

Von den Simultanreaktionen und der reaktionslosen Pause.

Von

A. Skrabal¹, w. Mitgl. der Österr. Akad. der Wiss.

(Eingelangt am 16. März 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 23. April 1953.)

Im Anschluß an eine kritische Untersuchung von *F. Halla*² wird gezeigt, daß es in der chemischen Simultankinetik „reaktionslose Pausen“ geben kann, was man unter solchen zu verstehen hat und wie sie zustande kommen.

1. Es ist ein Menschenalter (1907) her, daß ich mich mit der *chemischen Simultankinetik* zu befassen begann. Ihr Begründer ist zweifellos *R. Wegscheider* (1900), von dem näheren *Ausbau* seiner Lehre darf ich sagen, daß er im wesentlichen durch *meine* Untersuchungen gefördert wurde³. Die hauptsächlichsten Ergebnisse der letzteren möchte ich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Eine Vielzahl von m Simultanreaktionen läßt sich sehr häufig auf eine geringere Zahl von n *unabhängigen Reaktionen* zurückführen, derart, daß sich die jeweilige stoffliche Zusammensetzung des reagierenden Systems mit Hilfe der Umsatzvariablen der unabhängigen Reaktionen *allein* beschreiben läßt⁴.

2. Je nach der Zahl n der unabhängigen Reaktionen vermag das System als Einakter, Zweiakter bis n -Akter in zeitlich aufeinanderfolgenden Zügen abzulaufen, derart, daß mit dem Ende des jeweilig *letzten* Aktes das totale Gleichgewicht oder der *Endzustand* des ganzen Systems erreicht ist. Die Zeitdauer eines jeden Reaktionsaktes ist sehr viel länger als die der vorhergehenden und kürzer als die aller folgenden Reaktionsakte.

¹ Anschrift: Graz, Humboldtstr. 29.

² *F. Halla*, Mh. Chem. **83**, 1448 (1952).

³ Vgl. etwa *A. Skrabal*, Österr. Chem.-Ztg. **50**, 219 (1949).

⁴ Vgl. namentlich *A. Skrabal*, Mh. Chem. **83**, 530 (1952).

3. Jede *Beziehung* zwischen den Reaktanten, die mit Ende eines Reaktionsaktes erzielt ist, ist in allen folgenden eine *laufende* oder *fließende*, das heißt sie gilt auch dann, wenn die Träger dieser Beziehungen zeitlich *veränderliche* Größen sind. Die Beziehungen können sowohl chemische *Gleichgewichte* als auch *Stationaritätsbeziehungen* sein.

4. Die Art des *Ablaufes* des Simultansystems wird von *relativen* Geschwindigkeiten der *m* Einzelreaktionen des Systems bestimmt⁵.

5. Zwischen den einzelnen Akten eines Mehrakters fällt sehr häufig eine „*reaktionslose Pause*“, sowie die Reaktionen der aufeinanderfolgenden Akte in ihrer *Geschwindigkeit sehr verschieden* sind. Die Reaktionen des vorhergehenden Aktes sind alsdann so gut wie abgelaufen, bevor die des folgenden sich durch einen merklichen Umsatz geltend machen⁶.

6. Die Mehrzahl der im Experimente zu beobachtenden Reaktionen sind zusammengesetzte oder *Bruttoreaktionen*. Sie verlaufen über „*Instabile*“ in Form von Teil- oder *Partialreaktionen*, derart, daß bei entsprechender Addition der letzteren die Instabilen sich wegheben und die Gleichung der Bruttoreaktion resultiert.

Im *einfachsten* Falle unverzweigter Reaktionslinien, einer einzigen Bruttoreaktion und einer einzigen Reaktionsbahn gilt für die Geschwindigkeit ξ' der Bruttoreaktion:

$$\xi' = x_1' = x_2' = x_3' = x_4' = \dots, \quad (1)$$

wo die x' die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen sind, aus welchen sich die Bruttoreaktion aufbaut.

Die Gleichungen in (1) sind der Ausdruck für das „*Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten*“ (PGP), das ich 1936 aufgezeigt habe⁷.

7. Die Beziehungen (1) sind *nicht* im vorhinein gegeben, sondern müssen sich erst *ausbilden*, denn vornächst ist im allgemeinen noch:

$$x_1' \neq x_2' \neq x_3' \neq x_4' \neq \dots, \quad (2)$$

und die Ausbildung erfordert einen Reaktionsakt für sich, dessen Dauer relativ kurz gegenüber der Dauer des folgenden Aktes ist, während welchen die Beziehungen (1) des PGP zu Recht bestehen.

8. Repräsentieren die Gleichheiten (1) die *Gegenwart* des Simultansystems der Bruttoreaktion, so entsprechen die Ungleichungen (2) seiner *Vergangenheit*. Die Vergangenheit (2) macht sich in der Gegenwart (1) insofern noch geltend, als diejenigen Teilreaktionen, die in (2) die relativ

⁵ A. Skrabal, Ber. dtsh. chem. Ges. 77 (A), 1 (1944).

⁶ A. Skrabal, Homogenkinetik, S. 128. Dresden u. Leipzig (1941). Auf diese Monographie beziehe ich mich im Texte mit dem Buchstaben H unter Anführung der Seitenzahl.

⁷ A. Skrabal, Z. Elektrochem. 42, 228 (1936).

raschesten waren, in (1) im *laufenden* chemischen *Gleichgewichte* sind. Ist etwa die Partialreaktionsgeschwindigkeit x_2' die *rascheste*, so können wir die beiden Terme, aus welchen sich die Geschwindigkeit jeder reversiblen Reaktion zusammensetzt, einander *gleichsetzen*. Wir gewinnen derart *eine* Beziehung zwischen den Reaktanten, mit welcher wir in die *restlichen* Beziehungen von (1):

$$\xi' = x_1' = x_3' = x_4' = \dots \quad (3)$$

eingehen. Das x_2' ist daher *nicht Null*, sondern eine *kleine* Differenz *großer* Terme, deren Wert den *anderen* Geschwindigkeiten in (3), also den Geschwindigkeiten der vom Gleichgewicht *entfernten* und damit *zeitbestimmenden* Reaktionen gleichgesetzt werden kann. Der Wert von x_2' kann schon deshalb nicht Null sein, weil damit nach (1) *alle* Geschwindigkeiten Null wären und somit *totales* Gleichgewicht bestünde.

9. Die *einfachsten* Zeitgesetze für die Geschwindigkeit ξ' der Bruttoreaktion resultieren, sowie *alle* Partialreaktionen *bis auf eine* im laufenden Gleichgewicht sind, also *nur eine* zeitbestimmend ist. Diese *eine* Teilreaktion muß aber von ihrem Gleichgewicht *entfernt* sein, ansonst bestünde *totales* Gleichgewicht und absolute Reaktionslosigkeit.

10. Bei *verzweigten* Reaktionslinien treten Partialgeschwindigkeiten als algebraische *Summen*⁸ auf, wie etwa $x_1' = x_2' + x_3'$. Die Geschwindigkeit der Teilreaktion (2) ist nur dann $x_2' = 0$ zu setzen, wenn die Reaktion (2) gegenüber (3) *relativ langsam* ist, also $x_2' \ll x_3'$. Ist hingegen (2) sehr rasch gegenüber (3), so ist x_2' die Geschwindigkeit einer im Gleichgewichte verlaufenden Reaktion, ihre *Terme* sind einander *gleichzusetzen*, das x_2' selbst ist eine *kleine* Differenz, deren Wert aus $x_2' = x_1' - x_3'$ hervorgeht. Die Geschwindigkeit einer im Gleichgewichte verlaufenden Reaktion folgt stets aus den Geschwindigkeiten der von ihren Gleichgewichten entfernten, zeitbestimmenden Reaktionen (rate determining reactions).

11. Gleich dem stationären Zustande (1) kommen die *chemischen* Fließgleichgewichte dadurch zustande, daß ihre Einstellungsgeschwindigkeiten *relativ rasch* sind gegenüber den Geschwindigkeiten jener Vorgänge, die den stationären Zustand bzw. das chemische Fließgleichgewicht zu stören suchen. Die im chemischen Gleichgewichte verlaufenden Reaktionen haben keine treibende Kraft, die Geschwindigkeit ihres Ablaufes wird von der Geschwindigkeit der treibenden Störungsvorgänge diktiert⁹.

2. Meine, die Simultankinetik betreffenden Darlegungen haben durchaus einen positiven Widerhall gefunden¹⁰. Eine, wenn auch nur

⁸ A. Skrabal, Mh. Chem. 80, 21 (1949).

⁹ A. Skrabal, Mh. Chem. 82, 210 (1951).

¹⁰ L. von Bertalanffy, Das biologische Weltbild, S. 121, 173, Bern (1949); Theoretische Biologie, 2. Aufl., Bd. II, S. 51, Bern (1951); Science 111, 23

teilweise Ablehnung haben sie durch *E. Abel* erfahren, der auf dem Gebiete der chemischen Kinetik ausgezeichnete Erfolge zu verzeichnen hat. Was seine Kritik an meiner Behandlung der Simultankinetik anlangt, kann und will ich mich auf meine bisherigen, oben zitierten Arbeiten berufen und mich damit begnügen, oben zitierten Arbeiten berufen und mich damit begnügen. Nur *eine* Meinungsverschiedenheit sei hier hervorgehoben. Sie betrifft die „reaktionslose Pause“, von der *Abel* behauptet, daß „eine solche natürlich nicht existiert“.

Ich habe Herrn *Abel* wiederholt eingeladen, mir einen *Rechenfehler* in meinen Zahlenbeispielen nachzuweisen. Er hat meinen Einladungen lange keine Folge geleistet, sondern erst jetzt seinen Freund und Mitarbeiter *F. Halla*² in das Gefecht geschickt. *Halla* rechnet anders als ich — auf die Rechenmethoden komme ich noch zurück —, doch ist das *Rechenergebnis* bei mir und *Halla dasselbe*. Es ist immer sehr erfreulich, wenn zwei Rechner nach *verschiedenen* Methoden das gleiche Resultat erhalten, genau so erfreulich, wie wenn mehrere *Experimentatoren* auf ganz verschiedenen Wegen zu dem gleichen Meßergebnis gelangen. Es sei hier nur an die übereinstimmende Ermittlung der *Loschmidtschen* Zahl nach ganz verschiedenen Meßmethoden erinnert, wohl einer der größten Triumphe, die die exakte Naturwissenschaft feiern kann.

3. Wenn die Lösung eines Problems auf Schwierigkeiten stößt, so können diese *mathematischer* oder *begrifflicher* Natur sein. Erstere tauchen dann auf, wenn die Entwicklung der Mathematik noch nicht so weit gediehen ist, um das Problem *allgemein* zu lösen. Es bleibt dann noch übrig, die Lösung der Aufgabe numerisch an der Hand von *Zahlenbeispielen* (*R. Wegscheider*) zu versuchen, ein Weg, der sehr häufig betreten werden muß. Im gegebenen Falle bestehen *keine* mathematischen Schwierigkeiten, der mathematische Teil der Aufgabe kann sogar auf mehrfache Weise gelöst werden. Wenn dessen unbeschadet immer noch Schwierigkeiten auftauchen, so sind diese *begrifflicher* Natur. Diese sind die *größeren*, können aber gleichfalls durch Zahlenbeispiele behoben und das Problem dem *Verständnis* nähergebracht werden.

4. Eine chemische Reaktion ist ein „*Vorgang*“ oder ein *Ereignis*, das in der Zeit verläuft (H, 1). Der Chemiker, der die Reaktion *mißt*, „erlebt“ dieses Ereignis, und das Erlebnis ist ein *vollkommenes*, wenn er die Reaktion von „Anfang“ bis „Ende“ *durchmißt*. Der Reaktionsablauf möge an dem denkbar *einfachsten* Falle, an der monomolekularen, irreversiblen Reaktion $A \rightarrow B$ dargetan werden. Um die Reaktion zu *messen*, muß der Chemiker notwendig von einem *Substrat* ausgehen, das den Stoff *A* *enthält*, er kann dann die *Geschwindigkeit* der Reaktion

(1950); Brit. J. Phil. Sci. 1, Nr. 2 (1951). — *K. G. Denbigh*, The Thermodynamics of the Steady State, S. 34. London (1951). — *M. Kilpatrick*, Ann. Rev. Physic. Chem. 2, 255 (1951).

sowohl an der zeitlichen *Abnahme* von A als auch an der zeitlichen *Zunahme* von B messen. Beide sind miteinander durch die *Umsatzvariable* x der Reaktion verknüpft, und zwar nach:

$$A = a - x, \quad B = b + x, \quad (1)$$

wo A und B zugleich auch die variablen Mengen (Konzentrationen) der beiden Stoffe, und a bzw. b ihre vorgegebenen Mengen zur „Startzeit“ sind. Für letztere setzen wir $t = 0$, in welchem Zeitpunkte also auch $x = 0$ ist.

Für die zeitliche Veränderlichkeit der Stoffvariablen folgt nach (1):

$$x' = -A' = B' \quad (2)$$

und für die *Geschwindigkeit* unserer Reaktion

$$x' = k(a - x) \quad (3)$$

und hieraus für die Umsatzvariable durch Integration

$$x = a(1 - e^{-kt}). \quad (4)$$

Des Verständnisses halber bringen wir unsere Gleichungen in die Form eines Zahlenbeispielles und erhalten, indem wir $a = k = 1$ und $b = 0$ wählen, die Tabelle (H, 20¹¹):

t	0	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
A	1	1	1	0,999	0,990	0,905
B	0	10^{-5}	10^{-4}	0,001	0,010	0,095
t	1	10	10^2	10^3	10^4	∞
A	0,368	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-44}$	$5 \cdot 10^{-435}$	0	0
B	0,632	1	1	1	1	1

Obwohl die Reaktionsgeschwindigkeit $x' = A$ zu *Anfang* ($t = 0$) am größten ist, ist erst zur Zeit $t = 10^{-3}$ eine *wesentliche* Abnahme von A zu beobachten. Jede Reaktion braucht eine endliche Zeit, um sich zu *entfalten*. Man kann sie als die *Anlaufzeit* bezeichnen. Während der letzteren ist $A = a = \text{konst.}$

Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich nur an der Hand zeitlich *veränderlicher* Stoffmengen messen. In dieser Hinsicht läßt unsere Reaktion *drei* Zeitabschnitte erkennen. In der „Vorperiode“ ist A konstant und B veränderlich, man kann daher die Geschwindigkeit x' nur an dem Reaktionsprodukt B messen. In der folgenden „Hauptperiode“ ist A und B veränderlich, man kann x' sowohl an A als auch an B messen. Ihren Abschluß findet die Reaktion in der „Endperiode“. In ihr ist das Produkt B konstant, das Edukt A veränderlich, man kann die Geschwindigkeit x' nur an dem Edukt A messen.

¹¹ Auf S. 21 ist in der 19. Zeile von oben ein Druckfehler enthalten. Statt „Schriftformel“ soll es richtig „Schrittformel“ heißen.

Eine Reaktion ist „bequem“ meßbar, sowie sie in der Hauptperiode gemessen werden kann. Sehr langsame Reaktionen lassen sich nur in der Vorperiode, sehr rasche nur in der Endperiode messen. In beiden letzteren Fällen ist es erforderlich, Spuren von B neben viel A bzw. Spuren von A neben viel B zu messen, eine *Kunst*, die der Grazer Mikrochemiker *F. Emich* als „Spurensuche“ bezeichnete.

Der Chemiker, der die Kunst der Spurensuche *nicht* beherrscht, „erlebt“ die Reaktion $A \rightarrow B$ „vollkommen“ nur in der Hauptperiode. Sie erstreckt sich in unserem Zahlenbeispiel etwa über die Zeit von $t = 10^{-3}$ bis $t = 10$, also über 4 Zehnerpotenzen der Zeit. Die erste Zeit entspricht dem „Anfang“, die zweite dem „Ende“ der Reaktion. Wählen wir als Zeiteinheit den *Tag*, so *beginnt* die Reaktion etwa nach einer Minute und *endet* nach 10 Tagen.

Ein Wort ist noch über die Konzentration „Null“ zu sagen. Sie stellt nur einen idealen Grenzfall vor, der im Experimente grundsätzlich niemals realisiert ist. Wie von den chemischen Elementen, so kann man auch von ihren Verbindungen sagen, daß sie — und zwar in jeder Phase — *allgegenwärtig* sind, insbesondere gilt, daß die „reinen“ Stoffe von ihren Zersetzungsprodukten *nicht* absolut *frei* sind. Die Konzentration Null würde zu Schlüssen führen, die mit der experimentellen Erfahrung unvereinbar sind. Es ist also auch das b in unseren Gleichungen (1) immer eine *endliche* Größe. Die *Meßbarkeit* der Reaktion $A \rightarrow B$ *beginnt*, wenn die Umsatzvariable oder die „*Laufzahl*“ x gegenüber b bzw. a nicht mehr verschwindend klein ist, und sie *endet*, wenn $A = a - x$ eine kleine Differenz geworden ist und daher $x = a$ gesetzt werden kann. *Vor* Beginn der Meßbarkeit der Reaktion liegt die Anlaufzeit, wo noch:

$$b \gg x \ll a. \quad (5)$$

Was hier an der irreversiblen, monomolekularen Reaktion $A \rightarrow B$ gezeigt wurde, läßt sich auch an reversiblen, polymolekularen Reaktionen dartun.

5. Der Chemiker vermag Reaktionsgeschwindigkeiten nur aus Umsätzen, aus *veränderlichen* Konzentrationen zu messen, seien letztere nun die des Eduktes oder die des Produktes, oder beider Arten von Reaktanten. Während der Anlaufzeit der Reaktion gilt (5) des vorhergehenden Abschnittes und daher $A = a = \text{konst.}$ und $B = b = \text{konst.}$, es besteht *kein* meßbarer Umsatz, die Anlaufzeit ist *umsatzlos* und damit auch „*reaktionslos*“.

Es kommt nicht darauf an, was reaktionslos *ist*, sondern darauf, was wir als reaktionslos *bezeichnen* wollen. *F. Halla* sagt: „Der unvor-eingenommene, 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 des totalen Umsatzes oder eines der Teilumsätze den Wert 0 annimmt.“ Demgegenüber muß ich einmal feststellen, daß ich mich an den mit der chemischen Kinetik *vertrauten* Leser wende, und dieser wird mir rechtgeben, daß es im chemischen Geschehen selbst in dem einfachsten Falle $A \rightarrow B$ umsatzlose und damit reaktionslose Zeitabschnitte, wie hier die Anlaufzeit, gibt. Wenn die Reaktion $A \rightarrow B$ sehr langsam ist, kann die Anlaufzeit Stunden, Tage oder länger währen. Während dieser Zeit kann der messende Kinetiker „spazieren gehen“, weil es *nichts zu messen* gibt, er ist ein „Arbeitsloser“ im wahrsten Sinne des Wortes.

Selbstredend bestehen zwischen den „Umsatzzeiten“ und den „umsatzlosen oder reaktionslosen Zeitabschnitten“ keine scharfen Grenzen, sondern Übergänge. Ähnlich existieren auch in den mehrfarbigen Spektren Übergänge zwischen den einzelnen Farben, und dennoch wird niemand behaupten, daß es *keine* Spektralfarben gibt.

6. Wir gehen nunmehr zu den *zwei* unabhängigen Simultanreaktionen



über. Sowie ihre Geschwindigkeiten kommensurabel sind, liegt ein *Einakter* vor. Ist eine von ihnen, etwa die Reaktion (1), sehr viel rascher, so verläuft der Gesamtvorgang als *Zweiakter*. Im ersten Akte verläuft die Reaktion (1) so gut wie *allein* bis zu ihrem Gleichgewichte. Erst im folgenden, zweiten Akte verläuft auch (2) mit merklicher Geschwindigkeit und (1) ist *laufendes* Gleichgewicht. Da (1) bereits abgelaufen ist, bevor sich (2) entfaltet, liegt zwischen den beiden Akten eine umsatzlose und damit reaktionslose Pause.

Ein Zahlenbeispiel für den *Zweiakter* habe ich 1943 ausgerechnet¹² und in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Zur Zeit $t = 10^{-10}$ hat sich die Reaktion (1) entfaltet, und zur Zeit 10^{-5} ist sie im Gleichgewichte. Dieser erste Akt erstreckt sich also über 5 Zehnerpotenzen der Zeit. Ihm folgt die reaktionslose Pause von 10^{-5} bis 10^{-3} , also über 2 Zehnerpotenzen der Zeit. Der zweite Akt erstreckt sich von 10^{-3} bis 10^2 , also abermals über 5 Zehnerpotenzen der Zeit. Mit $t = 10^2$ ist das *totale* Gleichgewicht erreicht und $A = 0,0059$, $Z = 0,0118$ und $B = 1,1823$ *endgültig*.

Während der ganzen reaktionslosen Pause sind alle Konzentrationen *konstant*, und zwar $A = 0,333$, $Z = 0,666$ und $B = 0,200$. Es gibt *keinen* Umsatz, aus dem sich eine Reaktionsgeschwindigkeit berechnen ließe. So sieht also die „reaktionslose Pause“ aus, die — *nach Abel* — „natürlich nicht existiert“.

¹² A. Skrabal, Mh. Chem. 74, 293 (1943).

Vor dieser Pause sind A und Z veränderlich, denn es verläuft $A \rightleftharpoons Z$, nach dieser Pause ist auch B veränderlich, es verlaufen $A \rightleftharpoons Z$ (1) und $Z \rightleftharpoons B$ (2).

Zu meinem Kommentar zur Tabelle sagt *Halla*: „Nun bemerkt *Skrabal* in der kleingedruckten Legende zu dieser Tabelle: ‚Der Umsatz nach der Reaktion des ersten Aktes spielt sich in dem Zeitbereich von 5 Zehnerpotenzen ab‘ (gemeint ist also offenbar die Zeit von $t = 0$ bis $t = 10^{-5}$ H).“

Darauf habe ich zu erwidern: Nein, das ist *nicht* gemeint, denn da $t = 0$ gleich $t = 10^{-\infty}$, umfaßt der Bereich von $t = 0$ bis $t = 10^{-5}$ *nicht* 5, sondern *unendlich viele* Zehnerpotenzen. Gemeint ist vielmehr der Zeitpunkt $t = 10^{-10}$ von der *Entfaltung* der Reaktion $A \rightleftharpoons Z$ bis zu ihrem erreichten *Gleichgewicht* $t = 10^{-5}$, denn allein *dieser* Bereich umfaßt 5 Zehnerpotenzen der Zeit, also einen *endlichen* Zeitbereich.

7. *Halla* will von einer „reaktionslosen Pause“ nur dann sprechen, „wenn die Geschwindigkeit x' des totalen Umsatzes oder Teilumsatzes den Wert $x' = 0$ annimmt“.

Dem ist entgegenzuhalten, daß die Geschwindigkeit x' *keine* gemessene, sondern eine *abgeleitete* Größe ist. Was der Experimentator *mißt*, sind immer nur *Konzentrationen* in einzelnen *Zeitpunkten*, also „*Simultankonzentrationen*“ (H, 132, 199). Wenn er *nicht* weiß, was in dem System vor sich geht, wird er von Zeit zu Zeit eine Totalanalyse des Systems vornehmen. Sowie er über einen endlichen Zeitbereich *keine* Konzentrationsveränderungen wahrzunehmen vermag, wird er sagen können, daß dieser Zeitbereich *umsatzlos* oder *reaktionslos* ist. Wieder in anderen Zeitbereichen wird er *veränderliche* Konzentrationen beobachten und feststellen, *welche unabhängigen Reaktionen* in den einzelnen Zeitabschnitten verlaufen¹³.

Auf diese Weise kann er im gegebenen Falle sagen:

1. Die Zeit von 0 bis 10^{-10} ist *reaktionslos*.
2. Von 10^{-10} bis 10^{-5} verläuft $A \rightleftharpoons Z$ so gut wie *allein* bis zum Gleichgewichte.
3. Die Zeit von 10^{-5} bis 10^{-3} ist abermals *reaktionslos*.
4. In der Zeit von 10^{-3} bis 10^2 verlaufen als unabhängige Reaktionen $A \rightleftharpoons Z$ und $Z \rightleftharpoons B$ nebeneinander, also als *Simultanreaktionen*.
5. Zur Zeit ∞ , im Experimente bereits zur Zeit 10^2 , herrscht *totales* Gleichgewicht.

Über den *ganzen* durchgemessenen Zeitbereich von 10^{-10} bis 10 sind die Geschwindigkeiten x_1' und x_2' der Reaktionen ununterschiedlich *endlich*, ebenso auch zur Zeit der Umsatzlosigkeit.

¹³ A. Skrabal, Mh. Chem. 84, 102 (1953).

Die *Geschwindigkeiten* x_1' und x_2' haben also mit der Umsatz- oder Reaktionslosigkeit *nichts* zu tun.

8. *F. Halla* bemerkt: „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‘ 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.“

Darauf erwidere ich: Jawohl, die außerordentlich verschiedenen Teilgeschwindigkeiten habe ich eben *absichtlich* darum gewählt, weil ich einen *Zweiaktverlauf* an einem Zahlenbeispiel *demonstrieren* wollte. Die *gewählten* extremen Geschwindigkeiten liegen in dem Bereich von 10^6 bis 10^0 , also von 6 Zehnerpotenzen. Im *Experimente* sind die Geschwindigkeiten bzw. ihre Koeffizienten *naturgegeben*. Unsere Reaktionen (1) und (2) sind *beide* Tautomerisierungen, also *gleichgerartet* und miteinander *vergleichbar*. An meinem Institute haben wir auf Grund von *Messungen* solcher Reaktionen gezeigt, daß sie ihrer Geschwindigkeit nach nicht nur um 6, sondern um 17 Zehnerpotenzen auseinander liegen¹⁴. Wenn sie Simultanreaktionen sind, so bedingen sie *naturnotwendig* einen Mehraktverlauf. Die Mehrakter, die *E. Abel* als „*Zerstückelung*“ bezeichnet, sind also nicht *menschen-*, sondern *naturgewollte* Erscheinungen, ebenso wie die zwischen derartigen Reaktionsakten fallenden kürzeren oder längeren „reaktionslosen Pausen“.

F. Halla will diesen von mir eingeführten Begriff „besser vermieden wissen“. Das steht ihm natürlich frei, ebenso wie es mir freisteht, an diesem Begriff, den ich als einen *zweckmäßigen* erkannt habe, festzuhalten.

9. Ich komme nunmehr zur *Berechnung* des Reaktionsablaufes der Simultanreaktionen (1) und (2).

Für die laufenden Konzentrationen der Reaktanten gilt *allgemein*:

$$A = a - x_1, \quad Z = x_1 - x_2, \quad B = b + x_2$$

und für die Simultangeschwindigkeiten daher *allgemein*:

$$x_1' = k_1(a - x_1) - k_2(x_1 - x_2),$$

$$x_2' = k_3(x_1 - x_2) - k_4(b + x_2).$$

Zur Lösung der Rechenaufgabe habe ich diese simultanen Differentialgleichungen *integriert* (H, 190). *F. Halla* rechnet anders, indem er mit *Laplace-Transformationen* operiert¹⁵. Das Rechenergebnis ist *dasselbe*.

¹⁴ *A. Skrabal* und *R. Skrabal*, Z. physik. Chem. **181**, 449 (1938).

¹⁵ Vgl. etwa *H. Sirk*, Mathematik für Naturwissenschaftler, 4. Aufl., S. 192. Dresden u. Leipzig (1944).

Diese *allgemeinen* Lösungen der Rechenaufgabe *muß* man heranziehen, wenn die Geschwindigkeiten der Reaktionen (1) und (2) von ähnlicher Größenordnung sind, also im Falle des *Einakters*.

Wenn aber (1) sehr viel rascher geht als (2), so liegt ein *Zweiakter* vor, dessen Berechnung immer *einfacher* ist als die des *Einakters*. Zur Berechnung des *Zweiakters* genügen die *Elemente* der Infinitesimalrechnung. Wenn man daher den *Zweiakter* aus den *allgemeinen* Gleichungen des *Einakters* herleitet, so heißt dies „mit Kanonen auf Spatzen schießen“.

Die überaus einfache Berechnung des *Zweiakters* habe ich in meiner Arbeit¹² durchgeführt und in ihr gleichzeitig den Begriff des „*laufenden Gleichgewichtes*“ dargelegt, eines Begriffes, über den die Meinungen im Schrifttum auch heute noch auseinandergehen. Eine einfache Rechnung zeigt, daß — bis auf einen konstanten *Zahlenfaktor* — die Geschwindigkeit x_1' der im Gleichgewicht verlaufenden Reaktion (1) der Geschwindigkeit x_2' der zeitbestimmenden Reaktion (2) *gleich* ist.