

# Über den Ausbau der chemischen Mechanik

Von

Anton Skrabal

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Februar 1930)

## Verzeichnis der gebrauchten Abkürzungen.

- S. C. M. G. = Statisches Konzentrations-Massenwirkungsgesetz.
- S. R. M. G. = Statisches Relations-Massenwirkungsgesetz.
- S. A. M. G. = Statisches Aktivitäts-Massenwirkungsgesetz.
- K. C. M. G. = Kinetisches Konzentrations-Massenwirkungsgesetz.
- K. R. M. G. = Kinetisches Relations-Massenwirkungsgesetz.
- K. A. M. G. = Kinetisches Aktivitäts-Massenwirkungsgesetz.
- R. G. = Reaktionsgeschwindigkeit.
- A. Z. = Arrheniusches Zwischenprodukt.
- H. Z. = van 't Hoff'sches Zwischenprodukt.

§ 1. **Problemstellung.** Vor kurzem<sup>1</sup> habe ich die von J. N. Brönsted<sup>2</sup> gegebene Formel, wonach die R. G. den Aktivitäten der reagierenden Stoffe direkt und dem Aktivitätskoeffizienten des instabilen kritischen Komplexes verkehrt proportional ist, neu abgeleitet und interpretiert.

Die mündlichen und schriftlichen Auseinandersetzungen, die ich im Anschluß an meine Veröffentlichung mit Fachgenossen hatte, haben mir gezeigt, daß meine Darlegungen nicht ganz so verstanden wurden, wie ich sie meinte, und daß sie also an Klarheit vielleicht zu wünschen übriglassen.

Wenn ich im folgenden meinen Versuch erneuere, so geschieht dies nicht nur in Ansehung der Interpretierung der Brönsted'schen Geschwindigkeitsformel, deren Tragfähigkeit experimentell erwiesen erscheint, sondern vielmehr in Hinblick auf die allgemeine Frage: Wie sind die Gesetze der klassischen chemischen Mechanik, die für verdünnte Systeme und ein bestimmtes Solvens gelten, zu modifizieren, wenn sie auch auf konzentrierte Systeme und auf ein beliebiges Lösungsmittel anwendbar sein sollen?

Zur Beantwortung dieser Frage will ich — zuerst hinsichtlich des Gleichgewichtes und dann in Hinblick auf die Geschwindigkeit — folgenden Weg gehen:

1. Die Gesetze für verdünnte Systeme und für ein bestimmtes „konstantes Medium“;

<sup>1</sup> A. Skrabal, Z. physikal. Chem. B. 3, 1929, S. 247. <sup>2</sup> J. N. Brönsted, Z. physikal. Chem. 102, 1922, S. 169, und 115, 1925, S. 337.

2. die Gesetze für verdünnte Systeme und für ein beliebiges „konstantes Medium“;

3. die Gesetze für beliebige Systeme und für ein beliebiges „variables Medium“.

Punkt 1 und 2 sind — was das Gleichgewicht anlangt — von J. H. van 't Hoff erledigt worden. Es bedarf nur der Einführung des neuzeitlichen Aktivitätsbegriffes, um Gesetz 3 zu erhalten. Dagegen ist die van 't Hoff'sche Geschwindigkeitsgleichung zu modifizieren, wenn dieselbe unter Einführung der Aktivität nach Punkt 3 allgemein gelten soll.

Meine Darstellung soll möglichst hypothesenfrei sein. Die hypothesenfreie (thermodynamische) Ableitung des statischen Massenwirkungsgesetzes nach Punkt 1, 2, 3 liegt schon vor und ihr Ergebnis muß nur wegen des Zusammenhanges mit dem kinetischen Massenwirkungsgesetze wiedergegeben werden. Was die Geschwindigkeitsgleichung anlangt, soll von dem klassischen Gesetze ausgegangen und letzteres nur so weit modifiziert werden, als notwendig und zureichend ist, um für  $R. G. = 0$  das betreffende statische Massenwirkungsgesetz zu erhalten.

§ 2. Die klassischen Gesetze. Die sogenannten klassischen Gesetze der chemischen Mechanik oder Dynamik<sup>3</sup> (Statik und Kinetik) sollen an dem einfachsten Fall der Reaktion:



exemplifiziert werden. Bedeutet  $c$  die räumliche<sup>4</sup> Konzentration, so ist nach dem S. C. M. G. im Gleichgewichte:

$$\frac{c_A}{c_B} = K_c, \quad (1)$$

wo  $K_c$  die Konstante des S. C. M. G. ist, und nach dem K. C. M. G. die Geschwindigkeit:

$$\frac{-dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B, \quad (2)$$

wo  $t$  die Zeit und  $k_1$  und  $k_2$  die Konstanten oder Koeffizienten des K. C. M. G. sind. Die Gleichungen (1) und (2) gelten für konstante Temperatur und für verdünnte Systeme (verdünnte Gase oder Lösungen).

Sie gelten ferner nur für ein bestimmtes „konstantes Medium“, d. h. je nach dem Solvens haben  $K_c$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  andere Werte. Die drei Konstanten sind also nicht nur von der Reaktion, sondern auch vom Medium oder

<sup>3</sup> Über die Väter dieser Gesetze siehe den historischen Teil des Buches R. Lorenz, „Das Gesetz der chemischen Massenwirkung“, Leipzig 1927, S. 1–26 und 174.

<sup>4</sup> Vgl. R. Wegscheider, Z. physik. Chem. 39, 1902, S. 232, 239, 290 und 302.

Solvens abhängig. Damit ist implizite auch gesagt, daß die Gleichungen nur für verdünnte Systeme gelten, denn bei konzentrierten Systemen ändert sich mit dem „Umsatze“ auch das Medium, so daß letzteres nicht mehr konstant ist.

Das S. C. M. G. läßt sich thermodynamisch beweisen und an der Erfahrung bestätigen. Der thermodynamische Beweis von (1) ist aber an die Gültigkeit der „Zustandgleichung für verdünnte Gase und Lösungen“ (ideales Gas- bzw. Lösungsgesetz) geknüpft.

Das K. C. M. G. (2) ist nur aus der Erfahrung gewonnen, denn die Thermodynamik sagt über Reaktionsgeschwindigkeiten nichts aus. Natürlich kann man sich über das Zustandekommen der chemischen Reaktionen hypothetische Vorstellungen machen, die so geartet sind, daß sie zu dem Erfahrungssatze (2) führen.

Im Besitze des Erfahrungssatzes (2) kann man dem thermodynamischen Beweis des S. C. M. G. (1) einen neuen Beweis hinzufügen. Für  $t = \infty$  oder R. G. = 0 wird aus (2):

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B = 0$$

und daher:

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{k_2}{k_1} = K_c. \quad (3)$$

Das ist der sogenannte kinetische Beweis des S. C. M. G. Die Gleichung (3) wollen wir als den „Guldbergschen Satz“, die kinetischen Vorstellungen, die sich an diesen Satz knüpfen, als die „Guldbergsche Kinetik“ bezeichnen.

Nach der Guldbergschen Kinetik läßt sich also die Konstante des S. C. M. G. als Quotient der Geschwindigkeitskonstanten zweier gegenläufiger oder reziproker Reaktionen darstellen.

Das Gleichgewicht selbst ist nach der Guldbergschen Kinetik kein statisches, sondern ein dynamisches oder kinetisches. Gleichgewicht herrscht, wenn die Geschwindigkeiten zweier reziproker Reaktionen einander gleich geworden sind:

$$k_1 c_A = k_2 c_B, \quad (4)$$

woraus sich Gleichung (3) ergibt.

Das Guldbergsche Gleichgewicht entspricht somit einem stationären Zustande. Von einem wahren stationären Zustande, wie z. B. dem „photochemischen Gleichgewicht“, unterscheidet es sich aber in energetischer und kinetischer

Hinsicht; in energetischer Hinsicht dadurch, daß die Aufrechterhaltung des Guldbergschen Gleichgewichtes kostenlos erfolgt, während die Aufrechterhaltung eines wahren stationären Zustandes an die Degradierung von Energie geknüpft, also mit Unkosten verbunden ist, in kinetischer Hinsicht in folgendem Punkte.

Die beiden gegenläufigen Reaktionen kann ich im Falle eines wahren stationären Zustandes voneinander loslösen, ich kann z. B. den zu einem photochemischen Gleichgewicht führenden Vorgang in der Dunkelheit untersuchen und also den Dunkelvorgang für sich allein messen. Dagegen sind die beiden gegenläufigen Reaktionen der Guldbergschen Kinetik unzertrennbar miteinander verbunden, der Verlauf der einen Reaktion zieht den Verlauf der anderen notwendig nach sich<sup>5</sup>. Der Grund hiefür ist, daß die beiden Reaktionen voneinander nicht unabhängig, sondern nach der Guldbergschen Kinetik miteinander durch eine wahre Gleichgewichtsbeziehung verknüpft sind.

Die Guldbergsche Kinetik entspricht der üblichen Auffassung. Man kann aber den Erfahrungssatz (2) mathematisch anders ansprechen und ihn derart deuten, daß das chemische Gleichgewicht kein dynamisches mehr ist. Ich komme hierauf in § 8 zurück. Insoweit wir nur aus makroskopischen Experimenten unsere Schlüsse auf die Natur des chemischen Gleichgewichtes ziehen, besteht Mehrdeutigkeit. Vorläufig liegt keine genügende Veranlassung vor, von der Guldbergschen Kinetik abzugehen. Die folgenden Darlegungen basieren alle auf den Guldbergschen Vorstellungen.

Nach der Guldbergschen Kinetik verlaufen die reziproken Reaktionen  $A \rightarrow B$  und  $B \rightarrow A$  immer gleichzeitig nebeneinander. Weil aber von den beiden gegenläufigen Reaktionen unter bestimmt gewählten Anfangsbedingungen die eine von  $t = 0$  bis  $t = \infty$  immer rascher ist als die andere, verläuft tatsächlich nur eine Reaktion. Wir wollen letztere als die „effektive Reaktion“ bezeichnen. Gehen wir vom reinen  $A$  oder seiner Lösung aus, so ist immer  $A \rightarrow B$  die effektive Reaktion, gehen wir vom reinen  $B$  aus, so ist immer  $B \rightarrow A$  effektiv.

Die Gleichung (2) des K. C. M. G. und ihre Konstanten gelten unabhängig von der effektiven Reaktion oder von der Reaktionsrichtung, d. h. wir finden für die Koeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  dieselben Werte, ob wir sie nun aus der Messung von  $A \rightarrow B$  oder von  $B \rightarrow A$  ermitteln. Die Experimente, die das ergeben, bilden eine Stütze für die Guldbergsche Kinetik.

Unsere klassischen Fundamentalgesetze (1) und (2) enthalten als Variable die beiden Konzentrationen  $C_A$  und  $C_B$ . Letztere sind aber voneinander nicht unabhängig, son-

<sup>5</sup> Vgl. auch R. Wegscheider, Z. physikal. Chem. 106, 1923, S. 18, insbes. 35.

dem miteinander stöchiometrisch verknüpft. Ich kann beide Konzentrationen als Funktion einer neuen Variablen  $x$ , der „Umsatzvariablen“, darstellen:

$$\left. \begin{aligned} c_A &= a - x \\ c_B &= b + x \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

wo  $a$  und  $b$  konstante Konzentrationen sind.

Aus (5) folgt durch Differentiation nach der Zeit:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = \frac{dx}{dt}. \quad (6)$$

In Ansehung dieser stöchiometrischen Beziehung nimmt das S. C. M. G. (1) die Form:

$$\frac{a-x}{b+x} = K_c \quad (7)$$

und das K. C. M. G. (2) die Form an:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x). \quad (8)$$

In der experimentellen Praxis operiert man nicht mit den Gleichungen (1) und (2), sondern mit den Gleichungen (7) und (8) mit der einzigen variablen Konzentration  $x$ , die aus einer einzigen Analyse ermittelt werden kann.

Das  $K_c$  ist nur eine Funktion von  $x$ , die kinetischen Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  sind Funktionen von  $x$  und  $t$ . Von den beiden letzteren Variablen ist eine abhängig. „Für die Kinetik gibt es nur eine unabhängige Variable, die Zeit“<sup>6</sup>. Gehen wir von einem bestimmten System ( $a$  und  $b$  gegeben) aus, so ergibt sich für jeden Zeitpunkt das  $x$  (und damit  $c_A$  und  $c_B$ ) eindeutig nach (8), für  $t = \infty$  nach (8) und (7).

Die Gleichungen (7) und (8) sind in bezug auf  $x$  linear, die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  ist „monomolekular“ (J. H. van 't Hoff) oder „erster Ordnung“ (Wilh. Ostwald). In dem allgemeinen Falle, daß die Reaktion in der einen Richtung  $n$ -ter, in der anderen  $m$ -ter Ordnung ist, ist die Dimension von  $K_c$ :

$$\text{Dim. } K_c = c^{n-m} \quad (9)$$

und die Dimension der Geschwindigkeitskonstanten:

$$\text{Dim. } k = c^{1-n} t^{-1}, \quad (10)$$

wo  $c$  eine Konzentration,  $t$  die Zeit und  $n$  bzw.  $m$  ganze, positive Zahlen sind.

Diese allbekannten Verhältnisse und Beziehungen habe ich darum so eingehend dargelegt, weil sie bei der Verallgemeinerung der klassischen Gesetze verloren gehen.

<sup>6</sup> Siehe R. Wegscheider, Z. physikal. Chem. 39, 1902, S. 290.

§ 3. Das statische Massenwirkungsgesetz. In dem Bestreben, die klassischen Gesetze der chemischen Dynamik zu verallgemeinern, hat man versucht, die Konzentration (bzw. den Druck) durch andere Größen, bzw. die ideale Gas- oder Lösungsgleichung durch allgemeinere Zustandsgleichungen zu ersetzen<sup>7</sup>.

Wir wollen mit J. H. van 't Hoff einen anderen Weg gehen und schrittweise vordringen, indem wir — u. zw. vorerst hinsichtlich des statischen Massenwirkungsgesetzes — die Frage beantworten: Wie sieht die klassische Gleichung aus, die für verdünnte Systeme, aber für ein beliebiges „konstantes Medium“ gilt?

Zu diesem Behufe denken wir uns mit van 't Hoff<sup>8</sup> unsere Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  in zwei aneinandergrenzenden Phasen im Gleichgewichte. Weil die Systeme „verdünnt“ sein sollen, wählen wir zwei Stoffe  $A$  und  $B$ , die schwerflüchtig und schwerlöslich sind. Die beiden aneinandergrenzenden Phasen können entweder zwei Lösungen oder eine Lösung und die Gasphase sein.

Alsdann müssen wir noch ein weiteres Gesetz der klassischen chemischen Dynamik, dessen Variable abermals die Konzentration ist, heranziehen, nämlich den „Verteilungssatz“. Bezeichnen  $c'$  und  $c''$  die Konzentrationen irgendeines Stoffes in zwei aneinandergrenzenden Phasen, so ist im Verteilungsgleichgewichte:

$$\frac{c'}{c''} = \alpha, \quad (11)$$

wo  $\alpha$  der Verteilungskoeffizient ist. Er ist eine Konstante wie  $K_c$  in (1) und  $k_1$  und  $k_2$  in (2).

Bezüglich der Beweisbarkeit des Verteilungssatzes gilt das gleiche wie für den Erfahrungssatz (1) des S. C. M. G.

Weil unser Stoff schwerflüchtig und schwerlöslich ist, gilt (11) auch für seinen gesättigten Dampf und seine gesättigten Lösungen. Werden die Sättigungskonzentrationen unseres Stoffes in den beiden aneinandergrenzenden Phasen mit  $s'$  und  $s''$  bezeichnet, so ist nach (11):

$$\frac{s'}{s''} = \alpha. \quad (12)$$

Schreiben wir die beiden Gleichungen (11) und (12) in der Form:

$$\begin{aligned} c' &= \alpha c'' \\ s' &= \alpha s'' \end{aligned}$$

<sup>7</sup> Vgl. die historischen Darlegungen bei J. N. Brönsted l.c. und R. Lorenz l.c.  
<sup>8</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen über theoret. und physikal. Chem. I. Die chemische Dynamik, Braunschweig 1898, S. 108, 219.

so folgt durch Division :

$$\frac{c'}{s'} = \frac{c''}{s''}. \quad (13)$$

Es besteht das Bedürfnis, für diesen Quotienten, d. h. für die Konzentration relativ zur Sättigungskonzentration, einen Namen und ein Symbol einzuführen. Wir wollen ihn als „Relation“ bezeichnen und ihm das Symbol  $r$  zulegen. Wir haben somit die Definitionsgleichungen

$$\left. \begin{aligned} r &= \frac{c}{s} \\ c &= rs \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Aus (13) wird alsdann  $r' = r''$  oder:

$$\frac{r'}{r''} = 1. \quad (15)$$

Diese Gleichung (15) ist eine neue Form des Verteilungssatzes. Der Satz (11) ist der Konzentrations-Verteilungssatz (C. V. S.), die Gleichung (15) der Relations-Verteilungssatz (R. V. S.).

Die Konstante  $\alpha$  des C. V. S. ist eine reine Zahl, der Wert derselben ist von Stoff zu Stoff, von Solvens zu Solvens und von Temperatur zu Temperatur verschieden.

Die Konstante des R. V. S. ist die reine Zahl Eins und also unabhängig von Stoff, Solvens und Temperatur. Es rührt dies davon her, daß (15) durch Eliminierung der Stoffkonstante  $\alpha$  aus (11) und (12) hervorgegangen ist.

Der klassische Verteilungssatz läßt sich somit dadurch verallgemeinern, daß man an Stelle der Konzentration die Relation einführt. Eine ähnliche Verallgemeinerung ist auch bei den klassischen Gesetzen (1) und (2) zu erwarten.

Selbstredend setzen unsere Darlegungen voraus, daß der ins Auge gefaßte Stoff in den beiden aneinandergrenzenden Phasen in demselben Molekularzustand vorhanden ist (van 't Hoff).

An die Gleichungen (14) und (15) knüpft sich noch eine Bemerkung. Man könnte fragen, wie die Dinge stehen, wenn unser Stoff in mehreren polymorphen Formen auftritt. Auf diese Frage hat bereits O. Dimroth<sup>9</sup> die Antwort gegeben: Man muß die Sättigungskonzentrationen immer auf denselben Bodenkörper beziehen, und da das Verhältnis der Löslichkeiten polymorpher Formen vom Solvens unabhängig ist<sup>10</sup>, ist die Wahl des Bodenkörpers ohne Belang.

<sup>9</sup> O. Dimroth, Liebigs Ann. 399, 1913, S. 100, Fußnote 1. <sup>10</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen Bd. II, Die chemische Statik, Braunschweig 1899, S. 129.

In Formeln gebracht, lautet das folgendermaßen: Versehen wir, je nach der Natur des Bodenkörpers, die Sättigungskonzentration und Relation mit dem Index 1 bzw. 2, so haben wir nach van 't Hoff:

$$\frac{s_2'}{s_1'} = \frac{s_2''}{s_1''} = \lambda, \quad (16)$$

wo  $\lambda$  eine Konstante ist, und daher:

$$\left. \begin{aligned} r_1' &= \frac{c'}{s_1'} & r_2' &= \frac{c'}{s_2'} = \frac{c'}{\lambda s_1'} \\ r_1'' &= \frac{c''}{s_1''} & r_2'' &= \frac{c''}{s_2''} = \frac{c''}{\lambda s_1''} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

und durch Division unter Berücksichtigung von (13):

$$\frac{r_1'}{r_1''} = \frac{r_2'}{r_2''} = 1, \quad (18)$$

unabhängig von der getroffenen Bodenkörperwahl.

Somit gilt der R. V. S. (15) unabhängig vom Bodenkörper, wenn nur  $r'$  und  $r''$  immer auf denselben Bodenkörper bezogen werden.

Kehren wir nun zu unserer Reaktion  $A \rightleftharpoons B$ , bezüglich welcher in zwei aneinandergrenzenden Phasen Gleichgewicht bestehen soll, zurück. Neben dem chemischen Gleichgewicht muß auch Verteilungsgleichgewicht herrschen, denn nur dann ist das System in Ruhe.

Wir haben alsdann nach (15) die beiden Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} r_A' &= r_A'' \\ r_B' &= r_B'' \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

woraus durch Division folgt:

$$\frac{r_A'}{r_B'} = \frac{r_A''}{r_B''} = \text{konstant.} \quad (20)$$

Bezeichnen wir diese Konstante mit  $K_r$ , so haben wir allgemein:

$$K_r = \frac{r_A}{r_B}. \quad (21)$$

Das ist das S. R. M. G. Seine Konstante  $K_r$  ist vom Solvens nicht mehr abhängig. „Dieselbe Konzentrationsfunktion<sup>11</sup> tritt auf, nur ist die Einheit nicht die molekulare Menge im Liter, sondern die in gesättigter Lösung vorhandene Menge“ (J. H. van 't Hoff<sup>12</sup>). O. Dimroth<sup>13</sup> hat

<sup>11</sup> Gemeint ist der Bruch des Massenwirkungsgesetzes. <sup>12</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen I, S. 219. <sup>13</sup> O. Dimroth, Liebigs Ann. der Chem. 377, 1910, S. 127; 378, 1910, S. 382; 399, 1913, S. 91.



die Beziehung (21) experimentell überprüft und die vom Lösungsmittel unabhängige Massenwirkungskonstante  $K_r$  „absolute Gleichgewichtskonstante“ genannt.

Da die Relationen reine Zahlen sind, ist auch  $K_r$  — zum Unterschied von  $K_c$  — eine reine Zahl, also von der Dimension 1, u. zw. unabhängig von der Reaktionsordnung, während die Dimension von  $K_c$  mit der Reaktionsordnung nach (9) variiert. Die Dimensionen der Konstanten der klassischen Gesetze vereinfachen sich, wenn wir an Stelle der Konzentrationen Relationen setzen.

Während aber zwischen den Konzentrationen nach (5) stöchiometrische Beziehungen bestehen, bestehen solche zwischen den Relationen nicht. Bei den Experimentaluntersuchungen wird man daher auf die Konzentrationsfunktionen zurückgreifen. Im Falle der Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  sind die Beziehungen zwischen  $K_r$  und  $K_c$  geregelt nach:

$$\left. \begin{aligned} K_r &= \frac{r_A}{r_B} = K_c \frac{s_B}{s_A} \\ K_c &= \frac{c_A}{c_B} = K_r \frac{s_A}{s_B} \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Der numerische Wert von  $K_c$  wechselt mit dem Solvens, mit dem Bodenkörper hat er keine Beziehungen. Der numerische Wert von  $K_r$  ist vom Solvens unabhängig, aber abhängig von der Bodenkörperwahl. Haben wir letztere Wahl getroffen, also von den polymorphen Formen von  $A$  und  $B$  je eine gewählt, so ist für zwei verschiedene Lösungsmittel:

$$\left. \begin{aligned} \frac{K_r'}{K_r''} &= 1 \\ \frac{K_c'}{K_c''} &= \frac{s_A'}{s_B'} \frac{s_B''}{s_A''} \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Die Gleichungen (15) und (21) wurden zuerst von van't Hoff hergeleitet. Von ihnen führt ein kleiner Schritt zu den für beliebige Systeme und für beliebige „variable Medien“ geltenden, also allgemeinen Gleichgewichtsgesetzen.

Diesen Schritt hat G. N. Lewis<sup>14</sup> getan, indem er für den Druck den allgemeineren Begriff der „Fugazität“  $\phi$  und für die Konzentration den allgemeineren Begriff der „Aktivität“  $\xi$  einführte. Bedeutet  $\xi$  die (absolute) Aktivität einer Molekelart in einem System und  $F$  die freie Energie, so ist  $\xi$  durch die Gleichung definiert<sup>15</sup>:

<sup>14</sup> G. N. Lewis, Proc. Amer. Acad. 37, 1901, S. 49, und 43, 1907, S. 259; Z. physikal. Chem. 38, 1901, S. 205. und 61, 1907, S. 129. <sup>15</sup> Vgl. H. S. Harned, Z. physikal. Chem. 117, 1925, S. 1.

$$F = RT \ln \xi + J, \quad (24)$$

wo  $R$  und  $T$  die bekannte Bedeutung haben und  $J$  eine Konstante ist. Wird  $F$  in bezug auf einen Normalzustand  $F_0$  gemessen, so ist

$$F - F_0 = RT \ln \frac{\xi}{\xi_0} = RT \ln a, \quad (25)$$

wo  $\xi_0$  die Aktivität für  $F = F_0$  und

$$a = \frac{\xi}{\xi_0} \quad (26)$$

die relative Aktivität oder „Aktivität“ schlechtweg ist. Die Aktivität wird immer nur in dieser Bedeutung als relative Größe verwendet.

Die Gleichung (26) entspricht der Gleichung (14) für die Relation  $r$ , wie letztere, ist auch die Aktivität  $a$  von der Dimension einer reinen Zahl. Zwischen der Aktivität und der Konzentration besteht die Beziehung:

$$a = f c, \quad (27)$$

wo  $f$  der „Aktivitätskoeffizient“ ist. Er ist — wie der „Relationskoeffizient“  $1:s$  nach (14) — von der Dimension einer reziproken Konzentration.

Für die Aktivitäten  $a'$  und  $a''$  eines Stoffes in zwei einander grenzenden Phasen ist im Gleichgewichte:

$$\frac{a'}{a''} = 1 \quad (28)$$

entsprechend der Beziehung (15).

Wie sich aus (15) das S. R. M. G. (21), läßt sich aus (28) das S. A. M. G. der Reaktion  $A \rightleftharpoons B$ :

$$K_a = \frac{a_A}{a_B} \quad (29)$$

herleiten, wo  $K_a$  die Konstante des S. A. M. G. ist. Letztere ist vom Medium unabhängig. Unabhängig von der Reaktionsordnung ist  $K_a$  von der Dimension einer reinen Zahl.

Während aber die Relationsgesetze (15) und (21) für verdünnte Systeme und ein beliebiges „konstantes Medium“ gelten, gelten die Aktivitätsgesetze (28) und (29) auch für beliebige Systeme und ein beliebiges „variables Medium“.

Die Beziehungen zwischen  $K_c$  und  $K_a$ , auf welche zurückgegriffen werden muß, wenn stöchiometrisch gerechnet werden soll, sind:

$$\left. \begin{aligned} K_a &= \frac{a_A}{a_B} = K_c \frac{f_A}{f_B} \\ K_c &= \frac{c_A}{c_B} = K_a \frac{f_B}{f_A} \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Sie entsprechen den Gleichungen (22). Während jedoch  $s_A$  und  $s_B$  in (22) konstante Werte haben, sind  $f_A$  und  $f_B$  in (30) im allgemeinen variabel. Die Werte der Aktivitätskoeffizienten müssen fallweise experimentell ermittelt werden.

Aus diesen Darlegungen geht hervor, daß die klassischen Gleichgewichtsgesetze dadurch verallgemeinert werden können, daß man in diese Gesetze für die Konzentration zunächst die Relation und schließlich für letztere die Aktivität einführt. Durch diese „Relativierung“ vereinfachen sich die Dimensionen der Konstanten der Gleichgewichtsgesetze. Mit der Relativierung der Variablen gehen aber die stöchiometrischen Beziehungen verloren. Bei der numerischen Fruktifizierung der allgemein gültigen Gesetze führt man daher die letzteren auf die „Konzentrationsgesetze“ zurück.

Wie die Konzentrationen einer Reaktion untereinander nach dem Gesetz der Erhaltung der Masse und der Atom- und Molekulartheorie stöchiometrisch verknüpft sind, so sind die Konzentrationen mit der Reaktionswärme nach dem ersten Hauptsatz stöchiometrisch verknüpft. Wir greifen daher auch auf die Konzentrationsgesetze zurück, wenn wir die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten aufzeigen wollen.

Bezeichnen  $A$  und  $B$  die gelösten (vergasen) Stoffe unserer Reaktion,  $\{A\}$  und  $\{B\}$  die festen Formen, so bestehen die stöchiometrischen Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} A &= B + Q \\ \{A\} &= \{B\} + U \\ \{A\} &= A + S_A \\ \{B\} &= B + S_B \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

wo  $Q$  die Reaktionswärme der Reaktion in der Lösung (im Gasraum),  $U$  die Reaktionswärme der festen Stoffe, und  $S_A$  und  $S_B$  die Lösungswärmen (Verdampfungswärmen) bedeuten. Nach dem Gesetz der konstanten Wärmesummen muß sein:

$$U - Q = S_A - S_B. \quad (32)$$

Die Veränderlichkeit von  $K_c$  (1) mit der Temperatur folgt aus der Isochorengleichung von van 't Hoff:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (33)$$

Die Temperaturabhängigkeit von  $K_r$  (21) folgt aus (22) zu:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \ln K_r}{dT} &= \frac{d \ln K_c}{dT} + \frac{d \ln s_B}{dT} - \frac{d \ln s_A}{dT} \\ &= \frac{1}{RT^2} (Q - S_B + S_A) \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

oder, unter Benutzung von (32):

$$\frac{d \ln K_r}{dT} = \frac{U}{RT^2} \quad (35)$$

Wie  $K_r$  vom Solvens unabhängig ist, so ist auch seine Temperaturveränderlichkeit vom Solvens unabhängig, denn maßgebend für die Temperaturabhängigkeit von  $K_r$  ist nach (35) die Wärmetönung  $U$  der zwischen den Bodenkörpern verlaufenden Reaktion.

Alle Größen der Gleichungen (33), (34), (35), als da sind:  $K_c$ ,  $K_r$ ,  $Q$ ,  $U$ ,  $S_A$ ,  $S_B$ ,  $s_A$ ,  $s_B$ , sind lediglich Temperaturfunktionen, von der Zusammensetzung des Systems sind sie unabhängig. Es rührt dies davon her, daß wir verdünnte Systeme haben.

Das ändert sich, wenn wir zu dem allgemeinen Gesetz (29) für beliebige Systeme übergehen. Aus (30) folgt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \ln K_a}{dT} &= \frac{d \ln K_c}{dT} + \frac{d \ln f_A}{dT} - \frac{d \ln f_B}{dT} \\ &= \frac{Q}{RT^2} + \frac{d \ln f_A}{dT} - \frac{d \ln f_B}{dT} \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

In dieser Gleichung ist nur  $K_a$  allein eine Temperaturfunktion,  $K_c$ ,  $Q$ ,  $f_A$ ,  $f_B$  ändern sich nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit der Zusammensetzung, d. h. bei gegebenen Anfangsbedingungen mit der Umsatzvariablen  $x$  nach (5).

Wie die Sättigungskonzentrationen  $s_A$  und  $s_B$  in ihrer Temperaturabhängigkeit mit den Wärmen  $S_A$  und  $S_B$  zusammenhängen, so hängen auch die Aktivitätskoeffizienten  $f_A$  und  $f_B$  mit Reaktionswärmen zusammen. Wir haben daher für die Konstante  $K$  der Gleichgewichtsgesetze allgemein:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{W}{RT^2} \quad (37)$$

wo  $W$  eine Reaktionswärme oder die algebraische Summe von Reaktionswärmen ist.

§ 4. **Das kinetische Massenwirkungsgesetz.** Wir wollen wieder von der klassischen Gleichung (2), die für ein bestimmtes „konstantes Medium“ und für verdünnte Systeme

gilt, ausgehen und sie derart modifizieren, daß sie auch für ein beliebiges „konstantes Medium“ ihre Gültigkeit bewahrt.

Das hat zuerst van 't Hoff<sup>16</sup> getan, indem er der Gleichung (2) folgende Form gegeben hat:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_1 \frac{c_A}{s_A} - k_2 \frac{c_B}{s_B} \quad (38)$$

oder unter Benutzung der Definitionsgleichung (14):

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_1 r_A - k_2 r_B \quad (39)$$

Wie ersichtlich, folgt aus dieser Gleichung für R. G. = 0 das S. R. M. G. (21).

Nach der van 't Hoff'schen Gleichung (39) ist für eine monomolekulare Reaktion die Geschwindigkeitskonstante von der Dimension:

$$\text{Dim. } k = ct^{-1}, \quad (40)$$

während sie nach der klassischen Gleichung (2) von der einfacheren Dimension:

$$\text{Dim. } k = t^{-1} \quad (41)$$

ist. Das steht nicht im Einklang mit den Erfahrungen, die wir bei der Generalisierung der Gleichgewichtsgesetze gemacht haben. Sie haben ja gezeigt, daß die Dimensionen der Konstanten durch Relativierung der Gesetze vereinfacht werden.

Unsere Darlegungen in § 3 haben ferner ergeben, daß die Generalisierung der klassischen Gesetze dadurch erreicht wird, daß die Konzentrationen vollständig durch die relativen Größen  $r$  bzw.  $a$  ersetzt werden. Dem hingegen die Gleichung (39) aus der klassischen Gleichung (2) dadurch hervor, daß allein auf der rechten Seite der Gleichung die Konzentrationen durch Relationen ersetzt wurden.

Wir wollen daher die van 't Hoff'sche Gleichung (39) im Sinne der Gesichtspunkte in § 3 modifizieren. Dann fragt sich, welche der beiden denkbaren Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{dr_A}{dt} &= k_1 r_A - k_2 r_B \\ \frac{dr_B}{dt} &= k_1 r_A - k_2 r_B \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

wir postulieren sollen. Die beiden Gleichungen (42) sind näm-

<sup>16</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen I, S. 220.

lich wegen des Nichtbestehens stöchiometrischer Beziehungen zwischen den Relationen:

$$\frac{-dr_A}{dt} \neq \frac{dr_B}{dt} \quad (43)$$

nicht identisch.

Hier hilft folgende Überlegung. Wir wollen annehmen, daß wir von der reinen Lösung (Dampf) des Stoffes  $A$  ausgehen, daß somit  $A \rightarrow B$  als effektive Reaktion verläuft. Bei der großen Mannigfaltigkeit des chemischen Geschehens wird der Verlauf nach einer einzigen Reaktion einem Grenzfall gleichkommen. Grundsätzlich werden Nebenwirkungen zu beobachten sein. Nehmen wir der Einfachheit halber nur monomolekulare Reaktionen an, so verlaufen allgemein folgende Reaktionen:



nach den Zeitgesetzen:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \\ \frac{dc_C}{dt} = k_3 c_A - k_4 c_C \\ \frac{dc_D}{dt} = k_5 c_A - k_6 c_D \\ \dots\dots\dots \end{array} \right\} \quad (45)$$

und der stöchiometrischen Beziehung:

$$\frac{-dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} + \frac{dc_C}{dt} + \frac{dc_D}{dt} + \dots\dots \quad (46)$$

Wie ersichtlich, entsteht (6) aus (46) durch Degenerierung, wenn das zweite und die folgenden Glieder auf der rechten Seite von (46) gegenüber dem ersten vernachlässigt werden.

Im allgemeinen Falle ist die Geschwindigkeit einer bestimmten Reaktion nicht durch die Zeitableitung der Konzentration des verschwindenden Stoffes, sondern durch die Zeitableitung der Konzentration des entstehenden Stoffes definiert.

Die allgemein gültige Gleichung für unsere Reaktion  $A \rightarrow B$  ist daher die erste Gleichung von (45).

In ganz gleicher Weise verfahren wir unter der Annahme, daß wir von der reinen Lösung von  $B$  ausgehen. Die

Geschwindigkeit von  $B \rightarrow A$  ist alsdann durch die Zeitableitung von  $c_A$  gegeben.

Wir haben somit zwei klassische Geschwindigkeitsgleichungen für unsere Reaktion  $A \rightleftharpoons B$ :

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1 c_A - k_2 c_B \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2 c_B - k_1 c_A \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

Erstere gilt für die effektive Reaktion  $A \rightarrow B$ , letztere für die effektive Reaktion  $B \rightarrow A$ .

Nur in dem Grenzfalle, daß  $A \rightleftharpoons B$  „isoliert“ verläuft, gilt (6), und die beiden Gleichungen (47) werden identisch.

In den allgemein gültigen Gleichungen (47) ersetzen wir nunmehr die Konzentrationen durch die Relationen und erhalten:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dr_B}{dt} &= k_1' r_A - k_2' r_B \\ \frac{dr_A}{dt} &= k_2'' r_B - k_1'' r_A \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

wo die erste der Gleichungen für die effektive Reaktion  $A \rightarrow B$ , die zweite für die effektive Reaktion  $B \rightarrow A$  gilt.

Die Gleichungen (48) sind das K. R. M. G. für eine monomolekulare Reaktion oder eine Reaktion erster Ordnung.

Da die Relationen reine Zahlen sind, so folgt zunächst aus (48), daß die Koeffizienten des K. R. M. G. immer von der Dimension:

$$\text{Dim. } k = t^{-1} \quad (49)$$

sind, u. zw. unabhängig von der Reaktionsordnung. Wie die Konstanten der Gleichgewichtsgesetze, werden auch die der Geschwindigkeitsgesetze in ihrer Dimension durch die Relativierung vereinfacht. Die Gleichgewichtskonstanten werden von der Dimension 1, die Geschwindigkeitskonstanten von der Dimension  $t^{-1}$ , beide unabhängig von der Reaktionsordnung. Man vergleiche damit die komplexeren und mit der Reaktionsordnung variierenden Dimensionen der „Konzentrationskonstanten“ nach (9) und (10).

Nach den Gleichungen (48) sind die den Relationen  $r_A$  und  $r_B$  zugeordneten Koeffizienten je nach der Reaktionsrichtung oder der effektiven Reaktion verschieden. Das muß so sein, denn aus den der Definitionsgleichung (14) entsprechenden Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} c_A &= r_A s_A \\ c_B &= r_B s_B \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

und der für die isolierte Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  geltenden stöchiometrischen Beziehung (6) folgt:

$$-\frac{dr_A}{dt} = \frac{s_B}{s_A} \cdot \frac{dr_B}{dt}. \quad (51)$$

Führen wir (51) in die zweite Gleichung von (48) ein, so folgt aus ihrer Gegenüberstellung mit der ersten:

$$\left. \begin{aligned} k_1'' &= \frac{s_B}{s_A} k_1' \\ k_2'' &= \frac{s_B}{s_A} k_2' \end{aligned} \right\} \quad (51a)$$

Nur in dem singulären Falle, daß  $s_B = s_A$ , d. h. bei der Temperatur eines etwaigen Umwandlungspunktes<sup>17</sup> der Bodenkörper  $A$  und  $B$ , wird  $k_1'' = k_1'$  und  $k_2'' = k_2'$ . Alsdann ist nach (22) auch  $K_r = K_c$ . Mit Ausnahme dieses singulären Falles ist aber  $k_1''$  von  $k_1'$  und  $k_2''$  von  $k_2'$  verschieden, und zwar notwendig.

In der in § 1 erwähnten Auseinandersetzung mit den Fachgenossen wurde von letzteren vor allem die Ungleichheit der Koeffizienten, die in meinen Formeln je nach der Reaktionsrichtung verschieden sind, beanstandet. Diese Ungleichheit ist aber eine notwendige und darin begründet, daß die Gleichung (6) nur für die Konzentrationen, nicht aber für die Relationen und Aktivitäten gilt. Es ist ein leichtes, die Gleichungen (48) auf die klassischen Gleichungen mit den von der Reaktionsrichtung unabhängigen Koeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  zurückzuführen. Das ist aber nur dann möglich, wenn  $s_A$  und  $s_B$  konstant sind, also in verdünnten Systemen, für welche die klassischen Gleichungen eben gelten. Für konzentrierte Systeme werden  $s_A$  und  $s_B$  variabel mit der Zusammensetzung, dann sind für (48) die noch darzulegenden Aktivitätsgleichungen zu verwenden, und für variable  $f_A$  und  $f_B$  können letztere Gleichungen auf die klassischen Gleichungen mit identischen Koeffizienten nicht mehr zurückgeführt werden.

Aus den Gleichungen (48) des K. R. M. G. folgt für R. G. = 0 oder das Gleichgewicht:

$$\frac{r_A}{r_B} = \frac{k_2'}{k_1'} = \frac{k_2''}{k_1''} = K_r. \quad (52)$$

Die Identität  $k_2' : k_1' = k_2'' : k_1''$  folgt aus (51 a).

Die Gleichung (52) beinhaltet die „Guldbergsche Kinetik“, die von den Konzentrationsformeln auf die „Relationsformeln“ ausgedehnt erscheint.

Um das K. R. M. G. ganz klar zu machen, soll es auch an einer bimolekularen Reaktion:

<sup>17</sup> Vgl. J. H. van't Hoff, Vorlesungen I, S. 219, und II, S. 130.





exemplifiziert werden.

Je nach der Reaktionsrichtung haben wir wieder zwei Geschwindigkeitsgleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dr_C}{dt} = \frac{s_D}{s_C} \quad \frac{dr_D}{dt} = k_1' r_A r_B - k_2'' r_C r_D \\ \frac{dr_A}{dt} = \frac{s_B}{s_A} \quad \frac{dr_B}{dt} = k_2'' r_C r_D - k_1' r_A r_B \end{aligned} \right\} \quad (54)$$

von welchen die erste für die effektive Reaktion  $A + B \rightarrow C + D$ , die zweite für die effektive Reaktion  $C + D \rightarrow A + B$  gilt.

Die Geschwindigkeitskonstanten sind durch die Beziehung:

$$\left. \begin{aligned} k_1'' = \frac{s_C}{s_A} k_1' \\ k_2'' = \frac{s_C}{s_A} k_2' \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

geregelt, und im Gleichgewichte ist:

$$\frac{r_A r_B}{r_C r_D} = \frac{k_2'}{k_1'} = \frac{k_2''}{k_1''} = K_r. \quad (56)$$

Aus den Gleichungen (54), z. B. der ersten, geht hervor, daß man für die Zeitableitung von  $r_D$  eine besondere Geschwindigkeitsgleichung aufstellen kann, deren Koeffizienten mit  $k_1'$  und  $k_2'$  durch das Verhältnis  $s_C : s_D$  verknüpft sind. Im allgemeinen besteht für jeden Reaktanten eine eigene Geschwindigkeitsgleichung mit je zwei Koeffizienten, die sich jedoch mit Hilfe der Sättigungskonzentrationen auf insgesamt zwei Geschwindigkeitskonstanten zurückführen lassen, die reziproken Reaktionen angehören<sup>18</sup>.

Die Mannigfaltigkeit der Gleichungen des K. R. M. G. gegenüber den Gleichungen des K. C. M. G. ist also nur eine scheinbare und dadurch bedingt, daß zwischen den Relationen keine stöchiometrischen Beziehungen bestehen.

<sup>18</sup> Auch bei dem K. C. M. G. liegen die Dinge so, wenn die an der Reaktion beteiligten Molekelarten mit verschiedenen Molekelzahlen in die Reaktion eingehen, wenn also die Reaktionsgleichung z. B. von der Form  $nA + mB = pC + qD$  ist. Wählt man als Einheit die Äquivalentkonzentrationen, d. h. diejenigen Mengen, nach welchen der Umsatz statthat, so resultiert für die vier Zeitableitungen eine Zeitgleichung mit dem Koeffizientenpaar  $k_1$  und  $k_2$ , wählt man hingegen als Konzentrationseinheiten Mole pro Liter, so hat jede der vier Geschwindigkeitsgleichungen ihr Koeffizientenpaar. Untereinander sind diese Koeffizienten durch die Molekelzahlen  $n, m, p, q$ , also stöchiometrisch, nach rationalen Zahlen und Brüchen verknüpft. Beim K. R. M. G. erfolgt die Verknüpfung durch die Sättigungskonzentrationen, die nicht rational sind.

In § 3 wurde dargelegt, daß  $K_r$  für ein beliebiges „verdünntes System“ konstant, d. h. daß sein Wert in verdünnten Lösungen vom Solvens unabhängig und also für wässrige, alkoholische, benzolische usw. Lösungen derselbe ist wie für die Gasreaktion.

Für die kinetischen Koeffizienten des K. R. M. G. trifft dies jedoch bestimmt nicht zu. Das Solvens ist auf die Werte von  $k_1'$ ,  $k_2'$ ,  $k_1''$ ,  $k_2''$  von größtem Einfluß, nur die Verhältnisse  $k_2' : k_1' = k_2'' : k_1''$  sind vom Solvens unabhängig.

Es hat daher schon J. H. van 't Hoff<sup>19</sup> die Koeffizienten seiner Gleichung (39) in zwei Faktoren zerlegt. Der eine Faktor  $k_R$  trägt der Gleichgewichtsverschiebung mit der Veränderung des Mediums Rechnung. „Der Einfluß auf das Gleichgewicht verschwindet jedoch, falls man die Sättigung als Konzentrationseinheit wählt“, d. h. im Falle des K. R. M. G. Alsdann ist  $k_R$  nur von der „Reaktion“ abhängig, vom Medium unabhängig. Der andere Faktor  $k_M$  ist für die reziproken Reaktionen gleich, er ändert also die Geschwindigkeit, nicht aber das Gleichgewicht.

Nehmen wir diese Zerlegung, gegen welche wohl kein Einwand erhoben werden kann, an den Koeffizienten unseres K. R. M. G. vor, so haben wir zu setzen:

$$\left. \begin{aligned} k_1' &= k_M k_{R_1}' \\ k_2' &= k_M k_{R_2}' \\ k_1'' &= k_M k_{R_1}'' \\ k_2'' &= k_M k_{R_2}'' \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

und erhalten, beispielsweise für die Gleichung (48) der monomolekularen Reaktion:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dr_B}{dt} &= k_M k_{R_1}' r_A - k_M k_{R_2}' r_B \\ \frac{dr_A}{dt} &= k_M k_{R_2}'' r_B - k_M k_{R_1}'' r_A \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

und für R. G. = 0 oder das Gleichgewicht:

$$\frac{r_A}{r_B} = \frac{k_{R_2}'}{k_{R_1}'} = \frac{k_{R_2}''}{k_{R_1}''} = K_r, \quad (59)$$

wobei gemäß (51) gelten muß:

$$\frac{k_1''}{k_1'} = \frac{k_2''}{k_2'} = \frac{k_{R_1}''}{k_{R_1}'} = \frac{k_{R_2}''}{k_{R_2}'} = \frac{s_B}{s_A} = \text{konst.} \quad (60)$$

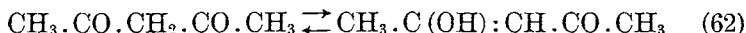
Die Konstanten  $k_R$  sollen in Anlehnung an die „absolute Gleichgewichtskonstante“  $K_r$  von O. Dimroth als die „absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten“ be-

<sup>19</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen I, S. 220.

zeichnet werden. Sie sind für die „Reaktion“ charakteristisch. Beispielsweise sind die  $k_R$  für die Reaktion:



andere als für die (analoge) Reaktion:



Jede dieser Reaktionen ist kinetisch durch zwei Werte von  $k_R$  charakterisiert, die entsprechend der Guldbergschen Kinetik reziproken Reaktionen angehören. Sind diese beiden Werte von  $k_R$  beispielsweise  $k_{R_1'}$  und  $k_{R_2'}$ , so folgen  $k_{R_1''}$  und  $k_{R_2''}$  — und bei höhermolekularen Reaktionen alle übrigen — aus  $k_{R_1'}$  und  $k_{R_2'}$  und den Verhältnissen von Sättigungskonzentrationen. Die Konstanten  $k_{R_1'}$  und  $k_{R_2'}$  sind also „Reaktionskonstanten“.

Die Konstanten  $k_M$  sollen mit Brönsted als die „kinetischen Mediumkoeffizienten“ bezeichnet werden. Für eine gegebene Reaktion — z. B. die tautomere Umwandlung (61) — ist das  $k_M$  davon abhängig, ob die Reaktion in (verdünnter) benzolischer, alkoholischer, azetonischer usw. Lösung oder im Gasraum verläuft. Bei gegebener Reaktion ist somit das  $k_M$  von dem (konstanten) „Medium“ abhängig, also eine „Mediumkonstante“. Je rascher die Reaktion, um so größer ist das  $k_M$  des betreffenden Mediums.

Nach der Guldbergschen Kinetik ist das chemische Gleichgewicht ein kinetisches. Je mehr Mole im stationären Zustande (4) des chemischen Gleichgewichtes pro Zeiteinheit hin- und zurückverwandelt werden, d. h. je größer  $k_1 r_A = k_2 r_B$  ist, um so „turbulenter“ ist der stationäre Zustand des Gleichgewichtes. Die Größe  $k_M$  ist geradezu ein Maß für diese Turbulenz, denn sie beeinflusst nach ihrer Definition von van 't Hoff nur die absoluten und nicht die relativen Werte von  $k_1 r_A$  und  $k_2 r_B$ .

J. N. Brönsted<sup>20</sup> legt jedem Lösungsmittel eine bestimmte, durch  $k_M$  ausgedrückte und nur von seiner Natur abhängige Fähigkeit zu, chemische Reaktionen zu fördern. Nach dieser Auffassung ließen sich alle Lösungsmittel ein für allemal nach steigendem  $k_M$  derart in eine Reihe ordnen, daß nach dieser Solvensreihe alle Reaktionen gefördert würden. Ich glaube, daß das zu weit gegangen ist, doch meine ich, daß sich für analoge Reaktionen solche Solvensreihen aufstellen lassen werden, so z. B. eine Solvensreihe, nach welcher die Enolisierungsketisierungsvorgänge, eine andere Solvensreihe, nach welcher Bildung und Zerfall quartärer Ammoniumsalze beschleunigt werden usw.

Die geringere oder größere Turbulenz des chemischen Gleichgewichtes beeinflusst in hohem Maße die Vorstel-

<sup>20</sup> J. N. Brönsted, Z. physikal. Chem. 115, 1925, S. 363; vgl. auch J. F. Norris und S. W. Prentiss, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 1928, S. 3042.

lungen, die wir uns über den Zustand reaktionsfähiger Stoffe machen müssen. Denken wir uns etwa Azetessigester in einem bestimmten Solvens im stationären Zustande des chemischen Gleichgewichtes, so werden von einem Mol des Esters während des kleinen Zeitteilchens  $\Delta t$   $x$  Mole als Keton,  $y$  Mole als Enol vorhanden sein, während sich  $z$  Mole während der Zeit  $\Delta t$  gerade im Zustande der Umwandlung befinden. Ferner ist  $x + y + z = 1$  und  $x : y = K$  die Gleichgewichtskonstante, die etwa den Wert 9 haben soll. Ist das Medium ein „langsames“, d. h. sind  $k_M$  und damit  $k_1 c_A = k_2 c_B$  sehr klein, so ist  $z < x + y$  und  $x = 0.9$  und  $y = 0.1$ , es werden also 90% des Esters als Keton und 10% als Enol vorhanden sein, entsprechend der herrschenden Auffassung der Tautomerie als „Gleichgewichtsisomerie“. Denken wir uns nun das langsame Medium durch immer „raschere“ ersetzt, so daß  $k_M$  und damit  $k_1 c_A = k_2 c_B$  immer größer und größer wird, so kann schließlich  $z$  groß gegenüber  $x + y$  werden, fast alle Molekeln werden sich im Zustande der Umwandlung befinden, d. h. unsere Vorstellung über den Azetessigester deckt sich im wesentlichen mit der historisch gewordenen von Conrad Laar<sup>21</sup>. Nichtsdestoweniger würde die „Analyse“  $x + y = 1$  ergeben. Dieser offenbare Widerspruch rührt davon her, daß die Analyse bloß den Gehalt an „fertig gebildeten Stoffen“ ergibt, und daß auch die „Reaktionsgleichungen“ und die „klassische Dynamik“ nur „fertig gebildete Molekeln“ kennen.

Durch die Festsetzung  $k = k_M k_R$  nach (57) haben wir die kinetischen Relationskoeffizienten in zwei Faktoren zerlegt. Der eine Faktor  $k_R$  hat Beziehungen zum Gleichgewicht und ist daher thermodynamischer Natur. Der andere Faktor  $k_M$  hat auf das Gleichgewicht gar keinen Einfluß und ist daher eine rein kinetische Größe. Der Koeffizient  $k$ , der von der Dimension einer reziproken Zeit ist, ist also kinetisch-thermodynamisch. Der thermodynamische Anteil  $k_R$  ist zeitlos, so daß die Zeit von  $k$  notwendig in das Glied  $k_M$  eingeht. Wir haben daher die Dimensionsbeziehung:

$$\text{Dim. } k_M = \frac{t^{-1}}{\text{Dim. } k_R}, \quad (63)$$

wo  $\text{Dim. } k_R$  frei von  $t$  ist.

In der kinetischen Praxis operiert man in Ansehung der zwischen den Konzentrationen bestehenden stöchiometrischen Beziehungen mit Konzentrationen und nicht mit Relationen. Führen wir in das K. R. M. G. (48) der monomolekularen Reaktion die Konzentrationen ein, so bekommen wir:

<sup>21</sup> Vgl. P. Pfeiffer, Z. ang. Chem. 42, 1929, S. 1117.

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1' \frac{s_B}{s_A} c_A - k_2' c_B \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2'' \frac{s_A}{s_B} c_B - k_1'' c_A \end{aligned} \right\} \quad (64)$$

oder nach Zerlegung der Koeffizienten gemäß (57):

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_M k_{R_1}' \frac{s_B}{s_A} c_A - k_M k_{R_2}' c_B \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_M k_{R_2}'' \frac{s_A}{s_B} c_B - k_M k_{R_1}'' c_B \end{aligned} \right\} \quad (65)$$

wo nach (60) die Beziehungen bestehen:

$$\frac{k_1''}{k_1'} = \frac{k_2''}{k_2'} = \frac{k_{R_1}''}{k_{R_1}'} = \frac{k_{R_2}''}{k_{R_2}'} = \frac{s_B}{s_A} = \rho = \text{konst.} \quad (66)$$

Die Gleichungen (64), die aus den postulierten Gleichungen (48) folgen, sind nicht unwesentlich verschieden von der van 't Hoff'schen Gleichung (38).

In Zusammenhalt mit (66) führen (64) und (65) für  $R. G. = 0$  zu dem S. R. M. G. (21) sowie zu den Gleichungen (22), die die Beziehungen zwischen dem S. R. M. G. und dem S. C. M. G. regeln, und schließlich zu (52), welche Gleichung die Guldbergsche Kinetik auf die Relationen ausdehnt.

Zwischen den Koeffizienten des K. R. M. G. (65) und den Koeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  des klassischen K. C. M. G. (2) bestehen die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= k_M k_{R_1}' \frac{s_B}{s_A} = k_M k_{R_1}'' \\ k_2 &= k_M k_{R_2}' = k_M k_{R_2}'' \frac{s_A}{s_B} \end{aligned} \right\} \quad (67)$$

in Übereinstimmung mit (66):

Das K. R. M. G., in welches die Konzentrationen eingeführt wurden, ist dadurch gekennzeichnet, daß von den beiden, einem reziproken Reaktionspaar zugehörigen Gliedern das der effektiven Reaktion zugeordnete Glied das Verhältnis der Sättigungskonzentrationen enthält, während das andere Glied frei von diesem Verhältnis ist.

Es wäre ein leichtes, mit Hilfe der Beziehungen (66) bzw. (67) die den reziproken Reaktionen zugeordneten Koeffizienten, unabhängig von der Reaktionsrichtung, gleichzumachen und dadurch der üblichen Auffassung, welche noch in den klassischen Vorstellungen wurzelt, Rechnung zu tragen. Solange man noch mit einem konstanten Medium operiert, wäre dagegen nichts einzuwenden.

Wenn wir aber zu variablen Medien übergehen, und das soll nunmehr geschehen, so müssen wir von den Gleichungen (48), (58), (64) und (65) in der angeführten Schreibweise ausgehen. Ein variables Medium liegt vor, wenn das reagierende System nicht mehr verdünnt ist. „Streng genommen ist eine Konstanz des Geschwindigkeitskoeffizienten im Verlaufe der Reaktion nur bei den Systemen zu erwarten, wo infolge des stofflichen Umsatzes die Natur des Mediums, in welchem derselbe sich vollzieht, keine wesentliche Änderung erfährt“ (W. Nernst<sup>22</sup>).

Wenn wir die für ein beliebiges „konstantes Medium“ geltenden Relations-Zeitgesetze verallgemeinern wollen, so haben wir die Relationen durch „Aktivitäten“ zu ersetzen. Wir schreiben daher zunächst für die Gleichung (48) das K. A. M. G.:

$$\left. \begin{aligned} \frac{da_B}{dt} &= k_1' a_A - k_2' a_B \\ \frac{da_A}{dt} &= k_2'' a_B - k_1'' a_A \end{aligned} \right\} \quad (68)$$

wo die erste Gleichung für die effektive Reaktion  $A \rightarrow B$ , die zweite für die effektive Reaktion  $B \rightarrow A$  gilt.

Während aber unter den Bedingungen, unter welchen (48) gilt, die vier Koeffizienten konstant sind, sind sie in (68) im allgemeinen variabel. Das K. A. M. G. (68) enthält nur Variable.

Die Gleichung (68) gilt allgemein und daher auch für den Grenzfall verdünnter Systeme oder konstanten Mediums. Für diesen Grenzfall werden  $k_1'$  und  $k_2'$ ,  $k_1''$  und  $k_2''$  konstant, und dann gelten die den Beziehungen (51) analogen Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} k_1'' &= \frac{f_A}{f_B} k_1' \\ k_2'' &= \frac{f_A}{f_B} k_2' \end{aligned} \right\} \quad (69)$$

welche aus der Definitionsgleichung (27) und der stöchiometrischen Beziehung (6) fließen, und wo nunmehr auch  $f_A$  und  $f_B$  konstant sind.

Bestimmte Beziehungen zwischen den vier Koeffizienten gelten aber auch im allgemeinen Falle des variablen Mediums, u. zw. dann, wenn beide Reaktionen  $A \rightarrow B$  und  $B \rightarrow A$  das Gleichgewicht erreicht haben. Dann, und nur dann, ist:

$$\frac{a_A}{a_B} = \frac{k_2'}{k_1'} = \frac{k_2''}{k_1''} = K_a. \quad (70)$$

<sup>22</sup> W. Nernst, Theoret. Chem., 11/15. Aufl., Stuttgart 1926, S. 660.

Es mag zunächst wie eine Utopie erscheinen, Gleichungen aufzustellen und mit ihnen zu operieren, welche, wie die Gleichungen (68), nur Variable enthalten. Hier ist zu sagen, daß der Grad der Variabilität der einzelnen Veränderlichen verschieden ist. Mit der unabhängigen Variablen  $t$  ändern sich bei gegebenen Anfangsbedingungen ( $t=0$ ) die Aktivitäten sehr viel mehr als die Koeffizienten. Wir können daher letztere bei der Integration intervallweise konstant setzen und experimentell eine mit einem „Gang“ behaftete Koeffizientenreihe gewinnen.

Mehr noch als mit der Zeit bei gegebenen Anfangsbedingungen werden die Koeffizienten mit stark wechselnden Anfangsbedingungen variieren. Sind letztere in zwei Zeitversuchen derart, daß die Reaktion in dem einen Versuch im Sinne  $A \rightarrow B$ , in dem anderen in dem Sinne  $B \rightarrow A$  verläuft, so werden die den reziproken Reaktionen zugeordneten Koeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  in den beiden Zeitversuchen ganz besonders verschieden sein, welchem Umstand in (68) schon in der Anschreibung Rechnung getragen ist.

Führen wir in (68) für die Aktivitäten die Konzentrationen ein, so bekommen wir:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1' \frac{f_A}{f_B} c_A - k_2' c_B \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2'' \frac{f_B}{f_A} c_B - k_1'' c_A \end{aligned} \right\} \quad (71)$$

wo  $f_A$  und  $f_B$  mit der Zusammensetzung des Systems und daher auch mit der Zeit ebenso variabel sind wie die Koeffizienten. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die Gleichungen (71) von den analogen Gleichungen (64), in welchen  $s_A$  und  $s_B$  und die vier Koeffizienten konstant sind.

Wir haben hier die Gleichungen (68) postuliert und aus letzteren die Gleichungen (71) auf Grund der Definition (27) hergeleitet. In meiner ersten Arbeit habe ich umgekehrt (71) postuliert und (68) abgeleitet. Der hier eingeschlagene Weg scheint mir der richtigere zu sein, denn er fußt auf dem allgemeinen Grundsatz, daß man den Gültigkeitsbereich der klassischen Gleichungen der chemischen Dynamik dadurch erweitern kann, daß man die Konzentrationen zunächst durch die Relationen und schließlich durch die Aktivitäten ersetzt.

Ferner habe ich in meiner ersten Arbeit die Veränderlichkeit von  $f$  berücksichtigt. Durch die Postulierung von (71) mußten dann in der „Aktivitäts-Zeitfunktion“ die Zeitableitungen der  $f$  aufscheinen. Umgekehrt würden hier bei der Postulierung von (68) die Zeitableitungen von  $f$  in der „Konzentrations-Zeitfunktion“ auftreten. Ich ziehe es hier vor, die  $f$  näherungsweise konstant zu setzen, denn ihre Veränderlichkeit ist gleichen Grades wie die der Koeffizienten, und wenn man letztere intervallweise konstant setzt, so kann man dies auch mit den  $f$  tun, worauf ich bereits in meiner ersten Arbeit (Seite 252 und 253) verwiesen habe. Bei intervallweiser Konstantsetzung von  $k$  und  $f$  resultieren die einfachen Beziehungen (68) bzw. (71).

Bei äußerer Ähnlichkeit unterscheiden sich die Gleichungen (64) und (71) sehr wesentlich. In ersteren sind  $s_A$  und  $s_B$  konstant, woraus nach (60) auch die Konstanz der Verhältnisse  $k_1'' : k_1'$  und  $k_2'' : k_2'$  fließt. In (71) sind die  $f$  nur intervallweise konstant und mit der Zusammensetzung des reagierenden Systems stark veränderlich. In zwei Systemen, in welchen die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  einerseits im Sinne  $A \rightarrow B$ , anderseits im Sinne  $B \rightarrow A$  verläuft, ist die Zusammensetzung eine ganz andere, und daher sind die  $f_A$  und  $f_B$  in den beiden Gleichungen (71) ganz verschieden. Ich kann daher  $k_1'$  und  $k_1''$  bzw.  $k_2'$  und  $k_2''$  mit Hilfe dieser  $f$  nicht in Beziehung bringen. Nur dann, wenn ich ein konstantes Medium wähle, werden  $f_A$  und  $f_B$  in den beiden Gleichungen identisch. Dann, und nur dann, folgen aus den beiden Gleichungen (71) die Beziehungen (69), die den Beziehungen (60) konform sind.

In die Gleichungen (68) und (71), die nur Variable enthalten, kann ich je zwei Konstante einführen, wenn ich die Zerlegung der Geschwindigkeitskoeffizienten nach van't Hoff vornehme. Alsdann bekomme ich für (68):

$$\left. \begin{aligned} \frac{da_B}{dt} &= k_M' k_{R_1}' a_A - k_M' k_{R_2}' a_B \\ \frac{da_A}{dt} &= k_M'' k_{R_2}'' a_B - k_M'' k_{R_1}'' a_A \end{aligned} \right\} \quad (72)$$

und für die Gleichungen (71):

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_M' k_{R_1}' \frac{f_A}{f_B} c_A - k_M' k_{R_2}' c_B \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_M'' k_{R_2}'' \frac{f_B}{f_A} c_B - k_M'' k_{R_1}'' c_A \end{aligned} \right\} \quad (73)$$

Für  $R. G. = 0$  oder das Gleichgewicht folgt im Zusammenhang mit den Gleichungen mit unzerlegten Koeffizienten:

$$\frac{a_A}{a_B} = \frac{k_2'}{k_1'} = \frac{k_2''}{k_1''} = \frac{k_{R_2}'}{k_{R_1}'} = \frac{k_{R_2}''}{k_{R_1}''} = K_a. \quad (74)$$

Die Aktivitätsgleichungen (72) und (73) unterscheiden sich von den analogen Relationsgleichungen (58) und (65) dadurch, daß in letzteren bis auf  $t$ ,  $r$  und  $c$  alles konstant ist, während in ersteren nur die Koeffizienten  $k_R$  konstant sind. Insbesondere ist zu bemerken, daß auch die  $k_M$  variabel sind. Das muß so sein, weil die Reaktion in einem variablen Medium verläuft. Wie die  $f$  können wir aber auch die  $k_M$  intervallweise konstant setzen. In zwei Zeitversuchen mit verschiedener Reaktionsrichtung sind die Medien und damit auch die  $k_M$  andere. Diesem Um-



stand ist in (72) und (73) durch die beiden  $k_M$  ( $k_M'$  und  $k_M''$ ) Rechnung getragen.

Lassen wir unsere Reaktion in einem konstanten Medium verlaufen, d. h. wählen wir ein verdünntes System, so wird

$$k_M' = k_M'' = k_M = \text{konst.} \quad (75)$$

ferner werden die  $f$  konstant, und es resultieren die Beziehungen:

$$\frac{k_1''}{k_1'} = \frac{k_2''}{k_2'} = \frac{k_{R_1}''}{k_{R_1}'} = \frac{k_{R_2}''}{k_{R_2}'} = \frac{f_A}{f_B} = \sigma = \text{konst.} \quad (76)$$

Setzen wir das in die allgemeine Gleichung (73) ein, so bekommen wir die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} k_1'' &= k_M k_{R_1}'' = k_1' \sigma = k_M k_{R_1}' \sigma = k_1 \\ \frac{k_2''}{\sigma} &= \frac{k_M k_{R_2}''}{\sigma} = k_2' = k_M k_{R_2}' = k_2 \end{aligned} \right\} \quad (77)$$

wo  $k_1$  und  $k_2$  die Koeffizienten der Gleichung (2) sind.

Unser K. A. M. G. (72) und (73) geht somit für verdünnte Systeme und ein konstantes Medium in die klassische Geschwindigkeitsgleichung über.

§ 5. Die Geschwindigkeitskoeffizienten als Temperaturfunktion. Wie die Gleichgewichtskonstanten, so sind auch die Geschwindigkeitskoeffizienten mit der Temperatur veränderlich. Der Guldbergsche Satz (3) im Zusammenhalt mit der Isochorengleichung (33) ist die Rahmenbedingung für die Geschwindigkeitskoeffizienten als Temperaturfunktion.

Aus den beiden Gleichungen (3) und (33) folgt für die klassischen Koeffizienten:

$$\frac{d \ln \frac{k_2}{k_1}}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (78)$$

Setzen wir fürs erste  $Q$  konstant, so ergibt sich aus (78) durch Integration:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{Q}{RT} + J, \quad (79)$$

wo  $J$  eine Integrationskonstante ist.

Hieraus folgen für die Geschwindigkeitskoeffizienten der reziproken Reaktionen Gleichungen der Form:

$$\left. \begin{aligned} \ln k_1 &= -\frac{q_1}{RT} + i_1 + \varphi(T) \\ \ln k_2 &= -\frac{q_2}{RT} + i_2 + \varphi(T) \end{aligned} \right\} \quad (80)$$

wo:

$$\left. \begin{aligned} q_2 - q_1 &= Q \\ i_2 - i_1 &= J \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

und  $\varphi(T)$  nach van 't Hoff<sup>23</sup> eine Konstante oder eine Temperaturfunktion ist, die für die beiden reziproken Reaktionen der Guldbergschen Kinetik gleich sein muß. Die Funktion  $\varphi(T)$  ist thermodynamisch unbestimmt. Auf ihre Bedeutung hat namentlich F. Auerbach<sup>24</sup> hingewiesen.

Wieder war es van 't Hoff<sup>25</sup>, welcher den Weg andeutete, der beschritten werden muß, um den einzelnen Größen in Gleichung (80) an den Leib zu rücken. Er sagt, daß das unbekannte Gesetz  $\ln k = f(T)$  wie beim Einfluß des Lösungsmittels denjenigen der Temperatur auf das Gleichgewicht als Konsequenz enthalten muß. „Voraussichtlich stellt sich demnach auch hier der Temperatureinfluß aus zwei Gliedern zusammen, die sich bei Behandlung des Einflusses vom Lösungsmittel trennen ließen und deren eines, verschieden wirkend auf die beiden das Gleichgewicht herbeiführenden reziproken Reaktionen, der Gleichgewichtsverschiebung entspricht, während das andere die reziproken, vielleicht sämtliche Reaktionen in gleicher Weise beeinflusst.“

Hieraus kann man schließen, daß van 't Hoff geneigt ist,  $\varphi(T) = \ln k_M$  zu setzen, indem er in seiner Gleichung (39) die Koeffizienten nach  $k_1 = k_{R_1} k_M$  und  $k_2 = k_{R_2} k_M$  zerlegt hat, wonach sich dann die  $\ln k_R$  als Funktionen von  $q$  und  $i$  nach (80) ergeben würden. Deutlich ausgesprochen habe ich das aber bei van 't Hoff nicht finden können. Ferner enthält der oben zitierte Satz den Gedanken, daß der „kinetische Mediumkoeffizient“  $k_M$  vielleicht sämtliche Reaktionen in gleicher Weise beeinflusst, also von der „Reaktion“ unabhängig ist. Das entspricht der oben erwähnten Auffassung von J. N. Brønsted, die ähnlich früher schon M. Trautz<sup>26</sup> vertreten hat. Doch ist van 't Hoff, indem er das Wort „vielleicht“ gebraucht, vorsichtiger als die letzteren Forscher.

In den Gleichungen (80) ist nicht nur das  $\varphi(T)$ , sondern auch die  $q$  und  $i$  sind vom Solvens abhängig, weil die Wärmetönung  $Q$  in Gleichung (78) vom Solvens abhängig ist.

Der Einfluß des Lösungsmittels allein auf  $\varphi(T)$  ist zu erwarten, wenn wir zu den Relationsgesetzen übergehen. Als dann ist für die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$ , beispielsweise in der Richtung  $A \rightarrow B$ :

<sup>23</sup> J. H. van 't Hoff, *Etudes des dynamique chimique*, Amsterdam 1884, S. 114.

<sup>24</sup> F. Auerbach, *Z. Elektrochem.* 11, 1905, S. 296 und 433. Vgl. ferner O. Sackur, *Z. Elektrochem.* 15, 1909, S. 365; M. Trautz, *Z. Elektrochem.* 15, 1909, S. 692, und *Z. physikal. Chem.* 68, 1910, S. 637; A. Berthoud, *J. chim. phys.* 10, 1912, S. 573; A. Skrabal, *Monatsh. Chem.* 37, 1916, S. 495, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 125, 1916, S. 495.

<sup>25</sup> J. H. van 't Hoff, *Vorlesungen I*, S. 227. <sup>26</sup> M. Trautz, *Z. Elektrochem.* 15, 1909, S. 693.

$$\frac{d \ln K_r}{dT} = \frac{d \ln \frac{k_2'}{k_1'}}{dT} = \frac{U}{RT^2}, \quad (82)$$

wo  $U$  als Wärmetönung der Bodenkörperreaktion vom Solvens unabhängig ist. (Siehe die Gleichungen 34 und 35.)

Integrieren wir (82), indem wir wieder fürs erste  $U$  als konstant annehmen, was für kleine Temperaturveränderungen einigermaßen zulässig ist, so erhalten wir:

$$\ln K_r = \ln \frac{k_2'}{k_1'} = -\frac{U}{RT} + J'. \quad (83)$$

Hieraus folgen für die Koeffizienten des K. R. M. G. Gleichungen der Form:

$$\left. \begin{aligned} \ln k_1' &= -\frac{u_1'}{RT} + i_1' + \varphi(T) \\ \ln k_2' &= -\frac{u_2'}{RT} + i_2' + \varphi(T) \end{aligned} \right\} \quad (84)$$

und die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} u_2' - u_1' &= U \\ i_2' - i_1' &= J' \end{aligned} \right\} \quad (85)$$

wo aller Voraussicht nach nur mehr  $\varphi(T)$  vom Solvens abhängig ist. Denn nach (57) ist:

$$\left. \begin{aligned} \ln k_1' &= \ln k_{R_1}' + \ln k_M \\ \ln k_2' &= \ln k_{R_2}' + \ln k_M \end{aligned} \right\} \quad (86)$$

wo  $k_{R_1}'$  und  $k_{R_2}'$  nur von der „Reaktion“ abhängig, vom Solvens aber unabhängig sind, und stellen wir (86) den Gleichungen (84) gegenüber, so bekommen wir:

$$\left. \begin{aligned} \ln k_{R_1}' &= -\frac{u_1'}{RT} + i_1' \\ \ln k_{R_2}' &= -\frac{u_2'}{RT} + i_2' \\ \ln k_M &= \varphi(T) \end{aligned} \right\} \quad (87)$$

wo  $k_{R_1}'$  und  $k_{R_2}'$  nur Temperaturfunktionen,  $k_M$  aber eine Funktion der Temperatur und des Solvens ist.

Die Konstanten der Konzentrationsformel (80) und der Relationsformel (84) sind voneinander nicht unabhängig. Setzen wir nämlich den Wert der klassischen Koeffizienten nach (67) für die Reaktion  $A \rightarrow B$  in die Gleichung (80) ein, so bekommen wir:

$$\left. \begin{aligned} \ln k_{R_1}' + \ln \frac{s_B}{s_A} + \ln k_M &= -\frac{q_1}{RT} + i_1 + \varphi(T) \\ \ln k_{R_2}' + \ln k_M &= -\frac{q_2}{RT} + i_2 + \varphi(T) \end{aligned} \right\} \quad (88)$$

Führen wir nun für die Glieder links ihre Werte nach (87) ein, indem wir gleichzeitig  $\ln s_A$  und  $\ln s_B$  als Temperaturfunktion einsetzen und integrieren, so erhalten wir:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{u_1'}{RT} + \frac{S_B}{RT} - \frac{S_A}{RT} + i_1' + J_B - J_A &= -\frac{q_1}{RT} + i_1 \\ -\frac{u_2'}{RT} + i_2' &= -\frac{q_2}{RT} + i_2 \end{aligned} \right\} \quad (89)$$

wo  $J_A$  und  $J_B$  Integrationskonstanten sind.

Hieraus folgt:

$$\left. \begin{aligned} i_1 &= i_1' + J_B - J_A \\ i_2 &= i_2' \end{aligned} \right\} \quad (90)$$

oder durch Subtraktion unter Berücksichtigung von (81) und (85):

$$J = J' + J_A - J_B \quad (91)$$

und:

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= u_1' - S_B + S_A \\ q_2 &= u_2' \end{aligned} \right\} \quad (92)$$

oder durch Subtraktion:

$$Q = U + S_B - S_A \quad (93)$$

identisch mit (32).

Somit setzen sich die Größen der klassischen Gleichung (80) aus solchen zusammen, die nur von den reagierenden Stoffen bzw. ihren Bodenkörpern abhängen, und aus solchen, die von den reagierenden Stoffen und dem Medium (Solvens) abhängig sind.

Für den klassischen Koeffizienten  $k$  der Reaktion  $A \rightarrow B$  im verdünnten System gilt daher — wenn wir nunmehr die Wärmetönungen, die wir allgemein mit  $w$  bezeichnen wollen, als temperaturveränderlich hinstellen — die Gleichung:

$$\ln k = \int \frac{\Sigma w}{RT^2} dT + \Sigma i + \varphi(T). \quad (94)$$

wo unter den Wärmen  $w$  und den Konstanten  $i$  solche sind, die nur von den Reaktanten, und solche, die von den Reaktanten und dem Solvens abhängen, und wo  $\varphi(T)$  für die reziproken Reaktionen der Guldbergschen Kinetik identisch ist.

Daß dieses Temperaturgesetz sich am einfachsten bei der gegenseitigen Umwandlung von optischen Antipoden ( $Q=0$  und  $U=0$ ,  $S_B=S_A$ ) gestalten muß, und daß daher diese Umwandlung das geeignetste Versuchsobjekt für die Erforschung der Funktion (94) vorstellt, hat bereits van 't Hoff<sup>27</sup> angedeutet.

<sup>27</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen I, S. 228.

In ähnlicher Weise verfährt man bei der Zerlegung der Koeffizienten des K. A. M. G. In dem allgemeinen Falle sind — bis auf  $k_R$  und die Größen, die mit  $k_R$  zusammenhängen — die Glieder der Gleichung nicht nur Temperaturfunktionen, sondern auch Mediumfunktionen, und da das Medium mit fortschreitender Reaktion als variabel angenommen wird, so sind die Koeffizienten — bei gewählter Temperatur — nicht mehr konstant.

§ 6. **Die Zwischenproduktreaktionen.** Bei dem Versuche, die hier dargelegten Gleichungen der chemischen Dynamik experimentell zu verifizieren, stößt man auf die größten Schwierigkeiten. Der Grund ist ein zweifacher.

Einmal setzt das Studium des Einflusses des Mediums oder Solvens voraus, daß in den verschiedenen Lösungsmitteln dieselbe Reaktion verläuft. Das wird aber im allgemeinen nicht der Fall sein. Vielmehr werden die Reaktanten mit den Molekeln des Solvens in Wechselwirkung treten, es werden sich „Solvate“ bilden, und dann liegen in den verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Reaktionen vor. Immerhin zeigt die relativ gute Konstanz der absoluten Gleichgewichtskonstante  $K_r$  in verschiedenen Solventien gegenüber den stark wechselnden Werten von  $K_c$  nach den Messungen von O. Dimroth, daß es Fälle gibt, in welchen die notwendige Voraussetzung wenigstens angenähert zutrifft.

Der zweite Grund ist der, daß wir bisher stillschweigend angenommen haben, daß die ins Auge gefaßte Reaktion zwischen den Molekelarten der Reaktionsgleichung, und nur zwischen letzteren statthat, d. h. wir haben angenommen, daß in dem reagierenden Gemisch nur die Molekelarten der Reaktionsgleichung an der Umsetzung sich beteiligen und daß neben den letzteren und den indifferenten Molekeln des Solvens keine anderen in Reaktion tretenden Molekelarten vorhanden sind. Mit anderen Worten: Wir haben vorausgesetzt, daß die von uns studierte Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  nicht weiter zerlegbar, also eine „Urreaktion“ ist.

Es ist noch sehr fraglich, ob sich unter den natürlichen, der Beobachtung zugänglichen Reaktionen auch solche befinden, die tatsächlich „Urreaktionen“ sind. Die Mehrzahl der Reaktionen sind sicher „Zwischenproduktreaktionen“, d. h. Reaktionen, die sich durch „kinetische Analyse“ in eine Aufeinanderfolge von Urreaktionen zerlegen lassen. Dafür spricht vor allem die „Universalität des katalytischen Phänomens“.

Von den einfachen Reaktionen vom Typus  $A \rightleftharpoons B$ , den tautomeren Umwandlungen bzw. den Autorazemisierungen, deren Studium schon van 't Hoff für die Zwecke der Ermittlung des Temperaturgesetzes der R. G. empfohlen hat, haben erst wieder vor kurzem F. O. Rice und J. J.

Sullivan<sup>28</sup> bzw. Th. Wagner-Jauregg<sup>29</sup> gezeigt, daß sie unkatalysiert, wenn überhaupt, so doch außerordentlich langsam verlaufen. Die langsamen Reaktionen der „reinen“ Stoffe sind wahrscheinlich immer noch „Spurenkatalysen“. Wenn der Katalysator „seine Leistungen auf dem Wege der Ermöglichung von Zwischenreaktionen vollbringt“<sup>30</sup>, so sind jene einfachen Reaktionen keine Urreaktionen, sondern „Zwischenstoffreaktionen“, die in eine Folge oder Kette von Urreaktionen zerlegbar sind.

In diesem Zusammenhang sei auch auf die allbekanntesten Versuche von H. B. Baker verwiesen, wonach viele Reaktionen ausbleiben, wenn die Reaktanten „bakertrocken“ sind, sowie auf die Erklärung der physikalischen Eigenschaften der bakertrockenen Substanzen durch das Ausbleiben der Einstellung von Gleichgewichten, die in den „gewöhnlich trocken“ Stoffen rasch erreicht werden<sup>31</sup>.

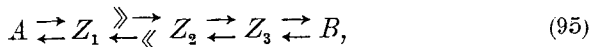
Diese „Spurenkatalysen“ können wohl kaum anders erklärt werden als durch die Annahme, daß der Spurenkatalysator mit dem reagierenden Stoffe in chemische Wechselwirkung tritt und also eine „neue Reaktionsbahn“ eröffnet.

Um so mehr kann das Medium oder Solvens neben seiner notwendigen Wirkung als „Mediumkatalysator“ auch als „Zwischenreaktionskatalysator“ an der Reaktion teilnehmen, d. h. die Reaktionsbahn bestimmen, wofür unter anderem die Beobachtungen von Th. M. Lowry<sup>32</sup> an der Mutarotation der Zuckerarten in verschiedenen reinen und gemischten Lösungsmitteln sprechen.

Die erste Aufgabe wäre daher, den „Reaktionsmechanismus“ der vorliegenden Reaktion zu ermitteln, d. h. die „Bruttoreaktion“ in die aufeinanderfolgenden „Urreaktionen“ zu zerlegen. Die zweite Aufgabe wäre, auf das derart erhaltene System von simultanen Urreaktionen die in § 4 dargelegten Gleichungen für den isothermen Verlauf anzuwenden, das System von simultanen Differentialgleichungen zu integrieren und die Integrale experimentell zu überprüfen.

Insoweit es sich um stabile Zwischenprodukte handelt, die man „fassen“ kann, wie z. B. die Estersäuren bei der Verseifung des Neutralestereiner mehrbasischen Säure, ist die erste Aufgabe nicht schwierig. Die Schwierigkeiten erwachsen aus dem Umstande, daß nach allen bisherigen Erfahrungen die chemischen Reaktionen über instabile Zwischenstoffe und Zwischenzustände verlaufen, die sich nicht fassen lassen und auf deren Durchschreitung man aus qualitativen Versuchen oder aus dem aufgefundenen Zeitgesetz schließen muß.

Beispielsweise wird unsere Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  auf dem Wege zustande kommen können:



<sup>28</sup> F. O. Rice und J. J. Sullivan, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 1928, S. 3048.  
<sup>29</sup> Th. Wagner-Jauregg, Monatsh. Chem. 53/54, Wegscheider-Festschrift 1929, S. 791, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 133, Suppl. 1929, S. 791. <sup>30</sup> A. Mittasch, Ber. D. chem. G. 59, 1926, S. 13. <sup>31</sup> Vgl. u. a. H. E. Armstrong, Nature 116, 1925, S. 537; G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 1923, S. 2336. <sup>32</sup> Vgl. die Zusammenfassung bei A. Skrabal, Österr. Chem. Zeitung [2] 32, 1929, S. 12.

wo  $Z_1, Z_2, Z_3$  die instabilen Zwischenprodukte sind, die aus  $A$  entweder direkt oder unter Mitwirkung eines Katalysators oder der Mediummoleküle sich bilden. Unsere „Bruttoreaktion“  $A \rightleftharpoons B$ , deren Verlauf wir etwa in der Richtung  $A \rightarrow B$  verfolgen wollen, haben wir nach (95) in vier Urreaktionen zerlegt. Wenn die Zwischenprodukte instabil sind, genügen sie der stöchiometrischen „Instabilitätsbedingung“:

$$c_{Z_1} + c_{Z_2} + c_{Z_3} \ll c_A + c_B, \quad (96)$$

d. h. man kann den Reaktionsumsatz unter Vernachlässigung der Zwischenproduktskonzentration stöchiometrisch mit genügender Genauigkeit durch die Beziehungen (5) beschreiben.

Daher können die instabilen Zwischenprodukte bei der Beschreibung des Gleichgewichtes nach (5), (7) und (30) gemäß:

$$K_a = \frac{a_A}{a_B} = \frac{c_A}{c_B} \frac{f_A}{f_B} = \frac{(a-x)}{(b+x)} \frac{f_A}{f_B} \quad (97)$$

vernachlässigt werden. Das Gleichgewicht ist eben unabhängig von dem Wege, auf welchem es erreicht wurde.

Dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit in hohem Maße von der Natur und Art der instabilen Zwischenprodukte abhängig, denn die R. G. wird durch den Reaktionsweg oder die Reaktionsbahn bestimmt. Letztere wird aber wieder durch die Katalysatoren bestimmt, so daß unser Problem auf das engste mit der Theorie der Katalyse verknüpft ist.

Hinsichtlich dieser Theorie will ich mich an eine Arbeit von R. Wegscheider<sup>33</sup> halten, die alle erdenklichen Fälle der homogenen Katalyse berücksichtigt, und die meines Erachtens bisher viel zu wenig gewürdigt worden ist.

Zur Klarmachung soll die Theorie an einem speziellen Beispiele, das auch Wegscheider betrachtet hat, dargelegt werden.

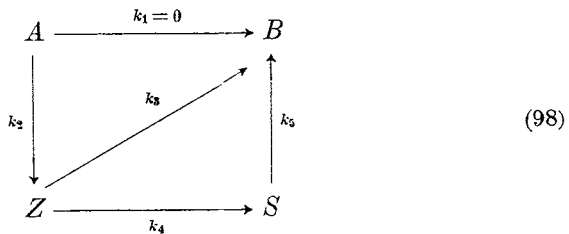
Die ins Auge gefaßte Reaktion  $A \rightarrow B$  sei die Umwandlung von Maleinsäure  $A$  in Fumarsäure  $B$ . Ihre Geschwindigkeit sei in einem gewählten Medium praktisch Null, also  $k_1 = 0$ . Durch Hinzufügung von  $HCl$  als Katalysator bildet sich aus Maleinsäure mit merklicher Geschwindigkeit Fumarsäure neben Chlorbernsteinsäure  $S$ . In der Nomenklatur der induzierten Reaktionen<sup>34</sup> kann man alsdann auch sagen: die Reaktion  $A \rightarrow S$  induziert die Reaktion  $A \rightarrow B$ .

<sup>33</sup> R. Wegscheider, Z. physikal. Chem. 34, 1900, S. 290; Monatsh. Chem. 21, 1900, S. 361, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 109, 1900, S. 361. <sup>34</sup> A. Skrabal, „Die induzierten Reaktionen“ in Sammlung Chemische Vorträge 13, Stuttgart 1908, S. 321.

Das Bemerkenswerte an dieser Reaktion ist, daß Chlorbernsteinsäure unter den gegebenen Verhältnissen nicht oder nicht merklich in Fumarsäure übergeht, so daß die Katalyse  $A \rightarrow B$  nicht auf dem Wege  $A \rightarrow S \rightarrow B$  zustande kommen kann.

Zur Erklärung dieser (und einer noch zu erwähnenden) Erscheinung nimmt Wegscheider an, daß der Stoff  $A$  auf dem Wege  $A \rightarrow S$  Zwischenzustände durchschreitet, darunter den „Zwischenzustand“  $Z$ , der sowohl — unter Mitwirkung von  $\text{HCl}$  — nach  $Z \rightarrow S$  als auch — ohne Mitwirkung von  $\text{HCl}$  — nach  $Z \rightarrow B$  zu reagieren vermag. Das wird verständlich, wenn man zu irgendeiner Modellvorstellung greift. Eine solche ist, daß sich die Doppelbindung der Maleinsäure, indem letztere  $\text{HCl}$  addiert, zunächst entsprechend aufrichten muß. In diesem Zustand  $Z$  kann die Maleinsäure aber nicht nur  $\text{HCl}$  addieren und Chlorbernsteinsäure bilden, sondern auch in Fumarsäure übergehen.

Sind die Reaktionsbedingungen derart, daß auch  $S \rightarrow B$  mit merklicher Geschwindigkeit verläuft, so haben wir folgendes zur Beschleunigung von  $A \rightarrow B$  führendes Schema:



Je nach den relativen Werten der Koeffizienten sind verschiedene Sonderfälle möglich. Ist  $k_4 \gg k_3$ , so folgt die Reaktionsbahn:



und für  $k_4 \ll k_3$ :



Ist  $k_5$  verschwindend klein, so ist für  $k_4 \gg k_3$  die Reaktionsbahn:



und für  $k_4 \ll k_3$ :



identisch mit (100).

Sind  $k_4$  und  $k_3$  von gleicher oder ähnlicher Größenordnung und  $k_5$  entsprechend klein, so folgt das Schema:





Im Falle (102) ergibt sich unter bestimmten, von Wegscheider näher dargelegten Bedingungen das konstante Umwandlungsverhältnis:

$$\frac{c_B}{c_S} = \text{konst.} \quad (103)$$

als Anzeichen für das Statthaben einer Nebenwirkung.

Mit Ausnahme des Falles (101) führen alle Simultanreaktionen zur Bildung von Fumarsäure. Ist die stöchiometrische Instabilitätsbedingung:

$$c_Z + c_S \ll c_A + c_B \quad (104)$$

erfüllt, so liegt eine katalytische Beschleunigung der langsamen Reaktion  $A \rightarrow B$  durch HCl als Katalysator vor. Aus (104) folgt auch die (praktische) Konstanz der Katalysatorkonzentration. Die Beschleunigung der Reaktion  $A \rightarrow B$ , die nunmehr „Bruttoreaktion“ ist, erfolgt über die instabilen Zwischenprodukte Z und S.

Nach R. Wegscheider gibt es zwei der Natur nach verschiedene Zwischenprodukte oder Zwischenformen: Zwischenformen, die weder isolierbar noch in Lösung nachweisbar sind, und Zwischenformen, die gefaßt und nachgewiesen werden können.

„Isolierbar oder in Lösung nachweisbar scheinen Zwischenformen nur zu sein, wenn sie bestimmten Konstitutions- oder Konfigurationsformeln entsprechen“ (R. Wegscheider).

Wir wollen diese Zwischenformen als „Zwischensubstanzen“ bezeichnen, zum Unterschied von den nicht faßbaren „Zwischenzuständen“. In unserem Beispiel der Katalyse von  $A \rightarrow B$  ist S ein Zwischenstoff, Z ein Zwischenzustand.

„Katalysatoren, welche nur die Reaktionsbahnen, aber nicht den durchschnittlichen Zustand der Molekeln der Ausgangsstoffe ändern, wären zu sondern von solchen, welche auch die Beschaffenheit der nicht gerade in Reaktion befindlichen Molekeln verändern. Die Beeinflussung der durchschnittlichen Beschaffenheit sämtlicher Molekeln entspricht jenen Erscheinungen, welche als ‚Einfluß des Mediums‘ bekannt sind.“ (R. Wegscheider.)

Die Katalysatoren der ersten Gruppe sind „Zwischenreaktionskatalysatoren“. Sie bestimmen die Reaktionsbahn und damit das Reaktionsschema und die simultanen Differentialgleichungen der chemischen Kinetik. „Spurenkatalysatoren“ sind wahrscheinlich immer „Zwischenreaktionskatalysatoren“.

Die Katalysatoren der zweiten Art sind die „Mediumkatalysatoren“. Sie bestimmen den Wert von  $k_M$  in unseren Gleichungen in §§ 4 und 5. Die Mediumkatalysatoren sind in der Regel erst in entsprechend hoher Konzentration bzw. großer Menge wirksam.

Selbstredend können die Molekeln des Mediums und ihre Zwischenzustände auch an der Reaktionsbahn teilnehmen. Dann ist das Medium gleichzeitig Mediumkatalysator und Zwischenreaktionskatalysator. Das wäre nach der Theorie von Th. M. Lowry bei solchen prototropen Umwandlungen der Fall, bei welchen das Medium selbst Protongeber oder Protonnehmer bzw. beides ist.

In Kenntnis der Reaktionsbahn gehen wir nun daran, das System der simultanen Differentialgleichungen anzuschreiben. In der klassischen Kinetik setzt man die R. G. der Konzentration der reagierenden Stoffe (bzw. der entsprechenden Potenz) proportional. In der ins Auge gefaßten Reaktionsbahn (98) befinden sich aber neben den reagierenden Stoffen auch reagierende Zustände. Es herrscht wohl kaum ein Zweifel darüber, daß für die letzteren die gleichen Gesetze gelten müssen. Wie die Bildungsgeschwindigkeit von  $Z$  der Konzentration von  $A$  proportional ist, so werden die Bildungsgeschwindigkeiten von  $B$  und  $S$  der Konzentration der Molekeln vom Zustande  $Z$  proportional sein müssen.

Ferner ist nach der klassischen Kinetik jeder Teilvorgang reversibel, jeder Reaktion im homogenen System entspricht eine reziproke Reaktion. Wir haben daher in unserem Schema (98) die entgegengesetzt gerichteten Pfeile einzuzeichnen.

Die Simultanreaktionen (98) führen dann zu vier Gleichgewichten:  $A \rightleftharpoons Z$ ,  $Z \rightleftharpoons B$ ,  $Z \rightleftharpoons S$  und  $S \rightleftharpoons B$ . Die ersten drei Gleichgewichte, an welchen „Zustände“ teilhaben, entsprechen statistischen Gleichgewichten, das vierte einem wahren chemischen Gleichgewichte. Nach der Guldbergschen Kinetik ist letzteres genau so ein stationärer Zustand wie das statistische Gleichgewicht. Die vier Gleichgewichte vermitteln das Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons B$ .

In gleicher Weise vermitteln die vier Gleichgewichte  $A \rightleftharpoons Z_1$ ,  $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$ ,  $Z_2 \rightleftharpoons Z_3$  und  $Z_3 \rightleftharpoons B$  nach Schema (95) das Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons B$ . Die instabilen Zwischenformen können sowohl „Zwischenzustände“ als auch „Zwischenstoffe“ sein, die Folgerungen sind die gleichen.

Die Durchrechnung der Reaktionen mit instabilen Zwischenformen auf Grund der simultanen Differentialgleichungen zeigt nun, daß nach ihrem kinetischen Verhalten die Zwischenformen zweierlei Art sein können: Instabile Zwischenformen, die sich zuerst mit den Ausgangsprodukten, und Zwischenprodukte, die sich zuerst mit den Endprodukten der Reaktion ins Gleichgewicht setzen. Die ersteren sollen als Arrheniussche Zwischenprodukte (A. Z.), die letzteren als van 't Hoff'sche Zwischenprodukte (H. Z.) bezeichnet werden<sup>35</sup>.

<sup>35</sup> A. Skrabal, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 93, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien II b) 137, 1928, S. 1045.

Eine Zwischenform, die in der Richtung  $A \rightarrow B$  ein A. Z. ist, ist in der Richtung  $B \rightarrow A$  ein H. Z., und eine instabile Zwischenform, die in der Richtung  $A \rightarrow B$  ein H. Z. ist, ist in der Richtung  $B \rightarrow A$  ein A. Z.

Dieser Sachverhalt, der aus dem Integral der simultanen Differentialgleichungen folgt, ergibt sich einfacher auf Grund folgender Überlegungen.

Wir gehen von der Stufenfolge (95) aus. Sie führt zu vier (chemischen oder statistischen) Gleichgewichten. Die vier Gleichgewichte werden unter den gegebenen Bedingungen in der Regel durch einen verschiedenen Grad der Turbulenz gekennzeichnet sein. Der am wenigsten turbulente Teilvorgang wird als letzter das Gleichgewicht erreichen, die anderen werden ihm vorausseilen.

Angenommen, es sei  $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$  das am wenigsten turbulente Gleichgewicht, und wir verfolgen die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  in der Richtung  $A \rightarrow B$ . Alsdann ergibt die Durchrechnung, daß sich das Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons Z_1$  alsbald nach Beginn der Reaktion einstellt, während sich die Gleichgewichtsfolge  $Z_2 \rightleftharpoons Z_3 \rightleftharpoons B$  entweder gleichfalls zu Beginn der Reaktion, spätestens aber zu einem Zeitpunkt einstellt, wo sich die Reversibilität der Reaktion geltend macht.

Alsdann ist der Vorgang  $Z_1 \rightarrow Z_2$  geschwindigkeitsbestimmend, ihm ist das Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons Z_1$  vorgelagert und die Gleichgewichtsfolge  $Z_2 \rightleftharpoons Z_3 \rightleftharpoons B$  nachgelagert. Für letztere können wir einfach  $Z_2 \rightleftharpoons B$  setzen, denn das Gleichgewicht ist, wie im Anschluß an Gleichung (97) gesagt wurde, vom Reaktionswege unabhängig. Ferner ist  $Z_1$  ein A. Z. und  $Z_2$  und  $Z_3$  sind H. Z.

In die Differentialgleichung der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion  $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$ :

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_{Z_1} - k_2 c_{Z_2} \quad (105)$$

haben wir dann die Gleichgewichtskonzentrationen:

$$\frac{c_{Z_1}}{c_A} = K_1 \quad \frac{c_{Z_2}}{c_B} = K_2 \quad (106)$$

einzusetzen und erhalten:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 K_1 c_A - k_2 K_2 c_B \quad (107)$$

Verfolgen wir die Reaktion in der Richtung  $B \rightarrow A$ , so ist  $Z_2 \rightarrow Z_1$  der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang. Ihm ist das Gleichgewicht  $B \rightleftharpoons Z_3 \rightleftharpoons Z_2$  bzw.  $B \rightleftharpoons Z_2$  vorgelagert und das

Gleichgewicht  $Z_1 \rightleftharpoons A$  nachgelagert. Die Zwischenformen  $Z_2$  und  $Z_3$  sind A.Z. und  $Z_1$  ist H.Z.

Setzen wir in die (klassische) Gleichung des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges:

$$\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_{Z_2} - k_1 c_{Z_1} \quad (108)$$

die Beziehungen (106), so erhalten wir:

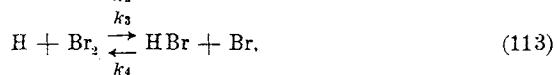
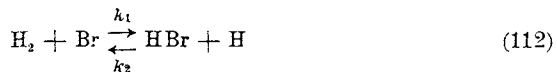
$$\frac{dc_A}{dt} = k_2 K_2 c_B - k_1 K_1 c_A. \quad (109)$$

Als Beispiel einer Reaktion mit vor- bzw. nachgelagertem Gleichgewicht sei die Bruttoreaktion:



angeführt.

Sie verläuft auf der Reaktionsbahn:



wo Br und H die instabilen Zwischenstufen sind. Das Gleichgewicht (111) stellt sich zuerst ein, die Reaktionen (112) und (113) sind geschwindigkeits- oder zeitbestimmend. Auf dieser Basis folgt das Zeitgesetz<sup>36</sup>:

$$\frac{d[Br]}{dt} = \frac{2\sqrt{K}(k_1 k_3 [H_2][Br_2] - k_2 k_4 [HBr]^2) \sqrt{[Br_2]}}{k_3 [Br_2] + k_2 [HBr]}, \quad (114)$$

wo  $K$  die Gleichgewichtskonstante des Gleichgewichtes (111) ist. Die Zeitgleichung für den irreversiblen Vorgang erhält man, wenn man das zweite Glied im Rundklammerausdruck des Zählers von (114) vernachlässigt. Sie wurde in der bekannten Arbeit von M. Bodenstein und S. C. Lind<sup>37</sup> experimentell verifiziert.

Für die Reaktion in der Richtung  $2 HBr \rightarrow H_2 + Br_2$  würde folgen:

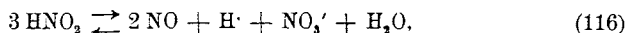
$$\frac{d[Br_2]}{dt} = \frac{\sqrt{K}(k_2 k_4 [HBr]^2 - k_1 k_3 [H_2][Br_2]) \sqrt{[Br_2]}}{k_3 [Br_2] + k_2 [HBr]}, \quad (115)$$

welche Geschwindigkeit Null ist, wenn  $[Br_2] = 0$ , d. h. wenn von reinem Bromwasserstoff ausgegangen wird. Die Bildung des Reaktionsproduktes  $Br_2$  beschleunigt die Reaktion autokatalytisch.

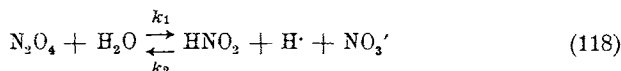
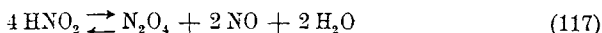
Diese Reaktion ist noch nicht gemessen. Einen ganz analogen Fall haben aber E. Abel und Mitarbeiter<sup>38</sup> untersucht. Er hat

<sup>36</sup> A. S k r a b a l, Ann. Physik [4] 82, 1927, S. 138; 84, 1927, S. 624. <sup>37</sup> M. B o d e n s t e i n und S. C. L i n d, Z. physikal. Chem. 57, 1905, S. 168. <sup>38</sup> E. A b e l und M i t a r b e i t e r (H. S c h m i d und S. B a b a d), Z. physikal. Chem. 132, 1923, S. 55; 134, 1923, S. 279; 136, 1923, S. 135, 419 und 430.

überdies den Vorteil der größeren Einfachheit und Durchsichtigkeit, was darauf zurückzuführen ist, daß hier nur eine Reaktion zeitbestimmend ist. Die Bruttoreaktion ist:



die auf dem Reaktionswege:



zustande kommt. Die Addition von (117) und (118) ergibt (116).

Der zeitbestimmende Vorgang ist (118), ihm ist das Gleichgewicht (117) vor- bzw. nachgelagert. Nach dem „Prinzip der Einfachheit der Reaktionsgleichungen“ — wie der von J. H. van 't Hoff<sup>39</sup> und W. Ostwald<sup>40</sup> aufgestellte Grundsatz von R. Wegscheider<sup>41</sup> benannt wird — sind die Urreaktionen immer sehr einfache Reaktionen. Die Reaktion (117) ist daher wahrscheinlich keine Urreaktion, sondern aus solchen zusammengesetzt. Das ist aber belanglos, weil nach (117) Gleichgewicht besteht und letzterer vom Reaktionswege unabhängig ist. Wir können daher die im Gleichgewichte befindlichen Urreaktionen zum Gleichgewichte (117) ebenso zusammenfassen, wie wir bei Reaktion (95) die Gleichgewichte  $Z_2 \rightleftharpoons Z_3 \rightleftharpoons B$  zu  $Z_2 \rightleftharpoons B$  zusammengefaßt haben. Reaktionssysteme, die sich im laufenden Gleichgewichte befinden, können daher durch „kinetische Analyse“ in ihre Urreaktionen im allgemeinen nicht aufgelöst werden.

In die zeitbestimmende Reaktion:

$$\frac{d[\text{NO}_3']}{dt} = k_1 [\text{N}_2\text{O}_4] - k_2 [\text{HNO}_2] [\text{H} \cdot] [\text{NO}_3'] \quad (119)$$

setzen wir für  $[\text{N}_2\text{O}_4]$  den laufenden Gleichgewichtswert und erhalten:

$$\frac{d[\text{NO}_3']}{dt} = k_1 K \frac{[\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2} - k_2 [\text{HNO}_2] [\text{H} \cdot] [\text{NO}_3'], \quad (120)$$

wo  $K$  die Gleichgewichtskonstante des vor- bzw. nachgelagerten Gleichgewichtes (117) ist.

Wie aus (120) ersichtlich, ist R. G. = 0, wenn  $[\text{HNO}_2] = 0$ . Der Verlauf der Reaktion (116) im Sinne von rechts nach links wird daher durch das Reaktionsprodukt, also autokatalytisch, beschleunigt.

Kehren wir zu unserer Zwischenstoffreaktion (95) zurück und wenden wir auf letztere das K. R. M. G. an, so haben wir im Falle der effektiven Reaktion  $A \rightarrow B$  für (105) gemäß (64) zu setzen:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1' c_{Z_1} \frac{s_{Z_2}}{s_{Z_1}} - k_2' c_{Z_2} \quad (121)$$

<sup>39</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen I, S. 196 und 197. <sup>40</sup> W. Ostwald, Lehrb. der allg. Chem., 2. Aufl. II, 2, Leipzig 1902, S. 239. <sup>41</sup> R. Wegscheider, Z. physikal. Chem. 39, 1902, S. 257; Monatsh. Chem. 22, 1901, S. 849, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 110, 1901, S. 849.

indem wir also auf den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang  $Z_1 \rightarrow Z_2$  das K. R. M. G. anwenden.

Die laufenden Gleichgewichtskonzentrationen  $c_{Z_1}$  und  $c_{Z_2}$  folgen nach dem S. R. M. G. (22) zu:

$$\left. \begin{aligned} K_{r_1} &= \frac{c_{Z_1}}{c_A} \frac{s_A}{s_{Z_1}} \\ K_{r_2} &= \frac{c_{Z_2}}{c_B} \frac{s_B}{s_{Z_2}} \end{aligned} \right\} \quad (122)$$

oder, wenn wir die Zwischenproduktkonzentrationen aus (122) in (121) einsetzen:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1' K_{r_1} c_A \frac{s_{Z_2}}{s_A} - k_2' K_{r_2} c_B \frac{s_{Z_2}}{s_B}. \quad (123)$$

Das ist das gesuchte K. R. M. G. für die (monomolekulare) Zwischenproduktreaktion  $A \rightarrow B$ . Wie ersichtlich, geht in das Zeitgesetz die Löslichkeit jenes Zwischenproduktes ein, das sich in der zeitbestimmenden Reaktion bildet.

Für  $t = \infty$ , R. G. = 0 oder das Gleichgewicht wird aus (121):

$$\frac{c_{Z_1}}{c_{Z_2}} \frac{s_{Z_2}}{s_{Z_1}} = \frac{k_2'}{k_1'} = K_{r_0} \quad (124)$$

und aus (123):

$$\frac{c_A}{c_B} \frac{s_B}{s_A} = \frac{k_2'}{k_1'} \frac{K_{r_2}}{K_{r_1}} = K_{r_0} \frac{K_{r_2}}{K_{r_1}} = K_r. \quad (125)$$

wo  $K_r$  die Relationsgleichgewichtskonstante der Bruttoreaktion  $A \rightleftharpoons B$  und  $K_{r_0}$  die der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion  $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$  ist.

In analoger Weise folgt für die effektive Reaktion  $B \rightarrow A$ :

$$\frac{dc_A}{dt} = k_2'' c_{Z_2} \frac{s_{Z_1}}{s_{Z_2}} - k_1'' c_{Z_1}. \quad (126)$$

indem nunmehr  $Z_2 \rightarrow Z_1$  zeitbestimmend ist, und unter Benutzung von (122):

$$\frac{dc_A}{dt} = k_2'' K_{r_2} c_B \frac{s_{Z_1}}{s_B} - k_1'' K_{r_1} c_A \frac{s_{Z_1}}{s_A}. \quad (127)$$

Für das Gleichgewicht folgt abermals (124) und (125), weil nach (52)

$$\frac{k_2''}{k_1''} = \frac{k_2'}{k_1'} = K_{r_0} \quad (128)$$

die Gleichgewichtskonstante der zeitbestimmenden Reaktion ist. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der letzteren sind ferner gemäß (51) und (51 a) durch

$$\frac{k_1''}{k_1} = \frac{k_2''}{k_2'} = \frac{s_{Z_2}}{s_{Z_1}} \quad (129)$$

geregelt.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1'$ ,  $k_2'$ ,  $k_1''$ ,  $k_2''$  lassen sich wieder nach (57) zerlegen, wo jetzt  $k_M$  und die  $k_R$  sich auf die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion  $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$  beziehen.

In den Geschwindigkeitsgleichungen (123) und (127) der Bruttovorgänge treten neben den Löslichkeiten  $s_A$  und  $s_B$  der Stoffe der Bruttoreaktion die Löslichkeiten  $s_{Z_2}$  bzw.  $s_{Z_1}$  der instabilen Zwischenprodukte der zeitbestimmenden Teilreaktion auf. In dieser Hinsicht unterscheidet sich das K. R. M. G. von dem S. R. M. G. (125).

Wenn das instabile Zwischenprodukt ein Zwischenstoff ist, so sind  $s_{Z_2}$  bzw.  $s_{Z_1}$  Größen, die der experimentellen Ermittlung — wenigstens grundsätzlich — zugänglich sind. Anders, wenn  $Z_2$  bzw.  $Z_1$  Zwischenzustände sind. Letztere lassen sich weder in Lösung, geschweige denn als Bodenkörper fassen, so daß  $s_{Z_2}$  bzw.  $s_{Z_1}$  nicht ermittelt werden kann. Immerhin haben diese Größen noch einen physikalischen Sinn, wenn wir uns den Zwischenzustand fixierbar denken. Jedenfalls sind die  $s_Z$  für Zwischenzustände in der Regel noch größer als für Zwischenstoffe, denn von mehreren, ineinander umwandelbaren Produkten besitzt das instabilste die größte Löslichkeit.

Wenn wir die Gleichung (123) der Zwischenproduktreaktion der Gleichung (64) der direkten Reaktion gegenüberstellen, verstehen wir einigermaßen, warum der Vorgang auf dem Umwege (95) rascher verläuft als auf dem direkten Wege  $A \rightleftharpoons B$ .

Vorausgesetzt, daß dieser Vorgang weitgehend abläuft, ist  $s_A > s_B$ , der Bruch  $s_B : s_A$  in (64) ist echt gebrochen und der Koeffizient  $k_1'$  ist — weil ein stabiler Stoff reagiert — klein, das Produkt aus beiden ist um so kleiner.

In dem K. R. M. G. (123) der Zwischenproduktreaktion (95) ist  $s_A < s_{Z_2}$ , das Verhältnis  $s_{Z_2} : s_A$  ist unecht gebrochen, das  $k_1'$  ist sehr groß, weil die instabile Form  $Z_1$  reagiert, das Produkt aus beiden Größen ist daher um so größer. Der „klassische Koeffizient“ von  $c_A$  in (123) wird daher größer sein können als der von  $c_A$  in (64), obwohl  $K_{r_1}$  echt gebrochen ist.

Erst wenn die Zwischenformen sehr instabil sind,  $K_{r_1}$  sehr klein geworden ist, fällt seine Kleinheit ins Gewicht.

Der Reaktionsweg über instabile, aber nicht allzu in-

stabile Zwischenformen wird also im allgemeinen der rascheste, von der Reaktion begangene sein.

Fehlt das vorgelagerte Gleichgewicht und damit das Glied  $K_{r_1}$ , ist also der erste Teilvorgang oder die Reaktion des Ausgangsstoffes  $A$  geschwindigkeitsbestimmend, so werden die  $k_1'$  der Zwischenformreaktion und der direkten von ungefähr gleicher Größenordnung sein können, als Multiplikand tritt aber im ersteren Falle der unechte Bruch  $s_Z : s_A$ , im letzteren Falle der echte Bruch  $s_B : s_A$  hinzu. Es wird also auch hier die Zwischenproduktreaktion rascher verlaufen als die direkte.

Das alles gilt selbst unter der Annahme, daß das  $k_M$  nur vom Medium abhängig und für alle Reaktionen (Teilreaktionen) gleich ist (J. N. Brönsted). Nehmen wir aber an, daß das Medium den durchschnittlichen Zustand aller Molekeln verändert, den der Molekeln instabiler Formen jedoch mehr als den stabiler Molekeln, d. h. machen wir die nicht unwahrscheinliche Annahme, daß das „rasche Medium“ die Gleichgewichte, an welchen instabile Formen teilnehmen, turbulenter macht als die anderen, so werden auch in Ansehung des Gliedes  $k_M$  die Zwischenproduktreaktionen rascher sein können als die direkten.

In ganz gleicher Weise verfahren wir mit der Zwischenproduktreaktion (95) bei Einführung der Aktivitäten. Je nach der effektiven Reaktion ( $A \rightarrow B$  bzw.  $B \rightarrow A$ ) haben wir für den zeitbestimmenden Vorgang die Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1' c_{Z_1} \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} - k_2' c_{Z_2} \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2'' c_{Z_2} \frac{f_{Z_2}}{f_{Z_1}} - k_1'' c_{Z_1} \end{aligned} \right\} \quad (130)$$

und für die vor- bzw. nachgelagerten Gleichgewichte:

$$\left. \begin{aligned} K_{a_1} &= \frac{c_{Z_1}}{c_A} \frac{f_{Z_1}}{f_A} \\ K_{a_2} &= \frac{c_{Z_2}}{c_B} \frac{f_{Z_2}}{f_B} \end{aligned} \right\} \quad (131)$$

Das gibt für Zeitgleichungen der Bruttoreaktion:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1' K_{a_1} c_A \frac{f_A}{f_{Z_2}} - k_2' K_{a_2} c_B \frac{f_B}{f_{Z_2}} \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2'' K_{a_2} c_B \frac{f_B}{f_{Z_1}} - k_1'' K_{a_1} c_A \frac{f_A}{f_{Z_1}} \end{aligned} \right\} \quad (132)$$

Wieder tritt in den Zeitgleichungen neben  $f_A$  und  $f_B$  der Aktivitätskoeffizient jenes Zwischenproduktes auf, das sich in der zeitbestimmenden Teilreaktion bildet.



Für  $t = \infty$  oder R. G. = 0 ist:

$$\frac{c_{Z_1}}{c_{Z_2}} \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} = \frac{k_2'}{k_1'} = \frac{k_2''}{k_1''} = K_{a_0} \quad (133)$$

die Konstante des S. A. M. G. für die zeitbestimmende Teilreaktion, und:

$$\frac{c_A}{c_B} \frac{f_A}{f_B} = \frac{k_2'}{k_1'} \frac{K_{a_2}}{K_{a_1}} = \frac{k_2''}{k_1''} \frac{K_{a_2}}{K_{a_1}} = K_{a_0} \frac{K_{a_2}}{K_{a_1}} = K_a \quad (134)$$

die Konstante des S. A. M. G. für die Bruttoreaktion.

Die Gleichungen sind ganz analog den des K. R. M. G., nur sind die Aktivitätskoeffizienten und die Geschwindigkeitskoeffizienten im allgemeinen variabel. Letztere zerlegen sich für die Reaktion  $A \rightarrow B$  nach:

$$\left. \begin{aligned} k_1' &= k_M' k_{R_1}' \\ k_2' &= k_M' k_{R_2}' \end{aligned} \right\} \quad (135)$$

und für die Reaktion  $B \rightarrow A$  nach:

$$\left. \begin{aligned} k_1'' &= k_M'' k_{R_1}'' \\ k_2'' &= k_M'' k_{R_2}'' \end{aligned} \right\} \quad (136)$$

wo  $k_M'$  bzw.  $k_M''$  mit der Zeit, d. h. mit fortschreitender Reaktion, veränderlich ist.

Aus diesen allgemein gültigen Gleichungen wird für ein „konstantes Medium“ oder für ein entsprechend verdünntes System:

$$k_M'' = k_M' = \text{konst.}, \quad (137)$$

ferner gilt für die Koeffizienten der zeitbestimmenden Reaktion:

$$\frac{k_2''}{k_2'} = \frac{k_1''}{k_1'} = \frac{k_{R_2}''}{k_{R_2}'} = \frac{k_{R_1}''}{k_{R_1}'} = \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} = \text{konst.} \quad (138)$$

und daher:

$$\left. \begin{aligned} k_2'' &= k_M'' k_{R_2}'' = k_M' k_{R_2}' \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} = \text{konst.} \\ k_1'' &= k_M'' k_{R_1}'' = k_M' k_{R_1}' \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} = \text{konst.} \end{aligned} \right\} \quad (139)$$

Setzen wir nunmehr (135) in die erste und (139) in die zweite Gleichung von (132), so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_{M'} k_{R_1'} K_{\alpha_1} c_A \frac{f_A}{f_{Z_2}} - k_{M'} k_{R_2'} K_{\alpha_2} c_B \frac{f_B}{f_{Z_2}} \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_{M'} k_{R_2'} K_{\alpha_2} c_B \frac{f_B}{f_{Z_2}} - k_{M'} k_{R_1'} K_{\alpha_1} c_A \frac{f_A}{f_{Z_2}} \end{aligned} \right\} \quad (140)$$

oder, wenn man die Konstanten vereinigt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1 c_A \frac{f_A}{f_{Z_2}} - k_2 c_B \frac{f_B}{f_{Z_2}} \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2 c_B \frac{f_B}{f_{Z_2}} - k_1 c_A \frac{f_A}{f_{Z_2}} \end{aligned} \right\} \quad (141)$$

Das ist aber die Gleichung von J. N. Brönsted. Die allgemeinen Gleichungen (132) gehen also für ein konstantes Medium, d. h. für einen konstanten kinetischen Mediumkoeffizienten und für konstante Aktivitätskoeffizienten in die Brönstedsche Gleichung über. Vereinigt man in (141) die konstanten Aktivitätskoeffizienten mit den Geschwindigkeitskoeffizienten, so wird (141) mit den klassischen Gleichungen (47) identisch. Das muß so sein, denn die klassischen Gleichungen gelten für ein konstantes Medium, das einen idealen Grenzfall vorstellt, in aller Strenge. Besonders bemerkenswert ist aber, daß das allgemeine K. A. M. G. einer Zwischenproduktreaktion für ein konstantes Medium in die Brönstedsche Gleichung übergeht.

Bei formaler Gleichheit haben aber unsere Gleichungen (141) einen anderen Sinn als die Brönstedsche Gleichung. In den Nennern unserer Gleichungen stehen die Aktivitätskoeffizienten  $f_{Z_2}$  bzw.  $f_{Z_1}$ , der in der zeitbestimmenden Teilreaktion entstehenden Zwischenprodukte, in den Nennern der Brönstedschen Gleichung der Aktivitätskoeffizient  $f_X$  des „instabilen kritischen Komplexes“. Unsere Ableitung und Interpretation der Gleichungen (141) braucht diese hypothetischen Komplexe nicht, sie kennt nur instabile Zwischenprodukte, welche dem kinetischen Massenwirkungsgesetze unterliegen.

In unseren Gleichungen (141) ist das Glied  $1:f_{Z_2}$ , in der Brönstedschen Gleichung das Glied  $1:f_X$  den beiden reziproken Reaktionen gemeinsam, genau so, wie das van 't Hoffsche Glied  $k_M$ , das den katalytischen Einfluß des Mediums repräsentiert, den beiden reziproken Reaktionen gemeinsam ist. Diese Übereinstimmung verleitet Brönsted dazu, in dem Faktor

$$\beta = \frac{1}{f_X} \quad (142)$$

das van 't Hoffsche  $k_M$  zu sehen. „Wenn es sich aber um tiefere Änderungen des Lösungsmittels handelt“, so reicht das  $\beta$  nach (142) nach Brönsted nicht aus, sondern muß durch:

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

ersetzt werden.

Hiezu möchte ich bemerken, daß das  $\beta$  nach (142) darum nicht dem van 't Hoff'schen  $k_M$  entsprechen kann, weil letzteres als kinetische Größe in seiner Dimension die Zeit enthält, während das  $f_X$  als thermodynamische Größe zeitfrei ist. Gegen die Gleichsetzung von  $k_M$  und  $\beta$  nach (142) sprechen also dimensionelle Gründe.

Der Grund, warum das Glied  $1:f_Z$  bzw.  $1:f_X$  in beiden reziproken Reaktionen aufscheint, ist in folgendem gelegen: Wegen der stöchiometrischen Instabilitätsbedingung (96) läßt sich die R. G. der Zwischenproduktreaktion frei von den Konzentrationen der instabilen Zwischenformen darstellen. Der eminente Einfluß der instabilen Zwischenformen auf die R. G. wirkt sich in dem Aufscheinen von Geschwindigkeitskoeffizienten, Gleichgewichtskonstanten und Aktivitätskoeffizienten der Zwischenformen und ihrer Teilreaktionen in dem Zeitgesetz der Bruttoreaktion aus. Da aber aus letzterem für R. G. = 0 das Gleichgewicht der Bruttoreaktion hervorgeht und dieses nach (97) frei von den Aktivitätskoeffizienten der Zwischenformen ist, so muß, genau so wie das  $k_M$ , das ja im Gleichgewichte nicht aufscheinen darf, auch das Glied  $1:f_Z$  in beiden reziproken Reaktionen gemeinsam sein.

In den den effektiven Reaktionen entsprechenden Anteilen des Zeitgesetzes einer Zwischenproduktreaktion muß, neben dem Geschwindigkeitskoeffizienten, mindestens ein Glied enthalten sein, das sich auf eine instabile Zwischenform bezieht. Betrachten wir den einfachsten Fall einer Zwischenproduktreaktion mit nur einer instabilen Zwischenform:



so gilt, wenn  $Z \rightleftharpoons B$  zeitbestimmend ist, je nach der effektiven Reaktion für den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1' c_Z \frac{f_Z}{f_B} - k_2' c_B \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2'' c_B \frac{f_B}{f_Z} - k_1'' c_Z \end{aligned} \right\} \quad (145)$$

und für die Bruttoreaktion:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1' K_{a_1} c_A \frac{f_A}{f_B} - k_2'' c_B \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2'' c_B \frac{f_B}{f_Z} - k_1'' K_{a_1} c_A \frac{f_A}{f_Z} \end{aligned} \right\} \quad (146)$$

wo  $K_{a_1}$  die Aktivitätsgleichgewichtskonstante von  $A \rightleftharpoons Z$  ist.

In den den effektiven Reaktionen entsprechenden Anteilen findet sich also entweder  $K_{a_1}$  oder  $f_Z$  vor, welche beide auf die Zwischenform Bezug haben. Das ist immer der Fall, wenn die zeitbestimmende Reaktion zwischen einer Zwischenform und einem stabilen Stoff der Bruttoreaktion verläuft.

Verläuft hingegen die zeitbestimmende Reaktion zwischen zwei Zwischenformen, wie etwa in unserem Beispiele der

Reaktion (95) mit dem zeitbestimmenden Teilvorgang  $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$ , so müssen in allen Gliedern der Zeitgleichung neben dem Geschwindigkeitskoeffizienten auch Gleichgewichtskonstante und Aktivitätskoeffizienten auftreten, die sich auf die instabilen Zwischenformen beziehen.

Allen unseren kinetischen Gleichungen liegt die Gleichung (48) zugrunde. Sie folgt aus der sinngemäß angeschriebenen klassischen Gleichung (47) durch Ersatz der Konzentrationen durch Relationen. Alle weiteren Gleichungen folgen aus dem Postulate (48) auf der Basis der klassischen Kinetik der Simultanreaktionen zwangsläufig.

§ 7. **Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur.** Nach Gleichung (107) setzt sich die Geschwindigkeitskonstante der Bruttoreaktion (95) etwa in der Richtung  $A \rightarrow B$ , welche Konstante mit  $\lambda_1$  bezeichnet sei, nach

$$\lambda_1 = k_1 K_1 \quad (147)$$

aus einer Geschwindigkeits- und einer Gleichgewichtskonstanten zusammen. Ich habe vorgeschlagen, solche zusammengesetzte kinetische Größen als „komplexxinetische“ zu bezeichnen<sup>42</sup>.

Der komplexkinetische Koeffizient  $\lambda_1$  enthält den Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1$  der zeitbestimmenden Urreaktion  $Z_1 \rightarrow Z_2$ . Nach allen bisherigen Erfahrungen sind die Urreaktionen einfache Reaktionen niederer Ordnung. Das weiter oben erwähnte Prinzip bezieht sich auf die zeitbestimmenden Urreaktionen und wäre daher als das „Prinzip der Einfachheit der Urreaktionen“ zu bezeichnen.

Wenn die dem  $\lambda_1$  zugehörige Konzentrationsfunktion kompliziert ist, so ist dies ein Hinweis, daß  $\lambda_1$  komplexkinetisch ist, daß dem zeitbestimmenden einfachen Vorgang ein Gleichgewicht vorgelagert ist. Das führt zu hohen Ordnungen der Bruttoreaktion, häufig auch zu negativen oder gebrochenen Konzentrationskompetenzen. (Vgl. die Bruttoreaktionszeitgesetze 115 und 120.) In solchen Fällen kann mit größter Wahrscheinlichkeit auf vorgelagerte Gleichgewichte geschlossen werden. Umgekehrt darf man aber aus einfachen Zeitgesetzen der Bruttoreaktionen nicht ohne weiteres schließen, daß kein vorgelagertes Gleichgewicht vorliegt, denn letzteres kann ja auch einfacher Natur sein.

Im allgemeinen braucht der Exponent von  $K_1$  in (121) nicht 1 zu sein, er kann — selbstredend — negativ, aber auch 2, 3... und gebrochen sein (Gleichung 114), und ferner können in  $\lambda_1$  die Konstanten mehrerer vorgelagerter Gleichgewichte stecken.

<sup>42</sup> A. Skrabal, Monatsh. Chem. 37, 1916, S. 495, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 125, 1916, S. 495.

Nehmen wir etwa die Bruttoreaktion  $A + B \rightarrow C$  an. Reagiert das  $A$  über das sich rasch einstellende Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons Z_1$ , so ist:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_C}{dt} &= k_1 c_{Z_1} c_B = k_1 K_1 c_A c_B \\ \lambda_1 &= k_1 K_1 \end{aligned} \right\} \quad (148)$$

reagiert aber auch  $B$  über das rasche Gleichgewicht  $B \rightleftharpoons Z_2$ , so wird:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_C}{dt} &= k_1 c_{Z_1} c_{Z_2} = k_1 K_1 K_2 c_A c_B \\ \lambda_1 &= k_1 K_1 K_2 \end{aligned} \right\} \quad (149)$$

und in dem Koeffizienten  $\lambda_1$  der Bruttoreaktion sind zwei Gleichgewichtskonstanten enthalten.

Der klassische Geschwindigkeitskoeffizient  $\lambda_1$  wird daher im allgemeinen von der Form sein:

$$\lambda_1 = k_1 K_1^n K_2^m \dots \quad (150)$$

wo  $n, m \dots$  positive, negative, ganze oder gebrochene ( $\frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{3}{2} \dots$ ) Zahlen sein können.

Logarithmieren wir (150), so folgt aus der Isochorengleichung und nach Gleichung (80):

$$\ln \lambda_1 = -\frac{nW_1}{RT} - \frac{mW_2}{RT} - \dots + nJ_1 + mJ_2 + \dots - \frac{q_1}{RT} + i_1 + \varphi(T), \quad (151)$$

wo  $W_1, W_2 \dots$  usw. die Wärmetönungen der vorgelagerten Gleichgewichte, welche Wärmen wir für erste wieder konstant gesetzt haben, und  $J_1, J_2 \dots$  die Integrationskonstanten der Isochorengleichungen sind. Alle diese Größen sind statischer Natur. Die anderen Größen  $q_1, i_1$  und  $\varphi(T)$  sind kinetische und beziehen sich auf den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang.

Die Einführung von Gleichgewichtskonstanten bzw. von Wärmetönungen vorgelagerter Gleichgewichte in die Geschwindigkeitskoeffizienten der Bruttoreaktion reicht auf S. Arrhenius<sup>43</sup> zurück. Er ging dabei von dem Gedanken aus, daß das starke Ansteigen von  $\lambda_1$  mit der Temperatur nicht auf den häufigeren Zusammenstoß der reagierenden Moleküle zurückgeführt werden könne, denn nach der kinetischen Gastheorie ändert sich bei gewöhnlicher Temperatur die Geschwindigkeit der Gasmoleküle nur um etwa  $\frac{1}{6}\%$  des Wertes bei einer Temperatursteigerung um  $1^\circ$ , während die Reaktionsgeschwindigkeit um etwa 10–15% zu-

<sup>43</sup> S. Arrhenius, Z. physikal. Chem. 4, 1889, S. 226.

nimmt. Eine ähnlich starke Temperaturabhängigkeit zeigen aber die Gleichgewichtskonstanten. „Könnte man nicht annehmen, daß auch die Reaktionsgeschwindigkeit davon herrührte, daß die wirklich reagierenden Körper durch die Temperatur stark zunehmen?“ Indem Arrhenius diese Frage im bejahenden Sinne beantwortet, nimmt er an, daß die „inaktiven“ Stoffe — d. h. die Stoffe der Bruttoreaktion — mit den wirklich reagierenden „aktiven“ Stoffen im chemischen Gleichgewichte sind. Das starke Ansteigen der Geschwindigkeit mit der Temperatur führt Arrhenius also darauf zurück, daß mit zunehmender Temperatur das chemische Gleichgewicht zwischen den inaktiven und aktiven Formen stark nach der Seite der letzteren verschoben wird, d. h. auf die hohen Werte von  $W_1, W_2 \dots$  in unserer Formel (151).

Daß die Arrheniussche Theorie der Aktivierung oder der aktiven Moleküle nur so und nicht anders verstanden werden kann, geht auch aus den Darlegungen von van 't Hoff<sup>44</sup> hervor. Die starke Temperaturveränderlichkeit von  $\lambda_1$  führt Arrhenius auf die starke Temperaturveränderlichkeit von  $K_1, K_2 \dots$  nach (150) zurück. Reaktionen, deren Geschwindigkeitskoeffizienten nach (147) bzw. (150) zusammengesetzt sind, verlaufen über ein A.Z., und ihrer geschwindigkeitsbestimmenden Urreaktion ist ein Gleichgewicht vorgelagert, das sich noch in der Vorperiode, d. h. ganz zu Anfang der gemessenen Bruttoreaktion einstellt und bis Ende der Reaktion eingestellt bleibt. Solche Reaktionen sind viel häufiger, als man gemeinlich annimmt. Hieher gehören alle mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich gehenden, wasserstoffion- bzw. hydroxylionempfindlichen Vorgänge, die in einer Pufferlösung verlaufen. Reaktionen, deren Zeitgesetz von der Form (114) und (120) ist, können kaum anders als mit Hilfe der A.Z. bzw. vorgelagerter Gleichgewichte gedeutet werden. Derartige Reaktionen ermöglichen es, Gleichgewichtskonstanten und Wärmetönungen auf rein kinetischem Wege, also aus Geschwindigkeitskoeffizienten, zu ermitteln<sup>45</sup>.

Die relative Häufigkeit der A.Z. bzw. vorgelagerter Gleichgewichte folgt auch aus der Theorie der Reaktionen mit instabilen Zwischenstufen<sup>46</sup>, denn selbst in dem Falle, daß die Zwischenproduktreaktion  $A \rightarrow B$  über kein A.Z., sondern über ein H.Z. erfolgt, tritt ein A.Z. bzw. ein vorgelagertes Gleichgewicht in Erscheinung, wenn die Reaktion  $B \rightarrow A$  gemessen wird.

S. Arrhenius hat den Fall vor Augen gehabt, daß der „aktive“ Stoff oder das A.Z. ein chemischer Stoff ist,

<sup>44</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen I, S. 230. <sup>45</sup> Vgl. u. a. A. Skrabal, Z. Elektrochem. 17, 1911, S. 665; A. Musil, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 192, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 360. <sup>46</sup> A. Skrabal, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 93, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 1045.

der sich mit einem oder mehreren Ausgangsstoffen der Brutto-reaktion im chemischen Gleichgewichte befindet. Nach den Darlegungen in § 6 kann aber auch das A.Z. einen aktiven Zustand einer reagierenden Molekel vorstellen und derart das vorgelagerte Gleichgewicht statistischer Natur sein. Das trifft z. B. für die aktiven Molekeln zu, von denen A. Eucken<sup>47</sup> sagt: „Weiterhin sei vorausgesetzt, daß zwischen den normalen und den aktiven Molekeln annähernd das normale thermische Gleichgewicht dauernd erhalten bleibe, was allerdings so viel besagt, daß der Verbrauch der aktivierten Molekeln durch die Reaktion relativ gering sein muß gegenüber ihrer Vernichtung durch gewöhnliche thermische Zusammenstöße mit anderen Molekeln.“ Durch den Nachsatz ist zum Ausdruck gebracht, daß sich die aktivierten Molekeln mit den inaktiven im statistischen thermischen Gleichgewichte befinden, und daß somit nicht die Bildung der aktiven Molekeln, sondern ihre Weiterreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Tempoangebend ist immer der Vorgang, der von seinem Gleichgewichte, sei es nun ein chemisches oder statistisches, entfernt ist.

Bezeichnet  $c_a$  die Konzentration der aktiven Molekeln und  $c_i$  die der inaktiven, wo — wegen der Instabilitätsbedingung —  $c_a \ll c_i$ , so ist nach dem Boltzmannschen  $e$ -Satz:

$$\frac{c_a}{c_i} = e^{-\frac{W}{RT}}, \quad (152)$$

wo  $W$  die Aktivierungswärme ist, oder differenziert:

$$\frac{d \ln \frac{c_a}{c_i}}{dT} = -\frac{W}{RT^2}, \quad (153)$$

eine Gleichung, die von derselben Form (33) ist wie die für ein chemisches Gleichgewicht. Unsere Gleichung (150) und ihre Folgerung (151) gilt daher unabhängig davon, ob nun  $K_1, K_2, \dots$  die „Konstanten“ chemischer oder statistischer Gleichgewichte sind.

Kinetische Größen im chemischen Sinne sind in (150) bzw. (151)  $k_1$  bzw.  $q_1, i_1$  und  $\varphi(T)$ , und eine Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit — was für einer Arbeitshypothese (kinetische Gastheorie, Quantentheorie, Strahlungstheorie) sie sich auch bedienen mag — muß sich auf die Deutung dieser Größen erstrecken. Voraussetzung für die Entwicklung einer solchen Theorie ist die sichere Kenntnis der geschwindigkeitsbestimmenden Urreaktion. Von dieser Kenntnis ist man heute wohl noch in der Mehrzahl der Fälle entfernt.

<sup>47</sup> A. Eucken, Lehrb. der chem. Physik, Leipzig 1930, S. 614.

Stellen wir auch die Geschwindigkeitskonstante des K. R. M. G. der Zwischenproduktreaktion (95) als Temperaturfunktion dar, so haben wir in der Richtung  $A \rightarrow B$  nach (123):

$$\lambda_1' = k_1' K_{r_1} \frac{s_{Z_2}}{s_A}. \quad (154)$$

Logarithmieren wir diese Gleichung, so haben wir für  $\ln k_1'$  die erste Gleichung in (84) zu setzen, deren Größen aber nunmehr auf den zeitbestimmenden Vorgang  $Z_1 \rightarrow Z_2$  Bezug haben, für  $\ln K_{r_1}$  den Wert nach (35), wo  $U$  die Wärmetönung der Bodenkörperreaktion  $A \rightarrow Z_1$  ist, und  $\ln s_{Z_2}$  und  $\ln s_A$  als Funktion der Lösungswärmen (Verdampfungswärmen) anzuschreiben.

Das Ergebnis ist ein ähnliches wie beim K. C. M. G., nur ist die Zahl der Größen, die nicht kinetischer Natur sind, vermehrt. Kinetischer Natur sind wieder nur  $k_1'$  bzw.  $u_1'$ ,  $i_1'$  und  $\varphi(T)$ .

§ 8. Die Grenzen der Guldbergschen Kinetik. In § 2 wurde bereits angedeutet, daß die Guldbergsche Kinetik eine mögliche, aber keine notwendige Deutung der Erfahrungstatsachen ist.

Um das darzutun, gehen wir von der monomolekularen Gegenwirkung  $A \rightleftharpoons B$  aus, deren Geschwindigkeit nach Guldberg durch die Differentialgleichung:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \quad (155)$$

gegeben ist. Für die Zwecke der experimentellen Überprüfung dieser Gleichung benützen wir die stöchiometrischen Beziehungen (5) und (6) und erhalten für (155):

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x). \quad (156)$$

Der Wert von  $x$  für  $t = \infty$  oder R. G. = 0 sei  $x = \xi$ . Er folgt aus (156) zu:

$$\xi = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}. \quad (157)$$

Mit Benützung dieses Wertes können wir für (156) auch schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(\xi - x) \quad (158)$$

oder integriert ( $x = 0$  für  $t = 0$ ):

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{\xi}{\xi - x}. \quad (159)$$



Wir bestimmen somit aus den Zeitversuchen nicht die einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1$  und  $k_2$ , sondern nur ihre Summe:

$$k = k_1 + k_2 \quad (160)$$

und können daher aus makroskopischen kinetischen Messungen die Grundgleichung der Guldbergschen Kinetik:  $K = k_2 : k_1$  nicht überprüfen.

Das Experiment ergibt nur, daß  $k$  und  $K = C_A : C_B$ , wo  $C_A$  und  $C_B$  die Gleichgewichtskonzentrationen sind, konstant, d. h. unabhängig von den Anfangswerten  $a$  und  $b$  sind. Wir postulieren sodann:

$$\left. \begin{aligned} k &= k_1 + k_2 \\ K &= k_2 : k_1 \end{aligned} \right\} \quad (161)$$

Damit ist aber die Gleichung (155) nicht bewiesen, denn aus den experimentell gefundenen Konstanten  $k$  und  $K$  lassen sich immer zwei Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  berechnen, welche mit den ersteren nach (161) verknüpft sind.

Dem könnte man entgegenhalten, daß man einen der Koeffizienten, z. B.  $k_1$ , aus der weitab vom Gleichgewichte verlaufenden Reaktion nach (155) unter Vernachlässigung des zweiten Gliedes ermitteln kann. Das derart berechnete  $k_1$  ist aber nur dann konstant, wenn  $k_1 \gg k_2$  oder  $k = k_1$  ist. Alsdann läßt sich der andere Koeffizient  $k_2$  auf kinetischem Wege nicht ermitteln, sondern nur aus der postulierten Gleichung  $K = k_2 : k_1$  berechnen, wenn man aus statischen Messungen (z. B. elektromotorischen) den Wert von  $K$  festgelegt hat. Aus den bisherigen kinetischen Messungen an monomolekularen Reaktionen erscheint die Guldbergsche Kinetik noch nicht erwiesen.

Richtiger als durch die Gleichung (159) lassen sich die Experimentalerfahrungen durch eine andere Gleichung beschreiben, die auch dem Umstand Rechnung trägt, daß wir im Experimente im allgemeinen nicht Umsatzvariable, sondern Stoffkonzentrationen messen. Alsdann nimmt die Gleichung (159) die Form an

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{a - C_A}{c_A - C_A} \quad (162)$$

wenn wir  $a$  und  $b$  derart wählen, daß  $A \rightarrow B$  als effektive Reaktion verläuft. Diese Gleichung ist aber unter Berücksichtigung von (6) das Integral der ersten Gleichung von (163), während die zweite für die effektive Reaktion  $B \rightarrow A$  gilt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k'(c_A - C_A) \\ \frac{dc_A}{dt} &= k''(c_B - C_B) \end{aligned} \right\} \quad (163)$$

Diese Gleichungen (163) sind der tatsächliche, hypothesenfreie Ausdruck der Experimentalerfahrungen.

In diesen Gleichungen ist  $C_A$  bzw.  $C_B$  die Gleichgewichtskonzentration. Sie ist von Reaktion zu Reaktion verschieden, aber innerhalb eines Zeitversuches, d. h. für festgelegte Werte von  $a$  und  $b$ , konstant. Die Differenz  $c_A - C_A$  bzw.  $c_B - C_B$  bedeutet dann diejenige Menge pro Volumeneinheit von  $A$  bzw.  $B$ , welche tatsächlich in Reaktion tritt<sup>48</sup>. Nur derjenige Anteil von  $A$  reagiert, welcher über  $C_A$  gelegen ist. Die Reaktion  $A \rightarrow B$  verläuft dann, wenn  $c_A > C_A$ . Ist  $c_A = C_A$ , so geht keine Reaktion vor sich, ist  $c_A < C_A$ , so verläuft  $B \rightarrow A$ . Bezeichnen wir die Differenz  $c_A - C_A$  bzw.  $c_B - C_B$  als „effektive Konzentration“, so besagen die Gleichungen (163), daß die R. G. der effektiven Konzentration proportional ist. Der Verlauf der Reaktionen  $A \rightarrow B$  bzw.  $B \rightarrow A$  nach (163) führt zu keinem dynamischen, sondern zu einem ruhenden Gleichgewichte.

Man überzeugt sich leicht durch Rechnung, daß für  $k' = k'' = k_1 + k_2$  und  $C_A : C_B = k_2 : k_1$  die Gleichungen (163) in die Guldbergsche Gleichung (155) übergehen.

Der Guldbergschen Kinetik gegenübergestellt, haben die Gleichungen (163) zwei Umstände voraus: Erstens sind die Gleichungen (163) absolut hypothesenfrei, indem sie lediglich die Differentialgleichung des Erfahrungssatzes (162) darstellen, zweitens lassen sie als hypothesenfreie Darstellung der Erscheinungen den letzteren selbst den weitesten Spielraum.

Zeigt die Erfahrung, daß nach (163)  $k'' = k'$ , so können wir von der Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  sagen, daß sie von beiden Seiten ihr Gleichgewicht gleich rasch erreicht, daß also das Gleichgewicht ein beiderseitiges ist. Für die Guldbergsche Kinetik ist das eine notwendige Forderung, denn nur für  $k'' = k'$  kann  $k'' = k' = k_1 + k_2$  sein. An der Gleichheit von  $k''$  und  $k'$  darf nach Guldberg auch ein Katalysator nichts ändern. Denn nur dann, wenn immer  $k'' = k'$  und damit  $k_1$  und  $k_2$  durch Katalyse proportional verändert werden, ist das Gleichgewicht vom Katalysator unabhängig, wie die Thermodynamik es verlangt.

Im Gegensatz zur Guldbergschen Kinetik lassen die Gleichungen (163) auch die Ungleichheit von  $k'$  und  $k''$  zu. Das Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons B$  ist dann ein einseitiges, es wird von der einen Seite rascher erreicht als von der anderen. Von den beiden Koeffizienten  $k'$  und  $k''$  kann sogar der eine endlich, der andere Null sein, so daß das Gleichgewicht nur von der einen Seite erreicht wird. Damit ist auch implizite gesagt, daß durch Katalysatoren  $k'$  und

<sup>48</sup> Vgl. W. Ostwald, Journ. prakt. Chem. [2] 28, 1883, S. 452.

$k''$  im verschiedenen Ausmaße beschleunigt werden können, ja, daß sogar durch einen Katalysator die Reaktion  $A \rightarrow B$  beschleunigt, die andere  $B \rightarrow A$  unverändert bleiben oder verzögert werden kann. Schließlich brauchen  $k'$  und  $k''$  nach (163) gar nicht konstant zu sein, sie können mit fortschreitender Reaktion, d. h. mit Annäherung an das Gleichgewicht, z. B. kleiner werden. Alle diese Möglichkeiten lassen die Gleichungen (136) offen, ohne mit der Thermodynamik in Konflikt zu kommen.

Es wäre schließlich denkbar, daß die natürlichen Vorgänge gleichzeitig sowohl nach der Guldbergschen Gleichung (155) als auch nach den Gleichungen (163) vor sich gehen. Für den Verlauf der Reaktion in der Richtung  $A \rightarrow B$  würde dann gelten:

$$\frac{dc_B}{dt} = k'(c_A - C_A) + k_1 c_A - k_2 c_B \quad (164)$$

Man überzeugt sich sehr leicht durch Rechnung, daß auch dieser Ansatz dem Experimentalergebnis (162) genügt. Gleichgewicht würde dann eintreten, wenn  $c_A = C_A$  und  $k_1 c_A = k_2 c_A$  ist. Je nach den relativen Werten von  $k'$  und  $k_1 + k_2$  wäre dieses Gleichgewicht bald ein mehr ruhendes, bald ein mehr dynamisches.

Mit diesen Darlegungen will ich keineswegs die Guldbergsche Kinetik als verfehlt hinstellen, ich halte sie vielmehr in Ansehung der allgemeinen Erfahrungen für sehr wahrscheinlich. Ich bin aber der Ansicht, daß die Guldbergsche Kinetik möglicherweise einem Grenzesetz entspricht, dem die chemischen Reaktionen in der Regel weitgehend nahekommen, oder — in Hinblick auf die Gleichung (164) — daß  $k'$  gegenüber  $k_1 + k_2$  sehr häufig verschwindend klein ist.

Für die Möglichkeit des Verlaufes der Reaktionen nach (163) bzw. (164) sprechen zwei Erscheinungen. Einmal die von E. Baur<sup>49</sup> und Mitarbeitern in den letzten Jahren studierten einseitigen Reaktionen, deren Gleichgewicht von der einen Seite rascher erreicht wird als von der anderen.

In Anlehnung an van 't Hoff<sup>50</sup> geben Baur und Mitarbeiter der Gleichung (155) folgende Form:

$$v = k_1(c_A - Kc_B) = k_1 \Delta, \quad (165)$$

wo  $v$  die Geschwindigkeit,  $K$  die Gleichgewichtskonstante und

$$\Delta = c_A - Kc_B \quad (166)$$

<sup>49</sup> E. Baur, Z. physikal. Chem. A. 140, 1929, S. 194. Weitere Literatur bei A. Skrabal, Z. physikal. Chem. B 3, 1929, S. 247. <sup>50</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen I, S. 183.

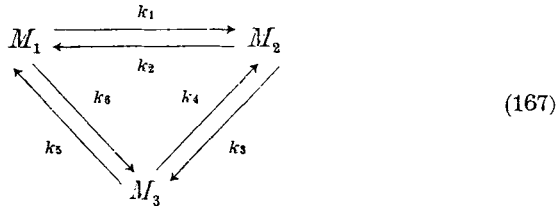
die „Entfernung vom Gleichgewichte“ bedeutet. Die Geschwindigkeit ist dieser Entfernung proportional.

Verläuft die Reaktion in der anderen Richtung, so ist  $\Delta$  und daher auch  $v$  negativ, der Proportionalitätsfaktor  $k_1$  soll aber nach Guldberg derselbe sein, d. h.  $v = k_1 \Delta$  ist die Gleichung einer Geraden — allgemein (für ein veränderliches  $k_1$ ) einer Kurve —, die für  $\Delta = 0$  durch den Ursprung des Koordinationskreuzes gehend in diesem keinen Unstetigkeitspunkt aufweisen darf.

E. Baur und Mitarbeiter finden aber bei den von ihnen untersuchten Reaktionen für  $\Delta = 0$  einen Knickpunkt und schließen hieraus, daß die betreffenden Reaktionen zu einem einseitigen Gleichgewichte führen, d. h. daß das Gleichgewicht von der einen Seite rascher erreicht wird als von der anderen.

Die von Baur und seinen Schülern untersuchten Reaktionen verlaufen vielfach in einem „variablen“ Medium. Bevor man aus diesen Arbeiten auf die Ungültigkeit der Guldbergschen Kinetik schließt, wäre vorher zu prüfen, ob sich die Erscheinungen nicht auf der Basis der Guldbergschen Kinetik mit Hilfe der Gleichungen in §§ 4 und 6 vorliegender Arbeit beschreiben lassen.

Die zweite Erscheinung, die jedoch mit den einseitigen Gleichgewichten im Zusammenhang steht, ist die der homogenen periodischen Reaktionen. Die Theorie läßt letztere u. a. für den geschlossenen Reaktionszyklus:



voraussehen. Bezeichnen  $U$ ,  $V$ ,  $W$  die Gleichgewichtskonzentrationen von  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ , so ist im Gleichgewichte:

$$\left. \begin{aligned}
 K_1 = \frac{V}{U} &= \frac{k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_1 k_6}{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5} \\
 K_2 = \frac{W}{V} &= \frac{k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6}{k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6} \\
 K_3 = \frac{U}{W} &= \frac{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5}{k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6} = \frac{1}{K_1 K_2}
 \end{aligned} \right\} \tag{168}$$

Die Guldbergsche Kinetik verlangt nun, daß im simultanen Gleichgewichte die einzelnen Paare von Gegenwirkungen für sich allein im Gleich-

gewichte stehen. Das ist nach R. Wegscheider<sup>51</sup> nur dann der Fall, wenn

$$k_2 k_4 k_6 = k_1 k_3 k_5, \quad (169)$$

denn alsdann degenerieren die Gleichungen (168) zu:

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{k_1}{k_2} & K_2 &= \frac{k_3}{k_4} \\ K_3 &= \frac{k_5}{k_6} = \frac{k_2 k_4}{k_1 k_3} = \frac{1}{K_1 K_2} \end{aligned} \right\} \quad (170)$$

in Übereinstimmung mit der Guldbergschen Kinetik.

Wenn aber die Beziehung (169) gilt, so kann der Reaktionsverlauf niemals periodisch sein<sup>52</sup>. Verläuft die Reaktion periodisch, so muß  $k_2$ ,  $k_4$ ,  $k_6$  von  $k_1$ ,  $k_3$ ,  $k_5$  verschieden sein. Alsdann führen die Reaktionen  $M_1 \rightleftharpoons M_2$ ,  $M_2 \rightleftharpoons M_3$  und  $M_3 \rightleftharpoons M_1$  zu einseitigen Gleichgewichten im Sinne obiger Darlegungen.

Die Bedingungen für das Auftreten des periodischen Ablaufes liegen am günstigsten, wenn  $k_2 = k_4 = k_6 = 0$ , wenn also die Einseitigkeit der drei Gleichgewichte eine vollkommene ist. Alsdann degenerieren die Gleichungen (168) zu:

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{k_1}{k_3} & K_2 &= \frac{k_3}{k_5} \\ K_3 &= \frac{k_5}{k_1} = \frac{1}{K_1 K_2} \end{aligned} \right\} \quad (171)$$

Auch hier stellen sich die Gleichgewichtskonstanten als Quotienten zweier Geschwindigkeitskoeffizienten dar, doch gehören die letzteren keinem reziproken Reaktionspaare, sondern zyklischen Reaktionen an.

Periodische Reaktionen in homogenen Systemen sind nun in der Tat beobachtet worden, und zwar auch in verdünnten Lösungen. Vorausgesetzt, daß diese Reaktionen wirklich homogen und nicht „mikroheterogen“ sind, würde ihr periodischer Ablauf für die Existenz einseitiger Gleichgewichte und damit gegen die Allgemeingültigkeit der Guldbergschen Kinetik sprechen.

Weder die einseitigen noch die periodischen Reaktionen sind heute derart erforscht, daß man sie gegen die Allgemeingültigkeit der Guldbergschen Kinetik ins Feld führen könnte. Immerhin kann man sie als Indizienbeweise gelten lassen.

<sup>51</sup> R. Wegscheider, Z. physikal. Chem. 39, 1902, S. 266; Monatsh. Chem. 22, 1901, S. 849, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 110, 1901, S. 849. <sup>52</sup> A. Skrabal, Z. physikal. Chem. B 6, 1930, S. 332.

Die in § 4 durch Relativierung der Konzentration durchgeführte Verallgemeinerung der kinetischen Gleichungen ist von der Guldbergschen Kinetik unabhängig, indem sie ebensogut wie an der Guldbergschen Gleichung (155) auch an den hypothesenfreien Gleichungen (163) vorgenommen werden kann.

Führen wir z. B. in die erste der Gleichungen (163) die Relationen ein, so erhalten wir:

$$\frac{dr_B}{dt} = k'(r_A - R_A), \quad (172)$$

wo  $R_A$  die Gleichgewichtsrelation von  $A$  unter den gewählten Versuchsbedingungen bedeutet. Reaktionsstillstand oder Gleichgewicht tritt ein, wenn  $r_A = R_A =$  konstant geworden ist.

Führen wir in das K. R. M. G. (172) die Definitionsgleichungen (14) ein, so bekommen wir:

$$\frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = k' \left( c_A \frac{s_B}{s_A} - C_A \frac{s_B}{s_A} \right), \quad (173)$$

welche Gleichung wir statt (172) in der kinetischen Praxis verwenden. Die R. G. ist nach (173) Null, wenn  $c_A = C_A$  geworden ist. Das muß so sein, denn für ein konstantes Medium ist für  $r_A = R_A$  auch  $c_A = C_A$ .

Soll aus (173) für R. G. = 0 das S. R. M. G. hervorgehen, so müssen wir dem Umstand Rechnung tragen, daß der Wert von  $C_A$  nach

$$\frac{C_A}{s_A} = K_r \frac{C_B}{s_B} \quad (174)$$

geregelt ist. Das gibt in (173) eingesetzt:

$$\frac{dc_B}{dt} = k' \left( c_A \frac{s_B}{s_A} - K_r C_B \right) \quad (175)$$

und für das Gleichgewicht:

$$\frac{c_A}{s_A} = K_r \frac{C_B}{s_B} = \frac{C_A}{s_A}. \quad (176)$$

Die Konstante  $k'$  der Gleichungen (172) bzw. (175) ist eine rein kinetische Größe und entspricht dem Gliede  $k_M$  in § 4. Das auf die „Reaktion“  $A \rightarrow B$  bezughabende Glied  $k_R$  fällt weg, da den Forderungen der Thermodynamik allein durch die Größen  $R_A$  bzw.  $K_r$  Rechnung getragen ist.

Für den irreversiblen Vorgang  $A \rightarrow B$  werden (172) mit (48) und (175) mit (64) gleich. Das muß so sein, denn der Unterschied zwischen der Guldbergschen Kinetik und der der Gleichungen (163) wirkt sich erst bei den von der Thermodynamik geforderten reversiblen Reaktionen aus.

In gleicher Weise wie die Relationen lassen sich die Aktivitäten in die Gleichungen (163) einführen.

### Zusammenfassung.

Die „klassischen Gesetze der chemischen Mechanik“ sind der Verteilungssatz und das statische und kinetische Massenwirkungsgesetz. Sie enthalten die Konzentration bzw. die letztere und die Zeit als variable Größen.

Bezeichnen  $c'$  und  $c''$  die Konzentrationen eines Stoffes in zwei aneinander grenzenden Phasen, so ist im Verteilungsgleichgewicht:

$$\frac{c'}{c''} = \alpha, \quad (1)$$

wo  $\alpha$  der Verteilungskoeffizient ist. Die mathematischen Ausdrücke für das statische bzw. kinetische Massenwirkungsgesetz, an der monomolekularen Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  exemplifiziert, lauten:

$$\frac{c_A}{c_B} = K_c \quad (2)$$

beziehungsweise:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B, \quad (3)$$

wo  $K_c$  die Gleichgewichtskonstante,  $k_1$  und  $k_2$  die Geschwindigkeitskoeffizienten sind.

Von den „klassischen Konstanten“ ist  $\alpha$  von der Dimension einer reinen Zahl. In die Dimensionen der anderen Konstanten geht im allgemeinen (d. h. für eine Reaktion beliebiger Ordnung) die Konzentration, in die der Geschwindigkeitskoeffizienten überdies die Zeit ein.

Die klassischen Gesetze sind „Grenzgesetze“, die für ein bestimmtes „konstantes Medium“ gelten, womit implizite gesagt ist, daß sie sich auf „verdünnte Systeme“ beziehen, denn nur in letzteren ändert sich das Medium mit dem Umsatze nicht. Für ein bestimmtes konstantes Medium haben  $\alpha$ ,  $K_c$ ,  $k_1$  und  $k_2$  bei gegebener Temperatur einen bestimmten konstanten Wert.

In vorliegender Arbeit wird der kürzeste Weg aufgezeigt, der zur Verallgemeinerung der klassi-

schen Gesetze führt. Er leitet von den Gesetzen für ein bestimmtes konstantes Medium über die Gesetze für ein beliebiges konstantes Medium zu den Gesetzen für ein beliebiges variables Medium.

Den ersten Schritt auf diesem Wege hat — was zunächst die Gleichgewichtssätze (1) und (2) anlangt — vor mehr als drei Dezennien J. H. van 't Hoff<sup>53</sup> getan, indem er an Stelle der Konzentration die „Konzentration relativ zur Sättigungskonzentration“ in die Gleichungen (1) und (2) einsetzte. Es empfiehlt sich, für diese relative Konzentration einen eigenen Namen einzuführen. Sie sei als „Relation“ bezeichnet. Wir haben somit für die Relation die Definitionsgleichung:

$$r = \frac{c}{s}, \quad (4)$$

wo  $s$  die Sättigungskonzentration bedeutet.

Alsdann nimmt der Verteilungssatz die Form:

$$\frac{r'}{r''} = 1 \quad (5)$$

und das statische Massenwirkungsgesetz die Gestalt an:

$$\frac{r_A}{r_B} = K_r. \quad (6)$$

Nach (5) sind im Gleichgewichte die Relationen eines Stoffes in den aneinandergrenzenden Phasen alle untereinander gleich. Voraussetzung ist nur, daß die aneinandergrenzenden Phasen konstante Medien sind. Das ist immer der Fall, wenn wir mit schwerlöslichen bzw. wenig flüchtigen Stoffen operieren, deren Lösungen also immer verdünnte Systeme vorstellen.

Die Gleichung (6) ist das statische Relationsmassenwirkungsgesetz. Der Wert seiner Konstante  $K_r$  ist vom Medium unabhängig, er ist also für Lösungen in Wasser, Benzol, Chloroform usw. derselbe wie für die Dampfphase. Für die Temperaturveränderlichkeit von  $K_r$  ist die Wärmeänderung der Bodenkörperreaktion maßgebend.

Den zweiten Schritt hat G. N. Lewis<sup>54</sup> getan, indem er für die Konzentration die (relative) „Aktivität“ einführte. Die Beziehung zwischen diesen beiden Größen regelt sich nach:

$$a = cf, \quad (7)$$

wo  $f$  der „Aktivitätskoeffizient“ ist.

<sup>53</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen über theoret. und physikal. Chem., Braunschweig 1893. <sup>54</sup> G. N. Lewis, Z. physikal. Chem. 61, 1907, S. 129.



Alsdann lautet der Verteilungssatz:

$$\frac{a'}{a''} = 1 \quad (8)$$

und das statische Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{a_A}{a_B} = K_a. \quad (9)$$

Letztere Gesetze gelten auch für ein beliebiges variables Medium, doch sind alsdann die Aktivitätskoeffizienten nicht mehr konstant, sondern mit dem Reaktionsumsatze veränderlich.

Unabhängig von der Reaktionsordnung sind  $K_r$  und  $K_a$  von der Dimension einer reinen Zahl. Die Dimensionen der Konstanten vereinfachen sich also, wenn man in die klassischen Gesetze für die Konzentration die Relation bzw. Aktivität einführt. Da letztere relative Größen sind, so ist dargetan, daß sich die klassischen Gleichgewichtsgesetze durch Relativierung der Konzentration verallgemeinern lassen.

Schwierigkeiten bereitete bisher die Verallgemeinerung des klassischen Geschwindigkeitsgesetzes.

Auch hier hat van 't Hoff den ersten Versuch gemacht, indem er für die Gleichung (3) anscrieb:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_1 r_A - k_2 r_B. \quad (10)$$

Nach diesem Ansatz sind die Koeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  von der Dimension Konzentration/Zeit, während die Koeffizienten nach (3) von der Dimension einer reziproken Zeit sind. Gegen die bei der Verallgemeinerung der Gleichgewichtsgesetze gemachten Erfahrungen wäre also die Dimension der Konstanten von (10) weniger einfach als die der Konstanten in (3).

Der Grund hiefür ist darin gelegen, daß van 't Hoff nur die Konzentrationen auf der rechten Seite der klassischen Gleichungen (3) durch Relationen ersetzt, auf der linken Seite aber die Konzentration als Zeitableitungen stehen läßt. Bei der Verallgemeinerung der Zeitgesetze sind aber wie bei der Gleichgewichtsgesetze alle Konzentrationen durch relative Größen zu ersetzen.

Alsdann erhebt sich in Ansehung der Ungleichung:

$$-\frac{dr_A}{dt} \neq \frac{dr_B}{dt} \quad (11)$$

die Frage, welche der beiden Zeitableitungen dem Ausdrucke  $(k_1 r_A - k_2 r_B)$  gleichzusetzen ist.

Hier hilft folgende Überlegung: Die Gleichgewichtsreaktion  $A \rightleftharpoons B$  verläuft notwendig im Sinne  $A \rightarrow B$ , wenn wir von einem System ausgehen, das nur  $A$  und kein  $B$  enthält. Neben  $A \rightarrow B$  werden aber grundsätzlich auch die Nebenreaktionen  $A \rightarrow C$ ,  $A \rightarrow D$  usw. verlaufen, so daß die Geschwindigkeit von  $A \rightarrow B$  nicht durch die zeitliche Abnahme von  $A$ , sondern durch die Zunahme von  $B$  gegeben ist. Im allgemeinen ist also die Reaktionsgeschwindigkeit einer bestimmten, ins Auge gefaßten Reaktion durch die zeitliche Zunahme der Reaktionsprodukte definiert.

Wir haben daher für die klassische Gleichung (10) zu setzen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dr_B}{dt} &= k_1' r_A - k_2' r_B \\ \frac{dr_A}{dt} &= k_2'' r_B - k_1'' r_A \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

wo die erste Gleichung für die in der Richtung  $A \rightarrow B$ , die zweite für die in der Richtung  $B \rightarrow A$  verlaufende Reaktion gilt.

Verläuft nur die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$ , so sind die zeitlichen Veränderungen der Relationen der beiden Stoffe nach:

$$-dr_A = \frac{s_B}{s_A} \frac{dr_B}{dt} \quad (13)$$

geregelt.

In der Praxis der chemischen Kinetik operiert man nicht mit Relationen, sondern mit Konzentrationen, weil nur letztere miteinander stöchiometrisch verknüpft sind. Führen wir in (12) unter Benützung der Definitionsgleichung (4) die Konzentrationen wieder ein, so erhalten wir:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1' \frac{s_B}{s_A} c_A - k_2' c_B \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2'' \frac{s_A}{s_B} c_B - k_1'' c_A \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Die Gleichungen gelten für ein beliebiges konstantes Medium. Für ein variables, mit dem Reaktionsumsatze veränderliches Medium sind die analog gebauten Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{da_B}{dt} &= k_1' a_A - k_2' a_B \\ \frac{da_A}{dt} &= k_2'' a_B - k_1'' a_A \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

beziehungsweise:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1' \frac{f_A}{f_B} c_A - k_2' c_B \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2'' \frac{f_B}{f_A} c_B - k_1'' c_A \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

zu benutzen, wo — zum Unterschied von  $s_A$  und  $s_B$  in (12), (13) und (14) —  $f_A$  und  $f_B$  im allgemeinen mit dem Reaktionsfortschritte veränderlich sind.

In den Relations- bzw. Aktivitätsgeschwindigkeitsgleichungen (12) bzw. (15) sind die Koeffizienten unabhängig von der Reaktionsordnung immer von der Dimension einer reziproken Zeit. Wie die Gleichgewichtskonstanten, so werden auch die Geschwindigkeitskoeffizienten durch die Relativierung der Konzentration in ihrer Dimension vereinfacht und vereinheitlicht.

Zwischen den Gleichgewichtskonstanten  $K$ , bzw.  $K_a$  und den Geschwindigkeitskoeffizienten in (12) und (15) besteht aber ein wesentlicher Unterschied. Während die ersteren nur von der „Reaktion“ abhängig und vom Solvens bzw. Medium unabhängig sind, sind letztere sowohl von der Reaktion als auch vom Medium abhängig. Man kann daher mit van't Hoff die Geschwindigkeitskoeffizienten nach

$$k = k_M k_R \quad (17)$$

zerlegen, wo die „absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten“  $k_R$  nur von der Reaktion, die „kinetischen Mediumkoeffizienten“  $k_M$  überdies auch vom Medium abhängig sind. Die letzteren sind die eigentlichen kinetischen Größen, in deren Dimension die Zeit eingeht. Bei gegebenem Medium sind die  $k_M$  für reziproke Reaktionen einander gleich. Bei der Darstellung der Gleichgewichtskonstante als Quotient zweier reziproker Geschwindigkeitskoeffizienten fallen die  $k_M$  heraus, sie beeinflussen daher die Geschwindigkeit, nicht aber das Gleichgewicht.

Die Gegenüberstellung von (16) und (3) ergibt, daß die klassischen Koeffizienten im allgemeinen variabel sind, nur für konstante  $f_A$  und  $f_B$  und für ein konstantes  $k_M$ , d. h. für den Grenzfall verdünnter Systeme, werden sie konstant. Dann, und nur dann, folgt aus (16) und (3) für die klassischen Koeffizienten:

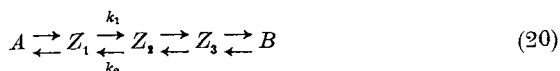
$$\left. \begin{aligned} k_1 &= k_1' \frac{f_A}{f_B} = k_1'' = \text{konst.} \\ k_2 &= k_2'' \frac{f_B}{f_A} = k_2' = \text{konst.} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Bisher wurde angenommen, daß die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  direkt verläuft. Die überwiegende Mehrzahl der natürlichen chemischen Vorgänge sind aber sicher „Zwischenproduktreaktionen“, die über eine Reihe von instabilen Zwischenstoffen und Zwischenformen verlaufen. Insoweit die letzteren der stöchiometrischen Instabilitätsbedingung:

$$c_{Z_1} + c_{Z_2} + \dots \ll c_A + c_B \quad (19)$$

wo  $c_{Z_1}, c_{Z_2} \dots$  die laufenden Konzentrationen der instabilen Zwischenprodukte  $Z_1, Z_2 \dots$  sind, genügen, ist diese Sachlage für die Darstellung des Gleichgewichtes  $A \rightleftharpoons B$  belanglos, denn das Gleichgewicht ist von dem Wege, auf welchem es erreicht wurde, unabhängig. Anders die Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die Reaktionsbahn bestimmt wird.

Wir wollen annehmen, daß die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  auf dem Reaktionswege:



statthat, wo  $Z_1, Z_2, Z_3$  instabile Zwischenprodukte oder Zwischenformen sind, deren Konzentrationen der Bedingung (19) genügen.

Die Simultanreaktionen (20) führen zu vier Gleichgewichten, die das Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons B$  der „Bruttoreaktion“ vermitteln. Die Durchrechnung solcher Simultanreaktionen auf der Basis der klassischen Kinetik<sup>55</sup> lehrt, daß von den vier Teilreaktionen in der Regel eine als letzte das Gleichgewicht erreicht. Wenn wir beispielsweise annehmen, daß diese den anderen Teilreaktionen in der Gleichgewichtseinstellung nachhinkende Teilreaktion die Urreaktion  $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$  ist, so bestimmt diese Teilreaktion die Geschwindigkeit der Reaktion  $A \rightleftharpoons B$ . Da das Gleichgewicht vom Reaktionswege unabhängig ist, so können wir für die Gleichgewichtsfolge  $Z_2 \rightleftharpoons Z_3 \rightleftharpoons B$  auch  $Z_2 \rightleftharpoons B$  setzen und für (20) schreiben:



Verfolgen wir die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  in der Richtung  $A \rightarrow B$ , so haben wir auf die geschwindigkeitsbestimmende Urreaktion  $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$  die allgemeine Gleichung (16) anzuwenden und erhalten:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1' \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} c_{Z_1} - k_2' c_{Z_2} \quad (22)$$

<sup>55</sup> A. Skrabal, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 93, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. (II b) 137, 1928, S. 1045.

Führen wir für die Zwischenproduktkonzentrationen die aus den vor- bzw. nachgelagerten Gleichgewichten:

$$\left. \begin{aligned} K_{a_1} &= \frac{c_{Z_1}}{c_A} \frac{f_{Z_1}}{f_A} \\ K_{a_2} &= \frac{c_{Z_2}}{c_B} \frac{f_{Z_2}}{f_B} \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

sich ergebenden Werte ein, so bekommen wir:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1' K_{a_1} \frac{f_A}{f_{Z_1}} c_A - k_2' K_{a_2} \frac{f_B}{f_{Z_2}} c_B \quad (24)$$

und in analoger Weise für die in der Richtung  $B \xleftarrow{\quad} A$  verlaufende Reaktion:

$$\frac{dc_A}{dt} = k_2'' K_{a_2} \frac{f_B}{f_{Z_2}} c_B - k_1'' K_{a_1} \frac{f_A}{f_{Z_1}} c_A \quad (25)$$

Die Gleichungen (24) und (25) sind die allgemeinen Gleichungen für eine reversible, monomolekulare über instabile Zwischenprodukte verlaufende Reaktion<sup>56</sup>. Sie enthalten neben den Konzentrationen und Aktivitätskoeffizienten der Stoffe der Bruttoreaktion die Geschwindigkeitskoeffizienten der zeitbestimmenden Urreaktion, die Konstanten der der letzteren vor- bzw. nachgelagerten Gleichgewichte und den Aktivitätskoeffizienten des in der geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktion sich bildenden Zwischenproduktes. Die vier Geschwindigkeitskoeffizienten in (24) und (25) sind nach Gleichung (17) zu zerlegen.

In dem Grenzfall entsprechend verdünnter Systeme werden die katalytischen Mediumkoeffizienten  $k_M$  konstant, die Aktivitätskoeffizienten konstant, ferner:

$$\frac{k_2''}{k_2'} = \frac{k_1''}{k_1'} = \frac{k_{R_2}''}{k_{R_2}'} = \frac{k_{R_1}''}{k_{R_1}'} = \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} = \text{konst.} \quad (26)$$

und daher auch:

$$\left. \begin{aligned} k_2'' &= k_M'' k_{R_2}'' = k_M' k_{R_2}' \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} = k_2' \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} = \text{konst.} \\ k_1'' &= k_M'' k_{R_1}'' = k_M' k_{R_1}' \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} = k_1' \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} = \text{konst.} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Setzt man (27) in (25), so folgt hieraus und aus (24), in-

<sup>56</sup> Siehe A. S k r a b a l, Z. physikal. Chem. B 3, 1929, S. 247.

dem man die Konstanten  $k$  und  $K$  zusammenfaßt:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_1 \frac{f_A}{f_{Z_2}} c_A - k_2 \frac{f_B}{f_{Z_2}} c_B. \quad (28)$$

Das ist aber die Gleichung von J. N. Brönsted<sup>57</sup>, die sich experimentell vielfach bewährt hat.

Die Gleichung (28) von Brönsted für monomolekulare Reaktionen folgt somit aus den allgemeinen Gleichungen (24) und (25). Letztere folgen wieder aus dem Postulat (15) und der klassischen Theorie der Simultanreaktionen. Die für die Urreaktion  $A \rightleftharpoons B$  postulierten Gleichungen (15) entsprechen dem einfachsten und natürlichsten kinetischen Ansatz, der für R. G. = 0 oder  $t = \infty$  zum statischen Aktivitätsmassenwirkungsgesetz (9) führt.

Nach den allgemeinen Gleichungen (24) und (25) bzw. den entsprechenden Relationsgleichungen sind die „klassischen Geschwindigkeitskoeffizienten“ einer Zwischenproduktreaktion von der Form:

$$\lambda = kK \frac{s_Z}{s_A} \quad (29)$$

beziehungsweise:

$$\lambda = kK \frac{f_A}{f_Z}, \quad (30)$$

wo  $k$  nach (17) zu zerlegen ist.

Das  $\lambda$  wird als Temperaturfunktion dargestellt.

Schließlich wird an der monomolekularen Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  gezeigt, daß die „Guldbergsche Kinetik“ eine mögliche, aber keine notwendige Deutung der Experimentalerfahrungen darstellt, und daß sich die Relativierung der Konzentration ebenso wie an der Guldbergschen Gleichung auch an der hypothesenfreien kinetischen Erfahrungsgleichung vornehmen läßt.

<sup>57</sup> J. N. Brönsted, Z. physikal. Chem. 102, 1922, S. 199, und 115, 1925, S. 337.