

Das Prinzip der totalen Reversibilität und das Wegscheidersche Paradoxon.

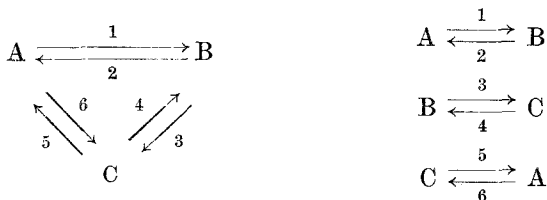
Von

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

(Eingelangt am 13. Juni 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1949.)

Alle Systeme chemischer Simultanreaktionen, die auf zwei oder mehreren Reaktionsbahnen zu demselben Endzustande oder Gleichgewichte führen, sind zyklischer Natur. Die Reaktionszyklen sind stets dadurch gekennzeichnet, daß die Zahl der Einzelreaktionen größer ist als die der unabhängigen, mit deren Umsatzvariablen allein sich der jeweilige Zustand des Systems beschreiben läßt¹.

Der denkbar einfachste Fall eines Reaktionszyklus ist die gegenseitige Umwandlung dreier Tautomerer nach dem Schema:



Es führt zu zwei unabhängigen simultanen Differentialgleichungen, die vor langer Zeit von R. Wegscheider² integriert wurden. Im Endzustande des Systems ist:

$$\left. \begin{array}{l}
 \frac{\text{B}}{\text{A}} = \frac{k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6}{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5} = K_1 \\
 \frac{\text{C}}{\text{B}} = \frac{k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6}{k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6} = K_2 \\
 \frac{\text{A}}{\text{C}} = \frac{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5}{k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6} = K_3 = \frac{1}{K_1 K_2}
 \end{array} \right\} \quad (1)$$

¹ A. Skrabal, Mh. Chem. 80, 21 (1949).

² R. Wegscheider, Mh. Chem. 22, 849 (1901); Z. physik. Chem. 39, 257 (1902).

Wie *R. Wegscheider* gezeigt hat, muß im simultanen Gleichgewichte, wenn die einzelnen Paare von Gegenwirkungen *auch für sich allein* im Gleichgewichte stehen sollen, die Beziehung gelten:

$$k_2 k_4 k_6 = k_1 k_3 k_5. \quad (2)$$

Im Laufe der Zeit hat diese *Wegscheidersche* Beziehung *verschiedene* Namen erhalten³. Wir wollen sie als das „*Prinzip der totalen Reversibilität*“ (PTR) bezeichnen. Führt man dieses in (1) ein, so wird nämlich:

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1}{k_2} \quad \frac{C}{B} = \frac{k_3}{k_4} \quad \frac{A}{C} = \frac{k_5}{k_6} \quad (3)$$

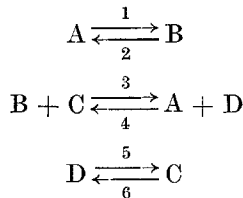
und *dieser* Endzustand sei als das „*totale Gleichgewicht*“ (TG) bezeichnet.

In allen anderen Fällen entspricht der Endzustand einem „*Zirkulargleichgewichte*“ (ZG). Im *extremsten* Falle des letzteren sind *alle* Koeffizienten auf der einen Seite der Beziehung (2) *Null*, also etwa $k_2 = k_4 = k_6 = 0$. Alsdann wird aus (1):

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1}{k_3} \quad \frac{C}{B} = \frac{k_3}{k_5} \quad \frac{A}{C} = \frac{k_5}{k_1} \quad (4)$$

oder das „*totale Zirkulargleichgewicht*“ (TZG).

R. Wegscheider hat dann dargetan, daß die ZG *zuweilen* einem „*thermodynamischen Paradoxon*“ gleichkommen. Das ist etwa bei folgendem Reaktionszyklus:



der Fall. Das Paradoxon ist dadurch gekennzeichnet, daß in die „*Gleichgewichtskonstanten*“ des Zyklus:

$$K_1 = \frac{B}{A} \quad K_2 = \frac{AD}{BC} \quad K_3 = \frac{C}{D}$$

³ Vgl. u. a.: *P. Kohnstamm* und *F. E. C. Scheffer*, Proc. Amsterd. Acad. **13**, 789 (1911); *R. Marcelin*, Ann. Physique [9] **3**, 173 (1915); *I. Langmuir*, J. Amer. chem. Soc. **38**, 2253, 2262 (1916); *A. Einstein*, Physik. Z. **18**, 121 (1917); *L. Reiner*, Z. anorg. Chem. **127**, 187 (1921); *O. Klein* und *S. Rosseland*, Z. Physik **4**, 46 (1921); *J. Franck*, Z. Physik **9**, 289 (1922); **11**, 161 (1922); Naturwiss. **12**, 1066 (1926); Ergeb. exakt. Naturwiss. **2**, 112 (1923); *R. H. Fowler*, Philos. Mag. **47**, 264 (1924); *J. N. Brønsted* und *K. Pedersen*, Z. physik. Chem. **108**, 221 (1924); *R. C. Tolman*, Physic. Rev. [2] **23**, 693 (1924); Proc. nat. Acad. Sci. USA. **11**, 436 (1925); J. Amer. chem. Soc. **47**, 2654 (1925); J. Franklin Inst. **203**, 661, 811 (1927); *G. N. Lewis*, Proc. nat. Acad. Sc. USA. **11**, 179 (1925); *J. Frenkel* und *N. Semenov*, Z. Physik **48**, 216 (1928); *E. Baur*, Z. physik. Chem. **140**, 194 (1929); Helv. chim. Acta **17**, 504 (1934); *L. Onsager*, Physic. Rev. [2] **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931).

die „Anfangskonzentrationen“ der Reaktanten eingehen, während die vollkommenen oder thermodynamischen Gleichgewichte von letzteren *unabhängig* sind. Das Paradoxon *verschwindet*, wenn zwischen den sechs Koeffizienten die Beziehung (2) oder das PTR zurecht besteht.

Wegscheider gewinnt die „Gleichgewichtsbedingungen“, indem er die zeitliche Veränderlichkeit zweier unabhängiger Reaktanten, wie etwa A und D, Null setzt. Gegen diese Berechnung könnten Bedenken erhoben werden. Wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe⁴, können Reaktionszyklen auch nach der Art „gedämpfter Schwingungen“ ablaufen. Alsdann werden die Zeitableitungen der unabhängigen Reaktanten, im gegebenen Falle also A' und D', niemals *gleichzeitig* Null, sondern A' = 0 und D' = 0 liegen stets um die halbe Schwingungsdauer *auseinander*. Da aber die Schwingungen stets gedämpft sind, werden für die Zeit $t = \infty$ sowohl A' wie D' Null, und obige Bedenken fallen weg.

Wegscheider hat nun an einer Anzahl von Reaktionszyklen gezeigt, daß das Paradoxon bald aufscheint, bald nicht, ohne im allgemeinen anzugeben, wann das eine oder das andere zutrifft. Mit Hilfe der Begriffe des TG und des TZG läßt sich diese Frage unschwer beantworten.

So ist im vorliegenden Beispiel im *totalen Gleichgewichte*:

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1}{k_2} \quad \frac{AD}{BC} = \frac{k_3}{k_4} \quad \frac{C}{D} = \frac{k_5}{k_6}$$

oder $k_2 k_4 k_6 = k_1 k_3 k_5$. Die Brüche der Reaktanten entsprechen dem Massenwirkungsgesetze *chemischer Reaktionen*. Im *totalen Zirkulargleichgewichte*, etwa für $k_2 = k_4 = k_6 = 0$, ist hingegen $k_1 A = k_3 BC = k_5 D_5$ oder:

$$\frac{BC}{A} = \frac{k_1}{k_3} \quad \frac{D}{BC} = \frac{k_3}{k_5} \quad \frac{A}{D} = \frac{k_5}{k_1}$$

Die Reaktanten dieser Brüche entsprechen *keinen* möglichen Reaktionen, die ja den stöchiometrischen Grundgesetzen Genüge leisten müßten, sondern „Nonreaktionen“, denn $A = B + C$, $B + C = D$ und $D = A$ sind *keine* Gleichungen möglicher Reaktionen. Daher führt unser zyklisches System bei *freier* Wahl der Koeffizienten zu einem Wegscheiderschen Paradoxon, im Gegensatz zu dem Fall der drei Tautomeren, denn nicht nur die Brüche in (3), auch die in (4) entsprechen *chemischen Reaktionen*.

Das gleiche läßt sich an allen weiteren von Wegscheider behandelten Reaktionszyklen dartun. Das Paradoxon tritt immer dann in Erscheinung, wenn die Beziehungen zwischen den Reaktanten im TZG Nonreaktionen entsprechen.

Die Reaktionszyklen leiten bei freier Wahl der Koeffizienten alle nur zu dem Endzustande eines Zirkulargleichgewichtes, zu einem wirklichen Gleichgewichte nur dann, wenn die Koeffizienten nach dem

⁴ A. Skrabal, Z. physik. Chem., Abt. B 6, 382 (1930). — Siehe auch R. Tambs Lyche, Kong. norske Vidensk. Selsk., Skr. 1928, Nr. 4.

PTR geregelt sind. Und zwar gilt dies für *alle* Reaktionszyklen, gleichgültig, ob sie ein Paradoxon ergeben oder nicht.

Reaktionszyklen liegen stets vor, wenn ein und dasselbe *chemische Gleichgewicht* auf zwei oder mehreren Reaktionsbahnen erreichbar ist, was nach den allgemeinen Erfahrungen die Regel zu sein scheint. Alsdann wären aber die Koeffizienten der Geschwindigkeit *nicht autark*, sondern nach dem PTR geregelt. Es würde der Hinweis von *Emil Baur*⁵ gelten: „Das reagierende System kennt die Nähe seines Gleichgewichtes, weiß das Gleichgewicht voraus, dem es zustrebt. Dies ist die Umkehrung des Gedankenganges der Molekularkinetik. Nicht der Ablauf bestimmt allein das Gleichgewicht, sondern das Gleichgewicht ist mitbestimmend für den Ablauf.“

Eine derartige Auffassung wäre tatsächlich gleichbedeutend mit einem „Hylozoismus“ der unbelebten Natur. Denken wir etwa an die isomeren Kohlenwasserstoffe und an die astronomischen Zahlen, die die Strukturlehre für die Hochmolekularen ergibt, welche unzähligen Isomeren durch Katalyse zu Tautomeren werden. So haben *H. Koch* und *H. Richter*⁶ mit Hilfe der Katalyse in der Tat die fünf isomeren Hexane in ein und dasselbe „Gleichgewichtshexan“ umzulagern vermocht. Alle diese Reaktionen gehören zyklischen Systemen an, ihre Koeffizienten sollten nach dem PTR geregelt, also a priori von dem „Gleichgewichtsgedanken beseelt“ sein.

Auf der anderen Seite scheinen aber die Koeffizienten tatsächlich *autark* zu sein, denn *sie* sind das Primäre, das Gleichgewicht als das Sekundäre geht aus den *Geschwindigkeiten* hervor und nicht umgekehrt. So läßt sich zeigen, daß auf Grund rein kinetischer Vorstellungen die Gleichgewichte der Isomeren zuweilen aus den Koeffizienten der Geschwindigkeit erschlossen werden können⁷. Das chemische *Gleichgewicht* als das Gewordene entsteht immer nur aus dem Werdenden oder den *Geschwindigkeiten* der Reaktionen.

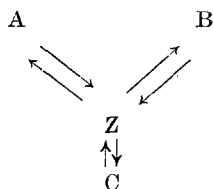
Kinetik auf der einen und Statik auf der anderen Seite zeitigen

⁵ *E. Baur*, „Die Naturanschauung der *Baurschen* Kinetik“ in *Vjschr. naturforsch. Ges. Zürich* **89**, Beih. Nr. 1, 42 (1944).

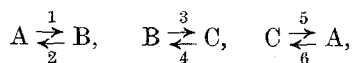
⁶ *H. Koch* und *H. Richter*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **77**, 127 (1944).

⁷ *A. Skrabal*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **76**, 281 (1943). Meine Überlegungen nahmen von einer *unendlich* langen Kohlenstoffkette ihren Ausgang. Für eine reale *endliche* Kette konnte Herr *Richter* zeigen, daß das Ergebnis in einem Punkte ein etwas anderes ist und von der Paarigkeit der Kohlenstoffatome abhängt, wogegen nichts einzuwenden ist. Das Zutreffen der *Richterschen* Auffassung kann ich aus meinen eigenen Messungen auf dem Gebiete der reversiblen Esterifizierung und Verseifung bestätigen. Den Hinweis auf die *Richterschen* Darlegungen verdanke ich Herrn *Koch*, der die Bearbeitung des wissenschaftlichen Nachlasses des durch einen Unfall am 13. April 1944 ums Leben gekommenen *Dr. H. Richter* übernommen hat.

demnach bei den Reaktionszyklen ein böses *Dilemma*. Zu einem Ausweg aus diesem führt meines Erachtens allein die *Dezyklisierung* des Reaktionszyklus. So habe ich bereits 1935 gezeigt⁸, daß der Verlauf der Tautomerisierung der drei Isomeren nach beistehendem Schema über ein *Instabiles*



(engl. „intermediate“) Z hinsichtlich der Koeffizienten k_1 bis k_6 der drei Reaktionen



die nunmehr „*Bruttoreaktionen*“ sind, für *beliebige* Werte der Koeffizienten der *Zwischenreaktionen* $Z = A$, $Z = B$ und $Z = C$ *a priori* zur Beziehung $k_2 k_4 k_6 = k_1 k_3 k_5$ des PTR führt.

Aus der Erfahrung lassen sich dann auch Schlüsse über die *Natur* des Instabilen Z ziehen. Denken wir uns etwa für die Isomeren A, B, C die drei bekannten Pentane (Normalpentan, Isopentan und Tetramethylmethan), womit nach der *Strukturlehre* die *stabilen* Pentane erschöpft sind. Das instabile Pentan Z kann daher von *keiner* bestimmten Struktur mehr, sondern nur ein „*Astrukturelles*“ sein, das einerseits reaktionsbereit ist, zu den Strukturellen A, B, C sich umzusetzen, und das andererseits aus den Stabilen sich immer nur in verschwindender Menge zu bilden vermag. Wäre es anders, so hätte man das Isomere Z schon längst entdeckt und dargestellt.

In der Tat führt das Studium des zeitlichen Verlaufes der chemischen Reaktionen sehr häufig zur Notwendigkeit der Annahme der Existenz von *Astrukturellen*, die sich durch keine chemische Strukturformel beschreiben lassen, und die sich also nur als instabile Zwischengebilde bei der Bildung stabiler Stoffe aus anderen stabilen präsentieren⁹.

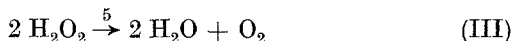
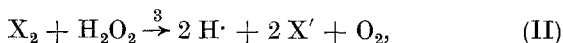
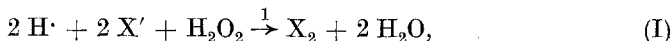
Der ausgepöchte „*Experimentalchemiker*“ könnte vorstehende Erörterungen als eine rein theoretische und unfruchtbare Angelegenheit ablehnen und ihre praktische Bedeutung für das Experiment negieren. Das Gegenteil ist zutreffend. Man kennt verwickelte Reaktionsfolgen, deren scheinbare Ungereimtheit und Gegensätzlichkeit von scharfen

⁸ A. Skrabal, Mh. Chem. **66**, 129 (1935).

⁹ Siehe u. a. R. Wegscheider, Mh. Chem. **21**, 361 (1900) und Z. physik. Chem. **34**, 290 (1900). — R. Kuhn und F. Ebel, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 919 (1925). — A. Skrabal, Angew. Chem. **54**, 343 (1941); Österr. Chemiker-Ztg. **48**, 77, 158 (1947).

Naturbeobachtern, wie *C. F. Schönbein* und *E. Lenssen*, vor langer Zeit festgestellt wurde und diesen nicht entgangen ist. Es sind dies unter anderem die Vorgänge, die die Halogene, vor allem Jod und Brom, und ihre Halogenide bei Gegenwart von *überschüssigem* Wasserstoff-superoxyd dem Beobachter darbieten¹⁰.

Bezeichnet X das Halogen, so sind folgende neben- und nacheinander verlaufende „irreversible“ Reaktionen:



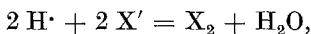
vorgelegen. Das Ungereimte und Gegensätzliche besteht darin, daß Hydroperoxyd nach (I) Halogenwasserstoff zu Halogen oxydieren und gleichzeitig nach (II) Halogen zu Halogenwasserstoff reduzieren soll.

Das System ist *zyklisch*, denn seine Reaktionsgleichungen sind nach (I) + (II) = (III) miteinander verknüpft. Im *Endzustande* des Systems wird sein:

$$k_1 [\text{H}\cdot]^2 [\text{X}']^2 [\text{H}_2\text{O}_2] = k_3 [\text{X}_2] [\text{H}_2\text{O}_2] = k_5 [\text{H}_2\text{O}_2]^2$$

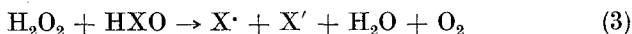
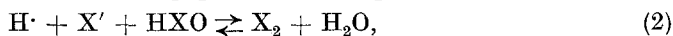
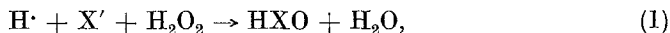
und demgemäß: $\frac{[\text{X}_2]}{[\text{H}\cdot]^2 [\text{X}']^2} = \frac{k_1}{k_3} = \text{konstant} \quad (*)$,

unabhängig von der Konzentration des H_2O_2 und dem Werte von k_5 . Dieser Endzustand entspricht *keinem Gleichgewichte*, sondern einem „*Grenzzustande*“ (engl. „steady state“). Während des letzteren verläuft die „*reine Katalyse*“ des Wasserstoffsuperoxyds nach der Gl. (III) bis zum Aufbrauch des H_2O_2 . Die Katalysatoren sind $\text{H}\cdot$, X' und X_2 , und da (III) *allein* verläuft, sind ihre Konzentrationen *konstant*, darüber hinaus nach (*) *geregelt*, welche Beziehung experimentell *verifiziert* ist. Der Massenbruch (*) korrespondiert der Nonreaktion:



und das System (I) bis (III) führt zu einem *Wegscheiderschen Paradoxon*.

Das Paradoxon *verschwindet*, wenn man annimmt, daß die drei Reaktionen *nicht* direkt, sondern *indirekt* über die unterhalogenige Säure HXO als *Instabiles* nach:



verlaufen. — Zwischen *diesen* drei Reaktionen besteht *keine* Beziehung mehr, sie sind voneinander *unabhängig*, ihr System ist *kein zyklisches*. Durch *Dezyklisierung* ist das Paradoxon zum Verschwinden gebracht

¹⁰ Literatur bei *A. Skrabal*, Homogenkinetik, S. 177. Dresden und Leipzig 1941.

worden. Im *Grenzzustande* der reinen Katalyse ist die einzige, als reversibel angenommene Reaktion (2) notwendig im chemischen Gleichgewichte.

Grundsätzlich sind alle Reaktionen im homogenen System reversibel. Alsdann werden auch die Reaktionen (I) bis (III) reversibel, und es läßt sich leicht zeigen, daß ganz gegen *Ende* des Grenzzustandes *alle* Reaktionen (1) bis (3) und (I) bis (III) ins *chemische* Gleichgewicht gelangen. Mit der Dezyklisierung der „Bruttoreaktionen“ (I) bis (III) gilt für deren Koeffizienten das PTR.

Ein Wort ist noch über das *Instabile* zu sagen. Wir haben bisher angenommen, daß letzteres das strukturelle HXO ist. Zu dem nämlichen Ergebnis gelangen wir aber auch, wenn wir an Stelle des Strukturellen ein *astrukturelles* Z setzen, wobei in den Gebieten, wo HXO *stabil* ist, als weitere Simultanreaktion noch $Z \rightleftharpoons HXO$ hinzukommt¹¹.

In allerletzter Zeit hat *E. Abel*¹² die Reaktionen (1) bis (3) im Zusammenhang mit einigen anderen Jodreaktionen noch weiter aufgespalten. Es ist nach einem von *J. H. van't Hoff* ausgesprochenen Prinzip anzunehmen, daß die „Urreaktionen“ alle sehr *einfacher* Art sind und schließlich auf die Übergänge von Elektron und Proton¹³ (Deuteron) hinauslaufen, wobei den letzteren der Charakter von Instabilen zufällt. Was speziell die wirksame Form der unterjodigen Säure anlangt, so hat *Abel* als solche das Kation J^+ hingestellt, an welches ich schon vor langer Zeit gedacht habe¹⁴. Es ist jedoch zu bemerken, daß die Aufspaltung zusammengesetzter Reaktionen auf Grund der „kinetischen Analyse“ immer nur zu den *zeitbestimmenden* (engl. „rate determining“) Reaktionen und den „*Fließgleichgewichten*“ führt. Dieses Ergebnis ist ein „*vorläufiges*“, denn auch die Fließgleichgewichte können ihrerseits zusammengesetzt sein¹⁵. Um auch die Teilreaktionen der letzteren zu erfahren, müßten die Fließgleichgewichte relativ *verzögert*, die kinetische Analyse relativ derart *beschleunigt* werden, daß aus den Fließgleichgewichten weitere *zeitbestimmende* Teilreaktionen sich herausheben usw., bis man schließlich *nur* mehr zeitbestimmende Reaktionen vor sich hat. Nach dem gegenwärtigen Stand unseres Wissens ist die Aufspaltung der Reaktionen (I) bis (III) in die Teilreaktionen (1) bis (3) *allein* notwendig und hinreichend, zumal, wenn man für HXO die instabile Form Z setzt, also die *Natur* des Instabilen noch offen läßt.

Die theoretischen reaktionskinetischen Untersuchungen von *R. Wegscheider* sind heute rund 50 Jahre alt und lange Zeit hatten sie in einem Dornröschenschlaf auf ihre Fruktifizierung zu warten. Nun, da letztere erfolgt ist, mahnen sie an einen Ausspruch unseres großen Landsmannes *Ludwig Boltzmann*: „Es gibt nichts Praktischeres als die Theorie.“

¹¹ *A. Skrabal*, Österr. Chemiker-Ztg. **48**, 158 (1947).

¹² *E. Abel*, Mh. Chem. **79**, 178 (1948).

¹³ In unseren Reaktionsgleichungen haben wir der Einfachheit halber an Stelle des Hydroxoniumions H_3O^+ das Proton H^+ gesetzt, wie es fast allgemein üblich ist. De facto ist H^+ ein Instabiles, das sich mit dem Stabilen H_3O^+ im Fließgleichgewicht befindet.

¹⁴ *A. Skrabal*, Mh. Chem. **28**, 319 (1907).

¹⁵ *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **40**, 245 (1934).