

Die Methodik der rechnerischen Behandlung von Simultanreaktionen.

Zugleich Erläuterung einschlägiger Arbeiten von Emil Abel.

Von

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

(Eingelangt am 16. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

I. Die Mehrakttheorie.

Eine vieljährige Befassung mit den Problemen der chemischen Kinetik hat mich zu einem rationellen und disziplinierten *Rechenverfahren* geführt, nach welchem ein *vorgegebenes* System einer Vielzahl von Simultanvorgängen mathematisch zu behandeln ist. Es folgt zwangsläufig aus dem Zuendedenken aller Forderungen der chemischen Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre (Massenwirkungsgesetz), und erlaubt es, je nach den *relativen* Geschwindigkeiten der einzelnen Teilvorgänge, die mannigfachen *Möglichkeiten* des zeitlichen Ablaufes des Systems und seine Gesetzmäßigkeiten aufzuzeigen.

Die leitenden Begriffe der Theorie der Simultanreaktionen sind der Begriff der *unabhängigen* Reaktionen und der des *Mehrakters*¹. Besteht das System aus n unabhängigen Reaktionen, die sowohl *Urreaktionen* als auch *Bruttoreaktionen* sein können, so kann sein zeitlicher Ablauf als Einakter, Zweiakter bis n -Akter erfolgen. Die Zeitdauer der aufeinanderfolgenden Reaktionsakte ist häufig größenordnungsmäßig verschieden, derart, daß der Ablauf eines Aktes sehr viel mehr Zeit erfordert als der aller vorhergehenden und sehr viel weniger als der aller folgenden Reaktionsakte. Unter gleichbleibenden Bedingungen von Temperatur, Druck, Belichtung und Katalyse wird der Experimentator in der Regel *nur einen Reaktionsakt* verfolgen können, den man als den *Meßakt* bezeichnen kann. Alle vorhergehenden Reaktionsakte sind unter gleichbleibenden Bedingungen für ihn unmeßbar rasch, alle folgenden unmeßbar langsam. Die mit Ende eines Reaktionsaktes erreichten Beziehungen

¹ A. Skrabal, Österr. Chemiker-Ztg. 50, 219 (1949).

zwischen den Reaktionspartnern oder Reaktanten bestehen während der folgenden Akte als *laufende Beziehungen* weiter. Zwischen die einzelnen Reaktionsakte fällt häufig eine *reaktionslose Pause*, während welcher das chemische Geschehen scheinbar ruht.

Nach einer zwischen Herrn Kollegen *Werner Kuhn* aus Basel und mir stattgefundenen Aussprache bedarf der Begriff der „reaktionslosen Pause“ einer näheren Erläuterung. Es ist nicht so, daß während dieser Pause keine Reaktionen statthaben und also die Reaktionsgeschwindigkeiten vernachlässigbar wären, sondern so, daß die reaktionslose Pause durch keinen wesentlichen *Stoffumsatz* gekennzeichnet ist, indem die relativ raschen Reaktionen bereits so gut wie abgelaufen sind, die relativ sehr viel langsameren aber noch zu keinem greifbaren Ergebnis geführt haben. Weil wir jedoch im *Experimente* die Reaktionsgeschwindigkeiten nur aus Stoffumsätzen zu messen vermögen, können wir von einer reaktionslosen Pause sprechen. Erst mit Ende des jeweils letzten Reaktionsaktes oder der Erreichung des totalen Gleichgewichtes sind Reaktionsgeschwindigkeit und Stoffumsatz tatsächlich Null.

Leider haben meine Darlegungen seitens der Fachwelt nicht die Beachtung erfahren, die sie meines Erachtens verdienen, was wenigstens zu einem Teile auf die kriegs- und nachkriegsbedingten Verhältnisse zurückzuführen sein mag. Ich verweise hier vor allem auf die vielen, in letzter Zeit erschienenen Untersuchungen von *Emil Abel*². An dem Gegenstand *zweier* dieser Arbeiten³ will ich im folgenden meine Betrachtungs- und Rechenweise und ihre Anwendbarkeit dartun. Während ich zunächst Systeme behandelte, die auf *einem* Wege zu *einer* Bruttoreaktion führten⁴, hernach Systeme, die auf *mehreren* Reaktionsbahnen *dieselbe* Bruttoreaktion ergaben⁵, sollen hier vor allem Systeme besprochen werden, die zu *mehreren* Bruttoreaktionen leiten.

2. Das einfache System Halogenid—Halogen—Wasserstoffsuperoxyd.

Ich beginne mit einem verhältnismäßig *einfachen System* von Simultanreaktionen in *wäßriger Lösung*, das schon vor rund hundert Jahren die Aufmerksamkeit hervorragender Chemiker, wie *C. F. Schönbein* und *E. Lenssen*, auf sich lenkte und bis heute noch *stark umstritten* ist⁶. Die Reaktionen des Systems sind:

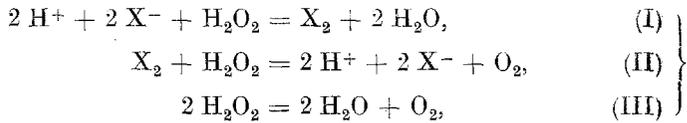
² *E. Abel*, Mh. Chem. **79**, 178, 457 (1948); **80**, 122, 186, 379, 449, 455, 485, 771, 776 (1949); **81**, 7, 339, 346, 539, 681, 685, 798, 955, 965, 1029, 1045 (1950).

³ *E. Abel*, Mh. Chem. **79**, 178 (1948); **80**, 122 (1949).

⁴ *A. Skrabal*, Mh. Chem. **74**, 293 (1943).

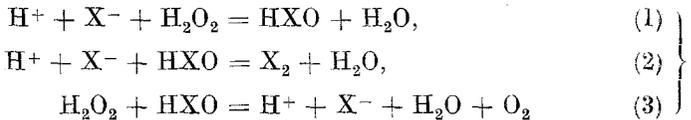
⁵ *A. Skrabal*, Mh. Chem. **80**, 21 (1949).

⁶ Über die wichtigste Literatur siehe *H. Schmid* in *G. M. Schwab*, Handbuch der Katalyse, Bd. II (Wien 1940), S. 1, und *A. Skrabal*, Homogenkinetik (Dresden und Leipzig 1941), S. 177.



wo X ein Halogen der Triade ist, vor allem Brom und Jod. Sie sollen bei einem *Überschuß* an Wasserstoffsperoxyd statthaben.

Die letzte der drei Reaktionen ist so geartet, daß sie für sich allein *nicht* oder nur unmerklich statthat, wohl aber deutlich und *wesentlich* bei Gegenwart von Halogen oder Halogenwasserstoff bzw. Halogenid. Der Tatbestand, wonach *Unterhalogenigsäure* HXO mit H_2O_2 sehr rasch und vollkommen unter Sauerstoffentwicklung reagiert, legt den Gedanken nahe, daß obige drei Reaktionen „*Bruttoreaktionen*“ sind und über das System der „*Urreaktionen*“:



zustande kommen.

Zwischen den Gleichungen der Bruttoreaktionen und der Urreaktionen bestehen folgende *drei* Beziehungen:

$$\begin{aligned} \text{(I)} &= \text{(1)} + \text{(2)}, \\ \text{(II)} &= \text{(3)} - \text{(2)}, \\ \text{(III)} &= \text{(1)} + \text{(3)} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} \text{(I)} &= \text{(1)} + \text{(2)}, \\ \text{(II)} &= \text{(3)} - \text{(2)}, \\ \text{(III)} &= \text{(1)} + \text{(3)} \end{aligned}} \right\} \quad \text{(4)}$$

und zwischen denen der drei Bruttoreaktionen unter sich die *eine* Relation:

$$\text{(III)} = \text{(I)} + \text{(II)}. \quad \text{(5)}$$

Im System der Bruttoreaktionen ist X_2 ein *Zwischenstoff*, der nach (I) entsteht und nach (II) wieder abreagiert. Würden letztere Reaktionen gleich rasch gehen, so würde die Reaktion (III) *allein* beobachtet werden. Das ist im allgemeinen *nicht* der Fall, von Halogenwasserstoff und Wasserstoffsperoxyd ausgehend, wird im Experimente die Bildung von X_2 wahrgenommen. Der Zwischenstoff ist ein „*Stabiles*“. Die drei Bruttoreaktionen sind aber voneinander *nicht* unabhängig, sondern lassen sich wegen der Beziehung (5) auf $3 - 1 = 2$ *unabhängige Reaktionen* zurückführen. Damit ist einmal gesagt, daß sich der jeweilige *Zustand* des Bruttosystems durch die *zwei* Umsatzvariablen der unabhängigen Reaktionen beschreiben läßt, und ferner, daß sein Ablauf als Einakter und Zweiakter zu erfolgen vermag.

Die drei Reaktionsgleichungen des Ursystems sind voneinander *unabhängig*, zur Beschreibung des jeweiligen *Zustandes* des Systems bedarf es aller *drei* Umsatzvariablen. Die zeitliche Veränderung des Zustandes oder der *Ablauf* des Systems kann grundsätzlich als Einakter, Zweiakter oder Dreiakter erfolgen.

Das HXO des Systems der Urreaktionen ist ein *Zwischenstoff*, der gegenüber den anderen Reaktanten oder Stabilen immer nur in verschwindend *kleinen Mengen* auftritt. Dieser Zwischenstoff ist ein „*In-*

stabiles“ des Systems. Es ist das daran gelegen, daß das Instabile in dem Maße, als es nach (1) entsteht, nach (2) und (3) wieder abgefangen wird. Bezeichnen x_1 bis x_3 die Umsatzvariablen des Ursystems und x_1' bis x_3' ihre zeitlichen Veränderlichkeiten oder die Reaktionsgeschwindigkeiten der drei Reaktionen, so gilt daher

$$x_1' = x_2' + x_3' \tag{6}$$

oder die „*Stationaritätsbeziehung*“. Sie ist nicht im vorhinein gegeben, sondern muß sich erst *ausbilden*, und diese Ausbildung erfordert Zeit und daher einen Reaktionsakt für sich. Um diesen Akt ist das Ursystem reicher als das Bruttosystem. Da letzteres als Einakter und Zweiakter verlaufen kann, so muß dementsprechend das Ursystem entweder als Zweiakter oder als Dreiakter ablaufen.

Während der Ausbildung der Stationaritätsbeziehung ist hinsichtlich der *Stabilen* kein merklicher Umsatz wahrzunehmen, der Akt, in dem sich die Relation (6) ausbildet, ist „*umsatzlos*“. Ein Umsatz hinsichtlich der Stabilen ist erst in dem folgenden „*Umsatzakt*“ wahrzunehmen. Letzterer ist der zweite Akt des Zweiaktors des Ursystems.

Die Konzentration des Instabilen ist derart gering, daß das Instabile die *Stöchiometrie* des Bruttosystems nicht zu stören vermag. Von den Reaktionen des letzteren sind *zwei* unabhängig. Im gegebenen Falle ist es ganz *gleichgültig*, welche *zwei* der drei Reaktionen (I), (II), (III) wir als die unabhängigen hinstellen. Wir wählen *willkürlich* die beiden ersten mit den Umsatzvariablen ξ_1 und ξ_2 . Für den Umsatzakt gelten dann folgende Konzentrationen der *Stabilen*:

$$\left. \begin{aligned} [X_2] &= A = a + x_2 = a + \xi_1 - \xi_2, \\ [X^-] &= B = b - x_1 - x_2 + x_3 = b - 2\xi_1 + 2\xi_2, \\ [H^+] &= H = h - x_1 - x_2 + x_3 = h - 2\xi_1 + 2\xi_2, \\ [H_2O_2] &= P = p - x_1 - x_3 = p - \xi_1 - \xi_2, \\ [O_2] &= C = c + x_3 = c + \xi_2. \end{aligned} \right\} \tag{7}$$

Hieraus ergibt sich durch Gegenüberstellung und Differentiation nach der Zeit für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktionen (I) und (II) und die der Teilreaktionen (1) bis (3):

$$\left. \begin{aligned} \xi_1' &= x_1' = x_2' + x_3', \\ \xi_2' &= x_3'. \end{aligned} \right\} \tag{8}$$

Die Konzentration x des *Instabilen* HXO läßt sich allein aus den Umsatzvariablen der *Urreaktionen* nach $x = x_1 - x_2 - x_3$ beschreiben. Im stationären Zustande ist letztere eine *kleine* Differenz und daher $x_1 = x_2 + x_3$, oder, nach der Zeit differenziert:

$$x_1' = x_2' + x_3', \tag{9}$$

identisch mit der Beziehung (6). Letztere ist dort aus der *Kinetik*, hier aus der *Stöchiometrie* hergeleitet worden.

Bezeichnen wir die Koeffizienten der hinläufigen Ur- oder Teilreaktionen mit κ , die der rückläufigen mit λ , so wird aus (9):

$$(\kappa_1 H B P - \lambda_1 x) = (\kappa_2 H B x - \lambda_2 A) + (\kappa_3 P x - \lambda_3 H B C),$$

wonach sich für das Instabile im stationären Zustande berechnet:

$$x = \frac{\kappa_1 H B P + \lambda_2 A + \lambda_3 H B C}{\lambda_1 + \kappa_2 H B + \kappa_3 P}, \quad (10)$$

welche *eine* Beziehung mit *Ende* des jeweils *letzten* Reaktionsaktes oder im totalen Gleichgewichte *notwendig* zu den *drei* Gleichungen für x führt:

$$x = \frac{\kappa_1 H B P}{\lambda_1} = \frac{\lambda_2 A}{\kappa_2 H B} = \frac{\lambda_3 H B C}{\kappa_3 P}. \quad (11)$$

Hiernach und nach (8) berechnen sich die Geschwindigkeiten ξ_1' und ξ_2' der unabhängigen Bruttoreaktionen (I) und (II) als Funktionen von ξ_1 und ξ_2 , da sich die Stablen nach (7) als Funktionen von ξ_1 und ξ_2 darstellen.

Im allgemeinen operiert man in der Simultankinetik mit den *Umsatzvariablen* und nicht mit den Stoffen, gegen welchen Grundsatz in der Literatur häufig verstoßen wird⁷. In das *Rechenergebnis* aber dürfen wir die *unabhängigen Stoffe* und ihre zeitliche Veränderlichkeit einführen. Vom Standpunkt der Phänomenologie ist letzteres sogar angezeigt, denn was wir im *Experimente* messen, sind nicht Umsatzvariable, sondern *Stoffe*. Die Zahl der unabhängigen Stoffe ist ebenso groß wie die der unabhängigen Bruttoreaktionen, hier also *zwei*. Sie ist zugleich die Zahl der *unabhängigen Analysen*, welche man ausführen muß, um die jeweilige Zusammensetzung des reagierenden Systems angeben zu können.

Als die unabhängigen Stoffe wählen wir das *Halogen* und den *Sauerstoff*. Aus letzteren folgt dann nach den Gleichungen in (7) für die Umsatzvariablen:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1 &= (A - a) + (C - c), \\ \xi_2 &= (C - c), \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

und für die Geschwindigkeiten der unabhängigen Bruttoreaktionen durch Differentiation nach der Zeit:

$$\xi_1' = A' + C', \quad \xi_2' = C'. \quad (13)$$

Wenn A und C unabhängige Stoffe sind, so müssen sich aus ihnen auch die laufenden Konzentrationen der *übrigen* Stoffe ergeben, was tatsächlich der Fall ist, denn aus (7) folgt:

⁷ A. Skrabal, Mh. Chem. 74, 313 (1943).

$$\left. \begin{aligned} B &= b - 2(A - a), \\ H &= h - 2(A - a), \\ P &= p - (A - a) - 2(C - c). \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Das *Ergebnis* der Berechnung der *Bruttogeschwindigkeiten* kleiden wir in die Form:

$$\left. \begin{aligned} A' &= x_2' = \xi_1' - \xi_2' = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{\lambda_1 + \kappa_2 H B + \kappa_3 P}, \\ C' &= x_3' = \xi_2' = \frac{\Delta_2 + H B \Delta_3}{\lambda_1 + \kappa_2 H B + \kappa_3 P}, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

worin die Δ die „*Richtungsdifferenzen*“ (RD) bedeuten:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1 &= \kappa_1 \kappa_2 H^2 B^2 P - \lambda_1 \lambda_2 A, \\ \Delta_2 &= \lambda_2 \kappa_3 A P - \kappa_2 \lambda_3 H^2 B^2 C, \\ \Delta_3 &= \kappa_1 \kappa_3 P^2 - \lambda_1 \lambda_3 C, \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

und die Konzentrationen der Stablen entweder nach (7) Funktionen von ξ_1 und ξ_2 oder nach (12) und (14) Funktionen von A und C sind.

Die RD sind von der Form der *Bruttoreaktionen* und lassen sich aus den Reaktionsgleichungen der letzteren *herauslesen*, als Koeffizienten führen sie aber die der *Urreaktionen*, über welche sie annahmegemäß allein verlaufen. Sie können positiv oder negativ sein, je nach dem Sinne, in welchem die betreffende Bruttoreaktion im Experimente statthat.

Die übrigen Größen in den Zeitgesetzen (15) sind jedoch stets *positiv*. Sie bestimmen *nicht* die Richtung, wohl aber sehr wesentlich die *Geschwindigkeit* und sollen daher als die „*Geschwindigkeitsfaktoren*“ (GF) der Bruttoreaktionen bezeichnet werden. Schreiben wir für den *Nenner* der Zeitgesetze Φ , so ist $1/\Phi$ der GF der Bruttoreaktionen (I) und (II) und $H B/\Phi$ der der Reaktion (III).

Wie von den drei Bruttoreaktionen nur zwei unabhängig sind, so sind auch von den drei RD nur zwei unabhängig, und in der Tat läßt sich an der Hand der Gl. (16) leicht zeigen, daß, wenn von den drei RD zwei Null sind, es auch die dritte ist.

Die Bruttoreaktionen sind „*irreversibel*“, im üblichen Experimente machen sich ihre Gegenwirkungen *nicht* geltend. Alsdann entarten die Gl. (15) zu:

$$\left. \begin{aligned} A' &= x_2' = \frac{(\kappa_1 \kappa_2 H^2 B^2 - \lambda_2 \kappa_3 A) P}{\kappa_2 H B + \kappa_3 P}, \\ C' &= x_3' = \frac{(\lambda_2 A + \kappa_1 H B P) \kappa_3 P}{\kappa_2 H B + \kappa_3 P}, \end{aligned} \right\} \quad (17)^*$$

indem λ_1 und λ_3 so gut wie Null sind⁸.

⁸ Die Formeln, auf welche im Texte wiederholt Bezug genommen wird, sind mit einem Sternchen * versehen. Um das Zurückblättern zu vermeiden, tut der Leser gut, sich letztere auf einem Blatt Papier herauszuschreiben.

Aus diesen Zeitgesetzen geht hervor, daß die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung immer *positiv* ist. Die zeitliche Veränderlichkeit des Halogens hängt von dem Vorzeichen der Differenz:

$$A = \kappa_1 \kappa_2 H^2 B^2 - \lambda_2 \kappa_3 A \quad (18)$$

ab. Ist letztere positiv, so *bildet* sich Halogen oder die Bruttoreaktion (I) ist rascher als (II), ist sie negativ, so *verschwindet* Halogen oder (II) verläuft rascher als (I). In *beiden* Fällen wird der Absolutwert $|A|$ mit der Zeit immer kleiner, und wenn er sich der Null gehörig genähert hat, sind (I) und (II) *gleich rasch* geworden oder die Reaktion (III) verläuft *bruttomäßig* für sich *allein*. Ihr Verlauf ändert *nichts* an den Werten von A , B und H , von den Geschwindigkeiten in (17) ist allein C' endlich und $A' = 0$. Von da ab gilt $\kappa_1 \kappa_2 H^2 B^2 = \lambda_2 \kappa_3 A$ oder

$$\frac{A}{H^2 B^2} = \frac{\kappa_1 \kappa_2}{\kappa_3 \lambda_2} = v = \text{konst.} \quad (19)^*$$

Diesen *Zustand* des Bruttosystems der irreversiblen Reaktionen (I) bis (III) nennt *E. Abel* mit allem Recht die „*reine Katalyse*“ der Reaktion (III), und zwar (im Jodfalle) die „*Jod-Jodionkatalyse*“, weil die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion (III) sowohl vom Halogen A wie vom Halogenid B abhängig ist. In ihm ist die einzige reversible Urreaktion (2), die Halogenhydrolyse, im *chemischen Gleichgewichte*, da ihre Koeffizienten κ_2 und λ_2 in (19) nur als *Quotient* auftreten.

Den Zustand (19) nennt die Schule von *W. C. Bray*⁹ „*steady state*“ oder den „*stationären Zustand*“¹⁰. Letzteres Wort möchte ich lieber für jenen Zustand reserviert halten, der sich *vor Eingang* in die Bruttoreaktionen ausbildet, hier also die Gl. (6). Der Zustand (19) stellt sich erst *gegen Ende* der irreversiblen Bruttoreaktionen (I) und (II) ein, weshalb ich vorgeschlagen habe, ihn als „*Grenzzustand*“ (GZ) zu bezeichnen. Im Grenzzustand der reinen Katalyse geht die Reaktion (III) so lange vor sich, bis so gut wie alles H_2O_2 verschwunden ist und sich in den RD (16) die *zweiten* Terme geltend machen. Letzten Endes landet also auch der GZ im *chemischen Gleichgewichte*. Bei reversiblen Verlauf der Bruttoreaktionen schließt das Reaktionsgetriebe mit dem *Gleichgewichte* ab, bei „*irreversiblen*“ bildet sich *vornächst* der GZ aus. Im letzteren spielt die Differenz (18) die nämliche Rolle wie die RD bei reversiblen Bruttoreaktionen, weshalb man sie „*Grenzdifferenz*“ (GD) nennen kann. Und wie man aus den Reaktionsgleichungen der reversiblen *Bruttoreaktionen* die RD (16) herauslesen kann, so vermag man das bei irreversiblen aus der GD (18) zu tun¹¹.

⁹ *W. C. Bray* und *R. S. Livingston*, *J. Amer. chem. Soc.* **45**, 1251, 2048 (1923); **48**, 58 (1926); **50**, 1654 (1928).

¹⁰ *H. A. Liebafsky*, *Z. anorg. allg. Chem.* **221**, 25 (1934).

¹¹ *A. Skrabal*, *Mh. Chem.* **81**, 239 (1950).

Die Gesetze des irreversiblen Verlaufes gehen aus jenen des reversiblen durch Entartung hervor. So wird aus der Gl. (10) für das *Instabile* durch Entartung ($\lambda_1 = \lambda_3 = 0$):

$$x = \frac{\lambda_2 A + \kappa_1 H B P}{\kappa_2 H B + \kappa_3 P}. \quad (20)^*$$

Und wie im Gleichgewichte die Gl. (10) in die drei Gl. (11) übergeht, so werden für den GZ aus der Gl. (20) die zwei Gleichungen¹²:

$$x = \frac{\lambda_2 A}{\kappa_2 H B} = \frac{\kappa_1 H B}{\kappa_3}. \quad (21)^*$$

und damit die Beziehung (19) des GZ. Im GZ ist also $A' = 0$ und für die Sauerstoffentwicklung gelten nach (17), (19) und (21) die *identischen* Gleichungen:

$$C' = \frac{\lambda_2 \kappa_3 A P}{\kappa_2 H B} = \kappa_1 H B P. \quad (22)$$

Der Grenzzustand kann *niemals überschritten* werden, weil mit seiner Erreichung die treibende Kraft des Zeitgesetzes für A' in (17) Null geworden ist. Gegen diesen Grundsatz verstößt *E. Abel*¹³, indem er die Meinung vertritt: „Von Jodentwicklung zu Jodverbrauch geht das Reaktionsspiel stetig über unter Passierung reiner H_2O_2 -Katalyse.“

Im Grenzzustande verläuft die Reaktion (III) als alleiniger Vorgang „*katalysiert*“, vorher kann sie durch andere Reaktionen „*induziert*“ werden. Nur in dem singulären (unwahrscheinlichen) Falle, daß zwischen den Anfangskonzentrationen der Stablen die Beziehung $\kappa_1 \kappa_2 h^2 b^2 = \lambda_2 \kappa_3 a$ besteht, verläuft von *Anfang* an die reine Katalyse. Die möglichen Erscheinungen der Induktion folgen schon aus der GD und diese wieder aus dem *System der Bruttoreaktionen*. Es sind drei *Einakter* des Bruttosystems denkbar. Wenn die beiden Terme der GD kommensurabel, so sind auch (I) und (II) von ähnlicher Geschwindigkeit und *beide* Reaktionen induzieren. Überwiegt der erste Term der GD, so ist (I) die induzierende Reaktion, im entgegengesetzten Falle die Reaktion (II). In allen *Einaktern* des Bruttosystems sind die Geschwindigkeiten der induzierenden und der induzierten Reaktion *vergleichbar*.

Die *Induktion bleibt aus*, wenn die Reaktion, die induzieren soll, *allzu rasch* ist. Der Ablauf des Bruttosystems geht dann im *Zweiakter* vor sich. Die Terme der GD sind *größenordnungsmäßig* verschieden. Ist der erste Term der sehr viel größere, so verläuft im *ersten* Akte des Zweiakters die Reaktion (I) oder die Halogenbildung, im entgegengesetzten Falle die Reaktion (II) oder der Halogenverbrauch. In *beiden* Zweiaktern erfolgt als *zweiter* Akt die *reine Katalyse* der Reaktion (III) mit einer Geschwindigkeit, die gegenüber der des ersten Aktes außerordent-

¹² A. Skrabal, Z. Elektrochem. 42, 228 (1936).

¹³ E. Abel und L. Blumenkranz, Mh. Chem. 66, 181 (1935). Siehe die Fußnote 18 auf S. 187.

lich *gering* ist. Der Ablauf der Reaktionen (I) bzw. (II) des ersten Aktes der *Zweiakter* geht derart *vollkommen*, *glatt* und *rasch* gegenüber der Reaktion (III) vor sich, daß die Reaktionen (I) bzw. (II) zur *quantitativen* Bestimmung von X^- und H_2O_2 bzw. X_2 und H_2O_2 Verwendung finden können. Nach den *Einaktern* wäre dies unmöglich.

Dieselben Induktionserscheinungen folgen natürlich auch an der Hand des *Systems der Urreaktionen*. Darüber hinaus leistet dieses System *sehr viel mehr*, indem aus ihm auch das *Instabile* und die *GF* hervorgehen. Die Gl. (17) sind die des Umsatzaktes der *Zweiakter*. Im vorhergehenden ersten Akte stellt sich die Stationaritätsbeziehung $x_1' = x_2' + x_3'$ ein, die zur Gl. (20) für das *Instabile* führt. Erst mit *Ende* des Umsatzaktes geht (20) in die *beiden* Gl. (21) über.

Bisher wurde angenommen, daß dieser Übergang in *einem Zuge* erfolgt. Es kann aber auch *anders* sein.

Einmal kann sich die zweite Beziehung $x = \kappa_1 HB/\kappa_3$ in (21) schon im *ersten* Akte ausbilden, sowie x_2' gegenüber x_3' verschwindend *klein* ist. Alsdann kann man $x_2' = 0$ setzen und erhält als Stationaritätsbeziehung $x_1' = x_3'$. Das *Halogen A* ist nunmehr ein *Instabiles*, vom Ursystem bleiben nur die Reaktionen (1) und (3) übrig, vom Bruttosystem allein die Reaktion (III). Für die Sauerstoffentwicklung nach (III) gilt daher $C' = x_1' = x_3'$ oder ausgerechnet:

$$C' = \kappa_1 HBP.$$

Das ist aber das Zeitgesetz der von *G. Bredig*¹⁴ vor langer Zeit untersuchten „*Jodionkatalyse*“ des Wasserstoffsuperoxyds. Dieser Forscher hat beobachtet, daß in den Lösungen von KJ und H_2O_2 neben der Katalyse im *ganz geringen Ausmaße* die Reaktion $2KJ + H_2O_2 = J_2 + 2KOH$ statthat. Auf der Basis unseres Ursystems läßt sich sagen, daß wegen der Instabilität des Jodes in *alkalischer* Lösung der Umsatz nach der Reaktion (2) nur *gering* sein kann, so daß in $x_1' = x_2' + x_3'$ das x_2' gegenüber x_3' „*umsatzmäßig*“ vernachlässigbar ist und die Beziehungen $C' = x_1' = x_3' = \kappa_1 HBP$ resultieren. Im Einklang damit steht die Beobachtung von *G. Bredig* und seines Mitarbeiters, wonach in den aus KJ und H_2O_2 bereiteten Lösungen die Jodionkatalyse durch Zugabe von Alkali *verzögert* wird.

Auf der anderen Seite kann umgekehrt in *saurer* Lösung die Halogenhydrolyse (2) relativ derart *rasch* sein, daß sich im *ersten* Akt eines *Zweiakters* das Gleichgewicht der Reaktion (2) und die Stationaritätsbeziehung $x_1' = x_2' + x_3'$ *gleichzeitig* ausbilden. Wegen der großen Differenziertheit der Reaktionsgeschwindigkeiten im *allgemeinen* ist dieser Fall nicht sehr *wahrscheinlich*. *Wahrscheinlicher* ist ein *Dreiakter*.

¹⁴ *G. Bredig* und *J. H. Walton*, Z. Elektrochem. 9, 114 (1903). — *J. H. Walton*, Z. physik. Chem. 47, 185 (1904).

Im ersten umsatzlosen Akt stellt sich das Gleichgewicht der Halogenhydrolyse ein, und von da ab ist $x = \lambda_2 A / \kappa_2 H B$, im zweiten umsatzlosen Akt bildet sich der stationäre Zustand aus. Im *dritten* oder *Umsatzakte* darf man — worauf gleich näher zurückzukommen sein wird — weder $x_2' = 0$ setzen, noch an $x_2' = \infty$ denken, sondern man *berechnet* den Wert von x_2' im Gleichgewichte nach $x_2' = x_1' - x_3'$ unter Benutzung von $x = \lambda_2 A / \kappa_2 H B$ und erhält für die Geschwindigkeiten des Umsatzaktes:

$$\left. \begin{aligned} A' &= \frac{(\kappa_1 \kappa_2 H^2 B^2 - \lambda_2 \kappa_3 A) P}{\kappa_2 H B} \\ C' &= \frac{\lambda_2 \kappa_3 A P}{\kappa_2 H B} \end{aligned} \right\} \quad (23)^*$$

Die Gleichungen sind Entartungen der *allgemeinen* Gl. (17) des *Zweiakters* für große Werte von κ_2 und λ_2 . Im Grenzzustande wird $A' = 0$ und für x bestehen dann *beide* Gleichungen in (21) zu Recht.

Es gilt ganz allgemein: Jeder Aktschluß bedeutet einen *Schritt* auf dem Wege zu dem endgültigen Abschluß des chemischen Geschehens.

Im Zweiakter der Gl. (17) des Ursystems ist die Reaktion (2) erst mit *Ende* des Umsatzaktes oder im GZ im Gleichgewichte. Im Dreiakter der Gl. (23) ist die Halogenhydrolyse (2) schon *vor* Eingang in den Umsatzakt im laufenden oder „*Fließgleichgewichte*“. Für das Bromsystem wurde letzteres von W. C. Bray, für das Jodsystem später von H. A. Liebhafsky¹⁵ angenommen. Dem entgegen verharret E. Abel nach wie vor¹⁶ auf dem Standpunkte, daß *nur* im Zustande der *reinen Katalyse* die Teilreaktion (2) im Gleichgewichte sein kann. Er sagt in seiner Arbeit aus dem Jahre 1949: „Der Argumentation von Liebhafsky (1934) vermag ich nicht zuzustimmen; die Zurückgreifung auf Gleichgewichte (Gleichgewichtskonstanten) in der chemischen Kinetik ist stets nur eine Annäherung, da ja die Geschwindigkeit *im* Gleichgewichte Null ist. Diese Annäherung verliert ihre Berechtigung, wenn eine Verzweigungsreaktion vorliegt, also eine Aufteilung der Geschwindigkeiten zwischen der fraglichen Reaktion und der einer langsamen, meßbar verlaufenden.“

Die „Aufteilung“ ist hier $x_1' = x_2' + x_3'$, die Geschwindigkeit der „fraglichen“ Reaktion x_2' und die der „langsamen, meßbaren“ x_3' .

Die Auffassung von Abel, die auf den ersten Blick durchaus plausibel erscheinen mag, ist ganz und gar irrig. Die fragliche Geschwindigkeit ist:

$$x_2' = \kappa_2 H B x - \lambda_2 A,$$

und tatsächlich ist im Gleichgewicht und *nur* in diesem $x_2' = 0$. Wenn aber die Reaktion (2) ein „*Fließgleichgewicht*“ ist, ist ihre Geschwindigkeit *nicht* Null, sondern eine *kleine Differenz* der *großen* Terme $\kappa_2 H B x$ und $\lambda_2 A$. Dann darf man zwar diese Terme *einander gleichsetzen* und derart $x = \lambda_2 A / \kappa_2 H B$ gewinnen, aber man darf ja nicht $x_2' = 0$ annehmen. Als kleine Differenz kann x_2' gleich der unbestimmten Form $\infty - \infty$ der Mathematik *jeden* Wert haben, der fallweise zu *errechnen* ist.

¹⁵ H. A. Liebhafsky, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2369 (1934).

¹⁶ E. Abel, Z. physik. Chem. **136**, 161 (1928); Mh. Chem. **80**, 122 (1949).

Was die *Berechnung* der Geschwindigkeit eines Fließgleichgewichtes anlangt, kommen zwei Fälle in Betracht.

Liegt eine *einzig*e Bruttoreaktion vor, die auf *einer* Reaktionsbahn über etwa *drei* Urreaktionen mit *zwei* Instabilen verläuft, so gilt für ihre Geschwindigkeit nach dem „Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten“ (PGP) die Beziehung:

$$\xi' = x_1' = x_2' = x_3'. \quad (23)$$

Ist *eine* der Teilgeschwindigkeiten, etwa x_2' , im Fließgleichgewichte, so berechnet sich aus ihm eine Beziehung für das *eine* der Instabilen. Wir setzen diese Beziehung unter *Ausschaltung* (Eliminierung) von x_2' in die Gleichung:

$$\xi' = x_1' = x_3'$$

und erhalten hieraus das *andere* Instabile und die Bruttogeschwindigkeit.

Sowie aber die Urreaktionen zu *einer* Bruttoreaktion auf *mehreren* Reaktionsbahnen oder zu *mehreren* Bruttoreaktionen führen, scheinen in den Gleichungen des PGP *algebraische Summen* auf, im gegebenen Falle nach (8) die Gleichungen:

$$\xi_1' = x_1' = x_2' + x_3'. \quad (24)$$

Ist die Teilreaktion (2) im *Fließgleichgewichte*, so folgt aus:

$$x_2' = \kappa_2 H B x - \lambda_2 A \quad (25)$$

das Instabile zu:

$$x = \frac{\lambda_2 A}{\kappa_2 H B}, \quad (26)$$

und der Wert von x_2' berechnet sich nach $x_2' = x_1' - x_3'$ zu:

$$A' = x_2' = \frac{(\kappa_1 \kappa_2 H^2 B^2 - \lambda_2 \kappa_3 A) P}{\kappa_2 H B}, \quad (27)$$

entsprechend (7) und (23).

Kapriziert man sich aber darauf, das x_2' *unbedingt* nach (25) zu berechnen, so bedarf es eines *genaueren* Wertes von x als (26). Ein solcher ist (20). Nach den Regeln des Rechnens mit kleinen Größen transformieren wir die Gl. (20) nach:

$$x = \frac{\lambda_2 A + \kappa_1 H B P}{\kappa_2 H B \left(1 + \frac{\kappa_3 P}{\kappa_2 H B}\right)} = \frac{\lambda_2 A + \kappa_1 H B P}{\kappa_2 H B} \left(1 - \frac{\kappa_3 P}{\kappa_2 H B}\right),$$

und erhalten unter Vernachlässigung des Gliedes höheren Kleinheitsgrades $\kappa_1 \kappa_3 H B P^2$ für das Instabile den *genaueren* Wert:

$$x = \frac{\lambda_2 \kappa_2 H B A + \kappa_1 \kappa_2 H^2 B^2 P - \lambda_2 \kappa_3 A P}{(\kappa_2 H B)^2},$$

und hiernach für die Geschwindigkeit x_2' nach (25):

$$x_2' = \frac{(\kappa_1 \kappa_2 H^2 B^2 - \lambda_2 \kappa_3 A) P}{\kappa_2 H B} \quad (28)$$

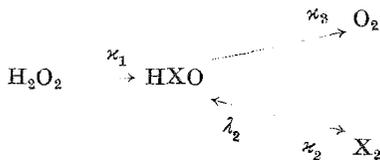
in Übereinstimmung mit (27). Diesen schleppenden Weg kann man durch *Eliminierung* der Geschwindigkeiten von Fließgleichgewichten immer *umgehen*.

In dem Ausdruck (28) kommen die Koeffizienten der raschen Fließreaktion nur als Quotient λ_2/κ_2 , also in Form der *Gleichgewichtskonstante* vor, von

den Geschwindigkeitskonstanten nur die der relativ *langsamen* Reaktionen (1) und (3). Damit ist gesagt, daß die Geschwindigkeit einer im *Gleichgewichte* verlaufenden *raschen* Reaktion gar nicht von dieser Reaktion *selbst*, sondern von den Geschwindigkeiten jener *langsamen* Reaktionen bestimmt wird, die das fließende Gleichgewicht zu *stören* suchen, ohne daß ihnen letzteres wegen der relativen Raschheit der Gleichgewichtsreaktion gelingt.

Die Festlegung der Geschwindigkeit einer im Gleichgewichte verlaufenden Reaktion ist eines der wichtigsten Ergebnisse der Mehrakttheorie der Simultanreaktionen, denn Fließgleichgewichte gehen immer nur aus Mehrakttern hervor.

Zur Veranschaulichung kann man sich des von *Abel* benutzten Pfeilschemas:



bedienen. Die Reaktion (2) verläuft „*im Gleichgewichte*“, in der Richtung des Pfeiles λ_2 , wenn HXO Sammelstelle, in der Richtung des Pfeiles κ_2 , wenn HXO Verzweigungsstelle ist. Die Geschwindigkeit, mit der dies geschieht, wird aber nicht von λ_2 und κ_2 , sondern von κ_1 und κ_3 diktiert. Wenn die Reaktion (1) *rascher* geht als (3), ist HXO Verzweigungsstelle, umgekehrt Sammelstelle.

Obige Überlegungen und einfachen Rechnungen habe ich bereits vor 15 Jahren angestellt¹⁷. Ich kann nicht annehmen, daß *Abel* meine Abhandlungen nicht gekannt hat¹⁸, sondern bloß, daß er sie *nicht beachtet* hat. Es ist schon so, daß es nicht genügt, *neue Erkenntnisse* ein- oder zweimal vorzubringen, man muß dies solange tun, bis sie schließlich *doch* Gehör und Würdigung gefunden haben.

3. Die Grenzfälle des Systems.

Die *Art des Ablaufes* eines Simultansystems wird stets von den *relativen* Geschwindigkeiten der Teilreaktionen bestimmt. Die Geschwindigkeiten der letzteren sind wieder von den *Koeffizienten* und von den *Konzentrationen* der Reaktanten abhängig. Bei gegebener Temperatur und gegebenem Medium sind erstere von der *Natur* bestimmte Größen, hingegen ist die Wahl der Konzentrationen weitgehend dem *Experimentator* anheimgestellt. In vielen Fällen vermag dieser durch diese Wahl den Ablauf des Systems zu *lenken*, zuweilen derart vollkommen, daß in einem Akte nur eine *einzig* Bruttoreaktion statthat. Von den Reaktanten unseres Systems sind im üblichen Experimente die Stabilen X^- und X_2 nur wenig variationsfähig, hingegen läßt sich H^+ über viele Zehnerpotenzen ausweiten, so daß vor allem die *Azidität* zur *Reaktionslenkung* herangezogen werden kann.

¹⁷ *A. Skrabal*, Mh. Chem. **66**, 129 (1935); Z. Elektrochem. **42**, 228 (1936).

¹⁸ Vgl. *E. Abel* und *J. Proisl*, Mh. Chem. **72**, 1 (1939).

Wie die Ausbildung der beiden *Endwerte* (21) des *Instabilen* bald in *einem* Zuge, bald in *zwei* Zügen erfolgen kann, so gilt das nämliche hinsichtlich der Ausbildung der *Stationaritätsbeziehung* $x_1' = x_2' + x_3'$. Wir nahmen bisher an, daß sie in *einem* Zuge erfolge und erhielten derart den *Zweiakter* des Ursystems mit den Zeitgesetzen (17) des Umsatzaktes, welcher letzterer in dem GZ der reinen Katalyse mündet, und den *Dreiakter* mit den Zeitgesetzen (23) des Umsatzaktes, der gleichfalls in dem GZ seinen Abschluß findet.

Stellt sich hingegen die Beziehung $x_1' = x_2' + x_3'$ in *zwei* Zügen ein, so ergeben sich zwei weitere *Dreiakter des Ursystems*, die den schon erwähnten beiden *Zweiakttern des Bruttosystems* entsprechen.

Der *eine Dreiakter* ist dadurch gekennzeichnet, daß sich in seinem *ersten* umsatzlosen Akte vornächst $x_1' = x_2'$ ausbildet, indem x_3' gegenüber x_2' verschwindend klein ist und $x_3' = 0$ gesetzt werden kann. Für den folgenden *zweiten* Akt, der Umsatzakt ist, folgt aus $x_1' = x_2'$ für das Instabile:

$$x = \frac{\lambda_2 A + \kappa_1 H B P}{\kappa_2 H B}. \quad (29)$$

Als Bruttoreaktion verläuft in diesem Akte nach (I) = (1) + (2) die Halogenbildung *allein* nach dem Zeitgesetze:

$$A' = x_1' = x_2' = \kappa_1 H B P, \quad (30)$$

und nach dieser *raschen* Reaktion *verschwindet* das Halogenion *B*. Wenn gegen *Ende* dieses Aktes das x_3' nicht mehr vernachlässigbar ist, ist über die Gl. (17) der GZ alsbald erreicht.

Der folgende *dritte* Akt ist gegenüber dem zweiten relativ *sehr langsam*, und weil das Halogenion im vorhergehenden Akte „quantitativ“ abreagiert hat, ist *B* im dritten Akte ein *Instabiles*. Da wir in den Zeitgesetzen der Bruttoreaktionen *nur Stabile* führen dürfen, *eliminieren* wir nach (19) das *B* und erhalten für die Geschwindigkeit des dritten Aktes, in welchem bruttomäßig (III) allein verläuft:

$$C' = x_3' = P \sqrt{\frac{\kappa_1 \lambda_2 \kappa_3 A}{\kappa_2}}. \quad (31)$$

Es liegt (im Jodsystem) H_2O_2 -Katalyse durch *Jod* vor oder die „*Jodkatalyse*“ des H_2O_2 -Zerfalles. Die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion ist der *Wurzel* aus der Jodkonzentration proportional.

Um diesen *Dreiakter* herbeizuführen, müssen Azidität und Halogenid gehörig groß gewählt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit (30) des zweiten Aktes wurde schon 1867 von *A. V. Harcourt* und *W. Esson* gemessen und stand an der Wiege der chemischen Kinetik¹⁹. Der diesem

¹⁹ *A. Skrabal*, Österr. Chemiker-Ztg, **51**, 61 (1950).

Reaktionsakte bei H_2O_2 -Überschuß folgende, *sehr langsame* Vorgang der Jodkatalyse nach (31) wurde meines Wissens nach *noch nicht gemessen*.

Überzeugender als Gleichungen und erläuternde Worte wirkt ein *Zahlenbeispiel*. Wir wählen also als Koeffizienten:

$$\kappa_1 = 1, \quad \kappa_2 = 10^{12}, \quad \kappa_3 = 10, \quad \lambda_2 = 10^{-1},$$

und als Anfangskonzentrationen:

$$a = 0, \quad h = 0,4, \quad b = 0,2, \quad p = 1.$$

Die folgende Tabelle 1 zeigt den Verlauf der Bruttoreaktion (I) der Halogenbildung der Geschwindigkeit A' nach Gl. (30) und die laufende Konzentration x des Instabilen nach (29).

Tabelle 1.

A	H	B	P	x	A'	C'
0	0,40	0,20	1,00	$1,00 \cdot 10^{-12}$	0,0800	$1,00 \cdot 10^{-11}$
0,05	0,30	0,10	0,95	$1,12 \cdot 10^{-12}$	0,0285	$1,06 \cdot 10^{-11}$
0,09	0,22	0,02	0,91	$2,95 \cdot 10^{-12}$	0,0040	$2,68 \cdot 10^{-11}$
0,10	0,20	0	0,90	$3,16 \cdot 10^{-8}$	0	$2,84 \cdot 10^{-7}$

Während dieses *ersten* Umsatzaktes ist $C' = x_3' = \kappa_3 P x$ in der Tat verschwindend klein gegenüber der Geschwindigkeit der Halogenbildung $A' = x_1' = x_2'$. Die *letzte* Zeile entspricht dem *Ende* dieses Aktes der Halogenbildung und dem *Anfang* des folgenden Aktes der reinen Katalyse nach der Bruttoreaktion (III). Der *genaue* Wert von B ist *nicht Null*, sondern *berechnet* sich aus dem GZ zu $B = 1,58 \cdot 10^{-6}$, welcher besagt, daß von da ab das Halogenion ein *Instabiles* ist. Während dieses *zweiten* Umsatzaktes verläuft die Bruttoreaktion (III) *allein*, und zwar nach (31) mit der Geschwindigkeit $C' = 3,16 \cdot 10^{-7} P$, die in der Tat um viele Zehnerpotenzen kleiner ist als $A' \sim 10^{-2}$ des *vorhergehenden* Aktes. Im Zeitpunkte des Überganges der beiden Akte berechnet sich $C' = x_1' = x_3'$ und daher $x_2' = 0$. Im zweiten Umsatzakte sind die Konzentrationen $A = 0,1$, $H = 0,2$, $B = 1,58 \cdot 10^{-6}$ und $x = 3,16 \cdot 10^{-8}$ *konstant*. Ferner ist $x_1' = x_3'$ und die Geschwindigkeit der Teilreaktion (2) *tatsächlich* $x_2' = 0$, denn das Gleichgewicht der Reaktion (2) ist bei den konstanten Werten von A , H , B und x ein „*stehendes*“. Die Reaktanten eines *stehenden* Gleichgewichtes sind von der Zeit unabhängig oder konstant, die eines *fließenden* mit der Zeit veränderlich. Im GZ ist stets $x_2' = 0$ und $x_1' = x_3'$.

Der *andere Dreiakter* ist dadurch gekennzeichnet, daß sich in seinem ersten, umsatzlosen Akte die Beziehung $x_3' = -x_2'$ ausbildet, indem x_1' verschwindend klein ist und also $x_1' = 0$ gesetzt werden kann. Mit Ende desselben ist:

$$x = \frac{\lambda_2 A}{\kappa_2 H B + \kappa_3 P}. \tag{32}$$

Im *zweiten* Akte, der ein Umsatzakt ist, verläuft nach (II) = (3) — (2) die Bruttoreaktion (II) der *Halogenabreaktion* für sich allein mit der Geschwindigkeit:

$$-A' = C' = -x_2' = x_3' = \frac{\lambda_2 \kappa_3 A P}{\kappa_2 H B + \kappa_3 P}. \quad (33)$$

Bei geringer Azidität, kleinem B ($b = 0$) und relativ hohem Werte von $\kappa_3 P$ kann diese Gleichung zu:

$$-A' = C' = \lambda_2 A \quad (34)$$

entarten, die es erlauben würde, λ_2 für sich allein zu messen.

Diese *sehr rasche*, im Experimente *schwer zu messende* Reaktion geht „quantitativ“ unter Abreaktion des Halogens vor sich und endigt abermals im GZ. Im letzteren ist daher A ein *Instabiles*, und für die Reaktion des Grenzzustandes gilt:

$$C' = x_3' = \kappa_1 H B P \quad (35)$$

als Vorgang des *dritten* Aktes.

Das ist die Gleichung der „*Jodionkatalyse*“ (III) des H_2O_2 -Zerfalles.

Jodkatalyse bei stabilem Jod und *Jodionkatalyse* bei stabilem Jodion sind die Grenzfälle der *allgemeinen Jod-Jodionkatalyse* bei stabilem Jod und stabilem Jodion, deren Geschwindigkeitsgleichung:

$$C' = x_3' = \frac{\lambda_2 \kappa_3 A P}{\kappa_2 H B} \quad (36)$$

lautet. In den im Experimente beobachtbaren Zeitgesetzen der katalysierten Reaktionen sind die Katalysatoren *Stabile*, die mit ihrer Konzentration in die GF eingehen.

Man könnte auch an einen „*Dreiakter*“ denken, in welchem sich im ersten Akte $x_1' = x_3'$ ausbildet und im folgenden *Meßakt* nach (III) = = (1) + (3) die nach:

$$C' = x_1' = x_3' = \kappa_1 H B P \quad (37)$$

katalysierte Reaktion (III) *allein* als *Jodionkatalyse* verläuft. Diesem Vorgang der reinen Katalyse folgt aber *kein weiterer Akt* mehr, womit — wie weiter oben gezeigt wurde — ein „*Zweiakter*“ des Ursystems mit A als *instabilem* Zwischenstoff vorgelegen wäre. Der Meßakt (37) ist für $a = 0$, *sehr kleinem* Wert von H und einem $x_2' \ll x_3'$ zu erwarten, entsprechend der *Jodionkatalyse* von *G. Bredig*.

Die Zeitgesetze (35) und (37) der *Jodionkatalyse* sind zwar von derselben Form, aber von ganz anderer Bedeutung, indem (35) am *Ende*, (37) zu *Anfang* des Reaktionsablaufes stattfindet.

Die „*reine Katalyse*“ vermag daher nach einem der *drei Zeitgesetze*:

$$C' = \frac{\lambda_2 \kappa_3 A P}{\kappa_2 H B} = \kappa_1 H B P = P \sqrt{\frac{\kappa_1 \lambda_2 \kappa_3 A}{\kappa_2}}$$

zu erfolgen, die wegen der Grenzbeziehung (19) *identisch* sind. Weil aber in den Zeitgesetzen der Bruttoreaktionen als „*Massenkatalysatoren*“ nur *Stabile* aufscheinen sollen, gilt die erste Gleichung für C' für die

Jod-Jodionkatalyse, die zweite für die Jodionkatalyse und die dritte für die Jodkatalyse des Wasserstoffperoxyds.

Damit wären alle *möglichen* Abarten des Ablaufes unseres Simultan-systems erschöpft. Trotz der *Einfachheit* des letzteren ist die *Mannig-faltigkeit* des zeitlichen Ablaufes eine ganz *erhebliche*. Sie findet ihre Erklärung allein in der Mehrakttheorie.

Das *kinetische Problem* ist mit der Aufdeckung der Werte der vier Koeffizienten $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \lambda_2$ der Urreaktionen *vollkommen gelöst*. Aus *allen* Zeitgesetzen geht hervor, daß κ_1 stets und λ_2 nur dann zu ermitteln ist, wenn die Halogenhydrolyse (2) im Meßakte *nicht* im Fließgleichgewichte ist. Aus den *kinetischen* Messungen folgt für die beiden anderen Konstanten nur das *Verhältnis* $\kappa_3 : \kappa_2$, und zwar aus dem *Grenzzustande*, entweder aus dem Koeffizienten der *Halogen-Halogenionkatalyse* nach (36) oder der ersten Gleichung in (22) und den konstanten Werten von A, H und B und dem bekannten λ_2 , oder aus dem Koeffizienten der *Halogenkatalyse* nach (31) aus dem konstanten A und den bekannten κ_1 und λ_2 .

Kennt man aber die *Gleichgewichtskonstante* der Halogenhydrolyse aus *statischen* Messungen, so folgt aus ihr und dem λ_2 das κ_2 und aus letzterem und dem bekannten Verhältnis $\kappa_3 : \kappa_2$ auch das κ_3 , womit *alle vier* Koeffizienten vorliegen.

Die einfachste und *eleganteste* Lösung des Problems besteht darin, von den *drei* Bruttoreaktionen *jede für sich allein* zu messen. Die Zurückführung eines Systems auf die *einzelnen* Bruttoreaktionen ist stets erfolverbürgend²⁰. Die erste derartige, *planmäßige* Lösung des Problems verdankt man zweifellos *W. C. Bray* und seiner Schule. Die Messung der Reaktion (I) nach (30) ergab κ_1 . Für die isolierte Reaktion (II) gilt das Zeitgesetz (33), das für das Fließgleichgewicht der Halogenhydrolyse zu

$$-A' = C' = \frac{\lambda_2 \kappa_3 A P}{\kappa_2 H B}$$

entartet. Aus ihm und der Gleichgewichtskonstante λ_2/κ_2 folgte das κ_3 . Endlich wurde die Reaktion (III) aus dem Grenzzustand erschlossen und die Beziehung (22) aus den bekannten Werten κ_1, κ_3 und λ_2/κ_2 überprüft.

Die amerikanische Schule nimmt für das Brom- und das Chlorsystem die Halogenhydrolyse im *laufenden Gleichgewichte* an. Demhingegen geht *E. Abel* von der (irrigen) Voraussetzung aus, daß *nur* bei reiner H_2O_2 -Katalyse die Halogenhydrolyse im Gleichgewichte sein kann und berechnet aus seinen Messungen *abseits* vom GZ für das Jodsystem $\lambda_2 = 0,25$ und unter Heranziehung der bekannten Gleichgewichtskonstante $\kappa_2 = 8 \cdot 10^{11}$. Die amerikanische Schule hat vornächst ähnliche Werte von λ_2 gefunden, später aber hat *A. H. Liebafsky* diesen Betrag nicht wiederfinden können und schließlich die Auffassung vertreten, daß die Jodhydrolyse in den Meßakten im Gleichgewichte ist, also nach unseren Gl. (23) das λ_2 *nicht* gemessen werden kann.

Es wären somit *neue, genauere Messungen* wünschenswert. Insbesondere wäre zu versuchen, die *alleinige* Bruttoreaktion (II) unter Bedingungen zu realisieren, unter welchen nach dem Zeitgesetze (33) das Glied $\kappa_3 P$ des Nenners gegenüber $\kappa_2 H B$ *ins Gewicht* fällt. *Dominiert* das Glied $\kappa_3 P$, so würde das Zeitgesetz (34) resultieren, das die *direkte* Messung von λ_2 ermöglicht.

²⁰ *A. Skrabal*, Homogenkinetik, S. 46, 52, 74, 114, 134.

4. Die Erscheinungsformen des Halogens.

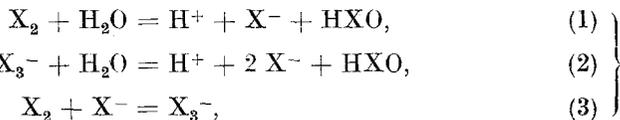
Im Experimente kann das Halogen auch als Trihalogenion, die Unterhalogenigsäure auch als Anion auftreten. Mit der Vermehrung der Reaktanten nimmt die Zahl der Urreaktionen und Bruttoreaktionen zu, und die rechnerischen und experimentellen Schwierigkeiten wachsen nicht selten ins Maßlose. Das X_2 und X_3^- sind „Erscheinungsformen“ des freien Halogens und HXO und XO^- solche der Unterhalogenigsäure. Diese Erscheinungsformen verwandeln sich ineinander mit einer Geschwindigkeit, die relativ groß gegenüber der Schnelligkeit ist, mit der wir die *Analyse* des reagierenden Systems durchzuführen vermögen. Für den Analytiker „Mensch“ befinden sich diese Formen wohl immer im Fließgleichgewichte. Was der Analytiker allein zu messen vermag, sind alsdann die „analytischen Konzentrationen“:

$$[X_2] = [X_2] + [X_3^-],$$

$$[HXO] = [HXO] + [XO^-] + 2[X_2O],$$

die sich als die *Summen* der Konzentrationen der Erscheinungsformen darbieten.

Die *Auswirkung* dieser Sachlage sei an der *Halogenhydrolyse* aus X_2 und X_3^- exemplifiziert. Wir haben alsdann das *Simultansystem* der drei Reaktionen:



von denen wegen der Beziehung (1) = (2) + (3) nur *zwei* unabhängig sind, so daß der Ablauf des Systems als Einakter und Zweiakter erfolgen kann.

Nach allem, was wir wissen, ist die Reaktion (3) die relativ rascheste, so daß mit Ende des ersten Aktes das Gleichgewicht (3) eingestellt und in der Folge laufend ist. Im zweiten Akte können die *beiden* anderen Reaktionen oder *eine* von ihnen als zeit- oder geschwindigkeitsbestimmend verlaufen, das *Ergebnis* ist das *nämliche*.

Weil die Reaktion (2) höherer Ordnung als die Reaktion (1) ist, hat letztere nach dem „Prinzip der Einfachheit der Urreaktionen“ die besseren Chancen, sie ist *wahrscheinlich* die sehr viel raschere. Wir wollen daher mit *E. Abel* annehmen, daß (1) *allein* die zeitbestimmende Reaktion des zweiten Aktes ist. Zwar ist letztere immer noch *trimolekular*, wir können aber davon ausgehen, daß vornächst $H^+ + X^- = HX$ mit dem „Instabilen“ HX relativ rasch verläuft und in der zeitbestimmenden Reaktion HXO mit HX *bimolekular* reagiert. Eine einfache Rechnung lehrt, daß das *Zeitgesetz dieser Bruttoreaktion* von derselben Form ist wie das der *Direktreaktion* (1).

Im ersten Akt verläuft also (3) allein bis zum Gleichgewichte, und sind a_0 , b_0 und e_0 die Anfangsmengen der drei Stoffe im *Mischzeitpunkt* und u des Umsatzvariable von (3), so ist mit Ende des ersten, unmeßbar raschen Aktes:

$$(e_0 + u) = K (a_0 - u) (b_0 - u),$$

wo K die bekannte Gleichgewichtskonstante der Reaktion (3) ist. Das u folgt nach einer quadratischen Gleichung, und die *Endmengen* a , b , e der drei Reaktanten des ersten Aktes:

$$a = a_0 - u, \quad b = b_0 - u, \quad e = e_0 + u$$

sind zugleich die *Anfangsmengen* des zweiten Aktes oder *Meßaktes*.

Für seine laufenden Konzentrationen gilt alsdann, wenn x und y die Umsatzvariablen von (1) und (2) sind:

$$\left. \begin{aligned} [X_2] &= a - x = a + y - z, \\ [X_3^-] &= e - y = e + x - z, \\ [X^-] &= b + x + 2y = b + y + z, \\ [HXO] &= d + x + y = d + z, \\ [H^+] &= h + x + y = h + z, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

wo die Variable $z = x + y$ dem *Gesamtumsatz* der Reaktionen (1) und (2) entspricht. Ihn allein messen wir im Experimente, denn die analytische Konzentration des Halogens ist $(X_2) = a + e - z$.

Während des Meßaktes ist (3) im Fließgleichgewichte oder

$$(e + x - z) = K (a + y - z) (b + y + z),$$

welche Gleichung sich wegen $e = K a b$ vereinfacht zu:

$$(x - z) = K [y^2 + (a + b) y - z^2 + (a - b) z]. \quad (5)$$

Je nachdem, ob wir y oder x aus $z = x + y$ eliminieren, erhalten wir aus (5) die Wurzeln quadratischer Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{1}{2K} \{ [K(a+b) + 1 + 2Kz] \pm \sqrt{R} \}, \\ y &= \frac{1}{2K} \{ -[K(a+b) + 1] \mp \sqrt{R} \}, \\ R &= [K(a+b) + 1]^2 - 4K^2[(a-b) - z]z, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

und x und y als Funktionen des Gesamtumsatzes z .

Nach der zeitbestimmenden Reaktion (1) ist alsdann:

$$\frac{dz}{dt} = k(a + y - z) - l(h + z) (b + z + y) (d + z), \quad (7)$$

wo k und l die Koeffizienten der Reaktion (1) und für y der Wert der

zweiten Gleichung in (6) einzusetzen ist. Das Zeitgesetz (7) ist also von der Form $z' = f(z)$, womit unsere Aufgabe gelöst ist.

Das Rechenergebnis ist demnach reichlich kompliziert. *E. Abel* vereinfacht sich die Aufgabe, indem er — und analog in ähnlichen Fällen²¹ — setzt:

$$-\frac{d(X_2)}{dt} = k [X_2] - l [H^+] [X^-] [HXO].$$

Diese Gleichung ist zwar formal mit unserer Gl. (7) identisch, doch ist mit ihr im Experimente nichts anzufangen, denn ihre Reaktanten sind miteinander *verknüpft*. Die Gleichung von *Abel* ist von der Form $z' = f(z, y)$, und im Experimente wird nur z *allein* ermittelt. Die Gleichung von *Abel* läßt sich grundsätzlich *nicht* integrieren.

Zur *Vereinfachung* des Problems wird man im *Experimente* nach Möglichkeit die Versuchsbedingungen derart wählen, daß das Halogen im wesentlichen entweder nur als X_2 oder nur als X_3^- vorgelegen ist, so daß im Meßakt nur *eine* Reaktion statthat. Im ersteren Falle ist $z = x$ und

$$x' = k(a - x) - l(h + x)(b + x)(d + x), \quad (8)$$

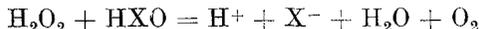
im zweiten Falle $z = y$ und X_2 ein „Instabiles“, das sich aus dem Gleichgewichte (3) berechnet. Es resultiert die Gleichung der „Bruttoreaktion“ mit einer RD und einem GF:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k(e - y) - Kl(h + y)(b + 2y)^2(d + y)}{K(b + 2y)}. \quad (9)$$

Was die Erscheinungsformen von HXO anlangt, so ist zu sagen, daß von den zur Berechnung erforderlichen Dissoziationskonstanten der Säuren HXO nur die der Unterchlorigsäure sichergestellt ist²².

5. Das erweiterte System.

Nach diesem Exkurs kehren wir zu unserem *anfänglichen* Simultansystem zurück. In ihm ist HXO nur bei *Überschuß* an H_2O_2 ein Instabiles, ansonst ein *Stabiles*. Alle drei Reaktionen des Ursystems sind alsdann der messenden Beobachtung zugänglich, auch die irreversible Reaktion (3):



kann — wenigstens zu Beginn — *für sich allein* untersucht werden. Diesbezügliche Messungen haben *H. A. Liebhafsky* mit HJO und *B. Makower*²³ mit HClO angestellt und zu ihrer Überraschung gefunden, daß diese isolierte Reaktion *langsamer* verläuft als nach dem κ_3 des Simultansystems zu erwarten war.

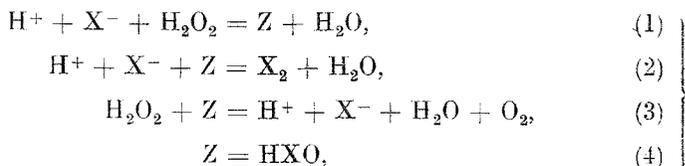
²¹ *A. Skrabal*, Homogenkinetik, S. 135. 1941. In der Gl. (20) auf dieser Seite ist ein Druckfehler, indem für die Koeffizienten κ_1 und κ_2 (Kappa) irrtümlich x_1 und x_2 gesetzt wurde.

²² *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. 48, 314, 448 (1942); Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1570 (1942).

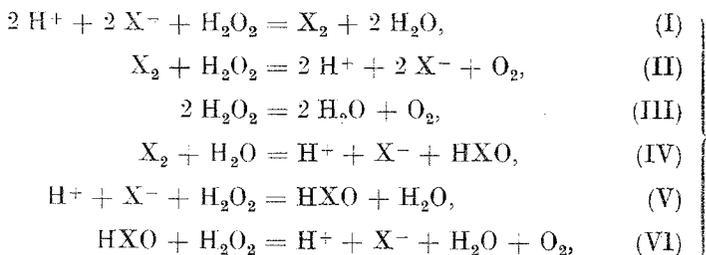
²³ Nach *W. C. Bray*, Chem. Reviews 10, 161 (1932).

Zur Erklärung dieses Sachverhaltes kann man einmal die Möglichkeit in Erwägung ziehen, daß die Sauerstoffentwicklung nicht nur nach (3) des bisherigen Ursystems, sondern auch zum Teile *direkt* nach (II) des Bruttosystems verläuft. Sehr viel wahrscheinlicher und berechtigter ist aber die Annahme, daß *nicht* das faßbare HXO, sondern eine primär sich bildende, rasch reagierende, *instabile* Form des letzteren das wirksame Zwischenprodukt im Reaktionsgetriebe ist. Ohne die Annahme präparativ unfaßbarer Zwischenstoffe findet man bei der Deutung des Erfahrungsmaterials kein Auskommen²⁴. Das wirksame ist alsdann nicht das fertige HXO, sondern die „*unfertige*“ Unterhalogenigsäure — sie soll in der Folge durch Z symbolisiert werden —, die sich erst sekundär zu der präparativ faßbaren Form bestimmter chemischer Struktur umlagert.

An Stelle des eingangs behandelten *einfachen* Schemas erhalten wir dann das *erweiterte System* der Urreaktionen:



das zu den *sechs* Bruttoreaktionen führt:



entsprechend den Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} (\text{I}) &= (\text{1}) + (\text{2}), & (\text{IV}) &= (\text{4}) - (\text{2}), \\ (\text{II}) &= (\text{3}) - (\text{2}), & (\text{V}) &= (\text{1}) + (\text{4}), \\ (\text{III}) &= (\text{1}) + (\text{3}), & (\text{VI}) &= (\text{3}) - (\text{4}). \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Die vier Urreaktionen sind voneinander unabhängig, nicht aber die sechs Bruttoreaktionen, denn zwischen den letzteren bestehen die Relationen:

$$\left. \begin{aligned} (\text{I}) + (\text{II}) &= (\text{III}), & (\text{I}) + (\text{IV}) &= (\text{V}), \\ (\text{V}) + (\text{VI}) &= (\text{III}), & (\text{IV}) + (\text{VI}) &= (\text{II}), \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

²⁴ Vgl. u. a. R. Wegscheider, Mh. Chem. **21**, 361 (1900). — R. Kuhn und F. Ebel, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 919 (1925).

von welchen jedoch nur *drei* unabhängig sind, denn setzen wir etwa in die erste der Gleichungen in (2) den Wert von (I) aus der dritten Gleichung und den Wert von (III) aus der zweiten, so erhalten wir die vierte Gleichung. Die Zahl der unabhängigen Bruttoreaktionen ist daher $6 - 3 = 3$.

Von den 20 Dreierkombinationen der (diesmal arabisch bezifferten) Bruttoreaktionen sind die vier geklammerten verboten, denn ihre Reaktionen sind voneinander nicht unabhängig, sondern nach (2) verknüpft. Alle anderen 16 Kombinationen sind erlaubt und gleichberechtigt:

$$\begin{array}{cccccc}
 (123) & 124 & 125 & 126 & 134 & \\
 & 135 & 136 & (145) & 146 & 156 \\
 & 234 & 235 & 236 & 245 & (246) \\
 & 256 & 345 & 346 & (356) & 456
 \end{array}$$

Wir wählen willkürlich als unabhängige Bruttoreaktionen (I), (II) und (IV) mit den Umsatzvariablen u_1, u_2, u_4 . Zwischen den letzteren, den vier Variablen der Urreaktionen und den Stabilen gilt:

$$\left. \begin{array}{l}
 [X_2] = A = a + x_2 = a + u_1 - u_2 - u_4, \\
 [X^-] = B = b - x_1 - x_2 + x_3 = b - 2u_1 + 2u_2 + u_4, \\
 [H^+] = H = h - x_1 - x_2 + x_3 = h - 2u_1 + 2u_2 + u_4, \\
 [H_2O_2] = P = p - x_1 - x_3 = p - u_1 - u_2, \\
 [O_2] = C = c + x_3 = c + u_2, \\
 [HXO] = D = d + x_4 = d + u_4.
 \end{array} \right\} \quad (3)$$

Durch Gegenüberstellung folgt:

$$u_1 = x_1, \quad u_2 = x_3, \quad u_4 = x_4, \quad (4)$$

und für das Instabile Z der Konzentration z im stationären Zustande $z = x_1 - x_2 - x_3 - x_4$ als eine kleine Differenz. Nach dem *PGP* ist somit:

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

Bezeichnen wir die Koeffizienten der Urreaktionen im Hinwege mit k , im Rückwege mit l , so berechnet sich hieraus für das Instabile:

$$z = \frac{k_1 H B P + l_2 A + l_3 H B C + l_4 D}{l_1 + k_2 H B + k_3 P + k_4}, \quad (6)$$

oder im totalen Gleichgewichte:

$$z = \frac{k_1 H B P}{l_1} = \frac{l_2 A}{k_2 H B} = \frac{l_3 H B C}{k_3 P} = \frac{l_4 D}{k_4}. \quad (7)$$

Im Rechenergebnis wollen wir wieder statt der Umsatzvariablen der Bruttoreaktionen die Konzentrationen der als unabhängig gewählten Stoffe A, C, D setzen und erhalten:

$$\left. \begin{aligned} \psi A' &= \psi x_2' = \Delta_1 - \Delta_2 - \Delta_4, \\ \psi C' &= \psi x_3' = \Delta_2 + HB\Delta_3 + \Delta_6, \\ \psi D' &= \psi x_4' = \Delta_4 + \Delta_5 - \Delta_6. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

wo ψ der Nenner in (6) ist, und:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1 &= k_1 k_2 H^2 B^2 P - l_1 l_2 A, & \Delta_4 &= l_2 k_4 A - k_2 l_4 H B D, \\ \Delta_2 &= l_2 k_3 A P - k_2 l_3 H^2 B^2 C, & \Delta_5 &= k_1 k_4 H B P - l_1 l_4 D, \\ \Delta_3 &= k_1 k_3 P^2 - l_1 l_3 C, & \Delta_6 &= k_3 l_4 P D - l_3 k_4 H B C. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Die RD der einzelnen Gleichungen in (8) entsprechen den erlaubten Gruppen 124, 236 und 456, das

$$\psi x_1' = \psi (x_2' + x_3' + x_4') = \Delta_1 + HB\Delta_3 + \Delta_5$$

der erlaubten Gruppe 135. Wenn die drei RD *einer* der erlaubten Gruppen Null sind, so sind es *alle anderen* und es herrscht totales Gleichgewicht.

Für $x_4' = 0$ gehen alle unsere Gleichungen in die des einfachen Systems über, wie es ja sein muß. Die k und l des erweiterten Systems entsprechen den κ und λ des einfachen.

Wir gehen gleich zu den *irreversiblen* Systemen mit H_2O_2 -Überschuß über. In dem Ursystem sind allein (2) und (4), in dem Bruttosystem nur (IV) reversibel, indem l_1 und l_3 Null gesetzt werden können. Die Gl. (6) für das Instabile entartet zu:

$$z = \frac{l_2 A + l_4 D + k_1 H B P}{k_2 H B + k_4 + k_3 P} \quad (10)$$

so daß im Grenzzustande wird:

$$z = \frac{l_2 A}{k_2 H B} = \frac{l_4 D}{k_4} = \frac{k_1 H B}{k_3} \quad (11)$$

wo die beiden ersten Gleichungen den Gleichgewichten (2) und (4), die dritte dem GZ der irreversiblen Reaktionen (1) und (3) entsprechen.

Bezeichnen wir den Nenner in (10) mit φ , so gilt für die zeitliche Veränderlichkeit der unabhängigen Stoffe:

$$\left. \begin{aligned} \varphi A' &= (k_1 k_2 H^2 B^2 - l_2 k_3 A) P + (k_2 l_4 H B D - l_2 k_4 A), \\ \varphi C' &= (k_1 k_3 H B P + l_2 k_3 A + k_3 l_4 D) P, \\ \varphi D' &= (l_2 k_4 A - k_2 l_4 H B D) + (k_1 k_4 H B - k_3 l_4 D) P. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Im GZ sind A' und D' Null und C' allein positiv. Alsdann sind die GD bzw. RD:

$$\left. \begin{aligned} (\Delta)_1 &= k_1 k_2 H^2 B^2 - l_2 k_3 A, \\ \Delta_4 &= l_2 k_4 A - k_2 l_4 H B D, \\ (\Delta)_2 &= k_1 k_4 H B - k_3 l_4 D \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

ebenfalls Null und im GZ:

$$\frac{A}{H^2 B^2} = \frac{k_1 k_2}{l_2 k_3}, \quad \frac{A}{H B D} = \frac{k_2 l_4}{l_2 k_4}, \quad \frac{D}{H B} = \frac{k_1 k_4}{k_3 l_4}, \quad (14)$$

von welchen drei Beziehungen entsprechend (11) aber nur *zwei* unabhängig sind. Wieder besteht im GZ reine Katalyse. Während wir im einfachen System *eine* GD hatten, haben wir im erweiterten deren *zwei* unabhängige.

Der Grenzzustand läßt sich aus den Bruttoreaktionsgleichungen herauslesen. Bezeichnen Striche über den Koeffizienten die (scheinbaren) Koeffizienten der Bruttoreaktionen, so folgt im Zusammenhalt mit (14)

$$\text{aus (I) und (II): } \frac{A}{H^2 B^2} = \frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_2} = \frac{k_1 k_2}{k_3 l_2},$$

$$\text{aus (V) und (VI): } \frac{D}{H B} = \frac{\bar{k}_6}{\bar{k}_5} = \frac{k_1 k_4}{k_3 l_4},$$

$$\text{und für das Gleichgewicht (IV): } \frac{A}{H B D} = \frac{\bar{l}_4}{\bar{k}_4} = \frac{k_2 l_4}{l_2 k_4}.$$

Die Gl. (12) sind die des Zweiaktors des Ursystems, die Herleitung des zeitlichen Verlaufes der Drei- und Vierakter erfolgt auf die nämliche Weise wie im einfachen Ursystem und kann daher umgangen werden.

Vergleichen wir nunmehr das *einfache* und das *erweiterte* Ursystem hinsichtlich der *Rechenergebnisse*, so ist folgendes zu sagen. Sowie im Meßakte die Teilreaktion (4) des erweiterten Systems im Fließgleichgewichte ist, wird $\varphi = k_4$ und die GF der Bruttoreaktionen sind *konstant*. Die Bruttoreaktionen sind „*Pseudodirektreaktionen*“, die sich im kinetischen Experimente so verhalten, als wären sie Direktreaktionen.

Für die *Halogenhydrolyse* und $P = 0$ ($p = 0$) folgt nach (12) die Geschwindigkeit der Pseudodirektreaktion:

$$-A' = D' = \frac{l_2 k_4 A - k_2 l_4 H B D}{k_4}.$$

Nach dem einfachen System ist sie eine *wirkliche* Direktreaktion der Geschwindigkeit:

$$-A' = D' = \lambda_2 A - \kappa_2 H B D,$$

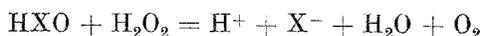
woraus durch Gegenüberstellung folgt $\lambda_2 = l_2 = \text{konstant}$ und $\kappa_2 = k_2 l_4 / k_4 = \text{konstant}$. In beiden Fällen kann man bei bekanntem $\lambda_2 = l_2$ und aus der *Gleichgewichtskonstanten* der Halogenhydrolyse auf die Koeffizienten der Gegenwirkung schließen.

Im *allgemeinen* lautet aber für $P = 0$ nach (12) die Geschwindigkeit der Halogenhydrolyse:

$$-A' = D = \frac{l_2 k_4 A - k_2 l_4 H B D}{k_4 + k_2 H B},$$

und nunmehr besteht zwischen den Koeffizienten in beiden Systemen *kein* konstanter Zusammenhang mehr. Da der Wert eines Bruches kleiner wird, wenn man seinen Nenner größer macht, wird im *allgemeinen* die Halogenhydrolysegeschwindigkeit im *erweiterten* System *langsamer* sein als im *einfachen*.

Die amerikanischen Forscher haben auch die Geschwindigkeit der raschen irreversiblen Reaktion (3):



für *sich* gemessen. Sie lautet für das erweiterte System und $\varphi = k_4$:

$$C' = \frac{k_3 l_4 D P}{k_4},$$

und für das einfache:

$$C' = \kappa_3 D P$$

oder $\kappa_3 = k_3 l_4 / k_4 = \text{konstant}$. Dieser Zusammenhang gilt wieder *nur* in dem Spezialfall der Pseudodirektreaktion des erweiterten Systems, im allgemeinen geht er verloren, denn nach (12) ist für relativ kleine Werte von H , B und A , also für den *Beginn* obiger Reaktion:

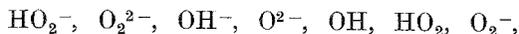
$$C' = \frac{k_3 l_4 D P}{k_4 + k_3 P + k_2 H B},$$

welche Geschwindigkeit *kleiner* sein muß als $C' = \kappa_3 D P$, was die amerikanischen Chemiker im Experiment *beobachtet* haben.

Das *erweiterte* System wird somit den experimentellen Erfahrungen *besser* gerecht als das *einfache*. Wie in manch anderen Fällen ist man auch hier zur Annahme verhalten, daß die *primär* sich bildenden Instabilen *unfertige* oder derart *unbeständige* Gebilde sind, daß sie sich *nicht fassen lassen* und daher in den Handbüchern der *präparativen* Chemie nicht zu finden sind.

6. Das System Jodat—Wasserstoffsperoxyd.

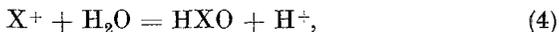
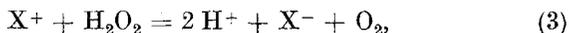
In allerletzter Zeit hat *E. Abel* im Jodfalle das System der Urreaktionen durch Einführung *neuer Instabiler* weiter ausgebaut. Sie leiten sich, wie



als Ionen und Radikale vom H_2O_2 und H_2O her, teils vom HJO und J_2 wie J^+ und J .

An das Kation J^+ der Unterjodigsäure²⁵ als wirksame Form der letzteren habe ich bereits vor einem Menschenalter gedacht²⁶. Vor ganz kurzem haben *D. H. Derbyshire* und *W. A. Waters*²⁷ eine Reihe schöner Experimente angestellt, aus denen mit erheblicher Wahrscheinlichkeit hervorgeht, daß das sich nach $HBrO + H^+ = Br^+ + H_2O$ aus Unterbromigsäure bildende Kation Br^+ *rascher* reagiert als $HBrO$ selbst und daher als die wirksame Form der letzteren angesehen werden kann.

Unser *erweitertes System* kann dann auf die *Form* gebracht werden:



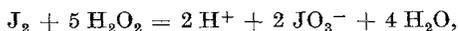
das als Ursystem zu *denselben* sechs Bruttoreaktionen führt, die Beziehungen (1) des vorhergehenden Abschnittes gelten auch hier. Da aus den Gleichungen der Bruttoreaktionen *allein* die RD und GD hervorgehen, sind die Zeitgesetze *dieselben* wie in (12) und (13), nur das φ und damit die GF sind ein wenig anders.

Im übrigen aber krankt das System von *Abel* an der Hypertrophie der Instabilen und Teilreaktionen, und wenn es dessen unbeschadet unter bestimmten Bedingungen zu Ergebnissen führt, die mit der Erfahrung im Einklang stehen, so liegt dies daran, daß die kinetischen Meßergebnisse an Bruttoreaktionen im allgemeinen *mehrdeutig*, grundsätzlich sogar unendlich vieldeutig sind.

In Ansehung dieses Sachverhaltes ist die chemische Kinetik vor die Aufgabe gestellt, nach dem Schema zu suchen, das bei einem *Minimum* an (wahrscheinlichen) Zwischenreaktionen und Instabilen die im Experimente festgestellten Zeitgesetze der Bruttoreaktionen ergibt.

Die Erweiterung des Erfahrungskreises, die Einführung *neuer Stabiler* und Bruttoreaktionen in das Reaktionsspiel kann allerdings zur Notwendigkeit der Erweiterung und des Ausbaues des einfachsten Schemas führen. Von einem solchen erweiterten Erfahrungskreis ist auch *Abel* ausgegangen, doch muß ich es ihm überlassen, die unbedingte Notwendigkeit seines ausgebauten Schemas nachzuweisen.

Zu dem erweiterten Erfahrungskreise gehört auch die Miteinbeziehung des *Jodations* in das Reaktionsgetriebe zwischen Wasserstoffsuperoxyd, Jod und Jodion. Es kann unter anderem zu folgenden Bruttoreaktionen führen:



von welchen *Abel* die große Verschiedenheit ihrer Ablaufgeschwindigkeiten erwähnt, ein Sachverhalt, der allein schon zur Anwendung der Mehrakttheorie nötigt.

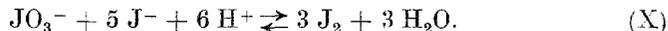
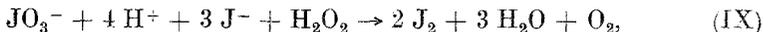
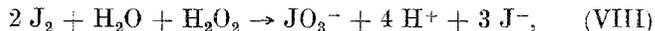
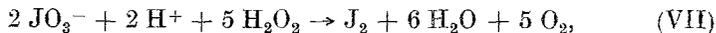
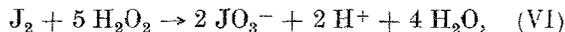
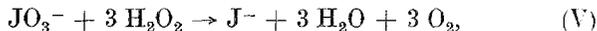
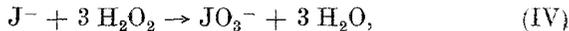
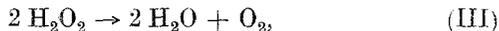
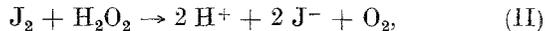
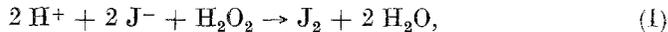
²⁵ Vgl. u. a. *P. Walden*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1891 (1942).

²⁶ *A. Skrabal*, Mh. Chem. **28**, 319 (1907).

²⁷ *D. H. Derbyshire* und *W. A. Waters*, Nature (London) **164**, 446 (1949).

Die Zeitgesetze der Bruttoreaktionen sind aber so wenig bekannt und sichergestellt, daß es als eine müßige Arbeit erscheint, sich über die Instabilen und Zwischenreaktionen den Kopf zu zerbrechen.

Anders steht es bei H_2O_2 -Überschuß um *Gleichgewicht* und *Grenzzustand*, die sich aus den Gleichungen der *Bruttoreaktionen allein* ergeben. Von letzteren kommen folgende in Betracht:



Wie vorhin läßt sich zeigen, daß von diesen zehn Reaktionen nur *drei* unabhängig sind. Als solche wählen wir die *erlaubte* Kombination I, II, X. Bis auf (X) oder die *Dushmansche* Reaktion sind alle anderen *irreversibel*.

Die Bruttoreaktion, die induziert bzw. katalysiert verläuft, ist die Reaktion (III). Sie kann auf folgenden Wegen zustande kommen:



Mit Ablauf des Systems müssen von den als unabhängig gewählten Reaktionen (I) und (II) den Grenzzustand und (X) das chemische Gleichgewicht ergeben. Bezeichnen wir die (scheinbaren) Koeffizienten der Bruttoreaktionen mit k bzw. l , mit S das Jodation, die übrigen Stabilen wie bisher, so folgen für den Endzustand die *zwei unabhängigen* Beziehungen:

$$\frac{A}{\text{H}^2 B^2} = \frac{k_1}{k_2}, \quad \frac{A^3}{\text{H}^6 B^6 S} = \frac{k_{10}}{l_{10}},$$

und hieraus als eine *abhängige*:

$$\frac{S}{B} = \frac{k_1^3 l_{10}}{k_2^3 k_{10}},$$

die besagt, daß im Grenzzustande Jodat und Jodid einander *proportional* sein müssen.

Für die weiteren abhängigen Beziehungen als Funktion der beiden unabhängigen ergeben sich aus den Gleichungen der Bruttoreaktionen die Grenzzustände („steady state functions“):

$$\left. \begin{aligned} \frac{S}{B} &= \frac{k_4}{k_5} = \frac{k_1^3 l_{10}}{k_2^3 k_{10}}, \\ \frac{A}{H^2 S^2} &= \frac{k_7}{k_6} = \frac{k_2^5 k_{10}^2}{k_1^5 l_{10}^2}, \\ \frac{A^2}{H^4 B^3 S} &= \frac{k_9}{k_8} = \frac{k_2 k_{10}}{k_1 l_{10}}. \end{aligned} \right\}$$

Wegen der fallweise sehr *verschieden raschen* Bruttoreaktionen kann der Grenzzustand sich sowohl in einem Zuge als auch in mehreren Zügen ausbilden.

Es ist von vornherein zu erwarten, daß die Art des Ablaufes des Systems auch sehr wesentlich von der Temperatur abhängig ist, denn nach der „Parameterregel“ steigt die Geschwindigkeit der langsamen Reaktionen mit der Erhöhung der Temperatur in der Regel relativ stärker an als die der raschen. Neben der Temperatur variieren die relativen Geschwindigkeiten auch sehr gewaltig mit den relativen Werten der Konzentrationen, bei der reversiblen Reaktion (X) auch nach der Richtung. So verläuft letztere Reaktion bei hohen Werten von H und B unmeßbar rasch und vollkommen in der k -Richtung, bei sehr kleinem H und großem B aber außerordentlich langsam und vollkommen in der l -Richtung²⁸. In Ansehung der relativen Raschheit einzelner Reaktionen ist der Ablauf des Systems auch von der Art und Geschwindigkeit abhängig, mit der der *Mischvorgang* vorgenommen wird. Mit Hilfe des letzteren läßt sich zuweilen der Ablauf eines Systems derart glatt und vollkommen lenken, daß die gelenkten Reaktionen in der *quantitativen* Analyse Anwendung finden können²⁹.

Was die *Instabilen* anlangt, so können letztere ebensowohl den H_2O_2 -Reaktionen als auch der *Dushman'schen* Reaktion entstammen oder aus beiden Quellen fließen. Am besten ist noch der Chemismus (Mechanismus) der *Dushman'schen* Reaktion erforscht, doch nur abseits vom Gleichgewichte, vom Gleichgewichtsvorgang weiß man noch wenig. Dem *planmäßigen* Studium des Systems soll aber nach Möglichkeit das der *isolierten* Bruttoreaktionen vorausgehen. Zu allen Schwierigkeiten gesellt sich noch das J_3^- als weitere Erscheinungsform des Jods. Für das *System der Urreaktionen* scheint mir daher die Zeit *noch nicht gekommen* zu sein.

Das *Bruttosystem* ist auch noch in anderer Hinsicht bemerkenswert. *W. C. Bray*³⁰ hat beobachtet, daß sein Ablauf unter Umständen auch *periodisch* nach der Art gedämpfter Schwingungen erfolgen kann. Wenn auch diese Periodizität an Staubteilchen, Übersättigungserscheinungen oder

²⁸ A. Skrabal, Mh. Chem. **32**, 815 (1911).

²⁹ A. Skrabal, Österr. Chemiker-Ztg. **48**, 77 (1947).

³⁰ W. C. Bray, J. Amer. chem. Soc. **43**, 1262 (1921).

andere Ursachen³¹ gebunden sein mag, so ändert dies *nichts* an dem Phänomen als *Tatbestand*. Die Gesetze der Simultankinetik sind zwar aus dem Studium der Homogenkinetik hervorgegangen, doch regeln sie auch den Verlauf in mikro- und makroheterogenen Systemen und die Mitwirkung rein physikalischer Vorgänge im Zuge des chemischen Geschehens.

Unser ursprüngliches System der Bruttoreaktionen I, II, III ist ein *Torso* des erweiterten Systems der 10 Bruttoreaktionen, welcher *Torso* aber unter Umständen auch *für sich allein* ein *Ganzes* zu bilden vermag. Das gilt auch von manchen anderen Simultansystemen, darunter sind solche von großtechnischer Bedeutung.

Damit glaube ich die Denkökonomie und Fruchtbarkeit meiner Methode der Behandlung und Berechnung von Simultansystemen an zwei viel untersuchten und strittigen Fällen dargetan zu haben. Die Methode ist neu und wie alles Neue fremdartig. Sie beinhaltet auch neue Begriffe und eine eigene Terminologie, und gegen ihre Annahme sträubt sich das allgemeine Trägheitsprinzip oder Beharrungsvermögen, welches Prinzip für die Methodik ebenso gilt wie im Reiche der Physik. Ich gebe gerne zu, daß die Aneignung der neuen Lehre Mühe bereitet. Hat man sich aber mit ihr einmal vertraut gemacht, so macht sich diese Mühe an dem Erfolge, an der erzielten Logik, Klarheit, Durchsichtigkeit und Präzision reichlich bezahlt.

³¹ *F. O. Rice* und *O. M. Reiff*, *J. physic. Chem.* **31**, 1352 (1927).