

Von den unabhängigen Reaktionen.

Von

A. Skrabal, w. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., Graz¹.

(Eingelangt am 22. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jan. 1952.)

1. Ein vorgegebenes System von m chemischen Reaktionen läßt sich sehr häufig auf eine *geringere* Zahl n von *unabhängigen* Reaktionen zurückführen. Die m Reaktionen lassen sich nach

$$\binom{m}{n} = \frac{m(m-1)(m-2)\dots(m+1-n)}{1\cdot 2\cdot 3\dots n} = v$$

auf v -erleiweise zu n -Gruppen kombinieren. Zur Beschreibung des jeweiligen „Zustandes“ des reagierenden Systems sind nur jene Gruppen geeignet, deren Reaktionen voneinander unabhängig sind, zwischen welchen also *keine* „Reaktionsbeziehungen“ (RB) bestehen. Ich habe vorgeschlagen, sie als *erlaubte* Gruppen zu bezeichnen². Die anderen Gruppen, bei welchen solche RB bestehen, nannte ich *verbotene* Gruppen oder kurz *Verbote*. Da das Bestehen von RB mindestens *drei* Reaktionen erfordert, sind für $n = 2$ alle v Gruppen erlaubt. Verbote können daher erst bei $n \geq 3$ auftreten.

Auf die Frage: wie groß ist die *Zahl* der unabhängigen Reaktionen?, ergeht eine *eindeutige* Antwort. Die weitere Frage: *welche* n der m Reaktionen kann man als unabhängig hinstellen?, hat hingegen *mehrere*, häufig sogar sehr viele *Lösungen*.

Die Herleitung der unabhängigen Reaktionen habe ich bisher an der Hand der *Reaktionsgleichungen* des vorgegebenen Systems vorgenommen. Dieses Verfahren sei als das „*chemische*“ bezeichnet. Es ist aber klar, daß das Problem letztlich ein rein *mathematisches* ist, denn die *chemischen* Reaktionsgleichungen sind zugleich auch *mathematische* Gleichungen. Die Reaktionspartner oder „*Reaktanten*“ sind *Größen* (Skalare), die durch Maßeinheit und Maßzahl gekennzeichnet und in den Reaktionsgleichungen miteinander *verknüpft* sind. Die Maßeinheit

¹ Anschrift: Graz, Humboldtstr. 29.

² A. Skrabal, Österr. Chemiker-Ztg. 50, 219 (1949).

eines Reaktanten ist seine *Formelgrammasse*, die Maßzahlen sind die *Koeffizienten* der Reaktionsgleichungen, also *reine*, rationale, ganze und meist einfache *Zahlen*.

In der Sache der Aufdeckung der unabhängigen *mathematischen* Gleichungen haben mich zwei Kollegen, der Experimentalphysiker *H. Benndorf* und der Mathematiker *H. Wendelin* beraten. Die Lösung der Aufgabe erfolgt nach dem Matrizenkalkül^{2a}. Dieses Verfahren sei als „*mathematische*“ bezeichnet. Das Ergebnis beider Verfahren ist *dasselbe*. In seinem Bericht vom 3. April 1950 schreibt mir *Benndorf*: „Also kann der Mathematiker nicht mehr als der Chemiker, was Dich erfreuen wird.“

Von den beiden Verfahren ist das chemische aufschlußreicher und zuweilen auch rascher und schmerzloser³ als das mathematische. Es rührt dies davon her, daß die Koeffizienten und Größen in den chemischen Gleichungen miteinander durch die *stöchiometrischen* Grundgesetze *verknüpft* sind. So gilt etwa für die Wassergasreaktion $C + 2 H_2O = CO_2 + 2 H_2$

für die Größen:	C	H ₂ O	CO ₂	H ₂
zu Anfang der Reaktion:	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
und im Zuge derselben:	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>

Aus der Reaktionsgleichung folgt:

$$A = a - x, \quad B = b - 2x, \quad C = c + x, \quad D = d + 2x,$$

wo *x* die *Umsatzvariable* der Reaktion ist. Um die jeweiligen Werte der Größen *A*, *B*, *C*, *D* zu erfahren, bedarf es bei den vorgegebenen Werten von *a*, *b*, *c*, *d* *nicht* der aus *vier* Einzelbestimmungen bestehenden *Totalanalyse*, sondern es genügt die Analyse *eines* der vier Stoffe, um damit das *x* und die Mengen der drei anderen Stoffe festzustellen.

Um in einem *System* von *m* *Simultanreaktionen* die jeweiligen Mengen der Reaktanten zu ermitteln, bedarf es allein der *n* Umsatzvariablen der *unabhängigen* Reaktionen. In der Praxis des Operierens mit einer Vielzahl von Reaktionen ist man daher verhalten, die erlaubten Gruppen der *n* unabhängigen Reaktionen aufzusuchen.

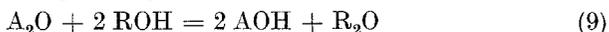
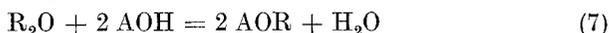
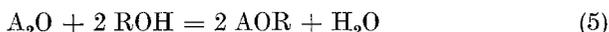
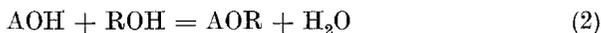
2. Die Lösung dieser Aufgabe soll im folgenden nach *beiden* Verfahren an der Hand eines etwas verschlungenen Systems als *Schulfall* dargetan werden. Es ist das das System der Reaktionen der *Organooxyde*⁴. Be-

^{2a} Vgl. auch *R. Tambs Lyche*, Kgl. Norske Vidensk. Skrifter 1928, Nr. 4.

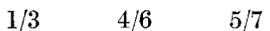
³ Beim Rechnen mit Matrizen und Determinanten habe ich mir ein Augenleiden (Trübung des Glaskörpers) zugezogen. *A. S.*

⁴ *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **33**, 322 (1927). — *A. Skrabal* und *R. Skrabal*, Z. physik. Chem. **181**, 449 (1938).

deutet A ein einwertiges Acyl, R ein einwertiges Alkyl, so sind folgende *neun* Reaktionen im Experimente festzustellen bzw. mehr oder weniger möglich:

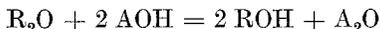


Das System ist in bezug auf A und R symmetrisch. Die A-R-Symmetrie ist in den Reaktionen:



gewahrt, wobei wir der Kürze halber die Reaktionsklammern weglassen.

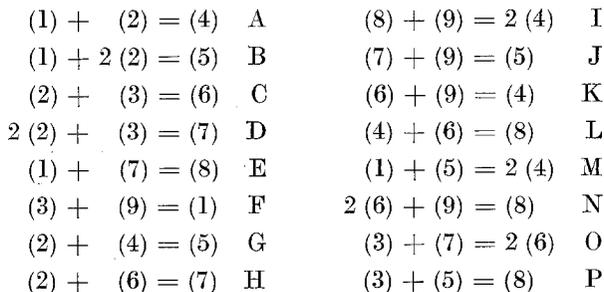
Als Gegenstück zu (9) könnte man an



als *zehnte* Reaktion denken, doch ist letztere lediglich die Gegenreaktion von (9). Alle Reaktionen haben wir uns als reversibel vorzustellen. Es bestehen also zwischen den *sechs* Reaktanten de facto nur *neun* Reaktionen.

Dem atomaren Wasserstoff H fällt die Rolle eines Alkyls zu, worauf wiederholt hingewiesen wurde⁵. Von unseren 6 Organooxyden sind daher A_2O , R_2O und H_2O „Reinoxyde“, alle übrigen „Mischoxyde“.

Man sieht auf den ersten Blick, daß unsere 9 Reaktionen voneinander *nicht unabhängig* sind, denn zwischen ihren Reaktionsgleichungen bestehen folgende RB, die wir mit den Buchstaben A bis P bezeichnen wollen und ohne viel Mühe aus den Reaktionsgleichungen herauslesen:



⁵ Vgl. unter anderen *J. H. van 't Hoff*, Ansichten über organische Chemie, Bd. II, S. 244. Braunschweig. 1881. — *K. Kubierschky*, Z. angew. Chem. **26**, 730 (1913).

3. Der Chemiker ist vor die Aufgabe gestellt, die *Zahl* der unabhängigen Reaktionen und die *erlaubten Gruppen* an der Hand der Reaktionsgleichungen aufzuzeigen. Da ist es klar, daß nur jene Gruppen, in welchen *alle Reaktanten* aufscheinen, in Betracht kommen, denn nur aus letzteren vermag man die Mengen *aller* Reaktanten zu beschreiben.

Die Durchsicht der Reaktionsgleichungen ergibt, daß dies für folgende Zweiergruppen oder „Doppel“ zutrifft:

$$34, \quad 56, \quad 47, \quad 16.$$

Sie stehen in Beziehung zu den A-R-Doppelsymmetrien

$$34/16, \quad 56/47,$$

in welchen die obigen drei *einfachen* A-R-Symmetrien eingeschlossen sind.

Versuchen wir nun — etwa an der Hand des Doppels 56 — die Umsatzvariablen w_5 und w_6 in ihrer Abhängigkeit von den Umsatzvariablen x_1 bis x_9 der Einzelreaktionen darzustellen, so erhalten wir für w_5 und w_6 je *zwei* Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} w_5 &= x_1 + x_4 + x_5 + x_8 + x_9, \\ w_5 &= x_1 - x_2 + x_3 - x_5 - x_7, \\ w_6 &= x_3 + x_6 + x_7 + x_8 - x_9, \\ w_6 &= -2x_1 + x_2 - x_4 + x_6 + 2x_7 - 2x_9 \end{aligned} \right\}$$

und durch Eliminierung von w_5 bzw. w_6 :

$$\left. \begin{aligned} x_2 - x_3 + x_4 + 2x_5 + x_7 + x_8 + x_9 &= 0, \\ 2x_1 - x_2 + x_3 + x_4 - x_7 + x_8 + x_9 &= 0. \end{aligned} \right\}$$

Die Variablen x wären somit *nicht* frei, sondern müßten nach den beiden letzten Gleichungen geregelt sein, wenn 56 die gesuchten unabhängigen Reaktionen wären.

Ähnliches läßt sich an den anderen Doppel zeigen.

Das Aufscheinen *aller* Reaktanten in den unabhängigen Reaktionen ist daher eine notwendige, aber noch nicht zureichende Bedingung.

Notwendig *und* zureichend ist, daß sich die Umsatzvariablen der unabhängigen Reaktionen, also die *Systemvariablen*⁶, mit Hilfe der Variablen der Einzelreaktionen *eindeutig* darstellen lassen.

Die Zahl n der unabhängigen Reaktionen ist somit *größer* als 2. Wir probieren es daher mit $n = 3$ und suchen vornächst jene Tripel auf, in denen Reaktanten *fehlen*. Es sind das die folgenden „Mangeltripel“. Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß der obenstehende Reaktant in ihnen *nicht* vorhanden ist.

⁶ A. Skrabal, Homogenkinetik, S. 126. Dresden und Leipzig. 1941.

A ₂ O	R ₂ O	H ₂ O	AOR	AOH	ROH	—
236	124	468	139	358	178	579
237	125	469				
267	145	489				
367	245	689.				

Nur das Tripel 579 ist *kein* Mangeltripel, es führt *alle* Reaktanten, doch sind seine Reaktionen nach der Beziehung J voneinander *nicht* unabhängig. Dasselbe gilt auch für die 15 Mangeltripel.

Wenn also $n = 3$ unabhängige Reaktionen und 16 Verbote bestehen, so sind $84 - 16 = 68$ Tripel *erlaubt*, da 9 Reaktionen 84 Tripel bilden.

Von den 68 Tripeln wählen wir *willkürlich* 123 mit den Variablen y_1, y_2, y_3 und 156 mit den Variablen u_1, u_5, u_6 . Für die ersteren folgt dann *eindeutig*

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= x_1 + x_4 + x_5 + x_8 + x_9, \\ y_2 &= x_2 + x_4 + 2x_5 + x_6 + 2x_7 + 2x_8, \\ y_3 &= x_3 + x_6 + x_7 + x_8 - x_9, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

für die letzteren ebenso eindeutig:

$$\left. \begin{aligned} 2u_1 &= 2x_1 - x_2 + x_3 + x_4 - x_7 + x_8 + x_9, \\ 2u_5 &= x_2 - x_3 + x_4 + 2x_5 + x_7 + x_8 + x_9, \\ 2u_6 &= x_3 + x_6 + x_7 + x_8 - x_9. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Die Umsatzvariablen *einer* erlaubten Gruppe lassen sich aus den *jeder anderen* beschreiben, in unserem Falle nach:

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= u_1 + u_5, \\ y_2 &= 2u_5 + u_6, \\ y_3 &= u_6. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

$$\left. \begin{aligned} 2u_1 &= 2y_1 - y_2 + y_3, \\ 2u_5 &= y_2 - y_3, \\ u_6 &= y_3. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Die erlaubten Gruppen bilden den *Schlüssel* für alle weiteren Beziehungen.

Alle Reaktionen lassen sich aus denen einer erlaubten Gruppe und den RB herleiten.

So folgt aus der erlaubten Gruppe 123 für die restlichen Reaktionen *direkt*:

$$\begin{aligned}
 (4) &= (1) + (2) \quad \text{aus A,} \\
 (5) &= (1) + 2(2) \quad \text{,, B,} \\
 (6) &= (2) + (3) \quad \text{,, C,} \\
 (7) &= 2(2) + (3) \quad \text{,, D,} \\
 (9) &= (1) - (3) \quad \text{,, F.}
 \end{aligned}$$

Die noch ausstehende Reaktion (8) folgt indirekt aus *einer* der Reaktionsbeziehungen E, I, L, N, P, etwa aus E nach:

$$(8) = (1) + (7) = (1) + 2(2) + (3).$$

Von den 16 Reaktionsbeziehungen sind daher *nur sechs* unabhängig. Wählen wir A, B, C, D, E, F als unabhängig, so ergeben sich aus ihnen die übrigen zehn nach:

$$\left. \begin{aligned}
 G &= B - A, & L &= D + E - A - C, \\
 H &= D - C, & M &= 2A - B, \\
 I &= 2A - D - E - F, & N &= D + E + F - 2C, \\
 J &= B + F - D, & O &= 2C - D, \\
 K &= A + F - C, & P &= D + E - B.
 \end{aligned} \right\} (14)$$

Dasselbe läßt sich mit *jeder* der erlaubten Gruppen dartun.

Von den 16 Reaktionsbeziehungen sind somit nur 6 unabhängig. Das ergibt sich auch noch auf eine *andere* Weise. Weil von unseren 9 Reaktionen nur 3 *unabhängig* sind, so können von den 16 Reaktionsbeziehungen nur $9 - 3 = 6$ unabhängig sein.

Die 16 RB bilden 8008 Sechsergruppen. Wie oben gezeigt wurde, lassen sich an der Hand eines *jeden* erlaubten Reaktionstripels *erlaubte* Sechsergruppen gewinnen, allein aus dem Tripel 123 gewinnen wir *fünf*.

4. Zu all denselben Ergebnissen führt auch das *mathematische* Verfahren. Aus den 9 Reaktionsgleichungen bilden wir eine „*Matrix der Reaktanten*“. In der Tabelle sind die *Negativzeichen* hochgesetzt. Die Matrix untersuchen wir auf ihren *Rang*⁷.

Der Rang einer breiten Matrix und ebenso einer Determinante, die ja nur der Sonderfall einer Matrix ist, ist gleich *r*, wenn *mindestens eine* *r*-reihige Determinante oder Unterdeterminante darin enthalten ist, die von Null *verschieden*, und alle mehr als *r*-reihigen Determinanten verschwinden.

⁷ Siehe etwa *B. Baule*, Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs, Bd. III, S. 221. Zürich. 1947.

Matrix der Reaktanten.

A_2O	R_2O	H_2O	AOR	AOH	ROH	
1	0	1	0	$\bar{2}$	0	(1)
0	0	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	(2)
0	1	1	0	0	$\bar{2}$	(3)
1	0	0	1	$\bar{1}$	1	(4)
1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{2}$	0	$\bar{2}$	(5)
0	1	0	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	(6)
0	1	1	$\bar{2}$	2	0	(7)
1	1	0	$\bar{2}$	0	0	(8)
1	$\bar{1}$	0	0	$\bar{2}$	2	(9)

In den ersten drei Reihen der Reaktionen 123 unserer Matrix ist die Determinante

$$\begin{vmatrix} 0 & \bar{2} & 0 \\ \bar{1} & 1 & 1 \\ 0 & 0 & \bar{2} \end{vmatrix} = 4 \neq 0$$

enthalten, die von Null *verschieden* ist. Nehmen wir eine weitere Zeile bzw. Reaktion hinzu, so erhalten wir eine Matrix, die sich auf eine Nullzeile bringen läßt, die von solchen Matrizen bemutterten Determinanten haben alle den Wert Null. Die Nullzeilen folgen aus den R.B, so für die Reaktionen 1238 nach:

$$(1) + 2(2) + (3) - (8) = 0.$$

Das Aufsuchen der Matrizen mit Nullzeilen erfolgt also auf die *gleiche* Weise wie die der RB aus den *chemischen* Gleichungen.

Die Matrix der Reaktanten ist somit vom Range $r = 3$, und 123 ist ein *erlaubtes* Tripel.

Die Matrix der Reaktionen 124 läßt sich nach $(1) + (2) - (4) = 0$ auf eine Nullzeile bringen. Das Tripel 124 ist daher *verboten*.

So kann man für jedes der 84 Tripel feststellen, welches erlaubt und welches verboten ist.

Nicht nur die Reaktanten, sondern auch die *Reaktionen* verhalten sich wie *Größen*. Es gibt daher auch eine *Matrix der Reaktionen*. Sie besteht aus 16 Zeilen, entsprechend den 16 Reaktionsbeziehungen A bis P, und aus 9 Spalten, entsprechend den 9 Reaktionen. Ein *Bruchstück* dieser Matrix ist wiedergegeben.

Matrix der Reaktionen.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	
1	1	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	0	A
1	2	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	0	B
0	1	1	0	0	$\bar{1}$	0	0	0	C
.....									
0	0	1	0	1	0	0	$\bar{1}$	0	P

Herr *Wendelin* hat sich der Mühe unterzogen, den Rang dieser Matrix zu ermitteln. Er beträgt $r = 6$.

Auch hier ergibt sich der Rang der Matrix der Reaktionen aus dem Rang der Matrix der Reaktanten. Da letzterer 3 beträgt, also von den 9 Reaktionen nur 3 unabhängig sind, so können von den 16 RB nur $9 - 3 = 6$ unabhängig sein.

Alle 8008 *Sechsergruppen* prüfen wir auf ihren Rang. Die *erlaubten* sind vom Range 6, die *verbotenen* lassen sich zu einer Matrix mit einer Nullzeile umformen. Die von solchen Matrizen bemutterten sechsreihigen Determinanten haben alle den Wert 0.

Die Rechenarbeit an den Matrizen ist also eine ganz gewaltige, sie erledigt sich rascher an der Hand der Reaktionsgleichungen.

5. Die hohe Leistungsfähigkeit der *chemischen* Formelsprache erinnert an die der *mathematischen*. Die Leistungsfähigkeit der Reaktionsgleichungen fußt u. a. darauf, daß in ihnen die *stöchiometrischen* Grundgesetze eingebaut sind. Die Größen der chemischen Gleichungen sind voneinander nicht unabhängig, sondern stöchiometrisch geregelt.

Unser System von 9 Reaktionen ist ein solches von *Radikalreaktionen*. Die zusammengesetzten Radikale sind nach *J. von Liebig* „die nicht wechselnden Bestandteile in einer Reihe von Verbindungen“. Innerhalb eines Systems von Radikalreaktionen verhalten sich die Radikale gleich den chemischen Elementen. So reagieren die Alkyle ihrem ganzen chemischen Charakter nach wie der atomare Wasserstoff H^{\cdot} .

Die einwertigen Radikale unseres Systems sind A, R und H. Hinzu kommt das zweiwertige „Radikal“ O. Sie alle bleiben im Zuge der Reaktion *erhalten*.

Wählen wir die erlaubte Gruppe 123 mit den Systemvariablen y_1, y_2, y_3 , so gilt für die Menge der Reaktanten:

$$\left. \begin{aligned} A_2O &= [A] = a - y_1, & AOH &= [D] = d + 2y_1 - y_2, \\ R_2O &= [B] = b - y_3, & ROH &= [E] = e - y_2 + 2y_3, \\ AOR &= [C] = c + y_2, & H_2O &= [F] = f - y_1 + y_2 - y_3 \end{aligned} \right\} (15)$$

^s Vgl. *A. Skrabal*, Das Atom, S. 14. Graz. 1926.

und für die Radikale (in Rundklammern):

$$\begin{aligned} (O) &= [A] + [B] + [C] + [D] + [E] + [F] \\ &= a + b + c + d + e + f = \text{konst.} \end{aligned}$$

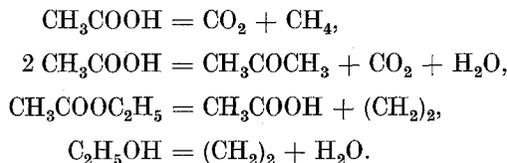
$$(H) = [D] + [E] + 2 [F] = d + e + 2 f = \text{konst.}$$

$$(A) = 2 [A] + [C] + [D] = 2 a + c + d = \text{konst.}$$

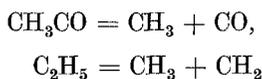
$$(R) = 2 [B] + [C] + [E] = 2 b + c + e = \text{konst.}$$

Während der Erhaltungssatz der Radikale für eine *Reihe* von Verbindungen und Reaktionen gilt, gilt der der Elementaratome für *alle* Verbindungen und *alle* Reaktionen. (Von den „ultrachemischen“ Kernreaktionen sehen wir ab.)

Wählen wir für A das Acetyl CH_3CO , für R das Äthyl C_2H_5 , so gehen diese Radikale in folgenden Reaktionen *verloren*:



Wenn wir auch *diese* Reaktionen in unser System einbauen würden, so blieben die Radikale *erhalten*, wenn wir die Radikale Acetyl und Äthyl nach



in *einfachere* Radikale zerlegen würden. An Stelle der bisherigen *vier* Radikale hätten wir nunmehr die *fünf* Radikale:



für die der Erhaltungssatz gilt.

Gehen wir in der Spaltung der Radikale noch weiter, so gelangen wir schließlich zu den drei *Elementaratomen*. Die Erhaltung der letzteren gilt für *alle* Verbindungen und Reaktionen. Bei Ionenreaktionen tritt zu diesem Erhaltungssatze das *Elektroneutralitätsgesetz* als ein weiteres stöchiometrisches Gesetz hinzu⁹.

6. Zum Schluß sei noch einmal auf die *Bedeutung* der unabhängigen Reaktionen hingewiesen.

Ihre Zahl entspricht zugleich der Zahl der *unabhängigen Analysen*, die man anzustellen hat, um den jeweiligen „Zustand“ des reagierenden Systems zu erfahren.

⁹ Vgl. A. Skrabal, Das Atom, S. 28.

Aus diesen Analysen ergeben sich die Werte der Umsatzvariablen einer erlaubten Gruppe und aus letzteren wieder die jeweiligen Mengen aller Reaktanten, für die erlaubte Gruppe 123 nach den Gl. (15).

Um die zeitliche *Veränderlichkeit des Zustandes* oder die *Reaktionsgeschwindigkeit* des Systems zu erfahren, differenzieren wir die Gl. (10) nach der Zeit, setzen für die Geschwindigkeit aller m Reaktionen ihre Formen nach dem Massenwirkungsgesetze ein und für die Reaktanten ihre Beträge nach (15).

Derart erhält man für die „unabhängigen *Reaktionsgeschwindigkeiten*“ die *simultanen Differentialgleichungen*:

$$\left. \begin{aligned} y_1' &= f_1(y_1, y_2, y_3), \\ y_2' &= f_2(y_1, y_2, y_3), \\ y_3' &= f_3(y_1, y_2, y_3), \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

mit welchen zu operieren ist. Ihre Zahl ist gleich der der unabhängigen Reaktionen. Als *Konstante* führen die Gleichungen die Anfangsmengen der Reaktanten und die Geschwindigkeitskoeffizienten aller m Reaktionen. Wenn das System zu einem wahren Gleichgewichte und nicht bloß zu einem stationären Zustande führen soll, so sind letztere nach dem *Prinzip der totalen Reversibilität* geregelt¹⁰. Als *Veränderliche* enthalten die Differentialgleichungen (16) als *Argument* die Zeit t und als abhängig Veränderliche die *Stoffvariablen* y_1, y_2, y_3 .

Die Zeit ist von den Formen:

$$\left. \begin{aligned} t &= \varphi_1(y_1, y_2, y_3), \\ t &= \varphi_2(y_1, y_2, y_3), \\ t &= \varphi_3(y_1, y_2, y_3), \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

die Stoffvariablen sind von der beziehungsweisen Form:

$$y_1 = \psi_1(t), \quad y_2 = \psi_2(t), \quad y_3 = \psi_3(t). \quad (18)$$

Wenn die Gl. (16) in geschlossener Form integrierbar sind, lassen sich die Funktionen φ und ψ ermitteln¹¹.

Die Zahl der Gl. (16), (17), (18) und damit die der Funktionen f, φ, ψ ist gleich der Zahl der unabhängigen Reaktionen.

Eliminiert man aus (17) die Zeit oder setzt letztere in (18) ein, so erhält man die *gleichen* Zeiten zugehörigen Stoffvariablen und damit nach (15) die „*Simultankonzentrationen*“ der Reaktanten¹².

Je nach der Zahl n der unabhängigen Reaktionen und ihrer relativen Geschwindigkeiten kann ein System in *einem* Zuge oder in mehreren, zeitlich aufeinanderfolgenden Zügen oder „*Akten*“ als Einakter bis

¹⁰ Vgl. A. Skrabal, Mh. Chem. 80, 21 (1949); 81, 239 (1950).

¹¹ A. Skrabal, Homogenkinetik, S. 190ff.

¹² A. Skrabal, Homogenkinetik, S. 132, 162, 199, 201.

n -Akter ablaufen, unser System daher als Einakter, Zweiakter und Dreiakter. Die mit Ende eines Aktes erzielten Beziehungen sind in allen folgenden Akten *laufende* Beziehungen.

Schließlich ist die Zahl der unabhängigen Reaktionen maßgebend für die Festlegung der Zahl der *unabhängigen Bestandteile* der Phasenlehre¹³.

Zusammenfassung.

Es wird der Begriff der *unabhängigen Reaktionen* dargelegt, die „chemische“ und „mathematische“ Methode der Ermittlung dieser Reaktionen dargetan und auf ihre Bedeutung verwiesen.

¹³ A. Skrabal, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 178 (1948); **50**, 219 (1949).