

Die Kettenreaktionen, anders gesehen.¹

Von

A. Skrabal, w. M. der Österr. Akad. d. Wiss., Graz.

(In 1. Fassung eingel. am 2. Nov. 1946. Vorgel. in der Sitzung am 9. Mai 1947.)

Verzeichnis der Abkürzungen.

RG = Reaktionsgeschwindigkeit.

RGK = Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient.

GK = Gleichgewichtskonstante.

RD = Richtungsdivergenz.

GF = Geschwindigkeitsfaktor.

PGP = Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten.

PTR = Prinzip der totalen Reversibilität.

Es wird an praktischen Beispielen gezeigt, wie im Gegensatz zur üblichen Rechnungs- und Betrachtungsweise ein zu einer sogenannten Kettenreaktion führendes Reaktionsschema vom Standpunkte der „Theorie der Simultanreaktionen“ zu behandeln ist. Diese Art von Reaktionen fällt in die große Gruppe der Folgereaktionen oder Folgewirkungen, und es liegt kein triftiger Grund vor, sie mit einem eigenen Namen zu belegen.

§ 1. Zur Einführung.

Vor einiger Zeit habe ich die Berechnung des Zeitgesetzes einer zusammengesetzten oder „*Bruttoreaktion*“ (engl. „*mainreaction*“, zuweilen auch „*netreaction*“) auf der Basis der *Theorie der Simultanreaktionen*² dargelegt.³ Die behandelten Schemata waren dadurch gekennzeichnet, daß sie auf einer und *nur einer Reaktionsbahn* zur betreffenden Bruttoreaktion führten. Im folgenden sollen auch Systeme untersucht werden, die auf zwei oder mehreren Wegen ein und dieselbe Bruttoreaktion

¹ Der Verfasser widmet diese Schrift dem Andenken an seinen langjährigen Kollegen, Freund und Intimus *Ernst Späth*.

² *A. Skrabal*, Homogenkinetik. Dresden und Leipzig. 1941. Auf diese Monographie wird im Texte unter H und der Angabe der Seitenzahl verwiesen. S. ferner *A. Skrabal*, Ber. dtsh. chem. Ges. (A) **77**, 1 (1944); Wiener Chemiker-Ztg. **47**, 145, 169 (1944); Österr. Chemiker-Ztg. **48**, 77, 101, 158 (1947).

³ *A. Skrabal*, Mh. Chem. **74**, 293 (1943).

ergeben und somit *zyklische Systeme* (H, 124) vorstellen. Wenn letztere zu wahren chemischen Gleichgewichten und nicht bloß zu stationären Zuständen („Zirkulargleichgewichten“) führen sollen, so müssen ihre Geschwindigkeitskoeffizienten (RGK) nach dem „Prinzip der mikroskopischen Reversibilität“ (H, 139) geregelt sein. Der Name dieses Prinzipes ist nicht sehr glücklich gewählt, weil er keine mikroskopische Erscheinung, sondern einen im makroskopischen Experimente festzustellenden Zusammenhang betrifft. Ich will daher künftighin lieber von dem „*Prinzip der totalen Reversibilität*“ (PTR) sprechen. Im Gegensatz zu dem Zirkulargleichgewichte ist nämlich das wahre (thermodynamische) Gleichgewicht dadurch gekennzeichnet, daß nicht nur der Zyklus als ganzes, sondern darüber hinaus auch jede Teilreaktion des letzteren *für sich* im Gleichgewichte ist⁴ (H, 135). Ein azyklisches System führt auf *einem* Wege, ein zyklisches auf zwei oder *mehreren* Bahnen zu demselben Gleichgewichte.

Zu den zyklischen Systemen gehört die Mehrzahl jener Schemata, die man für gewöhnlich als solche von „*Kettenreaktionen*“ zu bezeichnen pflegt. Eine präzise, allseits anerkannte Fassung dieses Begriffes, der selbst von Angehörigen der nämlichen Schule verschieden definiert wird, liegt *nicht* vor, dagegen ist der Gebrauch der Bezeichnungen: Start- oder Primärreaktion, Kette, Kettenträger, Kettenlänge, Kettenverzweigung, Kettenabbruch usw. bei der Mehrzahl der Forscher, die sich mit dem Gegenstande experimentell und theoretisch befaßten (*W. Nernst, M. Bodenstein, F. Haber, K. F. Bonhoeffer, J. A. Christiansen, N. Semenov, L. C. Kassel, C. N. Hinshelwood, B. Lewis, G. K. Rollefson, R. O. Griffith, H. J. Schumacher, W. Jost* u. a.), gang und gäbe. Die an die Kettenreaktionen sich knüpfende Betrachtungs- und Rechenweise,⁵ die inzwischen in allen Lehr- und Handbüchern Eingang gefunden hat, muß ich aus physikalischen und mathematischen Gründen *ablehnen*. Statt gegen sie bis ins einzelne zu polemisieren, ziehe ich es der Kürze halber vor, *mein Rechenverfahren* und die dazugehörigen Gedankengänge an Spezialfällen darzulegen und für sich selbst sprechen zu lassen. Bei diesem Rechenverfahren handelt es sich lediglich um das „Zu-Ende-Denken“ aller Folgerungen aus den klassischen Gesetzen der chemischen Stöchiometrie und der Verwandtschaftslehre (Massenwirkungsgesetz).

Die Durchrechnung der Systeme von Simultanreaktionen führt zu folgenden allgemeinen Regeln, Gesichtspunkten und Erkenntnissen.

Der jeweilige „*Zustand*“ einer chemischen *Einzelreaktion* ist durch die „Umsatzvariable“ x und die konstanten Anfangskonzentrationen a , b , $c \dots$ der Reaktionsteilnehmer oder Reaktanten gegeben. Der „*Vor-*

⁴ *R. Wegscheider*, Mh. Chem. **22**, 849 (1901) und gleichlautend Z. physik. Chem. **39**, 257 (1902).

⁵ *M. Bodenstein*, Ber. dtsh. chem. Ges. (A) **70**, 17 (1937); (A) **75**, 119 (1942).

gang“ oder die zeitliche Veränderlichkeit des Zustandes, also die *Geschwindigkeit* (RG) der Einzelreaktion ist durch den Differentialquotienten von x nach der Zeit oder die Zeitableitung von x , die wir kurz durch *Bestrichelung* der Variablen kennzeichnen wollen, definiert und nach dem Massenwirkungsgesetz also von der mathematischen Form $x' = f(x)$. Während die Zustandsgleichungen der Reaktion neben der Stoffvariablen x noch $a, b, c \dots$ als Konstante führen, enthält die Funktion f der Vorgangsgleichung überdies bei vorgegebener Temperatur und gegebenem Medium die beiden Geschwindigkeitskoeffizienten (RGK) als Konstante.

Ein aus m Einzelreaktionen bestehendes „System“ läßt sich häufig auf eine geringere Zahl von n *unabhängigen* Reaktionen zurückführen. Dies trifft zu, sowie zwischen den m Reaktionen ρ *unabhängige* Beziehungen bestehen. Alsdann ist die Zahl der unabhängigen Reaktionen $n = m - \rho$. Für $\rho = 0$ oder $m = n$ ist das System ein azyklisches, für ein endliches ρ oder $m > n$ ist das System ein zyklisches. Ein System aus n unabhängigen Reaktionen führt zu n unabhängigen Gleichgewichten.

Der jeweilige *Zustand* eines aus n *unabhängigen Reaktionen* bestehenden Systems läßt sich mit Hilfe der Umsatzvariablen u_1 bis u_n und der Konstanten $a, b, c \dots$ beschreiben, der *Vorgang* oder die RG des Systems durch die n simultanen Differentialgleichungen:

$$\left. \begin{aligned} u_1' &= f_1(u_1 u_2 \dots u_n), \\ u_2' &= f_2(u_1 u_2 \dots u_n), \\ &\dots\dots\dots \\ u_n' &= f_n(u_1 u_2 \dots u_n), \end{aligned} \right\} \quad (\text{I})$$

die neben den Anfangsmengen $a, b, c \dots$ der Reaktanten die RGK *aller m Reaktionen* und nicht nur die der als unabhängig gewählten n Reaktionen enthält. Zur Beschreibung des Zustandes genügen die n unabhängigen Reaktionen, zu der des Vorganges bedarf es aller m Reaktionen. Das Gleichgewicht entspricht dem *Zustande* zur Zeit $t = \infty$ und folgt daher aus den Gl. (I) für $u_1' = u_2' = \dots = u_n' = 0$. Zustand und Gleichgewicht sind von dem Reaktionswege *unabhängig*, nicht aber der Vorgang.

Ein aus n unabhängigen Reaktionen bestehendes System vermag als Ein-, Zwei-, Drei- bis n -Akteur abzulaufen (H, 124). Ob das eine oder das andere der Fall ist, hängt von den *relativen* Geschwindigkeiten der Einzelreaktionen ab. Jeder Reaktionsakt erfordert zu seinem Ablauf sehr viel mehr Zeit als der vorhergehende und sehr viel weniger als der ihm folgende. Jede *Beziehung* zwischen den Reaktanten, die mit *Ende* eines Reaktionsaktes erreicht und vornächst eine „*stehende*“ ist, ist in allen folgenden Reaktionsakten eine „*laufende*“ oder „*fließende*“, d. h. sie gilt auch für die mit der Zeit *veränderlichen* Reaktanten der Folge-

akte („Übergangsprinzip“, H, 199). Das Integral der simultanen Differentialgleichungen (I) ist das des *Einakters* oder das *allgemeine*. Aus ihm folgen die Integrale der Mehrakter als *Sonderfälle* des allgemeinen Integrals durch Entartung des letzteren. Die entarteten Integrale sind *einfacher* als das allgemeine des Einakters.

Eine Reaktion, die *nicht* einfach ist, sondern das summarische Ergebnis von Teil- oder Partialreaktionen, heißt man eine „*Bruttoreaktion*“. Letztere führt als Reaktanten allein die der Bruttoreaktion oder die „*Stabilen*“, ihre Teilreaktionen neben den letzteren auch die sogenannten „*Instabilen*“ (engl. „intermediate“). Der Zustand der Bruttoreaktion oder die Menge der Stabilen kann durch die Umsatzvariable ξ der Bruttoreaktion allein und die Anfangsmengen der Stabilen stöchiometrisch dargestellt werden, der der Partialreaktionen vornächst nur aus den Umsatzvariablen x der letzteren. Mit Hilfe des ξ ergeben sich die Konzentrationen der Instabilen nur als *kleine* (schädliche) *Differenzen*. Da man die beiden Terme einer solchen einander gleichsetzen darf, erhält man im allgemeinen zwei oder mehrere Gleichungen der Form:

$$\xi = \Sigma_1 x = \Sigma_2 x = \dots, \quad (\text{II})$$

wo die Σ die algebraischen Summen einzelner der m Umsatzvariablen x_1 bis x_m der m Teilreaktionen sind, aus welchen sich die Bruttoreaktion zusammensetzt. Bei zyklischen Systemen ist wieder $m > n$.

Die Beziehungen (II) und ihre Folgerungen gelten *nicht* ab Beginn des Reaktionsgeschehens, sondern erst ab *Eintritt* in die „*Stationaritätsperiode*“ bis *Ende* der Bruttoreaktion. Diese Periode ist hinsichtlich der Stabilen die „*Umsatzperiode*“. Ihr geht als Reaktionsakt *mindestens eine* hinsichtlich der Stabilen umsatzlose „*Vorperiode*“ oder „*Einleitungsperiode*“ voraus, während der sich der *stationäre Zustand* ausbildet. Dieser entspricht mit Ende der Vorperiode vornächst einer *stehenden*, während der Umsatzperiode aber einer *laufenden* Beziehung. Systeme mit Bruttoreaktionen sind stets Mehrakter, die Umsatzperiode ist *ein* Akt des Mehraktes.

Die Umsatzvariablen x der m Teilreaktionen in (II) sind *unbekannt*. Wir setzen nämlich voraus, daß nur der *Zustand der Bruttoreaktion*, der durch ξ definiert ist, durch *Analyse* ermittelt wird. Differenziert man (II) nach der Zeit, so erhält man:

$$\xi' = \Sigma_1 x' = \Sigma_2 x' = \dots, \quad (\text{III})$$

welche Gleichungen *zweierlei* erlauben. Einmal vermag man nach

$$\Sigma_1 x' = \Sigma_2 x' = \Sigma_3 x' = \dots \quad (\text{IV})$$

durch Einsetzen der betreffenden Partialgeschwindigkeiten x' nach dem Massenwirkungsgesetz die Konzentration der *Instabilen* als Funktion

der Stabilen und damit der Umsatzvariablen ξ der Bruttoreaktion zu berechnen. Geht man mit ihren Werten in die Gl. (III), so ergibt sich nach *einer* dieser Gleichungen für ξ' die Geschwindigkeit ξ' der Bruttoreaktion als Funktion von ξ . Letztere lautet also:

$$\xi' = \varphi(\xi) \quad (V)$$

und ist somit mathematisch von *derselben* Form wie die einer *Einzelreaktion*.

Das System (I) der simultanen Differentialgleichungen impliziert auch die Gl. (IV) als Grenzfall.

Zur *Berechnung der Instabilen* nach (IV) ist folgendes zu sagen: Unter den Teilreaktionen können sich auch solche befinden, die *aktweise relativ derart langsam* sind, daß ihr x' gegenüber den anderen Teilgeschwindigkeiten vernachlässigt, also *Null* gesetzt werden kann. Auf der anderen Seite können wieder einzelne Teilreaktionen *aktweise relativ derart rasch* sein, daß sie sich im laufenden Gleichgewichte oder „*Fließgleichgewichte*“ befinden. Ihre Geschwindigkeit ist alsdann praktisch von der unbestimmten Form $\infty - \infty$ der Mathematik, die bekanntlich jeden Wert annehmen kann. Die Geschwindigkeiten x' derartiger Reaktionen sind aus den Ausdrücken $\Sigma x'$ durch *Elimination zu entfernen*. Ihr Wert wird *nicht* durch die Terme des Fließgleichgewichtes *selbst*, sondern von jenen *relativ langsamen* Teilreaktionen, die von ihrem Gleichgewichte *entfernt* sind und das Fließgleichgewicht zu stören suchen, bestimmt. Diese von ihrem Gleichgewichte entfernten Reaktionen sind geschwindigkeits- oder *zeitbestimmend* (engl. rate determining). Sie bestimmen auch den Wert der Geschwindigkeit der Fließgleichgewichte, mit welchen sie in Wechselwirkung treten (H, 150). Jedes Fließgleichgewicht liefert für *eines* der Instabilen eine Beziehung.

Reagieren die Instabilen in den zeitbestimmenden Teilreaktionen nur mit den Stabilen, so erfolgt ihre Berechnung nach Gleichungen *ersten* Grades. Derartige Systeme mögen daher als *lineare* bezeichnet werden. Reagieren die Instabilen auch mit ihresgleichen, so resultieren algebraische Gleichungen zweiten und höheren Grades. Von ihren Wurzeln haben nur die positiven und reellen einen physikalischen Sinn, denn die Konzentrationen sind *stets* positiv und reell. Die physikalischen Wurzeln sind überdies immer *einfache*, denn das chemische Gleichgewicht ist *eindeutig* (H, 93).

Die Gl. (III) sind der Ausdruck für das „*Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten*“ (PGP) und besagen, daß die Summen Σ der Partialgeschwindigkeiten untereinander gleich und gleich der Geschwindigkeit der Bruttoreaktion sind. Im Falle *unverzweigter* Reaktionslinien bestehen die Summen Σ nur aus einem *einzigem* Gliede. Das PGP ist dann von der *einfachen* Form:

$$\xi' = x_1' = x_2' = x_3' = \dots, \quad (\text{VI})$$

wobei die Partialgeschwindigkeiten, wie in der allgemeinen Gl. (III), noch rationale *Zahlenfaktoren* führen können (H, 149, 171).

Die Geschwindigkeit einer *Einzelreaktion* ist nach dem kinetischen Massenwirkungsgesetze als *Differenz zweier Terme*, die — wie das x' selbst — Funktionen der Umsatzvariablen x sind, gegeben. Sie soll „*Richtungsdifferenz*“ (RD) genannt werden, weil sich aus ihrem Vorzeichen die Richtung ergibt, nach welcher die Reaktion im Experimente verläuft. Ist die RD *Null* oder eine *kleine* Differenz, so herrscht *Gleichgewicht*. In diesem Falle darf man also die beiden Terme einander gleichsetzen. Das gilt auch für Fließgleichgewichte. Die Geschwindigkeit ξ' einer *Bruttoreaktion* nach (V) enthält als faktorielles Glied ebenfalls Richtungs-differenzen, deren Terme im Gleichgewicht der Bruttoreaktion einander gleichgesetzt werden können. Während aber die RD einer Einzelreaktion die RGK der *letzteren* enthält, enthält die der Bruttoreaktion *allein die der Teilreaktionen*, denn wir setzen voraus, daß die Bruttoreaktion nur über Teilreaktionen und *nicht auch direkt* verläuft. Neben der RD enthält der Ausdruck ξ' für die RG der Bruttoreaktion noch ein weiteres faktorielles Glied, das wir den „*Geschwindigkeitsfaktor*“ (GF) nennen können. Während die RD positiv, negativ wie Null sein kann, ist der GF stets *positiv* und in der Regel auch endlich. Er sagt also *nichts* über die Reaktionsrichtung aus, für die allein die RD verantwortlich ist. Der GF einer Bruttoreaktion kann im allgemeinen neben den RGK der Teilreaktionen auch Konzentrationen der *Reaktanten* der Bruttoreaktion sowie die Anfangskonzentrationen etwaiger *Katalysatoren* enthalten. Er ist dann eine *Variable*, deren Wert sich mit ξ ändert. Zuweilen enthält der GF einer Bruttoreaktion *nur* RGK der Partialreaktionen. Diese GF sind dann *konstant*, die Bruttoreaktion verhält sich im Experimente so, als ob sie eine Direktreaktion wäre. Man kann daher derartige Bruttoreaktionen als „*Pseudodirektreaktionen*“ bezeichnen. Der GF einer Einzelreaktion, also einer *wahren* Direktreaktion, hat stets den Wert *Eins*. Sowie *alle* Teilreaktionen einer Bruttoreaktion ins Gleichgewicht gelangt sind, muß es auch die Bruttoreaktion sein.

Nach der Geschwindigkeitsgleichung (V) verhält sich im Umsatzakte eine Bruttoreaktion wie eine Einzelreaktion. Sie kann mit anderen Bruttoreaktionen und Einzelreaktionen in Wechselwirkung treten und derart ein weiteres System von Simultanreaktionen bilden.

Geschwindigkeitsgleichungen der Form (V) haben sich in einer Unzahl von praktischen Fällen von Bruttoreaktionen aufdecken lassen, die Gl. (V) ist also experimentell sehr gut verifiziert. Ihr Zustandekommen ist jedoch an die *Ausbildung* des *stationären Zustandes* zwischen den Stabilen und Instabilen *gebunden*. Sie wird um so mehr begünstigt,

je *geringer* die Zahl der Teilreaktionen, je *mehr* von letzteren im *Fließgleichgewichte* sind und je *niedriger* der Grad der algebraischen Gleichungen ist, nach welchen sich im stationären Zustande die Instabilen aus den Stabilen berechnen, also am leichtesten bei *linearen* Systemen.

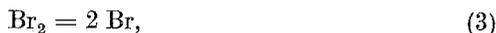
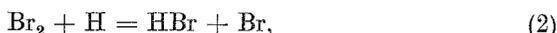
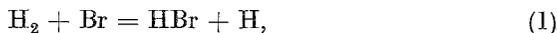
Die Ausbildung des stationären Zustandes ist jedoch *keine Naturnotwendigkeit*. Das Zeitgesetz des Simultansystems sind dann allein die simultanen Differentialgleichungen (I), deren Überprüfung experimentell und theoretisch unsagbar schwierig ist. Die bei tieferen Temperaturen Instabilen können überdies bei höheren zu *Stabilen* werden. Diese Verhältnisse sind augenscheinlich bei jenen Systemen vorgelegen, die bei *großer* Affinität der Bruttoreaktion durch *geringe* Reaktionsgeschwindigkeit gekennzeichnet sind, und die durch Zündung (Belichtung) zur *Explosion* führen. Das ist die Ursache, warum derartige Systeme nur schwer erforschbar und dermalen rechnerisch kaum zugänglich sind. Was an ihnen beobachtet oder „gemessen“ wurde, ist häufig nur qualitativ oder halbquantitativ.

Die hier dargelegten *allgemeinen* Gesichtspunkte, Beziehungen und Gesetzmäßigkeiten sollen im folgenden an *praktischen Fällen* exemplifiziert werden.

§ 2. Die Bromwasserstoffbildung.

Von dieser Reaktion sagt *H. J. Schumacher*,⁶ „daß sie eine der wenigen, wenn nicht sogar die einzige Kettenreaktion, deren Mechanismus in allen Einzelheiten völlig aufgeklärt ist, und deren Teilreaktionen sämtlich quantitativ bestimmt sind“. Obwohl ich nicht ganz dieser Meinung bin, soll diese Reaktion herangezogen werden, weil sich an ihr und der analogen Chlorknallgasreaktion die Vorstellung der Kettenreaktion entwickelt hat, und weil das Zeitgesetz dieser Reaktion dank der Messungen von *M. Bodenstein* und seiner Schule fast restlos bekannt ist.

Die Form dieses Zeitgesetzes sowie qualitative Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß die *einatomigen* Molekeln Br und H an dem Chemismus des Vorganges beteiligt sind. Läßt man nach dem „Prinzip der Einfachheit der Urreaktionen“ (H, 40) nur mono- und bimolekulare Urreaktionen zu, so kommen grundsätzlich folgende fünf Teilreaktionen in Betracht:



⁶ *H. J. Schumacher*, Chemische Gasreaktionen, S. 414. Dresden und Leipzig. 1938.

die in ihrer Zusammenwirkung zu:



als Bruttoreaktion führen.

Es ist sofort ersichtlich, daß zwischen den $m = 5$ Partialreaktionen die $q = 2$ unabhängigen Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} (2) + (4) &= (3), \\ (1) + (4) &= (5) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

bestehen, daß somit von den fünf Reaktionen nur $n = m - q = 5 - 2 = 3$ Reaktionen *unabhängig* sind. Die m Reaktionen lassen sich nach

$$p = \binom{m}{n} = \frac{m!}{n!(m-n)!} = 10$$

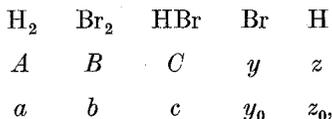
auf zehnerleiweise zu n -Gruppen kombinieren:

$$\left. \begin{aligned} 123, \quad 124, \quad 125, \quad 134, \quad 135, \\ (145), \quad (234), \quad 235, \quad 245, \quad 345, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

wenn wir der Kürze halber die Klammern der Einzelreaktionen weglassen.

Von den zehn Dreierkombinationen sind die geklammerten (145) und (234) „*verboten*“, weil sie Reaktionen führen, die nach (6) voneinander *nicht unabhängig* sind. Alle übrigen sind „*erlaubt*“ und gleichberechtigt.

Was für die Reaktionen gilt, gilt auch für ihre Gleichgewichte. Wenn *drei* der erlaubten Kombinationen im Gleichgewichte sind, so ist es auch das *ganze System*. Bezeichnen wir die Gleichgewichtskonstanten (GK) mit großem K , die RGK der Hinreaktionen mit kleinem k , die der Rückreaktionen mit kleinem l , die laufenden und die Anfangsmengen in Molen je Liter wie folgt:



so ist im totalen *Gleichgewichte*:

$$\left. \begin{aligned} \frac{Cz}{Ay} = K_1 = \frac{k_1}{l_1} & \quad \frac{Cy}{Bz} = K_2 = \frac{k_2}{l_2} \\ \frac{y^2}{B} = K_3 = \frac{k_3}{l_3} & \quad \frac{yz}{C} = K_4 = \frac{k_4}{l_4} & \quad \frac{z^2}{A} = K_5 = \frac{k_5}{l_5} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

und entsprechend den Beziehungen (6) zwischen den fünf Reaktionen:

$$K_2 K_4 = K_3, \quad K_1 K_4 = K_5. \quad (9)$$

Führt man für die GK die RGK der Hin- und Rückreaktionen ein, so erhält man für letztere aus (9):

$$k_2 l_3 k_4 = l_2 k_3 l_4, \quad k_1 k_4 l_5 = l_1 l_4 k_5 \quad (10)$$

als Ausdruck für das PTR. Von den zehn RGK sind also nur *acht frei*, die restlichen *zwei*, z. B. l_3 und l_5 , folgen aus den übrigen. Analog folgen K_3 und K_5 aus den übrigen GK nach (9).

Zur Beschreibung des *Zustandes* des reagierenden Systems genügen die Umsatzvariablen der *unabhängigen* Reaktionen. Wählen wir *willkürlich* die erlaubte Kombination 123 mit den Umsatzvariablen u_1, u_2, u_3 , so ergibt die chemische Stöchiometrie für die laufenden Konzentrationen:

$$\left. \begin{aligned} A &= a - x_1 - x_5 = a - u_1, \\ B &= b - x_2 - x_3 = b - u_2 - u_3, \\ C &= c + x_1 + x_2 - x_4 = c + u_1 + u_2, \\ y &= y_0 - x_1 + x_2 + 2x_3 + x_4 = y_0 - u_1 + u_2 + 2u_3, \\ z &= z_0 + x_1 - x_2 + x_4 + 2x_5 = z_0 + u_1 - u_2, \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

wenn x_1 bis x_5 die Umsatzvariablen der $m = 5$ Reaktionen sind.

Hieraus folgt durch Gegenüberstellung:

$$u_1 = x_1 + x_5, \quad u_2 = x_2 - x_4 - x_5, \quad u_3 = x_3 + x_4 + x_5. \quad (12)$$

Zur Beschreibung des *Vorganges* haben wir diese Gleichungen nach der Zeit zu differenzieren und für x_1' bis x_5' die Teilgeschwindigkeiten aller $m = 5$ Reaktionen einzusetzen:

$$\left. \begin{aligned} u_1' &= (k_1 A y - l_1 C z) + (k_5 A - l_5 z^2), \\ u_2' &= (k_2 B z - l_2 C y) - (k_4 C - l_4 y z) - (k_5 A - l_5 z^2), \\ u_3' &= (k_3 B - l_3 y^2) + (k_4 C - l_4 y z) + (k_5 A - l_5 z^2). \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Stellen wir die Konzentrationen der Reaktanten als Funktionen von u_1, u_2, u_3 nach (11) dar, so entsprechen die simultanen Differentialgleichungen (13) den Gl. (I) in § 1. In *geschlossener* Form sind diese Gleichungen nur dann integrierbar, wenn ihre Reaktionen alle *monomolekular* sind (H, 190). Je nach der Integrationsmethode lassen sich entweder die Stoffvariablen $u_1, u_2, u_3 \dots$ oder die Zeit t explizit darstellen.

Entsprechend der Zahl 3 der unabhängigen Reaktionen kann unser System als Einakter, Zweiakter und Dreiakter verlaufen. Ob das eine oder das andere zutrifft, hängt von den *relativen* Geschwindigkeiten der Einzelreaktionen ab. Letztere werden durch die RGK und die relativen und absoluten Werte der Konzentrationen der Reaktanten bestimmt. Nach dem Satz von der Allgegenwart aller Stoffe und Elemente in jeder

Phase sind die Konzentrationen grundsätzlich immer *endlich*⁷. Nur dann, wenn die Geschwindigkeiten einer erlaubten Gruppe *kommensurabel* sind, liegt ein *Einakter* vor. Bei der großen Verschiedenheit der RG ist dieser Fall *nicht sehr wahrscheinlich*, die Einakter sind selten (H, 22). Sind die Geschwindigkeiten *sehr verschieden*, so kommt es zu den *Mehraktern*.

Nimmt man etwa die erlaubte Gruppe 123 her, so folgen durch Kombination und Permutation die *Zweiakter*:

$$12|3 \quad 13|2 \quad 23|1 \quad 1|23 \quad 2|13 \quad 3|12,$$

wo die Striche die Reaktionen der einzelnen Akte trennen. Das gibt bei den acht erlaubten Gruppen $6 \cdot 8 = 48$ verschiedene *Zweiakter*. Ferner die *Dreiakter*:

$$1|2|3 \quad 1|3|2 \quad 2|1|3 \quad 2|3|1 \quad 3|1|2 \quad 3|2|1$$

und insgesamt $6 \cdot 8 = 48$ *Dreiakter*. Den $1 \cdot 8 = 8$ Einaktern stehen also 48 *Zweiakter* und ebensoviel *Dreiakter* gegenüber, woraus die ungeheure Mannigfaltigkeit des Reaktionsablaufes hervorgeht. Mit Ablauf des jeweils *letzten* Aktes ist das totale Gleichgewicht erzielt.

Von unseren fünf Reaktionen ist sehr wahrscheinlich (3) die *relativ rascheste*. Die rasche Einstellungsgeschwindigkeit des *Gleichgewichtes* $\text{Br}_2 = 2 \text{ Br}$ geht daraus hervor, daß es beim raschen Abschrecken des heißen Bromdampfes „nicht hängen bleibt“. Daher sind die Eigenschaften der einatomigen Halogene von Raumtemperatur kaum bekannt, obschon die allotropen Formen Br und J schon von *Viktor Meyer*, also vor langer Zeit, entdeckt worden sind. Ganz anders steht es um den viel später entdeckten atomaren Wasserstoff H. Wir haben nicht nur eine „Chemie“, sondern auch eine „Technik“ des letzteren (*Langmuir-Fackel*).

Als erster Akt verläuft also (3), und sind (1) und (2) ihrer Geschwindigkeit nach die *nächst raschesten*, so liegt der *Zweiakter* $3|12$ vor. Im *ersten* Akte der letzteren entarten die Gl. (12) zu $u_1 = u_2 = 0$ und $u_3 = x_3$, und das Zeitgesetz des *ersten Aktes* lautet:

$$u_3' = x_3' = k_3 (b - x_3) - l_3 (y_0 + 2 x_3)^2.$$

Mit Ende desselben ist $\text{Br}_2 = 2 \text{ Br}$ ein *stehendes* Gleichgewicht und daher $k_3 (b - x_3) = l_3 (y_0 + 2 x_3)^2$. Der *zweite* Akt setzt ein, sowie x_1 und x_2 gegenüber x_3 nicht mehr vernachlässigbar sind. Alsdann ist $u_1 = x_1$, $u_2 = x_2$, $u_3 = x_3$ und $\text{Br}_2 = 2 \text{ Br}$ ein *Fließgleichgewicht*, also:

$$k_3 (b - x_2 - x_3) = l_3 (y_0 - x_1 + x_2 + 2 x_3)^2.$$

⁷ H. Ulich, Physikalische Chemie, 3. Aufl., S. 94. Dresden und Leipzig. 1941.

Mit der physikalischen Wurzel x_3 geht man in die beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned} u_1' = x_1' &= k_1(a - x_1)(y_0 - x_1 + x_2 + 2x_3) - l_1(c + x_1 + x_2)(z_0 + x_1 - x_2), \\ u_2' = x_2' &= k_2(b - x_2 - x_3)(z_0 + x_1 - x_2) - \\ &\quad - l_2(c + x_1 + x_2)(y_0 - x_1 + x_2 + 2x_3) \end{aligned}$$

des zweiten und letzten Reaktionsaktes.

Ist hingegen *nach* dem raschen (3) von den beiden Reaktionen (1) und (2) *etwa* (2) die raschere, so ist der *Dreiakter* 3 | 2 | 1 vorgelegen. Der erste Akt des letzteren ist derselbe wie vorhin. Während des *zweiten* Aktes ist $u_1 = 0$, $u_2 = x_2$ und $u_3 = x_3$, die Reaktion (3) Fließgleichgewicht. Mit der physikalischen Wurzel x_3 desselben nach:

$$k_3(b - x_2 - x_3) = l_3(y_0 + x_2 + 2x_3)^2$$

geht man in die Geschwindigkeitsgleichung des *zweiten* Aktes:

$$u_2' = x_2' = k_2(b - x_2 - x_3)(z_0 - x_2) - l_2(c + x_2)(y_0 + x_2 + 2x_3).$$

Wenn x_1 nicht mehr vernachlässigbar ist, setzt der *dritte* und letzte Akt ein, indem $u_1 = x_1$, $u_2 = x_2$ und $u_3 = x_3$. Während des letzteren sind die Reaktionen (3) *und* (2) Fließgleichgewichte und daher:

$$k_3(b - x_2 - x_3) = l_3(y_0 - x_1 + x_2 + 2x_3)^2,$$

$$k_2(b - x_2 - x_3)(z_0 + x_1 - x_2) = l_2(c + x_1 + x_2)(y_0 - x_1 + x_2 + 2x_3).$$

Mit den physikalischen Wurzeln x_3 und x_2 geht man in die Gleichung des zeitbestimmenden Vorganges des dritten Aktes:

$$u_1' = x_1' = k_1(a - x_1)(y_0 - x_1 + x_2 + 2x_3) - l_1(c + x_1 + x_2)(z_0 + x_1 - x_2).$$

Es braucht kaum gezeigt zu werden, daß die nämlichen Gesetze der RG resultieren, wenn man die Reaktionen einer *anderen* erlaubten Gruppe als die *unabhängigen* wählt. Beispielsweise ist für die Gruppe 345 mit den Variablen u_3 , u_4 , u_5 :

$$u_3 = x_2 + x_3, \quad u_4 = -x_1 - x_2 + x_4, \quad u_5 = x_1 + x_5.$$

Das u_3 dieser Gruppe ist natürlich ein *anderes* als das der Gruppe 123. Am *einfachsten* werden die Formeln, wenn man als unabhängige Reaktionen jene wählt, die in dem betreffenden *n*-Akte *tatsächlich* verlaufen. Die Formeln (13) gelten für den allgemeinen Fall des gleichzeitigen Verlaufes *aller* *m* Reaktionen. Im letzteren Falle tun alle erlaubten Gruppen die gleichen Dienste.

Mit den 48 Zweiaktern und 48 Dreiaktern sowie den 8 Einaktern der erlaubten Dreierkombinationen ist die Mannigfaltigkeit des Reaktionsgeschehens bei weitem noch nicht erschöpft, denn es können auch *mehr* als drei Teilreaktionen an dem Geschehen Anteil haben. Sind beispielsweise während des *dritten* Aktes des Dreiakters 3 | 2 | 1 die RG

von (4) und (5) mit (1) kommensurabel, so liegt der Dreiakter $3|2|145$ vor. Die beiden ersten Akte berechnen sich wie vorhin. Zur Berechnung des dritten Aktes greift man zu den Variablen u_1 , u_2 und u_3 nach (12) und stellt u_2 und u_3 aus den laufenden Gleichgewichten (3) und (2) als Funktionen von u_1 dar, geht mit den letzteren in die erste Gleichung von (13) und gewinnt so die Geschwindigkeit u_1' des dritten Aktes als Funktion von u_1 .

Die allgemeinen Gleichungen implizieren auch das Auftreten von *Instabilen* in der Reihe der Reaktanten. Bei nicht allzu hohen Temperaturen sind das die Reaktanten Br und H. Die letzten drei Reaktionen sind dann *jede für sich* „umsatzlos“ in dem von mir dargelegten Sinne.⁸ Ein merklicher Umsatz nach ihnen wird nur dadurch herbeigeführt, daß die Instabilen nach anderen Teilreaktionen entsprechend vollkommen und rasch wieder abgefangen werden, was für *alle* Systeme mit Instabilen gilt.

Die Bruttoreaktion (I) der Bildung von HBr aus H_2 und Br_2 vermag, wovon man sich leicht überzeugt, auf folgenden *sechs Reaktionsbahnen* zu verlaufen:

$$\left. \begin{aligned} (I)_1 &= (1) + (3) - (4), & (I)_4 &= 2(2) - (3) + (5), \\ (I)_2 &= (2) + (5) - (4), & (I)_5 &= (3) - 2(4) + (5), \\ (I)_3 &= 2(1) + (3) - (5), & (I)_6 &= (1) + (2). \end{aligned} \right\} (14)$$

Aus diesen Beziehungen zwischen der Bruttoreaktion und den Teilreaktionen folgen sogleich die RD der Bruttoreaktion auf den sechs Bahnen nach:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1 &= k_1 k_3 l_4 A B - l_1 l_3 k_4 C^2, & \Delta_4 &= k_2^2 l_3 k_5 A B - l_2^2 k_3 l_5 C^2, \\ \Delta_2 &= k_2 l_4 k_5 A B - l_2 k_4 l_5 C^2, & \Delta_5 &= k_3 l_4^2 k_5 A B - l_3 k_4^2 l_5 C^2, \\ \Delta_3 &= k_1^2 k_3 l_5 A B - l_1^2 l_3 k_5 C^2, & \Delta_6 &= k_1 k_2 A B - l_1 l_2 C^2, \end{aligned} \right\} (15)$$

nicht aber die GF.

Mit Hilfe der Gl. (10) des PTR gewinnt man für die RD die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} l_2 \Delta_1 &= l_3 k_4 \Delta_6, & l_1 \Delta_4 &= l_2 k_3 l_5 \Delta_6, \\ l_1 \Delta_2 &= k_4 l_5 \Delta_6, & l_1 l_2 \Delta_5 &= k_4^2 l_3 l_5 \Delta_6, \\ l_2 \Delta_3 &= l_1 l_3 k_5 \Delta_6, \end{aligned} \right\} (16)$$

so daß mit der Nullwerdung *einer* dieser RD auch *alle anderen* Null geworden sind und das Gleichgewicht der *Bruttoreaktion* erreicht erscheint.

Während mit der Nullwerdung von Δ_1 bis Δ_5 auch das *ganze System* im Gleichgewichte ist, gilt letzteres für Δ_6 *nur* hinsichtlich der *Bruttoreaktion*, das *System* ist nach den erlaubten Gruppen in (7) nur dann

⁸ A. Skrabal, Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **77**, 1 (1944).

im Gleichgewichte, wenn *neben* $\Delta_6 = 0$ noch *eine* der Reaktionen (3), (4), (5) im Gleichgewichte ist, worauf noch zurückzukommen sein wird. Die Nullwerdung von Δ_1 bis Δ_6 erfolgt im *Umsatzakte*.

Im *Umsatzakte* gelten für die Stablen in ihrer Abhängigkeit von der Umsatzvariablen der Bruttoreaktion:

$$A = a - \xi, \quad B = b - \xi, \quad C = c + 2 \xi. \quad (17)$$

Durch Gegenüberstellung mit (11) folgt für den *Zustand* im *Umsatzakt*:

$$\xi = u_1 = u_2 + u_3 = \frac{1}{2} (u_1 + u_2),$$

oder mit Benützung von (12):

$$\xi = x_1 + x_5 = x_2 + x_3 = \frac{1}{2} (x_1 + x_2 - x_4) \quad (18)$$

und für den *Vorgang*:

$$\xi' = x_1' + x_5' = x_2' + x_3' = \frac{1}{2} (x_1' + x_2' - x_4'). \quad (19)$$

Das gibt für die Partialgeschwindigkeiten untereinander die *zwei unabhängigen* Beziehungen:

$$x_1' + x_5' = x_2' + x_3' = \frac{1}{2} (x_1' + x_2' - x_4'), \quad (20)$$

für welche wir identisch auch schreiben können:

$$\left. \begin{aligned} x_1' &= x_2' + 2 x_3' + x_4', \\ x_2' &= x_1' + x_4' + 2 x_5'. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Die Gl. (18), (19) und (20) entsprechen den Gl. (II), (III) und (IV) in § 1.

Für die Zwecke des *Rechnens* wollen wir die Zahl *drei* der Gleichungen, nach welchen wir ξ' ermitteln können, mit Hilfe der Gl. (21) auf sieben vermehren:

$$\begin{aligned} \xi' &= x_1' + x_5' = x_2' + x_3' = x_1' + x_3' + x_4' + 2 x_5' = x_2' + 2 x_3' + x_4' + x_5' \\ &= x_1' - x_3' - x_4' = x_2' - x_4' - x_5' = \frac{1}{2} (x_1' + x_2' - x_4'). \end{aligned} \quad (22)$$

Setzt man in (21) die Partialgeschwindigkeiten ein, so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} (k_1 A y - l_1 C z) &= (k_2 B z - l_2 C y) + 2 (k_3 B - l_3 y^2) + (k_4 C - l_4 y z), \\ (k_2 B z - l_2 C y) &= (k_1 A y - l_1 C z) + (k_4 C - l_4 y z) + 2 (k_5 A - l_5 z^2), \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

wonach sich y und z berechnen. Das führt zu Gleichungen höheren Grades. Mit den physikalischen Wurzeln von y und z gehen wir in *eine* der Gleichungen für ξ' und erhalten für die gesuchte RG eine Gleichung der Form $\xi' = \varphi(\xi)$ entsprechend der Gl. (V) in § 1. Diese Lösung ist die *allgemeinste*.

Sie stellt den Chemiker vor eine Rechenarbeit monströser Natur. Da die Aufsuchung der Wurzeln höherer algebraischer Gleichungen auf

numerischem Wege erfolgt, ist die Durchrechnung von *Zahlenbeispielen* der mühevollen Weg, der in der chemischen Kinetik zuweilen betreten werden muß.⁹

Hier helfen nun dieselben Überlegungen wie vorhin. Die allgemeine Lösung gilt für den Fall, daß *alle* Teilgeschwindigkeiten *kommensurabel* sind, was aber höchst unwahrscheinlich ist. Vielmehr weiß man aus der Erfahrung, daß die Teilreaktion (3) von *überragender* RG ist. Entweder erfolgt die Einstellung des Gleichgewichtes *gleichzeitig* mit der Stationärwerdung, dann verlaufen beide Vorgänge in einem *Zweiakter* als erster Akt und als zweiter und letzter der Umsatzakt, oder in einem *Dreiakter* stellt sich zunächst das Gleichgewicht (3) ein, als zweiter Akt erfolgt die Stationärwerdung und als dritter der Umsatzakt. Das Ergebnis ist hinsichtlich der Bruttoreaktion das gleiche.

Sowie während des Umsatzaktes die Reaktion (3) Fließgleichgewicht ist, ist die RG x_3' der Teilreaktionen durch Eliminierung zu *entfernen*. Nach den Beziehungen in (22), welche Gleichung für *alle* Berechnungen den *Schlüssel* bildet, ist dann

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

oder $x_2' = x_1' + x_4' + 2 x_5'$ und nach dem Fließgleichgewichte:

$$y = \sqrt{\frac{k_3 B}{l_3}} = \sqrt{K_3 B}$$

Das zweite Instabile folgt aus der quadratischen Gleichung $2 l_5 z^2 + \sigma z - Q = 0$, wenn man zur Abkürzung setzt:

$$l_1 C + k_2 B + l_4 \sqrt{K_3 B} = \sigma,$$

$$(k_1 A + l_2 C) \sqrt{K_3 B} + k_4 C + 2 k_5 A = Q,$$

$$\sigma^2 + 8 l_5 Q = R.$$

Zur Berechnung von ξ' verwendet man zweckmäßig *nicht* $\xi' = x_1' + x_5'$, wo z in erster *und* zweiter Potenz aufscheint, sondern den *zweiten* Ausdruck. Eine geringfügige Umformung liefert als Rechenergebnis:

$$\left. \begin{aligned} \xi' &= \frac{x_1}{2} + \frac{x_2'}{2} - \frac{x_4'}{2} \\ \frac{x_1'}{2} &= \frac{l_1 C \Delta_1 + 2 A \Delta_3 + l_1 C \Delta_6 \sqrt{k_3 l_3 B}}{l_3 [4 k_1 l_5 A \sqrt{K_3 B} + l_1 C (\sigma + \sqrt{R})]} \\ \frac{x_2'}{2} &= \frac{2 B \Delta_4 + k_2 B \Delta_6 \sqrt{k_3 l_3 B} + k_2 B^2 C (k_2 l_3 k_4 - l_2 k_3 l_4)}{l_3 [4 l_2 l_5 C \sqrt{K_3 B} + k_2 B (\sigma + \sqrt{R})]} \\ \frac{x_4'}{2} &= \frac{l_4 A_1 \sqrt{K_3 B} + 2 A_5 - l_4 B C \sqrt{K_3 B} (k_2 l_3 k_4 - l_2 k_3 l_4)}{l_3 [4 k_4 l_5 C + l_4 \sqrt{K_3 B} (\sigma + \sqrt{R})]} \end{aligned} \right\} (24)$$

⁹ Vgl. R. Wegscheider, Mh. Chem. 51, 285 (1929).

Der Rundklammerausdruck in den beiden Zählern hat nach dem PTR (10) den Wert Null, die betreffenden Glieder fallen also weg. Der Reaktionsverlauf erfolgt auf *allen* Reaktionsbahnen mit Ausnahme von (I)₂. Um die GF zu erfahren, wären die gleichindizierten RD auf einen gemeinsamen Nenner zu bringen. Sie sind alle *positiv*, wie es sein muß. Die experimentelle *Aufdeckung* des „Zeitgesetzes“ (24) würde auf schier unüberwindliche Schwierigkeiten stoßen.

Die Rechnung mit (5) als Fließgleichgewicht ist analog.

Aus dem Fließgleichgewicht (4) folgt $l_4 y z = k_4 C$, es liefert also nicht den Wert *eines* der Instabilen, sondern nur das Produkt *beider*. Die Berechnung führt daher zu einer biquadratischen Gleichung, es sei daher auf die rechnerische Behandlung dieses Falles verzichtet.

Ist die Reaktion (1) alleiniges Fließgleichgewicht, also $k_1 A y = l_1 C z$, so ergibt sich nach (22):

$$\xi' = x_1' + x_5' = x_1' + x_3' + x_4' + 2 x_5'$$

für die Berechnung des zweiten Instabilen z die Beziehung $x_3' + x_4' + x_5' = 0$, die hinsichtlich z^2 linear ist, und als Lösung:

$$\Phi z^2 = (k_1 A)^2 (k_3 B + k_4 C + k_5 A),$$

$$\Phi = l_3 (l_1 C)^2 + k_1 l_1 l_4 A C + l_5 (k_1 A)^2,$$

wonach für die RG der Bruttoreaktion folgt:

$$\xi' = \frac{l_1 C \Delta_1 + A \Delta_3}{\Phi} + \Delta_6 \sqrt{\frac{k_3 B + k_4 C + k_5 A}{\Phi}}. \quad (25)$$

Aus diesem Zeitgesetz gehen auch die GF auf den *drei* Reaktionsbahnen hervor.

Der Fall des Fließgleichgewichtes (2) ist analog. Für y^2 und ξ' resultiert:

$$\Psi y^2 = (k_2 B)^2 (k_3 B + k_4 C + k_5 A),$$

$$\Psi = l_3 (k_2 B)^2 + k_2 l_2 l_4 B C + l_5 (l_2 C)^2,$$

$$\xi' = \frac{l_2 C \Delta_2 + B \Delta_4}{\Psi} + \Delta_6 \sqrt{\frac{k_3 B + k_4 C + k_5 A}{\Psi}}. \quad (26)$$

Weitere Vereinfachungen treten in Erscheinung, sowie *zwei* Teilreaktionen im Fließgleichgewichte sind. Für die Fließgleichgewichte (1) und (3) wird

$$\begin{aligned} \xi' &= x_2' - x_4' - x_5', \\ y &= \sqrt{K_3 B} \quad z = \frac{k_1 A}{l_1 C} \sqrt{K_3 B} \\ \xi' &= \frac{\Delta_1}{l_1 l_3 C} + \frac{A \Delta_3}{l_1^2 l_3 C^2} + \frac{\Delta_6}{l_1 C} \sqrt{K_3 B} \end{aligned} \quad (27)$$

und für die Fließgleichgewichte (2) und (3):

$$\begin{aligned} \xi' &= x_1' + x_5', \\ y &= \sqrt{K_3 B} \quad z = \frac{l_2 C}{k_2 B} \sqrt{K_3 B} \\ \xi' &= \frac{\Delta_4}{k_2^2 l_3 B} + \frac{\Delta_6}{k_2 B} \sqrt{K_3 B}. \end{aligned} \quad (28)$$

Für (3) und (5) als Fließgleichgewichte ist:

$$\begin{aligned} \xi' &= \frac{1}{2} (x_1' + x_2' - x_4'), \\ y &= \sqrt{K_3 B}, \quad z = \sqrt{K_5 A}, \\ \left. \begin{aligned} \frac{x_1}{2} &= \frac{A \Delta_3}{2 \sqrt{l_3 l_5} (k_1 A \sqrt{k_3 l_5 B} + l_1 C \sqrt{l_3 k_5 A})} \\ \frac{x_2'}{2} &= \frac{B \Delta_4}{2 \sqrt{l_3 l_5} (k_2 B \sqrt{l_3 k_5 A} + l_2 C \sqrt{k_3 l_5 B})} \\ \frac{x_4'}{2} &= \frac{\Delta_5}{2 \sqrt{l_3 l_5} (l_4 \sqrt{k_3 k_5 A B} + k_4 C \sqrt{l_3 l_5})} \end{aligned} \right\} \quad (29) \end{aligned}$$

Diese Beispiele mögen genügen.

Die durch die RD in (15) gekennzeichneten *sechs* Reaktionsbahnen in (14), auf welchen das Gleichgewicht der *Bruttoreaktion* erreicht zu werden vermag, entsprechen bis auf Δ_6 den *erlaubten* Dreiergruppen in (7). Zur Erzielung des *totalen* Gleichgewichtes müssen die zwei Reaktionen der Bahn Δ_6 noch durch *eine* der drei Reaktionen (3), (4) oder (5) ergänzt werden:

$$\left. \begin{array}{cccccc} \Delta_1 & \Delta_2 & \Delta_3 & \Delta_4 & \Delta_5 & \Delta_6, \\ 134 & 245 & 135 & 235 & 345 & 12. \end{array} \right\} \quad (30)$$

Die Zahl der *betretenen* Bahnen in ihrer Abhängigkeit von den Fließgleichgewichten zeigt die nachstehende Tabelle 1. In ihr bedeutet das *Positivzeichen*, daß die betreffende Reaktionsbahn *befahren*, die *Null*, daß sie *nicht* betreten wird. Die eingeklammerten Zahlen besagen, *wieviele* der Teilreaktionen auf der befahrenen Bahn *zeitbestimmend* sind. Unter *Z* steht die *Zahl* dieser Bahnen. (Siehe die Tabelle 1.)

Bei *mangelnden* Fließgleichgewichten werden *alle* Bahnen betreten, was sich aus der Sachlage ergibt, daß die RG aller Teilreaktionen kommensurabel sind. Bei *vorhandenen* Fließgleichgewichten werden von den Bahnen Δ_1 bis Δ_5 *nur jene* befahren, die die betreffenden Fließgleichgewichte enthalten. Fließgleichgewichte erhöhen also die Chancen jener Bahnen, die sie führen. Die Bahn Δ_6 wird stets betreten, mit Ausnahme der Fälle der Fließgleichgewichte 34, 35 und 45, weil diese *nur eine* zeitbestimmende Reaktion verlangen, während auf der Bahn Δ_6 *zwei* erforderlich wären. Die Chancen der Einstellung des stationären Zustandes

sind um so *besser*, je *geringer* die Zahl der zeitbestimmenden Teilreaktionen ist. In allen anderen Fällen ist die Zahl der zeitbestimmenden Teilreaktionen auf der Bahn Δ_6 gleich oder geringer als auf den anderen Bahnen. In all diesen Fällen wird daher auch die Bahn Δ_6 betreten.

Tabelle I.

Fließgl.	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4	Δ_5	Δ_6	Z
0	+ (3)	+ (3)	+ (3)	+ (3)	+ (3)	+ (2)	6
1	+ (2)	0	+ (2)	0	0	+ (1)	3
2	0	+ (2)	0	+ (2)	0	+ (1)	3
3	+ (2)	0	+ (2)	+ (2)	+ (2)	+ (2)	5
5	0	+ (2)	+ (2)	+ (2)	+ (2)	+ (2)	5
4	+ (2)	+ (2)	0	0	+ (2)	+ (2)	4
13	+ (1)	0	+ (1)	0	0	+ (1)	3
15	0	0	+ (1)	0	0	+ (1)	2
14	+ (1)	0	0	0	0	+ (1)	2
23	0	0	0	+ (1)	0	+ (1)	2
25	0	+ (1)	0	+ (1)	0	+ (1)	3
24	0	+ (1)	0	0	0	+ (1)	2
34	+ (1)	0	0	0	+ (1)	0	2
35	0	0	+ (1)	+ (1)	+ (1)	0	3
45	0	+ (1)	0	0	+ (1)	0	2

Die Geschwindigkeiten der Bruttoreaktionen der Tabelle wurden alle *berechnet* mit Ausnahme des Falles des Fließgleichgewichtes 4. Auf letzteren Verlauf wurde wegen der rechnerischen Schwierigkeiten (Gleichung vierten Grades) allein aus Analogiegründen geschlossen.

In den Kombinationen von zwei Fließgleichgewichten *fehlt* 12, weil mit dieser Kombination nach Δ_6 die *Bruttoreaktion*, noch nicht aber das ganze System im Gleichgewichte ist. Auf den Bahnen Δ_1 bis Δ_5 sind zwei Fließgleichgewichte möglich, mit dreien ist nicht nur die Bruttoreaktion, sondern das ganze System im Gleichgewichte, worauf bereits eingangs verwiesen wurde. Es rührt dies davon her, daß die Zahl der *unabhängigen* Reaktionen des Systems *drei* beträgt.

Wie relativ *rasche* Teilreaktionen zu Fließgleichgewichten und in weiterer Folge zur *Verminderung* der Reaktionsbahnen führen, so wird letzteres auch durch relativ *langsame* bewirkt, sowie die Geschwindigkeit der letzteren gegenüber der der anderen vernachlässigt und damit *Null* gesetzt werden kann.

Wenn etwa $x_5' = 0$ gesetzt wird, so verschwinden gemäß (30) alle RD bis auf Δ_1 und Δ_6 , und es resultiert an Stelle der Sechsbahn eine *Zweibahnreaktion*. Nach (22) wird:

$$\xi^t = x_1' = x_2' + x_3' = x_1' + x_3' + x_4'$$

und zur Berechnung der zwei Instabilen resultieren die zwei unabhängigen Beziehungen $x_1' = x_2' + x_3'$ und $x_3' + x_4' = 0$. Nach ihnen ergibt sich eine *kubische* Gleichung. Zur Vereinfachung der Rechnung sei angenommen, daß die Reaktion (3) im Fließgleichgewicht sei, wonach sich $y = \sqrt{K_3 B}$ ergibt. Das z folgt dann aus $x_1' = x_2' - x_4'$ zu:

$$z = \frac{(k_1 A + l_2 C) \sqrt{K_3 B} + k_4 C}{l_1 C + k_2 B + l_4 \sqrt{K_3 B}}$$

und für die RG der Bruttoreaktion:

$$\xi' = \frac{\Delta_1 + l_3 \Delta_6 \sqrt{K_3 B}}{l_3 (l_1 C + k_2 B + l_4 \sqrt{K_3 B})} \quad (31)$$

Dieselbe Gleichung folgt natürlich auch aus (24) durch Entartung, indem für $x_5' = 0$ auch $\Delta_2 = \Delta_3 = \Delta_4 = \Delta_5 = 0$ wird, ferner $8 l_5 Q = 0$ und $\sqrt{R} = \sigma$.

Nach den Gl. (22) ergeben sich auch die sechs *Einbahnreaktionen*, deren RG durch ξ' mit dem Index der RD gekennzeichnet seien:

$$\left. \begin{aligned} x_2' = x_5' = 0, \quad \xi' = \xi_1' = x_1' = x_3' = -x_4', \\ x_1' = x_3' = 0, \quad \xi' = \xi_2' = x_2' = -x_4' = x_5', \\ x_2' = x_4' = 0, \quad \xi' = \xi_3' = \frac{x_1'}{2} = x_3' = -x_5', \\ x_1' = x_4' = 0, \quad \xi' = \xi_4' = \frac{x_2'}{2} = -x_3' = x_5', \\ x_1' = x_2' = 0, \quad \xi' = \xi_5' = x_3' = -\frac{x_4'}{2} = x_5', \\ x_3' = x_4' = x_5' = 0, \quad \xi' = \xi_6' = x_1' = x_2'. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Diese Einbahnreaktionen entsprechen den Gl. (VI) in § 1 für *unverzweigte* Reaktionslinien. Sie lassen sich wie die RD aus den Beziehungen (14) *direkt* herauslesen.

In den Fällen ξ_1' bis ξ_5' sind *zwei* Fließgleichgewichte, im Falle ξ_6' nur *eines* möglich. Ihre RG stehen alsdann in einfacher Beziehung zu den entsprechenden Mehrbahnreaktionen. So gilt beispielsweise im Falle der Fließgleichgewichte der Reaktionen (1) und (3) für die Geschwindigkeit der Dreibahnreaktion nach (27):

$$\xi' = x_2' - x_4' - x_5'$$

und im Zusammenhalt mit (32):

$$\xi_1' = -x_4', \quad \xi_3' = -x_5', \quad \xi_6' = x_2'$$

und daher:

$$\xi' = \xi_1' + \xi_3' + \xi_6'.$$

Die Geschwindigkeit der Mehrbahnreaktion setzt sich *additiv* aus denen der Einbahnreaktionen zusammen. Das kann nur dann zutreffen, wenn

die GF der RD der Einbahn- und der Mehrbahnreaktionen *dieselben* sind. Das ist in unserem Gesamtsystem bei *zwei* Fließgleichgewichten der Fall, da alsdann die RG der Einbahnreaktionen durch eine *einzig*e Teilgeschwindigkeit definiert sind.

Sowie *keine* Fließgleichgewichte vorliegen, erfolgt die Berechnung der Instabilen in den Einbahnreaktionen ξ_1' bis ξ_5' nach algebraischen Gleichungen *höheren* Grades. Der Verlauf derartiger Bruttoreaktionen ist *nicht* sehr wahrscheinlich, weil sich alsdann der stationäre Zustand nur schwer auszubilden vermag. Von allen Einbahnreaktionen hat daher das *lineare* System ξ_6' mit der RD Δ_6 die besten Chancen und die größte Wahrscheinlichkeit für sich. Auch in den Mehrbahnreaktionen tritt diese RD am *häufigsten* auf, nach der Tabelle I unter 15 Fällen *zwölfmal*, alle anderen nur je *siebenmal*. Aus allen diesen Überlegungen und Berechnungen können wir schließen, daß von den sechs Reaktionswegen in (14) die Bahn $(I)_6 = (1) + (2)$ die *bevorzugte* ist.

Die Reaktionsbahn Δ_6 wird *allein* betreten, sowie ihre Stationaritätsbedingung $x_1' = x_2'$ im Vorakte eingestellt ist und *jede* der Teilgeschwindigkeiten, die mit x_1' oder x_2' eine Reaktionsbahn bilden — es sind das nach (14) die Bahnen Δ_1 bis Δ_4 — gegenüber $x_1' = x_2'$ verschwindend *klein* ist. Alsdann wird aber auch die Bahn Δ_5 nicht beschritten, und es bleibt die Bahn Δ_6 als die *allein befahrene* zurück.

Die Einbahnreaktion $\xi' = \xi_6' = x_1' = x_2'$ ist ganz *eigenartig*, von den anderen fünf Einbahnreaktionen in (32) grundsätzlich verschieden. Nach der Gleichung

$$\xi' = \xi_6' = k_1 A y - l_1 C z = k_2 B z - l_2 C y \quad (33)$$

hat diese Reaktionsbahn zwar ihre *arteigene* RD: $\Delta_6 = k_1 k_2 A B - l_1 l_2 C^2$ wie alle anderen Bahnen, aber mit ihren GF hat es eine besondere Bewandnis, sie sind vornächst *unbestimmt*, denn den *beiden* Unbekannten y und z steht nach (33) nur *eine* Bestimmungsgleichung gegenüber.

Die *anderen* Einbahnreaktionen Δ_1 bis Δ_5 sind nach (32) *autark*, ihre GF werden wie ihre RD von den *eigenen* Teilreaktionen bestimmt, ihre Reaktionssysteme sind „Autosysteme“. Die GF der Einbahnreaktion Δ_6 werden jedoch — wie in den Mehrbahnreaktionen — von *systemfremden* Teilreaktionen *mitbestimmt*. Es sind das die Teilreaktionen (3), (4) und (5). Letztere bilden „Appendix“ zum Einbahnsystem Δ_6 , weshalb ich vorgeschlagen habe, derartige Einbahnsysteme als „Appendixsysteme“ zu bezeichnen.

Die Ermittlung der GF eines Appendixsystems ist eine *neue Rechenaufgabe*. Bei ihrer Lösung muß man sich erinnern, daß von den fünf Teilreaktionen unseres *Gesamtsystems* *drei* unabhängig sind, so daß,

da der *Umsatzakt* bereits vorgegeben ist, das totale Gleichgewicht in *einem Zweiakter* oder in *zwei Dreiaktern* erreicht werden kann.

Wir beginnen mit dem *Zweiakter*. Er ist der *allgemeine*, da er die beiden *Dreiakter* als Grenzfälle impliziert. Im *ersten*, umsatzlosen Vorakte wird der stationäre Zustand $x_1' = x_2'$ erreicht. Während des *zweiten* Aktes, des *Umsatzaktes*, ist $x_3' + x_4' + x_5'$, also die *Summe* der Appendixgeschwindigkeiten kommensurabel mit $\xi' = x_1' = x_2'$. Führt man zur Abkürzung ein:

$$\begin{aligned} k_1 A + l_2 C &= k_1 (a - \xi) + l_2 (c + 2 \xi) = \alpha, \\ l_1 C + k_2 B &= l_1 (c + 2 \xi) + k_2 (b - \xi) = \beta, \end{aligned}$$

so erhalten wir nach (33):

$$\frac{z}{\alpha} = \frac{y}{\beta} = \frac{z + y}{\alpha + \beta} \quad (34)$$

und für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion:

$$\xi' = \frac{\Delta_6}{\alpha} z = \frac{\Delta_6}{\beta} y = \frac{\Delta_6}{\alpha + \beta} (y + z). \quad (35)$$

Die Addition der Gleichungen für y und z in (11) ergibt:

$$y + z = y_0 + z_0 + 2(x_3 + x_4 + x_5) \quad (36)$$

und nach (34) folgt

$$y + z = \frac{\alpha + \beta}{\beta} y. \quad (37)$$

Differenziert man die beiden letzten Gleichungen nach der Zeit t und eliminiert $y' + z'$, so wird:

$$y' = \frac{2\beta}{\alpha + \beta} (x_3' + x_4' + x_5')$$

oder — unter Benutzung von (34) —

$$y' = \frac{2\beta}{\alpha + \beta} \left[(k_3 B + k_4 C + k_5 A) - (l_3 + \frac{\alpha}{\beta} l_4 + \frac{\alpha^2}{\beta^2} l_5) y \right]. \quad (38)$$

Diese Gleichung ist zu integrieren¹⁰ und das Integral in die Gleichung:

$$\xi' = \frac{\Delta_6}{\beta} y \quad (35 a)$$

aus (35) einzusetzen. Das Integral von (38) lautet:

¹⁰ Über die Integration s. A. Skrabal, Mh. Chem. 64, 289 (1934); Z. Elektrochem. 42, 228 (1936); Mh. Chem. 74, 293 (1943).

$$\left. \begin{aligned}
 y &= \frac{1 + Q \Phi}{1 - Q \Phi} R \\
 Q &= \frac{\varepsilon - R}{\varepsilon + R} \quad \varepsilon = \frac{\beta (y_0 + z_0)}{\alpha + \beta} \\
 R &= \beta \sqrt{\frac{k_3 B + k_4 C + k_5 A}{l_3 \beta^2 + l_4 \alpha \beta + l_5 \alpha^2}} \\
 \Phi &= e^{-\varphi t} = \exp(-\varphi t), \\
 \varphi &= \frac{4}{\alpha + \beta} \sqrt{(k_3 B + k_4 C + k_5 A) (l_3 \beta^2 + l_4 \alpha \beta + l_5 \alpha^2)}.
 \end{aligned} \right\} (39)$$

Da A, B, C Funktionen von ξ sind, ist das Zeitgesetz unseres *Appendix-systems* von der *allgemeinen* Form $\xi' = \varphi(\xi, t)$, das eines *Autosystems* von der Form $\xi' = \varphi(\xi)$.

Da mit Ende des zweiten Aktes des Zweiakters das *totale* Gleichgewicht erreicht ist und für $t = \infty$ das $\Phi = 0$ und $R = y = \sqrt{K_3 B}$ und endlich auch $\xi' = \Delta_6 = 0$ ist, sind die Teilreaktionen (1), (2) und (3) im Gleichgewichte. Nach den erlaubten Kombinationen ist es dann das *ganze System* der *fünf* Teilreaktionen. Im Gleichgewichte entartet daher die Gleichung $R = y$ zu:

$$y = \sqrt{\frac{k_3 B}{l_3}} = \sqrt{\frac{k_4 C \beta}{l_4 \alpha}} = \sqrt{\frac{k_5 A \beta^2}{l_5 \alpha^2}}$$

oder — unter Heranziehung von (34) —

$$y = \sqrt{K_3 B}, \quad y z = K_4 C, \quad z = \sqrt{K_5 A},$$

was zu beweisen war.

Die Zeitgesetze der Dreiakter sind *einfacher* als die des Zweiakters.

In dem *einen* der Dreiakter stellte sich im Vorakte der stationäre Zustand $x_1' = x_2' = \xi'$ ein. Während des folgenden Umsatzaktes sind die Umsätze nach den Reaktionen (3), (4) und (5) noch immer verschwindend gegenüber denen nach (1) und (2), aus (36) wird $y + z = y_0 + z_0$, und nach (35) ergibt sich für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion:

$$\xi' = \frac{\Delta_6}{\alpha + \beta} (y_0 + z_0), \quad (40)$$

also das Zeitgesetz einer *katalysierten* Reaktion. Die „Spurenkatalysatoren“ sind die Instabilen Br und H und ihre Wirkung eine additive.

Während des dritten und letzten Aktes verlaufen in *umsatzloser* Reaktion die Teilreaktionen (3), (4) und (5). Da bereits nach dem Umsatzakte (1) und (2) im Gleichgewichte sind, genügt der Verlauf nach *einer* der drei Reaktionen zur Erzielung des totalen Gleichgewichtes.

Das Zeitgesetz (40) der Bruttoreaktion ist als Spurenkatalyse *schlecht reproduzierbar*. Es folgt als Grenzfall aus dem Zweiakter. Für kleine

Werte der RGK von (3), (4) und (5) nähert sich das φ der Null, das Φ der Eins und das y dem ε . Setzt man das $y = \varepsilon$ in die Gl. (35a), so resultiert das Zeitgesetz (40).

Der *zweite* der *Dreiakter* tritt in Erscheinung, sowie von vornherein $(x_3' + x_4' + x_5') \gg (x_1' + x_2')$ ist. Von den drei Geschwindigkeiten x_3' , x_4' und x_5' kann *nur eine dominieren*. Wären es zwei, so würden die Bahnen Δ_1 bis Δ_4 betreten werden, wären es drei, die Bahn Δ_5 . Wenn allein die Bahn Δ_6 begangen werden soll, so kann *nur eine* dieser drei Reaktionen von überragender Geschwindigkeit gegenüber den Reaktionen (1) und (2) sein. Das Gleichgewicht dieser *einen* Reaktion stellt sich im *ersten Akt* ein. Diese eine Reaktion muß *umsatzlos* sein, wenn Br und H instabile sind. Während des *zweiten* umsatzlosen Aktes ist sie Fließgleichgewicht und mit Ende dieses Aktes ist $x_1' = x_2'$ geworden. Als *letzter* und *dritter Akt* verläuft dann der *Umsatzakt*. Je nachdem, *welches* Gleichgewicht sich im *ersten* Akte eingestellt hat, gilt nach (35) für den Umsatzakt *eine* der Gleichungen:

$$\xi' = \frac{\Delta_6}{\beta} \sqrt{K_3 B} \quad (41)$$

$$\xi' = \Delta_6 \sqrt{\frac{K_4 C}{\alpha \beta}} \quad (42)$$

$$\xi' = \frac{\Delta_6}{\alpha} \sqrt{K_5 A}. \quad (43)$$

Letztere Zeitgesetze gehen wieder als *Grenzfälle* aus dem *Zweiakter* hervor. Für einen sehr raschen Appendix wird φ sehr groß und das Φ nähert sich der Null, das R dem y , und man erhält:

$$y = \beta \sqrt{\frac{k_3 B + k_4 C + k_5 A}{l_3 \beta^2 + l_4 \alpha \beta + l_5 \alpha^2}}$$

Nach dem vorhin Gesagten muß von den Geschwindigkeiten der drei Appendixe *eine* dominieren, wenn die Bahn Δ_6 *allein* betreten werden soll. Je nach dem dominierenden Appendix werden aus obiger Gleichung für y *drei* Gleichungen:

$$y = \beta \sqrt{\frac{K_3 B}{\beta^2}} \quad y = \beta \sqrt{\frac{K_4 C}{\alpha \beta}} \quad y = \beta \sqrt{\frac{K_5 A}{\alpha^2}},$$

und setzt man diese in die Gl. (35a), so erhält man abermals die Zeitgesetze (41), (42) und (43).

Diese Zeitgesetze sind *frei* von y_0 und z_0 , und daher sind ihre Reaktionen *sehr gut reproduzierbar*.

Bei der großen Differenziertheit der Reaktionsgeschwindigkeiten sind die *Dreiakter wahrscheinlicher* als der *Zweiakter*, und das Experiment weist auf den *Dreiakter*, dessen *Umsatzakt* nach (41) verläuft. Führt man in die Gl. (16) die Werte von l_3 und l_5 nach (10) ein, so erhält man die Beziehungen:

$$\begin{aligned} \Delta_6 &= \frac{k_2 \Delta_1}{k_3 l_4} = \frac{k_1 \Delta_2}{l_4 k_5} = \frac{k_2 k_4 \Delta_3}{l_1 k_3 l_4 k_5} \\ &= \frac{k_1 k_4 \Delta_4}{l_2 k_3 l_4 k_5} = \frac{k_1 k_2 \Delta_5}{k_3 k_4 l_4 k_5}, \end{aligned}$$

und da die RGK der Teilreaktionen (4) und (5) relativ klein sind, sind Δ_1 bis Δ_5 gegenüber Δ_6 klein erster und höherer Ordnung, die Bahn Δ_6 wird *allein* beschritten.

Im Umsatzakte unseres Dreiakters ist $x_1' = x_2' = \xi'$ und (3) Fließgleichgewicht oder $y^2 = K_3 B$, und setzt man hierin für die Konzentrationen ihre Werte nach (11) ein, so wird

$$(y_0 - x_1 + x_2 + 2x_3 - x_4)^2 = K_3 (b - x_2 - x_3).$$

Nun ist x_3 klein gegenüber $x_2 = \xi$, jedoch groß gegenüber $x_2 - x_1$ und x_4 , so daß gesetzt werden kann:

$$(y_0 + 2x_3)^2 = K_3 (b - \xi).$$

Hieraus folgt die physikalische Wurzel:

$$x_3 = \frac{1}{2} \left[\sqrt{K_3 (b - \xi)} - y_0 \right]$$

und nach der Zeit differenziert:

$$x_3' = \frac{-K_3 \xi'}{4(y_0 + 2x_3)}$$

oder nach Einsetzung des Wertes von x_3 :

$$x_3' = \frac{-\xi' \sqrt{K_3}}{4\sqrt{b - \xi}}$$

und nach Einführung von ξ' nach (41):

$$x_3' = \frac{-K_3 \Delta_6}{4(l_1 C + k_2 B)}$$

Aus beiden letzten Gleichungen geht hervor, daß x_3' von y_0 wie von der Geschwindigkeit der Reaktion $\text{Br}_2 = 2 \text{Br}$ selbst ganz *unabhängig*, wohl aber von Δ_6 und ξ' *abhängig* ist, wie es für ein „Fließgleichgewicht“ sein muß. Da K_3 eine kleine Größe, ist ferner x_3' sehr viel kleiner als ξ' und von entgegengesetztem Vorzeichen, so daß für ein *positives* ξ' oder Δ_6 das x_3' *negativ* ist, was besagt, daß die Reaktion (3) während des *ganzen Umsatzaktes* im Sinne der *Rekombination* $2 \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$ der Bromatome verläuft. Das geht aus der *Natur* des Fließgleichgewichtes hervor, denn da Br_2 im Zuge der Bruttoreaktion *verschwindet*, muß es aus den Bromatomen *nachgebildet* werden. Das Tempo der Nachbildung wird *nicht* von der Geschwindigkeit x_3' selbst bestimmt, sondern von jenem Vorgange, der das Fließgleichgewicht, wenn auch vergeblich, zu stören sucht, das ist die Reaktion $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$. Von einer „Kettenlänge“ kann hier wohl nicht die Rede sein.

Würde sich die Bromwasserstoffbildung im Sinne der Formel (40) vollziehen, so wäre die Kettenlänge unendlich. Das hat aber mit den üblichen Kettenvorstellungen nichts zu tun, sondern ist das Kennzeichen aller reinen Katalysen, denn jede endliche Menge des Katalysators vermag grundsätzlich eine unendliche des Substrates zum Gleichgewicht zu führen. Die unendlich lange Kette fällt implizite in den Begriff des idealen Zwischenreaktionskatalysators. Daß die „übliche“ Aufteilung umkehrbarer Vorgänge, wie etwa die Aufspaltung von $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Br}$ in die „Startreaktion“ $\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br}$ und die „Kettenabbruchreaktion“ $2 \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$, nicht haltbar ist, habe ich bereits früher dargetan. Damit fallen die Begriffe der Kettenvorstellung. Die sogenannten Kettenreaktionen gehören zu jener großen Gruppe von Simultanreaktionen, die *W. Ostwald*¹¹ als „Folgewirkungen“ bezeichnet. Ein dringendes Bedürfnis nach einem neuen Namen liegt nicht vor, zumal dann nicht, wenn letzterer mit Anschauungen belastet ist, die einer Kritik nicht standhalten.

Eingangs dieses Paragraphen wurde erwähnt, daß nach den *experimentellen* Erfahrungen von allen fünf *vorgegebenen* Teilreaktionen die Reaktion $\text{Br}_2 = 2 \text{Br}$ die *relativ rascheste* ist. Später wurde dann dargetan, daß die Einbahnreaktionen häufiger sind als die Mehrbahnreaktionen, und daß von ersteren die Bahn Δ_6 die *größten* Chancen hat. Auf Grund der *einen* Erfahrung und der *theoretischen* Erwägungen kann man förmlich vom Schreibtisch weg *voraussagen*, daß die Bromwasserstoffbildung nach dem Zeitgesetz (41) verlaufen wird. Historisch ist allerdings die empirische Aufdeckung dieses Zeitgesetzes den theoretischen Erwägungen zeitlich vorausgegangen. Letztere waren *erst dadurch möglich* geworden, daß nach dem empirischen Zeitgesetz auf die Annahme von Teilreaktionen mit Br als Instabilem geschlossen werden konnte.

Schreiben wir das Zeitgesetz (41) noch einmal in der *üblichen* Weise (Konzentrationen der Stablen in Eckklammern) an:

$$\frac{-d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{-d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{\{k_1 k_2 [\text{H}_2] [\text{Br}_2] - l_1 l_2 [\text{H Br}]^2\} \sqrt{K_3 [\text{Br}_2]}}{l_1 [\text{H Br}] + k_2 [\text{Br}_2]},$$

so ergibt sich für die „*Hinreaktion*“ $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{H Br}$ durch Vernachlässigung des zweiten Gliedes der RD:

$$\frac{-d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{-d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{k_1 \sqrt{K_3} [\text{H}_2] \sqrt{[\text{Br}_2]}}{1 + \frac{l_1}{k_2} \cdot \frac{[\text{H Br}]}{[\text{Br}_2]}}, \quad (44)$$

mit den auf *zwei* reduzierten *Konstanten* $k_1 \sqrt{K_3}$ und l_1/k_2 , die in den bereits klassisch gewordenen Untersuchungen aus dem Jahre 1907 von *M. Bodenstein* und *S. C. Lind*¹² gemessen wurden.

Diese für die damalige Zeit ungewöhnliche und vornächst unerklärliche Form eines Zeitgesetzes gab alsbald Veranlassung, sich mit dem chemischen

¹¹ *W. Ostwald*, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., Bd. II, 2, S. 277. Leipzig. 1902.

¹² *M. Bodenstein* und *S. C. Lind*, Z. physik. Chem. 57, 168 (1907).

„Reaktionsmechanismus“, den „zusammengesetzten“ und den „Kettenreaktionen“, eingehender zu befassen. Auch meine eigenen theoretischen Untersuchungen über „*Simultanreaktionen*“ nahmen von diesem Zeitgesetz ihren Ausgang¹³ und dafür bin ich *Bodenstein* und seiner Schule dankbar, unbeschadet des Umstandes, daß meine Untersuchungen zu *anderen* Ergebnissen führten und notwendigerweise zu einer *Kritik* der Rechnungs- und Betrachtungsweise obiger Schule herausforderten. Die Umbildung und Deutung der *Bodensteinschen Rechnungsweise*¹⁴ ist aber nur ein, und zwar kleiner Teil der *Ergebnisse* meiner auf breiter Basis fußenden Theorie, die viel allgemeiner, umfassender und weitausholender ist. Daß diese Ergebnisse nicht immer einfach sind, liegt nicht am Rechner, sondern an der Rechenaufgabe.

Das Zeitgesetz (41) bzw. (44) einer Bruttoreaktion ist dadurch gekennzeichnet, daß sein GF *keine* Konstante und daß nur *eine* Reaktionsbahn mit *zwei* zeitbestimmenden Teilreaktionen vorgelegen ist. Wie aber dargetan wurde, werden die Zeitgesetze um so *verwickelter*, je größer die Zahl der Reaktionsbahnen und die der zeitbestimmenden Teilreaktionen ist. Die *einfachsten* Zeitgesetze einer Bruttoreaktion resultieren dann, wenn eine einzige Reaktionsbahn und eine einzige zeitbestimmende Partialreaktion vorliegt (II, 76 und 147).

Maßgebend für Art und Weg des zeitlichen Ablaufs eines „Systems“ und die Form der Zeitgesetze der Bruttoreaktionen sind aber immer nur die *relativen* Geschwindigkeiten der Teilreaktionen des Systems. Je nach den letzteren kann eine *vorgegebene* Teilreaktion bald belanglos sein, ihre Geschwindigkeit also *Null* gesetzt werden, bald kann sie *zeitbestimmend* sein und schließlich kann sie zu einem *Fließgleichgewicht* werden. *Ort und Art* der Teilreaktion sind von *untergeordneter* Bedeutung. Sie kann in der homogenen Mischphase bzw. im Gasraum verlaufen, entweder für sich allein, unter dem Einfluß von Stoßpartnern oder als katalysierte Reaktion, sie kann in der Nachbarphase statthaben, wenn diese ein „*rascheres Medium*“ repräsentiert, sie kann am Kontakt oder an der Wand stattfinden. In den letzteren drei Fällen können *physikalische* Vorgänge, wie etwa die Diffusionsgeschwindigkeit, zeitbestimmend werden. Ein reaktionsfähiges System vermag durch Änderung der relativen Geschwindigkeiten seiner Teilvorgänge gelenkt oder gesteuert zu werden. Die *Steuerung* kann sowohl auf die Veränderung der *Geschwindigkeit* und des *Zeitgesetzes* der Bruttoreaktionen sich erstrecken, als auch in der Herbeiführung *neuer* Bruttoreaktionen bestehen.

Die Bromwasserstoffbildung verläuft auch als *Lichtreaktion*. An Stelle der Reaktion $\text{Br}_2 = 2 \text{Br}$ und ihres *thermischen Gleichgewichtes* tritt alsdann bei gleichem Chemismus die entsprechende Lichtreaktion

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

¹⁴ Sie *versagt*, wenn „Spurenkatalyse“ vorliegt, was ich bereits 1943 dargetan habe. Sie kennt ferner *keine* „Fließgleichgewichte“ und *versagt total* in all den vielen Fällen, wo solche vorliegen und ihre Nichtinrechnungsetzung zu algebraischen Gleichungen höheren Grades führt.

als Teilvorgang und eventuell der stationäre Zustand des „*photochemischen Gleichgewichtes*“. Wenn durch den Umstand, daß die Lichtreaktion meist bei *tieferen* Temperaturen gemessen wird als die thermische, an den *relativen* Geschwindigkeiten der Teilreaktionen *nichts* geändert wird, so ist das Zeitgesetz der Lichtreaktion *dasselbe* wie das der Dunkelreaktion, was nach dem Ausfall der vorliegenden Messungen zutrifft. Die *Lichtreaktion* der Bromwasserstoffbildung verläuft bei der gleichen Temperatur, *nur rascher* als die *Dunkelreaktion*. Es liegt also eine *lichtkatalytische Reaktion* vor.

Bestimmend sind immer die *relativen* Geschwindigkeiten der Teilreaktionen. Daß dieser Grundsatz *nicht selbstverständlich* ist, sei mit dem Hinweis dargetan, daß selbst ein so klarer Kopf wie R. Wegscheider¹⁵ gegen ihn verstößt. In Ansehung der Bromwasserstoffbildung aus den Elementen bemerkt dieser Forscher, daß bei dem Dunkelvorgang die Annahme eines vorgelagerten Gleichgewichtes $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Br}$ zulässig ist. „Aber bei der Lichtreaktion kann diese Annahme nicht gemacht werden, da sie mit dem Einsteinschen Äquivalentgesetze nicht verträglich ist. Denn nach ihm ist die Geschwindigkeitskonstante eine endliche kleine Größe.“¹⁶

Dem ist entgegenzuhalten, daß auch die RGK der Dunkelreaktion $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Br}$ „endliche kleine Größen“ sind. Wegscheider übersieht, daß es sich um die *Bildung* von atomarem Brom aus Br_2 *relativ* zu $2 \text{Br} = \text{Br}_2$ und den übrigen *Dunkelteilreaktionen* handelt. Die thermische Bruttoreaktion wurde bei höheren Temperaturen gemessen als die Bruttolichtreaktion, so daß bei der *tieferen* Temperatur der letzteren auch die Rekombination der Bromatome und die auf den primären Lichtvorgang folgenden Teilreaktionen *langsamer* verlaufen als in den Dunkelmessungen. Im Lichtvorgang ist daher der Primärreaktion $\text{Br}_2 + h\nu \rightleftharpoons 2 \text{Br}$ Gelegenheit gegeben, sich in den stationären Zustand des „*photochemischen Gleichgewichtes*“ zu setzen. Die *relativen* Geschwindigkeiten der Teilreaktionen sind da und dort *dieselben*, und weil die laufende Konzentration y des atomaren Broms, von der die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion nach (35a) abhängig ist, während der Lichtreaktion *größer* ist als während des Dunkelvorganges, verläuft erstere bei derselben Temperatur *rascher*. Es liegt Lichtkatalyse vor. Wird nach Erzielung des Gleichgewichtes der Bruttoreaktion die Belichtung abgestellt, so verläuft im *umsatzlosen Nachakte* eine Dunkelreaktion im Sinne $2 \text{Br} = \text{Br}_2$ bis zum *totalen* Gleichgewichte, welcher Nachakt im Dunkelvorgang *wegfällt*.

Die ausführliche mathematische Behandlung unseres aus fünf Teilreaktionen bestehenden Systems ist als *Schulbeispiel* gedacht. Ich kann mich daher, auf letzteres stützend, späterhin kürzer fassen und mit der Anführung der *Rechenergebnisse* begnügen. Unser, aus den *fünf Teilreaktionen* bestehendes System sei kurz als das „*Bromschema*“ bezeichnet.

§ 3. Die Halogenwasserstoffbildung im allgemeinen.

Von den Zeitgesetzen ist das der *Jodwasserstoffbildung* am längsten bekannt. Die Reaktion verläuft *nicht* nach dem Bromschema, sondern

¹⁵ R. Wegscheider, Mh. Chem. 51, 285 (1929).

¹⁶ Die „endliche kleine Größe“ ist bei Wegscheider im Gegensatz zu einer „unendlich großen“ verstanden.

ihr Zeitgesetz ist das der *Bruttoreaktion* $H_2 + J_2 = 2 HJ$, wie die klassischen Untersuchungen von *M. Bodenstein*¹⁷ schon vor langer Zeit dargetan haben. Es ist daher nicht verwunderlich, daß versucht wurde, die RGK dieser reversiblen Reaktion theoretisch zu deuten, sei es auf dem Boden der Stoßtheorie¹⁸ oder auf dem der Strahlungstheorie.¹⁹ Wie spätere Messungen, namentlich auch an Gasreaktionen, gezeigt haben, ist ein derartiges „braves“ (*M. Bodenstein*) Verhalten eine *Ausnahme von der Regel*.

Die *Chlorwasserstoffbildung* als Dunkelvorgang ist dem *Zeitgesetze* nach so gut wie *unerforscht*. Das gilt auch für die *Lichtreaktion* trotz der „Hundert Jahre Photochemie des Chlorknallgases“. Letztere wird nach den ausgedehnten Messungen von *M. Bodenstein*²⁰ durch *Sauerstoff verzögert*, was auf die Kettenabbruchreaktion $O_2 + H = HO_2$ zurückgeführt wird. Man erfährt aber nichts über die notwendigen Weiterreaktionen des Instabilen HO_2 , die zu einer *zweiten* Bruttoreaktion führen müssen, wie das an einem anderen Fall noch dargetan werden wird. Ohne Kenntnis der letzteren ist die exakte *rechnerische* Behandlung des Systems *unmöglich*. Nach allem scheint es aber als ziemlich sichergestellt, daß das System der Teilreaktionen analog geartet ist wie das *Bromschema*.

Die dem Bromschema entsprechenden *Reaktionswärmen* der Teilreaktionen sind die folgenden:

Tabelle 2.

	Cl	Br	J
U_1	— 10	— 212	— 324
U_2	+ 448	+ 282	+ 349
U_3	— 578	— 542	— 363
U_4	— 1026	— 842	— 712
U_5	— 1036	— 1036	— 1036
U_I	+ 438	+ 70	+ 25

Sie sind dem schönen Buche von *E. Wiberg*²¹ entnommen und in *heal* angegeben. Die Indexe sind dieselben wie die im Bromsystem im § 2.

¹⁷ *M. Bodenstein*, Z. physik. Chem. **13**, 56 (1894); **22**, 295 (1898); **29**, 295 (1898).

¹⁸ Vgl. u. a. *H. J. Schumacher*, Chemische Gasreaktionen. Dresden und Leipzig. 1938. — *E. A. Moelwyn-Hughes*, The Kinetics of Reactions in Solution. Oxford. 1933.

¹⁹ S. u. a. *W. C. McC. Lewis*, Science [New York] **25**, 450 (1919). — *Saul Dushman*, J. Amer. chem. Soc. **43**, 397 (1921).

²⁰ *M. Bodenstein*, Ber. dtsh. chem. Ges. (A) **75**, 119 (1942).

²¹ *A. F. Holleman* und *E. Wiberg*, Anorganische Chemie, 22./23. Aufl. Berlin. 1943.

Entsprechend den Beziehungen (6) für die Teilreaktionen gilt auch für ihre Reaktionswärmen:

$$U_2 + U_4 = U_3, \quad U_1 + U_4 = U_5$$

und nach (14) für die *sechs* Reaktionsbahnen der Bruttoreaktionen:

$$\begin{aligned} U_I &= U_1 + U_3 - U_4 = U_2 + U_5 - U_4 = 2 U_1 + U_3 - U_5 \\ &= 2 U_2 - U_3 + U_5 = U_3 - 2 U_4 + U_5 = U_1 + U_2. \end{aligned}$$

In Ansehung der *verschiedenen* Bildungsgesetze der drei Halogenwasserstoffe sagt *M. Trautz*:²² „Eine Deutung dieser Ergebnisse kann nur befriedigen, wenn sie auf derselben Grundlage sich erhebt für alle drei Halogenwasserstoffe und die qualitativen Unterschiede, die soeben genannt wurden, zurückführt auf rein quantitative.“ Im Sinne der Theorie der Simultanreaktionen ist damit gesagt, daß für die drei Bruttoreaktionen ein *einziges* Schema gelten muß, das wir „*Generalschema*“ nennen wollen, und daß die Unterschiede in dem Verhalten der Triadenhalogene auf die Unterschiede in den *relativen* Geschwindigkeiten der Teilreaktionen bei den drei Halogenen zurückzuführen sind.

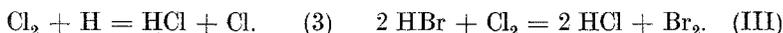
Die Bromreaktion verläuft auf der Bahn Δ_6 , nach ihrem Bildungsgesetze kann die *Jodreaktion* weder auf dieser Bahn noch einer anderen des Bromschemas verlaufen. Man ist vielfach geneigt, das *Nichtbetreten* der Bahn Δ_6 beim Jod auf die viel *geringere Affinität* der Reaktion (1), wenn man annähernd die Wärmetönung $U_1 = -324$ zum Maß der Affinität macht, zurückzuführen, gering gegenüber $U_1 = -212$ beim Brom und noch viel mehr geringer gegenüber $U_1 = -10$ beim Chlor. Dieser Auffassung kann ich mich *nicht* anschließen. Nach dem PGP erfolgen im stationären Zustande die aufeinanderfolgenden Partialreaktionen *gleichzeitig*, also Schlag auf Schlag (H, 154) und daher ist für die Affinität die der *Bruttoreaktion* $U_I = U_1 + U_2$ verantwortlich, und die ist auf *allen* Reaktionsbahnen *dieselbe*. Der Affinität nach sollte also die Chlorreaktion am raschesten, die Jodreaktion am langsamsten verlaufen. Tatsächlich ist es *umgekehrt*. In fast allen Reaktionen sind die Jodverbindungen „*reaktionsfreudiger*“ als die Chlorverbindungen und das Brom steht in der Mitte. Das gilt für die anorganischen Reaktionen, wie etwa die der Halogenbleichlaugen, wie auch für die organischen Umsetzungen der Alkylhalogenide. Die Verbindungen Cl_2 , HCl , HClO , CH_3Cl sind viel *fester* als J_2 , HJ , HJO , CH_3J , die sehr *locker* sind. Von der *Reaktionswilligkeit* der Jodide macht man in der präparativen organischen Chemie ausgedehnten Gebrauch.

Das Bromschema ist also im Falle des Jods *unzulänglich*, das *Generalschema* muß noch *weitere Teilreaktionen* enthalten.

²² *M. Trautz*, Z. anorg. allg. Chem. **104**, 169 (1918).

Dagegen spielen die Teilreaktionen des Bromschemas zweifellos bei der Chlorwasserstoffbildung mit. Wenn letztere *nicht* nach dem „*ein-jachen*“ Zeitgesetz (41) der Bromreaktion verläuft, so kann dies an folgendem liegen. Die Chlorreaktion ist bei gleicher Temperatur viel langsamer als die Bromreaktion, um sie rascher und *gut meßbar* zu machen, muß die Temperatur *erhöht* werden. Die Geschwindigkeit langsamer Reaktion steigt jedoch nach der „*Parameterregel*“ (H, 209) mit zunehmender Temperatur *rascher* an als die der *raschen*. Die Folge hiervon ist, daß die Zahl der Teilreaktionen kommensurabler Geschwindigkeit und mit ihr die der *Reaktionsbahnen* größer wird. Die Aufdeckung der Zeitgesetze von *Mehrbahnssystemen*, wie etwa die des Zeitgesetzes (24) in § 2, auf *empirischem Wege* ist so gut wie ausgeschlossen. Selbst an der Hand einer fundierten Theorie als Leitstern stellt ihre Aufdeckung auch an den Meister der Experimentierkunst unerhörte Anforderungen.

Da bei *tiefere*n Temperaturen die RG der Teilreaktionen differenzierter, die *Einbahnreaktionen* also wahrscheinlicher sind, kann man auch versuchen, letztere bei diesen tieferen Temperaturen durch *chemische Induktion*²³ herbeizuführen. Wenn etwa in dem Temperaturbereich, wo die Bromreaktion nach (41) gut meßbar, die Chlorreaktion aber für sich allein noch unmeßbar langsam ist, könnte letztere durch erstere *induziert* werden. Nach der Teilreaktion $H_2 + Br = HBr + H$ würde sich in dem Instabilen H die *Reaktionslinie* nach $Br_2 + H = HBr + Br$ und $Cl_2 + H = HCl + Cl$, und in dem Instabilen Cl nach $HBr + Cl = HCl + Br$ und $Br_2 + Cl = BrCl + Br$ *gabeln*. Die Teilreaktionen (I) bis (5) würden zu den Bruttoreaktionen (I) bis (IV) führen:



In Parenthese sei bemerkt, daß es in den Untersuchungen von *M. Bodenstein* zur Photochemie des Chlorknallgases an der sicheren Erkenntnis der *Bruttoreaktionen* mangelt, weshalb sein Schema der rechnerischen Behandlung unzugänglich ist.

Die Bruttoreaktion (IV) ist bei nicht zu tiefen Temperaturen *umsatzlos*, und sie und ihre Teilreaktion (5) *fallen aus*. Zwischen den restlichen Bruttoreaktionen besteht jedoch die Beziehung (II) = (I) + (III), derzufolge von ihnen nur *zwei unabhängig* sind. Mit den Bruttoreaktionen im stationären Zustande läßt sich nämlich genau so operieren wie mit

²³ Vgl. *A. Skrabal*, *Mh. Chem.* **66**, 129 (1935).

unzerlegbaren Urreaktionen.²⁴ Wir wählen also willkürlich (I) und (II) mit den Umsatzvariablen ξ_1 und ξ_2 und den Geschwindigkeiten ξ_1' und ξ_2' als die *unabhängigen*. Alsdann ist (I) die induzierende, (II) die induzierte Reaktion, H_2 der Aktor, Br_2 der Induktor und Cl_2 der Akzeptor. Die induzierende Reaktion (I) verläuft *für sich allein* nach dem Zeitgesetze (41) in § 2. Bezeichnen wir die hinzutretenden Reaktanten Cl_2 mit D und HCl mit E , so folgt:

$A = a - \xi_1 - \xi_2$, $B = b - \xi_1$, $C = c + 2 \xi_1$, $D = d - \xi_2$, $E = e + 2 \xi_2$
und in einfacher Rechnung:

$$\Phi \xi_1' = [(l_3 E + k_4 C) \Delta_1 - \Delta_3] \sqrt{K_3 B},$$

$$\Phi \xi_2' = [C \Delta_2 + \Delta_3] \sqrt{K_3 B},$$

$$\Phi = (l_1 C + k_2 B) (l_3 E + k_4 C) + k_3 k_4 C D,$$

$$\Delta_1 = k_1 k_2 A B - l_1 l_2 C^2,$$

$$\Delta_2 = k_1 k_3 k_4 A D - l_1 l_3 l_4 E^2,$$

$$\Delta_3 = l_2 k_3 k_4 C^2 D - k_2 l_3 l_4 B E^2.$$

Der „Induktionsfaktor“, das Verhältnis des gebildeten HCl zum gebildeten HBr , ist von dem Verhältnis $V = k_3 k_4 [Cl_2] : k_2 [Br_2]$ abhängig. Er nähert sich für ein kleines V der Null, für ein sehr großes dem Unendlich. Im letzteren Falle hat das Brom Br_2 die Rolle eines Katalysators übernommen. Es besteht *kein* „maximaler“ Induktionsfaktor, sondern ein steter Übergang von Nichtinduktion über Induktion zur Katalyse.

Unsere *zwei* unabhängigen Bruttoreaktionen können als *Einakter* und *Zweiakter* verlaufen. Im *Einakter* sind ξ_2' und ξ_1' kommensurabel, das V von der Größenordnung um 1 herum, und es hat Induktion statt.

Dem *Einakter* stehen *zwei* *Zweiakter* gegenüber.

Wenn $\xi_2' \gg \xi_1'$ und $V \gg 1$, so verläuft im *ersten* Akte *allein* die durch Brom *katalysierte* Reaktion (II) nach:

$$\xi_2' = \frac{(C \Delta_2 + \Delta_3) \sqrt{K_3 B}}{(l_1 C + k_2 B) (l_3 E + k_4 C)}$$

und im *zweiten* Akte *sehr viel langsamer* die Reaktion (I) nach:

$$\xi_1' = \frac{\Delta_1 \sqrt{K_3 B}}{l_1 C}$$

Ist $\xi_1' \gg \xi_2'$ und $V \ll 1$, so geht im *ersten* Akte die Reaktion (I) nach:

$$\xi_1' = \frac{\Delta_1 \sqrt{K_3 B}}{l_1 C + k_2 B}$$

²⁴ A. Skrabal, Z. Elektrochem. 48, 314 (1942).

vor sich. Die Gegenwart von Cl_2 ändert also *nichts* an dem Zeitgesetz der Reaktion (I), es findet *keine* Induktion statt. Im *zweiten*, sehr viel *langsameren* Vorgang verläuft die Reaktion (II) mit dem Rest des Substrates nach:

$$\xi_2' = \frac{(C A_2 + A_3) \sqrt{K_3 B}}{(l_1 C + k_2 B) (l_3 E + k_4 C)}$$

Abermals sind die Zeitgesetze der Zweiakter Entartungen des Zeitgesetzes des Einakters.

Da in den Zweiaktern unter den gegebenen Verhältnissen nur der *erste* Akt und von den beiden Bruttoreaktionen *für sich* nur (I) meßbar ist, wird das Zeitgesetz (41) der letzteren durch die Gegenwart von Cl_2 nur dann beeinflußt, wenn ξ_2' größer als ξ_1' oder mit letzterem *vergleichbar* ist. Die induzierende Reaktion ist im allgemeinen rascher als die induzierte, sie darf aber *nicht allzu rasch* sein, wenn sie *induzierende Wirkung* ausüben soll (H, 184²⁵). An der *Abänderung* des Zeitgesetzes (41) erkennt man, ob Induktion und damit die Teilreaktionen (3) und (4) statthaben. Das gleiche folgt auch aus der chemischen Analyse.

Der *aktweise* Ablauf läßt sich natürlich auch an der Hand der *Teilreaktionen* dartun. Da *zwei* Bruttoreaktionen vorliegen, ist *zwei* auch die Zahl der *Umsatzakte*, die neben den umsatzlosen vor sich gehen.

Die *Chlorreaktion* hebt sich von den beiden anderen noch in anderer Hinsicht ab. Zufolge ihrer *geringen* Geschwindigkeit und ihrer *großen* Affinität zeigt sie das Phänomen der *Explosion*, die durch *Zündung* (Belichtung) eingeleitet werden kann. Nach dieser Eigenschaft erinnert sie viel mehr an die Reaktion $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + 1366$ als an die homologen Reaktionen $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$ und $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2 \text{HJ}$, was zweifellos mit den namentlich in den kleinen Perioden des natürlichen Systems der chemischen Elemente bestehenden „*Schrägbeziehungen*“ (Li-Mg, Be-Al, B-Si . . . O-Cl) zusammenhängt. Trotz der stark affinen Natur der beiden „*Knallgasreaktionen*“ (+ 438 bzw. + 683 kcal auf ein Mol H_2) ist ihre Reaktionsträgheit eine eminente. Die hervortretende Schrägbeziehung und die zurücktretenden Vertikal- und Horizontalbeziehungen spiegeln sich in den Reaktionswärmern wider:



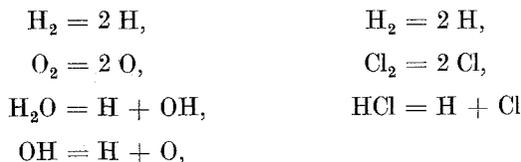
Die viel untersuchte und diskutierte, ihren Zeitgesetzen nach jedoch noch unaufgeklärte Sauerstoffknallgasreaktion wird in der Literatur gleichfalls als *Kettenreaktion* hingestellt. H. J. Schumacher²⁶ führt drei

²⁵ In der 5. Zeile von oben soll es statt „oder“ richtig „und“ heißen.

²⁶ H. J. Schumacher, Gasreaktionen, S. 462. Dresden und Leipzig. 1938.

Schemata an, das von *F. Haber* und *K. F. Bonhoeffer*,²⁷ das von *C. N. Hinshelwood* und das von *B. Lewis*. Ersteres besteht aus sechs Teilreaktionen mit den Instabilen H, OH und O, von welchen Partialreaktionen jedoch nur $6 - 2 = 4$ unabhängig sind. Die letzteren bilden 15 Vierergruppen, von denen elf erlaubt sind, und sechs verschiedene Einbahnreaktionen, unter ihnen *ein* Appendixsystem. Das Schema erinnert also an unser Brom- bzw. Chlorschema und ist rechnerisch gleich zu behandeln.

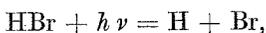
Bei den Knallgasreaktionen ist der *adiabatische Ablauf* von besonderem Interesse. Vom Standpunkt der „Simultankinetik“ läßt sich über letzteren folgendes sagen. Das Zeitgesetz eines Simultansystems wird von den *relativen* Geschwindigkeiten der Teilreaktionen bestimmt. Insolange an letzteren durch die Temperatur- und Druckveränderung *nichts* geändert wird, liegt „Wärmeexplosion“ vor. Diese wird im allgemeinen nur durch kurze Zeit anhalten. Da die langsamen Teilreaktionen mit den Parametern der RG stärker veränderlich sind als die raschen, sind im Zuge der Explosion „Zeitgesetzwechsel“ und „Vermehrung“ der Reaktionsbahnen so gut wie sicher. Letztere entsprechen einer Erscheinung, die man nach den gangbaren Kettenvorstellungen als „Kettenexplosion“ bezeichnen würde. Schließlich kann das reagierende System in Temperaturgebiete und in Geschwindigkeitsbereiche gelangen, wo es zu *keiner* Ausbildung von stationären Zuständen mehr kommen kann und wo die bis dahin Instabilen zu *Stabilen* werden. Alsdann gibt es keine Bruttoreaktion mehr und die Reaktionen:



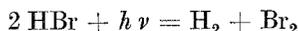
werden zu *Umsatzreaktionen*, die vornächst im Experimente *für sich* im isothermen Verlauf zu studieren wären. Von der experimentellen und theoretischen Durchdringung der hier aufscheinenden vielen und schwierigen Probleme sind wir aber heute natürlich noch weit entfernt.

Ein „Zeitgesetzwechsel“ tritt auch bei unserem *Bromschema*, das unter normalen Verhältnissen das Zeitgesetz (41) ergibt, notwendig in Erscheinung, sowie durch entsprechende Maßnahmen an den *relativen* Geschwindigkeiten der Teilreaktionen etwas geändert wird. Das ist im gewaltigen Ausmaße der Fall in den bekannten Untersuchungen von *E. Warburg* (1916) über die *Photolyse des Bromwasserstoffes* durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht von 2070 bis 2573 Å. Die Teilreaktionen dieser Photolyse sind:

²⁷ *F. Haber* und *K. F. Bonhoeffer*, Z. physik. Chem., Abt. A **137**, 263 (1928).



die in Summe die *energiespeichernde Lichtreaktion*



ergeben. Die Teilreaktion $\text{HBr} + \text{Br} = \text{Br}_2 + \text{H}$ läßt *Warburg* aus *energetischen* Gründen weg, ich will sie aus *kinetischen* Gründen ausschalten, da das Br *viel rascher* nach $2 \text{Br} = \text{Br}_2$ abgefangen wird. Aus dem gleichen Grunde kann man auch von $2 \text{H} = \text{H}_2$ absehen. Von den fünf Teilreaktionen des Schemas verbleiben also nur drei als Auslese auf Grund der relativen *Geschwindigkeiten*.

Die Berechnung des Schemas führen wir — vornächst als Dunkelreaktion — nach den *Schlüsselgleichungen* (22) in § 2 durch. Sie gelten *allgemein*, also unabhängig von dem *Vorzeichen* von ξ' und den Teilgeschwindigkeiten. Das gibt für $x_2' = x_5' = 0$:

$$\xi' = x_1' = x_3' = x_1' - x_3' - x_4'$$

und, weil x_3' Fließgleichgewicht ist, durch Eliminierung des letzteren $x_1' + x_4' = 0$, und *direkt* nach der ersten Gleichung in (32):

$$\xi' = x_1' = -x_4',$$

woraus in einfacher Rechnung folgt:

$$\xi' = \frac{A_1}{l_3(l_1 C + l_4 \sqrt{K_3} B)} = \frac{k_1 k_3 l_4 (a - \xi) (b - \xi) - l_1 l_3 k_4 (c + 2\xi)^2}{l_3 [l_1 (c + 2\xi) + l_4 \sqrt{K_3} (b - \xi)]}.$$

Da ξ und ξ' negativ sind, setzen wir $-\xi = \zeta_1$ und erhalten für die *irreversible* Bruttoreaktion der *Photolyse*:

$$\zeta' = \frac{l_1 l_3 k_4 (c - 2\zeta)^2}{l_3 [l_1 (c - 2\zeta) + l_4 \sqrt{K_3} (b + \zeta)]}$$

oder für ein *kleines* l_4 das *einfache* Zeitgesetz $\zeta' = k_4 (c - 2\zeta_1)$. Setzt man für die absorbierte Lichtenergie $J_A = (c - 2\zeta)$, so ergibt das $\zeta' = k_4 J_A$ mit der Quantenausbeute 2.

Wird nach Ablauf der *Photolyse* das Reaktionsprodukt in die „Dunkelkammer“ gebracht, so verläuft nunmehr die *Synthese* des Bromwasserstoffes nach dem Zeitgesetze (41) bzw. (44).

Die gleiche Quantenausbeute hat *E. Warburg* (1918) bei der *Photolyse* des *Jodwasserstoffgases* und *M. Bodenstein* (1926) bei der des flüssigen *Jodwasserstoffes* feststellen können. Der Chemismus ist analog wie der der Bromreaktion. Das *Bromschema* hat daher nicht nur für die Chlorreaktion, sondern zweifellos auch für die *Jodreaktion seine Gültigkeit*.

Dieses Schema vermag aber *nicht* das Zeitgesetz der Reaktion $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2 \text{HJ}$ von *M. Bodenstein* (1894 bis 1898) zu erklären. Ein

maßgebender Umsatz nach der *Direktreaktion* ist nach allgemeinen kinetischen Erfahrungen alles andere denn wahrscheinlich. *A. Mittasch*²⁸ sagt: „Die meisten Reaktionen sind tatsächlich Reaktionsfolgen.“ Wir müssen vielmehr das bewährte Bromschema noch durch weitere Teilreaktionen *ergänzen*, die bei den Halogenwasserstoffbildungen im allgemeinen ebenfalls in Erscheinung treten können.

Vielleicht hilft hier folgende Überlegung. An der *Spitze* des Bromschemas steht die Teilreaktion $\text{Br}_2 = 2 \text{Br}$; die relativ derart rasch ist, daß sie als Fließgleichgewicht aufscheint, was nach den experimentellen Erfahrungen *ceteris paribus* auch für die anderen Halogene zutrifft. Einem Fließgleichgewicht kann man es ebensowenig wie einem stehenden Gleichgewicht ansehen, auf welcher Reaktionsbahn es zustande gekommen ist, denn das Gleichgewicht entspricht einem *Zustande* und keinem Vorgange. Wir machen nun die Annahme, daß auch die Reaktion $\text{Br}_2 = 2 \text{Br}$ eine Bruttoreaktion ist, ohne aber in der Lage zu sein, den Instabilen dieser Bruttoreaktion bestimmte „*chemische Formeln*“ zulegen zu können.

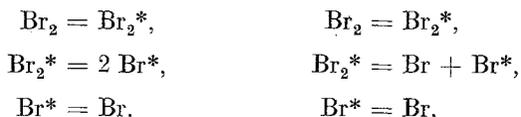
Vor langer Zeit hat *R. Wegscheider*²⁹ hinsichtlich der instabilen Zwischenprodukte und Zwischenformen den Ausspruch getan: „Isolierbar oder in Lösung nachweisbar scheinen Zwischenformen nur zu sein, wenn sie bestimmten Konstitutions- oder Konfigurationsformeln entsprechen.“ Wir können daher derartige Instabile als „*Astrukturelle*“ bezeichnen zum Unterschied von den Strukturellen, die *bestimmten* chemischen Formeln entsprechen. In der Tat kennt man zahlreiche Tatsachen, namentlich in der organischen Chemie, deren Deutung ohne die Annahme von Astrukturellen, die den entsprechenden Strukturellen „isomer“ sind, unmöglich erscheint, mögen diese Astrukturellen nun aktivierte oder energiereiche Molekeln, angeregte Molekeln, Vorstufen, unfertige Molekeln, Intermediärzustände, Übergangszustände, Vorstoffe, Reaktionsknäuel, kritische Komplexe, Fahrzustände, angeregte Zustände, Stoßkomplexe oder sonstwie genannt werden (H, 155). Schon diese vielen Namen sprechen für die Häufigkeit ihres Auftretens. Auf die *Natur* der Astrukturellen kommt es bei der Deutung der Vorgänge gar nicht an, sondern bloß auf die Tatsache, daß sie wie die isolierbaren Instabilen in die *Berechnung* der Simultanreaktionen nach dem Massenwirkungsgesetze eingehen. Auch in der Heterogenkinetik und in der Kinetik fester Stoffe kommt man ohne Astrukturelle nicht aus.³⁰

²⁸ *A. Mittasch*, Über Katalyse und Katalysatoren in Chemie und Biologie, S. 29. Berlin 1936.

²⁹ *R. Wegscheider*, Mh. Chem. **21**, 382 (1900).

³⁰ Vgl. *G. F. Hüttig* in *G. M. Schwab*, Handbuch der Katalyse, Bd. VI (Wien 1943), S. 374 ff.

Kennzeichnen wir die Astrukturellen durch ein *Sternchen* über den Formeln ihrer strukturellen Isomeren, so sind für die Bruttoreaktion $\text{Br}_2 = 2 \text{Br}$ folgende Chemismen denkbar:



von welchen sich das linksstehende System als ein quadratisches, das rechtsstehende als ein lineares erweist. Letzteres ist also wahrscheinlicher.

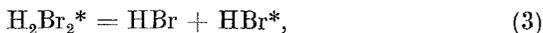
Im *Gleichgewichte* und Fließgleichgewichte sind Br^* und Br und ebenso Br_2^* und Br_2 *energetisch* gleichwertig oder äquivalent, *kinetisch* aber sind Br^* und Br_2^* *reaktionsbereiter* als ihre strukturellen Isomeren und daher letzteren überlegen.

Im Gleichgewichte sind die Astrukturellen ihren Strukturellen einfach proportional, also:

$$\begin{aligned} [\text{Br}_2^*] &= \text{prop } [\text{Br}_2], \\ [\text{Br}^*] &= \text{prop } [\text{Br}] = \text{prop } \sqrt{[\text{Br}_2]}, \end{aligned}$$

doch reagieren erstere *rascher* als letztere.

An den zeitbestimmenden Teilreaktionen der Bruttoreaktion nach Zeitgesetz (41) wird also *nichts* geändert, wenn wir für Br das *aktivere* Br^* setzen. Dagegen vermag das reaktionsbereite Br_2^* die *neue Reaktionsbahn*, in die das isomere Br_2 *nicht* leitet, zu eröffnen:



die zur Bruttoreaktion $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$ nach:

$$(I) = (1) + (2) + (3) + (4)$$

führt. Das gibt nach dem PGP für ihre Geschwindigkeit:

$$\xi' = x_1' = x_2' = x_3' = x_4' \quad (5)$$

oder ausgerechnet:

$$\xi' = \frac{k_1 k_2 k_3 k_4 A B - l_1 l_2 l_3 l_4 C^2}{l_1 k_4 (l_2 + k_3) + k_2 k_3 k_4 A + l_1 l_2 l_3 C}. \quad (6)$$

Die Chancen dieses Reaktionsweges sind wegen der *vier* Teilreaktionen *gering*. Das ändert sich sofort mit der Ausbildung von Fließgleichgewichten. Je nach der *Natur des Halogens* werden sich *andere* Fließgleichgewichte ausbilden.

Von den drei Halogenen der Triade ist das *Chlor* das reaktionsunwilligste, die Verbindungen $B = \text{Cl}_2$ und $C = \text{HCl}$ sind *feste* Verbindungen, die nur ungern dissoziieren. Um so leichter haben es die Teilreaktionen (2) und (3), ins Fließgleichgewicht zu gelangen. Alsdann ist $\xi' = x_1' = x_4'$, und (6) degeneriert zu:

$$\xi' = \frac{k_1 k_2 k_3 k_4 A B - l_1 l_2 l_3 l_4 C^2}{k_2 k_3 k_4 A + l_1 l_2 l_3 C}. \quad (7)$$

In den Gebieten, wo $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$ irreversibel ist, kann dann aus (7) die überaus einfache Zeitgleichung werden:

$$\xi' = k_1 B = k_1 [\text{Cl}_2]. \quad (8)$$

Sie wurde, wenigstens fragmentarisch, vor längerer Zeit von *H. Sirk*³¹ für die der Messung schwer zugängliche *Dunkelreaktion* wahrscheinlich gemacht. Nach den *Atomreaktionen* des Bromschemas würde sie gleichfalls resultieren, wenn die Teilreaktion $\text{Cl}_2 = 2 \text{Cl}$ zeitbestimmend wäre, was bei relativ tiefen Temperaturen möglich sein kann. Beim *Lichtvorgang* walten die *Atomreaktionen* zweifellos vor, denen mutmaßlich auch beim *Dunkelvorgang* eine Rolle zufällt.

Das andere Extrem ist das *Jod*, seine Verbindungen $B = \text{J}_2$ und $C = \text{HJ}$ sind sehr *locker*. Wegen ihrer großen Reaktionsbereitschaft gelangen (1) und (4) sehr leicht ins Fließgleichgewicht, es wird $\xi' = x_2' = x_3'$, und das Zeitgesetz (6) entartet zu:

$$\xi' = \frac{k_1 k_2 k_3 k_4 A B - l_1 l_2 l_3 l_4 C^2}{l_1 k_4 (l_2 + k_3)}. \quad (9)$$

Der GF dieses Zeitgesetzes ist also *konstant*, die reversible Jodwasserstoffbildung wäre alsdann eine *Pseudodirektreaktion*, im Einklang mit den Messungen von *M. Bodenstein*, die damit eine *neue* Deutung erfahren. Die Zeitgesetze, das experimentelle Ergebnis der Messung der R.G., sind *alle mehrdeutig* (H, 44), *verschiedene* Schemata können zu dem *nämlichen* Zeitgesetz führen.

Infolge der *Mittelstellung des Broms* ist zu erwarten, daß von den vier Teilreaktionen des Zeitgesetzes (6) mindestens *drei* zeitbestimmend sind, nach dem Zeitgesetz (41) des Bromschemas sind es *nur zwei*, und daher geht die *Bromreaktion allein* nach dem Atomreaktionsschema vor sich, die *Jodreaktion* nach den Messungen von *E. Warburg* nur *fallweise*. Je *geringer* die Zahl der zeitbestimmenden Teilreaktionen einer Reaktionsbahn, um so besser sind ihre Chancen.

Im allgemeinen erfolgt die Halogenwasserstoffbildung als Ein-, Zwei- oder Mehrbahnreaktion.

Die *Sonderstellung des Broms* und — trotz der gewaltigen affinen und kinetischen Unterschiede — die *Ähnlichkeit von Chlor und Jod*

³¹ *H. Sirk*, Z. physik. Chem. **61**, 545 (1908).

zeigt sich auch in anderen Erscheinungen, so hinsichtlich der Stabilität der *Perhalogenate* und in der Kinetik der Halogenatbildung in den *Bleichlaugen*.³²

Es sei zum Schlusse nochmals betont, daß unser „*Generalschema*“ der Halogenwasserstoffbildung, das das Ziel jeder kinetischen Forschung bilden muß, ganz und gar hypothetischer Natur ist. Es ist jedoch als *Arbeitshypothese* gedacht, ohne eine solche ist ein weiteres Vordringen nicht gut möglich, denn die noch *ausstehenden* Zeitgesetze sind zu verwickelt, um auf *empirischem* Wege aufgefunden werden zu können. Würde es anders sein, wären sie in den 100 Jahren kinetischer Forschung längst schon entdeckt worden.

Die Methodik des Denkens und Rechnens bei Beurteilung einer *Vielzahl* von Vorgängen ist die *Theorie der Simultanreaktionen*. Sie ist *mathematische Chemie* mit eigenen Begriffen und einer eigenen Terminologie, doch ist die Lösung der Mehrzahl der Rechenaufgaben mit den einfachen Mitteln der Elementarmathematik leicht und rasch durchführbar, wenn man sich einmal mit ihren Grundprinzipien, die dermalen noch fremdartig anmuten, vertraut gemacht hat.

³² A. Skrabal, Mh. Chem. **72**, 223 (1939); **73**, 269 (1941); Z. Elektrochem. **48**, 314 (1942).