

Die chemische Induktion

Von

ANTON SKRABAL

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Eingegangen am 24. 4. 1935, Vorgelegt in der Sitzung am 9. 5. 1935)

Verzeichnis der gebrauchten Abkürzungen.

S. Z. = Stationärer Zustand.

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

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

G. Z. = Grenzzustand.

K. U. = Konstantes Umwandlungsverhältnis.

§ 1. **Bisherige Ergebnisse.** Wie die Umwandlung eines *langlebigen Radioelementes* in ein radioinaktives Element über *instabile*, kurzlebige Radioelemente als Zwischenprodukte verläuft, so gehen auch die chemischen Reaktionen relativ langlebiger Reaktanten über kurzlebige *Instabile* vor sich. Und wie die Menge eines kurzlebigen Zwischenelementes im „radioaktiven Gleichgewichte“ sich durch die Menge des Mutterelementes und die Zerfallskonstanten darstellen läßt, so läßt sich im Falle der chemischen Reaktionen die Konzentration der Instabilen im „stationären Zustande“ (S.Z.) durch die Konzentrationen der Stablen und die Geschwindigkeitskoeffizienten der Urreaktionen beschreiben. Die Methode der Herleitung dieser Beziehung auf dem Boden der klassischen chemischen Mechanik habe ich vor kurzem dargelegt¹. Dank dieser Beziehung ist es möglich, die Geschwindigkeit einer „Zwischenstoffreaktion“ allein durch die Konzentrationen der an der „Bruttoreaktion“ beteiligten *stabilen Reaktanten* wiederzugeben.

In Ansehung des Verlaufes der chemischen Reaktionen über instabile Zwischengebilde ist man in der chemischen Kinetik vor folgende Aufgabe gestellt: Gegeben ist ein „*Reaktionsschema*“ oder ein „*System von Urreaktionen*“, an dem Stabile und Instabile beteiligt sind. Zu welchen *Bruttoreaktionen* führt dieses System, und wie lauten die *Zeitgesetze* der letzteren?

¹ A. SKRABAL, Mh. Chem. **64** (1934) 289, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **143** (1934) 203. Diese Arbeit wird in der Folge mit A. S. I und der Seitenzahl in den Monatsheften zitiert.

Ist das System so geartet, daß es nur zu *einer* Bruttoreaktion auf *einer einzigen* Reaktionsbahn führt, so nennen wir das System ein „*Einzelsystem*“. Sind die Urreaktionen des Einzelsystems alle *monomolekular*, so führt die Lösung obiger Aufgabe zu einem Zeitgesetz, das von der gleichen Form ist wie das Zeitgesetz der „*Direktreaktion*“. Aus dem experimentellen Ergebnis der Geschwindigkeitsmessung, von welcher wir voraussetzen, daß sie sich auf die Messung der zeitlichen Veränderlichkeit der Stablen während der Hauptperiode der Bruttoreaktion erstreckt, werden wir dann nicht entnehmen können, ob die Bruttoreaktion direkt oder indirekt über Instabile verläuft.

Das ändert sich sofort, sowie die Urreaktionen *höherer* als erster Ordnung sind. Die Lösung obiger Aufgabe führt dann zu Zeitgesetzen, deren *Nenner* die *Konzentrationen* einzelner Reaktanten der Bruttoreaktion enthalten kann. Da die Zeitgesetze von Direktreaktionen *keinen* solchen Nenner aufweisen, ist das Aufscheinen eines Nenners im experimentell aufgefundenen Zeitgesetz ein untrügliches Zeichen dafür, daß der betreffende Vorgang eine *Zwischenstoffreaktion* ist.

Mitunter besteht der Nenner des Zeitgesetzes der Zwischenstoffreaktion aus *sehr vielen Gliedern*. Die experimentelle Aufdeckung des „*allgemeinen Zeitgesetzes*“ derartiger Zwischenstoffreaktionen ist alsdann eine außerordentlich schwierige Aufgabe. Sie vereinfacht sich, wenn man die Konzentrationen der Reaktanten derart wählt, daß *alle* Glieder des Nenners *bis auf eines* verschwindend klein werden. An Stelle des *allgemeinen* Zeitgesetzes erhält man derart eine Reihe von „*Grenzzeitgesetzen*“, die aus ersterem durch *Entartung* hervorgehen. Solche Grenzzeitgesetze habe ich vor vielen Jahren bei den *Halogenbleichlaugenreaktionen* auffinden können². Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß sie *nicht die Glieder von Nebenreaktionen* sind, wie man von vornherein annehmen könnte, sondern mit der Veränderung der Konzentrationen der Reaktanten allmählich *ineinander übergehen*, ein Zusammenhang, den ich seinerzeit als „*Zeitgesetzwechsel*“ bezeichnet habe. Die Theorie der Zwischenstoffreaktionen hat auch die Lösung *dieses Problems* gebracht.

Die *Einzelsysteme höherer Ordnung* zeigen noch eine weitere Sonderheit. Wenn das Einzelsystem so geartet ist, daß alle Instabilen des Systems nach den Urreaktionen des Systems *selbst* entstehen, so liegt ein „*Autosystem*“ vor. Die Konzentrationen der Instabilen und die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion des Autosystems sind lediglich Funktionen der Konzentrationen der Stablen bzw. der Umsatzvariab-

² Literatur bei A. SKRABAL, Z. Elektrochem. **40** (1934) 232.

len der Bruttoreaktion. Alle monomolekularen Einzelsysteme sind Autosysteme. Bei den polymolekularen Einzelsystemen besteht jedoch die Möglichkeit, daß Instabile des Einzelsystems nach einem *systemfremden* Vorgang erzeugt werden. Solche Systeme wurden „*Appendixsysteme*“ benannt. Bei den Appendixsystemen sind die Konzentrationen der Instabilen und die Geschwindigkeiten der Bruttoreaktionen im allgemeinen *Funktionen der Zeit* und nur in den *Grenzfällen* Funktionen der Umsatzvariablen der Bruttoreaktionen allein.

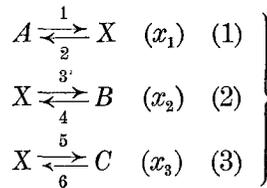
Läßt sich ein System in *zwei oder mehrere* Einzelsysteme auflösen, so liegt ein „*Generalsystem*“ vor. Führen die Einzelsysteme des letzteren zur *nämlichen* Bruttoreaktion, so verläuft letztere auf *zwei oder mehreren Reaktionsbahnen*. Das Generalsystem repräsentiert alsdann „*Reaktionszyklen*“. Letztere bildeten den Gegenstand einer besonderen Arbeit³. Die Reaktionszyklen sind eine überaus häufige Erscheinung, namentlich im Zusammenhang mit der *Katalyse*, und für sie ist das „*Prinzip der mikroskopischen Reversibilität*“ (P. M. R.) von größter Bedeutung. Die vorhin erwähnten Appendixsysteme sind sehr wahrscheinlich verkümmerte Reaktionszyklen.

Wenn die Auflösung des Generalsystems zu Einzelsystemen mit *verschiedenen* Bruttoreaktionen führt und die Reaktionsbahnen der letzteren Reaktanten gemeinsam haben, so liegen *Zwischenstoffreaktionen* vor, die sich in ihrer *Geschwindigkeit gegenseitig beeinflussen*. Diese Erscheinung, die mit der Katalyse nahe verwandt ist, wird „*chemische Induktion*“ genannt. Die chemische Induktion ist der Gegenstand der vorliegenden, dritten und letzten Abhandlung. Sie soll nach Möglichkeit an *praktischen Beispielen* dargelegt werden.

§ 2. **Die monomolekulare Reaktionsgabelung über ein Instabiles.** Die *Gabelung* der Reaktionsbahn in einem Instabilen wurde in der zweiten Abhandlung (A. S. II, 281, 291) wiederholt erörtert. Die Fälle waren alle dadurch gekennzeichnet, daß die gegabelten Bahnen wieder *zusammenliefen*, so daß nur *eine* Bruttoreaktion resultierte. Auf analoge Gabelungen stößt man auch in den radioaktiven Umwandlungsreihen. Die hier zu behandelnden Fälle sind dadurch gekennzeichnet, daß die gegabelten Bahnen *nicht wieder zusammenlaufen*, so daß *zwei, bezw. mehrere Bruttoreaktionen* zustande kommen.

Der *einfachste Fall dieser Art* wird durch das monomolekulare System:

³ A. SKRABAL, Mh. Chem. **65** (1935) 275, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **143** (1935) 619. Diese Arbeit wird in der Folge mit A. S. II und der Seitenzahl in den Monatsheften zitiert.



beschrieben. Die laufenden Konzentrationen der vier Reaktionspartner werden durch die Gleichungen wiedergegeben:

$$A = a - x_1, \quad B = b + x_2, \quad C = c + x_3, \quad x = x_1 - x_2 - x_3 \quad (4)$$

wo x_1, x_2, x_3 die Umsatzvariablen der drei Urreaktionen und a, b, c Anfangskonzentrationen sind.

Die simultanen Differentialgleichungen dieses Systems lassen sich integrieren (A. S. I, 292). In dem Grenzfall $k_4 = k_6 = 0$ werden die Bruttoreaktionen $A \rightarrow B$ und $A \rightarrow C$ irreversibel, und die *drei* Umsatzvariablen lassen sich auf *zwei unabhängige* Variable zurückführen, so daß die Integration zur *quadratischen* Gleichung führt:

$$\left. \begin{array}{l} \rho^2 - \alpha \rho + \beta = 0 \\ \alpha = k_1 + k_2 + k_3 + k_5 \\ \beta = k_1 (k_3 + k_5) \end{array} \right\} \quad (5)$$

Wenn $k_1 \ll k_2 + k_3 + k_5$, wird X instabil, und die quadratische Gleichung entartet zu den beiden *linearen* $\rho - \alpha = 0$ und $\alpha \rho - \beta = 0$ mit den Wurzeln:

$$\left. \begin{array}{l} \rho_1 = \alpha = k_2 + k_3 + k_5 \\ \rho_2 = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{k_1 (k_3 + k_5)}{k_2 + k_3 + k_5} \end{array} \right\} \quad (6)$$

Im stationären Zustande (S. Z.) ist $e^{-\rho t} = 0$, und die Integration ergibt für die Konzentration der Reaktion, wenn $b = c = 0$:

$$\left. \begin{array}{l} A = a e^{-\rho_1 t} \\ B = \frac{a k_3}{k_3 + k_5} (1 - e^{-\rho_1 t}) \\ C = \frac{a k_5}{k_3 + k_5} (1 - e^{-\rho_1 t}) \\ x = \frac{a k_1}{k_2 + k_3 + k_5} e^{-\rho_1 t} \end{array} \right\} \quad (7)$$

Aus diesen Gleichungen fließen die *konstanten Verhältnisse*:

$$\frac{x}{A} = \frac{k_1}{k_2 + k_3 + k_5} \quad \frac{B}{C} = \frac{k_3}{k_5} \quad (8)$$

Das erste ist nach der Bezeichnungsweise von R. WEGSCHEIDER ein *konstantes Gegenverhältnis*, das zweite ein „*konstantes Umwandlungsverhältnis*“ (K. U.). Letzteres wurde von Z. H. SKRAUP⁴ experimentell beobachtet und von R. WEGSCHEIDER⁵ reaktionskinetisch gedeutet.

Sobald einer von den Koeffizienten k_4 und k_6 *endlich* ist, sind die Umsatzvariablen der drei Urreaktionen voneinander unabhängig, und demgemäß führt die Integration zur *kubischen Gleichung*:

$$\left. \begin{aligned} \rho^3 - \alpha \rho^2 + \beta \rho - \gamma &= 0 \\ \alpha &= k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6 \\ \beta &= k_1 k_3 + k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_1 k_6 + k_2 k_4 + k_2 k_6 + k_3 k_6 + k_4 k_5 + k_4 k_6 \\ \gamma &= k_1 k_3 k_6 + k_1 k_4 k_5 + k_1 k_4 k_6 + k_2 k_4 k_6 \end{aligned} \right\} (9)$$

Wenn man die Rechnung allgemein durchführen und die *Rechenresultate diskutieren* soll, so wächst schon bei Gleichungen dritten Grades die Rechenarbeit in das Uferlose. So folgt für die Diskriminante D der Gleichung (9):

$$D = \frac{1}{108} [4 \alpha^3 \gamma + 4 \beta^3 + 27 \gamma^2 - \alpha \beta (\alpha \beta + 18 \gamma)]$$

ein Polynom, das aus Tausenden von Gliedern besteht. Ich habe daher die anfangs beabsichtigte Prüfung der Diskriminante auf ihr *Vorzeichen* aufgegeben. Die mit typischen *Zahlenbeispielen* durchgeführten *Stichproben* haben es jedoch wahrscheinlich gemacht, daß die Diskriminante *immer negativ* ist, die Wurzeln der Gleichung (9) also immer reell sind und der Reaktionsablauf daher immer *aperiodisch* erfolgt⁶.

Wenn X *instabil* sein soll, so muß $k_1 + k_4 + k_6 \ll k_2 + k_3 + k_5$ sein. Die Koeffizienten der *kubischen* Gleichung (9) entarten dann zu:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= k_2 + k_3 + k_5 \\ \beta &= k_1(k_3 + k_5) + k_4(k_2 + k_5) + k_6(k_2 + k_5) \\ \gamma &= k_1 k_3 k_6 + k_1 k_4 k_5 + k_2 k_4 k_6 \end{aligned} \right\} (10)$$

und die Gleichung selbst zu einer *linearen* und *quadratischen*:

$$\left. \begin{aligned} \rho - \alpha &= 0 \\ \alpha \rho^2 - \beta \rho + \gamma &= 0 \end{aligned} \right\} (11)$$

Die lineare Gleichung liefert die große Wurzel ρ_1 , die quadratische die beiden *kleinen* ρ_2 und ρ_3 . Wenn die Zwischenstoffreaktion stationär

⁴ Z. H. SKRAUP, Mh. Chem. **20** (1899) 585.

⁵ R. WEGSCHEIDER, Z. physik. Chem. **34** (1900) 290 und Mh. Chem. **21** (1900) 361.

⁶ Für *Direktreaktionen beliebiger Ordnung* wurde der *aperiodische* Ablauf allgemein bewiesen von F. JÜTTNER, Z. physik. Chem. **77** (1911) 735.

geworden ist, ist $e^{-e^t} = 0$, und das Integral können wir durch Differentiation nach der Zeit und Eliminierung von e^{-e^t} und e^{-e^t} auf die Form bringen:

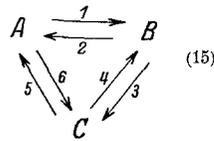
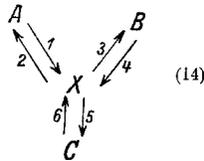
$$\left. \begin{aligned} \alpha A' &= -\Delta_1 - \Delta_2 \\ \alpha B' &= +\Delta_1 - \Delta_3 \\ \alpha C' &= +\Delta_2 + \Delta_3 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

wo α dem Wert nach (10) hat und die Δ bedeuten:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1 &= k_1 k_3 A - k_2 k_4 B \\ \Delta_2 &= k_1 k_5 A - k_2 k_6 C \\ \Delta_3 &= k_4 k_5 B - k_3 k_6 C \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Von den Gleichungen (12) sind nur *zwei* unabhängig, die dritte folgt aus $A' + B' + C' = 0$ oder aus dem Satz von der Erhaltung der Masse.

Somit verhält sich unser System (14) wie die *zyklische Direktreaktion* (15):



Bezeichnen wir die Koeffizienten des Reaktionszyklus (15) (A. S. II, 276) mit κ , so folgt für diese und die Koeffizienten k des Zwischenstoffsystems die Relation:

$$\left. \begin{aligned} \alpha \kappa_1 &= k_1 k_3 & \alpha \kappa_2 &= k_2 k_4 & \alpha \kappa_3 &= k_4 k_5 \\ \alpha \kappa_4 &= k_3 k_6 & \alpha \kappa_5 &= k_2 k_6 & \alpha \kappa_6 &= k_1 k_5 \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Aus den Gleichungen (16) folgt die weitere Beziehung:

$$\kappa_1 \kappa_3 \kappa_5 = \kappa_2 \kappa_4 \kappa_6 \quad (17)$$

oder die Gültigkeit des „*Prinzips der mikroskopischen Reversibilität*“ (P. M. R.) für den Reaktionszyklus (15).

Hieraus geht wieder die *Mehrdeutigkeit* der Zeitgesetze im allgemeinen und der monomolekularen im besonderen hervor.

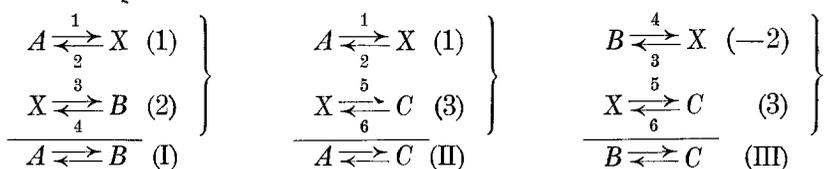
Eine weitere Bemerkung knüpft sich in Ansehung dieses Rechenresultates an das *Problem der experimentellen Begründung des P. M. R.*, das, wie schon bemerkt (A. S. II, 283), aus der Thermodynamik *nicht* hervorgeht. Sollten künftige Messungen an der Umwandlung dreier Tautomerer die Beziehung (17) ergeben, so wäre

damit das P. M. R. *nur dann* experimentell *bewiesen*, wenn gleichzeitig auch bewiesen wird, daß diese Umwandlung *direkt* und *nicht indirekt* über ein instabiles Tautomeres X nach dem Schema (14) oder einem ähnlichen Schema erfolgt.

Die Gleichungen (12) sind das Ergebnis der *Integration* der simultanen Differentialgleichungen unseres aus den Urreaktionen- (1) bis (3) bestehenden *Generalsystems* mit X als instabilem Zwischenstoff. Dieses *allgemeine* Ergebnis beinhaltet natürlich auch die *Sonderfälle*, so den eingangs behandelten Unterfall $k_4 = k_6 = 0$.

Die in dieser Abhandlungsfolge dargelegte und darzulegende *Methode der Berechnung von Zwischenstoffreaktionen* führt auf *kurzem Wege* und *zwingend* zu demselben Ergebnis wie die strenge Integration der simultanen Differentialgleichungen.

Um das zu zeigen, *zerlegen* wir unser *Generalsystem* in die *drei* möglichen *Einzelsysteme* mit *drei* verschiedenen Bruttoreaktionen:



Die drei Einzelsysteme mit ihren drei Bruttoreaktionen (I), (II), (III) und ihrem Aufbau aus den drei Urreaktionen deuten wir *symbolisch* folgendermaßen an:

$$\left. \begin{array}{l} (I) = (1) + (2) \\ (II) = (1) + (3) \\ (III) = (3) - (2) \end{array} \right\} \quad (18)$$

Es ist sofort ersichtlich, daß von den drei Einzelsystemen mit ihren Bruttoreaktionen *nur zwei unabhängig sind*, denn aus (18) folgt die *Relation*:

$$(II) = (I) + (III) \quad (19)$$

Zwischen den Konzentrationen der Stablen und den Umsatzvariablen der Bruttoreaktionen bestehen, je nachdem *welche* wir von den drei Bruttoreaktionen als die beiden unabhängigen wählen, die folgenden stöchiometrischen Beziehungen:

$$\left. \begin{array}{lll} (I) \xi_1 \text{ und } (II) \xi_2 & (I) \zeta_1 \text{ und } (III) \zeta_2 & (II) \chi_1 \text{ und } (III) \chi_3 \\ A = a - \xi_1 - \xi_2 & A = a - \zeta_1 & A = a - \chi_1 \\ B = b + \xi_1 & B = b + \zeta_1 - \zeta_2 & B = b - \chi_2 \\ C = c + \xi_2 & C = c + \zeta_2 & C = c + \chi_1 + \chi_2 \end{array} \right\} \quad (20)$$

Die Umsatzvariablen, die in (20) ihren Bruttoreaktionen beigelegt sind, können je nach dem Sinne, in welchem die Bruttoreaktionen verlaufen, sowohl positive als auch negative Werte haben.

Stellen wir den Beziehungen (20) die Gleichungen (4) gegenüber, so ergeben sich zwischen den Umsatzvariablen der Bruttoreaktionen und den der Urreaktionen die stöchiometrischen Relationen:

$$\left. \begin{array}{lll} \xi_1 = x_2 & \zeta_1 = x_1 & \chi_1 = x_1 \\ \xi_2 = x_3 & \zeta_2 = x_3 & \chi_2 = -x_2 \\ \xi_1 + \xi_2 = x_1 & \zeta_1 - \zeta_2 = x_2 & \chi_1 + \chi_2 = x_3 \end{array} \right\} \quad (21)$$

Aus *allen drei Systemen* von *zwei unabhängigen Einzelsystemen* folgt übereinstimmend:

$$x_1 = x_2 + x_3 \quad (22)$$

oder nach der Zeit *differenziert*:

$$x_1' = x_2' + x_3' \quad (23)$$

Die Gleichung ist der Ausdruck für das „*Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten*“ (P. G. P.). Sie läßt sich aus dem System *direkt* herauslesen, bei *komplizierteren* Systemen bei einiger Übung.

Setzen wir in (23) die Partialgeschwindigkeiten ein:

$$(k_1A - k_2x) = (k_3x - k_4B) + (k_5x - k_6C)$$

so folgt für die Konzentration des Instabilen im S. Z.:

$$\left. \begin{array}{l} \alpha x = k_1A + k_4B + k_6C \\ \alpha = k_2 + k_3 + k_5 \end{array} \right\} \quad (24)$$

Weil die Einzelsysteme unseres Generalsystems alle *Autosysteme* sind, folgt dasselbe x auch nach der „üblichen Rechenweise“ aus $x' = 0$. Aus den differenzierten Gleichungen in (21) und dem x nach (24) berechnet sich für die Geschwindigkeiten der drei Gruppen von *Bruttoreaktionen*:

$$\left. \begin{array}{lll} \alpha \xi_1' = \Delta_1 - \Delta_3 & \alpha \zeta_1' = \Delta_1 + \Delta_2 & \alpha \chi_1' = \Delta_1 + \Delta_2 \\ \alpha \xi_2' = \Delta_2 + \Delta_3 & \alpha \zeta_2' = \Delta_2 + \Delta_3 & \alpha \chi_2' = -\Delta_1 + \Delta_3 \end{array} \right\} \quad (25)$$

wo die Δ die Bedeutung in (13) haben und A, B, C die Funktionen der betreffenden Umsatzvariablen in (20) sind.

Differenzieren wir die Gleichungen in (20) nach der Zeit, so erhalten wir unter Benutzung von (25) für die zeitliche Veränderlichkeit der Stablen:

$$\left. \begin{array}{l} \alpha A' = -\Delta_1 - \Delta_2 \\ \alpha B' = +\Delta_1 - \Delta_3 \\ \alpha C' = +\Delta_2 + \Delta_3 \end{array} \right\} \quad (26)$$

in Übereinstimmung mit (12).

In dieser ihrer *allgemeinen Form* besagen die Gleichungen (26), daß *zwei* der Bruttoreaktionen, z. B. $A \rightleftharpoons B$ und $A \rightleftharpoons C$, wie *reversible* Nebenwirkungen *direkter* Art verlaufen.

Nähern sich *zwei* der Koeffizienten der zu X führenden Urreaktionen, z. B. k_4 und k_6 , *gleichmäßig* der Null, so verhält sich das Generalsystem wie die beiden *irreversiblen* Nebenreaktionen $A \rightarrow B$ und $A \rightarrow C$ mit *konstantem Umwandlungsverhältnis*. Die Gleichungen (26) degenerieren zu:

$$\left. \begin{aligned} -\alpha A' &= k_1 k_3 A + k_1 k_5 A \\ \alpha B' &= k_1 k_3 A \\ \alpha C' &= k_1 k_5 A \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

in Übereinstimmung mit (7).

Nähert sich von den beiden Koeffizienten k_4 und k_6 der *eine*, z. B. das k_6 , *rascher* der Null als der andere, so ist das C das *definitive, stabile Endprodukt*, in welchem die Reaktionen von A und B *enden müssen*. In dem *strengen Integral* äußert sich das in der Weise, daß die *quadratische* Gleichung in (11) zu den beiden linearen Gleichungen $\alpha\rho - \beta = 0$ und $\beta\rho - \gamma = 0$ degeneriert. Die erstere liefert die größere Wurzel ρ_2 , die zweite die kleinere ρ_3 . Die drei Wurzeln der kubischen Gleichung (9) stehen somit in der Beziehung: $\rho_1 \gg \rho_2 \gg \rho_3$. Alsdann sind *zwei Fälle* möglich.

Wenn $k_5 \gg k_3$, so verläuft die Bildung des *definitiven* Endproduktes nach der Bruttoreaktion $A \rightarrow C$ und mit der Geschwindigkeit:

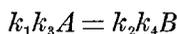
$$-A' = C' = \frac{k_1 k_5 A}{k_2 + k_5} \quad (28)$$

Die während dieser raschen „*Vorreaktion*“ sich bildenden *Spuren* von B gehen in einer sehr langsamen „*Nachreaktion*“ gleichfalls in C über, ohne dessen Menge merklich zu vermehren. Die Bildung des definitiven, stabilen Endproduktes erfolgt praktisch in *einem einzigen Reaktionsakte*.

Wenn hingegen $k_3 \gg k_5$, so verläuft in einer *raschen Vorreaktion* $A \rightarrow B$ die Bildung des weniger stabilen, *provisorischen* Endproduktes B nach:

$$-A' = B' = \frac{k_1 k_3 A}{k_2 + k_3} \quad (29)$$

Diese rasche Vorreaktion führt zu einem vorläufigen *Gleichgewichte*:



das, weil $k_1k_3 \gg k_2k_4$, ganz zugunsten des B gelegen ist, und nach einer Periode absoluten Reaktionszustandes folgt die *langsame Nachreaktion* $B \rightarrow C$, die zu dem stabilen, *definitiven* Endprodukte C führt, das sich also in *zwei* Reaktionsakten bildet.

Für diese langsame Nachreaktion gilt, indem wir wieder die Gegenwirkungen vernachlässigen, nach der dritten Gleichung in (26):

$$C' = \frac{k_5(k_1A + k_4B)}{k_2 + k_3}$$

War a die Anfangskonzentration von A ($b = c = 0$) und ist ξ die Konzentration von C während der Nachreaktion, so ist $A + B = a - \xi$, und hieraus folgt unter Heranziehung des *laufenden* Gleichgewichtes $k_1k_3A = k_2k_4B$ für die Geschwindigkeit der *Nachreaktion*:

$$\xi' = \frac{k_1k_4k_5}{k_1k_3 + k_2k_4} (a - \xi)$$

oder, weil k_2k_4 gegenüber k_1k_3 verschwindend klein ist:

$$\xi' = \frac{k_4k_5}{k_3} (a - \xi) \quad (30)$$

Wählen wir das *Zahlenbeispiel* $k_1 = 10^{-2}$, $k_2 = k_3 = 10^8$, $k_4 = 10^{-40}$, $k_5 = 10^2$ und $k_6 = 0$, so ist der Geschwindigkeitskoeffizient der *Vorreaktion* 0.005 und der der *Nachreaktion* 10^{-46} . Die folgende Tabelle gibt den Reaktionsverlauf für $a = 1$ wieder:

t	0	1	10	10^2	10^3	10^5	...
A	1	0.995	0.951	0.606	0.0067	10^{-28}	...
B	0	0.005	0.049	0.394	0.9933	1	...
10^6C	0	0.005	0.049	0.394	0.9933	1	...
t	10^{44}	10^{45}	10^{46}	10^{47}	∞		
$10^{38}A$	0.990	0.905	0.368	0.00005	0		
B	0.990	0.905	0.368	0.00005	0		
C	0.010	0.095	0.632	0.99995	1		

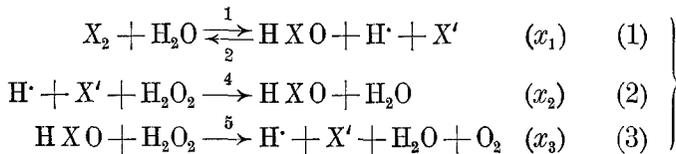
Während der *Vorreaktion* $A \rightarrow B$ besteht konstantes *Umwandungsverhältnis* $B : C = k_3 : k_5 = 10^6$, während der *Nachreaktion* $B \rightarrow C$ *laufendes Gleichgewicht* $A : B = k_2k_4 : k_1k_3 = 10^{-38}$. In dem ungeheuren Zeitintervall $t = 10^5$ bis $t = 10^{43}$ ist *Reaktionsstillstand*. Ist die Vorreaktion meßbar, so ist die Nachreaktion unmeßbar langsam. Ist die Nachreaktion meßbar, so ist die Vorreaktion unmeßbar rasch.

Diese Sachlage gibt zur folgenden Überlegung Veranlassung. Wir denken uns zunächst unser Generalsystem so geartet, daß die Reaktion von dem Ausgangsstoff in *einem* Akte nach $A \rightarrow C$ zu dem *definitiven* Endprodukt C führt. Wir wollen dann annehmen, daß die drei Urreaktionen *katalytisch beschleunigt* werden mögen. Wenn die

Zwischenprodukte dieser Katalysen gegenüber X *instabil höheren Grades* (A. S. I, 313) sind, behalten die Gleichungen (26) ihre Gültigkeit, nur die Geschwindigkeiten der drei Teilreaktionen sind andere geworden. Die Beschleunigung der Teilreaktionen kann dann auch zu einer Beschleunigung der Bruttoreaktion $A \rightarrow C$ führen. Sie kann aber auch das System in die Reaktionsbahn $A \rightarrow B$ ablenken, so daß der *beschleunigten* Vorreaktion $V \rightarrow B$ die *langsame* Nachreaktion $B \rightarrow C$ folgt, und derart das *definitive* Endprodukt C nach der *langsamen* Einaktreaktion *früher* erreicht wird als nach der *beschleunigten* Zweiaktreaktion.

Diesen *Zusammenhang* zwischen *Reaktionsstufenfolge* und *Geschwindigkeit* habe ich vor vielen Jahren als eine lediglich aus der *Erfahrung* geschöpfte *Regel* aufgezeigt und als „*Reguliergesetz*“ bezeichnet⁷: „*Langsame* Reaktionen führen sehr häufig zu den stabilen, *definitiven* Endprodukten. *Rasche* Reaktionen bilden in der Regel weniger stabile, *provisorsche* Reaktionsprodukte, und aus letzteren verläuft die Bildung der stabilen Produkte *gehemmt*. Die Hemmung ist in der Regel eine derart erhebliche, daß die *stabilen* Endprodukte nach der *langsamen* Reaktion *früher* erreicht werden als nach der *raschen*.“ Die Theorie der Zwischenstoffreaktionen liefert für diesen Erfahrungssatz die *theoretische Begründung*.

§ 3. **Der Grenzzustand.** Ein dem in § 2 behandelten Generalsystem *Analoges* höherer Ordnung ist das der *Urreaktionen*:

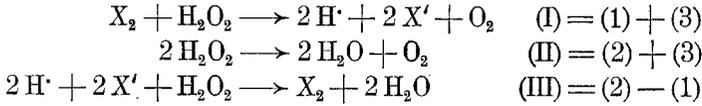


wo X ein Halogen (Chlor, Brom oder Jod) ist. Über dieses System, das in den letzten Jahren einerseits von E. ABEL, andererseits von W. C. BRAY, R. S. LIVINGSTON und H. A. LIEBHAFSKY experimentell und theoretisch untersucht worden ist, liegt eine umfangreiche Literatur⁸ vor.

⁷ Literatur bei A. SKRABAL, Mh. Chem. 51 (1929) 93, bes. 148, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (Ib) 137 (1928) 1045, bes. 1100.

⁸ E. ABEL, Z. physik. Chem. 136 (1928) 161; W. C. BRAY, Chem. Rev. 10 (1932) 161; H. A. LIEBHAFSKY, Z. physik. Chem. (A) 155 (1931) 289; J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 1792; Z. anorg. allg. Chem. 221 (1934) 25 und J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 2369; W. C. BRAY und M. H. GORIN, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 2124. In diesen Arbeiten finden sich die Hinweise auf die übrige Literatur.

Das Generalsystem läßt sich wieder in *drei* Einzelsysteme mit *drei* verschiedenen Bruttoreaktionen auflösen:



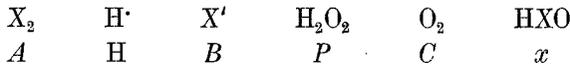
wobei wir voraussetzen, daß H_2O_2 im *Überschuß* vorhanden ist, denn nur dann ist HXO unter allen Verhältnissen der Azidität *instabil*. Weil die Urreaktionen (2) und (3) *irreversibel* sind, sind es auch die Bruttoreaktionen. Von letzteren sind *nur zwei unabhängig*, denn es besteht die Beziehung $(I) + (III) = (II)$.

Die *Analogie* zwischen unserem System und dem in § 2 behandelten geht aus den *Reaktionsbildern* hervor:



so daß der *Unterschied* darin besteht, daß die Reaktionen $HX \rightarrow HXO$ und $HXO \rightarrow O_2$ im Gegensatz zu $B \rightleftharpoons X$ und $X \rightleftharpoons C$ irreversibel und polymolekular sind.

Bezeichnen wir die laufenden Konzentrationen der Reaktanten wie folgt:



so ist einerseits:

$$A = a - x_1 \quad B = b + x_1 - x_2 + x_3 \quad P = p - x_2 - x_3 \quad C = x_3 \quad (4)$$

andererseits:

$$\left. \begin{array}{lll} \text{(I)} \xi_1 \text{ und (II)} \xi_2 & \text{(I)} \zeta_1 \text{ und (III)} \zeta_2 & \text{(II)} \chi_1 \text{ und (III)} \chi_2 \\ A = a - \xi_1 & A = a - \zeta_1 + \zeta_2 & A = a + \chi_2 \\ B = b + 2 \xi_1 & B = b + 2 \zeta_1 - 2 \zeta_2 & B = b - 2 \chi_2 \\ P = p - \xi_1 - 2 \xi_2 & P = p - \zeta_1 - \zeta_2 & P = p - 2 \chi_1 - \chi_2 \\ C = \xi_1 + \xi_2 & C = \zeta_1 & C = \chi_1 \end{array} \right\} (5)$$

Aus der Gegenüberstellung von (4) und (5) ergeben sich für die Umsatzvariablen der Bruttoreaktionen und der Urreaktionen die Zusammenhänge:

$$\left. \begin{array}{lll} \text{(I) und (II)} & \xi_1 = x_1 & \xi_2 = x_2 & \xi_1 + \xi_2 = x_3 \\ \text{(I) und (III)} & \zeta_1 = x_3 & \zeta_2 = x_2 & \zeta_1 - \zeta_2 = x_1 \\ \text{(II) und (III)} & \chi_1 = x_3 & \chi_2 = -x_1 & \chi_1 + \chi_2 = x_2 \end{array} \right\} \quad (6)$$

Alle drei Gruppen führen zur Relation $x_1 + x_2 = x_3$ und damit zu

$$x_1' + x_2' = x_3' \quad (7)$$

als Ausdruck für das P. G. P. Somit ist im S. Z. die Konzentration des Instabilen:

$$x = \frac{k_1 A + k_4 H B P}{k_2 H B + k_5 P} \quad (8)$$

Aus (5), (6) und (8) folgt für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktionen:

$$\left. \begin{array}{l} \xi_1' = -\chi_2' = \frac{(k_1 k_5 A - k_2 k_4 H^2 B^2) P}{k_2 H B + k_5 P} \\ \xi_2' = \zeta_2' = k_4 H B P \\ \xi_1' = \chi_1' = \frac{(k_1 k_5 A + k_4 k_5 H B P) P}{k_2 H B + k_5 P} \end{array} \right\} \quad (9)$$

und für die zeitliche Veränderlichkeit der Stabilen:

$$\left. \begin{array}{l} -A' = \frac{1}{2} B' = \frac{(k_1 k_5 A - k_2 k_4 H^2 B^2) P}{k_2 H B + k_5 P} \\ -P' = \frac{(k_1 k_5 A + k_2 k_4 H^2 B^2 + 2 k_4 k_5 H P B) P}{k_2 H B + k_5 P} \\ +C' = \frac{(k_1 k_5 A + k_4 k_5 H B P) P}{k_2 H B + k_5 P} \end{array} \right\} \quad (10)$$

wo die Stabilen nach einer der drei Gruppen in (5) Funktionen der Umsatzvariablen von zwei Bruttoreaktionen sind.

Damit ist unsere Aufgabe *restlos gelöst*. Wenn wir jedoch einen *Einblick in das Reaktionsspiel* gewinnen wollen, ist es wieder erforderlich, die Rechenergebnisse (9) und (10) zu *diskutieren*.

Da ist zunächst zu bemerken, daß von den drei Urreaktionen die reversible (1) im *laufenden Gleichgewichte* sein kann. Bei der bekannten großen Geschwindigkeit dieser Reaktion wird dies im Experimente wahrscheinlich häufig der Fall sein.

Alsdann ist $k_1 A = k_2 H B x$ und daher:

$$x = \frac{k_1 A}{k_2 H B} \quad (11)$$

welche Gleichung aus (8) für $k_1 A \gg k_4 H B P$ und $k_2 H B \gg k_5 P$ hervorgeht.

Für die Geschwindigkeiten des Bruttosystems (I) und (III) folgt somit nach (6):

$$\left. \begin{aligned} \zeta_1' &= x_3' = k_5 P x = \frac{k_1 k_5 A P}{k_2 H B} \\ \zeta_2' &= x_2' = k_4 H B P \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

und hieraus für die zeitliche Veränderlichkeit der Stablen:

$$\left. \begin{aligned} -A' &= \frac{1}{2} B' = \zeta_1' - \zeta_2' = \frac{(k_1 k_5 A - k_2 k_4 H^2 B^2) P}{k_2 H B} \\ -P' &= \zeta_1' + \zeta_2' = \frac{(k_1 k_5 A + k_2 k_4 H^2 B^2) P}{k_2 H B} \\ +C' &= \zeta_1' = \frac{k_1 k_5 A P}{k_2 H B} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Aus der Beziehung (11) könnte man auf

$$\xi_1' = -\chi_2' = x_1' = k_1 A - k_2 H B x = 0$$

schließen. Ein solcher Schluß wäre vollkommen *verfehlt*. Im allgemeinen wird man die Geschwindigkeit einer Bruttoreaktion *nicht* aus *der* Partialgeschwindigkeit berechnen, deren Reaktion sich im *laufenden Gleichgewicht* befindet, sondern aus *den* Partialgeschwindigkeiten, deren Reaktionen vom Gleichgewichte *entfernt* sind. Wenn aber ξ_1' nach $\xi_1' = x_1'$ berechnet wird, so muß man berücksichtigen, daß im laufenden Gleichgewichte x_1' *nicht Null*, sondern eine *kleine Differenz* ist. Um den Wert von x_1' nach $x_1' = k_1 A - k_2 H B x$ zu ermitteln, muß man für x einen *genaueren Wert* als den Wert (11) verwenden. Wir erhalten diesen *genaueren Wert*, wenn wir unter Berücksichtigung von $k_5 P \ll k_2 H B$ die allgemeingültige Gleichung (8) wie folgt *umformen*:

$$x = \frac{k_1 A + k_4 H B P}{k_2 H B \left(1 + \frac{k_5 P}{k_2 H B}\right)} = \frac{k_1 A + k_4 H B P}{k_2 H B} \left(1 - \frac{k_5 P}{k_2 H B}\right)$$

$(k_2 H B)^2 x = k_1 k_2 A H B + k_2 k_4 H^2 B^2 P - k_1 k_5 A P - k_4 k_5 H B P^2$
oder — indem wir das letzte Glied als klein höherer Ordnung vernachlässigen —:

$$(k_2 H B)^2 x = k_1 k_2 A H B + k_2 k_4 H^2 B^2 P - k_1 k_5 A P$$

Gehen wir mit diesem *genaueren* x in die Gleichung $x_1' = k_1 A - k_2 H B x$, so erhalten wir:

$$x_1' = \frac{(k_1 k_5 A - k_2 k_4 H^2 B^2) P}{k_2 H B}$$

in Übereinstimmung mit den $x_1' = \zeta_1' - \zeta_2'$, das sich aus ζ_1' und ζ_2' nach (12) berechnet.

Nur dann ist in aller Strenge $x_1' = 0$, wenn $k_1 = k_2 = 0$. Aus (7) und (8) ergibt sich für diesen Fall:

$$x = \frac{k_4 H B}{k_5} \quad (14)$$

Die Reaktion (II) ist alsdann *alleinige* Bruttoreaktion und unser System ein *Einzelsystem*. Die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion (II) ist:

$$\xi_2' = \chi_1' = k_4 H B P \quad (15)$$

und für die zeitliche Veränderung der Stablen gilt:

$$\left. \begin{aligned} -A' &= \frac{1}{2} B' = 0 \\ -P' &= 2 k_4 H B P \\ +C' &= k_4 H B P \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

welche Gleichungen aus den allgemeinen (8), (9), (10) für $k_1 = k_2 = 0$ hervorgehen.

Von besonderem Interesse ist jedoch der Umstand, daß nach den allgemeinen Gleichungen (9) und (10) $-A' = 0$ und (II) *alleinige Bruttoreaktion* ist, wenn im *Zuge des Reaktionsspiels*:

$$k_1 k_5 A - k_2 k_4 H^2 B^2 = 0 \quad (17)$$

wird, so daß von *da ab gilt*:

$$\frac{A}{H^2 B^2} = \frac{k_2 k_4}{k_1 k_5} = R = \text{konst.} \quad (18)$$

Um zu ersehen, was diese Gleichung aussagt, zerlegen wir die Partialgeschwindigkeit x_1' der Urreaktion (1) nach:

$$x_1' = z_1' - z_2' \quad z_1' = k_1 A \quad z_2' = k_2 H B x \quad (19)$$

in ihre beiden Anteile z_1' und z_2' , so daß nach (7) das P. G. P. die Form annimmt:

$$z_1' + x_2' = z_2' + x_3' \quad (20)$$

Andererseits können wir für (18) *identisch* schreiben:

$$\frac{k_1 A}{k_2 H B x} = \frac{k_4 H B P}{k_5 P x}$$

oder unter Benutzung der Symbole von (20):

$$\frac{z_1'}{z_2'} = \frac{x_2'}{x_3'} \quad (21)$$

Ganz zu *Beginn* der Simultanreaktionen des Generalsystems und noch in der *Vorperiode* der Bruttoreaktionen stellt sich *notwendig* der

„stationäre Zustand“ (S. Z.) ein, der in dem P. G. P. (20) seinen mathematischen Ausdruck findet. *Später*, mitunter erst in der *Hauptperiode* der Bruttoreaktionen oder noch später, stellt sich der Zustand ein, der durch die Gleichungen (18) und (21) mathematisch beschrieben ist. Wir wollen *diesen* Zustand, der, einmal erreicht, *erhalten* bleibt, also *auch stationär* ist, als den „Grenzzustand“ (G. Z.) bezeichnen, weil er die *Grenzbeziehung* vorstellt, welche von dem nach (20) stationär gewordenen System mit der Zeit erreicht werden kann. Im S. Z. gilt die Beziehung (20), im G. Z. gelten die Beziehungen (20) *und* (21). Unsere Bruttoreaktionen sind *irreversibel* oder wurden als *irreversibel* in Rechnung gesetzt. Der S. Z. geht während der Stationaritätsperiode in den G. Z. über. In analoger Weise geht bei *reversiblen* Systemen der S. Z. im Verlaufe der Stationaritätsperiode in das *thermodynamische Gleichgewicht* über.

Bei W. C. BRAY und Mitarbeitern wird der durch die Beziehung (18) geregelte Zustand als „*steady state*“ bezeichnet, was man mit „stationärer Zustand“ übersetzen kann. Nachdem sich aber in der deutschen Literatur letztere Bezeichnungsweise für den in dieser Abhandlungsfolge mit S. Z. gekennzeichneten Zustand *allgemein eingebürgert* hat, soll der „*steady state*“ von BRAY *Grenzzustand* benannt werden.

Aus (20) und (21) folgen für x im G. Z. die *beiden* Gleichungen:

$$x = \frac{k_1 A}{k_2 H B} = \frac{k_4 H B}{k_5} = \text{konst.} \quad (22)$$

Diese beiden Beziehungen erinnern an die *Grenzfälle* (11) und (14) der *allgemeinen* Gleichung (7) des S. Z. Doch ist der Unterschied ein wesentlicher: Während dort (11) *oder* (14) gilt, gelten hier *beide* Beziehungen, während in (11) x , A , H , B *laufend* oder variabel sind, sind hier diese Konzentrationen *konstant*. Die laufenden Gleichgewichte und der S. Z. führen somit bei *reversiblen* Vorgängen zu den stehenden, thermodynamischen *Gleichgewichten*, bei *irreversiblen* Vorgängen *können* sie zu *Grenzzuständen* führen.

Aus (22) folgt für (21) die *nähere Bestimmung*:

$$\frac{z_1'}{z_2'} = \frac{x_2'}{x_3'} = 1 \quad (23)$$

und aus (20) wird eine *Identität*:

$$z_1' + x_2' = z_2' + x_3' \quad (24)$$

Gehen wir zur bildlichen Darstellung unseres Generalsystems zurück, so ist im G. Z. $X_2 \rightleftharpoons HXO$ ein *stehendes* Gleichgewicht, und

das nach $HX \rightarrow HXO$ sich bildende Instabile wird im *gleichen* Tempo nach $HXO \rightarrow O_2$ abreagieren. Die Reaktion $X_2 \rightleftharpoons HXO$ hat daher keine Gelegenheit, in das Reaktionsspiel einzugreifen.

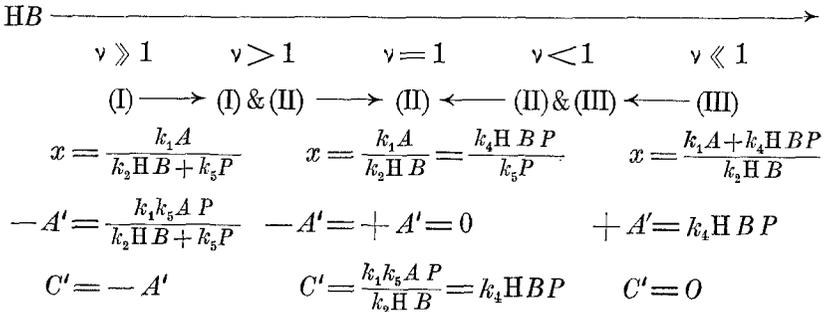
Wie die Konzentration der Instabilen, werden im G. Z. auch die Geschwindigkeiten durch *zwei* Ausdrücke wiedergegeben. Die Geschwindigkeit der *alleinigen* Bruttoreaktion (II) ist:

$$\xi_2' = \chi_1' = \frac{k_1 k_5 A P}{k_2 H B} = k_4 H B P \quad (25)$$

und die zeitliche Veränderlichkeit der *Stabilen*:

$$\begin{aligned} -A' &= \frac{1}{2} B' = 0 \\ C' &= -\frac{1}{2} P' = \frac{k_1 k_5 A P}{k_2 H B} = k_4 H B P \end{aligned} \quad (26)$$

Der Zeitpunkt, *wann* der G. Z. erreicht wird, und auf welchem *Wege* das geschieht, hängt im wesentlichen von dem *Anfangswert* des Produktes HB ab. Rascher als Worte das zu schildern vermögen, tut dies das folgende *Schema*, in welchem der lange Pfeil die Richtung zunehmender Werte von HB andeutet, das ν das Verhältnis $\nu = k_1 k_5 A : k_2 k_4 H^2 B^2$ zu *Anfang* der Reaktion wiedergibt, und die kurzen Pfeile die Richtungen anzeigen, in welchen die einzelnen Systeme von Bruttoreaktionen im Verlaufe der Reaktion *ineinander übergehen*.

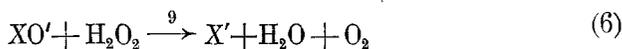
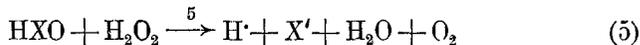
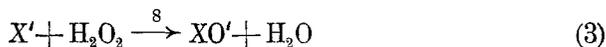
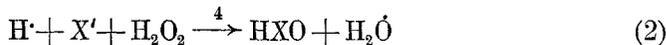
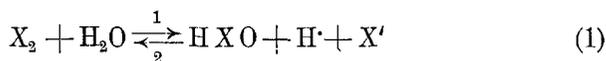


Sowie *zwei* Bruttoreaktionen verlaufen, gelten für x und die Geschwindigkeiten die Gleichungen (8) und (10), wenn nur *eine* verläuft, ihre in dem Schema angegebenen *Entartungen*. Nach entsprechend langer Zeit gehen *alle* Bruttosysteme im Sinne der kurzen Pfeile in das System (II) über. In diesem System, der „reinen Katalyse“ (E. ABEL), *endet* also das *Reaktionsspiel*. Dieses Ende wird von den Systemen (I) & (II) sowie (II) & (III) alsbald erreicht, von den Systemen (I) und (III) dagegen erst ganz gegen Schluß der Reaktion. Daher sind die Reaktionen dieser Systeme „glatte Reaktionen“ und

als solche in der *quantitativen* Analyse verwertbar. In der Tat läßt sich bei kleinem H oder in *alkalischer Lösung* das Halogen und das Hydroperoxyd nach (I), in *stark saurer Lösung* das Halogenion und das Hydroperoxyd nach (III) *quantitativ* bestimmen.

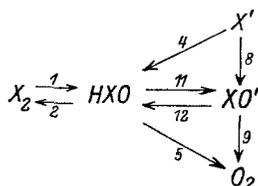
Im Zusammenhang mit der Kinetik unseres Generalsystems wurde auch die Frage nach der Möglichkeit der Messung der Konstante k_1 der *Halogenhydrolyse* erörtert. Aus dem obigen Schema geht hervor, daß diese Möglichkeit in den Systemen (I) & (II) und (I) dann gegeben ist, wenn im Nenner des Bruches für x und A' das Glied k_3P gegenüber k_2HB *nicht* verschwindend klein ist. Die Messungen von W. C. BRAY und R. S. LIVINGSTON an der *Bromreaktion* haben ergeben, daß diese Möglichkeit *nicht* besteht, indem die Reaktion $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}\cdot + \text{Br}' + \text{HBrO}$ im *laufenden* Gleichgewichte ist.

Was die *Jodreaktion* anlangt, so erweist sich unser Generalsystem als unzulänglich, indem es nicht alle im Experimente festzustellenden Zeitgesetze widerspiegelt. Im Anschluß an E. ABEL nehmen wir folgendes *Generalsystem* an:



Die Bruttoreaktionen sind *dieselben* drei wie vorhin. Auch dieses System führt zu drei Einzelsystemen mit drei Bruttoreaktionen, von welchen wieder *nur zwei* unabhängig sind. Als letztere wählen wir (I) ξ_1 und (III) ξ_2 .

Die bildliche Darstellung des Generalsystems ist die folgende:



Die Instabilen sind HXO (Konzentration x) und XO' (Konzentration y). Die Stablen seien wie vorhin bezeichnet. Dann folgt für die Konzentrationen der letzteren, wenn die Umsatzvariablen der Urraktionen mit x_1 bis x_6 bezeichnet werden:

$$\begin{array}{ll} A = a - x_1 & A = a - \zeta_1 + \zeta_2 \\ B = b + x_1 - x_2 - x_3 + x_5 + x_6 & B = b + 2\zeta_1 - 2\zeta_2 \\ H = h + x_1 - x_2 + x_4 + x_5 & H = h + 2\zeta_1 - 2\zeta_2 \\ P = p - x_2 - x_3 - x_5 - x_6 & P = p - \zeta_1 - \zeta_2 \\ C = x_5 + x_6 & C = \zeta_1 \end{array}$$

und hieraus:

$$\begin{array}{l} \zeta_1 = x_1 + x_2 + x_3 = x_5 + x_6 \\ \zeta_2 = x_2 + x_3 = x_5 + x_6 - x_1 \end{array}$$

Aus diesen Gleichungen folgt als Ausdruck für das P. G. P.:

$$x_1' + x_2' = x_4' + x_5' \qquad x_3' + x_4' = x_6'$$

Setzt man in diese Relationen, die sich aus dem Schema *direkt* herauslesen lassen, für die Partialgeschwindigkeiten ihre Werte ein, so berechnet sich aus ihnen x und y , und aus letzteren:

$$\begin{array}{l} \zeta_1' = (k_5 x + k_9 y) P \\ \zeta_2' = (k_4 H + k_8) B P \end{array}$$

Die Ausdrücke für x und y vereinfachen sich sehr wesentlich, wenn die Reaktion (4) im laufenden Gleichgewichte ist⁹. Alsdann können wir alle Ausdrücke, die frei von k_{11} und k_{12} sind, vernachlässigen, und erhalten:

$$\begin{array}{l} x = \frac{[k_1 A + (k_4 H + k_8) B P] H}{k_2 H^2 B + (k_5 H + \alpha k_9) P} \\ y = \frac{[k_1 A + (k_4 H + k_8) B P] \alpha}{k_2 H^2 B + (k_5 H + \alpha k_9) P} \end{array}$$

wo $\alpha = k_{11} : k_{12}$ die Dissoziationskonstante der unterhalogenigen Säure ist.

Für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktionen ergibt sich somit:

$$\begin{array}{l} \zeta_1' = \frac{(k_5 H + \alpha k_9) [k_1 A + (k_4 H + k_8) B P] P}{k_2 H^2 B + (k_5 H + \alpha k_9) P} \\ \zeta_2' = (k_4 H + k_8) B P \end{array}$$

⁹ Diese Vereinfachung ist *nicht* erlaubt, wenn die unterhalogenige Säure zum Teil als Anhydrid vorliegt, das nur langsam hydratisiert, oder wenn sie eine Pseudosäure ist und die tautomere Umwandlung der Aciform in die Neutralform nur langsam statthat.

$$\zeta_1' - \zeta_2' = \frac{[k_1(k_3H + \alpha k_9)A - k_2(k_4H + k_8)H^2B^2]P}{k_2H^2B + (k_3H + \alpha k_9)P}$$

Der *Grenzzustand* ist durch die Beziehung gegeben:

$$-A' = \frac{1}{2}B' = \frac{1}{2}H' = \zeta_1' - \zeta_2' = 0$$

oder:

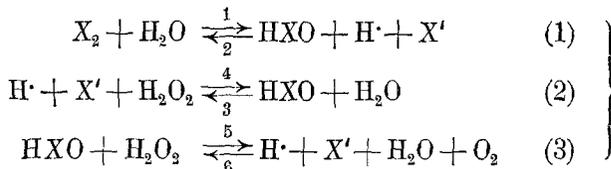
$$\frac{A}{H^2B^2} = \frac{k_2(k_4H + k_8)}{k_1(k_3H + \alpha k_9)} = R = \text{konst.}$$

welche Beziehung für $k_8 = k_9 = 0$ natürlich in die Gleichung (18) des einfacheren Generalsystems übergeht.

Die Diskussion gestaltet sich in ganz gleicher Weise wie beim einfachen Generalsystem, da dieselben Bruttoreaktionen vorliegen.

Vor Erreichung des G. Z. kann die Reaktion (1) der Halogenhydrolyse gemessen werden, falls sie *nicht* im laufenden Gleichgewichte ist. In letzterem Falle wird man berücksichtigen müssen, daß sie möglicherweise eine *prototrope Umwandlung* (A. S. II, 291) sein kann, die in ihrer Geschwindigkeit durch Protongeber (Wasser, Hydroxoniumion, Essigsäure usw.) und Protonnehmer (Wasser, Hydroxylion, Azetation usw.) beeinflußt wird.

Zum Schluß sei noch geprüft, welche Folgen eine etwaige *Reversibilität* der drei Bruttoreaktionen (I) bis (III) hinsichtlich des G. Z. nach sich zieht. Wir greifen zu diesem Zwecke zu dem *einfachen* System wieder zurück und setzen für die *drei* Urreaktionen die *reversiblen Urreaktionen*:



womit auch die Bruttoreaktionen reversibel werden.

Die Rechnung ist die gleiche. Für die Konzentration des Instabilen im S. Z. ergibt sich:

$$\left. \begin{array}{l} \sigma x = k_1A + k_4HBP + k_6HBC \\ \sigma = k_2HB + k_3 + k_5P \end{array} \right\}$$

und für die Partialgeschwindigkeiten der Urreaktionen, mit welchen auch die Geschwindigkeiten der Bruttoreaktionen gegeben sind:

$$\left. \begin{array}{l} \sigma x_1' = \Delta_1 - \Delta_3 \\ \sigma x_2' = \Delta_2HB + \Delta_3 \\ \sigma x_3' = \Delta_1 + \Delta_2HB \end{array} \right\}$$

wo bedeutet:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1 &= k_1 k_5 AP - k_2 k_6 H^2 B^2 C \\ \Delta_2 &= k_4 k_5 P^2 - k_3 k_6 C \\ \Delta_3 &= k_2 k_4 H^2 B^2 P - k_1 k_3 A \end{aligned} \right\}$$

Wenn ein G. Z. eintreten soll, so muß im Zuge des Reaktionsspieles $\Delta_1 = \Delta_3$ werden und bleiben, denn alsdann ist $x_1' = 0$, $x_2' = x_3'$ und (II) alleinige Bruttoreaktion. Aus $\Delta_1 = \Delta_3$ folgt:

$$\frac{A}{H^2 B^2} = \frac{k_2 (k_4 P + k_6 C)}{k_1 (k_5 P + k_3)}$$

welcher Ausdruck in einem etwaigen G. Z. konstant sein müßte. Unbeschadet des Verlaufes der Bruttoreaktion (II) ist dieser Ausdruck nur dann konstant, wenn $k_6 C$ gegenüber $k_4 P$ und k_3 gegenüber $k_5 P$ verschwindend klein ist, womit obiger Ausdruck in Gleichung (18) übergeht. Der Eintritt des G. Z. ist daher tatsächlich an die Irreversibilität oder praktische Irreversibilität der Urreaktionen (2) und (3), und damit auch an die Irreversibilität der Bruttoreaktionen (I) bis (III) gebunden.

Das ist begrifflich. Reversible Reaktionen nähern sich in ihrem Verlaufe dem thermodynamischen Gleichgewichte, der G. Z. hat mit letzterem nichts zu tun.

Die drei Δ -Ausdrücke entsprechen den drei Bruttoreaktionen (I) bis (III). Weil von den letzteren nur zwei unabhängig sind, gilt das nämliche auch von den Δ -Ausdrücken: Sind zwei Δ Null, so ist es auch das dritte und das ganze Generalsystem im thermodynamischen Gleichgewichte.

§ 4. Das konstante Umwandungsverhältnis. Das in § 3 behandelte Generalsystem ist dadurch gekennzeichnet, daß eine an sich langsam verlaufende Reaktion, die Reaktion $2 \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, durch den Verlauf der Reaktionen (I) oder (III) „induziert“ wird, und daß im G. Z. die „Induktion“ in eine „reine Katalyse“ übergegangen ist. Während vor Erreichung des G. Z. zwei Reaktionen, die induzierende und die induzierte, nebeneinander verlaufen, verläuft im G. Z. die induzierte allein als katalysierte Reaktion. Im Zuge der Reaktion geht also die chemische Induktion in eine chemische Katalyse über.

Das Gegenstück zu dieser Erscheinung bildet das „konstante Umwandungsverhältnis“ (K. U.). Bei letzterem besteht zwischen dem Umsatz nach der induzierenden und der induzierten Reaktion ein konstantes, von der Zeit unabhängiges Verhältnis. Sowohl der G. Z. als auch das K. U. fließen aus dem in § 2 behandelten allgemeinen

Schema (14), ersterer für $k_3 = k_6 = 0$, letzteres für $k_4 = k_8 = 0$. Auch das K. U. ist an die (praktische) Irreversibilität der beiden Vorgänge gebunden.

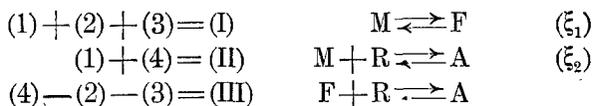
Die Theorie des K. U. wurde vor vielen Jahren von R. WEGSCHEIDER¹⁰ an der Reaktion der Umlagerung des Cinchonins entwickelt. Wir wählen die analoge Umlagerung der Maleinsäure zu Fumarsäure unter dem Einfluß von Salzsäure. Stereochemische Umlagerungsreaktionen wurden in letzten Jahren vielfach studiert¹¹.

Maleinsäure (M) lagert sich *nicht* mit merklicher Geschwindigkeit zu Fumarsäure (F) um, bei Gegenwart von Salzsäure (R) bildet sich aber *neben* dem *Additionsprodukt* Chlorbernsteinsäure (A) *auch* Fumarsäure. Es wird somit die Umlagerungsreaktion $M \rightarrow F$ durch die Reaktion $M + R \rightarrow A$ induziert. Die Chlorbernsteinsäure kann *nicht* das wirksame Zwischenprodukt sein, weil sie sich unter den gegebenen Verhältnissen *nicht* zu Fumarsäure und Salzsäure umsetzt. Wir nehmen daher an, daß sich M und R zu einem *reaktionsfähigen* Additionsprodukt X vereinigen, das einerseits zu dem *stabilen* Additionsprodukt A reagiert, andererseits über das instabile Y in F und R zerfällt¹².

Die Urreaktionen unseres Schemas sind somit:



Diese Urreaktionen lassen sich zu den folgenden *drei Einzel-systemen* und Bruttoreaktionen kombinieren:



¹⁰ R. WEGSCHEIDER, Z. physik. Chem. **34** (1900) 290.

¹¹ Vgl. u. a. TH. WAGNER-JAUREGG, Mh. Chem. **53/54** (Wegscheider-Festschrift) (1929) 791; N. MEER und M. POLANYI, Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 164; E. BERGMANN, M. POLANYI und A. SZABO, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 161; A. R. OLSON, J. chem. Physics **1** (1933) 418; A. R. OLSON und F. A. LONG, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1294; A. R. OLSON und H. H. VOGEL, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1690; K. BODENDORF und H. BÖHME, Liebigs Ann. Chem. **516** (1935) 1.

¹² Vgl. A. SKRABAL und H. SCHREINER, Mh. Chem. **65** (1935) 213 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **143** (1935) 565. R. KUHN und F. EBEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **58** (1925) 919, nennen die Erscheinung, daß die *instabilen, während* der Reaktion auftretenden Molekülgattungen (X, Y) eine Umlagerung erleiden, welche am *fertigen* Molekül (A) *nicht* stattfindet, eine „*sekundäre Umwandlung erster Art*“.

Von diesen drei Bruttoreaktionen sind *zwei* unabhängig, denn es ist:

$$(I) + (III) = (II).$$

Wählen wir (I) und (II) als die *unabhängigen* Bruttoreaktionen, so folgt aus der Stöchiometrie:

$$\left. \begin{array}{ll} M = m - \xi_1 - \xi_2 & M = m - x_1 \\ F = f + \xi_1 & F = f + x_3 \\ A = a + \xi_2 & A = a + x_4 \\ R = r - \xi_2 & R = r - x_1 + x_3 \end{array} \right\} (5)$$

und hieraus für die Geschwindigkeiten:

$$\xi_1' = x_2' = x_3' \quad \xi_2' = x_4' \quad \xi' = \xi_1' + \xi_2' = x_1' = x_2' + x_4' \quad (6)$$

als Ausdruck für das P. G. P. Weil M nach *beiden* Bruttoreaktionen verschwindet, gibt es einen Gesamtumsatz ξ und eine Gesamtgeschwindigkeit $\xi' = \xi_1' + \xi_2'$.

Nach (6) berechnen sich die Konzentrationen x und y der Instabilen im S. Z. und die Geschwindigkeiten:

$$\left. \begin{array}{l} \Phi \xi_1' = \Delta_1 R - \Delta_3 \\ \Phi \xi_2' = (k_4 + k_5) \Delta_2 + \Delta_3 \\ \Phi \xi' = \Delta_1 R + (k_4 + k_5) \Delta_2 \\ \Phi = k_3 k_5 + (k_4 + k_5)(k_2 + k_7) \\ \Delta_1 = k_1 k_3 k_5 M - k_2 k_4 k_6 F \\ \Delta_2 = k_1 k_7 M R - k_2 k_8 A \\ \Delta_3 = k_4 k_6 k_7 F R - k_3 k_5 k_8 A \end{array} \right\} (7)$$

Die drei Δ entsprechen den drei Bruttoreaktionen. Sind *zwei* Δ Null, so ist es auch das *dritte* und das ganze System im Gleichgewichte. Die „hytotropen Formen“¹³ $M + R$, $F + R$, A verhalten sich wie drei Tautomere, X und Y sind die instabilen Formen der drei Tautomeren.

Wieder sind folgende Fälle zu unterscheiden. Im *allgemeinen* werden die Bruttoreaktionen $M \rightleftharpoons F$ und $M + R \rightleftharpoons A$ wie reversible Nebenreaktionen verlaufen. Ist hingegen A die *stabilste* hytotrope Form, so sind zwei Fälle möglich. Entweder es verläuft $M + R \rightleftharpoons A$ in einem *einzigsten* Reaktionsakte, oder es geht als *rasche Vorreaktion* $M \rightleftharpoons F$ vor sich, welcher nach einer Periode absoluten Reaktionsstillstandes die *langsame Nachreaktion* $F + R \rightleftharpoons A$ als zweiter Reaktionsakt folgt.

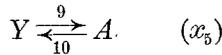
¹³ W. OSTWALD, Lehrb. allg. Chem. 2. Aufl. (Leipzig 1902) II 2 298.

Nähern sich k_6 und k_8 der Null, so werden die Reaktionen $M \rightarrow F$ und $M + R \rightarrow A$ *irreversibel*, und dann ergeben die Gleichungen (7) das *konstante Umwandungsverhältnis*:

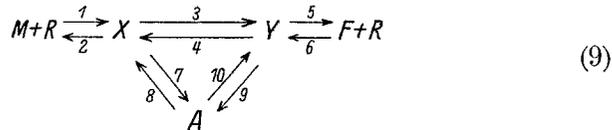
$$\frac{\xi_1'}{\xi_2'} = \frac{k_3 k_5}{(k_4 + k_5) k_7} \quad (8)$$

Sind k_6 und k_8 klein aber endlich, so herrscht während der Hauptperiode der Bruttoreaktionen K. U., das in der Nachperiode in das thermodynamische Gleichgewicht übergeht.

Grundsätzlich muß auch die Reaktion $Y \rightleftharpoons A$ verlaufen, und nimmt man letztere:



als *fünfte* Urreaktion hinzu, so resultiert das Reaktionsbild:



Aus der Stöchiometrie der Urreaktionen folgt:

$$\left. \begin{array}{ll} M = m - x_1 & A = a + x_4 + x_5 \\ F = f + x_3 & R = r - x_1 + x_3 \end{array} \right\} (10)$$

und im Zusammenhalt mit der Stöchiometrie der Bruttoreaktionen (5):

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

Aus der Reaktionsgabelung in X folgt nach dem P. G. P.:

$$x_1' = x_2' + x_4'$$

woraus sich die Konzentration der Instabilen im S. Z. berechnet.

Für die Geschwindigkeiten ergibt sich somit:

$$\left. \begin{aligned} \Psi \xi_1' &= \Delta_1 R - \Delta_3 - (k_2 + k_3 + k_7) \Delta_4 \\ \Psi \xi_2' &= \Delta_5 + \Delta_3 + (k_4 + k_5 + k_9) \Delta_2 + (k_2 + k_3 + k_7) \Delta_4 \\ \Psi \xi' &= \Delta_1 R + (k_4 + k_5 + k_9) \Delta_2 + \Delta_5 \\ \Psi &= k_3 (k_5 + k_9) + k_4 (k_2 + k_7) + (k_5 + k_9) (k_2 + k_7) \\ \Delta_4 &= k_6 k_3 F R - k_5 k_{10} A \\ \Delta_5 &= k_1 k_3 k_9 M R - k_2 k_4 k_{10} A \end{aligned} \right\} (11)$$

wo $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ die Bedeutung in (7) haben. Selbstredend gehen diese Formeln (11) für $k_9 = k_{10} = 0$ in die Formeln (7) über. Bezüglich der Reaktionsstufenfolge gilt dasselbe wie im Falle des einfachen Schemas.

Für $k_6 = k_8 = k_{10} = 0$ werden die Bruttoreaktionen (I) und (II) irreversibel, und es resultiert aus (11) das *konstante Umwandlungsverhältnis*:

$$\frac{\xi_1'}{\xi_2'} = \frac{k_3 k_5}{k_3 k_9 + (k_4 + k_5 + k_9) k_7} \quad (12)$$

Aus dem Reaktionsbilde ist ersichtlich, daß die Bruttoreaktion (II) auf den *beiden* Wegen MXA und MYA zum Gleichgewicht gelangt. Nach dem P. M. R. sollen die Geschwindigkeiten auf den beiden Bahnen *gleichzeitig* Null werden, was der Fall ist, wenn Δ_2 und Δ_5 *gleichzeitig* Null werden. Hieraus resultiert:

$$k_4 k_7 k_{10} = k_8 k_5 k_9 \quad (13)$$

als Ausdruck für das P. M. R. Die Gleichung (13) besagt, daß der Zyklus $XYAX$ *keinen* Drehsinn hat.

Dieselbe Beziehung resultiert, wenn man die Geschwindigkeiten der Reaktion $F + R \rightleftharpoons A$ auf ihren beiden Bahnen gleichzeitig Null werden läßt. Es müssen nach dem P. M. R. auch Δ_3 und Δ_4 *gleichzeitig* Null werden.

Eliminieren wir mit Hilfe von (13) das k_{10} , so wird aus (11):

$$\left. \begin{aligned} k_4 k_7 \Psi \xi_1' &= k_4 k_7 \Delta_1 R - [k_4 k_7 + (k_2 + k_3 + k_7) k_9] \Delta_3 \\ k_4 k_7 \Psi \xi_2' &= k_4 [k_3 k_9 + (k_4 + k_5 + k_9) k_7] \Delta_2 + \\ &\quad + [k_4 k_7 + (k_2 + k_3 + k_7) k_9] \Delta_3 \\ k_7 \Psi \xi' &= k_7 \Delta_1 R + [k_3 k_9 + (k_4 + k_5 + k_9) k_7] \Delta_2 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Durch die Eliminierung von k_{10} sind auch Δ_4 und Δ_5 zum Verschwinden gebracht worden, bis auf die Koeffizientenaggregate sind die Formeln (14) mit den für das einfache Schema geltenden Formeln (7) identisch.

Nach (7) und (14) ist die Gesamtgeschwindigkeit ξ' Null, wenn Δ_1 und Δ_2 Null geworden sind. Dann bestehen die *Gleichgewichtsbeziehungen*:

$$\left. \begin{aligned} \frac{F}{M} &= \frac{k_1 k_9 k_5}{k_2 k_4 k_6} & \frac{A}{MR} &= \frac{k_1 k_7}{k_2 k_8} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Aus den letzteren folgt aber die weitere Gleichgewichtsbeziehung:

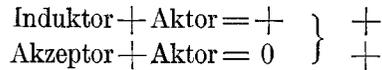
$$\frac{A}{FR} = \frac{k_4 k_6 k_7}{k_3 k_5 k_8} \quad (16)$$

und damit auch $\Delta_3 = 0$. Wenn somit *zwei* der Δ in (7) und (14) Null geworden sind, so ist es notwendig auch das *dritte*.

Die Reaktionen der Geschwindigkeiten (7) und (14) nähern sich ihren Gleichgewichten *aperiodisch*. Dagegen *kann*, wenn die Beziehung (13) *nicht* erfüllt ist, der Reaktionsablauf nach (11) ein *periodischer* sein.

Die Reaktionen in (7) und (14) führen zu GULDBERGSCHEN Gleichgewichten, die Reaktionen in (11) im allgemeinen zu *Aggregationsgleichgewichten* (A. S. II, 277).

§ 5. **Die induzierte Katalyse.** Unter den „*induzierten Reaktionen*“ im engeren Sinne¹⁴ versteht man *zwei* sich in ihrem Verlaufe beeinflussende Reaktionen, die *einen* Reaktanten, den „*Aktor*“, *gemeinsam* haben: Die Reaktion zwischen dem Induktor und Aktor induziert die Reaktion zwischen dem Akzeptor und Aktor. Diese Beziehung deutet man symbolisch an durch:



Die erste Reaktion ist die induzierende, die zweite die induzierte. Den Quotienten:

$$Q = \frac{\text{Aktor, verbraucht durch den Akzeptor}}{\text{Aktor, verbraucht durch den Induktor}}$$

oder:

$$Q = \frac{\text{Geschwindigkeit der induzierten Reaktion}}{\text{Geschwindigkeit der induzierenden Reaktion}}$$

bezeichnet man als „*Induktionsfaktor*“. Der erste Quotient fließt aus dem *Endzustand*, der zweite aus dem *laufenden* Zustand der induzierten Reaktionen.

Mit der Vergrößerung des *Verhältnisses* Akzeptor : Induktor *wächst* der Induktionsfaktor im allgemeinen, u. zw. sind zwei Fälle zu unterscheiden. Entweder nähert sich das Q einem *endlichen* Grenzwerte, oder es wächst *unbegrenzt*.

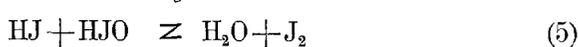
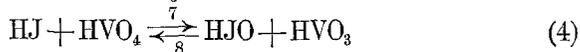
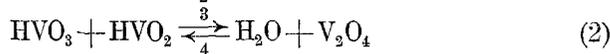
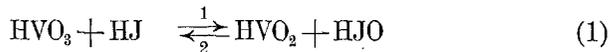
Im ersteren Falle liegt eine Induktion im *engsten* Sinne des Wortes vor. Mit diesen induzierten Reaktionen befaßt sich der folgende § 6. Das Generalsystem dieser induzierten Reaktionen ist dadurch gekennzeichnet, daß der Induktor durch die Urreaktionen nur *verbraucht* wird.

¹⁴ Über die ältere Literatur siehe A. SKRABAL „Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie“, Sammlung chem. Vorträge 13 (Stuttgart 1908) 321.

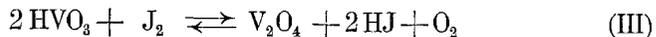
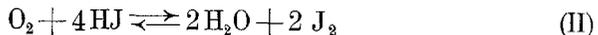
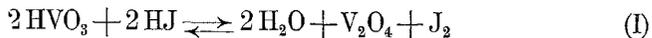
Im zweiten Falle wird der Induktor oder ein Instabiles nach den Urreaktionen nicht nur verbraucht, sondern auch wieder *regeneriert*. Induzierte Reaktionen dieser Art nennt W. C. BRAY¹⁵ „*induzierte Katalyse*“ (induced catalysis). Man könnte die Erscheinung auch als „*katalytische Induktion*“ bezeichnen.

Das von BRAY untersuchte Beispiel ist die Oxydation von Jodwasserstoff durch Vanadinsäure, die zu vierwertigem Vanadin reduziert wird. Sie induziert die Oxydation von Jodwasserstoff durch Sauerstoff. Letzterer ist Akzeptor, Vanadinsäure Induktor und Jodwasserstoff Aktor.

Für diese induzierte Katalyse sei folgendes Generalsystem angenommen:



Die Instabilen sind das dreiwertige Vanadin HVO_2 , das siebenwertige HVO_4 und HJO . Das Generalsystem läßt sich in drei Einzelsysteme mit den *Bruttoreaktionen* zerlegen:



indem:

$$(\text{I}) = (1) + (2) + (5)$$

$$(\text{II}) = (1) + (3) + (4) + 2(5)$$

$$(\text{III}) = (2) - (3) - (4) - (5)$$

Von den *drei* Bruttoreaktionen sind, weil $(\text{I}) = (\text{II}) + (\text{III})$, *zwei* unabhängig. Wir wählen als unabhängige (I) und (II) mit den Umsatzvariablen ξ_1 und ξ_2 .

Von den Urreaktionen verbrauchen (1) und (2) den Induktor, nach (4) wird der Induktor regeneriert.

Bezeichnen wir die laufenden Konzentrationen der Reaktanten wie folgt:

HVO_3	HJ	O_2	V_2O_4	J_2	HVO_2	HVO_4	HJO
A	B	C	D	E	x	y	z

¹⁵ W. C. BRAY und J. B. RAMSEY, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2279.

so bestehen die stöchiometrischen Beziehungen:

$$\left. \begin{array}{lll} A = a - x_1 - x_2 + x_4 & A = a - 2\xi_1 & x_1 = \xi_1 + \xi_2 \\ B = b - x_1 - x_4 + x_5 & B = b - 2\xi_1 - 4\xi_2 & x_2 = \xi_1 \\ C = c - x_3 & C = c - \xi_2 & x_3 = \xi_2 \\ D = d + x_2 & D = d + \xi_1 & x_4 = \xi_2 \\ E = e + x_5 & E = e + \xi_1 + 2\xi_2 & x_5 = \xi_1 + 2\xi_2 \end{array} \right\} (*)$$

Hieraus folgt als Ausdruck für das P. G. P.:

$$x_1' = x_2' + x_3' \quad x_3' = x_4' \quad x_1' + x_4' = x_5' \quad (6)$$

welche Beziehungen man aus dem Generalsystem direkt herauslesen kann.

Erfahrungsgemäß verläuft die Urreaktion (5) in saurer Lösung derart rasch gegenüber den anderen Urreaktionen, daß wir für (5) ein laufendes Gleichgewicht setzen können. Für z ist daher zu schreiben:

$$z = \frac{\lambda E}{B} \quad (7)$$

wo λ die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (5) ist. Die beiden anderen Instabilen berechnen sich dann aus (7) und den beiden ersten Gleichungen in (6) zu:

$$\left. \begin{array}{l} \sigma x = (k_1 AB + k_4 D)(k_6 + k_7 B) B + \lambda k_6 k_8 A E \\ B \sigma y = (k_1 AB + k_4 D) k_5 B^2 C + \lambda k_8 A E (\lambda k_2 E + k_3 AB + k_5 BC) \\ \sigma = (\lambda k_2 E + k_3 AB)(k_6 + k_7 B) + k_5 k_7 B^2 C \end{array} \right\} (8)$$

Somit gilt für die Geschwindigkeiten der Bruttoreaktionen (I) und (II):

$$\left. \begin{array}{l} \sigma \xi_1' = \Delta_1 (k_6 + k_7 B) + \Delta_3 \\ B \sigma \xi_2' = \Delta_2 A - \Delta_3 B \\ \Delta_1 = k_1 k_3 A^2 B^2 - \lambda k_2 k_4 D E \\ \Delta_2 = k_1 k_5 k_7 B^4 C - \lambda^2 k_2 k_6 k_8 E^2 \\ \Delta_3 = \lambda k_3 k_6 k_8 A^2 E - k_4 k_5 k_7 B^2 C D \end{array} \right\} (9)$$

Die drei Δ entsprechen den drei Bruttoreaktionen. Wenn zwei der Δ den Wert Null erreicht haben, ist auch das dritte Δ Null und das ganze System im Gleichgewichte.

Von den Bruttoreaktionen ist (I) die induzierende und (II) die induzierte Reaktion. Somit folgt für den Induktionsfaktor:

$$Q = \frac{-B'_C}{-B'_A} = \frac{4\xi_2'}{2\xi_1'} = \frac{2\Delta_2 A - 2\Delta_3 B}{\Delta_1 (k_6 + k_7 B) B + \Delta_3 B} \quad (10)$$

wo $-B'_C$ bzw. $-B'_A$ die Geschwindigkeit ist, mit welcher der Akteur B durch den Akzeptor C bzw. durch den Induktor A verbraucht wird.

Mit wachsendem Verhältnis $C : A$ werden Δ_1 und Δ_3 gegenüber Δ_2 immer kleiner, und der Induktionsfaktor nähert sich dem Grenzwerte $Q = \infty$. Alsdann verläuft (II) als *alleinige* Bruttoreaktion.

Neben dem Werte des Verhältnisses $C : A$ wird der Induktionsfaktor Q auch von den relativen Werten der *Koeffizienten* der Urreaktionen beeinflusst. Er erreicht seinen Grenzwert $Q = \infty$, wenn die Reaktion (3) gegenüber den anderen Urreaktionen derart langsam ist, daß sie vernachlässigt werden kann. Alsdann ist $x_2' \ll x_3'$ und daher:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1' &= 0 \\ \xi_2' &= \frac{\Delta_2 A}{[\lambda k_2 E (k_6 + k_7 B) + k_6 k_7 B^2 C] B} \end{aligned} \right\} (11)$$

Die *alleinige* Bruttoreaktion ist (II) oder die *induzierte* Reaktion, der Umsatz nach der induzierenden Reaktion (I) ist unmerklich. Der *Induktor* HVO_3 ist zum „*Katalysator*“ geworden.

Daß *keine wahre Katalyse*, sondern eine Induktion vorliegt, ergibt sich daraus, daß bei *Abwesenheit des Akzeptors* ($C = 0$) der *langsame Verlauf* der induzierenden Reaktion (I) statthat, der unter *Verbrauch der Vandinsäure* vor sich geht. Weil die Urreaktion (2) gegenüber (1) langsam ist, ist (2) geschwindigkeitsbestimmend, und diese *langsame Reaktion* (I) unterliegt dem Zeitgesetze:

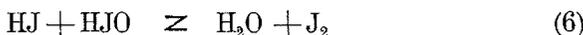
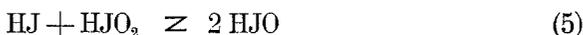
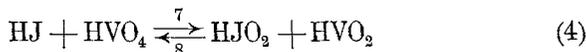
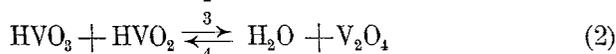
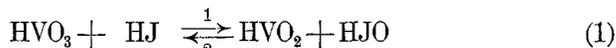
$$\zeta' = k_3 \frac{k_4 A^2 B^2}{\lambda k_2 E} - k_4 D \quad (12)$$

Die diesem Zeitgesetz (12) unterliegende *langsame* Reaktion (I) hat also die *stärkste induzierende Wirkung* ($Q = \infty$). Auf diesen Zusammenhang zwischen der *Geschwindigkeit* der induzierenden Reaktion und ihrer *induzierenden Wirkung* habe ich bereits 1908 auf Grund des vorliegenden Erfahrungsmaterials hingewiesen¹⁴. Die Theorie der instabilen Zwischenstoffe bringt für diesen Zusammenhang die Erklärung.

Im Experimente dokumentieren sich die Gleichungen (11) und (12) auf folgende Weise. Bringen wir Jodwasserstoff und Vanadinsäure zusammen, so verläuft die Reaktion (I) nach (12) derart langsam, daß erst nach sehr langem Zuwarten ein Umsatz zu bemerken wäre. Führen wir diesem scheinbar stabilen System *Sauerstoff* zu, so wird letzterer nach Reaktion (II) mit der Geschwindigkeit ξ_2' in (11) *sofort*

wegreagieren. Von dieser *raschen Reaktion* sagen E. LENSSEN und J. LÖWENTHAL¹⁶ in einem analogen Falle, daß man sie nur mit dem „Abbrennen eines explosiven Gemisches“ vergleichen kann.

Noch deutlicher kann letzteres Phänomen in Erscheinung treten, wenn das die induzierte Reaktion ergebende Einzelsystem ein *Appendixsystem* ist, und das systemfremde Instabile in dem Einzelsystem der induzierenden Reaktion gebildet wird. Das ist der Fall bei folgendem Generalsystem:



Das System läßt sich in drei Einzelsysteme auflösen mit *denselben* Bruttoreaktionen wie vorhin:

$$\text{(I)} = (1) + (2) + (6)$$

$$\text{(II)} = (3) + (4) + (5) + 2(6)$$

$$\text{(III)} = (1) + (2) - (3) - (4) - (5) - (6).$$

Von den Systemen und ihren Bruttogleichungen sind *zwei unabhängig*. Wir wählen als letztere (I) und (II). Das System (I) ist das der induzierenden Reaktion und ein *Autosystem*. Das System (II) ist das der induzierten Reaktion und ein *Appendixsystem*. Das systemfremde Instabile des letzteren ist HVO₂. Es wird in dem System (I) gebildet.

Bezeichnet ξ_1 bzw. ξ_2 die Umsatzvariablen der Bruttoreaktionen (I) bzw. (II), so folgt aus der Stöchiometrie und dem P. G. P.:

$$\xi_1 = x_1 = x_2 \quad \xi_2 = x_3 = x_4 = x_5 \quad \xi_1 + 2\xi_2 = x_6 \quad (7)$$

Somit berechnen sich die Konzentrationen der vier Instabilen im S. Z. aus den vier Gleichungen:

$$x_1' = x_2' \quad x_3' = x_4' = x_5' \quad x_6' = x_1' + 2x_3' \quad (8)$$

¹⁶ E. LENSSEN und LÖWENTHAL, J. prakt. Chem. **86** (1862) 193.

Zur Vereinfachung und auf Grund der Erfahrung sei angenommen, daß die Urreaktionen (5) und (6) im laufenden Gleichgewicht seien. Dann ist:

$$z = \frac{\lambda E}{B} \quad v = \frac{\nu z^2}{B} = \frac{\nu \lambda^2 E^2}{B^3} \quad (9)$$

wo ν die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (6) und ν die Konzentration von HJO_2 ist. Die Konzentration der übrigen Instabilen und die der Stabilen sei wie vorhin bezeichnet.

Die Gleichungen (8) schrumpfen dann auf die *zwei* Gleichungen:

$$x_1' = x_2' \quad x_3' = x_4' \quad (10)$$

zusammen. Wenn das System (I) stationär ist, folgt aus der ersten Gleichung in (10) für das instabile HVO_2 :

$$x = \frac{(k_1 A B + k_4 D) B}{\lambda k_2 E + k_3 A B} \quad (11)$$

und für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion (I):

$$\xi_1' = \frac{k_1 k_3 A^2 B^2 - \lambda k_2 k_4 E D}{\lambda k_2 E + k_3 A B} \quad (12)$$

Wenn das System (II) stationär ist, folgt aus der zweiten Gleichung in (10) für das instabile HVO_4 :

$$y = \frac{k_6 B^3 C + \nu \lambda^2 k_8 E^2}{(k_6 + k_7 B) B^3} x \quad (13)$$

und für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion (II):

$$\xi_2' = \frac{k_5 k_7 B^4 C - \nu \lambda^2 k_6 k_8 E^2}{(k_6 + k_7 B) B^3} x \quad (14)$$

Weil das System (II) ein Appendixsystem ist, sind *drei Fälle* zu unterscheiden.

1. Das System (I) wird *zuerst* stationär. Es verläuft als Bruttoreaktion *nur* die Reaktion (I) mit der Geschwindigkeit (12). Die Stabilen sind lediglich Funktionen von ξ_1 und in ihren Formeln in (*) kann $\xi_2 = 0$ gesetzt werden. Die Reaktion führt schließlich zu dem *Gleichgewichte* der Stabilen:

$$\frac{A^2 B^2}{E D} = \frac{\lambda k_2 k_4}{k_1 k_3} \quad (15)$$

und des instabilen HVO_2 :

$$x = \frac{k_1 A B^2}{k_2 \lambda E} = \frac{k_4 D}{k_3 A} \quad (16)$$

Nach Erreichung dieses Gleichgewichtes folgt eine Periode des Reaktionsstillstandes, worauf mit dem *Rest* der Reaktanten als ein sehr langsamer Vorgang die Reaktion (II) nach (14) verläuft. In letztere Gleichung ist für x einer der Ausdrücke in (16) zu setzen. Während dieses *langsamen* Vorganges sind die Stablen nur Funktionen von ξ_2 und in (*) ist $\xi_1 = 0$ zu setzen. Die Gleichgewichte (15) und (16) sind während des Verlaufes von (II) *laufende* Gleichgewichte.

Dieser Fall ist *keine* Induktion im üblichen Sinne, die Reaktionen (I) und (II) verlaufen *nacheinander* und in einem großen zeitlichen Abstände als *zwei* Reaktionsakte. Ist der erste Reaktionsakt (I) meßbar, so ist der zweite (II) unmeßbar langsam. Umgekehrt ist der erste unmeßbar rasch, wenn der zweite meßbar ist. Meßbar ist immer nur ein Reaktionsakt.

2. Die beiden Systeme werden *gleichzeitig* oder nahezu gleichzeitig stationär. Die Gleichungen (11) bis (14) sind *simultane* Gleichungen und daher ist:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1' &= \frac{k_1 k_2 A^2 B^2 - \lambda k_2 k_4 E D}{\lambda k_2 E + k_3 A B} \\ \xi_2' &= \frac{(k_5 k_7 B^4 C - \nu \lambda^2 k_6 k_8 E^2) (k_1 A B + k_4 D)}{(k_6 + k_7 B) (\lambda k_2 E + k_3 A B) B^2} \end{aligned} \right\} (17)$$

Die Stablen sind Funktionen von ξ_1 und ξ_2 nach (*), induzierende und induzierte Reaktion verlaufen gleichzeitig. Die induzierten Reaktionen verlaufen als ein *einzig*er Reaktionsakt. Der Induktionsfaktor $Q = 4 \xi_2' : 2 \xi_1'$ fällt in die Grenzen 0 bis ∞ , je nach dem Werte von $C : A$ und je nach den relativen Werten der Koeffizienten. Für kleine Werte von Q degenerieren die Gleichungen (17) zu denen des Falles 1, für große Werte von Q gehen sie in Unterfälle des Falles 3 über.

3. Von den beiden Systemen wird *zuerst* das System (II) stationär. Es verläuft bei endlichen Werten des Akzeptors C und der Konzentrationen von HVO_2 und HVO_4 ausschließlich die Reaktion (II) nach Gleichung (14). Die Stablen sind Funktionen von ξ_2 , in ihren Ausdrücken in (*) kann $\xi_1 = 0$ gesetzt werden. Das x in Gleichung (14) ist im allgemeinen eine *Funktion der Zeit*. Die Berechnung dieser Funktion wurde in A. S. I. 314 eingehend dargelegt. Das reagierende System ist „wackelig“, gut reproduzierbar wird es dann sein, wenn die *Teilreaktion* (1) des Systems (I) im *laufenden Gleichgewichte* ist. Alsdann ist:

$$\xi_2' = \frac{(k_5 k_7 B^4 C - \nu \lambda^2 k_6 k_8 E^2) k_1 A}{(k_6 + k_7 B) B k_2 \lambda E} \quad (18)$$

welche Gleichung aus (17) durch Entartung hervorgeht.

Ist das reagierende System (II) nach (15) zum Gleichgewicht gelangt, so erfolgt nach einer reaktionslosen Periode mit dem Rest der Reaktanten der langsame Verlauf des Vorganges (I) nach:

$$\xi_1' = k_3 \frac{k_1 A^2 B^2}{\lambda k_2 E} - k_4 D \quad (19)$$

Auch hier zeigt sich das Phänomen, daß HVO₃ und HJ miteinander *nicht* oder — genauer gesagt — nach (19) ungemein *langsam* reagieren, worauf nach Zusatz des Akzeptors O₂ die Reaktion (II) nach (18) „explosionsartig“ statthat.

Die Fälle 2 und 3, in welchen Induktion statthat, unterscheiden sich voneinander noch durch die Art der Reihenfolge, die beim *Mischen der Reaktanten* eingehalten werden muß, wenn die Induktion ihren *maximalen Betrag* erreichen soll.

Letzterer wird *immer* erzielt werden, wenn man zu dem Gemisch von Induktor und Akzeptor den *Aktor* als dritte Komponente, oder zu dem Gemisch von Akzeptor und Aktor den *Induktor* als letzte Komponente zufügt. Mischt man hingegen den Induktor mit dem Aktor und setzt als letzte Komponente den *Akzeptor* hinzu, so wird der maximale Induktionseffekt nur im Falle 3 zu beobachten sein, während die Induktion im Falle 2 so gut wie ausbleibt. Im Falle 2 ist das Ergebnis überdies von der Geschwindigkeit des Zufließenlassens der dritten Komponente und von der Rührgeschwindigkeit abhängig¹⁷, im Falle 3 nicht. Im Falle 2 verlaufen eben *zwei* konkurrierende Bruttoreaktionen *nebeneinander*, im Falle 3 hat *nur eine* Bruttoreaktion statt.

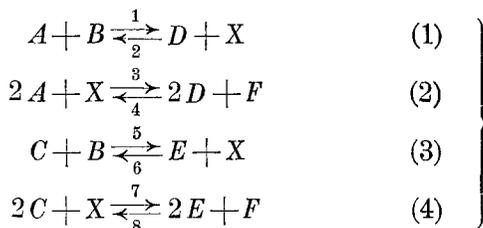
In *experimenteller* Hinsicht verhalten sich die beiden in diesem Paragraph dargelegten Generalsysteme vollkommen analog, der Unterschied besteht in der *Rechnung*. Das *erste* System ergibt für die Geschwindigkeiten ξ_1' und ξ_2' allgemein gültige Gleichungen, die nur Funktionen von ξ_1 und ξ_2 sind und durch Entartung in die Grenzfälle übergehen. Das *zweite* Generalsystem hingegen ergibt für ξ_2' im allgemeinen eine *Zeitfunktion*, die erst durch Entartung in die zeitfreien Grenzgleichungen übergeht.

§ 6. **Die induzierten Reaktionen.** Als Beispiel eines induzierten Reaktionspaares mit einem *endlichen* maximalen Induktionsfaktor sei die Ausbleichung eines Farbstoffes durch Chlorsäure mit schwefliger Säure als Induktor gewählt. Schweflige Säure H₂SO₃ (A) wird von

¹⁷ Vgl. A. SKRABAL, Z. analyt. Chem. 42 (1903) 359.

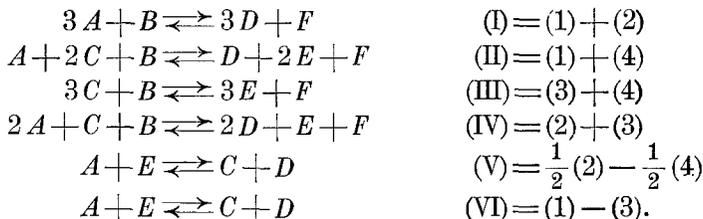
Chlorsäure HClO_3 (B) rasch oxydiert, wobei H_2SO_3 zu H_2SO_4 (D) oxydiert und HClO_3 zu HCl (F) reduziert wird¹⁸. Dagegen wird Indigokarmin C durch HClO_3 nicht oder nur langsam zu E oxydiert oder ausgebleicht. In einem Gemisch von H_2SO_3 und Indigokarmin wird aber auf Zusatz von HClO_3 nicht nur die schweflige Säure, sondern auch der Farbstoff rasch oxydiert. Es ist also HClO_3 der Akteur, H_2SO_3 der Induktor und der Farbstoff der Akzeptor.

Nehmen wir an, daß die wirksame Zwischenstufe die chlorige Säure HClO_2 (X) sei, so lautet das Generalsystem:



Wahrscheinlich sind diese Reaktionen noch keine Urreaktionen, denn letztere sind in der Regel alle erster oder zweiter Ordnung. Da es sich uns aber nur um ein *Modell* handelt, wollen wir uns mit diesem einfachen Schema begnügen.

Das Generalsystem läßt sich in *sechs Einzelsysteme* mit folgenden Bruttoreaktionen zerlegen:



Die Systeme (V) und (VI) haben *dieselbe* Bruttoreaktion und bilden daher einen *Reaktionszyklus*. Von den fünf Bruttoreaktionen sind nur *zwei* unabhängig. Wählen wir (I) und (II) als die unabhängigen, so ist:

$$\text{(III)} = \frac{1}{2} [3 \text{(II)} - \text{(I)}] \quad \text{(IV)} = \frac{1}{2} [\text{(I)} + \text{(II)}] \quad \text{(V)} = \frac{1}{2} [\text{(I)} - \text{(II)}]$$

und wählen wir (I) und (III) als unabhängig, so ist:

$$\text{(II)} = \frac{1}{3} [2 \text{(III)} + \text{(I)}] \quad \text{(IV)} = \frac{1}{3} [2 \text{(I)} + \text{(III)}] \quad \text{(V)} = \frac{1}{3} [\text{(I)} - \text{(III)}]$$

¹⁸ Über die Kinetik dieser Reaktion siehe A. C. NIXON und K. B. KRAUSKOPF, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 4606 und **55** (1933) 5073.

Je nachdem, ob wir (I) und (II) mit den Umsatzvariablen ξ_1 und ξ_2 oder (I) und (III) mit den Umsatzvariablen ξ_1 und ξ_3 als die unabhängigen Bruttoreaktionen wählen, folgt aus der Stöchiometrie:

$$\begin{array}{lll} A = a - 3\xi_1 - \xi_2 & A = a - 3\zeta_1 & A = a - x_1 - 2x_2 \\ B = b - \xi_1 - \xi_2 & B = b - \zeta_1 - \zeta_3 & B = b - x_1 - x_3 \\ C = c - 2\xi_2 & C = c - 3\zeta_3 & C = c - x_3 - 2x_4 \end{array}$$

und hieraus übereinstimmend:

$$x_1 + x_3 = x_2 + x_4 \quad (5)$$

Diese Gleichung, nach der Zeit differenziert, ist der Ausdruck für das P. G. P. Sie läßt sich aus dem Generalschema direkt herauslesen.

Somit folgt für die Konzentration des Instabilen im S. Z.:

$$\left. \begin{array}{l} \sigma x = (k_1 A + k_5 C) B + (k_4 D^2 + k_8 E^2) F \\ \sigma = k_3 A^2 + k_7 C^2 + k_2 D + k_6 E \end{array} \right\} (6)$$

Eliminieren wir aus (5) das x_3 , so ergibt sich für die Umsatzvariablen der Bruttoreaktionen:

$$\left. \begin{array}{l} 2\xi_1 = x_2 - x_4 + x_1 \\ 2\xi_2 = x_2 + 3x_4 - x_1 \end{array} \right\} \quad \left. \begin{array}{l} 3\zeta_1 = x_1 + 2x_2 \\ 3\zeta_3 = x_2 + 3x_4 - x_1 \end{array} \right\} (7)$$

Aus den Bruttogleichungen lassen sich folgende Beziehungen zwischen den Stabilen herauslesen:

$$\left. \begin{array}{lll} -A' = D' & -C' = E' & -B' = F' \\ A' + C' = 3B' & & D' + E' = 3F' \end{array} \right\} (8)$$

Geben wir an Stelle der zeitlichen Veränderlichkeit der Umsatzvariablen der Bruttoreaktionen die von Induktor, Akzeptor und Aktor an, so erhalten wir:

$$\left. \begin{array}{l} -\sigma A' = 3\Delta_1 + \Delta_2 + 2\Delta_4 + 2\Delta_5 + \Delta_6 \\ -\sigma C' = 2\Delta_2 + 3\Delta_3 + \Delta_4 - 2\Delta_5 - \Delta_6 \\ -\sigma B' = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4 \end{array} \right\} (9)$$

worin bedeuten:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta_1 = k_1 k_3 A^3 B - k_2 k_4 D^3 F \\ \Delta_2 = k_1 k_7 A B C^2 - k_2 k_8 D E^2 F \\ \Delta_3 = k_5 k_7 B C^3 - k_6 k_8 E^3 F \\ \Delta_4 = k_3 k_5 A^2 B C - k_4 k_6 D^2 E F \\ \Delta_5 = (k_3 k_8 A^2 E^2 - k_4 k_7 C^2 D^2) F \\ \Delta_6 = (k_1 k_6 A E - k_2 k_5 C D) B \end{array} \right\} (10)$$

Für die Geschwindigkeiten der Bruttoreaktionen ergibt sich nach (7):

$$\left. \begin{aligned} 2\sigma\tilde{\xi}_1' &= 2\Delta_1 - \Delta_3 + \Delta_4 + 2\Delta_5 + \Delta_6 \\ 2\sigma\tilde{\xi}_2' &= 2\Delta_2 + 3\Delta_3 + \Delta_4 - 2\Delta_5 - \Delta_6 \end{aligned} \right\} (11)$$

beziehungsweise:

$$\left. \begin{aligned} 3\sigma\zeta_1' &= 3\Delta_1 + \Delta_2 + 2\Delta_4 + 2\Delta_5 + \Delta_6 \\ 3\sigma\zeta_3' &= 2\Delta_2 + 3\Delta_3 + \Delta_4 - 2\Delta_5 - \Delta_6 \end{aligned} \right\} (12)$$

und für die Geschwindigkeit des *Gesamtumsatzes*:

$$\sigma(\tilde{\xi}_1' + \tilde{\xi}_2') = \sigma(\zeta_1' + \zeta_3') = -\sigma B' = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4.$$

Die Bruttoreaktion $A + E \rightleftharpoons C + D$ verläuft auf zwei Reaktionsbahnen, entsprechend den Systemen (V) und (VI). Soll die Geschwindigkeit auf beiden Bahnen gleichzeitig Null werden, so müssen auch Δ_5 und Δ_6 gleichzeitig Null werden, woraus folgt:

$$k_1^2 k_4 k_6^2 k_7 = k_2^2 k_3 k_5^2 k_8 \quad (13)$$

als Ausdruck für das P. M. R.

Die sechs Δ entsprechen den sechs Einzelsystemen. Im Zusammenhalt mit (10) und (13) folgt, daß von den sechs Δ alle Null sind, wenn *zwei* Null geworden sind. Das Generalsystem ist also im Gleichgewichte, wenn, entsprechend den zwei unabhängigen Bruttogleichungen, *zwei* Einzelsysteme im Gleichgewichte sind.

Unser Generalschema ist das der *gegenseitigen Induktion* der Reaktionen $A + B$ und $C + B$. Werden k_5 und k_6 immer kleiner oder die Urreaktion (3) gegenüber der anderen immer langsamer, so wird die Reaktion $C + B$ durch $A + B$ induziert. Diese *einseitige Induktion* ist die Regel. Das σ degeneriert alsdann zu:

$$\alpha = k_3 A^2 + k_7 C^2 + k_2 D \quad (14)$$

Δ_3 , Δ_4 und Δ_6 werden verschwindend klein, und es resultiert:

$$\left. \begin{aligned} -\alpha A' &= 3\Delta_1 + \Delta_2 + 2\Delta_5 \} \alpha\tilde{\xi}_1' = \Delta_1 + \Delta_6 \} 3\alpha\zeta_1' = 3\Delta_1 + \Delta_2 + 2\Delta_5 \\ -\alpha C' &= 2\Delta_2 - 2\Delta_5 \} \alpha\tilde{\xi}_2' = \Delta_2 - \Delta_6 \} 3\alpha\zeta_3' = 2\Delta_2 - 2\Delta_5 \end{aligned} \right\} (15)$$

Mit zunehmenden Werten des Verhältnisses $C : A$ wird der Induktionsfaktor:

$$Q = \frac{-C'}{-A'} = \frac{\zeta_3'}{\zeta_1'} = \frac{2\Delta_2 - 2\Delta_5}{3\Delta_1 + \Delta_2 + 2\Delta_5} \quad (16)$$

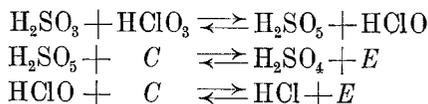
immer größer und erreicht mit:

$$Q = 2 \quad (17)$$

seinen *Maximalwert*, wenn $3 \Delta_1 + 2 \Delta_5$ gegenüber Δ_2 verschwindend klein geworden ist. Alsdann verläuft (II) als *alleinige* Bruttoreaktion nach:

$$\xi_2' = \frac{k_1 k_7 A B C^2 - k_2 k_8 D E^2 F}{k_7 C^2 + k_2 D} \quad (18)$$

Sowohl der *Grenzzustand* (§ 3) als auch der Zustand *maximaler Induktion* ist durch den Verlauf *einer* Bruttoreaktion gekennzeichnet. Bei der *induzierten Katalyse* ist diese Bruttoreaktion die *induzierte* Reaktion, bei den induzierten Reaktionspaaren dieses § 6 ist diese *eine* Bruttoreaktion *nicht* die induzierte, sondern die Reaktion (II), die aus der induzierenden Reaktion (I) und der induzierten Reaktion (III) nach (II) = $\frac{1}{3} [(I) + 2(III)]$ *stöchiometrisch gekoppelt* ist. Aus der stöchiometrischen Kopplung bzw. dem maximalen Induktionsfaktor vermag man auf die Natur des Instabilen zu schließen. Doch ist dieser Schluß *kein eindeutiger*. Beispielsweise würde die Kopplung:



zur nämlichen Bruttoreaktion (II) und zu $Q = 2$ führen.

Neben dem Verhältnis $C : A$ wird aber die Induktion ganz wesentlich durch die relativen *Geschwindigkeiten* der Urreaktionen bestimmt. Sie wird am stärksten in Erscheinung treten, wenn bei Gegenwart des Akzeptors die Geschwindigkeit der Reaktion (2) gegenüber (4) verschwindend klein ist.

Bei *Abwesenheit des Akzeptors* wird dann die Urreaktion (1) zu einem laufenden Gleichgewichte, und die *induzierende Reaktion* (I) verläuft *für sich* nach dem Zeitgesetze:

$$\xi_1' = k_3 \frac{k_1 A^3 B}{k_2 D} - k_4 D^2 F$$

außerordentlich *langsam*. Setzt man diesem langsam reagierenden Gebilde den *Akzeptor C* hinzu, so wird die Reaktion (II) nach (18) „explosionsartig“ abreagieren. Die *langsame* Reaktion (I) hat also wieder die *stärkste induzierende Wirkung*.

Ist hingegen die Urreaktion (2) auch bei erheblichen Werten von C rasch gegenüber (4), so verläuft auch die isolierte induzierende Reaktion (I) rasch, und die induzierende Wirkung dieser *raschen Reaktion* (I) ist *verschwindend*.

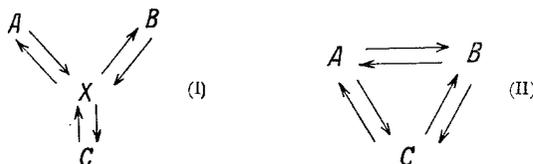
Auf den Zusammenhang zwischen der *Geschwindigkeit* einer Re-

aktion und ihrer *induzierenden Wirkung* habe ich vor dreißig Jahren aufmerksam gemacht¹⁹. Er ist eine Folge des „Reguliergesetzes“, das — wie in § 2 gezeigt wurde — in der Theorie der Zwischenstoffreaktionen seine theoretische Begründung findet.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurden die *Generalsysteme* behandelt, die sich in *Einzelsysteme* mit *verschiedenen* Bruttoreaktionen auflösen lassen. Haben diese Einzelsysteme Reaktanten *gemeinsam*, so beeinflussen sich die Bruttoreaktionen in ihrem Verlaufe gegenseitig, eine Erscheinung, die als „*chemische Induktion*“ bezeichnet wird.

Der einfachste Fall ist der der Reaktionen der drei Tautomeren *A*, *B* und *C*, die sich nach dem Schema (I) über das *instabile* Tautomere *X* ineinander umwandeln:



Die Zeitgesetze der Bruttoreaktionen des Schemas (I) wurden sowohl aus dem strengen Integral als auch nach dem „Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten“ identisch abgeleitet. Es wurde gezeigt, daß sich die Bruttoreaktionen des Systems (I) *scheinbar* wie die *Direktreaktionen* des Schemas (II) verhalten, wobei die Koeffizienten des Schemas (II) dem „Prinzip der mikroskopischen Reversibilität“ unterliegen.

Geht man von *A* aus, so verhalten sich die Bruttoreaktionen von (I) wie die *Nebenwirkungen* $A \rightleftharpoons B$ und $A \rightleftharpoons C$, wenn *B* und *C* von *ähnlicher* Stabilität sind. Ist hingegen *C* stabiler als *B*, so sind zwei Fälle möglich: Entweder es bilden sich das stabile *C* nach $A \rightleftharpoons C$ in einem *einzig*en Reaktionsakte, oder es verläuft als *erster* Reaktionsakt $A \rightleftharpoons B$, worauf nach einer Periode absoluten Reaktionsstillstandes in einem *zweiten* Reaktionsakt $B \rightleftharpoons C$ vor sich geht. Der zweite Reaktionsakt ist alsdann durch eine Geschwindigkeit gekennzeichnet, die gegenüber der des ersten *verschwindend klein* ist.

Damit ist die theoretische Begründung einer Erscheinung gegeben, die ich vor vielen Jahren als einen empirischen *Erfahrungssatz* aufgezeigt und als „*Reguliergesetz*“ bezeichnet habe: Nach den langsamen Reaktionen bilden sich in der Regel die stabilen, definitiven

¹⁹ A. SKRABAL, Z. Elektrochem. **11** (1905) 653.

Endprodukte, rasche Reaktionen führen häufig zu weniger stabilen, provisorischen Reaktionsprodukten, und von da ab verläuft die Bildung der stabilen, definitiven Endprodukte außerordentlich gehemmt.

Polymolekulare Generalsysteme vom Typus (I) oder von einem ähnlichen Typus können hinsichtlich des wechselseitigen Verhaltens zweier oder mehrerer Bruttoreaktionen folgende Induktionserscheinungen zeigen.

Der Grenzzustand. Zu Beginn des Reaktionsspiels verlaufen *zwei* Bruttoreaktionen *nebeneinander*, mit der Zeit, also im Zuge der Reaktion, wird ein Zustand erreicht, in welchem von den beiden Bruttoreaktionen nur mehr *eine* verläuft. Dieser Zustand soll als „*Grenzzustand*“ bezeichnet werden (englisch: „steady state“). Die Ausbildung des Grenzzustandes wird an den Reaktionen erörtert, die beim Zusammenbringen von Halogen oder Halogenwasserstoff mit Wasserstoffsperoxyd statthaben.

Das konstante Umwandlungsverhältnis. *Zwei* Bruttoreaktionen verlaufen ab Beginn bis Ende des Reaktionsspiels nach einem *konstanten*, von der Zeit unabhängigen Verhältnis *nebeneinander*. Die Erscheinung wird an der Reaktion Maleinsäure + Salzsäure erörtert, die einerseits zu Chlorbernsteinsäure, andererseits zu Fumarsäure führt.

Sowohl der Grenzzustand als auch das konstante Umwandlungsverhältnis sind an die *Irreversibilität* der Bruttoreaktionen gebunden.

Wenn der Verlauf der Reaktion Induktor + Akteur den Verlauf der Reaktion Akzeptor + Akteur nach sich zieht, spricht man von „induzierten Reaktionen“. Das Verhältnis der beiden Umwandlungen oder der „Induktionsfaktor“ ist von dem Verhältnis Akzeptor : Induktor abhängig. Alsdann sind zwei Fälle möglich.

Die induzierte Katalyse. Der Induktionsfaktor wächst mit dem Verhältnis Akzeptor : Induktor *unbegrenzt* oder die Induktion geht in eine Katalyse über. Der Fall ist bei der Reaktion zwischen Jodwasserstoff (Akteur), Vanadinsäure (Induktor) und Sauerstoff (Akzeptor) realisiert.

Die induzierten Reaktionen im engeren Sinne. Der Induktionsfaktor nähert sich mit dem Verhältnis Akzeptor : Akteur einem *endlichen* Grenzwerte. Der Fall wird an der Reaktion zwischen Chlorsäure (Akteur), schweflige Säure (Induktor) und Indigokarmin (Akzeptor) dargelegt.

Wenn der *maximale* Induktionsfaktor erreicht ist, verläuft eine *einzig*e Bruttoreaktion, bei der induzierten Katalyse ist dies die *in-*

duzierte Reaktion, bei den induzierten Reaktionen im engeren Sinne eine *Bruttoreaktion*, die aus der induzierenden und der induzierten Reaktion durch „*stöchiometrische Kopplung*“ entsteht. Die Erreichbarkeit des maximalen Induktionsfaktors ist von den relativen Geschwindigkeitswerten der Urreaktionen abhängig. Die Induktion ist *ceteris paribus* um so vollkommener, je *langsamer* die induzierende Reaktion *für sich* verläuft.

Mit vorliegender Abhandlung ist eine Rechenarbeit zum Abschluß gelangt, die ich im Jahre 1927 in Angriff genommen habe²⁰. Ihren Ausgang nahm dieselbe von der Kritik einer „*Betrachtungs- und Rechenweise*“, die 1913 von M. BODENSTEIN²¹ inauguriert wurde und seither derart an Boden gewonnen hat, daß sie als die „*übliche*“ hingestellt werden kann.

An Stelle der *üblichen*, mit dem klassischen Massenwirkungsgesetz unvereinbaren *Auffassung*, wonach im stationären Zustande die Konzentrationen der Instabilen mehr oder weniger *konstant* sein sollen, habe ich das „*Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten*“ gesetzt. Es führt bei Autosystemen zu *demselben Rechenergebnis* wie die *übliche Rechenweise*. Dagegen versagt die übliche Rechenweise bei Appendixsystemen, indem sie statt der allgemeingültigen Gleichungen nur *Grenzfälle* der letzteren zur Verfügung stellt. Das Studium der Generalsysteme hat jedoch wahrscheinlich gemacht, daß diese Grenzfälle im Experimente *sehr häufig realisiert* sein werden. Den *Ergebnissen* der wahllosen Anwendung der *üblichen Rechenweise* auf ein *beliebiges* Reaktionsschema fällt daher ein *erheblicher Wahrscheinlichkeitsgrad* zu. Die übliche Rechenweise ist vom Charakter einer „*Faustregel*“.

Die von mir auf dem Boden der klassischen chemischen Mechanik begründete Auffassungs- und Rechenweise liefert stets *gesicherte Ergebnisse*. Daß diese disziplinierte Rechenmethode auch in anderer Hinsicht *weiter führt*, einen *tieferen Einblick* in den Verlauf der Zwischenstoffreaktionen gewährt und mannigfache Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten aufdeckt, glaube ich in den *drei Abhandlungen*²² dargetan zu haben.

²⁰ A. SKRABAL, Ann. Physik (4) **82** (1927) 138 und **84** (1927) 624.

²¹ M. BODENSTEIN, Z. physik. Chem. **85** (1913) 329.

²² A. SKRABAL, Mh. Chem. **64** (1934) 289; **65** (1935) 275 und die vorliegende Arbeit.