

Die Reaktionszyklen

Von

ANTON SKRABAL

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Eingelangt am 12. Dezember 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Dezember 1934)

Verzeichnis der gebrauchten Abkürzungen.

S. Z. = Stationärer Zustand.

I. B. = Instabilitätsbedingung.

P. G. P. = Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten.

P. M. R. = Prinzip der mikroskopischen Reversibilität.

§ 1. **Die Systeme.** Ein „*Reaktionsschema*“, das gerade aus so vielen Urreaktionen besteht, daß der Verlauf der letzteren zu *einer* Bruttoreaktion auf *einer* Reaktionsbahn führt, bildet ein „*Einzel-system*“. Letzteres kann entweder ein Autosystem oder ein Appendixsystem sein. Die Einzelsysteme wurden bereits in einer vor kurzem erschienenen Arbeit behandelt¹.

Das Reaktionsschema kann aber auch so geartet sein, daß seine Urreaktionen zu *zwei* oder mehreren *Bruttoreaktionen* oder zu *einer* Bruttoreaktion auf *zwei* oder mehreren Reaktionsbahnen oder Reaktionswegen führt. Alsdann ist das Reaktionsschema ein „*Generalsystem*“, das sich in *Einzelsysteme auflösen* läßt.

Ein *gegebenes* Reaktionsschema ist daher zunächst zu prüfen, ob es ein Einzelsystem oder ein Generalsystem ist. Im ersteren Falle ist festzustellen, ob das Einzelsystem ein Autosystem oder ein Appendixsystem ist. Im letzteren Falle ist das Generalsystem zunächst in seine Einzelsysteme und die zugehörigen Bruttoreaktionen aufzulösen.

Bei einem Generalsystem, das zu *einer* Bruttoreaktion auf *zwei* oder *mehreren Reaktionsbahnen* führt, gibt es notwendig einen *Gesamtumsatz* ξ , der sich aus den Umsätzen auf den einzelnen Reaktionsbahnen nach:

$$\xi = \xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \dots$$

¹ A. SKRABAL, Monatsh. Chem. 64, 1934, S. 289, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 143, 1934, S. 203.

zusammensetzt, und die *Gesamtgeschwindigkeit* ξ' , die nach:

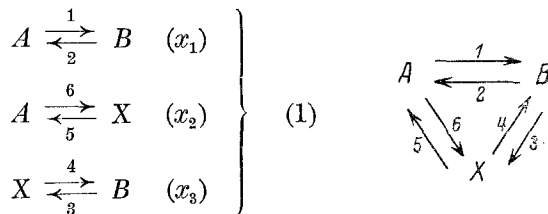
$$\xi' = \xi_1' + \xi_2' + \xi_3' + \dots$$

der Summe aus den Geschwindigkeiten auf den einzelnen Reaktionswegen gleichzusetzen ist. Die *gestrichelten* Symbole bedeuten *Zeitableitungen*.

Da jede Reaktion im homogenen System grundsätzlich *reversibel* ist, führen diese Generalsysteme zu „*Reaktionszyklen*“. Zu letzteren gehören auch alle Reaktionen, die *unkatalysiert* und *katalysiert* oder *mehrfach katalysiert* im kommensurablen Ausmaße nebeneinander verlaufen. Die *Reaktionszyklen* bilden den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Ein Generalsystem, das sich aus Einzelsystemen aufbaut, die zu *verschiedenen* Bruttogleichungen führen, wobei die Reaktionsbahnen der Bruttoreaktionen einen oder mehrere instabile Zwischenstoffe *gemeinsam* haben, gibt den Mechanismus von Bruttoreaktionen wieder, die sich in ihrem Verlaufe und ihrer Geschwindigkeit *gegenseitig beeinflussen*. Solche Bruttovorgänge sind auch die „*induzierten Reaktionen*“. Haben die letzteren *stabile* Reaktanten *gemeinsam*, so existiert auch hier ein „*Gesamtumsatz*“, im anderen Falle *nicht*. Zwischen den induzierten und katalysierten Reaktionen bestehen mannigfache Übergänge. Die induzierten Reaktionen sollen den Gegenstand einer dritten und letzten Untersuchung bilden.

§ 2. Die monomolekularen Reaktionszyklen. Der denkbar einfachste Fall ist der der Reaktion zwischen drei Tautomeren A, B, X nach dem Schema:



Die simultanen Differentialgleichungen dieses Systems sind zum ersten Male von R. WEGSCHEIDER² integriert worden. Das Integral habe ich eingehend besprochen³. Da die *drei* Umsatz-

² R. WEGSCHEIDER, Z. physikal. Chem. 39, 1902, S. 266, und Monatsh. Chem. 22, 1901, S. 849, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 110, 1901, S. 849.

³ A. SKRABAL, Z. physikal. Chem. (B) 6, 1929, S. 382. Die in dieser Arbeit mit x, y, z bezeichneten Variablen sind im Sinne der hier gebrauchten Bezeichnungsweise *keine* Umsatzvariablen, sondern die *Konzentrationsabnahmen* der drei Reaktanten zur Zeit t .

variablen x_1, x_2, x_3 immer nur in der Kombination der Summe von zweien vorkommen, lassen sie sich auf *zwei* unabhängige Variable zurückführen, und demgemäß führt die Integration zur *quadratischen* Gleichung:

$$\left. \begin{aligned} \rho^2 - \alpha \rho + \beta &= 0 \\ \alpha &= k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6 \\ \beta &= k_1 k_3 + k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_2 k_4 + k_2 k_5 + \\ &\quad + k_2 k_6 + k_3 k_5 + k_3 k_6 + k_4 k_6 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Bezeichnen u, v, x die laufenden Konzentrationen der drei Reaktanten A, B, X und U, V, X die Gleichgewichtskonzentrationen, so folgt aus dem Integral für $t = \infty$ die *Gleichgewichtsbeziehung*:

$$\left. \begin{aligned} \frac{V}{U} &= \frac{k_4 k_4 + k_4 k_5 + k_4 k_6}{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5} \\ \frac{X}{U} &= \frac{k_4 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6}{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

An die Beziehung (3), die als das „*Aggregationsgleichgewicht*“ bezeichnet werden möge, knüpft sich eine Bemerkung, die für *alle Reaktionszyklen* von *grundsätzlicher Bedeutung* ist.

Wenn die Beziehungen (3) erfüllt sind, ist das *System* (1) im Gleichgewicht. Die Forderung, daß im Gleichgewichte nicht nur das *ganze System*, sondern *jede Teilreaktion des Systems für sich im Gleichgewichte* ist, verlangt jedoch:

$$\frac{V}{U} = \frac{k_4}{k_2} \quad \frac{X}{U} = \frac{k_6}{k_5} \quad \frac{V}{X} = \frac{k_4}{k_3} \quad (4)$$

Diese Forderung führt die Bezeichnung „*Prinzip der mikroskopischen Reversibilität*“ (P. M. R.)⁴, und das dieser Forderung genügende chemische Gleichgewicht (4) wird in der Regel als „*GULDBERGSCHES Gleichgewicht*“ bezeichnet.

Aus den Gleichungen (4) fließt die Beziehung:

$$k_1 k_3 k_5 = k_2 k_4 k_6 \quad (5)$$

als mathematischer Ausdruck für das P. M. R. in seiner Anwendung auf unsere Simultanreaktionen. Nach diesem Prinzip sind von den

⁴ Das Prinzip wird auch als „Prinzip des vollständigen Gleichgewichtes“ bezeichnet oder als „Principle of detailed balancing“ von den englisch sprechenden Autoren. Die Literatur über dieses Prinzip siehe bei A. SKRABAL, Z. physikal. Chem. (B) 6, 1929, S. 382; L. ONSAGER, Physical. Rev. [2] 37, 1931, S. 405, und [2] 38, 1931, S. 2265; EMIL BAUR, Helv. chim. Acta 17, 1934, S. 504.

sechs Koeffizienten des Systems *nur fünf unabhängig*, der sechste folgt aus der Beziehung (5). Führen wir etwa k_4 aus (5) in (3) ein, so erhalten wir für $V : U$ und $X : U$ das GULDBERGSCHES Gleichgewicht in (4).

R. WEGSCHEIDER hat als erster gezeigt, daß die Beziehung (5) erfüllt sein muß, wenn der Reaktionszyklus zu GULDBERGSCHEN Gleichgewichten führen soll.

Somit sagt das P. M. R.: Es gibt keine Aggregationsgleichgewichte, sondern nur GULDBERGSCHES Gleichgewichte. Auch die Reaktionszyklen führen zu GULDBERGSCHEN Gleichgewichten.

Diese Forderung des P. M. R. bezieht sich auf das *Gleichgewicht* und ist also eine *statische* Forderung. Das P. M. R. stellt aber auch Anforderungen an die *Kinetik* der Reaktionszyklen.

Der Reaktionszyklus (1), dessen Koeffizienten der Beziehung (5) genügen, ist dadurch gekennzeichnet, daß er *keinen* Drehsinn aufweist. Ist $k_1 k_3 k_5$ von $k_2 k_4 k_6$ *verschieden*, so zeigt der Reaktionszyklus einen *Drehsinn* und wird dadurch zu einer „Zirkularreaktion“. Der Drehsinn ist am ausgesprochensten, wenn die Koeffizienten, etwa auf der *rechten* Seite der Gleichung (5), *alle* den Wert *Null* haben. Alsdann wird:

$$\frac{V}{U} = \frac{k_1}{k_3} \quad \frac{X}{U} = \frac{k_4}{k_5} \quad \frac{V}{X} = \frac{k_5}{k_3} \quad (6)$$

Auch hier werden die Gleichgewichtskonstanten, wie in (4), als Quotienten *zweier* Geschwindigkeitskoeffizienten dargestellt, doch sind diese Koeffizienten in den GULDBERGSCHEN Gleichgewichten (4) die von *Gegenwirkungen*, in den Zirkulargleichgewichten (6) die von *Zirkularreaktionen*.

Somit sagt das P. M. R.: Zirkularreaktionen gibt es nicht, Reaktionszyklen haben *keinen* Drehsinn.

Endlich stellt das P. M. R. noch eine weitere Forderung auf. Für die zeitliche Veränderlichkeit der drei Reaktanten folgt aus dem kinetischen Massenwirkungsgesetz:

$$\left. \begin{aligned} u' &= (k_2 v - k_1 u) + (k_5 x - k_6 u) \\ v' &= (k_1 u - k_2 v) + (k_4 x - k_3 v) \\ x' &= (k_6 u - k_5 x) + (k_3 v - k_4 x) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

von welchen Gleichungen jedoch nur zwei voneinander unabhängig sind, die dritte folgt aus der notwendigen Beziehung:

$$u' + v' + x' = 0 \quad (8)$$

Werden die Geschwindigkeiten der unabhängigen Reaktionen in (7) *gleichzeitig* Null, so ist:

$$k_1 u = k_2 v \quad k_3 v = k_4 x \quad k_5 x = k_6 u \quad (9)$$

und eliminieren wir aus (9) die Konzentrationen, so resultiert abermals die Gleichung (5) als Ausdruck für das P. M. R.

Somit sagt schließlich das P. M. R.: Die Geschwindigkeiten der Simultanreaktionen des Reaktionszyklus werden *gleichzeitig* Null. In der Folge wird vorwiegend von dieser Fassung des P. M. R. Gebrauch gemacht werden.

Wenn das P. M. R. erfüllt ist, zeigt unser Reaktionszyklus den bei chemischen Reaktionen in der Regel zu beobachtenden Verlauf: Das reagierende System nähert sich dem Gleichgewichte *aperiodisch*. Ist hingegen das P. M. R. *nicht* erfüllt, so *kann* der Verlauf auch ein *periodischer* sein von der Art *gedämpfter Schwingungen*⁵.

Wir lassen nunmehr das X in unserem Reaktionszyklus *instabil* werden. Die kinetische I. B. lautet: $k_4 + k_5 \gg k_3 + k_6$. Die Bruttoreaktion ist alsdann $A \rightleftharpoons B$. Wenn letztere nicht nur direkt, sondern auch über X verlaufen soll, muß die Beziehung gelten:

$$k_1 + k_2 \ll k_4 + k_5 \gg k_3 + k_6. \quad (10)$$

Somit degeneriert die quadratische Gleichung (2) zu den beiden linearen $\rho - \alpha = 0$ und $\alpha\rho - \beta = 0$ mit den Wurzeln:

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= \alpha = k_4 + k_5 \\ \rho_2 &= \frac{\beta}{\alpha} = \frac{(k_1 + k_2)(k_4 + k_5) + k_3 k_5 + k_4 k_6}{k_4 + k_5} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Wenn das zyklische System *stationär* geworden ist, was wegen der Beziehung $\rho_1 \gg \rho_2$ alsbald nach Reaktionsbeginn der Fall sein wird, ist $e^{-\rho_1 t} = 0$, und das Integral lautet:

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{a}{\beta} [A + B e^{-\rho_2 t}] & A &= k_2 (k_4 + k_5) + k_3 k_5 \\ v &= \frac{a}{\beta} B [1 - e^{-\rho_2 t}] & B &= k_1 (k_4 + k_5) + k_4 k_6 \\ x &= \frac{a}{\beta} \left[C + \frac{k_6 - k_3}{k_4 + k_5} B e^{-\rho_2 t} \right] & C &= k_1 k_3 + (k_2 + k_3) k_6 \\ A + B &= \beta & \rho_2 &= \frac{\beta}{k_4 + k_5} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

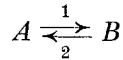
wo a die Anfangskonzentration von A ist.

⁵ Über *ungedämpfte* Schwingungen in der chemischen Kinetik siehe A. J. LOTKA, Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1920, S. 1595.

Eliminieren wir aus den Gleichungen die e -Potenz und setzen für a seinen Wert $a = u + v$, so resultiert für die Konzentration des Instabilen im S. Z.:

$$x = \frac{k_6 u + k_3 v}{k_4 + k_5} \quad (13)$$

Somit verhält sich unser Reaktionszyklus wie die *Direktreaktion*:



mit den Geschwindigkeitskoeffizienten:

$$\left. \begin{aligned} \kappa_1 &= k_1 + \frac{k_4 k_6}{k_4 + k_5} \\ \kappa_2 &= k_2 + \frac{k_3 k_5}{k_4 + k_5} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Rascher folgen alle diese Gleichungen aus der *Stöchiometrie der Bruttoreaktion*. Es bestehen *zwei Wege*, welche von A nach B führen, der *direkte* mit der Umsatzvariablen ξ_1 und der *indirekte* über X mit der Umsatzvariablen ξ_2 , so daß $\xi = \xi_1 + \xi_2$ der *Gesamtumsatz* ist.

Dann ergibt die Gegenüberstellung von:

$$\left. \begin{aligned} u &= a - x_1 - x_2 & u &= a - \xi = a - \xi_1 - \xi_2 \\ v &= b + x_1 + x_3 & v &= b + \xi = b + \xi_1 + \xi_2 \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

somit die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} \xi &= x_1 + x_2 = x_1 + x_3 \\ \xi_1 &= x_1 \\ \xi_2 &= x_2 = x_3 \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Differenzieren wir nach der Zeit, so folgt für die Geschwindigkeiten auf den beiden Reaktionswegen:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1' &= k_1 u - k_2 v \\ \xi_2' &= k_6 u - k_5 x = k_4 x - k_3 v \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Letztere Gleichung ist der Ausdruck für das P. G. P. in seiner Anwendung auf unser System. Aus der zweiten Gleichung in (17) folgt für die laufende Konzentration des Instabilen die Gleichung (13). Somit ist die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion:

$$\left. \begin{aligned} \xi' &= \xi_1' + \xi_2' \\ \xi_1' &= k_1 u - k_2 v \\ \xi_2' &= \frac{k_4 k_6}{k_4 + k_5} u - \frac{k_3 k_5}{k_4 + k_5} v \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Das P. M. R. verlangt, daß ξ_1' und ξ_2' *gleichzeitig* Null werden, woraus sich abermals die Beziehung (5) ergibt. Der Ausdruck für das P. M. R. muß natürlich der gleiche sein, ob nun X stabil oder instabil ist.

Eliminieren wir aus (5) *einen* der Koeffizienten, etwa das k_6 , so wird:

$$\xi_2' = \frac{k_3 k_5}{k_2 (k_4 + k_5)} (k_1 u - k_2 v) = \frac{k_3 k_5}{k_2 (k_4 + k_5)} \xi_1' \quad (19)$$

und daher die Gesamtgeschwindigkeit:

$$\xi' = \xi_1' + \xi_2' = \left[1 + \frac{k_3 k_5}{k_2 (k_4 + k_5)} \right] \xi_1' \quad (20)$$

Je nach den relativen Werten der beiden Klammerglieder können ξ_1' und ξ_2' von gleicher oder ganz verschiedener Größenordnung sein, nichtsdestoweniger werden *beide* Geschwindigkeiten, die ja nur durch einen Proportionalitätsfaktor unterschieden sind, *gleichzeitig* Null. Das P. M. R. verlangt die Gültigkeit der Beziehung (5) auch dann, wenn die Reaktion praktisch nur auf *einem* Reaktionswege verläuft.

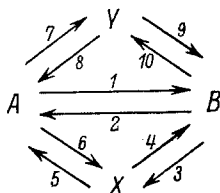
Ist also die Geschwindigkeit einer Reaktion auf *einem* Wege *gegeben*, so sind nach dem P. M. R. die Geschwindigkeiten auf *allen anderen* Reaktionswegen, gleichgültig ob letztere meßbar oder unmeßbar langsam sind, durch die Koeffizienten des gegebenen Reaktionsweges *mitbestimmt*.

Unabhängig voneinander werden die Reaktionsgeschwindigkeiten auf den beiden Reaktionswegen, wenn $k_2 = 0$ und $k_3 = 0$ und damit die Reaktion $A \rightarrow B$ irreversibel ist. Vom Standpunkt des P. M. R. ist aber auch dieser *Grenzfall* durch die Beziehung

$$\lim_{k_2 \rightarrow 0} k_2 k_4 k_6 = \lim_{k_3 \rightarrow 0} k_1 k_3 k_5 = 0 \quad (21)$$

geregelt, so daß selbst unter diesen Bedingungen die beiden Reaktionswege nach dem P. M. R. voneinander *nicht* unabhängig sind.

Zur weiteren Illustration der Reaktionszyklen betrachten wir das Schema:



das zur Bruttoreaktion $A \rightleftharpoons B$ auf *drei* Reaktionsbahnen führt.

Es läßt sich leicht zeigen, daß sich die *fünf* Umsatzvariablen der Urreaktionen auf *drei* unabhängige Variable zurückführen lassen, so daß die Integration der simultanen Differentialgleichungen zu einer Gleichung *dritten* Grades in ρ führt.

Die stöchiometrische I. B. führt für ein instabiles X und Y über das P. G. P. zu den Geschwindigkeitsgleichungen:

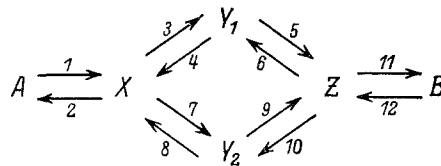
$$\left. \begin{aligned} \xi' &= \xi_1' + \xi_2' + \xi_3' \\ \xi_1' &= k_1 u - k_2 v \\ \xi_2' &= \frac{k_4 k_6 u - k_3 k_5 v}{k_4 + k_5} \\ \xi_3' &= \frac{k_7 k_9 u - k_8 k_{10} v}{k_8 + k_9} \end{aligned} \right\}$$

Das P. M. R. fordert, daß die Geschwindigkeiten auf diesen drei Bahnen gleichzeitig Null werden. Das gibt die *drei* Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} k_1 k_8 k_5 &= k_2 k_4 k_6 \\ k_1 k_8 k_{10} &= k_2 k_7 k_9 \\ k_4 k_6 k_8 k_{10} &= k_3 k_5 k_7 k_9 \end{aligned} \right\}$$

von welchen *zwei* unabhängig sind, als Ausdruck für das P. M. R. Von den zehn Koeffizienten folgen *zwei* aus den *acht* anderen nach vorstehenden Gleichungen. Letztere besagen, daß die *drei* Reaktionszyklen *ABXA*, *ABYA* und *AXBYA* *keinen* Drehsinn haben und also zu GULDBERGSCHEN Gleichgewichten führen.

Eine Reaktionsfolge, in welche ein Reaktionszyklus *eingeschaltet* ist, ist die des Schemas:



mit der Bruttoreaktion $A \rightleftharpoons B$. Die Partialgeschwindigkeiten sind:

$$\left. \begin{aligned} x_1' &= k_1 u - k_2 x & x_4' &= k_7 x - k_8 y_2 \\ x_2' &= k_3 x - k_4 y_1 & x_5' &= k_9 y_2 - k_{10} z \\ x_3' &= k_5 y_1 - k_6 z & x_6' &= k_{11} z - k_{12} v \end{aligned} \right\}$$

Von den Umsatzvariablen x_1 bis x_6 sind nur fünf voneinander unabhängig, so daß die Integration zu einer Gleichung *fünften* Grades in ρ führt.

Nach dem P. G. P. ist:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1' &= x_2' = x_3' \\ \xi_2' &= x_4' = x_5' \\ x_1' &= x_2' + x_4' \\ x_6' &= x_3' + x_5' \end{aligned} \right\}$$

aus welchen sechs Gleichungen sich die vier Instabilen im S. Z. und die Geschwindigkeiten ξ_1' und ξ_2' auf beiden Reaktionsbahnen berechnen. Wegen der *Gabelung* der Stufenfolge in X und Z sind die Partialgeschwindigkeit $x_1' = x_6'$ gleich der *Summe* der Partialgeschwindigkeiten $x_2' + x_4' = x_3' + x_5'$. Die Gesamtgeschwindigkeit ist natürlich:

$$\xi' = \xi_1' + \xi_2' = x_1' = x_6'$$

welche Beziehung aus obigen Gleichungen folgt.

Wenn ξ_1' und ξ_2' gleichzeitig Null werden sollen, so muß

$$k_3 k_5 k_{10} k_8 = k_7 k_9 k_6 k_4$$

sein. Das ist der Ausdruck für das P. M. R. Als dann führt das Reaktionsschema zu lauter GULDBERGSCHEN Gleichgewichten. Ist diese Beziehung *nicht* erfüllt, so führen nur die Teilreaktionen $A \rightleftharpoons X$ und $Z \rightleftharpoons B$, die *außerhalb* des Reaktionszyklus sind, zu GULDBERGSCHEN Gleichgewichten.

§ 3. **Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität.** Nach dem kinetischen Massenwirkungsgesetz von GULDBERG und WAAGE gilt für die Geschwindigkeit der reversiblen Reaktion $A \rightleftharpoons B$ (und in analoger Weise auch für alle anderen reversiblen Reaktionen) die Gleichung:

$$v' = k_1 u - k_2 v \quad (1)$$

aus welcher folgt, daß das im Zuge der Reaktion sich ausbildende *Gleichgewicht* ein *bewegliches oder kinetisches* ist.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt⁶, daß die Ergebnisse des makroskopischen Experimentes auch mit der Annahme vereinbar sind, daß das Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ ein *ruhendes* ist oder daß es zu *einem Teile ruhend*, zu dem anderen *beweglich* ist.

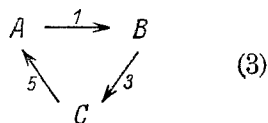
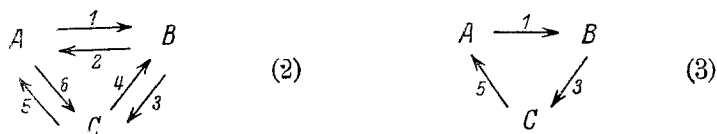
Für das ruhende oder teilweise ruhende Gleichgewicht spricht die Existenz „*einseitiger Gleichgewichte*“. Wenn auch letztere Er-

⁶ A. SKRABAL, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 225, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 117.

scheinung relativ selten und vielleicht auch noch nicht restlos geklärt ist, so erscheint die Möglichkeit ruhender Gleichgewichte immerhin gegeben.

Unseren Rechnungen ist das kinetische Massenwirkungsgesetz von GULDBERG und WAAGE *zugrunde gelegt*. Die Reaktionen, die diesem Gesetz gehorchen, führen zu „*beweglichen Gleichgewichten*“. In Ansehung der *Reaktionszyklen*, deren Einzelreaktionen der Gleichung (1) annahmegemäß genügen, werden die beweglichen Gleichgewichte, zu welchen die Reaktionszyklen führen, im allgemeinen „*Aggregationsgleichgewichte*“ sein. Wenn die beweglichen Gleichgewichte „*GULDBERGSCHER Gleichgewichte*“ sein sollen, so muß *überdies* das „*Prinzip der mikroskopischen Reversibilität*“ gelten.

Man könnte dem entgegenhalten, daß die Reaktionszyklen eine *seltene* und daher belanglose *Erscheinung* sind. *Das Gegenteil ist richtig*. Die große Gruppe der hydrolytischen Reaktionen der Organooxyde⁷ führt auf *mehreren* Reaktionswegen zu einem *Gleichgewichte*, sie stellt also eine große Gruppe von *Reaktionszyklen* vor. Von zahlreichen Stoffen, man denke nur an die Aldehyde, weiß man, daß sie gleichzeitig nach *mehreren* Reaktionen reagieren können. *Nebenreaktionen* bilden gegenüber einfachen oder „*glatten Reaktionen*“ *die Regel*, wofür die schlechte Ausbeute so vieler Synthesen spricht. Wenn ein Stoff *A* nach $A \rightleftharpoons B$ und $A \rightleftharpoons C$ reagiert, so muß grundsätzlich auch eine Reaktion $B \rightleftharpoons C$ bestehen, gleichgültig, ob diese letztere Reaktion zu beobachten ist oder nicht und aus welchem Grunde sie sich der Beobachtung entzieht. Die *Einzelreaktionen* des Stoffes *A* stellen daher *Entartungen des Reaktionszyklus* (2):



vor, d. h. sie sind auch als *Einzelreaktionen* die *Glieder eines Reaktionszyklus*, also gewissermaßen *Torsos* des letzteren.

Nach dem P. M. R. müssen die Koeffizienten eines solchen Torsos mit den Koeffizienten des Reaktionszyklus nach:

$$k_1 k_3 k_5 = k_2 k_4 k_6 \quad (4)$$

⁷ A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 33, 1927, S. 322.

verknüpft sein. Für die Einzelreaktion $A \rightleftharpoons B$ wird dann gelten:

$$\lim_{k_3 k_5 \rightarrow 0} k_1 k_3 k_5 = \lim_{k_4 k_6 \rightarrow 0} k_2 k_4 k_6 = 0 \quad (5)$$

für die Nebenwirkung $A \rightleftharpoons B$ und $A \rightleftharpoons C$:

$$\lim_{k_3 \rightarrow 0} k_1 k_3 k_5 = \lim_{k_4 \rightarrow 0} k_2 k_4 k_6 = 0 \quad (6)$$

als die vom P. M. R. geforderte Beziehung.

Die Frage nach der Gültigkeit und dem Range des P. M. R. ist daher nicht nur für die Reaktionszyklen, sondern für die *ganze chemische Kinetik* von Bedeutung.

Gegenüber der mehrfach vertretenen Auffassung, daß das P. M. R. von der *Thermodynamik* gefordert wird, verweise ich auf die Darlegungen von R. WEGSCHEIDER, wonach sich dieses Prinzip thermodynamisch *nicht* beweisen läßt: „Denn in den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen kommen die Geschwindigkeitskonstanten nicht vor, wie denn überhaupt die Thermodynamik über Reaktionsgeschwindigkeiten nichts aussagt.“

In der schwebenden Frage schließe ich mich den Anschauungen von R. WEGSCHEIDER an, welche aus folgenden Äußerungen hervorgehen: „Die Grundannahmen der Kinetik⁸ nötigen zwar nicht, Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten anzunehmen. Aber immerhin ist das Bestehen solcher Beziehungen nicht unwahrscheinlich.“ Und ferner: „Vielmehr halte ich die Annahme, daß die Geschwindigkeitskonstanten simultaner Reaktionen nicht voneinander völlig unabhängig sind, für viel wahrscheinlicher.“

Nach dieser Auffassung ist das P. M. R. zwar *kein notwendiges*, wohl aber ein *wahrscheinliches Prinzip*.

Die Wahrscheinlichkeit der von dem P. M. R. geforderten Beziehungen zwischen den Koeffizienten von Simultanreaktionen ergibt sich vielleicht aus der Überlegung heraus, daß die Koeffizienten Funktionen der an der Reaktion beteiligten Molekelarten und letztere wieder Funktionen der Atome sind. Da die Simultanreaktionen von Reaktionszyklen Atome *gemeinsam* haben, so können durch die gemeinsamen Atome die Koeffizienten der Reaktionszyklen geregelt sein.

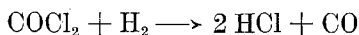
⁸ Gemeint ist das kinetische Massenwirkungsgesetz von GULDBERG und WAAGE.

Dagegen gibt es Fälle, wo das P. M. R. *notwendig durchbrochen* wird. Hieher gehören die *Lichtreaktionen*. Denken wir uns den Reaktionszyklus (2) im GULDBERGSCHEN *Gleichgewichte*. Wenn dieses Gleichgewichtsgebilde nunmehr *belichtet* wird und $A \rightarrow B$ die primäre Lichtreaktion ist, so erhält der Zyklus sofort einen *Drehsinn*, und schließlich resultiert der Zustand des „photochemischen Gleichgewichtes“. Letzteres ist nach der kinetischen Auffassung nicht ein wirkliches Gleichgewicht im Sinne der Mechanik, sondern eine *stationäre Umwandlung*. Wenn bei dieser Umwandlung:

$$k_1 \gg k_4 \qquad k_3 \gg k_6 \qquad k_5 \gg k_2$$

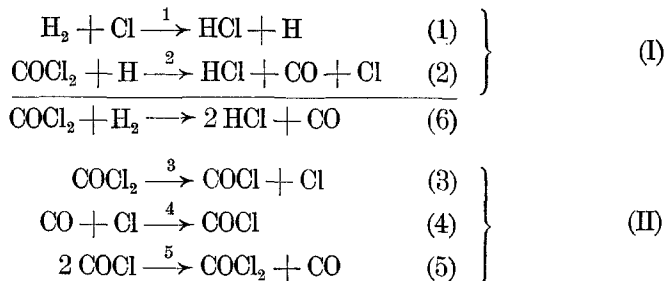
so verhält sich selbst bei *endlichen* Werten von k_2, k_4, k_6 die Umwandlung praktisch wie die *Zirkularreaktion* (3), bei welcher der Reaktionsstrom *nur in einer Richtung* fließt.

Zirkularreaktionen wurden in der Tat bei photochemischen Reaktionen wiederholt angenommen. So haben vor kurzem C. W. MONTGOMERY und G. K. ROLLEFSON⁹ für die von ihnen untersuchte Photoreaktion



ein Reaktionsschema angenommen, das aus fünf Urreaktionen besteht, von welchen die im folgenden mit (3) bezeichnete die *primäre Lichtreaktion* ist. Wir wollen das Schema wie das eines Dunkelvorganges behandeln und erst nachträglich berücksichtigen, daß die Reaktion (3) der primäre Lichtvorgang ist.

Das *Reaktionsschema* ist das folgende:



Wie man sieht, bilden die Urreaktionen (1) und (2) allein ein *System*, indem sie zur *Bruttoreaktion* (6) führen. Dieses System (I)

⁹ C. W. MONTGOMERY und G. K. ROLLEFSON, Journ. Amer. Chem. Soc. 55, 1933, S. 4025.

ist ein Appendixsystem, weil seinen *zwei* Instabilen H und Cl nur *zwei* Urreaktionen gegenüberstehen. Die Urreaktionen (3), (4) und (5) mit den Instabilen COCl und Cl bilden das *Zirkularsystem* (II) *ohne* Bruttoumsatz. Letzteres System (II) ist der *Appendix* zu dem System (I), indem die Konzentration von Cl durch das System (II) mitbestimmt wird. Die Bedingungen dafür, daß H, Cl und COCl instabil sind, sind einerseits $k_1 \ll k_2$, anderseits $k_3 \ll k_4 [\text{CO}] \ll k_5 [\text{COCl}]$.

Für die Rechnung seien die laufenden Konzentrationen der Reaktanten wie folgt bezeichnet:

$$\left. \begin{array}{ccccccc} \text{COCl}_2 & \text{H}_2 & \text{HCl} & \text{CO} & \text{COCl} & \text{Cl} & \text{H} \\ A & B & C & D & x & y & z \end{array} \right\} \quad (7)$$

Die Konzentrationen der Stabilen folgen aus der Umsatzvariablen ξ der Bruttoreaktion zu:

$$A = a - \xi \quad B = b - \xi \quad C = c + 2\xi \quad D = d + \xi \quad (8)$$

wo a, b, c, d die Anfangskonzentrationen sind.

Nunmehr sind *drei Fälle* zu unterscheiden:

1. Das System (I) werde *zuerst* stationär. Dann folgt für die Konzentrationen der Stabilen aus den Umsatzvariablen der Urreaktionen:

$$A = a - x_2 \quad B = b - x_1 \quad C = c + x_1 + x_2 \quad D = d + x_2 \quad (9)$$

Die Gegenüberstellung von (8) und (9) ergibt:

$$\xi = x_1 = x_2 \quad (10)$$

oder nach der Zeit differenziert das P. G. P.:

$$\xi' = k_1 B y = k_2 A z \quad (11)$$

Statt der Werte von y und z liefert die Gleichung (11) nur den Wert ihres *Verhältnisses*:

$$\frac{y}{z} = \frac{k_2 A}{k_1 B} \quad (12)$$

weil (I) ein Appendixsystem ist.

Wenn die Reaktionen des Appendix (II) so langsam sind, daß sie vernachlässigt werden können, so ist:

$$y + z = y_0 + z_0 = n = \text{konst.} \quad (13)$$

wo y_0 und z_0 die Anfangskonzentrationen von Cl und H sind, so daß aus (11), (12) und (13) für die Bruttoreaktion folgt:

$$\xi' = \frac{k_1 k_2 A B n}{k_1 B + k_2 A} \quad (14)$$

Können die Reaktionen des Systems (II) *nicht* vernachlässigt werden, so ergibt sich für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion nach der in der ersten Abhandlung dargelegten Rechnungsweise:

$$\bar{\xi}' = \frac{k_1 B}{k_4 D} \left\{ k_3 A - \left[k_3 A - \frac{k_2 k_4 A D n}{k_1 B + k_2 A} \right] e^{-k_4 D t} \right\} \quad (15)$$

welche Gleichung für $k_4 = 0$ zu (14) degeneriert.

2. Das System (II) werde *zuerst* stationär. Dann ist nach dem P. G. P.:

$$x_3' = x_4' = x_5' \quad (16)$$

und damit auch:

$$x_3 = x_4 = x_5 \quad (17)$$

Den Gleichungen (16) entspricht *keine* zeitliche Veränderlichkeit der *stabilen* Stoffe, weil der Zyklus (II) zu *keiner* Bruttoreaktion führt. Setzen wir in (16) die Partialgeschwindigkeiten ein:

$$k_3 A = k_4 D y = k_5 x^2 \quad (18)$$

so folgt:

$$y = \frac{k_3 A}{k_4 D} \quad x = \sqrt{\frac{k_3 A}{k_5}} \quad (19)$$

Wenn dann *später* auch das System (I) stationär geworden ist — und das ist der Fall, sowie die Bruttoreaktion (6) in (I) in die Hauptperiode tritt —, so gilt wieder die Beziehung (11) und (12), so daß für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion nach (19) und (11) wird:

$$\xi' = \frac{k_1 k_3 A B}{k_4 D} \quad (20)$$

Dieselbe Gleichung resultiert auch aus (15) für ein immer größer werdendes k_4 . Der Wert von x ist für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion natürlich belanglos.

3. Werden die Systeme (I) und (II) *gleichzeitig* stationär, so gilt für die Stablen:

$$\left. \begin{array}{l} A = a - x_2 - x_3 + x_5 \quad B = b - x_1 \\ C = c + x_1 + x_2 \quad D = d + x_2 - x_4 + x_5 \end{array} \right\} \quad (21)$$

und die Gegenüberstellung von (8) und (21) ergibt:

$$\xi = x_2 + x_3 - x_5 = x_1 = \frac{1}{2} (x_1 + x_2) = x_2 - x_4 + x_5 \quad (22)$$

woraus folgt:

$$\left. \begin{aligned} \xi &= x_1 = x_2 \\ x_3 &= x_4 = x_5 \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

identisch mit (10) und (17). Für die Geschwindigkeit resultiert abermals (20). Das muß so sein, denn das System (II) ohne Bruttoumsatz ist der Annahme gemäß stationär, und wenn die Bruttoreaktion statthat, muß auch das System (I) stationär geworden sein, gleichgültig ob der S. Z. des letzteren früher oder später eintritt.

Die unter 2. und 3. behandelten Fälle sind der Grenzfall, der aus der allgemeinen Gleichung (15) für ein wachsendes k_4 oder für ein immer rascher werdendes System (II) resultiert. Zu diesem Grenzfall führt auch die „übliche Rechenweise“, nach welcher:

$$\left. \begin{aligned} x' &= k_3 A + k_4 D y - 2 k_5 x^2 = 0 \\ y' &= k_3 A - k_1 B y + k_2 A z - k_4 D y = 0 \\ z' &= k_1 B y - k_2 A z = 0 \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

gesetzt wird. Berechnet man hieraus x , y und z und setzt das in die Gleichung:

$$\xi' = D' = k_2 A z - k_4 D y + k_5 x^2 \quad (25)$$

so resultiert wieder der Ausdruck (20)¹⁰.

Berücksichtigt man, daß der Vorgang (3) die primäre Lichtreaktion ist, so hat man für $k_3 A$ zu setzen:

$$k_3 A = J_{\text{abs}} = J_0 A \quad (26)$$

§ 4. **Die polymolekularen Reaktionszyklen.** Um zu zeigen, daß das Operieren mit Reaktionszyklen keine mathematische Spielerei oder Liebhaberei ist, seien die polymolekularen Reaktionszyklen an *praktischen Beispielen* demonstriert.

So habe ich vor kurzem dargetan¹¹, daß die Zeitgesetze der *reversiblen Bleichlaugenreaktionen*, die durch eine außerordentliche Mannigfaltigkeit gekennzeichnet sind, durch ein Generalschema gedeutet werden können, in welchem *ein Reaktionszyklus* aufsteht.

¹⁰ MONTGOMERY und ROLLEFSON benützen die *übliche Rechenweise*, machen aber, indem sie setzen:

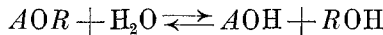
$$x' = k_3 A + k_4 D y - k_5 x^2 = 0$$

einen *stöchiometrischen Fehler* und gelangen daher zu einem *unrichtigen* Rechenergebnis.

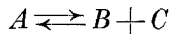
¹¹ A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 40, 1934, S. 232 bzw. 240.

Nimmt man zu den Urreaktionen dieses Schemas noch die weitere Urreaktion $H_2X_2O_2 \rightleftharpoons 2 HXO$ hinzu, so resultiert eine Reaktionsfolge mit *zwei* eingeschalteten Reaktionszyklen und *vier* Reaktionswegen. Läßt man die Geschwindigkeiten auf letzteren *gleichzeitig* Null werden, so erhält man als Ausdruck für das P. M. R. *zwei* unabhängige Gleichungen. Durch letztere werden die Koeffizienten der beiden Reaktionszyklen dahin geregelt, daß die beiden Zyklen *keinen* Drehsinn zeigen. Aus diesem Schema folgen dann als Spezialfälle nicht nur die beobachteten Zeitgesetze, sondern auch noch weitere, die bisher noch nicht festgestellt werden konnten, weil die zugehörigen Reaktionen sich nach der Lage des Gleichgewichtes und der Geschwindigkeit an der Grenze der Meßbarkeit befinden. Die Form der Zeitgesetze dieser unmeßbaren Reaktionen und die Werte ihrer Koeffizienten lassen sich aber aus den gemessenen Reaktionen voraussagen. Gleichfalls folgen aus letzteren die Gleichgewichtskonstanten der Bleichlaugenreaktionen in Übereinstimmung mit den aus statischen Messungen festgestellten Werten.

Viele Reaktionen führen auf *drei* oder mehreren Reaktionswegen zu einem Gleichgewicht. Hierher gehört die *Hydrolyse der Organooxyde*¹² nach der Reaktionsgleichung:



Für ein *wässriges* Medium vereinfacht sich diese Reaktionsgleichung zu:



und der Verlauf dieser Reaktion erfolgt auf den *drei Reaktionswegen*:

$$\xi_s' = (k_s A - k_s' BC) h$$

$$\xi_w' = (k_w A - k_w' BC)$$

$$\xi_a' = (k_a A - k_a' BC) i$$

wo $h = [H^+]$ und $i = [OH^-]$ bedeutet.

Wenn die Geschwindigkeiten auf diesen drei Reaktionsbahnen gleichzeitig Null werden, so resultiert als Ausdruck für das P. M. R.:

¹² A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 33, 1927, S. 322.

$$\left. \begin{aligned} k_s' k_w &= k_s k_w' \\ k_a' k_w &= k_a k_w' \end{aligned} \right\}$$

Wenn wir aus diesen zwei Gleichungen zwei von den sechs Koeffizienten eliminieren (z. B. k_a' und k_w'), so folgt für die Gesamtgeschwindigkeit ξ' :

$$\left. \begin{aligned} \xi' &= \xi_s' + \xi_w' + \xi_a' \\ \xi' &= \frac{(h k_s + k_w + i k_a) \Delta}{k_s} \\ \Delta &= k_s A - k_s' B C \end{aligned} \right\}$$

Da das Gleichgewicht zwischen H' und OH' erfahrungsgemäß immer eingestellt ist, ist $hi = w = \text{konst.}$, und für ξ' können wir auch schreiben:

$$\xi' = \frac{(h^2 k_s + h k_w + w k_a) \Delta}{h k_s}$$

Die Stoffe B und C können auch *Säuren* sein. Angenommen, es sei B eine Säure, so müssen wir für Δ setzen:

$$\Delta = k_s A - \frac{k_s' C S h}{h + \delta}$$

wo S die Gesamtkonzentration der Säure und δ ihre Dissoziationskonstante ist.

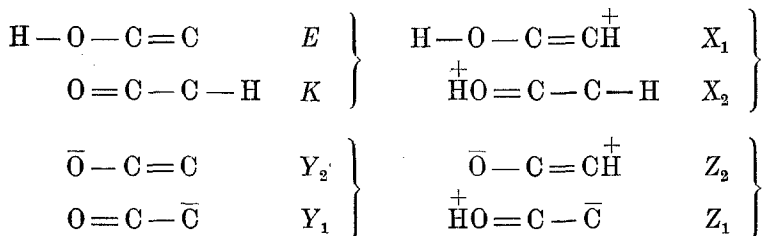
Die hier dargelegten Geschwindigkeitsgleichungen und ihre wechselseitigen Beziehungen auf Grund des P. M. R. sind rein *phänomenologisch*, weil wir über die Art der Wirkungsweise der Katalysatoren H' und OH' gar keine Annahmen gemacht haben. Wollen wir eine *Erklärung der Katalyse* geben, so müssen wir auf die *Urreaktionen* zurückgreifen, aus welchen die *Wirkungsweise der Katalysatoren* hervorgeht.

Eine solche Erklärung gibt die Theorie der „*prototropen Umwandlung*“. Wenn eine solche stattfinden soll, so muß nach T. M. Lowry¹³ ein *Protongeber* (proton donator) D und ein *Protonnehmer* (proton acceptor) A zugegen sein. Zwischen beiden besteht das *Gleichgewicht*: $D \rightleftharpoons A + \oplus$. Das *Medium* selbst kann Protongeber oder Protonnehmer oder beides sein. Im letzteren Falle ist das Medium ein Amphoprotolyt¹⁴.

¹³ T. M. Lowry, Journ. Chem. Soc. London 129, 1927, S. 2554.

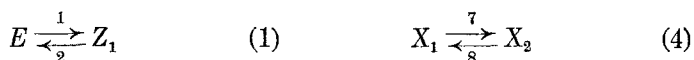
¹⁴ Über die Bezeichnungsweise siehe bei A. SKRABAL, Chem. Ztg. 58, 1934, S. 217.

In Anlehnung an die Darlegungen von T. M. LOWRY und in Ausbau der letzteren sei die prototrope Umwandlung an dem Beispiel der *Enol-Keton-Umlagerung* erörtert. Neben den *Stabilen Enol E* und *Keton K* wirken bei der Umwandlung als *instabile Reaktanten* die Kathionen X_1 und X_2 , die Anionen Y_1 und Y_2 und die beiden Zwitterionen Z_1 und Z_2 der Konstitution:

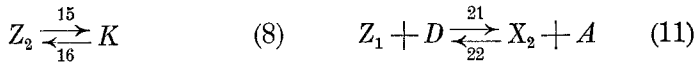


Die durch Klammern zusammengefaßten Stoffe sind *isomer*, das an erster Stelle angeführte Isomere ist von Enolkonstitution, das an zweiter Stelle von Ketonkonstitution. Von den Umwandlungen der Isomeren ineinander können $Y_2 \rightleftharpoons Y_1$ und $X_1 \rightleftharpoons X_2$ *direkt* stattfinden. Diese Umwandlungen sind *intramolekulare Vorgänge*, und ihr Verlauf ist von einem *Elektronenstrom im Molekül* begleitet. Die Umwandlungen $E \rightleftharpoons K$ und $Z_2 \rightleftharpoons Z_1$ können *nicht direkt* stattfinden, weil sie mit der *Verlagerung eines Protons im Molekül* verbunden wären. Nach der Theorie der prototropen Umwandlung kann eine Protonenumlagerung *nicht im Molekül*, sondern nur unter *Inanspruchnahme* des Protongebers D und des Protonnehmers A *indirekt* erfolgen. Im Zuge der prototropen Umwandlung fließt daher ein *Elektronenstrom durch das Molekül* und ein *Ionenstrom durch das das Molekül umgebende Medium*. Die prototrope Umwandlung erinnert also an die Reaktion $\text{Zn} + 2\text{H} \rightleftharpoons \text{Zn}^{++} + \text{H}_2$ an einem Zink-Platin-Kontakt in Säuren¹⁵.

Diese Überlegungen führen zu zwölf Urreaktionen, die von links nach rechts verlaufen müssen, wenn die Bruttoreaktion $E \rightleftharpoons K$ in dieser Richtung verläuft:

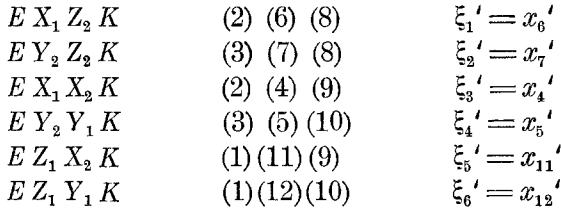


¹⁵ Vgl. A. SKRABAL, Österr. Chem. Ztg. [2] 32, 1929, S. 12.

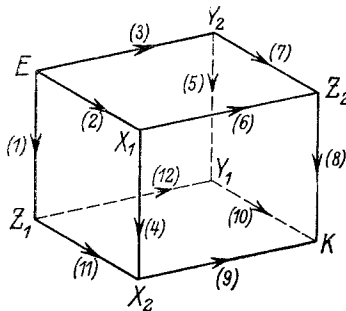


Die Umsatzvariablen dieser 12 Urreaktionen seien mit x_1 bis x_{12} bezeichnet.

Diese zwölf Urreaktionen lassen sich zu *sechs Einzelsystemen* kombinieren, die also auf *sechs* Reaktionswegen mit den Geschwindigkeiten ξ_1' bis ξ_6' zu $E \rightleftharpoons K$ als Bruttovorgang führen. Die *sechs Reaktionsbahnen* sind durch je drei Urreaktionen und ihre Instabilen charakterisiert:



Zur *übersichtlichen Darstellung* der sechs Reaktionswege schreiben wir die Stabilen E und K und die Instabilen $X_1 X_2 Y_1 Y_2 Z_1 Z_2$ in die *Ecken* eines *Würfels*. Die *zwölf Würfelkanten* entsprechen den zwölf Urreaktionen und die *eingezeichneten Pfeile* der Richtung der *effektiven Reaktionen*¹⁶:



Nach dem P. G. P. müssen im S. Z. zwischen den Geschwindigkeiten der Urreaktionen die Beziehungen bestehen:

¹⁶ Über diesen Begriff siehe A. SKRABAL, Z. physikal. Chem. (B) 3, 1929, S. 247.

$$\begin{array}{ll}
 x_2' = x_4' + x_6' & x_6' + x_7' = x_8' \\
 x_3' = x_5' + x_7' & x_4' + x_{11}' = x_9' \\
 x_1' = x_{11}' + x_{12}' & x_5' + x_{12}' = x_{10}'
 \end{array}$$

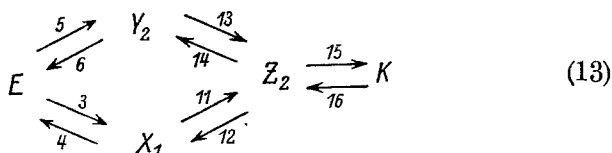
Die Gleichungen links entsprechen der Auseinandergabelung der Reaktionsbahn in X_1 , Y_2 und Z_1 , die Gleichungen rechts dem Wiederzusammenlauf zweier Reaktionsbahnen in Z_2 , X_2 und Y_1 .

Aus diesen sechs Gleichungen folgen die Konzentrationen der *sechs Instabilen* im S. Z. Ihre Einsetzung in die sechs Gleichungen für ξ_1' bis ξ_6' ergibt die Geschwindigkeiten für $E \rightleftharpoons K$ auf den sechs Reaktionswegen. Die Gesamtgeschwindigkeit von $E \rightleftharpoons K$ ist alsdann:

$$\xi' = \xi_1' + \xi_2' + \xi_3' + \xi_4' + \xi_5' + \xi_6' = -E' = +K'$$

Nach dem P. M. R. sollen die Geschwindigkeiten auf den Einzelbahnen gleichzeitig Null werden. Das gibt *fünf* Gleichungen, nach welchen die 24 Geschwindigkeitskoeffizienten der zwölf Urreaktionen geregelt sind.

Im Interesse der Raumersparnis sei auf die Durchführung der schleppenden Rechnung verzichtet. Wenn das *experimentell* gefundene Zeitgesetz der Enol-Keton-Umwandlung erhalten werden soll, *genügt* es, etwa die *folgenden zwei Reaktionsbahnen herauszugreifen*, womit wir die Geschwindigkeiten der Urreaktionen (1), (4), (5), (9), (10), (11) und (12) *Null* setzen:



Wir berücksichtigen also nur die vier Urreaktionen der oberen Würffläche und der Würffkante Z_2K oder die Urreaktionen (2), (3), (6), (7) und (8).

Für die Geschwindigkeiten gilt dann:

$$\chi_1' = x_6' \quad \chi_2' = x_7' \quad \chi' = \chi_1' + \chi_2'$$

und nach dem P. G. P.:

$$x_2' = x_6' \quad x_3' = x_7' \quad x_6' + x_7' = x_8'$$

welche Gleichungen aus den obigen durch *Entartung* hervorgehen.

Setzen wir für die Partialgeschwindigkeiten die Werte ein, so wird aus den drei letzten Gleichungen:

$$\begin{aligned}
 k_3 D E - k_4 A x_1 &= k_{11} A x_1 - k_{12} D z_2 \\
 k_5 A E - k_6 D y_2 &= k_{13} D y_2 - k_{14} A z_2 \\
 (k_{11} A x_1 - k_{12} D z_2) + (k_{13} D y_2 - k_{14} A z_2) &= k_{15} z_2 - k_{16} K
 \end{aligned}$$

Aus diesen Gleichungen ergeben sich die Konzentrationen x_1 , y_2 und z_2 der Instabilen im S. Z. und hieraus die Geschwindigkeiten:

$$\chi_1' = \frac{(k_6 + k_{13}) D (k_3 k_{11} k_{15} E - k_4 k_{12} k_{16} K) + (k_3 k_6 k_{11} k_{14} - k_4 k_5 k_{12} k_{13}) A D E}{k_6 k_{14} (k_4 + k_{11}) A + k_4 k_{12} (k_6 + k_{13}) D + k_{15} (k_4 + k_{11}) (k_6 + k_{13})} \quad (14)$$

$$\chi_2' = \frac{(k_4 + k_{11}) A (k_5 k_{13} k_{15} E - k_6 k_{14} k_{16} K) - (k_3 k_6 k_{11} k_{14} - k_4 k_5 k_{12} k_{13}) A D E}{k_6 k_{14} (k_4 + k_{11}) A + k_4 k_{12} (k_6 + k_{13}) D + k_{15} (k_4 + k_{11}) (k_6 + k_{13})} \quad (15)$$

Die Geschwindigkeiten auf diesen beiden Reaktionsbahnen haben den Nenner gemeinsam und im Zähler — bis auf das Vorzeichen — ein gemeinsames Glied. Letzteres enthält die Konzentrationen A , D , E , die im Reaktionszyklus auftreten, während die Konzentration K , die im Zyklus nicht aufscheint, auch in dem gemeinsamen Zählergliede fehlt. Das gemeinsame Zählerglied fällt in der Gesamtgeschwindigkeit $\chi' = \chi_1' + \chi_2'$ weg.

Das gemeinsame Zählerglied wird für:

$$k_3 k_6 k_{11} k_{14} = k_4 k_5 k_{12} k_{13} \quad (16)$$

Null, und da für diese Beziehung auch χ_1' und χ_2' *gleichzeitig Null* werden, liegt in dieser Beziehung das P. M. R. vor. Sie besagt, daß der Zyklus $E X_1 Z_2 Y_2 E$ *keinen Drehsinn* hat.

Eliminieren wir aus (16) eine der Konstanten, etwa das k_{14} , so erhalten wir für die beiden Teilgeschwindigkeiten nach (14) und (15):

$$\chi_1' = \frac{k_3 k_{11} (k_6 + k_{13}) D (k_3 k_{11} k_{15} E - k_4 k_{12} k_{16} K)}{k_4 k_5 k_{12} k_{13} (k_4 + k_{11}) A + k_3 k_4 k_{11} k_{12} (k_6 + k_{13}) D + k_3 k_{11} k_{15} (k_4 + k_{11}) (k_6 + k_{13})} \quad (17)$$

$$\chi_2' = \frac{k_5 k_{13} (k_4 + k_{11}) A (k_3 k_{11} k_{15} E - k_4 k_{12} k_{16} K)}{k_4 k_5 k_{12} k_{13} (k_4 + k_{11}) A + k_3 k_4 k_{11} k_{12} (k_6 + k_{13}) D + k_3 k_{11} k_{15} (k_4 + k_{11}) (k_6 + k_{13})} \quad (18)$$

welche für $k_3 k_{11} k_{15} E = k_4 k_{12} k_{16} K$ *Null* werden.

Die Gleichungen (14) und (15) bzw. (17) und (18) sind die *allgemeinen Gleichungen*, die aus dem Schema (13) fließen. Sie gelten auch für den *Grenzfall*, daß von den Reaktionsbahnen in (13) *nur eine* betreten wird.

Setzen wir $k_5 = k_6 = k_{13} = k_{14} = 0$, so wird *nur* die Bahn $E X_1 Z_2 K$ betreten, für die Geschwindigkeit wird nach dem P. G. P. $\zeta' = x_2' = x_6' = x_8'$ oder:

$$\zeta' = \frac{D (k_3 k_{11} k_{15} E - k_4 k_{12} k_{16} K)}{k_4 k_{12} D + k_{15} (k_4 + k_{11})} \quad (19)$$

Für diesen Grenzfall ergeben die *allgemeinen* Gleichungen (14) und (15) $\chi_1' = \zeta'$ und $\chi_2' = 0$. Je nach den relativen Werten der Glieder des Nenners in (19) verläuft die Reaktion $E \rightleftharpoons K$ entweder unkatalysiert oder durch D katalysiert.

Setzen wir $k_3 = k_4 = k_{11} = k_{12} = 0$, so wird *nur* die Bahn $E Y_2 Z_2 K$ betreten, für die Geschwindigkeit wird nach dem P. G. P. $\eta' = x_3' = x_7' = x_8'$ oder:

$$\eta' = \frac{A(k_5 k_{13} k_{15} E - k_6 k_{14} k_{16} K)}{k_6 k_{14} A + k_{15} (k_6 + k_{13})} \quad (20)$$

Für diesen Grenzfall ergeben die *allgemeinen* Gleichungen (14) und (15) $\chi_1' = 0$ und $\chi_2' = \eta'$. Je nach den relativen Werten der Glieder des Nenners in (20) verläuft die Reaktion $E \rightleftharpoons K$ entweder unkatalysiert oder durch A katalysiert.

Auf *beiden* Bahnen kann die Reaktion unkatalysiert, durch den Protogeber und durch den Protonnehmer katalysiert verlaufen.

Wir gelangen an der Hand des allgemeinen Schemas (13) zu *denselben Grenzfällen*, ob wir nun die Degenerierungen von *vorn herein* oder erst im *allgemeinen Rechenergebnis* vornehmen.

Das ändert sich sofort, wenn die Zerlegung des General-systems zu Einzelsystemen führt, die *Appendixsysteme* sind. Es soll das wieder an einem praktischen Falle, an der Kinetik der *Bildung der Halogenwasserstoffe aus ihren Elementen*, dargetan werden.

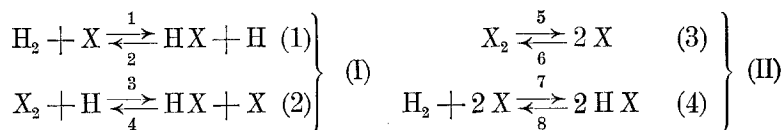
Weil die Kinetik der Jodwasserstoffbildung¹⁷ nach einem anderen Zeitgesetz erfolgt als die der Bromwasserstoffbildung¹⁸, hat man immer wieder versucht, beide Reaktionen auf ein *General-schema* zurückzuführen¹⁹, aus welchem die beobachteten Zeitgesetze als *Grenzfälle* eines *allgemeinen Zeitgesetzes* hervorgehen.

Das Zeitgesetz der Bromwasserstoffbildung weist eindeutig darauf hin, daß *Halogenatom* als instabiles Zwischenprodukt auftritt. Wenn letzteres auch an der Jodwasserstoffbildung teilnimmt, so kommen folgende *vier Urreaktionen* in Betracht:

¹⁷ M. BODENSTEIN, Z. physikal. Chem. 22, 1897, S. 1, und 29, 1899, S. 295.

¹⁸ M. BODENSTEIN und S. C. LIND, Z. physikal. Chem. 57, 1906, S. 168.

¹⁹ M. TRAUTZ, Z. anorg. Chem. 104, 1918, S. 169 bzw. 172.



wenn X das Halogen bedeutet.

Die vier Urreaktionen lassen sich zu *zwei Einzelsystemen* gruppieren, die jedes für sich zu $\text{H}_2 + \text{X}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HX}$ als Bruttovorgang führen. Das System (I) ist ein Appendixsystem, das System (II) ein Autosystem. Ein Einzelsystem, das zu einem Umsatz nach der Bruttoreaktion führt, muß vorher *stationär* werden. Alsdann sind drei Fälle zu unterscheiden.

Das System (I) werde *zuerst* stationär und führe die Bruttoreaktion zum *Gleichgewichte*. Die Reaktion (3) sei der Appendix. Die diesbezügliche Rechnung habe ich in der ersten Arbeit ausführlich dargelegt. Ähnlich ist die Rechnung, wenn die Reaktion (4) der Appendix ist. Es können aber auch (3) *und* (4) Appendixe sein. Im letzteren Falle können aber (3) *und* (4) *nicht* im Gleichgewichte sein, weil alsdann auch die Bruttoreaktion im Gleichgewichte sein muß und *dieses* Gleichgewicht nach dem System (II) erreicht worden wäre.

Der zweite Fall ist der, daß das System (II) *zuerst* stationär wird und das Gleichgewicht der Bruttoreaktion herbeiführt. Bezeichnen wir die Konzentrationen von H_2 , X_2 , HX , H , X wieder mit A , B , C , x , y , so folgt für die Geschwindigkeit χ' der Bruttoreaktion nach dem P. G. P.:

$$\chi' = x_3' = x_4'$$

oder

$$\chi' = k_5 B - k_6 y^2 = k_7 A y^2 - k_8 C^2$$

und also:

$$\chi' = \frac{k_5 k_7 A B - k_6 k_8 C^2}{k_6 + k_7 A} \quad (5)$$

Diese beiden Fälle entsprechen *keinem Generalsystem*, weil die Bruttoreaktion auf *einem* Wege verläuft. Wenn die Bruttoreaktion auf *beiden* Reaktionswegen verlaufen soll, so müssen die Systeme (I) und (II) *gleichzeitig* oder nahezu gleichzeitig stationär werden, genauer gesagt: Wenn die Bruttoreaktion in die Hauptperiode tritt, müssen *beide* Systeme stationär sein. Alsdann ist das System der Urreaktionen (1) bis (4) ein Generalsystem, indem

zwei Reaktionsbahnen betreten werden. Bezeichnet ξ den Gesamtumsatz, ξ_1 und ξ_2 den Umsatz nach den Systemen (I) bzw. (II) und x_1 bis x_4 die Umsatzvariablen der Urreaktionen, so ist:

$$\begin{aligned} A &= a - \xi = a - x_1 - x_4 \\ B &= b - \xi = b - x_2 - x_3 \\ C &= c + 2\xi = c + x_1 + x_2 + 2x_4 \end{aligned}$$

woraus folgt:

$$\xi = \xi_1 + \xi_2 = x_1 + x_4 = x_2 + x_3 = \frac{1}{2}(x_1 + x_2 + 2x_4)$$

und für die Umsätze auf den Einzelbahnen:

$$\xi_1 = x_1 = x_2 \quad \xi_2 = x_3 = x_4$$

Differenzieren wir die letzteren Gleichungen nach der Zeit, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \xi_1' &= k_1 A y - k_2 C x = k_3 B x - k_4 C y \\ \xi_2' &= k_5 B - k_6 y^2 = k_7 A y^2 - k_8 C^2 \end{aligned}$$

als Ausdruck für das P. G. P.

Somit ergibt sich für die *Geschwindigkeiten des General-systems*:

$$\left. \begin{aligned} \xi' &= \xi_1' + \xi_2' \\ \xi_1' &= \frac{k_1 k_3 A B - k_2 k_4 C^2}{k_2 C + k_4 B} \sqrt{\frac{k_5 B + k_8 C^2}{k_6 + k_7 A}} \\ \xi_2' &= \frac{k_5 k_7 A B - k_6 k_8 C^2}{k_6 + k_7 A} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich zwar für $\xi_2' \gg \xi_1'$ die Gleichung $\xi_2' = \chi'$ nach (5), doch erhält man für $\xi_1' \gg \xi_2'$ nicht die Gleichungen, die für das *Einzelsystem* (I) gelten. Nach dem Appendixsystem (I) als Einzelsystem ist die Geschwindigkeit im allgemeinen eine *Zeitfunktion*, und die Gleichung für ξ_1' in (6) ist nur ein *Grenzfall* dieser Zeitfunktion.

Das P. M. R. verlangt, daß ξ_1' und ξ_2' nach (6) *gleichzeitig* Null werden. Das ist der Fall für:

$$k_1 k_3 k_6 k_8 = k_2 k_4 k_5 k_7 \quad (7)$$

und eliminieren wir hieraus das k_4 , so *bleibt* ξ_2' nach (6) und ξ_1' wird:

$$\xi_1' = \frac{k_1 k_3 (k_5 k_7 A B - k_6 k_8 C^2)}{k_5 k_7 (k_2 C + k_3 B)} \sqrt{\frac{k_5 B + k_8 C^2}{k_6 + k_7 A}} \quad (8)$$

Die Gleichungen (6) des Generalsystems können entarten. Ist $k_5 B \gg k_8 C^2$ und $k_6 \gg k_7 A$, so wird die Urreaktion (3) zu einem

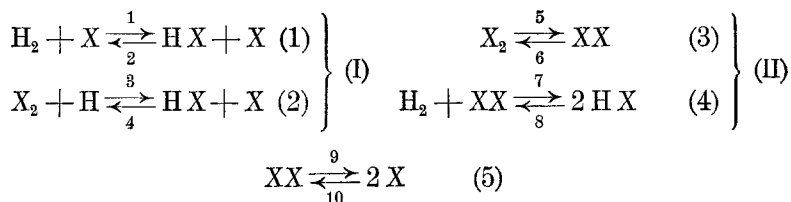
laufenden Gleichgewichte, und dann degenerieren die Gleichungen (6) zu:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1' &= \frac{k_4 k_3 AB - k_2 k_4 C^2}{k_2 C + k_3 B} \sqrt{\frac{k_5}{k_6}} B \\ \xi_2' &= k_7 \frac{k_5}{k_6} AB - k_8 C^2 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Nach der ersten Gleichung in (9) verläuft die Bromwasserstoffbildung, nach der zweiten die Jodwasserstoffbildung. Bei der ersteren Reaktion ist $\xi_1' \gg \xi_2'$, bei der zweiten $\xi_2' \gg \xi_1'$. Unser Generalsystem und seine Geschwindigkeitsgleichungen (6) bzw. (9) beinhalten daher *beide Zeitgesetze*.

An diesem Generalsystem kann man beanstünden, daß die Urreaktion (4) von links nach rechts *dritter* Ordnung ist. Sehr wahrscheinlich sind nach dem „Prinzip der Einfachheit der Urreaktionen“ alle Urreaktionen erster oder zweiter Ordnung. Dieser Forderung kann man am einfachsten in der Weise Rechnung tragen, daß man die Reaktion $X_2 \rightleftharpoons 2X$ in die Stufenfolge $X_2 \rightleftharpoons XX \rightleftharpoons 2X$ zerlegt. Der Zwischenstoff XX , dessen Konzentration mit x bezeichnet werden möge, würde dann einerseits den Zustand von X_2 bedeuten, in welchem das Halogen *bereit* ist, in seine beiden Atome zu zerfallen, andererseits würde XX dem „Stoßkomplex“ oder „kritischen Komplex“ gleichkommen, welcher durchschritten wird, wenn $2X$ zu X_2 reagiert.

Unser *neues Generalsystem* würde dann aus *fünf* Urreaktionen bestehen, die sich zu *zwei* Einzelsystemen *kombinieren* lassen:



Lassen wir beide Einzelsysteme *gleichzeitig* stationär werden, so folgt

$$\begin{aligned} \xi' &= \xi_1' + \xi_2' & \xi_1' &= x_2' & \xi_2' &= x_4' \\ x_1' &= x_2' & x_3' &= x_4' + x_5' \end{aligned}$$

wo x_5' gegenüber x_4' verschwindend klein sein muß, wenn X *instabil* sein soll.

Die Gleichungen sind der Ausdruck für das P. G. P. Setzen wir die Werte für die Partialgeschwindigkeiten ein, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} k_1 A y - k_2 C x &= k_3 B x - k_4 C y \\ k_3 B - k_6 z &= k_7 A z - k_8 C^2 + k_9 z - k_{10} y^2 \end{aligned}$$

Das sind nur zwei Gleichungen, denen die drei Unbekannten x , y , z gegenüberstehen, was wieder damit zusammenhängt, daß das System (I) ein Appendixsystem ist und die Reaktion (5) der zugehörige Appendix. Die Methode der Lösung dieser Rechenaufgabe ist in der ersten Arbeit mitgeteilt. Treffen wir die *nähere Bestimmung*, daß der Appendix im laufenden Gleichgewicht ist, so wird $x_5' = 0$ und $k_9 z = k_{10} y^2$, und dann lautet für diesen Grenzfall die Geschwindigkeit des Generalsystems:

$$\left. \begin{aligned} \xi' &= \xi_1' + \xi_2' \\ \xi_1' &= \frac{k_1 k_3 A B - k_2 k_4 C^2}{k_2 C + k_3 B} \sqrt{\frac{k_9 (k_5 B + k_8 C^2)}{k_{10} (k_6 + k_7 A)}} \\ \xi_2' &= \frac{k_5 k_7 A B - k_6 k_8 C^2}{k_6 + k_7 A} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

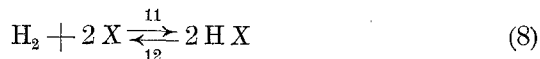
wo nach dem P. M. R. die Koeffizienten nach $k_1 k_3 k_6 k_8 = k_2 k_4 k_5 k_7$ miteinander verknüpft sind.

Für $k_5 B \gg k_8 C^2$ und $k_6 \gg k_7 A$ wird die Urreaktion (3) zu einem laufenden Gleichgewichte, und die Gleichungen in (6) degenerieren zu:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1' &= \frac{k_1 k_3 A B - k_2 k_4 C^2}{k_2 C + k_3 B} \sqrt{\frac{k_9 k_5 B}{k_{10} k_6}} \\ \xi_2' &= k_7 \frac{k_5}{k_6} A B - k_8 C^2 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

wo für die Bromwasserstoffbildung $\xi_1' \gg \xi_2'$ und für die Jodwasserstoffbildung $\xi_2' \gg \xi_1'$ ist. Das Generalsystem mit der näheren Bestimmung, daß die Reaktionsfolge $X_2 \rightleftharpoons XX \rightleftharpoons 2X$ im laufenden Gleichgewichte ist, führt also abermals zu den beiden beobachteten Zeitgesetzen, oder mit anderen Worten: Die mono- und bimolekularen Urreaktionen (1) bis (5) genügen zur Deutung der experimentellen Ergebnisse.

Nehmen wir zu den *fünf* Urreaktionen als *sechste* die Reaktion



mit der Umsatzvariablen x_6 hinzu, so bildet diese mit den Reak-

tionen (3) und (5) ein Einzelsystem, so daß *drei Reaktionsbahnen* vorliegen. Werden die drei Einzelsysteme gleichzeitig stationär, so ist nach dem P. G. P.:

$$\begin{aligned} x_1' &= x_2' & x_3' &= x_4' + x_5' & x_5' &= x_3' \\ \xi_1' &= \xi_1' + \xi_2' + \xi_3' & \xi_1' &= x_2' & \xi_2' &= x_4' & \xi_3' &= x_6' \end{aligned}$$

Das gibt die Geschwindigkeiten auf den drei Reaktionswegen:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1' &= \frac{k_1 k_3 A B - k_2 k_4 C^2}{k_2 C + k_3 B} \sqrt{\frac{k_9 (k_5 B + k_8 C^2) + k_{12} (k_6 + k_7 A + k_9) C^2}{k_{10} (k_6 + k_7 A) + k_{11} (k_6 + k_7 A + k_9) A}} \\ \xi_2' &= \frac{(k_{10} + k_{11} A) (k_5 k_7 A B - k_8 k_8 C^2) + (k_7 k_{10} k_{12} - k_8 k_9 k_{11}) A C^2}{(k_{10} + k_{11} A) (k_6 + k_7 A) + k_9 k_{11} A} \\ \xi_3' &= \frac{(k_5 k_9 k_{11} A B - k_8 k_{10} k_{12} C^2) - (k_7 k_{10} k_{12} - k_8 k_9 k_{11}) A C^2}{(k_{10} + k_{11} A) (k_6 + k_7 A) + k_9 k_{11} A} \end{aligned} \right\} (9)$$

Das gemeinsame Glied in den Zählern von ξ_2' und ξ_3' rührt davon her, daß die Reaktionen (4), (5) und (8) einen *Zyklus* bilden. Das P. M. R. fordert:

$$\left. \begin{aligned} k_1 k_3 k_6 k_8 &= k_2 k_4 k_5 k_7 \\ k_7 k_{10} k_{12} &= k_8 k_9 k_{11} \end{aligned} \right\} (10)$$

womit auch das gemeinsame Glied Null wird.

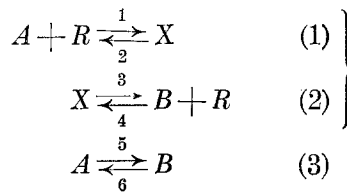
Aus (9) ist sofort ersichtlich, daß für $k_{11} = k_{12} = 0$ auch $\xi_3' = 0$ wird und ξ_1' und ξ_2' die Form in (6) annehmen, wie es ja sein muß.

Unser Generalsystem mit den drei Geschwindigkeiten in (9) und ihren Entartungen gibt zu folgenden Überlegungen Veranlassung. *Eingeleitet* werden die Reaktionsfolgen durch die *Bildung* der Instabilen nach $X_2 \rightleftharpoons XX$ (3) und $XX \rightleftharpoons 2 X$ (5). Die *Ursache* des Verlaufes der Bruttoreaktion über die Instabilen XX und X ist die *Schnelligkeit*, mit welcher sie wieder *abreagieren*. So bildet sich zunächst das Generalschema mit seinen *drei* Reaktionsbahnen in (9) aus. Ist die *Abreaktion* von X nach $H_2 + 2 X \rightleftharpoons 2 HX$ (8) *nicht gehörig rasch*, um mit (5) stationär werden zu können, so *staut* sich das X auf dem Wege $XX \rightleftharpoons 2 X$, welcher Weg nunmehr zu einer *Sackgasse*, d. h. zu einem *laufenden Gleichgewichte* geworden ist. Alsdann reagieren die Instabilen nur mehr auf den *zwei* Reaktionsbahnen ξ_1' und ξ_2' nach (6) ab. Ist auch die *Abreaktion* von XX nach $H_2 + XX \rightleftharpoons 2 HX$ zu *langsam*, um mit (3) stationär zu werden, so wird auch der Weg $X_2 \rightleftharpoons XX$ zu einer *Sackgasse* oder einem *laufenden Gleichgewichte*, und es resultiert das *Appen-*

dirsystem (I) mit den *laufenden Gleichgewichten* $X_2 \rightleftharpoons XX \rightleftharpoons 2X$ als Appendix. Somit können wir ein *Appendixsystem* als den *Torso eines Generalsystems* auffassen, wofür die *Einstellung der Appendixgleichgewichte* spricht, welche häufig festzustellen ist. Der Appendix ist alsdann ein wirklicher „Blinddarm“, das restliche Organ eines verkümmerten Generalsystems.

§ 5. **Die Typen der Katalyse.** Es wurde wiederholt versucht²⁰, die mannigfachen Erscheinungen der homogenen Katalyse vom Standpunkt der Zwischenstofftheorie, der universellsten Auffassung der Wirkung der Katalysatoren²¹, zu deuten. Unter Heranziehung der hier dargelegten Rechenmethoden möge dieser Versuch nochmals gemacht werden. Die Stabilen und ihre Konzentrationen seien wieder mit $A, B, C, D \dots$, die Instablen mit $X, Y, Z \dots$, die katalytisch wirksamen Stoffe mit $R, S, M, P \dots$ bezeichnet. Die Konzentration der Katalysatoren sei so gewählt, daß sie, unbeschadet des Einganges der Katalysatoren in den Reaktionsmechanismus, *konstant* gesetzt werden kann. Das ist auch für die „Spurenkatalyse“ zulässig, wenn nur $X, Y, Z \dots$ gehörig instabil sind.

1. *Die einfache Katalyse.* Die Reaktion $A \rightleftharpoons B$ verlaufe unkatalysiert und durch R katalysiert nebeneinander nach dem Schema:



Die Geschwindigkeit der *katalysierten* Reaktion folgt aus dem P. G. P.:

$$\xi_1' = k_1AR - k_2x = k_3x - k_4BR$$

und daher ist die *Gesamtgeschwindigkeit*, wenn ξ_0' die Geschwindigkeit der Reaktion (3) ist:

$$\xi' = \xi_0' + \xi_1' = (k_5A - k_6B) + \frac{R(k_1k_3A - k_2k_4B)}{k_2 + k_3} \quad (4)$$

²⁰ Siehe u. a. K. F. HERZFELD, Z. physikal. Chem. 98, 1921, S. 161; E. SPITALSKY, Z. physikal. Chem. 122, 1926, S. 257; G. M. SCHWAB, „Katalyse“, Berlin 1931.

²¹ A. MITTASCH, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 13.

Das P. M. R. verlangt die Relation $k_1 k_3 k_6 = k_2 k_4 k_5$, und eliminieren wir hieraus den Koeffizienten k_4 , so wird:

$$\xi' = (k_5 A - k_6 B) + \frac{k_1 k_3 R (k_5 A - k_6 B)}{k_5 (k_2 + k_3)} \quad (5)$$

oder für beliebig viele, in *gleicher Weise* wirkende Katalysatoren $R, S \dots$:

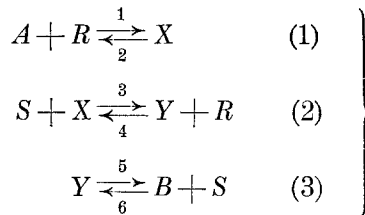
$$\xi' = \xi_0' + \xi_1' + \xi_2' + \dots = (1 + \pi_1 R + \pi_2 S + \dots) \xi_0' \quad (6)$$

wo $\pi_1, \pi_2 \dots$ Konstante sind.

Die Wirkung der einzelnen Katalysatoren *summiert* sich. Es wird gleich gezeigt werden, daß letzteres nicht notwendig der Fall sein muß.

Wie aus der Gleichung (6) hervorgeht, können einzelne Glieder des Klammerausdruckes gegenüber den anderen verschwindend klein sein. So ist sehr häufig die Geschwindigkeit der *unkatalysierten* Reaktion gegenüber der der katalysierten verschwindend, was zur Vereinfachung auch in der Folge angenommen sei.

2. *Die Zwei- und Mehrstoffkatalyse.* Die Reaktion $A \rightleftharpoons B$ verlaufe nach dem Schema des Einzelsystems:



Das P. G. P. verlangt:

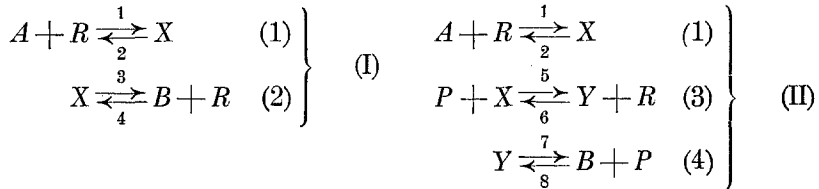
$$\xi' = k_1 A R - k_2 x = k_3 S x - k_4 R y = k_5 y - k_6 B S$$

und daher ist die Geschwindigkeit:

$$\xi' = \frac{R S (k_1 k_3 k_5 A - k_2 k_4 k_6 B)}{k_2 k_5 + k_3 k_5 S + k_2 k_4 R} \quad (4)$$

Die Reaktion wird durch die Katalysatoren R und S beschleunigt, jedoch ist ihre Wirkung *keine* additive. Je nach dem Gliede, dessen Wert im Nenner des Bruches vorwaltet, kann die Geschwindigkeit der Reaktion *einem* der beiden Katalysatoren oder dem *Produkt* aus *beiden* proportional sein. Um die Reaktion in Gang zu setzen, bedarf es aber *beider* Katalysatoren, einer allein ist unwirksam. Daher liegt *eine Zweistoffkatalyse* vor, zum Unterschied von den sub 1. erwähnten *zwei Einstoffkatalysen*.

3. *Katalysator und Promotor.* Die Reaktion $A \rightleftharpoons B$ werde durch den Katalysator R beschleunigt und die Wirkung des letzteren durch den an sich unwirksamen Stoff P *verstärkt*. Daher heißt letzterer *Verstärker, Aktivator* oder *Promotor*. Das Schema der Reaktion ist das eines Generalsystems, welches letzteres sich in zwei Einzelsysteme auflöst:



Beide Einzelsysteme ergeben $A \rightleftharpoons B$ als Bruttovorgang, so daß ein *Reaktionszyklus* vorliegt. Die Urreaktion (1) nimmt an beiden Einzelsystemen teil. Sie sind Autosysteme. Weil sich die Reaktionsfolge in X gabelt, so ist nach dem P. G. P.:

$$\begin{aligned} (k_1 AR - k_2 x) &= (k_3 x - k_4 BR) + (k_5 Px - k_6 Ry) \\ k_5 Px - k_6 Ry &= k_7 y - k_8 BP \\ \xi' &= \xi_1' + \xi_2' \quad \xi_1' = k_3 x - k_4 BR \quad \xi_2' = k_7 y - k_8 BP \end{aligned}$$

Hieraus folgt für die Geschwindigkeiten auf den beiden Reaktionsbahnen:

$$\left. \begin{aligned} \Phi \xi_1' &= R [(k_6 R + k_7) (k_1 k_3 A - k_2 k_4 B) + (k_3 k_6 k_8 - k_4 k_5 k_7) BP] \\ \Phi \xi_2' &= RP [(k_1 k_5 k_7 A - k_2 k_6 k_8 B) - (k_3 k_6 k_8 - k_4 k_5 k_7) B] \\ \Phi &= (k_2 + k_3) (k_6 R + k_7) + k_5 k_7 P \end{aligned} \right\} (5)$$

Das *beiden* Einzelgeschwindigkeiten bis auf das Vorzeichen gemeinsame Glied rührt davon her, daß die Urreaktionen (2), (3), (4) einen eingeschalteten Zyklus bilden, während (1) außerhalb desselben liegt. Das P. M. R. verlangt:

$$k_3 k_6 k_8 = k_4 k_5 k_7 \quad (6)$$

womit ξ_1' und ξ_2' *gleichzeitig* Null werden.

Eliminieren wir mit Hilfe von (6) den Koeffizienten k_8 , so wird:

$$\left. \begin{aligned} \Phi \xi_1' &= R (k_6 R + k_7) (k_1 k_3 A - k_2 k_4 B) \\ k_3 \Phi \xi_2' &= RP k_5 k_7 (k_1 k_3 A - k_2 k_4 B) \end{aligned} \right\} (7)$$

und die Totalgeschwindigkeit:

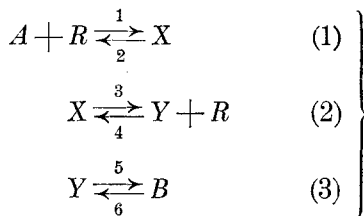
$$k_3 \Phi \xi' = R [(k_6 R + k_7) + k_5 k_7 P] (k_1 k_3 A - k_2 k_4 B) \quad (8)$$

Der Ausdruck für ξ_2' ist der einer Zweistoffkatalyse. Für $P=0$ wird $\xi_2'=0$ und ξ_1' von der Form einer Einstoffkatalyse. Wenn $k_2 \ll k_3$ wird die Totalgeschwindigkeit, *unabhängig* von dem Werte von P :

$$k_3 \xi' = R (k_1 k_3 A - k_2 k_4 B)$$

Obwohl der Promotor eine *neue* Reaktionsbahn eröffnet, fließt auf *beiden* Bahnen der Reaktionsstrom *nicht* rascher als auf der alleinigen Bahn ξ_1' für $P=0$. Die Eröffnung einer neuen Bahn braucht also nicht notwendig eine Beschleunigung herbeizuführen, selbst dann nicht, wenn die neue Bahn als die raschere ausschließlich betreten wird. Es rührt dies davon her, daß für $k_2 \ll k_3$ die *beiden* Bahnen gemeinsame Reaktion $A + R \rightleftharpoons X$ geschwindigkeitsbestimmend ist. Insolange dies zutrifft, ist es für die Totalgeschwindigkeit belanglos, ob das Zwischenprodukt langsamer oder rascher weiterreagiert. Der Promotor vermag sich nur dann auszuwirken, wenn die *Abreaktion* von X geschwindigkeitsbestimmend ist.

4. *Das Bakerphänomen.* Darunter versteht man die Erscheinung, daß viele Reaktionen *ausbleiben*, wenn Spuren des Katalysators R , in der Regel *Wasser*, fehlen, daß aber eine Vermehrung des Katalysators über einen ungefähren Wert, den „*Schwellenwert*“, hinaus *ohne* weitere Wirkung ist. Das denkbar einfachste Schema dieser Art mit der Bruttoreaktion $A \rightleftharpoons B$ ist:



Nach dem P. G. P. ist im S. Z. die Geschwindigkeit:

$$\xi' = k_1 A R - k_2 x = k_3 x - k_4 R y = k_5 y - k_6 B$$

woraus sich ergibt:

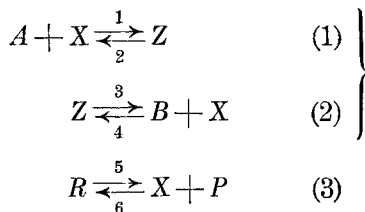
$$\xi' = \frac{R (k_1 k_3 k_5 A - k_2 k_4 k_6 B)}{k_2 k_4 R + (k_2 + k_3) k_5} \quad (4)$$

Für $k_2 k_4 R \ll (k_2 + k_3) k_5$ ist ξ' dem R *proportional*. Für $k_2 k_4 R \gg (k_2 + k_3) k_5$ ist ξ' von R *unabhängig*. Der Wert von R :

$$R = \frac{(k_2 + k_3) k_5}{k_2 k_4} \quad (5)$$

ist die zweckmäßigste Definition des „*Schwellenwertes*“.

5. *Der Antikatalysator oder Paralysator.* Darunter versteht man die Unwirksammachung oder Lähmung eines vorhandenen Katalysators R durch einen anderen Stoff, das Katalysatorgift oder den Antikatalysator P . Das folgende, zur Bruttoreaktion $A \rightleftharpoons B$ führende Schema gehört hierher:



Das System ist ein Appendixsystem und die Reaktion (3) der Appendix. Wenn X instabil sein soll, muß $k_5 \ll k_6 P$ sein. Das P. G. P. ergibt:

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

und läßt also die beiden Instabilen *unbestimmt*. Das rührt davon her, daß unser System ein Appendixsystem ist, das in seiner Geschwindigkeit von der systemfremden Reaktion (3) mitbestimmt wird.

Unter der Voraussetzung, daß der Appendix im laufenden Gleichgewichte ist, lautet die Geschwindigkeit:

$$\xi' = \frac{k_5 R (k_1 k_2 A - k_3 k_4 B)}{k_6 P (k_2 + k_3)} \quad (4)$$

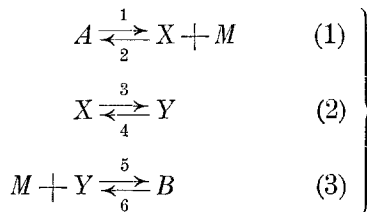
Die Geschwindigkeit ist dem Katalysator R direkt, dem Paralysator P verkehrt proportional. Der Fall ist z. B. realisiert, wenn X ein unbeständiges Ion, R sein Komplexion und P Komplexbildner ist. Es braucht X nicht unbedingt instabil zu sein, es genügt, wenn es unter den gegebenen Verhältnissen instabil ist.

6. *Der Moderator oder Stabilisator.* In der ersten Zeit der katalytischen Forschung wurde wiederholt die Meinung vertreten, daß negative Katalyse oder Reaktionsverzögerung nach der Zwischenstofftheorie nur durch die Lähmung eines vorhandenen Katalysators oder Spurenkatalysators erklärt werden könne. Die Durchrechnung der Schemata ergibt jedoch die Möglichkeit²² der Existenz von Stoffen, die *an sich verzögern* und die man in Gegen-

²² Sie wurde vor langer Zeit von R. WEGSCHEIDER, Z. physikal. Chem. 34, 1900, S. 310, vorausgesagt.

satz zu den Antikatalysatoren als Moderatoren oder Stabilisatoren bezeichnen kann.

Ein Schema mit der Bruttoreaktion $A \rightleftharpoons B$, die durch den Moderator M verzögert wird, ist das folgende:



Im S. Z. muß sein:

$$\xi' = k_1 A - k_2 M x = k_3 x - k_4 y = k_5 M y - k_6 B$$

woraus folgt:

$$\xi' = \frac{k_1 k_3 k_5 A - k_2 k_4 k_6 B}{k_2 k_4 + k_3 k_5 + k_2 k_5 M} \quad (4)$$

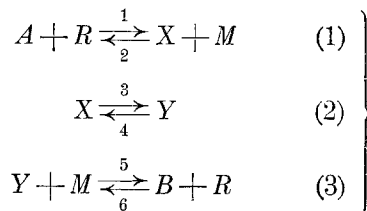
Für $(k_2 k_4 + k_3 k_5) \gg k_2 k_5 M$ ist die Geschwindigkeit von M *unabhängig*, für $(k_2 k_4 + k_3 k_5) \ll k_2 k_5 M$ ist sie dem M *verkehrt proportional*. Der Wert

$$M = \frac{k_2 k_4 + k_3 k_5}{k_2 k_5}$$

ist wieder ein „Schwellenwert“. Für sehr große Werte von k_2 und k_3 und sehr kleine von k_4 und k_5 ist die Reaktion (2) geschwindigkeitsbestimmend, dann wird der Schwellenwert derart klein, daß auch „Spurenmoderatoren“ möglich sind.

Wie es Reaktionen gibt, die durch *Wasserspuren* erheblich *beschleunigt* werden, so gibt es in der Tat auch Reaktionen, die durch geringe Wassermengen stark *verzögert* werden. Hieher gehört unter anderem die Esterbildung aus Kohlensäure und Alkohol. Da bei letzterem Vorgang Wasser als Reaktionsprodukt aufscheint, ist er ein „automoderatorischer“.

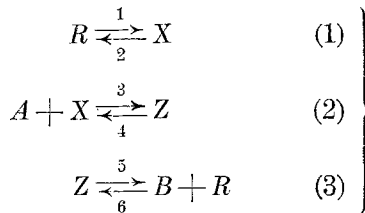
Die Reaktion $A \rightleftharpoons B$, die durch den Katalysator R beschleunigt und durch den Moderator M verzögert wird, ist die des Schemas:



und der Geschwindigkeit:

$$\xi' = \frac{R(k_1 k_3 k_5 A - k_2 k_4 k_6 B)}{k_2 k_4 + k_3 k_5 + k_2 k_5 M}$$

7. *Katalyse und Substratkonzentration.* Ab und zu kommt es vor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des reagierenden Stoffes, des Substrates, ganz *unabhängig* und nur der Katalysatorkonzentration proportional ist²³. Das ist der Fall bei der Bruttoreaktion $A \rightleftharpoons B$ nach dem Schema:



Nach dem P. G. P.:

$$\xi' = k_1 R - k_2 x = k_3 A x - k_4 z = k_5 z - k_6 B R$$

folgt für die Geschwindigkeit:

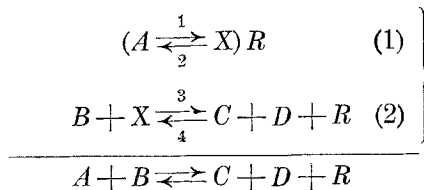
$$\xi' = \frac{R(k_1 k_3 k_5 A - k_2 k_4 k_6 B)}{k_2(k_4 + k_5) + k_3 k_5 A} \quad (4)$$

Wenn $k_2(k_4 + k_5) \ll k_3 k_5 A$ und damit die Urreaktion (1) allein geschwindigkeitsbestimmend, entartet die Gleichung (4) zu

$$\xi' = k_1 R - k_2 \frac{k_4 k_6 B R}{k_3 k_5 A} \quad (5)$$

Die Geschwindigkeit der Reaktion in der Richtung $A \rightarrow B$ ist *nur der Konzentration des Katalysators* proportional und daher *konstant*. Alsdann muß die Geschwindigkeit der *Gegenreaktion* dem A *verkehrt* proportional sein.

Natürlich kann bei *bimolekularen* Bruttoreaktionen die Geschwindigkeit *einem* der Reaktanten proportional, vom *anderen unabhängig* sein. So ist für das Schema:



²³ Gegen die Behandlung dieses Falles bei HERZFELD (l. c.) und SPITALSKY (l. c.) habe ich Bedenken.

durch welche Schreibweise angedeutet werden soll, daß die erste Teilreaktion nach irgendeinem Mechanismus durch R katalysiert wird, nach dem P. G. P.:

$$\xi' = (k_1A - k_2x)R = k_3Bx - k_4CDR$$

und also:

$$\xi' = \frac{R(k_1k_3AB - k_2k_4CDR)}{k_2R + k_3B} \quad (3)$$

und für $k_2R \ll k_3B$:

$$\xi' = k_1AR - k_2 \frac{k_4CDR^2}{k_3B} \quad (4)$$

Alsdann ist der Teilvorgang (1) geschwindigkeitsbestimmend. Der Fall ist im *Experimente*²⁴ realisiert für $A = \text{CH}_3\text{COCH}_3$, $B = \text{J}_2$, $C = \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{J}$, $D = \text{J}'$ und $R = \text{H}$. Das X ist die Enolform des Azetons. Gemessen wird die durch Wasserstoffion beschleunigte Enolisierung des Ketons. Der Mechanismus dieser Katalyse wurde in § 4 dargelegt.

Zusammenfassung.

Im Anschluß an die Arbeit „Die instabilen Zwischenprodukte und die klassische chemische Mechanik“ wird gezeigt, daß sich ein „Reaktionsschema“ im allgemeinen in „Einzelsysteme“ zerlegen läßt. Jedes Einzelsystem führt zu einer „Bruttoreaktion“, d. h. zu einer Reaktion, deren Reaktionsgleichung nur Stabile enthält.

Ein Reaktionsschema, das sich in zwei oder mehrere Einzelsysteme mit *derselben* Bruttoreaktion zerlegen läßt, stellt „Reaktionszyklen“ dar. Die Reaktionszyklen sind eine überaus häufige Erscheinung.

Im *allgemeinen* sind die Reaktionszyklen „Zirkularreaktionen“, die einen *Drehsinn* aufweisen. Sie führen zu „Aggregationsgleichgewichten“, deren Gleichgewichtskonstante sich als Quotient zweier Aggregate aus Geschwindigkeitskoeffizienten darstellt.

Das „Prinzip der mikroskopischen Reversibilität“ leugnet die Existenz derartiger *allgemeiner* Reaktionszyklen und stellt nur *besondere* Reaktionszyklen als *möglich* hin, die folgenden Forderungen genügen:

1. Die Reaktionszyklen dürfen *keinen* Drehsinn haben.

²⁴ H. M. DAWSON, Journ. Chem. Soc. London 95, 1909, S. 1860.

2. Die Geschwindigkeiten werden auf allen Reaktionsbahnen *gleichzeitig* Null.

3. Die Reaktionszyklen führen zu GULDBERGSCHEN *Gleichgewichten*, deren Konstante der Quotient aus den Koeffizienten von Wirkung und Gegenwirkung ist.

Nach R. WEGSCHEIDER ist das P. M. R. kein notwendiges, wohl aber ein wahrscheinliches Prinzip.

Wenn an den Reaktionszyklen *Lichtreaktionen* beteiligt sind, wird das P. M. R. *notwendig* durchbrochen.

Die Reaktionszyklen mit instabilen Zwischenprodukten werden an einer Reihe von praktischen Fällen besprochen.

Die Reaktionen, die unkatalysiert und katalysiert oder mehrfach katalysiert verlaufen, stellen Reaktionszyklen dar.

Die verschiedenen Typen der homogenen Katalyse werden vom Standpunkt der Zwischenstofftheorie erörtert.