

Reaktionskinetische Kuriosa.

Von

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

(Eingelangt am 22. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

1. Vor kurzem ist von *E. Abel* und *F. Halla*² eine Notiz erschienen, die ich nicht unbeantwortet lassen kann. In ihr bezeichnen die Verfasser den Ausdruck „zyklisches System“ als „wenig glücklich“, sie wenden sich gegen die „*periodischen Reaktionen*“ in homogenen Systemen und gegen das von *R. Wegscheider* aufgezeigte „*thermodynamische Paradoxon*“. In ihren Ausführungen sehe ich eine Verkennung der Sachlage, welche ich schon früher einmal unmißverständlich dargelegt habe³.

Unter einem zyklischen System verstehe ich (H, 135 und 191) ein solches von *m* chemischen Reaktionen, die sich auf eine *geringere* Zahl von *n* *unabhängigen* Reaktionen zurückführen lassen⁴. Die *m* Reaktionen können sowohl nicht weiter mehr zerlegbare „Urreaktionen“ als auch „Bruttoreaktionen“ sein, welche letztere sich aus ersteren zusammensetzen. Die ersteren sind *einfacher* als die letzteren.

Die Sachlage ist nun die, daß man auf alle *m* Reaktionen des Systems das kinetische Massenwirkungsgesetz anwendet und zusieht, was dabei herauskommt. Diese *erste* Aufgabe ist eine *rein mathematische*. Die *zweite* Aufgabe besteht darin, daß man prüft, ob und inwieweit das Rechenergebnis auch im *Experimente* verifiziert erscheint.

Das Ergebnis der *ersten* Aufgabe bleibt vom Experiment *unberührt*. Die saubere Durchführung der Rechenarbeit behält stets ihren Wert, sie ist für den Rechner und selbst noch für den Nachrechner mit ästhetischen

¹ Anschrift: Graz, Humboldtstr. 29.

² *E. Abel* und *F. Halla*, Mh. Chem. 82, 637 (1951).

³ *A. Skrabal*, Homogenkinetik, S. 135ff. Dresden und Leipzig. 1941. Auf diese Monographie ist im Texte mit H unter Angabe der Seitenzahl Bezug genommen.

⁴ Vgl. namentlich die Arbeit „Von den unabhängigen Reaktionen“, die demnächst in den Mh. Chem. erscheinen soll. 83, 530 (1952).

sehen Empfindungen (H, VI und VII) verbunden, auf die man nicht gerne verzichtet.

2. Die erste Aufgabe ist nur dann *restlos* durchführbar, wenn sich die n Differentialgleichungen in geschlossener Form integrieren lassen. Das ist im allgemeinen nur bei monomolekularen Systemen der Fall (H, 190). Es ist aber zweifellos, daß sich die aus diesen Systemen berechneten Erscheinungen des *Reaktionsablaufes* auf die übrigen Systeme übertragen lassen, denn der Inhalt der polymolekularen Systeme kann nicht weniger reichhaltig sein als der der monomolekularen. Bei den polymolekularen Systemen ist man daher verhalten, entweder mit den Differentialgleichungen zu operieren oder sich auf andere Weise zu helfen, etwa derart, daß man die Mengen einzelner Reaktanten *konstant* setzt und auch im Experimente konstant hält, ein Hilfsmittel, das auch sonst in der Praxis des kinetischen Experiments ausgedehnte Anwendung findet (H, 60ff.).

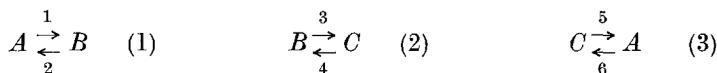
Die Durchrechnung der monomolekulären Systeme führt nun stets zu *algebraischen Gleichungen*, sie und ihre *Wurzelsätze* regeln den zeitlichen Ablauf des Systems. Besteht das System aus n unabhängigen Reaktionen, so ist auch die algebraische Gleichung vom Grade n .

3. Alle Wurzeln mögen *reell* sein. Darüber hinaus können die n Wurzeln *alle* von *ähnlicher* Größe oder untereinander *alle* von *verschiedener* Größenordnung sein. Im ersteren Falle geht der Ablauf des Systems als *Einakter* vor sich, im letzteren als *n-Akter* in n zeitlich getrennten Zügen. Zwischen diesen beiden Extremen fallen die *Zweiakter*, *Dreiakter* usw. (H, 130ff.). Die algebraischen Gleichungen der Mehrakter sind niedrigeren Grades und gehen aus der algebraischen Gleichung des Einakters vom Grade n durch *Entartung* hervor.

E. Abel läßt nur den Einakter gelten, von den Mehraktern sowie von der zwischen zwei Akten liegenden „*umsatzlosen Pause*“ will er nichts wissen. Ich habe Herrn Kollegen *Abel* wiederholt eingeladen, meine Rechnungen nachzuprüfen und etwaige Rechenfehler aufzuzeigen⁵. Bisher hat er diesen Einladungen *keine* Folge geleistet.

Die Mehrakter sind *keine* reaktionskinetischen Kuriosa, vielmehr häufige Erscheinungen. Auf ihnen fußt die *Lenkbarkeit* der Reaktionssysteme, die für die chemische Wissenschaft und chemische Technik gleich bedeutsam ist.

4. Ist die algebraische Gleichung vom Grade $n \geq 2$, so können *konjugiert komplexe Wurzeln* auftreten. Der einfachste Fall ist das System der *drei Tautomeren*:



⁵ Siehe unter anderem *A. Skrabal*, Mh. Chem. **82**, 932 (1951).

Da zwischen den drei Reaktionen die Beziehung $(1) + (2) + (3) = 0$ besteht, sind von den 3 Reaktionen nur $3 - 1 = 2$ unabhängig oder $n = 2$.

Die diesbezüglichen Differentialgleichungen haben voneinander unabhängig und fast gleichzeitig *R. Tambs Lyche*⁶ und der Schreiber dieser Zeilen⁷ integriert und gezeigt, daß der Ablauf des Systems ein *periodischer* ist, sowie die Wurzeln der algebraischen Gleichung zweiten Grades *konjugiert komplex* sind.

Darüber hinaus habe ich dargetan, daß der Ablauf der zwei unabhängigen Reaktionen nach der Art *gedämpfter Schwingungen* erfolgt. Es existiert eine bestimmte Schwingungsdauer bzw. Frequenz und ein bestimmtes Dämpfungsverhältnis. Die Dämpfung ist eine gewaltige. Das kleinst mögliche Dämpfungsverhältnis im Falle der drei Tautomeren ist

$$D = e^{\pi\sqrt{3}} = 231,$$

also immer noch groß gegenüber $D = 1$ für ungedämpfte Schwingungen, so daß sich die Schwingungen *praktisch* wie aperiodische Vorgänge verhalten

5. In einem Briefe mit dem Datum vom 4. März 1930 schrieb mir *R. Wegscheider*: „Sie haben in Ihrer Festrede⁸ bei meinem 70. Geburtstag gesagt, daß meine kinetischen Arbeiten noch nicht ausgeschöpft seien. Sie können sich denken, daß es mich sehr gefreut hat, daß Sie insbesondere durch Ihre schöne Arbeit über die Theorie der periodischen Reaktionsgeschwindigkeiten gezeigt haben, daß dies richtig ist. Ich glaube, daß Sie die Frage der periodischen Reaktionsgeschwindigkeiten vollständig erledigt haben. Ich habe selbst vor einigen Jahren an diesen Dingen herumgerechnet, sowohl im Hinblick auf die periodischen Reaktionsgeschwindigkeiten, als auch, um zu sehen, ob man die *Baur*-schen Arbeiten erklären könne, bin aber infolge Zeitmangels stecken geblieben.“

Die schwingenden Reaktionen sind ein reaktionskinetisches *Kuriosum*, das im Experimente zwar *selten*, aber dennoch zu beobachten ist⁹. Bei ihnen verlaufen einzelne Reaktionen zeitweilig *gegen* ihre Affinität. In letzterer Hinsicht erinnern sie an die „energetisch gekoppelten Reaktionen“ von *W. Ostwald*¹⁰. Hierher gehören die sogenannten Autoxydationen, auch hier wird der oxydierende Sauerstoff auf das Niveau des

⁶ *R. Tambs Lyche*, Norske Vidensk. Selsk. Skrifter 1928, Nr. 4 (1929).

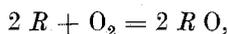
⁷ *A. Skrabal*, Z. physik. Chem., Abt. B 6, 382 (1930).

⁸ Österr. Chemiker-Ztg. 32, 175 (1929).

⁹ Siehe etwa *R. Kremann*, Chem. Vorträge 19, 289 (1913).

¹⁰ *W. Ostwald*, Z. physik. Chem. 34, 248 (1900).

Ozons oder des Wasserstoffsuperoxyds *gehoben*, etwa nach den Bruttoreaktionen ($n = 2$):



wo R ein Reduzens ist.

Die Autoxydationen entsprechen *Zweiaktern*. Hier *bildet* sich im ersten raschen Akte *Ozon*, im zweiten, langsameren Akte verwandelt sich letzteres im Sinne der Affinität zu *Sauerstoff*. Der Energielieferant während des ersten Aktes ist die Oxydation von R durch O_2 . Bei den schwingenden Reaktionen verlaufen beide Akte interruptierend nebeneinander.

6. *Abel* und *Halla* wollen den periodischen Reaktionsablauf nur für heterogene Systeme gelten lassen, eine Annahme, die *nicht neu* ist¹¹. Hierzu möchte ich einmal bemerken, daß zwischen grob-, fein- und molekulardispersen Systemen alle Übergänge existieren und ferner, daß es phänomenologisch auf *dasselbe* hinausläuft, ob nun eine Reaktion an den Phasengrenzflächen oder im Innern der Mischphase statthat. Maßgebend sind immer nur die *relativen* Geschwindigkeiten der Einzelreaktionen und *nicht der Ort*, an welchem sie stattfinden. Bei guter Durchmischung vermag man daher jeder Teilreaktion und ihrer Gegenwirkung bestimmte „Geschwindigkeitskoeffizienten“ zuzulegen.

Zwischen den Koeffizienten und den Reaktanten im Endzustande (Endlage) des zyklischen Systems bestehen Beziehungen. Im einfachen Falle der drei Tautomeren lauten dieselben:

$$\left. \begin{aligned} \frac{B}{A} &= \frac{k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6}{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5} = K_1, \\ \frac{C}{B} &= \frac{k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6}{k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6} = K_2, \\ \frac{A}{C} &= \frac{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5}{k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6} = K_3 = \frac{1}{K_1 K_2}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Jeder der drei Reaktanten im Endzustande läßt sich aus dem Anfangszustande nach *rationalen* Ausdrücken berechnen:

$$\left. \begin{aligned} A &= (k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5) \Phi, \\ B &= (k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6) \Phi, \\ C &= (k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6) \Phi, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

¹¹ Vgl. *F. O. Rice* und *O. M. Reiff*, J. physic. Chem. **31**, 1352 (1927). Über den Chemismus der unkatalysierten Zersetzung des H_2O_2 siehe *H. Wieland*, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2352 (1921). — *E. Abel*, Mh. Chem. **83**, 422 (1952).

wo

$$(k_1 k_3 + k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_2 k_6 + k_3 k_5 + k_3 k_6 + k_4 k_6) \Phi = a + b + c$$

und a , b , c die Anfangsmengen der Reaktanten sind.

Bei der Division hebt sich das Φ weg und man erhält für den Endzustand die Gl. (4).

Wie *R. Wegscheider*¹² gezeigt hat, muß im simultanen Gleichgewichte, wenn die einzelnen Paare von Gegenwirkungen auch *für sich allein* im Gleichgewichte stehen sollen, die Beziehung gelten:

$$k_1 k_3 k_5 = k_2 k_4 k_6, \quad (6)$$

woraus in der Tat folgt:

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1}{k_2} = K_1, \quad \frac{C}{B} = \frac{k_3}{k_4} = K_2, \quad \frac{A}{C} = \frac{k_5}{k_6} = K_3. \quad (7)$$

Von den *vielen* Forschern, die sich mit dem Problem befaßt haben⁷, war *R. Wegscheider* der *erste*, der die Rolle der Beziehung (6) erkannt hat, ihm zu Ehren soll sie als „*Prinzip der totalen Reversibilität*“ (PTR) bezeichnet werden. Von dem Prinzip sagt *Wegscheider* selbst, daß es *nicht notwendig*, sondern *nur wahrscheinlich* ist.

Ist das PTR *nicht* erfüllt, also

$$k_1 k_3 k_5 \neq k_2 k_4 k_6, \quad (8)$$

so liegen „*Zirkularreaktionen*“ vor, die einen *Drehsinn* haben. *E. Baur*¹³ nennt sie bezeichnend einen „*Wegscheider-Quirl*“.

Zu *einfachen* Formeln für die Stoffverhältnisse im Endzustand gelangt man aber nicht nur auf der Basis des PTR, sondern auch im Falle der „*totalen Zirkularreaktionen*“ mit den Koeffizienten $k_2 = k_4 = k_6 = 0$. Alsdann wird

$$\left. \begin{aligned} A &= k_3 k_5 \Phi, & B &= k_1 k_5 \Phi, & C &= k_1 k_3 \Phi, \\ (k_1 k_3 + k_1 k_5 + k_3 k_6) \Phi &= a + b + c \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

und

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1}{k_3}, \quad \frac{C}{B} = \frac{k_3}{k_5}, \quad \frac{A}{C} = \frac{k_5}{k_1}. \quad (10)$$

Dieselben Beziehungen fließen auch aus der Annahme, daß die Geschwindigkeiten unserer drei, nunmehr *irreversiblen* Reaktionen im Grenz- zustande einander *gleich* sind¹⁴, also:

$$k_1 A = k_3 B = k_5 C. \quad (11)$$

¹² *R. Wegscheider*, Mh. Chem. **22**, 849 (1901); Z. physik. Chem. **39**, 257 (1902). Wenn *Wegscheider* zitiert wird, ist immer diese Arbeit und die Seitenzahl der Mh. gemeint.

¹³ *E. Baur*, Beih. Nr. 1 der Vjschr. naturforsch. Ges. Zürich 1944.

¹⁴ Siehe auch *A. Skrabal*, Mh. Chem. **81**, 239 (1950).

R. Wegscheider (S. 854) beweist in eindringlicher und überzeugender Weise die *Möglichkeit* von *Zirkulargleichgewichten*: „Man sieht, daß bei dieser Annahme im ganzen *keine* Änderung der Mengen eintritt, also ‚Gleichgewicht‘ herrscht. Man sieht ferner, daß auch Gleichgewichte ohne eigentliche Reaktionen mit Gegenwirkung denkbar sind. Ein Gleichgewicht dieser Art ist durchaus möglich. Auf Reaktionen, welche in homogenen Systemen ohne Änderung der Zusammensetzung des Systems erfolgen, läßt sich kein perpetuum gründen, ebensowenig wie auf die Bewegungen, welche die kinetische Theorie der Aggregatzustände in allen Körpern annimmt.“

„Für die Ermittlung der Beziehungen zwischen den Gleichgewichtskoeffizienten und den Geschwindigkeitskonstanten¹⁵ können ebenso wie bei einzelnen, auch bei simultanen Gleichgewichten nur die Gesetze der chemischen Kinetik benutzt werden. Denn in den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen kommen die Geschwindigkeitskonstanten nicht vor, wie denn überhaupt die Thermodynamik über Reaktionsgeschwindigkeiten nichts aussagt.“

Es gäbe somit zwei Arten von *beweglichen* (kinetischen) Gleichgewichten mit *einfachen* Gleichgewichtsbeziehungen. Die einen sind vom Typus $A \rightarrow B$ und $B \rightarrow A$, die anderen, selteneren, zyklischen, vom Typus $A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$ und $C \rightarrow A$.

Damit sind die theoretischen Bedingungen für den periodischen Reaktionsablauf gegeben, der auch im Experimente beobachtet werden kann. In Theorie und Praxis existieren periodische Reaktionen. Sie sind aber *selten* und *seltensam*, also *Kuriosa*.

7. Ein anderes Kuriosum hat *R. Wegscheider*¹² selbst aufgezeigt und als „*thermodynamisches Paradoxon*“ bezeichnet. Die Arbeit erschien 1901 in den Wiener Monatsheften. Sie schien *Wilhelm Ostwald*, dem „*Berzelius* der neuerstandenen physikalischen oder theoretischen Chemie“, derart bedeutungsvoll, daß er sie in seiner Zeitschrift für physikalische Chemie abdruckte.

Nach *Abel* und *Halla* gibt es kein thermodynamisches Paradoxon. Um das zu „beweisen“, gehen sie „der Einfachheit halber“ von einem *monomolekularen* System aus. *R. Wegscheider* hat diese Systeme als erster integriert (H, 190), also sehr gut gekannt, aber in diesem Rahmen *kein* Paradoxon gefunden. *Abel* und *Halla* rennen somit mit ihrer Feststellung eine offene Tür ein.

Wie *Diogenes* mit der Laterne *Menschen* gesucht, so hat *Wegscheider* in den Simultansystemen nach *Paradoxa* Ausschau gehalten und unter anderem ein solches in dem folgenden *polymolekularen* System gefunden (H, 143):

¹⁵ Im allgemeinen ist es *jetzt üblich*, von Gleichgewichtskonstanten und von Geschwindigkeitskoeffizienten zu sprechen.



Und wie *Abel* meine Mehrakter *nicht* nachrechnet, so haben *Abel* und *Halla* allem Anscheine nach das Paradoxon von *Wegscheider* nicht nachgerechnet. Es scheint mir daher nicht überflüssig zu sein, Gang und Ergebnis der Rechnung kurz anzudeuten.

Da $(1) + (2) + (3) = 0$ ergeben, sind von den drei Reaktionen nur $3 - 1 = 2$ *unabhängig*. Es ist bei $n = 2$ unserem Belieben anheimgestellt, *welche* zwei der drei Reaktionen wir als die unabhängigen wählen. Mit $n = 2$ ist auch die Zahl der unabhängigen Analysen und die der unabhängigen Reaktanten gleich *zwei*⁴.

Wählen wir (1) und (2) mit den Umsatzvariablen y_1 und y_2 als die *unabhängigen* Reaktionen, so gilt, wenn x_1, x_2, x_3 die Umsatzvariablen der *drei* Reaktionen sind, für die Mengen der Reaktanten des Zyklus:

$$A = a - x_1 + x_2 = a - y_1 + y_2,$$

$$B = b + x_1 - x_2 = b + y_1 - y_2,$$

$$C = c - x_2 + x_3 = c - y_2,$$

$$D = d + x_2 - x_3 = d + y_2$$

oder

$$y_1 = x_1 - x_3, \quad y_2 = x_2 - x_3. \quad (4)$$

Ferner gilt für die Reaktanten:

$$A + B = a + b = \text{konst.}, \quad C + D = c + d = \text{konst.} \quad (5)$$

Somit sind A und B und ebenso C und D abhängige Reaktanten, alle übrigen Zweiergruppen sind unabhängig.

Im Endzustande (Gleichgewichte) muß die zeitliche Veränderlichkeit der unabhängigen Reaktanten, etwa A und D , *Null* sein:

$$\left. \begin{array}{l} -A' = k_1 A - k_2 B - k_3 B C + k_4 A D = 0, \\ D' = k_3 B C - k_4 A D - k_5 D + k_6 C = 0. \end{array} \right\} \quad (6)$$

Wegscheider eliminiert nach (5) das B und D , aus (6) das C und bekommt derart eine Gleichung, die *zweiten* Grades in A ist. Löst man die quadratische Gleichung nach A auf, so enthält die Lösung eine *Quadratwurzel*, die die konstanten Anfangsmengen a, b, c, d führt und sich *nicht rational* machen läßt. Das berechnete A ist also von a, b, c, d

abhängig, und dasselbe gilt für die übrigen Reaktanten und für die Gleichgewichtsbrüche $B:A$, $AD:BC$ und $C:D$. Die übliche Auffassung des thermodynamischen Gleichgewichtes verlangt von diesen Brüchen, daß sie von den Anfangsmengen *unabhängig* sind. Das Ergebnis der Rechnung ist also ein *thermodynamisches Paradoxon*.

8. Vergleicht man damit den Zyklus der *drei Tautomeren*, so ist zu ersehen, daß die Werte von A , B , C nach (5) in Punkt 6 *rational* sind, und daß das die Anfangsmengen a , b , c enthaltende Φ bei der Bildung der Gleichgewichte $B:A$, $C:B$ und $A:C$ *herausfällt*. Die drei Tautomeren liefern demnach *kein* Paradoxon. *Abel* und *Halla* verstehen unter einem *Wegscheiderschen Paradoxon* also etwas ganz *anderes* als *Wegscheider* selbst.

9. *R. Wegscheider* formt den Ausdruck unter der Quadratwurzel geschickt derart um, daß er aus einem *vollständigen Quadrat* und einem *weiteren Gliede* besteht, das der Differenz $k_1 k_3 k_5 - k_2 k_4 k_6$ proportional ist. Setzt man die Differenz Null, das heißt führt man das PTR ein, so ist nunmehr die Wurzel *rational*, und man bekommt für die Werte der Reaktanten:

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{k_2(a+b)}{k_1+k_2}, & C &= \frac{k_5(c+d)}{k_5+k_6}, \\ B &= \frac{k_1(a+b)}{k_1+k_2}, & D &= \frac{k_6(c+d)}{k_5+k_6}, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

in Übereinstimmung mit (5), und ferner für den *Endzustand*:

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1}{k_2}, \quad \frac{C}{D} = \frac{k_5}{k_6}, \quad \frac{AD}{BC} = \frac{k_2 k_6}{k_1 k_5} = \frac{k_3}{k_4}, \quad (8)$$

indem die Anfangsmengen a , b , c , d *herausfallen*.

Der Endzustand entspricht nunmehr der üblichen Auffassung des chemischen Gleichgewichtes. Das Paradoxon ist *verschwunden*.

Ich habe das *Wegscheidersche Paradoxon nachgerechnet* und daher auch den ursprünglichen und den von *Wegscheider* umgeformten Wurzel- ausdruck auf ihre Identität in *allgemeiner Rechnung* zu prüfen versucht. Sie ist sehr langwierig und die Quelle neuer Rechenfehler. Sehr einfach und sehr rasch ist die *numerische* Prüfung auf Identität (H, 58).

10. Für die *drei Tautomeren* sind in Punkt 6 die Formeln (5) für die Reaktanten im Endzustande (Gleichgewichte) die *allgemeinste Lösung* des Problems. Sie impliziert sowohl die Zirkulargleichgewichte als auch den periodischen Ablauf des Systems. Mit den ganz anders gearteten *Systemen der Paradoxa* haben sie nur das gemein, daß sie sich durch die Einführung des PTR „normalisieren“ lassen, sie sind nur von der *Art* der Paradoxa oder „à la paradoxa“.

Zum Unterschied von den periodischen Reaktionen haben sich — soweit ich sehe — im Experimente noch *keine* Paradoxa gezeigt. Letztere

wären also von einem höheren Grade der Kuriosität. Mit Einführung des PTR in die Rechnung verschwinden *alle* Kuriosa und es resultieren gewöhnliche, alltägliche Erscheinungen.

Was für die *drei* Tautomeren gezeigt wurde, gilt für *beliebig viele*. Es rührt dies davon her, daß in derartigen Systemen *alle* Umwandlungen *möglich* sind, daß es keine „Nonreaktionen“ gibt¹⁴.

Kuriosa sind auch die *Baur*schen Phänomene. Ich habe jedoch vor kurzem gezeigt, daß sich diese auf der Grundlage des klassischen Massenwirkungsgesetzes sehr wohl *erklären* lassen¹⁶.

11. Von den hier dargelegten Problemen sagen *Abel* und *Halla*, daß sie von *R. Wegscheider* „mit tiefer, vielleicht mit allzu tiefer Gründlichkeit“ behandelt worden sind. Ich bin der Anschauung, daß in puncto Gründlichkeit ein Zuviel noch niemals geschadet hat, wohl aber ein Zuwenig. Von den *Wegscheiderschen* Arbeiten habe *ich* gesagt¹⁷: „Die *Wegscheiderschen* Schriften sind keine leichte Lektüre, ihr Inhalt muß schwer, sehr schwer erarbeitet werden.“ Mir will es scheinen, daß hierin der Gegensatz unserer Standpunkte am deutlichsten zum Ausdruck kommt.

Zusammenfassung.

Die in der chemischen Kinetik seltenen und seltsamen, aber grundsätzlich möglichen und zu einem „Gleichgewicht“ führenden Erscheinungen werden als „*Kuriosa*“ bezeichnet. Hierher gehören die Zirkularreaktionen, der periodische Reaktionsablauf und das *Wegscheidersche* Paradoxon. Sie werden charakterisiert und es werden die Bedingungen aufgezeigt, unter welchen sie rechnermäßig in Erscheinung treten.

¹⁶ *A. Skrabal*, Mh. Chem. **82**, 107 (1951).

¹⁷ *A. Skrabal*, Mh. Chem. **65**, 269 (1935).