Die „reaktionslose Pause" in der Simultankinetik.

Von

F. Halla.

Association pour les Études texturales, Bruxelles*.

(Eingelangt am 11. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

In seiner Arbeit „Die chemische Bruttoreaktion als Ergebnis von Simultanreaktionen" führt *Skrabal*[1] den Begriff der „reaktionslosen Pause" ein, die nach (l. c. § 3) „zwischen den einzelnen Reaktionsakten liegen" soll, aber zu unterscheiden ist von dem „am Ende des Gesamtgeschehens stehenden *totalen Gleichgewicht*".

Der unvoreingenommene, mit den Formulierungen der Simultankinetik nicht vertraute Leser muß vermuten, daß es sich bei der „reaktionslosen Pause" um einen Zustand handelt, der dadurch charakterisiert ist, daß die Geschwindigkeit x' des totalen Umsatzes oder eines der Teilumsätze den Wert 0 annimmt. Ein x', das innerhalb eines *endlichen Intervalls von t* verschwindet, wäre nicht durch die in den Lösungen auftretenden Zeitfunktionen der allgemeinen Form $e^{-\alpha t}$ wiederzugeben. Eine „reaktionslose Pause" könnte es also höchstens annäherungsweise und dann nur unter gewissen extremen Bedingungen geben. Daher muß auch *Skrabal* diese in seinem Beispiel für den „Zweiakter" (l. c. § 4) so wählen, daß die Teilgeschwindigkeiten der ersten Reaktionsstufe *außerordentlich* viel größer sind als die der zweiten, denn nur dann glaubt *Skrabal* zu einer Unterscheidung von zwei zeitlich getrennten Reaktionsakten berechtigt zu sein.

Nun ist man zu einer solchen Unterscheidung nicht aus der Natur der Dinge heraus genötigt, sondern höchstens dadurch, daß die kinetischen Differentialgleichungen im allgemeinen nicht linear sind und eine Lösung in geschlossener Form nicht zulassen. Es ist mißlich, daß man sich daher bei der Erörterung der obwaltenden Verhältnisse auf Beispiele mit

---

* 4, rue Montoyer.

[1] Mh. Chem. **74**, 293—332 (1943).

linearen Differentialgleichungen (Reaktionen erster Ordnung) beschränken muß.

Im nachstehenden soll gezeigt werden, daß selbst unter den von *Skrabal* angenommenen Bedingungen die Begriffe „reaktionslose Pause“ und „Zweiakter“ der Allgemeingültigkeit entbehren.

Hierzu sei das Gleichungssystem für die in *Skrabals* Beispiel (l. c. § 4) auftretende Reaktionsfolge

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Z \tag{1}$$

und

$$Z \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} B \tag{2}$$

gelöst.

Die Reaktionspartner mögen die laufenden Konzentrationen

$$\begin{array}{ccc} A & Z & B \\ a - x_1 & x_1 - x_2 & b + x_2 \end{array}$$

besitzen. a und b sind die vorgelegten Konzentrationen.

Die Geschwindigkeiten sind dann

$$x_1' = k_1 (a - x_1) - k_2 (x_1 - x_2), \tag{3}$$

$$x_2' = k_3 (x_1 - x_2) - k_4 (b + x_2). \tag{4}$$

Unter Einführung der Abkürzungen

$$\begin{aligned} &\alpha \equiv k_1 + k_2;\ \beta \equiv k_3 + k_4;\ F \equiv \alpha + \beta; \\ &G \equiv \alpha \beta - k_2 k_3; \\ &H \equiv k_1 a \beta - k_2 k_4 b; \\ &K \equiv k_1 k_3 a - k_4 b \alpha \end{aligned}$$

erhalten (3) und (4) die Form

$$x_1' = k_1 a - \alpha x_1 + k_2 x_2, \tag{5}$$

$$x_2' = - k_4 b + k_3 x_1 - \beta x_2. \tag{6}$$

Die Auflösung erfolgt zweckmäßig durch die *Laplace*-Transformation[2]. Man erhält als Bilder von (5) und (6) die Gleichungen (C., Theorem 2, S. 8)

$$s X_1 - x_1 (0) = k_1 a/s - \alpha X_1 + k_2 X_2, \tag{7}$$

$$s X_2 - x_2 (0) = - k_4 b/s + k_3 X_1 - \beta X_2, \tag{8}$$

---

[2] Vgl. etwa *R. V. Churchill*, Modern Operational Mathematics in Engineering. London und New York: Mc Graw-Hill. 1944. Hinweise auf Stellen dieses Buches sind im Text durch „C.“ gekennzeichnet. Wir bezeichnen hier die Bildfunktionen mit großen, die Originalfunktionen mit kleinen Buchstaben; bei *Churchill* ist es umgekehrt.

die man nach X_1 und X_2 auflöst ($x_1(0) = x_2(0) = 0$):

$$X_1 = H/s\,(s^2 + F\,s + G) + k_1\,a/(s^2 + F\,s + G), \tag{9}$$

$$X_2 = K/s\,(s^2 + F\,s + G) - k_4\,b/(s^2 + F\,s + G). \tag{10}$$

Grundsätzlich wären zwei Fälle zu unterscheiden:

1. $G - F^2/4 \equiv \omega^2 > 0$: periodische Lösung.
2. $G - F^2/4 \equiv -\lambda^2 < 0$: aperiodische Lösung.

Nun ist aber

$$F^2 - 4\,G = (\alpha + \beta)^2 - 4\,\alpha\,\beta + 4\,k_2\,k_3 = (\alpha - \beta)^2 + 4\,k_2\,k_3$$

als Summe wesentlich positiver Größen immer positiv; für das Simultansystem (3) und (4) kommen also nur aperiodische Lösungen in Betracht.

Der weitere Gang der Rechnung führt über die Partialbruchzerlegung von (9) und (10) (vgl. C., S. 44) zu

$$X_1 = H\,[A/s + B/(s-g) + C/(s-h)] + k_1\,a\,[D/(s-g) + E/(s-h)] \tag{11}$$

und einem analogen Ausdruck (12) für X_2, der sich aus dem Vorigen durch Ersatz von H durch K und von $k_1\,a$ durch $-k_4\,b$ ergibt.

Die Koeffizienten haben folgende Bedeutung:

$g \equiv \lambda - F/2,\ h \equiv -(\lambda + F/2),$

$A \equiv 1/G,\ B \equiv h/2\,\lambda\,G,\ C \equiv -g/2\,\lambda\,G,\ D \equiv 2\,\lambda,\ E \equiv -2\,\lambda.$

Die Terme auf den rechten Seiten von (11) und (12) werden nun an Hand der Transformationstabelle [C., S. 295, Formeln (1) und (8)] einzelweise zurückverwandelt und man erhält als Originalfunktion

$$x_1 = H\,[A + (B + k_1\,a \cdot 2\,\lambda/H)\,e^{gt}] + (C - k_1\,a \cdot 2\,\lambda/H)e^{ht} \tag{13}$$

und einen analogen Ausdruck (14) für x_2. Führen wir noch die Konzentration des Zwischenstoffes $x_3 \equiv x_1 - x_2$ ein und berücksichtigen, daß die e-Potenzen in (13) und (14) für $t = \infty$ verschwinden, da stets g, $h \leq 0$, so folgt

$$x_1^{\infty} = H\,A = H/G.$$
$$x_2^{\infty} = K/G,$$
$$x_3^{\infty} = (H - K)/G.$$

Führen wir schließlich noch $C_1 \equiv k_1\,a$, $C_2 \equiv -k_4\,b$, $C_3 \equiv k_1\,a + k_4\,b$ ein, so erhalten wir die allgemeine Form

$$x_i = x_i^{\infty}\,[1 - \varphi(t)] + C_i\,\psi(t), \tag{15}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned}\varphi(t) &\equiv e^{-Ft/2}\left(\mathrm{Cof}\,\lambda\,t + \frac{F}{2\,\lambda}\,\mathrm{Sin}\,\lambda\,t\right),\\ \psi(t) &\equiv \frac{1}{\lambda}\,e^{-Ft/2}\,\mathrm{Sin}\,\lambda\,t\end{aligned}\right\} \tag{16}$$

reine Zeitfunktionen sind, die a und b nicht enthalten. Die periodische Lösung, wenn sie existierte, hätten wir aus (16) durch Ersatz der hyperbolischen Funktionen durch zyklometrische erhalten.

Differenzieren von (15) nach t und Nullsetzen von x_i' gibt die Extremumbedingung

$$\varphi'(t_m) = \psi'(t_m)\, C_i / x_i^{\infty}, \tag{17}$$

die mittels (16) in

$$\mathfrak{Tg}\, \lambda\, t_m = 2\, C_i\, \lambda\, (-2\, G\, x_i + C_i\, F) \tag{18}$$

übergeht. Sind, wie in unserem Falle, t und λ reell, so muß $\mathfrak{Tg}\, \lambda\, t_m \leqq 1$ sein. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so existiert kein Extremum.

Für die numerische Auswertung benutzen wir am besten (13) und (14) in der Form

$$x_1 = \frac{H}{G}\left[1 + \frac{1}{2\lambda}(h + k_1\, a/x_1^{\infty})\, e^{gt} - \frac{1}{2\lambda}(g + k_1\, a/x_1^{\infty})\, e^{ht}\right] \tag{19}$$

bzw. einen dazu analogen Ausdruck für x_2, der als (20) bezeichnet sei.

In dem von *Skrabal* (l. c. § 4) gegebenen Beispiel sind als Zahlenwerte $k_1 = 3 \cdot 10^6$, $k_2 = 10^6$, $k_3 = 1$, $k_4 = 10^{-2}$, $a = 1$, $b = 0{,}2$ verwendet. Das gibt $\lambda = 1{,}5 \cdot 10^6\ (1 - 0{,}114444 \cdot 10^{-6})$, $F/2 = 1{,}5 \cdot 10^6\ (1 + 0{,}336667 \cdot 10^{-6})$, $g = \lambda - F/2 = 0{,}676667$, $h = -3 \cdot 10^6$, $x_1^{\infty} = H/G = 0{,}994089$, $x_2^{\infty} = K/G = 0{,}982266$.

Für die x_i und x_i' folgt dann aus (19) und (20)

$$x_1 = 0{,}9941\ (1 - 0{,}3294\, e^{-pt} - 0{,}6706\, e^{-qt}), \tag{21}$$

$$x_1' = 0{,}9941\ (0{,}2228\, e^{-pt} + 2{,}0119 \cdot 10^{-6}\, e^{-qt}), \tag{22}$$

$$x_2 = 0{,}9823\ (1 - e^{-pt} + 0{,}2262 \cdot 10^{-6}\, e^{-qt}), \tag{23}$$

$$x_2' = 0{,}9823\ (0{,}6767\, e^{-pt} - 0{,}6787 \cdot e^{-qt}) \tag{24}$$

mit $p = 0{,}6767$ und $q = 3 \cdot 10^6$.

Mit diesen Formeln berechnen sich genau die von *Skrabal* in der Tabelle 1 (l. c.) angegebenen Werte[3]. Hinsichtlich dieser besteht also keinerlei Differenz zwischen unserem Standpunkt und dem *Skrabals*.

Nun bemerkt *Skrabal* in der kleingedruckten Legende zu dieser Tabelle: „Der Umsatz nach der Reaktion des *ersten* Aktes spielt sich in einem Zeitbereich von 5 Zehnerpotenzen ab (gemeint ist also offenbar die Zeit von $t = 0$ bis $t = 10^{-5}$ H.), hernach folgt die reaktionslose Pause über zwei Zehnerpotenzen (offenbar die Zeit von $t = 10^{-5}$ bis 10^{-3} H.) und schließlich der zweite relativ langsame Akt wieder über

[3] Die wir, nach unserer Formel (21) und (23) rechnend, durch die Zahlenwerte für $t = 10^{-4}$: $x_1' = 0{,}2215$ und $x_2' = 0{,}6647$ ergänzen. Über den Weg, auf welchem die Zahlenwerte der Tabelle 1 (l. c.) erhalten wurden, findet sich in der Arbeit selbst keine Angabe. Jedenfalls geschah es nicht nach den Formeln (6) und (9) (l. c.), da jede von ihnen nur in einem Teil des gesamten Zeitintervalls von $t = 0$ bis $t = \infty$ die richtigen Werte ergibt.

5 Zehnerpotenzen der Zeit (also wohl von 10^{-3} bis über 10^2 hinaus H.).“ Diese Angaben ermöglichen uns eine Definition dessen, was *Skrabal* unter „Reaktionslosigkeit“ betrachtet wissen will, an Hand seiner Tabelle 1 (l. c.). Man ersieht aus ihr, daß im ersten Akt x_1' von der Größenordnung 10^6 auf einen Wert von etwa 0,2215 herabsinkt, der während der „reaktionslosen Pause“ (und sogar bis $t = 10^{-2}$) innerhalb der adoptierten Genauigkeit von 4 Dezimalen recht gut konstant bleibt. Eine Geschwindigkeit von 0,22 ist also nach *Skrabal* als „Reaktionslosigkeit“ zu betrachten. Daß die obzitierte Erläuterung sich nicht auf x_2' beziehen kann, folgt daraus, daß x_2' in diesem Intervall gerade durch ein Maximum mit etwa 0,6647 geht. Bliebe sonach noch $x_3' = x_1' - x_2'$. Bildet man an Hand der Tabelle 1 (l. c.) diese Differenz, so sieht man, daß die Absolutbeträge dieser im Bereich der „reaktionslosen Pause“ negativen Größe nicht unter der angegebenen Grenze liegen. Unsere Abschätzungsgrenze von etwa 0,2 wird also durch die beiden anderen Teilreaktionen nicht in Frage gestellt.

Wird aber eine Reaktionsgeschwindigkeit dieser Größenordnung als vernachlässigbar betrachtet, dann kann man konsequenterweise nicht mehr von einem „zweiten, relativ langsamen Akt“ sprechen, denn für alle drei Teilreaktionen liegen die Geschwindigkeiten in dem auf die „Pause“ folgenden Zeitintervall ($t > 10^{-2}$) unterhalb des angegebenen Grenzwertes. Ist also die „reaktionslose Pause“ ein chemisches Nichtgeschehen, so gilt dies um so mehr für den „zweiten Akt“. Dieser schmilzt sonach mit der „reaktionslosen Pause“ zu einem nicht mehr unterscheidbaren Reaktionsstillstand zusammen, der praktisch von dem Gleichgewicht nicht unterschieden werden kann.

Sowohl x_2' als auch x_3' durchlaufen den Wert 0, aber bei etwa $t = 10^{-7}$ bzw. $5{,}1 \cdot 10^{-6}$. Diese augenblicklichen Stillstände bzw. Umkehrpunkte des Reaktionssinnes sind aber nach alledem kaum gemeint.

Zusammenfassung.

Der von *Skrabal* in die Simultankinetik eingeführte Begriff der „reaktionslosen Pause“ wird besser vermieden, denn

1. läßt sich kein rechnerisches Kriterium für ihn angeben,
2. ist seine Abgrenzung gegen den benachbarten „Reaktionsakt“ nicht möglich.

Vorstehende Überlegungen wurden auf Veranlassung von Prof. *Abel* angestellt und bilden den ersten Teil unserer Erwiderung an Prof. *Skrabal*, insbesondere auf dessen wiederholt und zuletzt in Mh. Chem. 83, 710 (1952) erhobenen Vorwurf, *Abel* hätte Prof. *Skrabals* Einladung auf Nachprüfung der Rechenbeispiele nicht Folge geleistet.