

Von den irreversiblen und den analytischen Reaktionen.

Von
A. Skrabal¹.

(Eingelangt am 26. Oktober 1954.)

Der *Ablauf* eines reaktionsfähigen chemischen Systems, der immer erst im *totalen Gleichgewichte* endet, gewährt derart viele Aspekte, daß sich ein schrittweises Eindringen in das Problem empfiehlt. In der vorliegenden Arbeit wird der Unterschied zwischen den *irreversiblen Reaktionen* und den *analytischen Reaktionen*, die in der *quantitativen Analyse* Anwendung finden, aufgezeigt.

1. Chemische Umsetzungen oder Reaktionen vermögen nur in jenen Stoffsystemen stattzufinden, die *abseits* von ihrem totalen Gleichgewichte liegen. Der *zeitliche Ablauf* solcher Systeme und seine *Lenkung* kann auf mannigfache Weise erfolgen. Es gibt so *viele Seiten des Problems*, daß letztere zu einem systematischen Studium einladen. Auf dem Gebiete des Reaktionsablaufes waren die Analytiker, die *quantitative Analyse* betrieben, die Pfadfinder und Wegbereiter. Die quantitative Analyse mit Hilfe von Waage, Eudiometer und Bürette führte zu den *stöchiometrischen Grundgesetzen*² und damit zur Atom- und Molekulartheorie. Mit ihr erst setzt die *neuzeitliche Chemie* ein. Sie ist heute etwa eineinhalb Jahrhunderte alt und also eine relativ junge Wissenschaft, jünger als Mathematik, Geometrie, Physik, Astronomie, Geodäsie und andere exakte Naturwissenschaften.

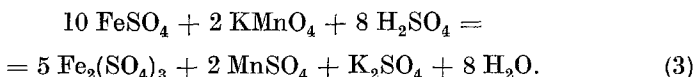
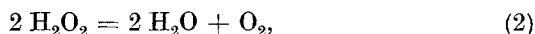
Die analytischen Reaktionen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie gleich den „irreversiblen Reaktionen“ praktisch, das heißt im Experimente, quantitativ vollkommen, also *restlos*, ablaufen, obschon sie grundsätzlich reversibel sind, und ferner dadurch, daß ihr Ablauf nach *einer* und *nur einer* Reaktionsgleichung erfolgt. In Ansehung dieser Eigenschaft werden sie auch als „*glatte Reaktionen*“ bezeichnet. Der quantitative

¹ A. Skrabal, Graz, Humboldtstr. 29. Der Verfasser widmet diese Schrift Herrn Kollegen L. Ebert aus Anlaß seines 60. Geburtstages am 19. Juni 1954.

² Vgl. etwa A. Skrabal, Das Atom. Graz. 1926.

Ablauf bringt es mit sich, daß der reagierende Stoff — bei polymolekularen Reaktionen der „Unterschubstoff“ — mit Ende des Geschehens der Menge nach gleich *Null* gesetzt werden kann.

2. Als Beispiele analytischer Reaktionen sei der folgenden drei gedacht:



Im üblichen Experimente sind sie irreversibel. Zu ihrer grundsätzlichen Reversibilität gelangen wir erst auf dem Weg einer oft sehr gewagten und kühnen *Extrapolation*, die *im Experimente nicht* gehörig begründet ist.

Die erste Reaktion ist eine Gasreaktion und wird durch Zündung eingeleitet. Sie wird zur Analyse der Luft herangezogen und ist von großer historischer Bedeutung³. Zwar kann man bei *sehr hoher* Temperatur Wasserdampf in seine Elementarbestandteile spalten, die Übertragung dieser Spaltung auf *mäßige* Temperaturen entspricht einer *Temperatur-extrapolation*.

Die zweite Reaktion verläuft in wäßriger Lösung am Wasserbade restlos. Obwohl wir im Zeitalter der Drucksynthesen leben, hat man bisher aus Wasser und hochgespanntem Sauerstoff noch nicht Wasserstoffsperoxyd darzustellen vermocht. Die Umkehrung der Reaktion (2) entspricht einer *Druckextrapolation*.

Die *dritte* Reaktion, die allbekannte „Eisentitration“, verläuft ohne weiteres und in dem Maße, als man Permanganat der sauren Lösung des Eisensalzes zufügt. Zwar vermag man nach der schönen Reaktion von *Walter Crum* Spuren von Mangansulfat mit *Bleisuperoxyd* zu Permanganat zu oxydieren, *nicht* aber mit Ferrisalz. Letztere Reaktion würde der Umkehrung der Reaktion (3) entsprechen oder einer „*chemischen Extrapolation*“. Gegen eine solche Umkehrung sträubt sich selbst das „chemische Gefühl“, das ansonst in der Wissenschaft Chemie ein ausgezeichneter Führer ist.

3. Der *Unterschied* zwischen einer *irreversiblen* und einer *analytischen* Reaktion sei an dem denkbar einfachsten Falle, an der monomolaren Reaktion



dargetan.

³ *Wilhelm Ostwald*, Der Werdegang einer Wissenschaft, S. 73. Leipzig. 1908.

Bedeutet A und B zugleich auch die Mengen der beiden Stoffe im molaren Maße, so ist im *Zuge* der Reaktion

$$A = a - x, \quad B = b + x, \quad (2)$$

wo a und b die Anfangsmengen, also die *Mengen* zur Zeit $t = 0$ sind, und x die *Umsatzvariable* der Reaktion (1) ist. Für die Reaktionsgeschwindigkeit (RG) zur Zeit t gilt dann:

$$x' = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2(b + x)$$

oder damit identisch:

$$x' = (k_1 + k_2) \left[\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right].$$

Das erste Glied im Eckklammerausdruck bedeutet alsdann den Wert ξ von x für die Zeit ∞ oder das Gleichgewicht, also:

$$\xi = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}, \quad (3)$$

und für die RG wird⁴:

$$x' = (k_1 + k_2)(\xi - x). \quad (4)$$

Die laufenden Werte der Reaktanten ergeben sich dann in der Fassung von *R. Tambs Lyche*⁵ zu:

$$\left. \begin{aligned} A &= (a + b) \left[\frac{k_2}{k_1 + k_2} + \frac{\xi}{a + b} e^{-(k_1 + k_2)t} \right] \\ B &= (a + b) \left[\frac{k_1}{k_1 + k_2} - \frac{\xi}{a + b} e^{-(k_1 + k_2)t} \right] \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Diese Formeln vereinfachen sich sehr wesentlich. Da wir die analytische Reaktion wie die irreversible in der Richtung $A \rightarrow B$ messen wollen, wählen wir a groß gegenüber b . Ferner ist k_1 groß gegenüber k_2 , woraus für ξ nach (3) folgt:

$$\xi = a \quad (6)$$

und für das Reaktionsprodukt B nach (5):

$$B = a [1 - e^{-k_1 t}], \quad (7)$$

also ganz *unabhängig* von dem Koeffizienten k_2 der *Gegenwirkung* der Reaktion (1).

Bezeichnen wir die Gleichgewichtskonstante der *analytischen* Reaktion mit $\varepsilon = k_2/k_1$, wo ε klein gegenüber 1 ist, so gilt für die Menge des Eduktes nach (6) und (5):

$$A = a [\varepsilon + e^{-k_1 t}], \quad (8)$$

zwar abhängig von dem Gleichgewichtswerte ε , aber abermals *unabhängig* von dem Koeffizienten k_2 der Gegenreaktion von (1).

⁴ *A. Skrabal*, Homogenkinetik, S. 94. Dresden. 1941.

⁵ *R. Tambs Lyche*, Kgl. norske vidensk. Skrifter Nr. 4 (1928).

Nach (7) und (8) berechnen wir nunmehr den Verlauf der *irreversiblen* Reaktion ($\varepsilon = 0$) und wählen zur Vereinfachung $a = 1$ und $k_1 = 1$.

Das Ergebnis der numerischen Rechnung ist in der Tabelle⁶ wiedergegeben. Von den Werten von A , die gegenüber 1 verschwinden, ist nur die Größenordnung angeführt.

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

Die irreversible Reaktion ist *ziellos*, sie verläuft nach einer unendlichen Reihe der Entwicklung „in den Sand“. Die analytische Reaktion hat ein Ziel, das „chemische Gleichgewicht“. Wann wird dieses im *Experimente* erreicht?

Aus der Tabelle ersieht man, daß dies im Zeitintervall 10 bis 100 der Fall ist, doch näher der Zeit 10. Der *gesuchte* Zeitpunkt läßt sich *exakt berechnen*.

Laufend ist nach (7):

$$B = 1 - e^{-t}, \quad (9)$$

im *Gleichgewichte* hingegen nach (8):

$$B = 1 - A = 1 - \varepsilon. \quad (10)$$

Eliminiert man aus (9) und (10) das B , so wird:

$$e^{-t} = \varepsilon \quad (11)$$

oder logarithmiert:

$$t = \frac{-\log \varepsilon}{\log e}.$$

Wählen wir für die analytische Reaktion den gegenüber 1 kleinen Wert $\varepsilon = 10^{-6}$, so ergibt sich

$$t = \frac{6}{0,4343} = 13,8. \quad (12)$$

Die analytische Reaktion hat also ihr Gleichgewicht bereits zur Zeit $t = 13,8$ erreicht. Von da ab sind die laufenden Konzentrationen *konstant* und *endgültig*:

$$A = 1 \cdot 10^{-6}, \quad B = 1.$$

Die unendliche Reihe der irreversiblen Reaktion wird durch das Gleichgewicht der analytischen im Zeitpunkt 13,8 förmlich „abgehackt“.

⁶ A. Skrabal, Mh. Chem. 84, 461 (1953).

Vor diesem Zeitpunkt ist der Verlauf der analytischen und der irreversiblen Reaktion der nämliche.

Je kleiner das ε , um so *später* wird die Reihe der irreversiblen Reaktion abgehakt, so für $\varepsilon = 10^{-12}$ erst zur Zeit $t = 27,6$. Für $\varepsilon = 10^{-\infty} = 0$ geht aus der analytischen Reaktion die irreversible hervor.

Ganz analoge Erwägungen gelten für die polymolekularen Reaktionen, nur wird der größtmögliche Umsatz durch den *Unterschußstoff* bestimmt. Bei der Luftanalyse nach der Knallgasreaktion ist dies der Sauerstoff O_2 . Ist zu Anfang $[O_2] = 1$, so ist zu Ende der irreversiblen Reaktion $[O_2] = 0$, zu Ende der analytischen $[O_2] = \varepsilon$, wo $\varepsilon \ll 1$.

Zwischen den irreversiblen und den analytischen Reaktionen besteht dem Umfange wie der Geschwindigkeit nach qualitativ und quantitativ weitgehende *Übereinstimmung*.