

tät zunehmend erst ein und dann noch ein weiterer Bandenkopf kräftig auftreten. Diese zeigen in Übereinstimmung mit der Erwartung gegen die $^{14}\text{N}_2$ -Kante eine Verschiebung von 6 bzw. 12 Å und gehören somit zu den Molekeln $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und $^{15}\text{N}_2$. Im Entladerohr stellt sich das Gleichgewicht zwischen den einzelnen Molekülsorten rasch ein, entsprechend nimmt die Intensität der $^{14}\text{N}_2$ -Bande ab und ist auf der letzten Aufnahme ebenso groß wie die der $^{15}\text{N}_2$ -Bande, während die $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -

¹¹ Auf diese Möglichkeit wurden wir besonders durch die Arbeiten von K. Wieland hingewiesen, der z. B. die Häufigkeit der Cl-Isotope auf 5% genau mit nur 5 γ HgCl_2 bestimmen konnte (Helv. chim. Acta 26, 1939 [1943]).

Bande deutlich intensiver ist. Dies erklärt sich aus der Häufigkeit der Molekelsorten, die sich bei reinem $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ wie $^{14}\text{N}_2$: $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$: $^{15}\text{N}_2=1:2:1$ verhalten.

Unter bestimmten Voraussetzungen lassen sich die Aufnahmen zur Abschätzung der ^{15}N -Konzentration heranziehen¹¹. Man ist dann in der Lage, bereits mit weniger als 1 mg Substanz das Isotopenverhältnis mit einer für viele Fälle ausreichenden Genauigkeit anzugeben.

Hrn. Dr. G. Dickel danken wir für seine Hilfe bei den Gasdichtemessungen. Die geplante Fortsetzung der Arbeit bis zur Reindarstellung des $^{15}\text{N}_2$ ist wegen der Zerstörung der großen Trennrohranlage im Herbst 1944 in absehbarer Zeit nicht möglich.

Molekel-sorte	ν_{rot} in cm^{-1} Rotationsanteil von der Nullstelle bis zur Umkehrstelle des P-Zweiges	ν_v Schwingungs- anteil in cm^{-1}	$\nu_e + \nu_v + \nu_{\text{rot}}$ in cm^{-1}	Banden- kopf in Å	Verschiebung gegen $^{14}\text{N}_2$ in Å	
					be- rechnet	be- obachtet
$^{14}\text{N}_2$	— 19,4	3934,4	33 585,6	2977,47	—	—
$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$	— 18,9	3868,5	33 520,2	2983,28	5,81	6
$^{15}\text{N}_2$	— 17,5	3801,5	33 454,6	2989,12	11,65	12

Tab. 3. Isotopieeffekt am Übergang 2,0 der Stickstoffbande bei 2977,5 Å im 2. positiven System. ($\nu_e = 29670,6 \text{ cm}^{-1}$.)

Über den Ablauf zusammengesetzter chemischer Reaktionen

Systeme von Reaktionen I. Ordnung

Von WILHELM JOST

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforschg. 2 a, 159—163 [1947]; eingegangen am 5. November 1946)

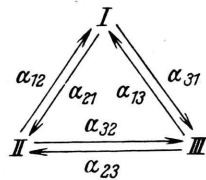
Hermann Braune zum 60. Geburtstag gewidmet

1. Es kann gezeigt werden, daß in beliebig kompliziert zusammengesetzten chemischen Umwandlungen nach der I. Ordnung keine Periodizität auftreten kann, sofern das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität erfüllt ist.

2. Darüber hinaus gilt die schärfere Aussage: die Konzentration jeder Komponente dieses Systems kann als Funktion der Zeit höchstens ($n-2$) Extrema durchlaufen, wenn n die Zahl der Komponenten ist.

I.

Es ist bekannt, daß man bei der Berechnung der wechselseitigen Umlagerung dreier Stoffe nach nebenstehendem Schema von Reaktionen I. Ordnung Lösungen konstruieren kann, die einem Einstellen des Gleichgewichts durch gedämpfte



Schwingungen entsprechen, sofern man beliebige Verhältnisse zwischen den sechs Geschwindigkeitskonstanten α_{ij} zuläßt¹. Die Periodizität geht verloren, wenn man die Gültigkeit des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität zugibt, wie eben-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

mit den entsprechenden Nebenbedingungen nur reelle Wurzeln hat, stand bisher aus. Der Beweis für die Realität der Wurzeln von (7) läßt sich nach M. Krafft wie folgt führen: Die in (7) stehende Determinante wird mit dem Faktor

$$\frac{q_1 q_2 \cdot \cdot \cdot q_n}{q_1 q_2 \cdot \cdot \cdot q_n} = 1$$

wie folgt multipliziert. Jeden Faktor des Zählers multiplizieren wir mit der Spalte gleicher Nummer, jeden Faktor des Nenners mit der Zeile gleicher Nummer und erhalten:

$$\begin{vmatrix} \beta_{11} - \lambda & \beta_{12} & \beta_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \beta_{21} & \beta_{22} - \lambda & \beta_{23} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \beta_{n1} & \beta_{n2} & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (8)$$

wobei

$$\beta_{ij} = \alpha_{ij} \frac{q_j}{q_i}.$$

Über die zunächst willkürlichen q wird nun so verfügt, daß

$$\beta_{ij} = \beta_{ji}$$

wird; d. h. es muß

$$\alpha_{ij} \frac{q_j}{q_i} = \alpha_{ji} \frac{q_i}{q_j}, \quad \frac{q_j}{q_i} = \sqrt{\frac{\alpha_{ji}}{\alpha_{ij}}} = \sqrt{\frac{x_j^g}{x_i^g}}$$

sein [n. Gl. (1)]. Diese Bedingung ist erfüllt mit

$$q_j = \sqrt{x_j^g}.$$

Damit ist der Beweis für die Realität der Wurzeln auf den bekannten Beweis für die der Säkulargleichung zurückgeführt und Periodizität der Lösungen von (3) ausgeschlossen.

III.

Es ist bemerkenswert, daß von der Bedingung (4) für diesen Beweis nicht Gebrauch gemacht wird. Das bedeutet, die Wurzeln bleiben noch reell, wenn man die α_{ij} durch beliebige andere reelle Größen ersetzt.

Will man darüber hinaus beweisen, daß die λ

⁴ C. Bankwitz, Math. Ann. 103, 145 [1930]. Die von Bankwitz gemachten Voraussetzungen sind hier erfüllt bzw. immer erfüllbar.

negativ sein müssen (abgesehen von der trivialen Lösung $\lambda = 0$), wie dies der physikalische Tatbestand erfordert, dann ist auch diese Bedingung (4) erforderlich. (7) führt auf eine Gleichung, in welcher die Koeffizienten als Summen von Hauptminoren der Matrix der α_{ij} gegeben sind. Aussagen über die Vorzeichen dieser Hauptminoren liefert ein Determinantensatz von Bankwitz⁴.

Bei Determinanten:

$$\begin{vmatrix} A_1 + \sum a_{1\nu} & -a_{12} & \cdot & \cdot & -a_{1m} \\ -a_{21} & A_2 + \sum a_{2\nu} & \cdot & \cdot & -a_{2m} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ -a_{m1} & -a_{m2} & \cdot & A_m + \sum a_{m\nu} \end{vmatrix} = \Delta_m \quad (9)$$

mit

$$A_\nu, a_{\mu\nu} \geq 0$$

ist jeder Hauptminor > 0 . Diese Determinanten m -ter Ordnung unterscheiden sich von den bei uns auftretenden um einen Faktor $(-1)^m$. Da in unserer Schreibweise die Unbekannte als Faktor $(-\lambda)^{n-m}$ auftritt, so lautet die resultierende Gleichung

$$(-1)^n \lambda^n + b_1 \lambda^{n-1} (-1)^n + \dots + b_n (-1)^n = 0, \quad (10)$$

wo alle $b > 0$ sind ($b_n = 0$). Nach Wegheben des Faktors $(-1)^n$ sind also sämtliche Koeffizienten positiv. Nach der Descartesschen Vorzeichenregel sind sämtliche Wurzeln daher negativ. Diesen zweiten Teil des Beweises verdanke ich Hrn. K. Reidemeister.

IV.

Das vorliegende System linearer Differentialgleichungen I. Ordnung mit konstanten Koeffizienten erlaubt eine Transformation auf „Normalkoordinaten“⁵

$$\xi_i = \sum_k \gamma_{ik} x_k, \quad i = 1, 2 \dots n, \quad (11)$$

so daß

$$\dot{\xi}_i = \lambda_i \xi_i, \quad (12)$$

also

$$\dot{\xi}_i = a_i e^{\lambda_i t}, \quad (12a)$$

⁵ Vergl. etwa Kamke³. Es ist also weiter $x_i = \sum_k \check{\gamma}_{ik} \xi_k$, wo $\|\check{\gamma}_{ik}\|$ die zu $\|\gamma_{ik}\|$ reziproke Matrix.

wobei die λ_i die Wurzeln der charakteristischen Gl. (7). Allgemein können wir setzen:

$$\xi_1 = \sum_k x_k = a_1; \quad \dot{\xi}_1 = O \cdot \xi_1 \quad (13)$$

(Satz von der Erhaltung der Masse).

Die Gln. (12, 12a) stellen die „Bahnkurven“ des Systems dar. Speziell im Fall $n=3$ kommt zu (13) die Beziehung hinzu:

$$\xi_2^{\lambda_3} \xi_3^{-\lambda_2} = a_2^{\lambda_3} a_3^{-\lambda_2}.$$

Die Bahnkurven sind „W-Kurven“⁶, deren Eigenschaften bekannt sind. Für reelle Exponenten sind dies parabelähnliche Kurven, die durch den Nullpunkt des Koordinatensystems der ξ_2, ξ_3 verlaufen, der von beiden Seiten her für $t \rightarrow \infty$ erreicht wird. Eine durch den Punkt $\xi_2, \xi_3 = 0$ gehende Gerade⁷ schneidet einen Ast der W-Kurve in einem weiteren Punkt. Infolgedessen werden auch die Geraden

$$O = \dot{x}_i = \sum a_{ik} x_k, \quad i, k = 1, 2, 3 \quad (14)$$

nur in einem Punkt geschnitten und die Kurven $x(t)$ können höchstens ein Extremum aufweisen.

Für beliebig viele Variable gilt folgendes. Bei n Variablen kann die Bahnkurve als Kurve im $(n-1)$ -dimensionalen Raum gedeutet werden (wegen $\xi_1 = \text{const.}$); die Projektionen dieser Kurve auf sämtliche zweidimensionalen Koordinatenebenen (z. B. $\xi_2 \xi_3$) sind W-Kurven (Gl. 12b); mit einer durch den Nullpunkt der $\xi_2 \dots \xi_n$ gehenden $(n-2)$ -dimensionalen Hyperebenen (Bedingungsgleichung für $\dot{x}_i = 0$ und mit der Gleichung $\xi_1 = \text{const.}$) kann die Bahnkurve höchstens $(n-2)$ Schnittpunkte (außer dem Punkt $\xi_2 = \xi_3 = \dots \xi_n = 0$) gemeinsam haben. Also kann ein x_i in einem n -Komponenten-System höchstens $(n-2)$ Extrema annehmen. Dieser Satz läßt sich, wegen des Baus der Differentialgleichungen, sofort auf sämtliche Differentialquotienten der x übertragen. Es ist also z. B. auch ein solcher Verlauf der Konzentration gegen die Zeit ausgeschlossen, bei dem zwar die Zahl der erlaubten Extrema nicht überschritten wird, dazwischen die Reaktionsgeschwindigkeit aber beliebig ab- und zunimmt⁸ (zusätzliche Extrema in \dot{x} !).

⁶ Vergl. F. Klein u. S. Lie, Math. Ann. 4 [1876].

⁷ In der Ebene (13).

Was ist die Bedeutung der ξ_i ? In dem (sonst uninteressanten) Fall der wechselseitigen Umwandlung nur zweier Substanzen kann man ξ_1 und ξ_2 durch rein physikalische Überlegungen finden als diejenigen unabhängigen Linear-Kombinationen, welche sich exponentiell mit der Zeit ändern. Daß $\xi_1 = x_1 + x_2 (= a_1 e^{ot}; \lambda_1 = 0)$ sein muß, ist evident. ξ_2 kann nur monoton gegen 0 gehen. Diejenige Linearkombination von x_1 und x_2 , welche für $t \rightarrow \infty$ zu 0 wird, ist durch das Massenwirkungsgesetz gegeben (x_1^q, x_2^q Gleichgewichtswerte):

$$x_1^q a_{21} - x_2^q a_{12} = 0. \quad (15)$$

Also kann ξ_2 nur gleich $x_1 a_{21} - x_2 a_{12}$ werden, und man überzeugt sich, daß mit $\lambda_2 = -(\alpha_{12} + \alpha_{21})$ die Gleichung erfüllt ist

$$\dot{\xi}_2 = \lambda_2 \xi_2. \quad (16)$$

Bei mehr als zwei Variablen reicht diese Bedingung, obwohl sie notwendig ist, nicht mehr zur Bestimmung der Linearkombinationen $\xi_2 \dots \xi_n$ aus.

Es gibt unter den Bahnkurven gerade Linien; dies sind die Achsen des transformierten Koordinatensystems $\xi_2, \xi_3 = 0$ (bei $n=3$). Liegt der das System repräsentierende Punkt auf einer Geraden ξ_2 oder $\xi_3 = 0$ (bzw. bei mehr als 3 Variablen auf einer der Ebenen bzw. Hyperebenen $\xi_i = 0$), so muß er, wegen $\dot{\xi}_i = \lambda_i \xi_i = 0$, dauernd auf dieser verbleiben. Daraus ergibt sich in gewisser Analogie zu den Verhältnissen in der Dynamik der Punktsysteme die folgende Bedeutung der Normalkoordinaten: es existieren in einem System mit n Variablen neben der trivialen Kombination (13) $(n-1)$ Linearkombinationen ξ_i der Koordinaten x_j , welche die Eigenschaft haben, daß sie exponentiell mit der Zeit auf Null abklingen und daß man einzelne von diesen unabhängig von den anderen „anregen“ kann.

Kann man aus den Differentialgleichungen der Reaktionskinetik (allgemein, nicht nur im Falle von Reaktionen I. Ordnung) nur folgern, daß die Freie Energie bzw. das Thermodynamische Potential eines isothermen Systems sich nur monoton ändern, nämlich abnehmen kann, so gilt nach

⁸ Auch der radioaktive Zerfall gehört als ausgearteter Fall zu den obigen Betrachtungen; der Beweis von II ist dann zwar nicht gültig, aber auch nicht nötig, da man die Realität der Wurzeln ohnehin sofort erkennt. Alle Beziehungen von IV. lassen sich an diesem Beispiel bequem verifizieren.

obigem das gleiche für die $(n-1)$ ausgezeichneten Kombinationen der Koordinaten.

Übrigens ist es möglich, eine Potentialfunktion Φ zu definieren, als deren partielle Ableitungen nach ξ_i man die ξ_i erhält. Eine tiefer gehende physikalische Bedeutung dieser Funktion ist aber nicht zu erkennen.

Das Ziel unserer Untersuchung muß natürlich sein, zu allgemeinen Aussagen auch für Systeme nichtlinearer Gleichungen zu gelangen. Einfach

einsehen läßt sich zunächst nur, daß auch bei speziellen Gleichungssystemen II. Ordnung sowie I. und II. Ordnung gleichzeitig in der Umgebung des Gleichgewichts die obigen Beziehungen näherungsweise bestehen bleiben.

Hrn. M. Krafft bin ich für den in II. enthaltenen Beweis zu Dank verpflichtet. Hr. K. Reidemeister habe ich für zahlreiche anregende Diskussionen während der Monate größter äußerer Unruhe zu danken, die für die vorliegende Arbeit (insbes. Teil IV) entscheidend waren.

Über Wasserstoffaustauschkatalyse an oxydischen Kontakten

Von ARNOLD EUCKEN und EWALD WICKE

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. 2 a, 163—166 [1947]; eingegangen am 14. Oktober 1946)

Hermann Braune zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wird die Vorstellung entwickelt, daß sich bei der Spaltung von Alkoholen in Wasser und von Olefinen an oxydischen Kontakten (Bauxit und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) oberflächliche Hydroxylgruppen der Kontakts substanz katalytisch betätigen. Die Wirksamkeit dieser Hydroxylgruppen beruht auf einem durch das „Prinzip der geringsten Strukturänderung“ ausgezeichneten Austauschmechanismus von H-Partikeln. Aus dieser Vorstellung ergibt sich eine Reihe von Folgerungen über den Einfluß der Besetzungsdichte der Oberfläche mit Hydroxylgruppen, über die durch den Austausch zu überbrückenden Atomabstände und über das Verhalten mit OD-Gruppen besetzter Kontaktoberflächen, die experimentell nachgeprüft und mit dem entworfenen Reaktionsmechanismus in Einklang gefunden werden.

In einer früheren kurzen Mitteilung¹ wurde für die Wasserabspaltung aus Alkoholen an Oxydkontakten folgendes Schema des Reaktionsablaufs an der Kontaktoberfläche entwickelt:

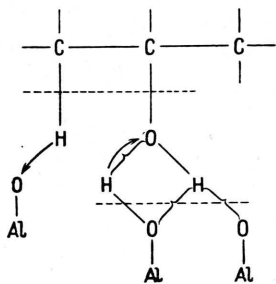


Abb. 1. Der Zerfall von Isopropylalkohol in Wasser und Propylen an Aluminiumoxyd (schematisch).

Hiernach liefert eine oberflächliche Hydroxylgruppe des Kontaktes ein H-Atom zu der ent-

stehenden Wassermolekel, während gleichzeitig ein H-Atom einer Methylgruppe zu einem benachbarten Sauerstoff des Kontaktes übertritt und dort eine neue OH-Gruppe bildet. Die Kontaktoberfläche wirkt hierbei somit als Wasserstoffaustauschpartner, indem sie die Übertragung von Wasserstoffatomen über räumliche Entfernungen vermittelt, ohne daß hierzu erhebliche Verzerrungen der Alkoholmolekel — wie etwa für die gleiche Reaktion im homogenen Gasraum — erforderlich sind. Die räumliche Anordnung der Reaktionsprodukte wird im Adsorptionskomplex bereits weitgehend vorgebildet, so daß für das Umspringen der Valenzelektronen keine erheblichen räumlichen Verschiebungen von Atomschwerpunkten mehr erforderlich sind. Hierauf beruht die eigentliche reaktionsbeschleunigende Wirkung des Kontaktes. Dieser Grundsatz ist als „Prinzip der geringsten Strukturänderung“ bei organischen Reaktionen, in der angelsächsischen Literatur als

¹ A. Eucken u. E. Wicke, Naturwiss. 32, 161 [1944].