

# Die chemische Bruttoreaktion als Ergebnis von Simultanreaktionen

Von

A. SKRABAL

Ordentl. Mitglied d. Akad. d. Wissenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Reichsuniversität Graz

(Eingegangen am 5. 5. 1943. Vorgelegt in der Sitzung vom 6. 5. 1943)

**Inhaltsverzeichnis:** § 1 Das Problem. § 2 Die Einzelreaktion. § 3 Die Simultanreaktionen. § 4 Die Zweiakter. § 5 Die Zwischenstoffreaktion. § 6 Das Übergangsprinzip. § 7 Der Einakter. § 8 Das Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten. § 9 Die übliche Betrachtungs- und Rechenweise. § 10 Spurenkatalyse. § 11 Die Appendixsysteme. § 12 Mediumkatalyse. — Zusammenfassung und Schlußwort.

Abkürzungen: RD = Richtungsdivergenz; PGP = Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten.

§ 1. **Das Problem.** Das Studium des zeitlichen Verlaufes der chemischen Umsetzungen führte sehr bald zur Erkenntnis, daß die Reaktionen in der Regel zusammengesetzt, also Summenreaktionen oder *Bruttoreaktionen* (englisch *mainreaction*, mitunter auch *netreaction*) sind, somit aus Teilreaktionen bestehen, an welchen neben etwaigen Katalysatoren und den Reaktanten der Bruttoreaktion oder den *Stabilen* immer auch kurzlebige *Instabile* (engl. *intermediate*) beteiligt sind. Die Konzentration der letzteren ist derart gering, daß sie weder die Stöchiometrie der Bruttoreaktion noch das Gleichgewicht der letzteren irgendwie zu beeinflussen vermögen, dagegen bestimmen sie in hervorragendem Maße die *Geschwindigkeit* und das *Zeitgesetz* der Bruttoreaktion. Die Herleitung des letzteren aus der Kinetik der Teilreaktionen auf Grund der Gesetze der klassischen chemischen Kinetik stieß auf schier unüberwindliche Schwierigkeiten.

Da war es M. BODENSTEIN<sup>1</sup>, der 1913 durch Aufstellung eines *Postulates* alle diese Schwierigkeiten mit einem Schlage aus der Welt geschaffen und damit die Bruttoreaktionen der Erforschung zugänglich gemacht hat, so daß von da ab eine ungeahnte

<sup>1</sup> M. BODENSTEIN, Z. physik. Chem. 85 (1913) 329.

Entwicklung ihren Anfang nahm. Bezeichnet  $z$  die Konzentration eines Instabilen und  $t$  die Zeit, so setzt BODENSTEIN für jeden instabilen Zwischenstoff eine Gleichung der Form:

$$z' = \frac{dz}{dt} = 0$$

an und gewinnt derart ebensoviel Gleichungen als die Zahl der Instabilen beträgt, womit für den alsbald sich ausbildenden *stationären Zustand* die Konzentrationen der Instabilen und damit die Geschwindigkeit und das Zeitgesetz der Bruttoreaktion sich als *Funktionen der Stablen allein* darstellen lassen.

Dieses einfache Verfahren hat soviel Bestechendes an sich, daß man es versteht, wenn fast alle Chemiker nach dieser *Rechenweise* und den *Betrachtungen*, die sich an letztere knüpfen, griffen. Es wurde zu dem *üblichen* und nahezu *alleinherrschenden*<sup>2</sup>.

Die Gleichung  $z' = 0$  wurde von BODENSTEIN nicht auf mathematischem Wege durch Herleitung, sondern auf *intuitivem* Wege gewonnen<sup>3</sup>. Sie ist der klassischen chemischen Kinetik fremd, und daher sieht BODENSTEIN<sup>4</sup> in seinem Verfahren einen Fortschritt gegenüber der klassischen Kinetik, von VAN'T HOFF.

Das Verfahren hat aber auch, wie wiederholt empfunden wurde, etwas *Unbefriedigendes* an sich, denn  $z' = 0$  bedeutet die zeitliche *Unveränderlichkeit* des Instabilen, das *Rechenergebnis* lehrt aber, daß die Instabilen weder für die Gesamtzeit der Stationaritätsperiode, noch für mäßige Zeitintervalle der letzteren konstant, sondern ebenso wie die Stablen *veränderlich* sind. Jeder

<sup>2</sup> Einen Hinweis hierauf findet man bei H. J. SCHUMACHER, Chemische Gasreaktionen (Dresden 1938) 9. Unter Berufung auf diesen Hinweis sagt H. MARK, Allgem. Grundlagen der hochpolymeren Chemie (Leipzig 1940) 324: „A. SKRABAL hat gegen diese Rechenweise prinzipielle Bedenken geäußert; sie sind aber heute als endgültig widerlegt anzusehen.“ Ich glaube nicht, daß in der Wissenschaft Bedenken gegen eine herrschende Übung und Auffassung damit widerlegt werden können, daß sich sehr viele Gelehrte dieser Auffassung bedienen. Wenn dem so wäre, so hätte die Phlogistontheorie wohl niemals durch die Sauerstofftheorie und das dritte Prinzip von M. BERTHELOT kaum durch den zweiten Hauptsatz und den Wärmesatz verdrängt werden können. Dagegen steckt in einer überholten Auffassung sehr häufig ein *Kern Wahrheit*, der sich in die neuere Anschauung hinüberrettet. Das trifft auch für die übliche Rechen- und Betrachtungsweise zu. Ihn *herauszuschälen*, ist die spezielle Aufgabe meiner Darlegungen in § 9.

<sup>3</sup> M. BODENSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (A) (1937) 28.

<sup>4</sup> M. BODENSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **75** (A) (1942) 119.

Erklärungsversuch<sup>5</sup>, der von der Gleichung  $z' = 0$  seinen Ausgang nimmt, ist daher im vorhinein zum Scheitern verurteilt.

Diese Unstimmigkeit zwischen Postulat und Rechenergebnis hat mich seit 1927 veranlaßt, dem Probleme nachzugehen, und im Jahre 1934 konnte ich<sup>6</sup>, auf dem Boden der klassischen chemischen Kinetik stehend, das „Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten“ (PGP) aufzeigen, das einer Lösung des Problems und zugleich einer Deutung der BODENSTEINschen Rechenweise gleichkommt. Im Verfolg dieses Prinzipes ist  $z'$  nicht Null, sondern eine *kleine Differenz zweier Terme*, welche letztere man daher einander gleichsetzen darf. In der Tat wird bei der üblichen Rechenweise gar nicht von  $z' = 0$ , sondern lediglich von der Gleichsetzung seiner Terme Gebrauch gemacht. Als kleine Differenz kann  $z'$  wie die unbestimmte Form  $\infty - \infty$  jeden Wert haben<sup>7</sup>. Erst im Gleichgewichte ist  $z' = 0$ . Der Unterschied zwischen der zeitlichen Veränderlichkeit der Stablen und der Instablen ist demnach der, daß erstere einer *großen*, letztere einer *kleinen* Differenz gleichkommt. Im Gleichgewichte sind *beide* Null. Ferner ergaben meine Untersuchungen, daß die Gleichsetzung der Terme von  $z'$  in vielen Fällen zur Lösung der Rechenaufgabe, in anderen aber nur zu einer *Teillösung*, und nicht zur *allgemeinen Lösung* führt. Den folgenden Darlegungen vorgreifend, sei bereits hier bemerkt, daß letzteres dann zutrifft, wenn „Spurenkatalyse“ vorliegt, der Katalysator also ein *Instabiles* ist. Mit dem PGP war zugleich dargetan, daß die klassische Kinetik nicht nur *dasselbe*, sondern darüber hinaus *auch mehr zu leisten* vermag als die übliche Rechenweise.

Die Herleitung des PGP hat von der *Stöchiometrie* der Bruttoreaktion und der Partialreaktionen ihren Ausgang genommen. In der Folgezeit habe ich mich aber immer intensiver dem Studium der *Simultanreaktionen im allgemeinen* zugewandt. Namentlich führte mich die Abfassung einer Monographie<sup>8</sup> und die Klärung der Begriffe, mit der die Niederschrift eines an weitere

<sup>5</sup> Vgl. u. a. M. BODENSTEIN, Congr. inter. Quim. pura. apl. (Madrid) 9 II (1934) 256; D. A. FRANK-KAMENETZKI, J. physik. Chem. 14 (1940) 695 (russisch).

<sup>6</sup> A. SKRABAL, Mh. Chem. 64 (1934) 289.

<sup>7</sup> A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 43 (1937) 309.

<sup>8</sup> A. SKRABAL, Homogenkinetik (Dresden und Leipzig 1941). Auf diese Monographie sei ein für allemal verwiesen. Siehe auch A. SKRABAL, „Von der Sprache der chemischen Reaktionsgleichungen“ im Jahrbuch der Universität Graz (Graz 1940) 199.

Kreise sich wendenden Buches auch für den Verfasser selbst verbunden<sup>9</sup> ist, zur Überzeugung, daß die allgemeine „*Theorie der Simultanreaktionen*“ die Basis ist, die einen *vertieften Einblick* in das alte Problem der zusammengesetzten Reaktionen wie in das chemische Geschehen überhaupt gewährt. Unter diesem Gesichtswinkel sollen hier vornächst die Systeme, die zu einer und *nur zu einer* Bruttoreaktion führen, behandelt werden.

In seinem ausgezeichneten Büchlein „*Physikalische Chemie*“ sagt W. KUHN<sup>10</sup>: „Der Unterschied zwischen der eigentlichen physikalischen Chemie und ihren Anwendungen besteht vorwiegend gerade darin, daß wir bei der eigentlichen physikalischen Chemie die Bedingungen einfach und passend wählen, so daß z. B. nur eine einzige chemische Umsetzung oder nur ein einziger physikalischer Vorgang stattfindet“. In unserer Macht ist aber allein die Hinarbeitung auf eine *einzig Bruttoreaktion* gelegen, so daß wir leider gezwungen sind, die Gesetzmäßigkeiten der *Einzelreaktionen*, wie vor allem den Einfluß von Temperatur und Medium, vielfach aus dem Verhalten der *Bruttoreaktionen* zu erschließen. Die allgemeine Theorie der Simultanreaktionen ist also *Voraussetzung* für das Studium der einfachen Reaktionen oder „*Urreaktionen*“, und ich bin davon überzeugt, daß eines Tages die Lehr- und Handbücher der physikalischen Chemie neben dem Phasengesetz, der Kolloidik und den vielen anderen Kapiteln auch ein solches über die Simultanreaktionen enthalten werden. Jeder neue Wissenszweig macht aber die Aufstellung einer eigenen Terminologie, die Bildung neuer oder die schärfere Fassung alter Begriffe erforderlich. Der Terminologie und Begriffsbildung wird daher in meinen Darlegungen ein nicht unerheblicher Raum gegeben werden müssen.

§ 2. Die Einzelreaktion. Das Zeitgesetz eines solchen ist von der allgemeinen Form  $x' = f(x)$ , wo  $x$  die *Umsatzvariable* ist. Als *Konstante* enthält diese Funktion die Anfangskonzentrationen der Reaktanten und die beiden Geschwindigkeitskoeffizienten. Im einfachsten Falle einer monomolekularen Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  gilt  $A = a - x$  und  $B = b + x$ , wenn die Stoffsymbole zugleich auch deren laufende Konzentrationen angeben, und obige Funktion wird von der Form:

$$x' = k_1(a - x) - k_2(b + x).$$

Die Zeit ist die unabhängige, das  $x$  die abhängige Veränderliche oder die Stoffvariable, das  $x'$  ihre Zeitableitung oder die Reaktionsgeschwindigkeit, der Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung die „*Richtungsdifferenz*“ (RD). Letztere, das  $x$  und

<sup>9</sup> Von einem bekannten Gelehrten erzählt man sich, daß er einmal gesagt haben soll: „Von der Thermodynamik verstehe ich nichts, ich muß ein Buch darüber schreiben“. Das Buch wurde in der Tat geschrieben und ist eines der besten geworden.

<sup>10</sup> W. KUHN, Physik. Chemie (Leipzig 1938) 2.

das  $x'$  sind *positiv*, wenn  $A \rightarrow B$  die „effektive Reaktion“ (engl. netreaction) ist. Was wir im üblichen Makroexperimente wahrnehmen, sind immer nur effektive Reaktionen<sup>11</sup>. Im Verlaufe der Reaktion wird die RD immer kleiner und im Gleichgewichte Null. Es wird erst zur Zeit  $t = \infty$  erreicht, im Experimente ist aber das Gleichgewicht erzielt, wenn die RD eine *kleine Differenz* geworden ist, alsdann kann man  $k_1(a-x)$  und  $k_2(b+x)$  einander gleichsetzen. Die bis dahin verstreichende Zeit soll als „Reaktionsdauer“ bezeichnet werden. Sie ist immer eine endliche und kann mit einer Genauigkeit von etwa einer Zehnerpotenz der Zeit ungefähr angegeben werden.

In der Homogenkinetik ist grundsätzlich jede Reaktion reversibel<sup>12</sup>). In Ansehung des Grades der Reversibilität können wir aber von einer „irreversiblen Reaktion“ dann sprechen, wenn im Gleichgewichte die Konzentration  $a-x$  des Eduktes eine kleine Differenz und damit  $x=a$  ist. Auf der anderen Seite stehen die „umsatzlosen Reaktionen“. Von einer solchen wollen wir sprechen, wenn im Gleichgewichte  $x$  gegenüber  $a$  *verschwindend klein* ist.

Ähnlich liegen die Dinge bei höhermolekularen Einzelreaktionen; nur treten hier als neue Begriffe in der Reihe der Ausgangsstoffe oder der Edukte die Begriffe „Unterschußstoff“ und „Überschußstoff“ hinzu. Beispielsweise gilt für die Reaktion  $A + B \rightleftharpoons C$  das Zeitgesetz:

$$x' = k_1(a-x)(b-x) - k_2(c+x).$$

Wenn  $b > a$  ist  $A$  der Unterschußstoff und  $B$  der Überschußstoff. Im Falle der *irreversiblen* Reaktion ist im Gleichgewichte  $x=a$ , im Falle der *umsatzlosen* Reaktion  $x \ll a$ . Ein Umsatz läßt sich bei letzterer *erzwingen*, wenn man das  $b$  des Überschußstoffes gehörig groß wählt, im Experimente sind jedoch diesen Bestrebungen Grenzen gesetzt. Immerhin gelingt es auf diese Weise bei Reaktionen sehr hoher Molekularität merkliche Umsätze herbeizuführen.

Da es im Alleingeschehen weder eine absolute Zeit noch eine absolute Geschwindigkeit gibt; Geschwindigkeiten also stets *bezugsmäßig* (relativ) sind, ist eine für sich allein verlaufende Reaktion weder rasch noch langsam. Wenn wir dennoch von Einzelreaktionen sagen, sie seien rasch oder langsam, so geschieht dies unter Bezugnahme auf die Dauer der menschlichen Handlungen, die

<sup>11</sup> A. SKRABAL, Z. physik. Chem. (B) 3 (1929) 247.

<sup>12</sup> Bei Annahme irreversibler Vorgänge gelangt man bei Simultanreaktionen häufig zu Rechenergebnissen, die mit der Erfahrung unvereinbar sind (Siehe § 12).

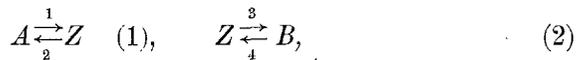


„stehend“ ist, wird in allen folgenden Reaktionsakten zu einer „laufenden Beziehung“.

In dem *Einakter* sind alle Mehrakter *zeitlich zusammengezogen*. Das Zeitgesetz des Einakters ist das Integral der oben stehenden Differentialgleichungen, die Zeitgesetze der Mehrakter sind Degenerierungen des allgemeinen Integrals des Einakters. Die Zeitgesetze der einzelnen Akte eines Mehrakters sind also *einfacher* als das des Einakters. Wegen der *größenordnungsmäßigen* Verschiedenheit der Reaktionsdauer der Akte eines Mehrakters ist von letzteren häufig nur *ein einziger Akt der Messung* durch den Experimentator *zugänglich*, welchem meßbaren Akte unmeßbar rasche vorausgegangen sein und unmeßbar langsame' folgen können.

Im folgenden sollen nur Systeme behandelt werden, für welche  $m=n$  ist, die also nur aus *unabhängigen* Simultanreaktionen bestehen. Die Systeme  $m > n$  sollen einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Je nach dem Werte von  $n$  kann man in der Kinetik der Simultanreaktionen von unären, binären, ternären usw. Systemen sprechen. Für  $n=1$  liegt eine *Einzelreaktion* vor. Die bei den Einzelreaktionen dargelegten Begriffe finden auch bei den Simultanreaktionen ihre Nutzenwendung. Ähnlich gelten die bei *binären* Systemen zu beobachtenden Gesetzmäßigkeiten auch für die *höheren* Systeme.

§ 4. **Die Zweiakter.** Wir betrachten das denkbar *einfachste binäre System*, die beiden Simultanreaktionen:



nach welchen sich aus  $A$  der Stoff  $B$  über  $Z$  als *Zwischenstoff* bildet. Für die laufenden Konzentrationen gilt dann:

$$A = a - x_1, \quad Z = x_1 - x_2, \quad B = b + x_2, \quad (3)$$

wo  $x_1$  und  $x_2$  die Systemvariablen sind. Die simultanen Differentialgleichungen lauten somit:

$$\left. \begin{aligned} x_1' &= k_1(a - x_1) - k_2(x_1 - x_2) \\ x_2' &= k_3(x_1 - x_2) - k_4(b + x_2) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Wenn nun die Reaktion (1) *sehr viel rascher* ist als (2), so ist zu Anfang  $x_2$  vernachlässigbar, die Reaktion (1) verläuft in einem *Zweiakter* als *erster Reaktionsakt allein*, und die Gleichungen (4) degenerieren zu:

$$x_1' = k_1(a - x_1) - k_2 x_1 \quad (5)$$

mit dem Integral ( $x_1=0$  für  $t=0$ ):

$$x_1 = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} \left\{ 1 - \exp [ - (k_1 + k_2) t ] \right\}. \quad (6)$$

Gegen *Ende* dieses ersten Reaktionsaktes ist die RD in (5) eine kleine Differenz geworden, also  $k_1(a - x_1) = k_2 x_1$ , und die Reaktion (1) im *Gleichgewichte*.

Während der folgenden reaktionslosen Pause hat die Reaktion (2) nun Zeit, sich geltend zu machen, und wenn  $x_2$  nicht mehr zu vernachlässigen ist, setzt der *zweite Reaktionsakt* ein.

Im Zuge des zweiten Aktes ist die Reaktion (1) im „*laufenden Gleichgewichte*“, somit nach der ersten Gleichung in (4):

$$k_1(a - x_1) = k_2(x_1 - x_2), \quad (7)$$

und die Reaktion (2) geschwindigkeitsbestimmend oder „*zeitbestimmend*“ (engl. rate determining). Setzen wir den Wert von  $x_1$  aus (7) in die zweite Gleichung von (4), so erhalten wir:

$$x_2' = \frac{k_1 k_3 a - (k_1 + k_2) k_4 b - (k_1 k_3 + k_1 k_4 + k_2 k_4) x_2}{k_1 + k_2} \quad (8)$$

und für das Integral ( $x_2 = 0$  für  $t = 0$ ) des *zweiten Aktes*:

$$x_2 = \frac{k_1 k_3 a - (k_1 + k_2) k_4 b}{(k_1 k_3 + k_1 k_4 + k_2 k_4)} \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{k_1 k_3 + k_1 k_4 + k_2 k_4}{k_1 + k_2} t \right] \right\}. \quad (9)$$

Da während des zweiten Aktes die Reaktion (1) im *laufenden Gleichgewichte* ist, ist ihre Geschwindigkeit  $x_1'$  eine kleine Differenz. Um ihren *Wert* zu erfahren, differenzieren wir (7) nach der Zeit und bekommen:

$$x_1' = \frac{k_2}{k_1 + k_2} x_2', \quad (10)$$

worin wir für  $x_2'$  seinen Wert nach (8) einzusetzen haben. Wir erhalten derart  $x_1'$  als Funktion von  $x_2$ . Die Geschwindigkeit der Reaktion (1) im *laufenden Gleichgewichte* ist somit von der Geschwindigkeit  $x_2'$  der *zeitbestimmenden* Reaktion (2) abhängig.

Die Beziehung (10) wirft ihr Licht auf den *Begriff des laufenden Gleichgewichtes*. Allgemein ist  $x_1' = k_1 A - k_2 Z$ , und da die Reaktion (1) während des zweiten Aktes im *Gleichgewichte* ist, dürfte man an  $x_1' = 0$  denken. Andererseits könnte man aus der Sachlage, wonach die Reaktion (1) sehr viel *rascher* verläuft als (2), auf einen sehr *hohen* Wert der Geschwindigkeit  $x_1'$  schließen. In der Tat findet man im Schrifttum *beide* Auffassungen ( $x_1'$  sehr klein und  $x_1'$  sehr groß) vertreten, und *beide* Auffassungen sind gleich *unrichtig*. Im *laufenden Gleichgewichte* wird der Wert von  $x_1' = k_1 A - k_2 Z$  nach den Gleichungen (10) und (8) durch die Geschwindigkeit  $x_2' = k_3 Z - k_4 B$  der *anderen* Reaktion bestimmt, denn dividiert man Zähler und Nenner der Brüche in (10) und (8)

etwa durch  $k_1$ , so zeigt sich, daß in den beiden Formeln *nicht* die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion (1), sondern nur ihr Verhältnis  $k_2:k_1$ , also die *Gleichgewichtskonstante* der raschen Reaktion auftritt, die ihrer Dimension nach *zeitfrei* ist.

Weil unser System ein *binäres* ( $n=2$ ) ist, ist mit Ende des zweiten Aktes notwendig *alles* im Gleichgewichte, also auch Gleichgewicht hinsichtlich der Reaktion  $A \rightleftharpoons B$ .

Den besten Einblick in das Spiel der simultanen Reaktionen gewinnt man durch Ausrechnung von *Zahlenbeispielen*. In der Tabelle 1 ist ein solches für

Tabelle 1.

t	A	Z	B	$x'_1$	$x'_2$
0	1'0000	0	0'2	2'0000·10 <sup>6</sup>	— 0'0020
10 <sup>-10</sup>	0'9998	0'0002	0'2	1'9994·10 <sup>6</sup>	— 0'0018
10 <sup>-7</sup>	0'8272	0'1728	0'2	1'4816·10 <sup>6</sup>	+ 0'1708
10 <sup>-6</sup>	0'3664	0'6335	0'2	0'9930·10 <sup>5</sup>	+ 0'6315
10 <sup>-5</sup>	0'3333	0'6667	0'2		+ 0'6647
10 <sup>-3</sup>	0'3331	0'6662	0'2007	0'2214	+ 0'6642
1	0'1723	0'3446	0'6831	0'1126	+ 0'3378
10	0'0063	0'0126	1'1811	0'0003	+ 0'0008
10 <sup>2</sup>	0'0059	0'0118	1'1823		
∞	0'0059	0'0118	1'1823	0	0

die numerischen Werte  $k_1=2 \cdot 10^6$ ,  $k_2=10^3$ ,  $k_3=1$ ,  $k_4=10^{-2}$ ,  $a=1$  und  $b=0'2$  wiedergegeben.

Der Umsatz nach der Reaktion des *ersten* Aktes spielt sich in einem Zeitbereich von etwa 5 Zehnerpotenzen ab, hernach folgt die reaktionslose Pause über 2 Zehnerpotenzen und schließlich der zweite, relativ langsame Akt wieder über 5 Zehnerpotenzen der Zeit. Im ersten Akt ist die Reaktion  $A \rightarrow Z$  effektiv, im zweiten Akte sind das „*bruttomäßig*“ die Reaktionen  $A \rightarrow B$  und  $Z \rightarrow B$ , so daß das  $Z$  durch ein *Maximum* geht. Gegenüber der Reaktionsdauer des zweiten Aktes ist die des ersten verschwindend. Im Zuge des ersten Aktes ist die Partialgeschwindigkeit  $x'_2$  klein gegenüber  $x'_1$ . Während der reaktionslosen Pause sinkt  $x'_1$  auf den millionsten Teil herab. Im zweiten Akte ist  $x'_1$  nach der Beziehung (10) dem  $x'_2$ , welche Teilgeschwindigkeit nunmehr zeitbestimmend ist, proportional. Ein experimenteller (höhermolekularer) Fall wäre etwa die meßbare Reduktion von Jod neben Jodion durch ein Reduzens. Im ersten, unmeßbar raschen Reaktionsakte stellt sich das Trijodiongleichgewicht ein, das während des folgenden meßbaren zweiten Aktes im laufenden Gleichgewichte ist.

Unser Zweiakter zeigt eine sehr bemerkenswerte *Degenerierung*. Sowie von den Koeffizienten der relativ raschen Reaktion (1)  $k_2 \gg k_1$  ist, wird die Reaktion  $A \rightarrow Z$  des *ersten* Aktes

nach den in § 2 dargelegten Begriffen zu einer *umsatzlosen Reaktion*. Die weitere Folge ist die, daß im Zuge des *zweiten Aktes* nur mehr  $A \rightarrow B$  als *einzige Reaktion* von wesentlichem Umsatz statthat. Der Zwischenstoff  $Z$  erreicht in keinem der beiden Reaktionsakte eine merkliche Konzentration und ist somit ein *Instabiles* geworden.

Die Geschwindigkeitsgleichung (5) des *ersten Aktes* degeneriert zu:

$$x'_1 = z' = k_1 a - k_2 z, \quad (11)$$

wenn wir die Konzentration des *Instabilen* symbolhaft mit dem *kleinen* Buchstaben  $z$  bezeichnen. Gegen *Ende* des ersten Aktes ist die RD in (11) eine kleine Differenz geworden und daher:

$$k_2 z = k_1 a. \quad (12)$$

Während des *zweiten Aktes* ist die Umsatzvariable  $x_2$  der Reaktion (2) zugleich die Umsatzvariable der Reaktion  $A \rightleftharpoons B$ , die nunmehr „*Bruttoreaktion*“ ist. Ein wesentlicher Umsatz nach der letzteren findet demnach *erst im zweiten Akt statt*, und wird die Umsatzvariable der Bruttoreaktion mit  $\xi$  bezeichnet, so ist  $x_2 = \xi$ , und die zweite Gleichung in (4) wird zu:

$$x'_2 = \xi' = k_3 z - k_4 (b + \xi). \quad (13)$$

Was das  $x_1$  während des *zweiten Aktes* anlangt, so folgt für  $k_2 \gg k_1$  aus der Beziehung (10)  $x'_1 = x'_2$  oder  $dx_1 = dx_2$  und integriert  $x_1 = x_2 + C$ , wo, wegen  $x_1 = x_2 = 0$  für  $t = 0$ , die Integrationskonstante  $C$  den Wert Null hat. Es gilt somit im *zweiten Akte*:

$$\xi = x_1 = x_2. \quad (14)$$

Setzen wir das in die Gleichung (7) des *laufenden Gleichgewichtes*, so erhalten wir:

$$k_2 z = k_1 (a - \xi), \quad (15)$$

entsprechend dem *stehenden Gleichgewichte* (12). Aus (13) und (15) folgt schließlich für die *Geschwindigkeit der Bruttoreaktion*:

$$\xi' = \frac{k_1 k_3 (a - \xi) - k_2 k_4 (b + \xi)}{k_2}. \quad (16)$$

Der zeitbestimmenden Reaktion (2) des zweiten Aktes ist die Reaktion (1) als „*Gleichgewicht vorgelagert*“, und das  $Z$  ist

ein „ARRHENIUSscher Zwischenstoff“. Man kennt eine Unzahl von Bruttoreaktionen, die den hier dargelegten Gesetzmäßigkeiten unterworfen sind.

Ein *anderer* *Zweiakter* liegt vor, sowie von den beiden Simultanreaktionen die Reaktion (2) die *relativ raschere* ist. Im ersten, raschen Akte verläuft  $B \rightarrow Z$  als effektive Reaktion, im zweiten, relativ langsamen Akte gehen bruttomäßig die Reaktionen  $A \rightarrow B$  und  $Z \rightarrow B$  vor sich, so daß  $B$  ein *Minimum* durchläuft. Die Gesetzmäßigkeiten sind die analogen wie vorhin.

Das Ausmaß des *Umsatzes* nach der Reaktion  $B \rightarrow Z$  des *ersten Aktes* ist umso erheblicher, je größer  $k_4 b$  ist, und es ist *verschwindend*, wenn  $k_4$  oder  $b$  sich der Null nähern. Aber auch für ein *großes*  $k_4 b$  verschwindet der erste Reaktionsakt, wenn  $k_3 \gg k_4$ . Alsdann ist  $Z$  wieder ein *Instabiles*, die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  *Bruttoreaktion* und das Zeitgesetz der letzteren:

$$\xi' = \frac{k_1 k_3 (a - \xi) - k_2 k_4 (b + \xi)}{k_3} \quad (17)$$

Nunmehr ist dem zeitbestimmenden Vorgang (1) das Gleichgewicht der raschen Reaktion (2) „*nachgelagert*“ und das  $Z$  ist ein „VAN'T HOFFScher *Zwischenstoff*“. Hieher gehören abermals zahlreiche Bruttoreaktionen, die analog geartet sind.

§ 5. **Die Zwischenstoffreaktion.** Die Zeitgesetze (16) und (17) mit einem *instabilen*  $Z$  sind Grenzfälle der in § 4 behandelten beiden *Zweiakter* mit *stabilem*  $Z$ , zugleich aber auch die Grenzfälle eines *weiteren* *Zweiakters* mit *instabilem* *Zwischenstoff*. Die *Zweiakter* des § 4 waren dadurch gekennzeichnet, daß mit Ende des ersten Aktes *eine* von den beiden Partialgeschwindigkeiten  $x'_1$  und  $x'_2$  eine *kleine Differenz* wurde. Unser *neuer Zweiakter* ist dadurch charakterisiert, daß mit Ende des *ersten Aktes* ( $x'_1 - x'_2$ ) eine *kleine Differenz* wird und also im *zweiten Akte*  $x'_1 = x'_2$  gesetzt werden kann. Aus dieser Gleichsetzung folgt nach  $Z = x_1 - x_2$  mit Notwendigkeit die *Instabilität* des *Zwischenstoffes* und aus letzterer die *Existenz einer Bruttoreaktion*  $A \rightleftharpoons B$ , deren Geschwindigkeit  $\xi'$  im zweiten Akte oder dem „*Umsatzakte*“ den Geschwindigkeiten der Partialreaktionen gleichzusetzen ist:

$$\xi' = x'_1 = x'_2 \quad (1)$$

Wir gelangen also auf der Grundlage der *Theorie der Simultanreaktionen mit einem Schlage* und ohne jede Rechnung zum „*Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten*“. Dasselbe trifft zwar auch für die Herleitung dieses Prinzipes auf *stöchiometrischer Basis* zu, doch ist der Einblick, den die Theorie der Simultanreaktionen gewährt, ein viel tieferer, da diese Theorie auch über das *zeitliche Werden* der Beziehung (1) genaueste Auskunft erteilt.

Zu *Beginn* des Zweiakters gilt allgemein:

$$z' = x'_1 - x'_2 = [k_1(a - x_1) + k_4(b + x_2)] - (k_2 + k_3)z. \quad (2)$$

Weil die Reaktionen des ersten Aktes „umsatzlos“ verlaufen, kann einmal  $x_1$  gegenüber  $a$  und für ein *großes*  $b$  auch  $x_2$  gegenüber  $b$  vernachlässigt werden, für ein *kleines*  $b$  wird aber das zweite Glied des Eckklammerausdruck gegenüber dem ersten verschwindend, so daß *stets*:

$$z' = [k_1 a + k_4 b] - (k_2 + k_3)z \quad (3)$$

gesetzt werden kann, wodurch die Gleichung *integrierbar* wird.

Mit *Ende des ersten Aktes* ist  $z'$  eine kleine Differenz geworden, und alsdann ist:

$$z = \frac{k_1 a + k_4 b}{k_2 + k_3} \quad (4)$$

Diese Beziehung wird im *zweiten Akte* zu einer „*laufenden*“, so daß in diesem zweiten und letzten Reaktionsakt, der *allein* einen Umsatz aufweist, für die Konzentration des Instabilen gilt:

$$z = \frac{k_1(a - \xi) + k_4(b + \xi)}{k_2 + k_3} \quad (5)$$

und damit für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion:

$$\xi' = \frac{k_1 k_3(a - \xi) - k_2 k_4(b + \xi)}{k_2 + k_3}. \quad (6)$$

Beide Gleichungen folgen natürlich aus dem PGP (1), das die Form annimmt:

$$\xi' = k_1(a - \xi) - k_2 z = k_3 z - k_4(b + \xi). \quad (7)$$

Die Zeitgesetze (16) und (17) des § 4 sind Degenerierungen der allgemeinen Gleichung (6).

Während des zweiten Aktes sind  $z = x_1 - x_2$  und  $z' = x'_1 - x'_2$  *kleine Differenzen*. Der Wert der ersten folgt nach (5), der der zweiten durch Differentiation dieser Gleichung nach der Zeit zu:

$$z' = - \frac{k_1 - k_4}{k_2 + k_3} \xi' \quad (8)$$

wo für  $\xi'$  sein Wert nach (6) einzusetzen ist.

Für  $k_1 > k_4$  nimmt also  $z$  im Verlaufe des zweiten Aktes ab, für  $k_1 < k_4$  nimmt es zu. Da aber im ersten Akte  $z$  stets zunimmt, geht während des Gesamtverlaufes das  $z$  für  $k_1 > k_4$  durch ein Maximum und für  $k_1 < k_4$  steigt es monoton an. Die gleichen Erscheinungen gelten auch für ein stabiles Z.

Der Umsatz nach der Bruttoreaktion  $A \rightleftharpoons B$  wird an ihrer Umsatzvariablen  $\xi$  gemessen. Er tritt nach dem Rechenergebnis erst im zweiten Reaktionsakte in Erscheinung. Vor ihm fällt zeitlich der relativ kurze<sup>14</sup> und „umsatzlose“ erste Akt als „Einleitungsperiode“. Mit Ablauf der letzteren ist der „stationäre Zustand“<sup>15</sup> erreicht, der durch die Beziehung (1) und ihre Folgerungen (5), (6) und (8) gekennzeichnet ist. Die reaktionslose Pause fällt bereits in die „Stationaritätsperiode“. Letztere währt vom „Stationaritätszeitpunkte“, der also mit dem Ende des ersten Aktes zusammenfällt, bis Ende der Reaktion oder  $t = \infty$ . Die „Stationaritätsbeziehung“ ist während der Stationaritätsperiode ebenso „laufend“ wie das laufende Gleichgewicht des zweiten Aktes der Zweiakter des § 4. Letzteres entspricht nach  $k_1 A = k_2 Z$  dem Gleichgewicht einer chemischen Reaktion, erstere nach  $k_1 A + k_4 B = (k_2 + k_3) z$  einer Beziehung, die den Zustand zwischen den Reaktanten zweier Reaktionen regelt. Beide Beziehungen haben das gemeinsam, daß sie, einmal erreicht, auch

Tabelle 2.

t	A	B	$10^7 z$	$10^6 x_1'$	$x_2'$	$z'$
0	1	0'1	0	1'200	$-2'40 \cdot 10^{-13}$	$+1'200 \cdot 10^{-6}$
$10^{-4}$	1	0'1	0'0012	1'199	$+2'40 \cdot 10^{-13}$	$+1'198 \cdot 10^{-6}$
$10^{-2}$	1	0'1	0'1131	1'087	$+2'23 \cdot 10^{-8}$	$+1'064 \cdot 10^{-6}$
$10^{-1}$	1	0'1	0'6988	0'5012	$+1'398 \cdot 10^{-7}$	$+3'614 \cdot 10^{-7}$
1	1	0'1	1			
$10^3$	0'9998	0'1002	0'9998	0'1999	$+1'999 \cdot 10^{-7}$	$-2'00 \cdot 10^{-14}$
$10^6$	0'8185	0'2815	0'8185	0'1637	$+1'637 \cdot 10^{-7}$	$-1'74 \cdot 10^{-14}$
$10^7$	0'1353	0'9647	0'1353	0'0270	$+0'270 \cdot 10^{-7}$	$-0'27 \cdot 10^{-14}$
$10^8$	$1'1 \cdot 10^{-5}$	1'1000	$1'32 \cdot 10^{-5}$			
$\infty$	$1'1 \cdot 10^{-5}$	1'1000	$1'32 \cdot 10^{-5}$	0	0	0

<sup>14</sup> J. A. CHRISTIANSEN in G. M. SCHWAB, Handbuch der Katalyse Bd. 1 (Wien 1941) 257, spricht von „wenigen Sekunden oder Minuten“. Tatsächlich handelt es sich um relative Zeiten. Daher kann bei Reaktionen, die in geologischen Zeiten ablaufen, die Einleitungsperiode auch tausend Jahre währen.

<sup>15</sup> Man sagt sehr häufig auch „quasistationär“, nach meiner Meinung genügt „stationär“.

dann *erhalten* bleiben, wenn in der Folge die Konzentrationen dieser Beziehungen mit der Zeit *veränderlich* werden (siehe § 3).

Ferner kann die Stationaritätsbeziehung in eine Gleichgewichtsbeziehung übergehen. So wird unsere *Stationaritätsbeziehung* für ein  $k_1 A \rightleftharpoons k_4 B$  und  $k_2 \rightleftharpoons k_3$  zu  $k_1 A = k_2 z$  oder dem laufenden *Gleichgewicht* eines ARRHENIUS'schen Zwischenstoffes.

Ich gebe *zwei Zahlenbeispiele*, eines mit  $k_1 > k_4$  (Tabelle 2), das andere mit  $k_1 < k_4$  (Tabelle 3) wieder. In beiden Beispielen ist  $a = 1$  und  $b = 0.1$ , ferner:

	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$
$k_1 > k_4$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	10	2	$2.4 \cdot 10^{-12}$
$k_1 < k_4$	$10^{-6}$	$10^{-6}$	1	$2 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 3.

t	A	B	$10^6 z$	$10^6 x_1$	$10^6 x_2$	$z'$
0	1	0.1	0	1	-0.2000	$1.2000 \cdot 10^{-6}$
$10^{-4}$	1	0.1	0.00012	1	-0.1999	$1.1999 \cdot 10^{-6}$
$10^{-2}$	1	0.1	0.0120	1	-0.1880	$1.1880 \cdot 10^{-6}$
$10^{-1}$	1	0.1	0.1142	1	-0.0858	$1.0858 \cdot 10^{-6}$
1	1	0.1	0.7685	1	+0.5585	$0.4415 \cdot 10^{-6}$
$10^5$	0.9999	0.1001	1.2001	0.9999	+0.9999	$0.9999 \cdot 10^{-12}$
$10^6$	0.9048	0.1952	1.2952	0.9048	+0.9048	$0.9048 \cdot 10^{-12}$
$10^7$	0.3679	0.7321	1.8321	0.3679	+0.3679	$0.3679 \cdot 10^{-12}$
$10^8$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	1.1000	2.2000			
$\infty$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	1.1000	2.2000	0	0	0

Das Bild der beiden Zweiakter ist bis auf die relativen Mengen von Z gegenüber A und B dasselbe wie das, das die Zweiakter des § 4 boten. Der Gesamtvorgang spielt sich über einen Bereich von 12 Zehnerpotenzen ab, wobei je 5 Zehnerpotenzen der Zeit auf die beiden Akte entfallen. Wesentlich ist die Gleichheit von  $x_1'$  und  $x_2'$  während des *zweiten Aktes* oder des „*Umsatzaktes*“.

**§ 6. Das Übergangsprinzip.** Wenn die im Verlaufe des *zweiten* Reaktionsaktes geltenden *laufenden Beziehungen* (laufende Gleichgewichte bzw. Stationaritätsbeziehungen) durch irgendwelche Eingriffe von außen gestört werden, so stellen sich dieselben immer wieder *von neuem ein*, und zwar mit einer Geschwindigkeit, der gegenüber die Geschwindigkeit des zweiten Aktes *verschwindend gering* ist. An einem *Zahlenbeispiel* möge das gezeigt werden. Wir wollen uns also vorstellen, daß wir, etwa im Falle der Reaktion der Tabelle 2, zur Zeit  $t = 10^6$  des zweiten Aktes, in welchem Zeitpunkt  $A = 0.8185$ ,  $B = 0.2815$  und

$z = 0.8185 \cdot 10^{-7}$  ist, unter Aufrechterhaltung der Instabilität des Zwischenstoffes ( $A + B \rightleftharpoons z$ ), von den drei Reaktanten so viel zugeben oder wegnehmen, daß die Stationaritätsbeziehung (5) in § 5 gestört wird. In diesem Augenblicke, den wir zum Nullpunkt einer neuen Zeitzählung  $\vartheta$  machen, möge sein  $A = \alpha = 1$ ,  $B = \beta = 0.1$  und  $z = \gamma = 2 \cdot 10^{-7}$ . Zu einer beliebigen Zeit  $\vartheta$  ist dann  $A = \alpha - x_1$ ,  $B = \beta + x_2$  und  $z = \gamma + x_1 - x_2$  und daher:

$$z' = [k_1(\alpha - x_1) + k_4(\beta + x_2)] - (k_2 + k_3)z.$$

Abermals können wir für den Zweck der Integration  $x_1$  gegenüber  $\alpha$  und  $x_2$  gegenüber  $\beta$  vernachlässigen und erhalten so:

$$z = \frac{k_1\alpha + k_4\beta}{k_2 + k_3} + \left[ \gamma - \frac{k_1\alpha + k_4\beta}{k_2 + k_3} \right] \exp[-(k_2 + k_3)\vartheta].$$

Zu jener Zeit  $\vartheta$ , zu welcher das zweite Glied gegenüber dem ersten eben vernachlässigt werden kann, ist der stationäre Zustand wieder erreicht. Aus der Tabelle 4 geht hervor, daß dies bereits zur Zeit  $\vartheta = 1$  der Fall ist.

Tabelle 4.

t	$\vartheta$	$\exp[-(k_2 + k_3)\vartheta]$	$10^7 z$
$10^6 + 0$	0	1	2
$10^6 + 10^{-4}$	$10^{-4}$	0.9988	1.9988
$10^6 + 10^{-3}$	$10^{-3}$	0.9881	1.9881
$10^6 + 10^{-2}$	$10^{-2}$	0.8869	1.8869
$10^6 + 10^{-1}$	$10^{-1}$	0.3012	1.3012
$10^6 + 1$	1	0.0000	1.0000

Die bis zur Wiedereinstellung der Stationaritätsbeziehung verstreichende Zeit 1 ist also gegenüber  $10^6$  *verschwindend*, so daß während der letzteren ein merklicher Umsatz nach der Bruttoreaktion  $A \rightleftharpoons B$  nicht statthaben und  $A = \alpha$  und  $B = \beta$  konstant gesetzt werden kann. Die derart wieder hergestellte Stationaritätsbeziehung zwischen den Reaktanten gilt in der Folge auch für die mit  $\xi$  variablen Konzentrationen der Stabilen.

Von diesem Prinzip, das ich „Übergangsprinzip“ benannt habe, und das notwendig aus der relativen Verschiedenheit der Geschwindigkeiten der Reaktionen der Einleitungsperiode und der Stationaritätsperiode fließt, soll später Anwendung gemacht werden.

Mehrreaktionen mit laufenden Gleichgewichten und stationären Beziehungen, ihre zeitweiligen, meistens in regelmäßigen Zeitabständen erfolgenden Störungen und alsbaldigen Wiederherstellungen, verlaufen auch im *lebenden Organismus*. In dieser Hinsicht berühren sich meine Darlegungen mit jenen von L. VON BERTALANFFY<sup>16</sup>.

Weil unsere Simultansysteme *binär* sind ( $n=2$ ), endet der zweite Reaktionsakt notwendig im *totalen chemischen Gleichgewichte*. Die Richtungs-differenz in  $\xi'$  nach Gleichung (6) des § 5 ist dann eine *kleine* und daher gilt:

$$k_1 k_3 A = k_2 k_4 B$$

und damit für das *Instabile* nach (5):

$$z = \frac{k_1 A}{k_3} = \frac{k_4 B}{k_2}$$

als *Gleichgewichtsbeziehung*.

Wenn hingegen  $k_2$  oder  $k_4$  sich der *Null* nähern, wird die Bruttoreaktion *irreversibel* im Sinne des § 2, und das Reaktionsspiel setzt im zweiten Akte mit den Beziehungen ein, mit denen es auch *endet*:

$$z = \frac{k_1 A + k_4 B}{k_3} \quad (k_2 = 0)$$

$$z = \frac{k_4 A}{k_2 + k_3} \quad (k_4 = 0)$$

$$z = \frac{k_1 A}{k_3} \quad (k_2 = k_4 = 0),$$

und die als „*Grenzzustände*“ (engl. steady state) bezeichnet werden können. Sie treten *an Stelle* des chemischen Gleichgewichtes<sup>17</sup>.

§ 7. **Der Einakter.** Sein Zeitgesetz sind nach den Gleichungen (4) in § 4 die *simultanen* Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} x_1' &= k_1 a - (k_1 + k_2) x_1 + k_2 x_2 \\ x_2' &= k_3 x_1 - (k_3 + k_4) x_2 - k_4 b \end{aligned}$$

Sie lassen sich, wie alle Systeme monomolekularer Reaktionen, in geschlossener Form integrieren, entweder nach dem Verfahren von R. WEGSCHEIDER, das von mir verallgemeinert wurde, oder nach der Methode von A. RAKOWSKI. Von diesen Berechnungen sagt H. J. SCHUMACHER<sup>18</sup>, daß sie für eine offene Folge unvollständiger (reversibler) Reaktionen von RAKOWSKI, für geschlossene Folgen von WEGSCHEIDER durchgeführt wurden. Das ist *nicht* zutreffend. *Beide* Verfahren gelten für  $n$  *unabhängige Reaktionen*, gleichgültig, ob ihr System aus einer

<sup>16</sup> L. VON BERTALANFFY, Naturwiss. 28 (1940) 521.

<sup>17</sup> Literatur bei A. SKRABAL, Homogenkinetik (Dresden 1941) 177.

<sup>18</sup> H. J. SCHUMACHER, Chemische Gasreaktionen (Dresden und Leipzig 1938) 8.

offenen Folge ( $m=n$ ) besteht oder auch geschlossene Folgen ( $m>n$ ) aufweist (siehe § 3). Der Unterschied liegt allein darin, daß sich nach WEGSCHEIDER die *Zeit*, nach RAKOWSKI die *Umsatzvariablen explizit* darstellen.

Das *Integral* der Gleichungen enthält als einzige zeitabhängige Glieder zwei  $e$ -Potenzen der Form  $e^{-\rho t}$ , wo das  $\rho$  die beiden Wurzeln der quadratischen Gleichung:

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

sind. Daß die Gleichung in  $\rho$  vom Grade 2 ist, entspricht der Zahl  $n=2$  der unabhängigen Stoffvariablen oder Systemvariablen

Wenn die beiden Simultanreaktionen *auch im Experimente gleichzeitig* verlaufen, so sind die beiden Wurzeln  $\rho_1$  und  $\rho_2$  von *gleicher* oder ähnlicher Größenordnung, und es liegt der *Einakter* vor. Sind sie größenordnungsmäßig *verschieden*, dann sind im *Experimente* zwei Vorgänge *zeitlich auseinandergezogen*, der Gesamtvorgang verläuft in zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Zügen oder als *Zweiakter*.

Im letzteren Falle degeneriert die quadratische Gleichung zu den beiden linearen  $\rho - \alpha = 0$  und  $\alpha\rho - \beta = 0$  mit den Wurzeln  $\rho_1 = \alpha$  und  $\rho_2 = \beta : \alpha$ . Das  $\rho_1$  entspricht der relativ *raschen* Geschwindigkeit des *ersten*, das viel kleinere  $\rho_2$  der relativ *geringen* Geschwindigkeit des *zweiten* Reaktionsaktes. Mit der Degenerierung der quadratischen Gleichung ist die der Werte von  $\alpha$  und  $\beta$  verknüpft. Sie lauten:

$$\begin{array}{cc} \alpha & \beta \\ k_1 + k_2 & k_1 k_3 + k_1 k_4 + k_2 k_4 \\ k_3 + k_4 & k_1 k_3 + k_1 k_4 + k_2 k_4 \\ k_2 + k_3 & k_1 k_3 + k_2 k_4 \end{array}$$

Man erkennt in den Werten von  $\rho_1 \gg \rho_2$  sofort die jeweilig zeitbestimmenden  $e$ -Potenzen unserer *drei* in den §§ 4 und 5 behandelten *Zweiakter* und ihrer *Grenzfälle*.

Das Integral der simultanen Differentialgleichungen des Einakters ist daher die *allgemeinste Lösung des Problems*, aus der die einfacheren Integrale der Zweiakter als Grenzfälle hervorgehen. Die Rechenaufgabe, die die Mehrakter stellen, ist also immer eine *einfachere* als die, vor welche man bei Berechnung des Einakters gestellt ist. Das fällt namentlich dann ins Gewicht, wenn die Zahl der simultanen Differentialgleichungen des Einakters *groß* und die Ordnung der Einzelreaktionen eine *höhere* ist.

**§ 8. Das Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten.** Im Rahmen des in § 1 gestellten Problems interessieren uns hier nur die *Mehrakter*, die zu *einer* und nur einer *Bruttoreaktion* führen. Das ist bei  $n$  vorliegenden Simultanreaktionen

dann der Fall, wenn mit Ende der umsatzlosen *Einleitungsperiode* die  $(n-1)$  Differenzen:

$$(x'_1 - x'_2), (x'_2 - x'_3) \dots (x'_{n-1} - x'_n)$$

alle *kleinen Differenzen* geworden sind. Die  $n$  Partialgeschwindigkeiten müssen daher in der Stationaritätsperiode, die allein einen *Umsatz* aufweist, untereinander gleich und gleich der Geschwindigkeit  $\xi'$  der Bruttoreaktion sein:

$$\xi' = x'_1 = x'_2 = x'_3 = \dots = x'_n. \quad (1)$$

Das ist das PGP, das wir also aus der *Theorie der Simultanreaktionen* hergeleitet haben. Aus der *Stöchiometrie* der Einzelreaktionen und der der Bruttoreaktion folgt:

$$\xi = x_1 = x_2 = x_3 = \dots = x_n, \quad (2)$$

welche Beziehungen durch Differentiation nach der Zeit das PGP ergeben. Die Beziehung (1) enthält  $n$  Gleichungen, nach denen wir  $(n-1)$  Konzentrationen von Instabilen und die Bruttogeschwindigkeit  $\xi'$  berechnen können.

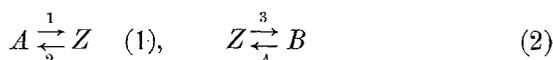
Die *Stationaritätsperiode* ist umsatzmäßig der *letzte Akt* eines Mehrakters, und mit ihrem Abschluß muß notwendig das *totale Gleichgewicht* erreicht sein. Letzteres involviert auch das *Gleichgewicht* der Bruttoreaktion. Daher muß das nach (1) berechnete  $\xi'$  die *Richtungsdifferenz der Bruttoreaktion* enthalten, und weil letztere *nicht direkt*, sondern der Annahme gemäß allein über die Zwischenreaktionen verläuft, muß die Richtungsdifferenz der Bruttoreaktion die Geschwindigkeitskoeffizienten der Teilreaktionen führen. Neben der Richtungsdifferenz der Bruttoreaktion enthält der Ausdruck für  $\xi'$  oder das Zeitgesetz  $\xi' = f(\xi)$  der Bruttoreaktion stets auch ein *faktorielles Glied*, das notwendig *positiv* ist. In diesem Glied sind neben Koeffizienten der Teilreaktionen in der Regel auch Konzentrationen der Stabilen enthalten, und da sich nicht nur die absoluten, sondern auch die relativen Werte desselben im Zuge der Bruttoreaktion ändern, einzelne Ausdrücke gegenüber anderen verschwindend klein werden können, kann im Experimente das Phänomen des „Zeitgesetzwechsels“ beobachtet werden.

*Bruttoreaktionen* im stationären Zustande — und nur im letzteren weisen sie einen Umsatz auf — verhalten sich daher ihrem *Zeitgesetze*  $\xi' = f(\xi)$  nach wie *Urreaktionen* [*Zeitgesetz*  $x' = f(x)$ ], sie bilden gewissermaßen eine *höhere* (komplexe) *Einheit von einfachen Reaktionen*, mit ihrer Bruttogeschwindigkeit  $\xi'$  können sie in Konkurrenz mit anderen Bruttoreaktionen und Urreaktionen treten und mit ihnen weitere Systeme von Simultanreaktionen bilden<sup>19</sup>.

<sup>19</sup> A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 48 (1942) 314.

Von den Partialgeschwindigkeiten in (1) können einzelne *laufende Gleichgewichte* sein, wodurch sich das Zeitgesetz  $\xi' = f(\xi)$  vereinfacht. Wenigstens *eine* der Partialgeschwindigkeiten muß aber von ihrem Gleichgewichte *entfernt* und diese eine Reaktion also zeitbestimmend sein, weil ansonst *alles* im Gleichgewicht und  $\xi' = 0$  wäre. Wenn darüber hinaus diese *eine* Reaktion noch *irreversibel* ist, so resultiert das denkbar *einfachste* Zeitgesetz der Bruttoreaktion. Dieser Fall einer *einzigen* zeitbestimmenden irreversiblen Reaktion ist im Experimente sehr häufig verwirklicht. Wegen der Einfachheit ihrer Zeitgesetze sind die hiehergehörigen Bruttoreaktionen und ihre Zeitgesetze relativ frühzeitig entdeckt und gedeutet worden.

§ 9. **Die übliche Betrachtungs- und Rechenweise.** Sie soll gleichfalls an dem einfachsten System von Simultanreaktionen:



dargelegt werden, wobei gleich vorausgeschickt werden möge, daß sie dadurch gekennzeichnet ist, daß sie nur mit *Konzentrationen* und nicht mit Umsatzvariablen operiert. In der Tat liegen dicke Bücher reaktionskinetischen Inhalts vor, in denen man vergeblich nach dem Begriff der Umsatzvariablen sucht.

Für den stationären Zustand wird nun *postuliert*:

$$z' = (k_1 A + k_4 B) - (k_2 + k_3) z = 0 \quad (3)$$

woraus folgt:

$$z = \frac{k_1 A + k_4 B}{k_2 + k_3}. \quad (4)$$

Die Gleichung ist *identisch* mit unserer Gleichung (5) in § 5 und aus ihr berechnet sich:

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{dB}{dt} = \frac{k_1 k_3 A - k_2 k_4 B}{k_2 + k_3}, \quad (5)$$

identisch mit unserer Gleichung (6) in § 5.

Nach (3) soll  $z$  *konstant* sein, aus dem Rechenergebnis (4) geht aber hervor, daß es mit  $A$  und  $B$  *variabel* ist. Wenn man aber nur für *kleine* Intervalle die Konstanz von  $z$  annimmt, so darf man die hieraus folgende Beziehung (4) *nicht* in eine Gleichung setzen, die wie (5) für das ganze große *Intervall* vom Augenblick der Stationärwerdung an bis  $t = \infty$  gelten soll.

In der Tat wird aber bei der Berechnung von  $z$  gar nicht von  $z' = 0$  Gebrauch gemacht, sondern nur davon, daß im stationären Zustande  $k_1 A + k_4 B = (k_2 + k_3) z$  als laufende Beziehung gesetzt werden kann. Der *Beweis* hierfür wurde allerdings erst von mir erbracht.

Neben  $\varepsilon' = 0$  oder der Konstanz von  $z$  wird nach einer weiteren Betrachtungsweise angenommen, daß im stationären Zustande die Geschwindigkeit der Bildung des Instabilen der Geschwindigkeit seiner Abreaktion gleichgesetzt werden kann. Diese Auffassung ist richtig und mit dem PGP identisch, indem die Bildungsgeschwindigkeit durch  $x'_1 = k_1 A - k_2 z$  und die Geschwindigkeit der Abreaktion durch  $x'_2 = k_3 z - k_4 B$  gegeben ist. Der Beweis hiefür wurde ebenfalls erst von mir erbracht. Von M. BODENSTEIN<sup>20</sup> wurde die Gleichheit der beiden Geschwindigkeiten wieder nur postuliert und überdies in das Gewand von Gleichungen gekleidet, die einer Kritik nicht standhalten.

Für die Bildungsgeschwindigkeit des Instabilen wird nämlich gesetzt:

$$+ \frac{dz}{dt} = k_1 A + k_4 B \quad (6)$$

und für die Geschwindigkeit seiner Abreaktion:

$$- \frac{dz}{dt} = (k_2 + k_3) z. \quad (7)$$

Aus der Gleichsetzung der beiden:

$$+ \frac{dz}{dt} = - \frac{dz}{dt} \quad (8)$$

folgt dann wieder (4) und hieraus abermals die Gleichung (5).

Nun habe ich bereits im Jahre 1927 einmal darauf verwiesen, daß die Gleichung (8) für ein  $dz/dt$ , das von Null verschieden ist, mathematisch unmöglich ist, und ferner darauf, daß in (6) und (7) mit ein und demselben Differentialquotienten zwei verschiedene Geschwindigkeiten bezeichnet werden, die überdies physikalisch unmöglich sind<sup>21</sup>. Kleidet man physikalische Unmöglichkeiten in Sätze der Wortsprache, so erhält man Konjunktivsätze. So ist (6) die Bildungsgeschwindigkeit des Zwischenstoffes, die zu beobachten wäre, wenn er sich nur bilden würde, und (7) seine Zerfallsgeschwindigkeit, die dann festzustellen wäre, wenn er nur wegreagieren würde. Ich habe daher damals vorgeschlagen, die Nichtidentität der beiden Zeitableitungen symbolisch, etwa durch zwei entgegengesetzt weisende Pfeile, zum Ausdruck zu bringen, so daß die Gleichung (8) die Form:

$$+ \frac{dz}{\downarrow dt} = - \frac{dz}{\leftarrow dt} \quad (9)$$

<sup>20</sup> M. BODENSTEIN, Z. physik. Chem. **120** (1926) 139.

<sup>21</sup> A. SKRABAL, Ann. Physik [4] **84** (1927) 624.

annimmt. Seitens der Gegenseite wurde diesem Vorschlag in-  
zwischen, wenn auch nur stillschweigend, zugestimmt, denn  
W. JOST<sup>22</sup> setzt:

$$\left(\frac{dz}{dt}\right)_+ = \left(\frac{dz}{dt}\right)_- \quad (10)$$

und H. J. SCHUMACHER<sup>23</sup> gibt den beiden Zeitableitungen in (8)  
den *Index* „entstehend“ bzw. „verschwindend“.

Was von *gegenläufigen*, *reziproken* oder *inversen* Reaktionen  
*im Experimente* gemessen wird, ist stets die *Totalgeschwindigkeit*,  
und setzen wir für letztere mit den *Klassikern*<sup>24</sup>:

$$\frac{dz}{dt} = k_1 A + k_4 B - (k_2 + k_3) z, \quad (11)$$

so kann diese Geschwindigkeit im stationären Zustande sowohl  
positive (Tabelle 3), als auch negative (Tabelle 2) Werte an-  
nehmen, doch ist sie stets eine *kleine Differenz*, womit abermals  
wird:

$$(k_2 + k_3) z = k_1 A + k_4 B. \quad (12)$$

Der den Gleichungen (6), (7) und (8) zugrundeliegende  
*Gedanke* ist vollkommen richtig. Die *mathematische Fassung* der  
ersteren lautet jedoch ganz *anders*, nämlich:

$$x_1' = k_1 A - k_2 z \quad (6^*)$$

$$x_2' = k_3 z - k_4 B \quad (7^*)$$

$$x_1' = x_2 \quad (8^*),$$

auf welche Fassung die *BODENSTEINSche Schule* gar nicht kommen  
konnte, und zwar darum nicht, weil sie allein mit den Stoff-  
konzentrationen, nicht aber mit Umsatzvariablen operiert. Die  
Zerlegung von Größen, die sich aus Konstanten und Variablen  
zusammensetzen, in letztere, ist aber die unerläßliche Voraus-  
setzung für die *mathematische* Behandlung einer Aufgabe der  
Infinitesimalrechnung. Das gilt bereits für die denkbar ein-  
fachste Kinetik, für die der irreversible Reaktion  $A \rightarrow B$ . Für  
letztere kann der *Chemiker* wohl schreiben  $B' = kA$ . Der *Mathe-  
matiker* vermag aber mit dieser Gleichung *nichts* anzufangen.  
Erst wenn man ihm auch mitteilt, daß  $A = a - x$  und  $B = b + x$

<sup>22</sup> W. JOST in G. M. SCHWAB, Handbuch der Katalyse I (Wien 1941) 120.

<sup>23</sup> H. J. SCHUMACHER, Chemische Gasreaktionen (Dresden 1938) 415, 422.

<sup>24</sup> Vgl. z. B. J. H. VAN'T HOFF, Vorlesungen I (Braunschweig 1898) 199;  
W. OSTWALD, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl. II, 2 (Leipzig 1896) 251, 255.

ist, wodurch aus der Gleichung des Chemikers die Gleichung  $x = k(a - x)$  des Mathematikers wird, vermag er mit ihr zu operieren.

Man könnte nun nach den *Variablen* fragen, die man einführen müßte, um mit ihrer Hilfe die Beziehung (9) bzw. (10) unter Vermeidung *ad hoc* eingeführter symbolischer Zeichen in ein Gewand zu kleiden, das nur die in der Infinitesimalrechnung *üblichen* Symbole enthält. Das ist allein möglich, wenn man mit der *BODENSTEIN*schen Schule den *beiden*, zum Gleichgewicht einer Einzelreaktion führenden *inversen Reaktionen* eine Sonderexistenz und damit je eine *eigene* Umsatzvariable zulegt. Diese Praxis hat sich in der erwähnten Schule derart eingebürgert, daß auch reversible *Bruttovorgänge* als *gesonderte Reaktionen* aufgefaßt und behandelt werden<sup>25</sup>. Sie nimmt allem Anscheine nach ihren Ausgang von den an dem Begriff der Kettenreaktionen entwickelten Vorstellungen. So wird z. B. die Reaktion  $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Br}$  in die *beiden* Reaktionen  $\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br}$  und  $2 \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$  *aufgespalten*, die erste als Startreaktion, die zweite als Kettenabbruchreaktion hingestellt, beiden also ein Sonderdasein zugeordnet.

Nach der *klassischen* Kinetik ist bekanntlich:

$$\begin{aligned} [\text{Br}_2] &= a - x \\ [\text{Br}] &= b + 2x, \end{aligned}$$

wo  $x$  die Umsatzvariable der *reversiblen* Reaktion  $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Br}$  ist. Nach der Auffassung der *BODENSTEIN*schen Schule müßte der Hinreaktion  $\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br}$  die Umsatzvariable  $y_1$ , der Rückreaktion  $2 \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$  die Variable  $y_2$  zugelegt werden, so daß wird:

$$\begin{aligned} [\text{Br}_2] &= a - y_1 + y_2 = a - (y_1 - y_2) \\ [\text{Br}] &= b + 2y_1 - 2y_2 = b + 2(y_1 - y_2). \end{aligned}$$

Man sieht sofort, daß  $y_1 - y_2 = x$  ist, daß also nur *eine* Systemvariable vorliegt, somit nur ein *Einakter* möglich ist, und  $x$  *nicht zu degenerieren vermag*<sup>26</sup>. Was also im Experimente gemessen werden kann, ist immer nur die *Totalgeschwindigkeit* der gegenläufigen Reaktionen. Die *Einzelreaktionen* eines reversiblen Reaktionspaares haben im Makroexperimente *kein* gesondertes Dasein, von ihnen ist in einem gegebenen Zeitpunkte immer *nur eine effektiv*, entweder vermehrt sich Br auf Kosten von  $\text{Br}_2$  oder umgekehrt. Das sind förmliche Selbstverständlichkeiten, der Hinweis auf letztere erscheint mir jedoch in Ansehung der Verstöße, die gegen sie begangen werden, nicht überflüssig. Die begrifflichen Schwierigkeiten, die die klassische chemische Dynamik bietet, dürfen offenbar nicht unterschätzt werden.

Analog wie die Reaktion  $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Br}$  könnten wir auch die beiden Reaktionen unseres binären Systems in die vier Reaktionen  $A \xrightarrow{1} Z$ ,  $Z \xrightarrow{2} A$ ,  $Z \xrightarrow{3} B$  und  $B \xrightarrow{4} Z$  mit den Umsatzvariablen  $y_1$  bis  $y_4$  aufspalten. Die Beziehungen zwischen den letzteren und unseren Systemvariablen  $x_1$  und  $x_2$  gingen dann aus:

<sup>25</sup> Vgl. etwa H. J. SCHUMACHER, *Chemische Gasreaktionen* (Dresden 1938) 445; M. BODENSTEIN und W. JOST in G. M. SCHWARZ, *Handb. der Katalyse I* (Wien 1941) 313.

<sup>26</sup> A. SKRABAL, „Von der Sprache der chemischen Reaktionsgleichungen“ im *Jahrbuch der Universität Graz* (Graz 1940) 216.

$$A = a - y_1 + y_2 = a - (y_1 - y_2) = a - x_1$$

$$B = b + y_3 - y_4 = b + (y_3 - y_4) = b + x_2$$

$$z = y_1 - y_2 - y_3 + y_4 = (y_1 - y_2) - (y_3 - y_4) = x_1 - x_2$$

hervor, wonach also  $y_1 - y_2 = x_1$  und  $y_3 - y_4 = x_2$  ist. Würden wir hingegen die vier  $y$  in der Gleichung für  $z$  so teilen, daß

$$z = (y_1 + y_4) - (y_2 + y_3),$$

so würde die Beziehung:

$$\frac{d(y_1 + y_4)}{dt} = \frac{d(y_2 + y_3)}{dt}$$

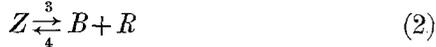
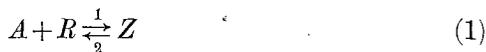
der Gleichung (9) bzw. (10) entsprechen. Zum Unterschied von  $y_1 - y_2$  und  $y_3 - y_4$  können  $y_1 + y_4$  und  $y_2 + y_3$  nicht durch die Systemvariablen  $x_1$  und  $x_2$  ausgedrückt werden und haben daher auch keinen physikalischen Sinn.

Die übliche *Rechenweise* führt also in dem angezogenen Falle zur *richtigen Lösung* der Rechenaufgabe, die übliche *Betrachtungsweise* ist aber *unhaltbar*. Die *Deutung* der üblichen Rechenweise fließt aus der Theorie der Simultanreaktionen.

In anderen Fällen liefert die übliche *Rechenweise* nur *mögliche Teillösungen*. Wie bereits in § 1 vorausgeschickt wurde, trifft dies für das Phänomen der „*Spurenkatalyse*“ zu.

*Nicht anwendbar* ist die übliche Rechenweise, wenn *mehrere* Bruttoreaktionen vorliegen und im Zuge des chemischen Geschehens *Stabile* und *Instabile* ihre Rollen *tauschen*. Alsdann führt die allgemeine Theorie der Simultanreaktionen allein zum Ziele<sup>27</sup>.

§ 10. **Spurenkatalyse.** Wir wählen abermals das denkbar einfachste Beispiel, das System der Teilreaktionen:



mit den Umsatzvariablen  $x_1$  und  $x_2$ . Je nachdem ob  $x'_1$ ,  $x'_2$  oder  $(x'_1 - x'_2)$  *zuerst* kleine Differenzen werden, sind abermals *drei* Zweiakter möglich. Uns interessiert nur *der* Zweiakter, der im ersten Akte stets „umsatzlos“ ist, womit  $Z$  ein *Instabiles* wird. Alsdann ist:



Bruttoreaktion und  $R$  *Katalysator* derselben. Die drei Reaktionsgleichungen stehen zueinander nach:

<sup>27</sup> Vgl. A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 48 (1942) 314.

$$(I) = (1) + (2) \quad (3)$$

in Beziehung, und während der Stationaritätsperiode ist  $x_1 = x_2 = \xi$ , wo  $\xi$  die Umsatzvariable der Bruttoreaktion (I) ist. Es gilt also für die Konzentrationen:

$$\left. \begin{aligned} A &= a - x_1 = a - \xi \\ B &= b + x_2 = b + \xi \end{aligned} \right\} \begin{aligned} z &= x_1 - x_2 \\ R &= r - x_1 + x_2 = r - z \end{aligned} \quad (4)$$

und somit für die Bruttogeschwindigkeit:

$$\xi' = k_1 A(r - z) - k_2 z = k_3 z - k_4 B(r - z). \quad (5)$$

Hieraus berechnet sich:

$$\left. \begin{aligned} z &= \frac{r(k_1 A + k_4 B)}{(k_2 + k_3) + (k_1 A + k_4 B)} \\ R &= \frac{r(k_2 + k_3)}{(k_2 + k_3) + (k_1 A + k_4 B)} \\ \xi' &= \frac{r(k_1 k_3 A - k_2 k_4 B)}{(k_2 + k_3) + (k_1 A + k_4 B)} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

worin  $A = a - \xi$  und  $B = b + \xi$  ist. Wir haben somit *alle* Konzentrationen aus den Anfangskonzentrationen  $a$ ,  $b$  und  $r$  und der Umsatzvariablen  $\xi$  dargestellt. Die Bruttogeschwindigkeit ist abermals von der Form  $\xi' = f(\xi)$ . Sie enthält neben der Richtungsdifferenz  $k_1 k_3 A - k_2 k_4 B$  ein faktorielles Glied, das stets positiv ist (§ 8).

Für das Gleichgewicht wird  $k_1 k_3 A = k_2 k_4 B$ , woraus sich folgende Gleichgewichtskonzentrationen berechnen:

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{k_2 k_4 (a + b)}{k_1 k_3 + k_2 k_4} & B &= \frac{k_1 k_3 (a + b)}{k_1 k_3 + k_2 k_4} \\ z &= \frac{r k_1 k_4 (a + b)}{(k_1 k_3 + k_2 k_4) + k_1 k_4 (a + b)} \\ R &= \frac{r(k_1 k_3 + k_2 k_4)}{(k_1 k_3 + k_2 k_4) + k_1 k_4 (a + b)} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Die Beziehungen (6) zeigen *zwei* sehr bemerkenswerte *Degenerierungen*. Wenn das  $r$  *so groß* ist, daß ihm gegenüber das stets sehr kleine  $z$  *verschwindend klein* ist, liegt „*Massenkatalyse*“ vor. Aus (5) berechnet sich alsdann:

$$\left. \begin{aligned} z &= \frac{r(k_1 A + k_4 B)}{k_2 + k_3} \\ R &= r = \text{konst.} \\ \xi' &= \frac{r(k_1 k_3 A - k_2 k_4 B)}{k_2 + k_3} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

welche Gleichungen aus den *allgemeinen* (6) für ein gegenüber  $(k_2 + k_3)$  verschwindend kleines Glied  $(k_1 A + k_4 B)$  hervorgehen. Bei der Massenkatalyse ist der Katalysator im wesentlichen in *freier Form* vorhanden, indem  $R \doteq r$  und  $z \ll r$  ist.

Ist ein erheblicher Anteil der dem reagierenden Systeme zugeführten Katalysatormenge  $r$  in *gebundener Form* als  $Z$  zugegen, so liegt „Spurenkatalyse“ vor. Im *extremsten* Falle der letzteren ist so gut wie *aller* Katalysator als Zwischenstoff  $Z$  vorhanden, also  $R \ll z$  und  $z \doteq r$ , das Glied  $(k_2 + k_3)$  ist verschwindend klein gegenüber  $(k_1 A + k_4 B)$ , und die allgemeinen Gleichungen (6) entarten zu:

$$\left. \begin{aligned} z &= r = \text{konst.} \\ R &= \frac{r(k_2 + k_3)}{k_1 A + k_4 B} \\ \xi' &= \frac{r(k_1 k_3 A - k_2 k_4 B)}{k_1 A + k_4 B} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Die Gesetzmäßigkeit dieser Gleichungen wird um so eher in Erscheinung treten, je *größer* die Menge des *Substrates* gegenüber der des *Katalysators* ist. Damit unter diesen Bedingungen die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  meßbar statthat, muß der Katalysator bereits in den kleinsten Konzentrationen merklich wirksam sein, also wirkliche „Spurenkatalyse“ vorliegen.

Die Gleichung für  $\xi'$  in (9) ergibt für  $k_4 = 0$  oder den irreversiblen Verlauf von  $A \rightarrow B$  die Geschwindigkeitsgleichung  $\xi' = k_3 r$ , wonach die Geschwindigkeit vom Substrat *unabhängig* und allein der Konzentration des *Spurenkatalysators proportional* ist. Dieses und andere sonderbare Zeitgesetze hat W. LANGENBECK an organischen Modellen von Fermentreaktionen experimentell aufzeigen können. Es besagt, daß die Partialreaktion (1) im laufenden Gleichgewichte ist, daß letzteres ganz nach der  $Z$ -Seite verlagert und daß die Abreaktion von  $Z$  nach Reaktion (2) zeitbestimmend ist.

Selbstredend kann das Gesetz  $\xi' = k_3 r$  *nicht bis Schluß* der Reaktion anhalten, weil alsdann  $\xi'$  niemals *Null* werden könnte. Für das *ganze* Reaktionsgebiet gilt allein die *allgemeine* Gleichung in (6), die für  $k_4 = 0$  und das laufende Gleichgewicht von (1) zu:

$$\xi' = \frac{k_1 k_3 A r}{k_2 + k_1 A} \quad (10)$$

wird. Solange noch  $k_1 A \gg k_2$ , gilt  $\xi' = k_3 r$ . In dem Maße als  $A$  *kleiner* wird, geht  $\xi' = k_3 r$  unter „Zeitgesetzwechsel“ über (10) in:

$$\xi' = \frac{k_1 k_3 A r}{k_2}$$

über, womit für  $A = 0$  auch  $\xi' = 0$  wird.

Sowie der *Spurenkatalysator* dem reagierenden Systeme in hoher Konzentration, also „in Masse“ zugesetzt wird, wird der Zwischenstoff *Z* ein *Stabiles*. Alsdann muß mit den Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} x_1' &= k_1(a - x_1)(r - x_1 + x_2) - k_2(x_1 - x_2) \\ x_2' &= k_3(x_1 - x_2) - k_4(b + x_2)(r - x_1 + x_2) \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

operiert werden. Sind  $x_1'$  und  $x_2'$  von ähnlicher Größenordnung, so liegt ein *Einakter* vor. Ist eine der beiden Partialgeschwindigkeiten sehr viel größer als die andere, so resultieren *Zweiakter*. Die mathematische Behandlung der letzteren erfolgt auf die gleiche Weise wie in § 4.

Nach der *üblichen Rechenweise* wird postuliert:

$$z' = k_1 AR + k_4 BR - (k_2 + k_3)z = 0,$$

woraus sich die Gleichungen in (8) ergeben, wenn man  $R = r$  setzt. Diese Lösung ist eine *Teillösung*, die allein für die *Massenkatalyse* gilt. Die *allgemeine Lösung* (6) der Rechenaufgabe kann nach der üblichen Rechenweise *nicht* erhalten werden. Letztere versagt also bei der Spurenkatalyse, und die von W. LANGENBECK beobachteten Zeitgesetze finden daher nach ihr *keine Erklärung*.

Was die *übliche Betrachtungsweise* weiters anlangt, so ist in Ansehung der letzteren unser Reaktionssystem besonders aufschlußreich. Nach der *allgemeinen Lösung* (6) ist die Konzentration des Zwischenstoffes *und* die des Katalysators im allgemeinen *variabel*, bei der Massenkatalyse ist jedoch allein das *z* variabel, das *R* aber *konstant*, im äußersten Grenzfalle der Spurenkatalyse nach (9) umgekehrt das *z* *konstant* und das *R* variabel. Die übliche Betrachtungsweise postuliert die *Konstanz* von *z* und gelangt auf dieser Basis zu den Gleichungen der *Massenkatalyse*, während in Wirklichkeit gerade umgekehrt die Konstanz von *z* nach (9) nur bei der Spurenkatalyse erfüllt sein kann.

§ 11. **Die Appendixsysteme.** Wir denken uns ein System, das ähnlicher Art ist wie das in § 10 behandelte, nur mit dem Unterschiede, daß *nicht* der Katalysator *R* selbst in das Reaktionsspiel eingreift, sondern ein *Instabiles* *Y*, das aus ihm entsteht:



Wenn das *Y* ein *Instabiles* sein soll, so muß die Reaktion (3) „umsatzlos“ im Sinne des § 2 sein. Ist auch noch *Z* ein *Instabiles*, wird  $A \rightleftharpoons B$  *alleinige Bruttoreaktion*. Ihr *Umsatz*  $\xi$  wird durch den Verlauf von (3) *nicht* merklich beeinflusst, wohl aber ihre

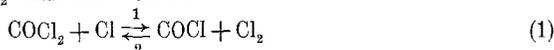
*Geschwindigkeit*  $\xi$ . Ich habe daher vorgeschlagen, die Reaktion (3) als „Appendix“, das ganze System der Simultanreaktionen (1), (2) und (3) als „Appendixsystem“ zu bezeichnen.

Derartige Appendixsysteme sind sehr häufig. Hieher gehört die von W. LANGENBECK<sup>28</sup> untersuchte Spaltung der  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren in  $\text{CO}_2$  und Aldehyd durch primäre Amine  $\text{H}_2\text{NR}$  als künstliche Carboxylasen nach dem Schema:



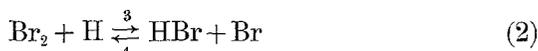
mit  $A \rightleftharpoons B + C$  als Bruttoreaktion und die Reaktion (3) als umsatzloser Appendix.  $A$  ist die Ketocarbonsäure,  $B$  der Aldehyd,  $C$  Kohlendioxyd,  $D$  Wasser,  $R$  der Katalysator — das Amin —, das Instabile  $Y$  die Iminosäure, das Instabile  $Z$  das Aldehydimin.

Noch häufiger sind Appendixsysteme, bei welchen ein *Reaktant* der Bruttoreaktion *selbst* — also autokatalytisch — im Appendix ein Instabiles bildet, das in den Chemismus der Bruttoreaktion eingreift. Das ist etwa der Fall bei der vieluntersuchten reversiblen Spaltung des Phosgens<sup>29</sup> nach der Bruttoreaktion  $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$  und dem Schema:



wo (3) der Appendix ist und  $\text{Cl}$  und  $\text{COCl}$  die Instabilen sind.

Die rechnerische Behandlung eines solchen Appendixsystems vom Standpunkt der *Theorie der Simultanreaktionen* sei an der bereits klassisch gewordenen Reaktion der *Bildung des Bromwasserstoffes* aus seinen Elementen dargelegt. Das Schema lautet:



und seine Bruttoreaktion:

<sup>28</sup> W. LANGENBECK, Z. angew. Chem. **45** (1932) 97.

<sup>29</sup> Literatur bei H. J. SCHUMACHER, Chem. Gasreaktionen (Dresden 1938) 444.



wonach also (3) der umsatzlose Appendix ist und Br und H die Instabilen sind.

Bezeichnen  $x_1$ ,  $x_2$  und  $x_3$  die Umsatzvariablen der Partialreaktionen,  $\xi$  die der Bruttoreaktion, so gilt:

$$\left. \begin{aligned} [\text{H}_2] &= A = a - x_1 = a - \xi \\ [\text{Br}_2] &= B = b - x_2 - x_3 = b - x_2 = b - \xi \\ [\text{HBr}] &= C = c + x_1 + x_2 = c + 2\xi \\ [\text{Br}] &= y = r - x_1 + x_2 + 2x_3 \\ [\text{H}] &= z = x_1 - x_2 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Nach dem PGP ist:

$$\xi' = k_1 A y - k_2 C z = k_3 B z - k_4 C y. \quad (5)$$

Ein Umsatz nach der Bruttoreaktion hat nur dann statt, wenn sich letztere im stationären Zustande befindet. Alsdann verhält sich aber die Bruttoreaktion nach § 8 wie eine *einfache Reaktion* mit der Umsatzvariablen  $\xi$ .

Als eine *weitere* Reaktion kommt der Appendix (3) mit seiner Umsatzvariablen  $x_3$  hinzu, so daß ein *binäres System* mit den Geschwindigkeiten  $\xi'$  und  $x_3'$  vorgelegen ist, welches System somit als *Einakter* oder *Zweiakter* zu verlaufen vermag.

Je nachdem ob  $\xi'$  oder  $x_3'$  die sehr viel größere Geschwindigkeit ist, sind *zwei Zweiakter* möglich.

A. In dem *einen Zweiakter* sei  $\xi' \gg x_3'$ , so daß wir während seines *ersten Aktes*  $x_3$  vernachlässigen können und nach (4) folgt:

$$y + z = r. \quad (6)$$

Mit (5) und (6) sind *drei* Gleichungen vorgelegen, nach welchen sich  $\xi'$ ,  $y$  und  $z$  berechnen lassen. Das Ergebnis der Rechnung ist:

$$\left. \begin{aligned} y &= \frac{(k_2 C + k_3 B) r}{(k_2 C + k_3 B) + (k_1 A + k_4 C)} \\ z &= \frac{(k_1 A + k_4 C) r}{(k_2 C + k_3 B) + (k_1 A + k_4 C)} \\ \xi' &= \frac{(k_1 k_3 A B - k_2 k_4 C^2) r}{(k_2 C + k_3 B) + (k_1 A + k_4 C)} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Die Formeln sind ganz analog den Formeln (6) in § 10. Es liegt abermals *Spurenkatalyse* vor. Die Geschwindigkeit ist von  $r$

in hohem Maße abhängig. Dieses  $r$  ist wieder von der *Vorgeschichte* der Ausgangsstoffe abhängig, und daher sind die Messungen *schlecht* reproduzierbar. Würde man, etwa durch eine gewogene Menge Natrium<sup>30</sup>, nach  $\text{Na} + \text{Br}_2 = \text{NaBr} + \text{Br}$  eine *wohldefinierte* Konzentration  $r$  des Bromatoms herstellen, so wäre die Reproduzierbarkeit eine gute.

Auf den *ersten* Akt folgt dann nach einer reaktionslosen Pause der *zweite*, sehr viel *langsamere* Akt. Während desselben verläuft in „umsatzloser“ Reaktion der Appendix (3) mit den nach dem ersten Akt noch vorliegenden Resten an  $\text{Br}_2$  und  $\text{Br}$  bis zum totalen Gleichgewichte.

B. Ein anderer *Zweiakter* ist für  $x'_3 \gg \xi'$  zu beobachten. Im *ersten*, *raschen*, aber umsatzlosen Akte verläuft die Reaktion (3) bis zum *Gleichgewichte*, das im *langsamen* *zweiten* Akte ein *laufendes* ist:

$$k_5 B = k_6 y^2. \quad (8)$$

In (5) und (8) liegen nun wieder drei Gleichungen vor, nach welchen sich  $\xi'$ ,  $y$  und  $z$  berechnen. Das Ergebnis der Rechnung ist:

$$\left. \begin{aligned} y &= \sqrt{\frac{k_5 B}{k_6}} \\ z &= \frac{k_1 A + k_4 C}{k_2 C + k_3 B} \sqrt{\frac{k_5 B}{k_6}} \\ \xi' &= \frac{(k_1 k_3 AB - k_2 k_4 C^2)}{k_2 C + k_3 B} \sqrt{\frac{k_5 B}{k_6}} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Diese Geschwindigkeit  $\xi'$  ist natürlich *ausgezeichnet reproduzierbar*. Selbstredend sind in (7) und (9) die Konzentrationen  $A$ ,  $B$  und  $C$  mit  $\xi$  nach  $A = a - \xi$ ,  $B = b - \xi$  und  $C = c + 2\xi$  veränderlich, so daß stets  $\xi' = f(\xi)$  ist.

C. Sind schließlich  $\xi'$  und  $x'_3$  von *ähnlicher* Größenordnung, so liegt ein *Einakter* vor. Die Berechnung von  $y$ ,  $z$  und  $\xi'$  macht alsdann eine *Integration* erforderlich, bezüglich welcher ich auf ältere Arbeiten verweise<sup>31</sup>. Bei der Integration machen wir nach § 6 davon Gebrauch, daß vom Zeitpunkt der Störung des stationären Zustandes bis zu seiner Wiederherstellung die *Stabilen konstant* gesetzt werden können. Während wir in § 6

<sup>30</sup> Vgl. ST. VON BOGDANDY und M. POLANYI, Z. Elektrochem. **33** (1927) 554; Naturwissensch. **15** (1927) 410.

<sup>31</sup> A. SKRABAL, Mh. Chem. **64** (1934) 289; Z. Elektrochem. **42** (1936) 228.

Störungen in Zeitabständen angenommen haben, erfolgt diesmal die Störung durch den Verlauf des Appendix (3) *stetig*, was aber an der Sachlage nichts ändert. Die Integrationskonstante ergibt sich daraus, daß wir als *Nullpunkt* der Zeitzählung den Zeitpunkt der Einstellung des stationären Zustandes wählen. In diesem Zeitpunkt ist der Annahme nach noch *kein* Umsatz nach der Appendixreaktion erfolgt, so daß der zugehörige Wert von  $y$  der der Gleichungen in (7) ist.

Das *Ergebnis der Integration* lautet alsdann:

$$\left. \begin{aligned} y &= PR \\ z &= \frac{\alpha}{\beta} PR \\ \xi' &= \frac{(k_1 k_3 AB - k_2 k_4 C^2)}{\beta} PR \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

worin bedeutet:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= k_1 A + k_4 C \\ \beta &= k_2 C + k_3 B \\ R &= \sqrt{\frac{k_3 B}{k_6}} \\ P &= \frac{1 - Q \exp(-\varphi t)}{1 + Q \exp(-\varphi t)} \\ Q &= \frac{(\alpha + \beta) R - \beta r}{(\alpha + \beta) R + \beta r} \\ \varphi &= \frac{4\beta \sqrt{k_3 k_6 B}}{\alpha + \beta} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Nach dem Übergangsprinzip (§ 6) gelten obige Beziehungen nicht nur für *konstante* Konzentrationen der Stablen, sondern auch dann, wenn letztere nach  $A = a - \xi$ ,  $B = b - \xi$  und  $C = c + 2\xi$  mit  $\xi$  *variabel* sind. Unsere Gleichung für die Geschwindigkeit der Bromwasserstoffbildung ist also nicht mehr von der Form  $\xi' = f(\xi)$ , sondern von der Form  $\xi' = f(\xi, t)$ , was darauf zurückzuführen ist, daß wir eine Integration vornehmen mußten. Die Grenzwerte von  $\xi$  und  $t$  sind  $\xi = 0$  für  $t = 0$ , und für  $t = \infty$  folgt das  $\xi$  aus:

$$k_1 k_3 (a - \xi) (b - \xi) = k_2 k_4 (c + 2\xi)^2, \quad (12)$$

für welches  $\xi$  abermals alle Teilreaktionen und die Bruttoreaktion im Gleichgewichte sind.

Unsere Gleichungen in (10) und (11) sind die *allgemeine Lösung des Problems*. In ihr sind auch die *Zweiakter* und ihre Gleichungen (7) und (9) als *Grenzfälle* eingeschlossen, genau so wie im Integral des Einakters in § 7 die Gleichungen der Zweiakter in § 4 und § 5 als Grenzfälle in nuce enthalten sind. So ergeben (10) und (11) für  $t=0$  und  $k_5=k_6=0$  die Gleichungen (7) und für  $t=\infty$  und  $k_5=k_6=\infty$  die Gleichungen (9). Infolge des Vorkommens der Koeffizienten des Appendix in der  $e$ -Potenz genügt jedoch ein  $k_6$ , das um *wenige* Zehnerpotenzen größer als  $k_1$  ist, um den Grenzfall (9) oder das *laufende* Gleichgewicht  $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Br}$  herbeizuführen, was für die Beurteilung der experimentellen Ergebnisse von Bedeutung ist

Nach der *üblichen Rechenweise* wird gesetzt:

$$\left. \begin{aligned} y' &= (k_2 C + k_3 B)z + 2k_5 B - (k_1 A + k_4 C)y - 2k_6 y^2 = 0 \\ z' &= (k_1 A + k_4 C)y - (k_2 C + k_3 B)z = 0 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

woraus durch Addition folgt:

$$y' + z' = 2(k_5 B - k_6 y^2) = 0. \quad (14)$$

Aus diesen Gleichungen ergeben sich *allein* die Beziehungen (9), somit *nur eine der möglichen Lösungen* der Rechenaufgabe. Die allgemeine Lösung (10) und (11), sowie der Grenzfall (7) werden nach ihnen *nicht* erhalten. Aus der Nullsetzung von  $y' + z'$  nach (14) folgt  $k_6 y^2 = k_5 B$  oder das *laufende* Gleichgewicht des Appendix (3). Für diesen *Spezialfall* fährt die übliche Rechenweise zu dem richtigen Ergebnis.

Die Appendixsysteme decken sich mit den Systemen, die man gewöhnlich als „*Kettenreaktionen*“ bezeichnet, doch herrscht hinsichtlich der Definition des letzteren Begriffes keine Einheitlichkeit, indem sehr häufig wahllos *alle* Reaktionssysteme, die von den Klassikern als „*Folgewirkungen*“ bezeichnet wurden, unter dem Namen der Kettenreaktionen zusammengefaßt werden. Aus diesem Grunde wollen wir an der Bezeichnungsweise „Appendixsysteme“ und an der eingangs gegebenen Definition dieses Begriffes festhalten. Wie die Betrachtungsweisen, die sich an die Gleichung  $z' = 0$  anschließen, so bedürfen auch die Vorstellungen und Begriffe (Startreaktion oder Ketteneinleitung, Kettenträger, Kettenverzweigung, Kettenfortführung, Kettenlänge, Kettenabbruch), die mit den Kettenreaktionen verbunden sind, einer Klärung und schärferen Fassung durch die Theorie der Simultanreaktionen.

§ 12. **Mediumkatalyse.** Nach R. WEGSCHEIDER<sup>32</sup> werden *zweierlei* Arten von Katalysatoren unterschieden. Die *einen* Katalysatoren ändern die *Reaktionsbahn* und damit das Reaktionsschema oder das *Reaktionssystem*. Sie werden gewöhnlich als „*Zwischenreaktionskatalysatoren*“ oder „*Übertragungskatalysatoren*“ bezeichnet. Hieher gehören die in den §§ 10 und 11

<sup>32</sup> R. WEGSCHEIDER, Mh. Chem. 21 (1900) 361 und Z. physik. Chem. 43 (1900) 290.

behandelten Katalysen. Die *anderen* Katalysatoren ändern *nichts* an der Reaktionsbahn, wohl aber ändern sie die *durchschnittliche Beschaffenheit* aller Molekelarten und damit auch der Molekeln, die sich *nicht gerade in Reaktion* befinden. Die Beeinflussung der durchschnittlichen Beschaffenheit sämtlicher Molekeln entspricht jenen Erscheinungen, welche als „Einfluß des Mediums“ bekannt sind. Man kann alsdann von „*Mediumkatalyse*“ sprechen. Wenn der Mediumkatalysator bereits in solchen Konzentrationen wirksam ist, daß er das *Medium selbst nicht merklich* beeinflußt, wohl aber die *Geschwindigkeit* der in diesem Medium verlaufenden Reaktion, so liegt „*Mediumspurenkatalyse*“ vor<sup>33</sup>.

Der Mediumspurenkatalysator  $M$  ändert die *Koeffizienten inverser Reaktionen* in gleicher Weise, und findet diese Änderung *proportional* seiner Konzentration statt, so lautet das Zeitgesetz, etwa der Reaktion  $A \xrightarrow{\frac{1}{2}} B$ ,  $x' = M(k_1 A - k_2 B)$ , wo das  $M$  sowohl ein Reaktant als auch ein reaktionsfremder Stoff sein kann. Nach der „*Stoßtheorie*“ sagt man dann, daß die Stoffe  $A$  und  $B$  der *monomolekularen* Reaktion nur im *Zweierstoß* reagieren. Lautet die Gleichung der Reaktion  $A \xrightarrow{\frac{1}{2}} 2B$  und demgemäß ihre Geschwindigkeit  $x' = M(k_1 A - k_2 B^2)$ , so ist damit gesagt, daß das  $A$  im *Zweierstoß*, das  $B$  im *Dreierstoß* reagiert. Das gilt für *verdünnte Gase*. Wenn hochgespannte Gase als Solvens oder Reaktionen in einem flüssigen Lösungsmittel vorliegen, wird das  $M$  im wesentlichen vom „*Medium*“ bestimmt. Bei konstantem Medium ist aber immer noch *Mediumspurenkatalyse* möglich, sowie der Katalysator  $R$  derart wirksam ist, daß er *nicht* die Eigenschaften des Mediums, wohl aber die *Reaktionsgeschwindigkeit* in dem gegebenen Medium bestimmt, etwa derart, daß die Geschwindigkeit inverser Reaktionen seiner Konzentration  $R$  proportional ist.

Mediumkatalyse ist natürlich auch bei *Bruttoreaktionen* möglich. Es ist alsdann nichts weiteres zu tun, als in den betreffenden Formeln an Stelle der Koeffizienten reziproker Reaktionen das *Produkt* aus diesen Koeffizienten mit der Katalysatorkonzentration  $R$  zu setzen, wo der Katalysator  $R$  sowohl ein reaktionsfremder Stoff, als auch ein *Stabiles*, also ein Reaktant der Bruttoreaktion, oder auch ein *Massenkatalysator* sein kann. Anders, wenn der Mediumkatalysator ein *Instabiles*

<sup>33</sup> A. SKRABAL, Homogenkinetik (Dresden 1941) 206 ff.

und damit notwendig ein *Mediumspurenkatalysator* ist, denn alsdann darf seine Konzentration im Zeitgesetz der Bruttoreaktion *nicht* auftreten, wenn unsere Rechenaufgabe als gelöst bezeichnet werden soll.

Abermals sei an dem denkbar einfachsten Falle <sup>34</sup> diese *Mediumkatalyse* exemplifiziert. Die Bruttoreaktion  $A \rightleftharpoons B$  soll nach:



über das Instabile  $Z$  verlaufen, so daß gilt:

$$A = a - x_1 = a - \zeta \quad B = b + x_2 = b + \xi \quad z = x_1 - x_2, \quad (3)$$

und das PGP lautet:

$$\zeta' = x_1' = x_2'. \quad (4)$$

Weil die Bruttoreaktion der Annahme nach nur über  $Z$  verläuft, kann ihre Beschleunigung nur dadurch zustandekommen, daß die *Partialreaktionen* durch  $Z$  beschleunigt werden. Werden *beide* Teilreaktionen beschleunigt, so wird aus (4):

$$\xi' = z(k_1 A - k_3 z) = z(k_3 z - k_4 B), \quad (5)$$

wonach sich berechnet:

$$z = \frac{k_1 A + k_4 B}{k_2 + k_3} \quad (6)$$

und ferner:

$$\xi' = \frac{(k_1 A + k_4 B)(k_1 k_3 A - k_2 k_4 B)}{(k_2 + k_3)^2}. \quad (7)$$

Die Reaktion wird daher „bruttomäßig“ sowohl durch das Edukt  $A$  als auch durch das Produkt  $B$  katalytisch beschleunigt. Auf daß sie „anläuft“, bedarf es nach (5) des Zwischenstoffes  $Z$ , da aber grundsätzlich kein Stoff absolut frei von seinen Zeretzungsprodukten ist, ist die Möglichkeit des Anlaufens stets gegeben. Die Anlaufzeit fällt überdies in die *vor* der Stationaritätsperiode gelegene, umsatzlose Einleitungsperiode. Einmal im stationären Zustande, ist die Reaktion nach dem Zeitgesetze (7) *streng reproduzierbar*.

Reaktionen, deren Ablauf eine kürzer oder länger währende, aber häufig schwer reproduzierbare *Keimungsperiode* vorausgeht, die aber, einmal im Gange, streng reproduzierbar verlaufen, gibt es in großer Zahl. Ich erinnere an die

<sup>34</sup> Vgl. hiezu auch D. A. FRANK-KAMENETZKI, J. physik. Chem. **14** (1940) 695 (russisch).

Einwirkung von Permanganat auf Oxalsäure mit *kurzer*, und an die ähnliche Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol mit oft *tagelanger* Keimungszeit. Sie werden durch einen *Zwischenstoff* beschleunigt, der grundsätzlich sowohl Übertragungskatalysator als auch Mediumkatalysator sein kann <sup>35</sup>.

Die weitere Möglichkeit ist die, daß *nur eine* der Teilreaktionen durch  $Z$  beschleunigt wird. Wir greifen von den beiden denkbaren Fällen nur den interessanteren heraus, den der Beschleunigung der *ersten* Partialreaktion. Die Beziehung (4) lautet dann:

$$\xi' = z(k_1 A - k_2 z) = k_3 z - k_4 B. \quad (8)$$

Das gibt die in  $z$  *quadratische* Gleichung:

$$k_2 z^2 + (k_3 - k_1 A)z - k_4 B = 0, \quad (9)$$

von deren beiden reellen Wurzeln nur eine *positiv* ist und daher allein einen physikalischen Sinn hat. Setzen wir zur Abkürzung:

$$W = \sqrt{(k_3 - k_1 A)^2 + 4 k_2 k_4 B}, \quad (10)$$

so lautet letztere:

$$z = \frac{W - (k_3 - k_1 A)}{2 k_2}, \quad (11)$$

oder damit identisch:

$$z = \frac{2 k_4 B}{W + (k_3 - k_1 A)}. \quad (12)$$

Von den beiden Ausdrücken ist für den Zweck der Diskussion und der numerischen Rechnung bald der eine, bald der andere geeigneter.

Analog berechnen sich für die Bruttogeschwindigkeit die zwei Ausdrücke der Form:

$$\xi' = \frac{k_3 W - [k_3(k_3 - k_1 A) + 2 k_2 k_4 B]}{2 k_2} \quad (13)$$

$$\xi' = \frac{2 k_4 B (k_1 k_3 A - k_2 k_4 B)}{k_3 W + [k_3(k_3 - k_1 A) + 2 k_2 k_4 B]}. \quad (14)$$

Die Gleichung (14) enthält die Richtungs­differenz der Bruttoreaktion und besagt, daß für  $k_2 k_4 B = k_1 k_3 A$  das Gleichgewicht erreicht ist, und ferner, daß die Reaktion *bruttomäßig* durch das *Reaktionsprodukt*  $B$ , also *autokatalytisch* beschleunigt wird.

Nur durch das Ausrechnen von *Zahlenbeispielen* gewinnt man einen Einblick in den Ablauf des chemischen Geschehens. Wir wollen daher das  $z$  und die Geschwindigkeit  $\xi'$  nach obigen

<sup>35</sup> Siehe auch W. LANGENBECK, Naturwiss. 30 (1942) 30.

Formeln für gegebene Werte der *Koeffizienten* und der Konzentrationen  $A$  und  $B$  berechnen, wo die Konzentrationen der Stabilen nach (3) durch  $A+B=a+b$  geregelt sind.

Die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  der Tabelle 5 ist merklich *reversibel*. Die Konstanten sind:  $k_1=2 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_2=2 \cdot 10^4$ ,  $k_3=10^{-2}$ ,  $k_4=1/9 \cdot 10^{-8}$ , ferner  $a=1$  und  $b=0$ .

Tabelle 5.

$A$	$B$	$10^2(k_2-k_1A)$	$10^2 W$	$10^7 z$	$10^8 \xi'$
0'99	0'01	- 0'98	0'98452	4'911	4'90
0'90	0'10	- 0'80	0'85374	4'134	4'02
0'70	0'30	- 0'40	0'65320	2'633	2'30
0'50	0'50	$\mp$ 0	0'66666	1'666	1'111
0'30	0'70	+ 0'40	0'88442	1'211	0'433
0'15	0'85	+ 0'70	1'1160	1'040	0'096
0'11	0'89	+ 0'78	1'1831	1'008	0'019
0'10	0'90	+ 0'80	1'2000	1'000	0

Der Reaktionsverlauf ist ein ganz *normaler*. Anders, wenn die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  *irreversibel* im Sinne des § 2 ist, was für ein sehr kleines  $k_4$  zutrifft. Alsdann sind, je nachdem ob  $k_1 a$  kleiner oder größer als  $k_3$  ist, *zwei Fälle* zu unterscheiden. In der Tabelle 6 sind die beiden Fälle mit  $a=1$  und  $b=0$  für folgende Koeffizienten ausgerechnet:

	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	
Fall A:	$10^{-2}$	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-2}$	$10^{-16}$	$k_1 a < k_3$
Fall B:	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^4$	$10^{-2}$	$10^{-16}$	$k_1 a > k_3$

Tabelle 6.

		Fall A		Fall B	
$A$	$B$	$10^{14} z$	$10^{16} \xi'$	$z$	$\xi'$
0'99	0'01	0'0099	0'0098	$4 \cdot 9 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 9 \cdot 10^{-9}$
0'90	0'10	0'0909	0'0818	$4 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 0 \cdot 10^{-9}$
0'70	0'30	0'2308	0'1616	$2 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 0 \cdot 10^{-9}$
0'50	0'50	0'3334	0'1667	$5 \cdot 0 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 0 \cdot 10^{-13}$
0'30	0'70	0'4119	0'1236	$1 \cdot 75 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 05 \cdot 10^{-16}$
0'10	0'90	0'4735	0'0473	$1 \cdot 12 \cdot 10^{-14}$	$0 \cdot 22 \cdot 10^{-16}$
0'01	0'99	0'4973	0'0050	$1 \cdot 01 \cdot 10^{-14}$	$0 \cdot 02 \cdot 10^{-16}$
$10^{-8}$	1	0'5	0	$10^{-14}$	0

Im Falle  $A$  ist die Differenz  $\Delta = k_3 - k_1 A$  von Anfang an *positiv* und *bleibt* es, da das  $A$  mit der Zeit immer nur kleiner wird. Das zweite Glied unter der Wurzel  $W$  ist verschwindend klein, so daß durch Reihenentwicklung folgt:

$$z = \frac{k_4 B}{k_3 - k_1 A}, \quad (15)$$

gemäß der Gleichung (12) für  $W = k_3 - k_1 A$ . Das  $z$  steigt *dauernd* an, und dementsprechend verhält sich die Bruttogeschwindigkeit  $\xi'$ : Sie nimmt anfangs zu, erreicht ein Maximum und klingt wieder ab. Die Bruttoreaktion verhält sich ganz normal wie jede andere *autokatalytische* Reaktion. Das Gleichgewicht wird in einem *Einakter* erreicht.

Der Verlauf im Falle  $B$  ist *ungewöhnlich*. Zu Anfang ist  $\Delta < 0$  und das zweite Glied der Wurzel zunächst noch verschwindend klein. Nach (10) und (11) folgt alsdann:

$$z = \frac{k_1 A - k_3}{k_2}, \quad (16)$$

doch hält diese Beziehung *nicht* an, weil  $A$  rasch kleiner wird, und in dem *Augenblicke*, da  $k_1 A = k_3$  geworden, folgt für *diesen Zeitpunkt* nach (9):

$$z = \sqrt{\frac{k_4 B}{k_2}}, \quad (17)$$

und von da ab ist  $\Delta$  wieder *positiv*. Als bald wird wieder  $\Delta^2$  groß gegenüber  $4k_2 k_4 B$ , so daß nunmehr die Beziehung (15) gilt. Der katalysierende Zwischenstoff *fällt ständig*, zunächst *allmählich*, in unmittelbarer Nähe des Zeitpunktes, da gerade  $k_1 A = k_3$  geworden, aber *rapid*, im durchgerechneten Beispiele um 7 Zehnerpotenzen, später wieder *allmählich*, und demgemäß verhält sich auch die Geschwindigkeit  $\xi'$ .

Der Fall  $B$  verhält sich wie ein *Zweiakter*, dessen Akte *pausenlos* ineinander übergehen. Ist  $\xi' = 10^{-16}$  eine *meßbare* Geschwindigkeit, so ist der Einakter  $A$  *meßbar*, der erste Akt des Zweiaktors  $B$  *unmeßbar rasch* und erst der *zweite* Akt meßbar. Das Merkwürdige an dem Zweiakter ist, daß in beiden Akten *derselbe* Bruttovorgang  $A \rightarrow B$ , aber mit sehr verschiedener Geschwindigkeit verläuft.

Die Gleichungen (11) bis (14) sind die *allgemeinen* des *Einaktors*, in denen als *Entartungen* auch die des *Zweiaktors* enthalten sind, ähnlich wie in den Gleichungen des Einaktors in § 7 auch die Gleichungen der Zweiakter in §§ 4 und 5 als Degene-

rierungserscheinungen eingeschlossen sind. Auch im vorliegenden Falle sind die Gleichungen (15), (16) und (17) die Wurzeln der *linearen* und *quadratischen* Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} (k_3 - k_1 A) z - k_4 B &= 0 \\ k_2 z + (k_3 - k_1 A) &= 0 \\ k_2 z^2 - k_4 B &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

die Entartungen der *allgemeinen* quadratischen Gleichung (9) für ein *verschwindend kleines*  $k_4 B$  vorstellen. Die *erste* Gleichung in (18) liefert das *kleine*  $z$  des *zweiten* Aktes, die *zweite* das *große*  $z$  des *ersten* Aktes des *Zweiakters* und die *dritte* Gleichung die *singuläre* Wurzel für  $k_1 A = k_3$ .

Bei den Berechnungen von zusammengesetzten Reaktionen ist es sehr häufig *üblich*, Degenerierungen bereits in dem *ursprünglichen* Ansatz vorzunehmen. Alsdann würden wir für ein sehr kleines  $k_4$  an Stelle von (8) erhalten:

$$\xi' = z(k_1 A - k_2 z) = k_3 z \quad (19)$$

beziehungsweise — nach der *BODENSTEINSCHEN* Rechenmethode —:

$$z' = k_1 A z - (k_2 z^2 + k_3 z) = 0 \quad (20)$$

und hieraus als *einzige Lösung* der Rechenaufgabe:

$$z = \frac{k_1 A - k_3}{k_2} \quad (21)$$

und damit für die Geschwindigkeit der *irreversiblen* Reaktion  $A \rightarrow B$ :

$$\xi' = \frac{k_3 (k_1 A - k_3)}{k_2} \quad (22)$$

Das würde besagen, daß die Reaktion  $A \rightarrow B$ , entgegen der Annahme des *vollständigen* Ablaufes, nur dann verläuft, wenn  $k_1 A > k_3$ , und *stehen bleibt*, wenn  $k_1 A = k_3$  geworden ist. Dieses Rechenergebnis ist ein „*kinetisches Paradoxon*“, ähnlich dem „*thermodynamischen Paradoxon*“ von R. WEGSCHEIDER<sup>36</sup>. In der Tat bleibt die Reaktion *nicht* stehen, sondern verläuft in einem *zweiten* Reaktionsakte mit sehr *vermindert*er Geschwindigkeit weiter.

Bei Simultanreaktionen ist es also im allgemeinen *nicht* statthaft, mit *irreversiblen* Abläufen von *vornherein* zu operieren. So habe ich vor kurzem gezeigt<sup>37</sup> daß die *Nebenreaktionen*  $A \rightleftharpoons B_1$  und  $A \rightleftharpoons B_2$  *notwendig* auch zu dem Gleichgewichte  $B_1 \rightleftharpoons B_2$  führen müssen, was aber nur dann möglich ist, wenn sie grundsätzlich *reversibel* sind. Ist die Reversibilität eine merkliche, so wird das totale Gleichgewicht in einem *Einakter* erreicht, sind jedoch die beiden Nebenwirkungen „*irreversibel*“ im Sinne des § 2, so wird das totale Gleichgewicht erst im *zweiten* Akte eines *Zweiakters* erzielt. Die Dinge liegen also genau so, wie in dem soeben behandelten Falle *B* der *Mediumkatalyse*.

<sup>36</sup> R. WEGSCHEIDER, Mh. Chem. 22 (1901) 849 und Z. physik. Chem. 39 (1902) 266.

<sup>37</sup> A. SKRABAL, Ber. dtsch. chem. Ges. 76 (1943) 281.

Die *zusammengesetzten Reaktionen* sind ebenfalls Simultanreaktionen, die grundsätzlich reversibel sind. Das Zeitgesetz der *irreversiblen* Bruttoreaktion erhält man aus dem der *reversiblen* durch Vernachlässigung des *zweiten* Gliedes der Richtungsdivergenz. Es ist aber bedenklich, zur Vereinfachung bereits im Schema *irreversible Teilreaktionen* anzunehmen — was sehr häufig geschieht — weil diese Rechnung zu *unrichtigen Ergebnissen* führen kann, was namentlich dann zutrifft, wenn durch diese vereinfachende Annahme der *Grad* der Gleichungen in den Instabilen ein *anderer* (niederer) wird.

### Zusammenfassung und Schlußwort.

Die Mehrzahl der im Experimente zu beobachtenden chemischen Umsetzungen sind nach allen Erfahrungen keine Direktreaktionen, sondern aus einfachen Teilreaktionen zusammengesetzt oder *Bruttoreaktionen*. Sie wurden im Jahre 1913 von M. BODENSTEIN durch die *postulierte Annahme* einer zeitlichen Unveränderlichkeit der *Instabilen* der experimentellen Erforschung zugänglich gemacht, und von da ab hat eine ungeahnte Entwicklung der chemischen Kinetik ihren Anfang genommen. Sein *Postulat* hat BODENSTEIN nicht auf mathematischem Wege durch Herleitung, sondern auf intuitivem Wege gewonnen. Es ist der klassischen chemischen Kinetik *fremd*, und daher sieht BODENSTEIN auch noch 1942 in seinem Rechenverfahren einen Fortschritt gegenüber der klassischen Kinetik von VAN'T HOFF.

In vorliegender Untersuchung wurde dasselbe Problem vom Standpunkt der aus der klassischen chemischen Kinetik fließenden allgemeinen *Theorie der Simultanreaktionen* behandelt. Nach letzterer weist ein aus  $n$  unabhängigen Reaktionen bestehendes System von Simultanreaktionen neben der *Zeit* als der *einen* Veränderlichen  $n$  *Umsatzvariable* oder Stoffvariable und daher  $n$  unabhängige Reaktionsgeschwindigkeiten auf. Ein derartiges System vermag im allgemeinen als Einakter, Zweiakter bis  $n$ -Akter zu verlaufen. Mit Ablauf des *letzten* Aktes ist das totale chemische Gleichgewicht erreicht. Zwischen den einzelnen Reaktionsakten liegen kürzere oder längere reaktionslose Pausen. Die Reaktionsdauer der zeitlich aufeinander folgenden Akte ist größenordnungsmäßig verschieden, derart, daß jeder Reaktionsakt zu seinem Ablauf ungleich viel mehr Zeit beansprucht als der vorhergehende Akt. Ein weiteres Kennzeichen des Mehrakters ist folgendes: Jede *Beziehung* zwischen den Reaktanten des Systems, die mit Ende eines Reaktionsaktes gerade erreicht und also in der unmittelbar darauffolgenden reaktionslosen Pause „*stehend*“ ist, wird in allen folgenden Reaktionsakten zu einer „*laufenden*“

*Beziehung*“. In den stehenden Beziehungen sind die Konzentrationen der Reaktanten konstant, in den laufenden mit der Zeit veränderlich.

Systeme mit Instabilen, die zu einer und nur zu *einer Bruttoreaktion* führen, sind stets dadurch charakterisiert, daß sie nur *einen einzigen Reaktionsakt* mit einem *erheblichen Stoffumsatz* aufweisen. Diesem Reaktionsakte gehen umsatzlose Reaktionsakte voraus und umsatzlose Reaktionsakte können ihm folgen. Die in den vorhergehenden Akten ausgebildeten und in dem *Umsatzakte* laufenden Beziehungen entsprechen dem sogenannten *stationären Zustände*. In letzterem sind die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen untereinander gleich und gleich der Geschwindigkeit der Bruttoreaktion (*Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten*). Hieraus folgt, daß im stationären Zustände die zeitliche Veränderlichkeit der Stabilen eine *große*, die der Instabilen eine *kleine Differenz zweier Terme* ist. Erst im Gleichgewichte werden alle diese Differenzen Null.

Nach der BODENSTEINSCHEN Rechenweise wird de facto gar nicht von der *Konstanz* der Instabilen, sondern allein davon Gebrauch gemacht, daß die zeitliche Veränderlichkeit der letzteren als kleine Differenz zweier Terme so beschaffen ist, daß die Terme einander gleichgesetzt werden können. Der *Beweis* hiefür wurde aber *nicht* von BODENSTEIN, sondern erst 1934 vom Verfasser erbracht. Von der BODENSTEINSCHEN Schule konnte dieser Nachweis darum nicht geführt werden, weil sie nur mit Konzentrationen und nicht mit Umsatzvariablen operiert. Die Aufteilung der Konzentrationen der Reaktanten in die konstanten Anfangskonzentrationen und die Stoffvariablen der unabhängigen Reaktionen ist jedoch die unerläßliche Voraussetzung für die mathematische Behandlung der Rechenaufgabe.

Die Rechenmethode von BODENSTEIN führt in vielen Fällen zur *richtigen Lösung*, in anderen aber nur zu einer *möglichen Lösung* der Rechenaufgabe. Wie gezeigt wurde, trifft letzteres dann zu, wenn „*Spurenkatalyse*“ vorliegt. Allein die Theorie der Simultanreaktionen führt zur *allgemeinen Lösung* des Rechenproblems.

Es ist richtig, daß die BODENSTEINSCHEN Rechenweise zwar einen Fortschritt gegenüber der *klassischen Kinetik* von 1913, nicht aber gegenüber der der *Gegenwart* bedeutet, denn die lediglich auf der klassischen Kinetik von VAN'T HOFF, OSTWALD und ARRHENIUS und dem kinetischen Massenwirkungsgesetze von

GULDBERG und WAAGE fußende Theorie der Simultanreaktionen vermag nicht nur die zusammengesetzten Reaktionen, sondern *jedes beliebige* System von Simultanreaktionen zu meistern und der rechnerischen Lösung zuzuführen. Zugleich bildet die Theorie der Simultanreaktionen den gesicherten *Rahmen* für den weiteren Ausbau der chemischen Kinetik, sei es im Sinne der kinetischen Theorie der Materie, der neueren Quantentheorie oder etwaiger künftiger Theorien der Physik und Chemie.

---

Seit dem Jahre 1927 habe ich mich mit der Deutung, Klärung und Umbildung der BODENSTEINSchen Rechenmethode auf Grundlage der klassischen chemischen Kinetik befaßt und war wiederholt auch bemüht — namentlich während der letzten Jahre — mit BODENSTEIN ein Einvernehmen zu erzielen. Der unerwartete und beklagenswerte Tod dieses um die chemische Kinetik verdienten Altmeisters und ausgezeichneten Experimentators hat auch diesen Bemühungen ein vorzeitiges Ende bereitet. Ich kann daher meine Darlegungen leider nur mehr an die Adresse seiner zahlreichen Schüler und Anhänger in aller Herren Länder richten und will sie mit dem Hinweis auf einen Ausspruch von M. PLANCK<sup>38</sup> schließen, der, wie mir scheint, auch auf den BODENSTEINSchen *Gedankengang* und seine durch mich erfolgte *Umbildung* paßt: „Im Gegensatz zu den bisher genannten Ideen, welche unmittelbar in vollendeter Form auftauchten und für immer unverändert in Geltung bleiben werden, weisen die meisten in die Wissenschaft eingetretenen Ideen eine wechselvolle Geschichte auf; sie nehmen oft erst allmählich eine bestimmte Form an, befruchten dann eine Zeitlang die Forschung und sterben dann schließlich wieder ab oder werden mehr oder weniger stark umgebildet. Dabei passiert es häufig, daß sie einer Umbildung zunächst einen gewissen Widerstand entgegensetzen, und zwar um so hartnäckiger, je mehr Erfolg sie vorher gezeitigt hatten, wodurch unter Umständen der Fortschritt der Wissenschaft sogar merklich gehemmt werden kann“. Inwieweit dies auch im *gegebenen Falle* zutrifft, wird in letzter Linie die Zukunft und die Lehrmeisterin Geschichte erweisen.

---

<sup>38</sup> M. PLANCK, Wege zur physikalischen Erkenntnis (Leipzig 1933) 263.