die Geschwindigkeit regelt somit die Reaktionsstufenfolge. Damit ist die theoretische Begründung des vom Verfasser vor vielen Jahren aufgezeigten „Regulierungsgesetzes“ gegeben.

Es wird schließlich an zwei Modellen gezeigt, wie die Simultanreaktionen geartet sein müssen, die in der Vorperiode der Bruttoreaktion zu einer stationären Zwischenstoffkonzentration führen. Sie gehen letzten Endes aus Reaktionen mit stationären Konzentrationsverhältnissen hervor.
