

# Die instabilen Zwischenprodukte und die klassische chemische Mechanik

Von

ANTON SKRABAL

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Mai 1934 bzw. 14. Dezember 1933)

## Verzeichnis der gebrauchten Abkürzungen.

- S. Z. = Stationärer Zustand.  
S. Z. P. = Stationaritätszeitpunkt.  
S. P. = Stationaritätsperiode.  
D. S. Z. = Dauernder stationärer Zustand.  
L. S. Z. = Laufender stationärer Zustand.  
K. I. B. = Kinetische Instabilitätsbedingung.  
S. I. B. = Stöchiometrische Instabilitätsbedingung.  
Ü. P. = Übergangsprinzip.  
P. G. P. = Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten.  
A. Z. = ARRHENIUSCHER Zwischenstoff.  
H. Z. = VAN'T HOFFSCHER Zwischenstoff.

**§ 1. Die Problemstellung.** Das Studium des Verlaufes chemischer Reaktionen führt fast regelmäßig zur Notwendigkeit der Annahme eines *Systems von Simultanreaktionen*, die zueinander im Verhältnis von Neben-, Folge- und Gegenwirkungen stehen. Das gilt sowohl für die katalysierten als auch die unkatalysierten Reaktionen, soweit solche überhaupt existieren, was in der letzten Zeit in Frage gestellt wurde<sup>1</sup>. Es gilt ferner für Dunkelvorgänge und für die Lichtreaktionen der Photochemie. Schließlich muß die „kinetische Analyse“ zu einem System von Reaktionen führen, die nicht weiter mehr aufgelöst werden können und die daher als die „*Urreaktionen*“ bezeichnet seien<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> Vgl. A. MITTASCH, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 13.

<sup>2</sup> Die Urreaktionen werden auch als „Elementarreaktionen“ bezeichnet. Ich möchte jedoch letztere Bezeichnungsweise für jene Vorgänge reserviert halten, die, wie z. B. die Szintillationen, von *einzelnen* Elementarteilchen verursacht werden. Die im *makroskopischen* Experimente gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten geben Auskunft über Reaktionen, deren Reakti-

Nach wie vor wird *allgemein* angenommen, daß die simultanen Urreaktionen eines Systems den *Gesetzen der klassischen chemischen Mechanik* unterliegen. Den Anstoß zur *mathematischen Behandlung solcher Systeme* auf dieser Basis gab das Lehrbuch von WILHELM OSTWALD oder der „Große Ostwald“. Zahlreiche Forscher, wie R. WEGSCHEIDER, F. KAUFER, H. GOLDSCHMIDT, A. RAKOWSKI, F. JÜTTNER, T. M. LOWRY, F. E. C. SCHEFFER, A. LOTKA, J. HIRNIAK u. a., haben auf dem Fundamente weitergebaut. Die mathematischen Schwierigkeiten auf diesem Wege sind groß, so groß, daß A. RAKOWSKI das viel zitierte Wort von der „mathematischen Sackgasse“ geprägt hat, aus der ein „Ausweg“ zu finden ist, und sie werden in mancher Hinsicht noch erheblicher, wenn an den Simultanreaktionen instabile Zwischenprodukte als Reaktionspartner beteiligt sind, und das ist nach den Forschungsergebnissen die Regel. Einen solchen „Ausweg“ hat vor kurzem R. WEGSCHEIDER<sup>3</sup> in der numerischen Durchrechnung von *Zahlenbeispielen* aufgezeigt, ein sicherer, aber sehr mühevoller Ausweg.

Wohl in Anbetracht dieser Schwierigkeiten sind viele — man kann sagen die Mehrzahl — der auf dem Gebiete der chemischen Kinetik tätigen Chemiker und Physiker von dem klassischen, im „Großen Ostwald“ vorgezeichneten Wege *abgewichen*. Sie bedienen sich seit etwa zwei Dezennien einer *Rechenweise*, die auf der Annahme fußt, daß alsbald nach Reaktionsbeginn ein stationärer Zustand eintritt, der dadurch gekennzeichnet ist, daß von da ab die Konzentration der instabilen Zwischenstoffe mehr oder weniger *konstant* ist, so daß ihre zeitliche Veränderlichkeit *Null* gesetzt werden kann.

Diese „*übliche Rechenweise*“ beseitigt die mathematischen Schwierigkeiten mit einem Schlag, indem sie soviel Gleichungen zur Verfügung stellt, als zur Darstellung der Konzentrationen der instabilen Zwischenprodukte als Funktion der Konzentrationen der stabilen Reaktanten erforderlich sind. Sie kommt also einem Ausweg aus der mathematischen Sackgasse gleich.

Der *Nachweis der Berechtigung* der üblichen Rechenweise ist

---

onsgleichungen sich auf *Grammformelgewichte* beziehen. Die „Elementarreaktionen“ verhalten sich zu den „Urreaktionen“ wie das „Molekül“ zum „Mol“ oder wie das „Quant“ zum „Einstein“. Über letztere Einheit siehe M. BODENSTEIN und CARL WAGNER, Z. physikal. Chem. (B) 3, 1929, S. 456.

<sup>3</sup> R. WEGSCHEIDER, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 285, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 33.

von *keinem* der vielen Forscher, die sie benützen, erbracht worden. Vielmehr wurde die zeitliche Unveränderlichkeit der instabilen Zwischenprodukte immer nur *postuliert*. Auch die vor einiger Zeit erschienene Arbeit von G.-M. SCHWAB<sup>4</sup> bringt keinen Beweis, sondern eine neue „*Rechenregel*“, die wieder nur ein Postulat ist und gegenüber der postulierten Konstanz der Zwischenstoffkonzentrationen wohl *keinen* Fortschritt bedeutet.

Wenn die vielen Benützer der üblichen Rechenweise *nur ein Zahlenbeispiel* durchgerechnet hätten, so hätten sie sich von der *Unhaltbarkeit* der postulierten Konstanz der Zwischenstoffkonzentration überzeugen können.

In den letzten Jahren habe ich wiederholt darauf verwiesen, daß die übliche Rechen- und Betrachtungsweise mit der klassischen chemischen Kinetik *nicht* verträglich ist. Meine Einwände sind bisher ohne Erfolg geblieben<sup>5</sup>. Das ist vielleicht verständlich. Lehrt doch die Geschichte der Wissenschaft, daß eine unrichtige Theorie nicht durch das Aufzeigen ihrer Unrichtigkeit, sondern in der Regel erst durch die Aufstellung der richtigen Theorie gestürzt zu werden vermag, ferner, daß in der unrichtigen Theorie sehr häufig ein Kern Wahrheit enthalten ist, der sich in die neue Theorie hinüberrettet und in veränderter Bedeutung in ihr weiterlebt. Ein solcher Kern Wahrheit schien auch in der üblichen Betrachtungs- und Rechenweise vorhanden zu sein, weil letztere, unbeschadet ihrer inneren Ungereimtheit, *fallweise* zu *richtigen* Ergebnissen führt.

Nach langjähriger, mühevoller Rechenarbeit glaube ich, die *allgemeine Theorie der Berechnung von Zwischenstoffreaktionen*, über die im folgenden berichtet werden soll, gefunden zu haben. Sie fußt ganz auf den Gesetzen der klassischen chemischen Mechanik. Von dem in geschlossener Form integrierbaren Differentialgleichungen der monomolekularen Systeme ausgehend, wurden *zwei Rechenprinzipien* — das „Übergangsprinzip“ und das „Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten“ — gewonnen, nach welchen die Konzentrationen der instabilen Zwischenstoffe als Wurzeln algebraischer Gleichungen folgen. Infolge des „Prinzipes der Einfachheit der Urreaktionen“ sind letztere in der Regel niederen Grades. Integrationen sind nur bei jenen Systemen von Simultanreaktionen erforderlich, die in die Gruppe der „Appendix-

<sup>4</sup> G.-M. SCHWAB, Z. physikal. Chem. (B) 8, 1930, S. 141.

<sup>5</sup> Vgl. u. a. M. BODENSTEIN, Z. Elektrochem. 38, 1932, S. 911.

systeme“ gehören. Aber selbst dann sind die rechnerischen Schwierigkeiten verschwindend, weil die Integration in ein späteres Stadium der Rechnung fällt.

Endlich zeigt die *neue Rechenmethode* den *wahren Sinn* und den *Anwendungsbereich* der *üblichen Rechenweise* auf.

In vorliegender Arbeit werden nur „*Einzelsysteme*“ behandelt werden. Es sind das Systeme von Urreaktionen, die zu *einer* Bruttoreaktion auf *einer* Reaktionsbahn führen. Die Systeme, die zu *einer* Bruttoreaktion auf *zwei* oder mehreren Reaktionsbahnen oder zu *zwei* oder mehreren Bruttoreaktionen führen, sollen den Gegenstand einer folgenden Mitteilung bilden.

**§ 2. Die Integrationsmethoden.** Die Anwendung des kinetischen Massenwirkungsgesetzes von GULDBERG und WAAGE auf ein System von Urreaktionen führt zu einem *System von simultanen Differentialgleichungen*, in welchem die Zeit als die unabhängige Veränderliche, die Konzentrationen oder die Umsatzvariablen als die abhängigen Veränderlichen figurieren<sup>6</sup>. Wie A. RAKOWSKI<sup>7</sup> gezeigt hat, sind die Systeme der *Reaktionen erster Ordnung* immer in geschlossener Form integrierbar. Seine Rechnung soll im folgenden wiedergegeben und ergänzt werden.

Das System enthalte  $n$  voneinander unabhängige Umsatzvariable, die bezeichnet seien mit:

$$x_1 \quad x_2 \quad x_3 \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad x_n \quad (1)$$

Das Massenwirkungsgesetz liefert für ihre *Zeitableitungen*<sup>8</sup>  $n$  unabhängige Gleichungen:

$$x_1' \quad x_2' \quad x_3' \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad x_n' \quad (2)$$

Durch Differentiation nach der Zeit erhält man hieraus  $n$  Gleichungen für:

$$x_1'' \quad x_2'' \quad x_3'' \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad x_n'' \quad (3)$$

In die Gleichungen (3) setzen wir:

<sup>6</sup> Siehe R. WEGSCHEIDER, Z. physikal. Chem. 39, 1902, S. 257, oder Monatsh. Chem. 22, 1901, S. 849, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 110, 1901, S. 849.

<sup>7</sup> A. RAKOWSKI, Z. physikal. Chem. 57, 1907, S. 321.

<sup>8</sup> Alle *Zeitableitungen* sollen durch Bestrichelung der Symbole gekennzeichnet werden.

$$\left. \begin{array}{ll} x_1' = \lambda_1 e^{-\rho t} & x_1'' = -\lambda_1 \rho e^{-\rho t} \\ x_2' = \lambda_2 e^{-\rho t} & x_2'' = -\lambda_2 \rho e^{-\rho t} \\ x_3' = \lambda_3 e^{-\rho t} & x_3'' = -\lambda_3 \rho e^{-\rho t} \\ \dots & \dots \dots \dots \\ x_{n-1}' = \lambda_{n-1} e^{-\rho t} & x_{n-1}'' = -\lambda_{n-1} \rho e^{-\rho t} \\ x_n' = e^{-\rho t} & x_n'' = -\rho e^{-\rho t} \end{array} \right\} \quad (4)$$

Das gibt — indem sich das  $e^{-\rho t}$  weghebt —  $n$  Gleichungen mit den  $n$  Unbekannten:

$$\lambda_1 \quad \lambda_2 \quad \lambda_3 \dots \dots \dots \dots \lambda_{n-1} \quad \rho \quad (5)$$

Da zur Berechnung der  $(n-1)$  Werte  $\lambda$  von den zur Verfügung stehenden  $n$  Gleichungen  $(n-1)$  Gleichungen genügen, berechnen sich für die  $\lambda$  im allgemeinen

$$\binom{n}{n-1} = \frac{n!}{(n-1)!1!} = n \quad (6)$$

*Gruppen.* Setzt man die  $\lambda$  einer Gruppe in die letzte, noch nicht benützte Gleichung der  $n$  Gleichungen, so resultiert aus allen  $n$  Gruppen ein und dieselbe Gleichung:

$$\rho^n - \alpha \rho^{n-1} + \beta \rho^{n-2} - \gamma \rho^{n-3} + \dots = 0 \quad (7)$$

$n$ -ten Grades in  $\rho$  mit den Wurzeln:

$$\rho_1 \quad \rho_2 \quad \rho_3 \dots \dots \dots \rho_n \quad (8)$$

Führt man diese  $\rho$  in *eine* der  $n$  Gruppen für  $\lambda$ , so erhält man für jedes  $\lambda$ , z. B. für das  $\lambda_r$ , die folgenden Werte von  $\lambda_r$ :

$$\lambda_r^{(1)} \quad \lambda_r^{(2)} \quad \lambda_r^{(3)} \dots \dots \lambda_r^{(n)} \quad (9)$$

Somit ergeben unsere  $n$  Gleichungen (5) die  $n^2$  Lösungen:

$$\left. \begin{array}{llll} \lambda_1^{(1)} & \lambda_1^{(2)} & \lambda_1^{(3)} \dots \dots \lambda_1^{(n)} \\ \lambda_2^{(1)} & \lambda_2^{(2)} & \lambda_2^{(3)} \dots \dots \lambda_2^{(n)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \lambda_{n-1}^{(1)} & \lambda_{n-1}^{(2)} & \lambda_{n-1}^{(3)} \dots \dots \lambda_{n-1}^{(n)} \\ \rho_1 & \rho_2 & \rho_3 \dots \dots \rho_n \end{array} \right\} \quad (10)$$

in Form von Ausdrücken, die nur die Geschwindigkeitskoeffizienten enthalten.

Das *Ergebnis der Integration* lautet alsdann:

$$\left. \begin{array}{l} x_1 = X_1 - \frac{J_1}{\rho_1} \lambda_1^{(1)} e^{-\rho_1 t} - \frac{J_2}{\rho_2} \lambda_1^{(2)} e^{-\rho_2 t} \dots \dots \dots - \frac{J_n}{\rho_n} \lambda_1^{(n)} e^{-\rho_n t} \\ x_2 = X_2 - \frac{J_1}{\rho_1} \lambda_2^{(1)} e^{-\rho_1 t} - \frac{J_2}{\rho_2} \lambda_2^{(2)} e^{-\rho_2 t} \dots \dots \dots - \frac{J_n}{\rho_n} \lambda_2^{(n)} e^{-\rho_n t} \\ \dots \dots \dots \\ x_{n-1} = X_{n-1} - \frac{J_1}{\rho_1} \lambda_{n-1}^{(1)} e^{-\rho_1 t} - \frac{J_2}{\rho_2} \lambda_{n-1}^{(2)} e^{-\rho_2 t} \dots \dots \dots - \frac{J_n}{\rho_n} \lambda_{n-1}^{(n)} e^{-\rho_n t} \\ x_n = X_n - \frac{J_1}{\rho_1} e^{-\rho_1 t} - \frac{J_2}{\rho_2} e^{-\rho_2 t} \dots \dots \dots - \frac{J_n}{\rho_n} e^{-\rho_n t} \end{array} \right\} \quad (11)$$

mit den  $2n$  Konstanten:

$$\left. \begin{array}{cccc} J_1 & J_2 & J_3 & \dots \dots \dots & J_n \\ X_1 & X_2 & X_3 & \dots \dots \dots & X_n \end{array} \right\} \quad (12)$$

Aus den Gleichungen (11) ist ersichtlich, daß für  $t = \infty$  oder das *Gleichgewicht* der Simultanreaktionen wird:

$$x_1 = X_1 \quad x_2 = X_2 \dots \dots \dots x_n = X_n \quad (13)$$

Diese Festwerte folgen aus den Gleichungen (2) für:

$$x_1' = 0 \quad x_2' = 0 \dots \dots \dots x_n' = 0 \quad (14)$$

als Ausdrücke, die die Anfangskonzentrationen und die Geschwindigkeitskonstanten enthalten.

Um die Konstanten  $J$  zu erhalten, setzt RAKOWSKI in den Gleichungen (11)  $t = 0$  und bekommt, da für  $t = 0$  auch  $x_1 = x_2 = \dots = x_n = 0$ , die Gleichungen:

$$\left. \begin{array}{l} 0 = X_1 - \frac{J_1}{\rho_1} \lambda_1^{(1)} - \frac{J_2}{\rho_2} \lambda_1^{(2)} \dots \dots \dots - \frac{J_n}{\rho_n} \lambda_1^{(n)} \\ 0 = X_2 - \frac{J_1}{\rho_1} \lambda_2^{(1)} - \frac{J_2}{\rho_2} \lambda_2^{(2)} \dots \dots \dots - \frac{J_n}{\rho_n} \lambda_2^{(n)} \\ \dots \dots \dots \\ 0 = X_{n-1} - \frac{J_1}{\rho_1} \lambda_{n-1}^{(1)} - \frac{J_2}{\rho_2} \lambda_{n-1}^{(2)} \dots \dots \dots - \frac{J_n}{\rho_n} \lambda_{n-1}^{(n)} \\ 0 = X_n - \frac{J_1}{\rho_1} - \frac{J_2}{\rho_2} \dots \dots \dots - \frac{J_n}{\rho_n} \end{array} \right\} \quad (15)$$

aus welchen sich die  $n$  Konstanten  $J$  berechnen.

Soweit A. RAKOWSKI.

Zu *einfacheren* Ausdrücken und *rascher* zum Ziele führt folgender Weg der Berechnung der  $J$ . Wir differenzieren die Gleichungen (11) nach der Zeit, setzen hierin  $t = 0$  und bekommen:

$$\left. \begin{array}{l} x_1' = J_1 \lambda_1^{(1)} + J_2 \lambda_1^{(2)} \dots \dots \dots + J_n \lambda_1^{(n)} \\ x_2' = J_1 \lambda_2^{(1)} + J_2 \lambda_2^{(2)} \dots \dots \dots + J_n \lambda_2^{(n)} \\ \dots \dots \dots \\ x_{n-1}' = J_1 \lambda_{n-1}^{(1)} + J_2 \lambda_{n-1}^{(2)} \dots \dots \dots + J_n \lambda_{n-1}^{(n)} \\ x_n' = J_1 + J_2 \dots \dots \dots + J_n \end{array} \right\} \quad (16)$$

wo wir für:

$$x_1' \quad x_2' \quad x_3' \ldots \ldots \ldots \quad x_n'$$

jene Werte einzusetzen haben, die sich aus den Gleichungen (2) für  $t = 0$  ergeben.

Eine weitere Bemerkung knüpft sich an die Konstanten (12). Nach der Theorie der simultanen Differentialgleichungen sind bloß  $n$  Integrationskonstanten zu erwarten. In der Tat läßt sich zeigen, daß die  $2n$  Konstanten voneinander nicht unabhängig sind und sich auf  $n$  Konstante zurückführen lassen.

Subtrahieren wir nämlich die Gleichungen (15) von den Gleichungen (11), so erhalten wir:

$$\left. \begin{aligned}
 x_1 &= \frac{J_1}{\rho_1} \lambda_1^{(1)} (1 - e^{-\rho_1 t}) + \frac{J_2}{\rho_2} \lambda_1^{(2)} (1 - e^{-\rho_2 t}) \dots + \frac{J_n}{\rho_n} \lambda_1^{(n)} (1 - e^{-\rho_n t}) \\
 x_2 &= \frac{J_1}{\rho_1} \lambda_2^{(1)} (1 - e^{-\rho_1 t}) + \frac{J_2}{\rho_2} \lambda_2^{(2)} (1 - e^{-\rho_2 t}) \dots + \frac{J_n}{\rho_n} \lambda_2^{(n)} (1 - e^{-\rho_n t}) \\
 &\dots \\
 x_{n-1} &= \frac{J_1}{\rho_1} \lambda_{n-1}^{(1)} (1 - e^{-\rho_1 t}) + \frac{J_2}{\rho_2} \lambda_{n-1}^{(2)} (1 - e^{-\rho_2 t}) \dots + \frac{J_n}{\rho_n} \lambda_{n-1}^{(n)} (1 - e^{-\rho_n t}) \\
 x_n &= \frac{J_1}{\rho_1} (1 - e^{-\rho_1 t}) + \frac{J_2}{\rho_2} (1 - e^{-\rho_2 t}) \dots + \frac{J_n}{\rho_n} (1 - e^{-\rho_n t})
 \end{aligned} \right\} (17)$$

also ein System, in welchem nur mehr die  $n$  Konstanten  $J$  enthalten sind. Sie lassen sich sowohl aus den Festwerten für  $t = 0$  als auch aus jenen für  $t = \infty$  berechnen. Differenzieren wir die Gleichungen (17) nach der Zeit und setzen hierin  $t = 0$ , so erhalten wir die Gleichungen (16) und aus letzteren die  $J$ . Setzen wir in (17)  $t = \infty$ , so folgen die Gleichungen (15), die die Abhängigkeit der  $X$  von den  $J$  aufzeigen, und — da die  $X$  aus den Gleichungen (2) folgen — die Berechnung der  $J$  aus den  $X$  ermöglichen.

Was die *Praxis des Rechnens* anlangt, so ergeben sich — wie schon gesagt — die  $J$  am *raschesten* aus (16), die  $X$  am *raschesten* aus (14). Sind an den Simultanreaktionen nur stabile Stoffe beteiligt, so sind die  $\rho$  von gleicher oder ähnlicher Größenordnung, und zur Berechnung der Umsatzvariablen bzw. der Konzentrationen kann man sowohl (11) als auch (17) benutzen. Das ändert sich sofort, sowie *instabile Zwischenstoffe* auftreten. Als dann sind die  $\rho$  von ganz anderer Größenordnung und die kleinen  $\rho$  nur als Nährungswerte ermittelbar. Für die Berechnung des Reaktionsbeginnes sind dann nur die Formeln (17) verwendbar. Für den späteren Verlauf, und namentlich für die Haupt- und Nach-

periode<sup>9</sup>, sind zweckmäßig die Formeln (11) zu benutzen. Ich habe zu Beginn meiner Rechenarbeit, die sich auf fünf Jahre erstreckt, auch bei Berechnung des Reaktionsanfangs die RAKOWSKISCHEN Gleichungen (11) benutzt und dadurch viel Zeit verloren, indem ich nur auf Umwegen zu einem Ergebnis gelangen konnte.

Das Berechnen von Reaktionsabläufen mit instabilen Zwischenstoffen ist überhaupt ein Kapitel für sich. Auf der einen Seite treten, wie noch gezeigt werden soll, außerordentliche Vereinfachungen auf, auf der anderen wimmelt es vor schädlichen Differenzen. Nur durch vieles numerisches Rechnen an Zahlenbeispielen lernt man es, dieser Schwierigkeiten Herr zu werden. In der theoretischen Chemie spielt das Zahlenbeispiel eine ähnliche Rolle wie das Experiment in der Experimentalchemie.

Enthält die *erste* Gleichung in (2) neben  $t$  nur  $x_1$  als Variable, die *zweite* Gleichung neben  $t$  nur  $x_1$  und  $x_2$ , die *dritte* neben  $t$  nur  $x_1$ ,  $x_2$  und  $x_3$  usw., so kann man auch *schrittweise integrieren*. Die Aufgabe läuft alsdann auf die Integration der linearen Differentialgleichung erster Ordnung der Form:

$$x' = x \varphi(t) + \psi(t) \quad (18)$$

hinaus, deren Integral ( $C$  ist die Integrationskonstante) bekanntlich lautet:

$$x = e^{\int \varphi(t) dt} \left[ \int e^{-\int \varphi(t) dt} \psi(t) dt + C \right] \quad (19)$$

Zuweilen kann man auch in anderen Fällen von dem Integral (19) zweckmäßig Gebrauch machen.

**§ 3. Die monomolekulare Zwischenstoffreaktion.** In dem einfachsten Fall einer *einzig*en Zwischenstufe lautet das Schema der Urreaktionen:



wo die den Reaktionspfeilen beigelegte Zahl dem Index des Geschwindigkeitskoeffizienten entspricht und das indizierte  $x$  der Umsatzvariablen der betreffenden Urreaktion. Die Addition der beiden Gleichungen (1) ergibt die Reaktionsgleichung  $A \rightleftharpoons B$  der Bruttoreaktion.

<sup>9</sup> Über diese Begriffe siehe A. SKRABAL, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 93, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 1045.

Bezeichnen  $u, x, v$  die Konzentrationen von  $A, X, B$ , so ist:

$$u = a - x_1 \quad x = x_1 - x_2 \quad v = b + x_2 \quad (2)$$

wo  $a$  und  $b$  die Anfangskonzentrationen von  $A$  und  $B$  sind. Das kinetische Massenwirkungsgesetz liefert für die drei Reaktanten drei Geschwindigkeitsgleichungen, von welchen jedoch nur zwei unabhängig sind. Wir wählen als letztere gemäß (2) in § 2:

$$\left. \begin{array}{l} x_1' = k_1(a - x_1) - k_2(x_1 - x_2) \\ x_2' = k_3(x_1 - x_2) - k_4(b + x_2) \end{array} \right\} \quad (3)$$

entsprechend den „*Partialgeschwindigkeiten*“ des Systems (1).

Das *Ergebnis* der Integration nach § 2 sei gleich hingeschrieben. Weil nur zwei unabhängige Gleichungen vorhanden sind, gibt es nur *ein*  $\lambda$ , dessen Index daher weggelassen sei. Sein Wert folgt aus einer der Gleichungen:

$$\lambda = \frac{k_2}{(k_1 + k_2) - \rho} \quad \lambda = \frac{(k_3 + k_4) - \rho}{k_3} \quad (4)$$

und somit das  $\rho$  aus der quadratischen Gleichung:

$$\left. \begin{array}{l} \rho^2 - \alpha \rho + \beta = 0 \\ \alpha = k_1 + k_2 + k_3 + k_4 \\ \beta = k_1 k_3 + k_1 k_4 + k_2 k_4 \end{array} \right\} \quad (5)$$

mit den Wurzeln:

$$\left. \begin{array}{l} \rho_1 = \frac{\alpha}{2}(1 + R) \\ \rho_2 = \frac{\alpha}{2}(1 - R) \\ R = \sqrt{1 - \frac{4\beta}{\alpha^2}} \end{array} \right\} \quad (6)$$

Für die Konstanten  $J$  folgen unter Benutzung der zweiten Gleichung in (4) nach (16) in § 2:

$$\left. \begin{array}{l} J_1 = -\frac{1}{\alpha R} (k_1 k_3 a + k_4 [(k_3 + k_4) - \rho_2] b) \\ J_2 = +\frac{1}{\alpha R} (k_1 k_3 a + k_4 [(k_3 + k_4) - \rho_1] b) \end{array} \right\} \quad (7)$$

Somit lauten die Integrale für die laufenden Konzentrationen nach den Gleichungen (17) in § 2:

$$\left. \begin{array}{l} u = a - \frac{J_1}{\rho_1} \lambda^{(1)} (1 - e^{-\rho_1 t}) - \frac{J_2}{\rho_2} \lambda^{(2)} (1 - e^{-\rho_2 t}) \\ x = \frac{J_1}{\rho_1} (\lambda^{(1)} - 1) (1 - e^{-\rho_1 t}) + \frac{J_2}{\rho_2} (\lambda^{(2)} - 1) (1 - e^{-\rho_2 t}) \\ v = b + \frac{J_1}{\rho_1} (1 - e^{-\rho_1 t}) + \frac{J_2}{\rho_2} (1 - e^{-\rho_2 t}) \end{array} \right\} \quad (8)$$

und nach den Gleichungen (11) in § 2:

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{k_1 k_4}{\beta} (a + b) + \frac{J_1}{\rho_1} \lambda^{(1)} e^{-\rho_1 t} + \frac{J_2}{\rho_2} \lambda^{(2)} e^{-\rho_2 t} \\ x &= \frac{k_1 k_4}{\beta} (a + b) - \frac{J_1}{\rho_1} (\lambda^{(1)} - 1) e^{-\rho_1 t} - \frac{J_2}{\rho_2} (\lambda^{(2)} - 1) e^{-\rho_2 t} \\ v &= \frac{k_1 k_3}{\beta} (a + b) - \frac{J_1}{\rho_1} e^{-\rho_1 t} - \frac{J_2}{\rho_2} e^{-\rho_2 t} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Für die Berechnung des *Reaktionsbeginnes* benutzen wir die Gleichungen (8) und erhalten durch *Reihenentwicklung*:

$$\left. \begin{aligned} x &= (k_1 a + k_4 b) t - \frac{1}{2} [k_1 (k_1 + k_2 + k_3) a + k_4 (k_2 + k_3 + k_4) b] t^2 + \dots \\ v &= b - k_4 b t + \frac{1}{2} [k_1 k_3 a + k_4 (k_3 + k_4) b] t^2 \\ &\quad - \frac{1}{6} (k_1 k_3 (k_1 + k_2 + k_3 + k_4) a + k_4 [k_2 k_3 + (k_3 + k_4)^2] b) t^3 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

während das  $u = a$  so gut wie konstant ist.

Aus (10) folgt, daß das  $x$  zu Anfang der Reaktion *linear* mit der Zeit wächst. Das  $v$  ist *konstant*, wenn  $b$  einigermaßen erheblich ist. Ist  $b = 0$ , so wächst das  $v$  mit dem Quadrate der Zeit.

Der *Reaktionsbeginn* wird *stets* nach den Gleichungen (10) berechnet. Wenn die Reihen (10) nicht mehr genügend konvergieren, trennen sich — je nachdem, ob  $X$  stabil oder instabil ist — die Rechnungswege.

Ist  $X$  ein *stabiler* Zwischenstoff, so sind die Wurzeln  $\rho_1$  und  $\rho_2$  von *ähnlicher* Größenordnung. Alsdann wird nach den Gleichungen (9) weitergerechnet.

Wenn das  $X$  *instabil* ist, so *degenerieren* die allgemeinen Formeln. Die Bedingung für ein instabiles  $X$  ist die „*kinetische Instabilitätsbedingung*“ (K. I. B.):

$$k_1 + k_4 \ll k_2 + k_3 \quad (11)$$

die besagt, daß die Koeffizienten der Reaktionen, die zu  $X$  *hinführen*, klein sind gegenüber den Koeffizienten der von  $X$  *wegführenden* Reaktionen.

Infolge der K. I. B. degenerieren die Koeffizienten der quadratischen Gleichung (5) zu:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= k_2 + k_3 \\ \beta &= k_1 k_3 + k_2 k_4 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

und ihre Wurzeln zu:

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= \alpha = k_2 + k_3 \\ \rho_2 &= \frac{\beta}{\alpha} = \frac{k_1 k_3 + k_2 k_4}{k_2 + k_3} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

indem  $R = 1$  wird und das  $\rho_2$  durch Reihenentwicklung ermittelt werden muß.

Alsdann ist  $\rho_1 \gg \rho_2$ , und die quadratische Gleichung (5) degeneriert zu den *beiden linearen*:

$$\left. \begin{array}{l} \rho - \alpha = 0 \\ \alpha \rho - \beta = 0 \end{array} \right\} \quad (14)$$

von welchen die erste das  $\rho_1$ , die zweite das  $\rho_2$  ergibt.

Die  $\lambda$ -Ausdrücke werden zu:

$$\left. \begin{array}{l} \lambda^{(1)} = -\frac{k_1 + k_2}{k_3} \quad \lambda^{(1)} - 1 = -\frac{k_2 + k_3}{k_3} \\ \lambda^{(2)} = 1 \quad \lambda^{(2)} - 1 = -\frac{k_1 - k_4}{k_2 + k_3} \end{array} \right\} \quad (15)$$

Man sieht, daß schädliche Differenzen auftreten und daß daher Vorsicht am Platze ist.

Ferner wird aus den Gleichungen (7):

$$\left. \begin{array}{l} J_1 = -\frac{k_3(k_1a + k_4b)}{k_2 + k_3} \\ J_2 = +\frac{k_1k_3a - k_2k_4b}{k_2 + k_3} \end{array} \right\} \quad (16)$$

Die Berechnung des *Reaktionsbeginnes* erfolgt — wie bereits gesagt — auch für ein instabiles  $X$  nach den Gleichungen (10). Wenn die Reihen der letzteren nicht mehr genügend konvergieren, geht man zu den Gleichungen (9) über. Wegen der Relation  $\rho_1 \gg \rho_2$  ist alsdann  $e^{-\rho_1 t} = 0$  und *zunächst noch*  $e^{-\rho_2 t} = 1$ . Man entwickelt daher letztere *e-Potenz* in eine Reihe und erhält:

$$\left. \begin{array}{l} u = a - \Phi \\ x = \frac{k_1a + k_4b}{k_2 + k_3} - \frac{k_1 - k_4}{k_2 + k_3} \Phi \\ v = b + \Phi \\ \Phi = \frac{k_1k_3a - k_2k_4b}{k_2 + k_3} \left[ t - \frac{1}{2}\rho_2 t^2 + \dots \right] \end{array} \right\} \quad (17)$$

welche Gleichungen nunmehr bis ans *Reaktionsende* gelten. Wenn die Reihe in  $\Phi$  nicht mehr genügend konvergiert, benutzt man natürlich die *geschlossene* Form:

$$\left. \begin{array}{l} u = \frac{k_2k_4(a + b)}{k_1k_3 + k_2k_4} + \frac{k_1k_3a - k_2k_4b}{k_1k_3 + k_2k_4} e^{-\rho_2 t} \\ x = \frac{k_1k_4(a + b)}{k_1k_3 + k_2k_4} + \frac{k_1k_3a - k_2k_4b}{k_1k_3 + k_2k_4} \cdot \frac{k_1 - k_4}{k_2 + k_3} e^{-\rho_2 t} \\ v = \frac{k_1k_3(a + b)}{k_1k_3 + k_2k_4} - \frac{k_1k_3a - k_2k_4b}{k_1k_3 + k_2k_4} e^{-\rho_2 t} \end{array} \right\} \quad (18)$$

welche aus (9) für  $e^{-\rho_1 t} = 0$  hervorgeht.

An die Gleichungen (17) bzw. (18) knüpfen sich wichtige Bemerkungen. Im Hinblick auf die folgenden Darlegungen wollen wir den Zeitpunkt, ab welchem die Beziehungen (17) gelten, als den „*Stationaritätszeitpunkt*“ (S. Z. P.) bezeichnen. Er fällt in die *Vorperiode* der Reaktion, denn im S. Z. P. ist noch  $\Phi$  verschwindend klein gegenüber  $a$  und daher  $u = a$ . Der vom S. Z. P. bis  $t = \infty$  währende Teil der Reaktion sei als „*Stationaritätsperiode*“ (S. P.) bezeichnet. Die *Haupt-* und *Nachperiode* der Reaktion<sup>10</sup> fallen in die S. P. Im S. Z. P. ist die Reaktion *stationär* geworden, und sie bleibt es bis an das Reaktionsende. Während der S. P. besteht der „*stationäre Zustand*“ (S. Z.).

Wenn die Bruttoreaktion  $A \rightleftharpoons B$  im Sinne  $A \rightleftharpoons B$  verläuft, und das setzen wir voraus, ist  $\Phi$  *positiv*. Aus (17) geht hervor, daß ab S. Z. P. die *Abnahme* von  $u$  praktisch ganz der *Zunahme* von  $v$  entspricht. Zu Beginn der Reaktion ist das noch nicht der Fall. Ferner wächst ab S. Z. P. das  $v$  *linear* mit der Zeit, während es zu Reaktionsbeginn für  $b = 0$  mit dem *Quadrat* der Zeit anstieg.

In dem *singulären* Falle  $k_4 = k_1$  ist das  $x$  nach:

$$x = \frac{k_1 a + k_4 b}{k_2 + k_3} \quad (19)$$

ab S. Z. P. bis an das *Ende* der Reaktion *konstant*. Im *allgemeinen* ändert sich aber das  $x$  *linear* mit dem  $\Phi$  oder dem Gliede  $e^{-\epsilon_2 t}$ . Ist  $k_1 > k_4$ , so geht  $x$  im S. Z. P. durch ein *Maximum* und fällt dann in gleicher Weise wie die Konzentration  $u$  des *Ausgangsstoffes*. Ist  $k_4 > k_1$ , so *steigt* das  $x$  mit der Zeit, genau so wie die Konzentration  $v$  des stabilen *Endproduktes*.

Zu Beginn, und *nur zu Beginn* der *Stationaritätsperiode* ist hingegen, *unabhängig* vom Verhältnis  $k_1 : k_4$ , nach (17):

$$\left. \begin{array}{l} u = a \\ x = \frac{k_1 a + k_4 b}{k_2 + k_3} \\ v = b + \Phi \end{array} \right\} \quad (20)$$

und also nur das  $v$  variabel, die Konzentrationen  $u$  und  $x$  sind *konstant*. Für einigermaßen namhafte Werte von  $b$  ist im S. Z. P. auch das  $v$  konstant.

Die während der *ganzen Stationaritätsperiode* geltenden all-

<sup>10</sup> Über die Begriffe der Vor-, Haupt- und Nachperiode siehe A. SKRABAL, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 93, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 1045.

gemeinen Beziehungen zwischen der Zwischenstoffkonzentration  $x$  und den Konzentrationen  $u$  und  $v$  der stabilen Stoffe erfahren wir, wenn wir in (17) bzw. (18) das  $\Phi$  bzw. das  $e^{-\epsilon_2 t}$  eliminieren. Wir bekommen derart:

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{1}{k_2 + k_3} [k_4(a+b) + (k_1 - k_4)u] \\ x &= \frac{1}{k_2 + k_3} [k_1(a+b) - (k_1 - k_4)v] \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Anderseits folgt aus (17) und (18)  $a+b = u+v$ , und setzen wir das in die Gleichungen (21), so resultiert:

$$x = \frac{k_1 u + k_4 v}{k_2 + k_3} \quad (22)$$

Diese wichtige Gleichung regelt also die Beziehungen, die ab S. Z. P. bis  $t = \infty$  zwischen den drei Reaktanten bestehen. Das zu Beginn der S. P. nach (20) konstante  $x$  geht im Zuge der Reaktion in das nach (22) variable  $x$  über.

Differenzieren wir die Gleichung für  $v$  in (18) nach der Zeit, und eliminieren wir in den Gleichungen für  $v$  und  $v'$  das Glied  $e^{-\epsilon_2 t}$ , so resultiert, wenn wir wieder  $a+b = u+v$  setzen:

$$v' = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} u - \frac{k_2 k_4}{k_2 + k_3} v \quad (23)$$

Diese Gleichung besagt, daß sich in der S. P. die Zwischenstoffreaktion  $A \rightleftharpoons X \rightleftharpoons B$  wie die Direktreaktion:



mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten:

$$x_1 = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} \quad x_2 = \frac{k_2 k_4}{k_2 + k_3} \quad (25)$$

verhält. Messen wir — wie üblich — die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  nach Eintritt der S. P. an der zeitlichen Veränderlichkeit von  $A$  oder  $B$ , so werden wir aus dem Meßergebnis nicht feststellen können, ob die Reaktion direkt oder über instabile Zwischenstoffe verläuft.

Fassen wir die Rechenergebnisse zusammen, so läßt sich über die über einen instabilen Zwischenstoff verlaufende monomolekulare Reaktion folgendes aussagen:

1. Kurz nach Beginn der Reaktion und noch in der Vorperiode tritt die Reaktion in die *Stationaritätsperiode*, die bis an das Reaktionsende währt.

2. Während der Stationaritätsperiode verhält sich die Zwi-

schenstoffreaktion bezüglich der stabilen Reaktanten wie eine *Direktreaktion*.

3. Zu Beginn und *nur zu Beginn* der Stationaritätsperiode wird die Konzentration  $x$  des instabilen Zwischenstoffes durch die Gleichung:

$$x = \frac{k_1 a + k_4 b}{k_2 + k_3} \quad (26)$$

wiedergegeben. In diesem Zeitbereich und *nur in diesem* ist  $x$  *konstant* und daher  $x' = 0$ .

4. Während der *ganzen Stationaritätsperiode* werden die Beziehungen zwischen den Konzentrationen der drei Reaktanten durch die Gleichung:

$$x = \frac{k_1 u + k_4 v}{k_2 + k_3} \quad (27)$$

geregelt. Weil  $u$  und  $v$  mit der Zeit *veränderlich* sind, ist es auch das  $x$ , und daher ist  $x'$  von Null *verschieden*.

Zu demselben Ergebnis führt die über *beliebig viele Instabile*<sup>11</sup> verlaufende Reaktion  $A \rightleftharpoons B$ . Die Integration der simultanen Differentialgleichungen liefert die Gleichung  $n$ -ten Grades in  $\rho$ :

$$\rho^n - \alpha \rho^{n-1} + \beta \rho^{n-2} - \dots \pm \sigma \rho^2 \mp \tau \rho \pm \omega = 0 \quad (28)$$

mit den Wurzeln  $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \dots, \rho_n$ .

Weil die Zwischenstufen *instabil* sind, degeneriert die Gleichung (28) zu der Gleichung  $(n-1)$ -ten Grades in  $\rho$ :

$$\rho^{n-1} - \alpha \rho^{n-2} + \beta \rho^{n-3} - \dots \pm \sigma \rho \mp \tau = 0 \quad (29)$$

und zur *linearen* Gleichung:

$$\tau \rho - \omega = 0 \quad (30)$$

Die Gleichung (29) liefert die Wurzeln  $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \dots, \rho_{n-1}$  und die lineare Gleichung (30) die Wurzel:

$$\rho_n = \frac{\omega}{\tau} \quad (31)$$

die gegenüber den anderen Wurzeln *verschwindend klein* ist.

Wenn der S. Z. P., der wieder in die Vorperiode fällt, erreicht ist, kann man

$$e^{-\rho_1 t} = e^{-\rho_2 t} = e^{-\rho_3 t} = \dots = e^{-\rho_{n-1} t} = 0 \quad (32)$$

<sup>11</sup> Der Kürze halber sollen die instabilen Zwischenstoffe als die „*Instabilen*“, die Reaktanten der Bruttoreaktionen als die „*Stabilen*“ bezeichnet werden.

setzen, und das Glied  $e^{-\epsilon_n t}$  allein bestimmt den zeitlichen Verlauf der Reaktion während der S. P. Die Zwischenstoffreaktion ist abermals von der Form einer *Direktreaktion*.

Die chemische Kinetik stellt somit den Chemiker vor *zwei Aufgaben*:

1. Gegeben ist das *Reaktionsschema*, zu welchem *Zeitgesetz*, das nur die Konzentration der *Stabilen* enthalten darf, führt dieses Reaktionsschema? Diese Aufgabe ist eine *eindeutige*, sie hat nur eine Lösung.

2. Gegeben ist das *Zeitgesetz* als Experimentalerfahrung, welches *Reaktionsschema* führt zu diesem Zeitgesetz? Diese Aufgabe ist — wenigstens theoretisch — *unendlich vieldeutig*, denn einem gegebenen Zeitgesetz lassen sich nach obigem unendlich viele Systeme zuordnen. In diesem Falle ist es daher richtig, die Frage nach dem *notwendigen und zureichenden Schema* zu stellen.

**§ 4. Das Übergangsprinzip.** Die Interpretation der strengen Integrale führt bei Zwischenstoffreaktionen zur Erkenntnis, daß ein S. Z. eintritt, und zu den Beziehungen, welche den S. Z. kennzeichnen. Es fragt sich, ob diese Beziehungen nicht auch *direkt* — mit Umgehung der strengen Integrale — hergeleitet werden können. Das scheint in der Tat der Fall zu sein.

Wir gehen zu diesem Behufe wieder von der *einfachen* Zwischenstoffreaktion  $A \rightleftharpoons X \rightleftharpoons B$  aus, die zur Bruttoreaktion  $A \rightleftharpoons B$  führt. Bezeichnet  $\xi$  die *Umsatzvariable* der *Bruttoreaktion*, so ist:

$$\begin{aligned} u &= a - \xi \\ v &= b + \xi \end{aligned} \quad \} \quad (1)$$

Diese Gleichungen sind *Grenzbeziehungen*, die um so genauer gelten, je instabiler der Zwischenstoff  $X$  ist, d. h. sie gelten mit *beliebiger* Annäherung.

In der Bezeichnungsweise des § 3 wird dann für die zeitliche Veränderlichkeit der Zwischenstoffkonzentration gelten:

$$x' = k_1(a - \xi) + k_4(b + \xi) - (k_2 + k_3)x \quad (2)$$

Wir denken uns nun  $a$  und  $b$  derart groß gewählt, daß  $u = a$  und  $v = b$  *konstant* sind, so daß aus (2) wird:

$$x' = k_1 a + k_4 b - (k_2 + k_3)x \quad (3)$$

Alsdann wird früher oder später ein Zeitpunkt eintreten — der S. Z. P. — wo  $x' = 0$  gesetzt werden kann, wo also auch  $x$  *konstant* geworden ist. Von diesem Zeitpunkt ab ist nach (3):

$$x = \frac{k_1 a + k_4 b}{k_2 + k_3} = \text{konst.} \quad (4)$$

Die durch diese Gleichung geregelte Beziehung zwischen den Konzentrationen der drei Reaktanten sei als der „*dauernde stationäre Zustand*“ (D. S. Z.) bezeichnet.

Wir behaupten nun, daß die Beziehung (4), einmal erreicht, auch dann bestehen bleibt, wenn  $u$  und  $v$  nach (1) variabel geworden sind:

$$x = \frac{k_1(a - \xi) + k_4(b + \xi)}{k_2 + k_3} = \text{variabel} \quad (5)$$

und nennen die Beziehung (5) den „*laufenden stationären Zustand*“ (L. S. Z.).

Wir behaupten also, daß sich zunächst ein D. S. Z. ausbildet, der für veränderliche Konzentrationen in den L. S. Z. übergeht, und nennen dieses Rechenprinzip das „*Übergangsprinzip*“ (Ü. P.).

Die Bezeichnungsweisen D. S. Z. und L. S. Z. sind der *Radioologie* entnommen, nur spricht man dort nicht von einem Zustand, sondern von einem „*Gleichgewicht*“ (equilibrium). Wir wollen aber letzteres Wort für das *thermodynamische* Gleichgewicht reserviert halten.

Das Ü. P. läßt sich im Falle monomolekularer Reaktionssysteme aus den strengen Integralen für *beliebig viele* instabile Zwischenstoffe beweisen. Für Systeme höhermolekularer Systeme ist der Beweis *nicht* zu erbringen, weil die Differentialgleichungen der letzteren in geschlossener Form *nicht integrierbar* sind. Wir werden jedoch im folgenden Paragraphen ein weiteres Rechenprinzip kennenlernen und auch an den polymolekularen Systemen beweisen. Da letzteres Prinzip zu demselben Rechenergebnis führt wie das Ü. P., so ist damit auch das Ü. P. für polymolekulare Systeme bewiesen.

In den Fällen, wo die „*übliche Rechenweise*“ anwendbar ist (s. § 7) und daher zu *richtigen* Ergebnissen führt, decken sich letztere natürlich mit denen des Ü. P. Die *übliche Rechenweise* geht von dem *Postulat*, wonach im S. Z.

$$x' = 0 \quad (6)$$

ist, aus. Die dieser Gleichung (6) unterlegte Deutung, daß im S. Z.  $x = \text{konst.}$  ist, ist, wie dargetan wurde, *unrichtig*. Der *Sinn der Gleichung* (6) muß also ein *anderer* sein. Er geht aus folgendem hervor.

Wir schreiben die Gleichung (5) in der Form:

$$x = \frac{k_1 a + k_4 b}{k_2 + k_3} - \frac{k_1 - k_4}{k_2 + k_3} \xi \quad (7)$$

auf, aus welcher sich ergibt, daß  $x$  nur für ein *kleines*  $\xi$  nach (4) *konstant* ist, also zu *Beginn* der S. P. Sowie  $\xi$  gegenüber  $a$  kommensurabel ist, ist  $x$  nach (7) *variabel*.

Differenzieren wir (7) nach der Zeit, so resultiert:

$$\xi' = \frac{k_2 + k_3}{k_4 - k_1} x' \quad (8)$$

wo  $\xi'$  die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion ist, und führen wir für  $x'$  seinen Wert nach (2) ein, so ergibt sich:

$$\xi' = \frac{k_2 + k_3}{k_4 - k_1} [k_1(a - \xi) + k_4(b + \xi) - (k_2 + k_3)x] \quad (9)$$

Aus (2) und (9) geht hervor, daß für

$$k_1(a - \xi) + k_4(b + \xi) - (k_2 + k_3)x = 0 \quad (10)$$

sowohl  $x'$  als auch  $\xi'$  Null werden, und da nach (1) für  $\xi' = 0$  auch  $u' = 0$  und  $v' = 0$  sind, und ferner durch (10) der L. S. Z. gekennzeichnet ist, so ist damit gesagt: Im *stationären Zustande* verhalten sich die Konzentrationen der Instabilen *und* der Stabilen so, als ob sie *konstant wären*. Das ist der *Sinn der Gleichung*  $x' = 0$  der *üblichen Rechenweise*.

In Gleichung (8) steht vor  $x'$  ein *konstanter* Faktor. Somit sind die zeitliche Veränderlichkeit des instabilen Zwischenstoffes und die Reaktionsgeschwindigkeit der Bruttoreaktion einander *proportional*. Es ist daher über *kein* endliches Zeitintervall das  $x$  auch nur annähernd *konstant*. Dagegen gilt in Ansehung der K. I. B.  $k_2 + k_3 \gg k_1 + k_4$  und der Gleichung (8) die Relation:

$$x' \ll \xi' \quad (11)$$

auf welche noch zurückgekommen werden soll (§ 7).

**§ 5. Das Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten.** Wir gehen wieder von dem einfachsten Zwischenstoffschemas  $A \rightleftharpoons X \rightleftharpoons B$  aus. Nach § 3 und 4 bestehen zwischen den Umsatzvariablen der Bruttoreaktion und der Teilreaktionen einerseits, den Konzentrationen der Reaktanten anderseits, die Beziehungen:

$$\begin{aligned} u &= a - x_1 & u &= a - \xi \\ v &= b + x_2 & v &= b + \xi \end{aligned} \quad \} \quad (1)$$

Die Gegenüberstellung ergibt also:

$$\xi = x_1 = x_2 \quad (2)$$

Aus (2) ergibt sich die Konzentration des Instabilen nach:

$$x = x_1 - x_2 = \xi - \xi = 0 \quad (3)$$

als *kleine Differenz*. Das ist immer so, die Konzentration der Instabilen läßt sich nur aus den Umsatzvariablen der Teilreaktionen, nicht aber aus denen der Bruttoreaktionen darstellen. Aus (3) folgt ferner  $x' \ll \xi'$  in Übereinstimmung mit der Beziehung (11) in § 4.

Zwischen den Konzentrationen gilt ferner:

$$x \ll u + v = a + b \quad (4)$$

welche Relation als die „*stöchiometrische Instabilitätsbedingung*“ (S. I. B.) bezeichnet werden möge. Sie folgt notwendig aus der K. I. B. und umgekehrt.

Die Differentiation von (2) nach der Zeit ergibt:

$$\xi' = x_1' = x_2' \quad (5)$$

oder nach Einsetzung der Werte:

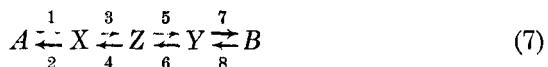
$$\xi' = k_1(a - \xi) - k_2x = k_3x - k_4(b + \xi) \quad (6)$$

Die Gleichung besagt: *Im S. Z. sind die Partialgeschwindigkeiten der Urreaktionen oder Teilreaktionen untereinander gleich und gleich der Geschwindigkeit der Bruttoreaktion*. Dieser wichtige Satz sei als das „*Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten*“ (P. G. P.) bezeichnet.

Eine einfache Überlegung lehrt, daß das Ü. P. mit der K. I. B., das P. G. P. mit der S. I. B. eng verknüpft ist.

Aus der Gleichung (6) folgt das  $x$  und das  $\xi'$  in Übereinstimmung mit den bisherigen Ausdrücken.

Wir wollen nunmehr annehmen, daß die Bruttoreaktion  $A \rightleftharpoons B$  nach dem Schema:



über *drei* Instabile verlaufe. Die Umsatzvariablen der vier Teilreaktionen seien  $x_1$  bis  $x_4$ . Die K. I. B. ist  $k_1 + k_3 \ll k_2 + k_4$ , die S. I. B.  $x + y + z \ll u + v = a + b$ .

Aus den stöchiometrischen Gleichungen  $u = a - \xi = a - x_1$  und  $v = b + \xi = b + x_4$  folgt hier nur:

$$\xi = x_1 = x_4 \quad (8)$$

Wir denken uns daher zwischen  $A$  und  $B$  den *stabilen* Zwischenstoff  $Z$  eingeschaltet:  $A \rightleftharpoons Z \rightleftharpoons B$ . Sind  $\zeta_1$  und  $\zeta_2$  die Umsetzvariablen der beiden Teilreaktionen, so ist:

$$u = a - \zeta_1 \quad z = \zeta_1 - \zeta_2 \quad v = b + \zeta_2 \quad (9)$$

Zwischen  $A$  und  $Z$  sei nun das *instabile*  $X$ , zwischen  $Z$  und  $B$  das *instabile*  $Y$  eingeschaltet. Dann ist:

$$\zeta_1 = x_1 = x_2 \quad \zeta_2 = x_3 = x_4 \quad (10)$$

und lassen wir nunmehr das  $Z$  *instabil* werden, so wird:

$$\zeta_1 = \zeta_2 = \xi \quad (11)$$

und damit nach (8) bis (11):

$$\xi = x_1 = x_2 = x_3 = x_4 \quad (12)$$

oder differenziert und die Werte für die Geschwindigkeiten eingesetzt:

$$\xi' = k_1 u - k_2 x = k_3 x - k_4 z = k_5 z - k_6 y = k_7 y - k_8 v \quad (13)$$

Das ist wieder das P. G. P. Aus (13) berechnet sich für die Instabilen im S. Z.:

$$\left. \begin{array}{l} \Phi x = k_1 (k_4 k_6 + k_4 k_7 + k_5 k_7) u + k_4 k_6 k_8 v \\ \Phi y = k_1 k_3 k_5 u + (k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5) k_8 v \\ \Phi z = k_1 k_3 (k_6 + k_7) u + (k_2 + k_3) k_6 k_8 v \\ \Phi = k_2 k_4 k_6 + k_2 k_4 k_7 + k_2 k_5 k_7 + k_3 k_5 k_7 \end{array} \right\} \quad (14)$$

und für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion:

$$\Phi \xi' = k_1 k_3 k_5 k_7 u - k_2 k_4 k_6 k_8 v \quad (15)$$

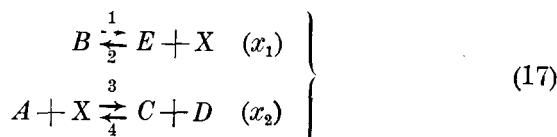
Zu dem gleichen Ergebnis führt über eine Gleichung *vierten* Grades in  $\rho$  das *strenge Integral* und seine Degenerierung für instabile Zwischenprodukte.

Aus der *Stöchiometrie* der Teilreaktionen und der Bruttoreaktion folgt das P. G. P. auf die gleiche Weise auch für ein *System von Reaktionen höherer Ordnung*, und darin liegt die eminente Bedeutung dieses Prinzipes.

Beispielsweise folgt für die Bruttoreaktion:



die nach dem Schema:



verlaufen möge, aus der Stöchiometrie:

$$\xi' = k_1 B - k_2 E x = k_3 A x - k_4 C D \quad (18)$$

als Ausdruck für das P. G. P. Die Buchstaben *A* bis *D* sollen gleichzeitig auch die *laufenden* Konzentrationen der fünf Stabilen sein.

Somit ist für das Instabile im S. Z.:

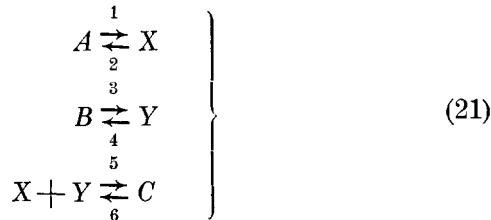
$$x = \frac{k_1 B + k_4 C D}{k_2 E + k_3 A} \quad (19)$$

und für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion:

$$\xi' = \frac{k_1 k_3 A B - k_2 k_4 C D E}{k_2 E + k_3 A} \quad (20)$$

Die Zwischenstoffreaktion (16) ist in bezug auf die Stabilen höherer Ordnung, in bezug auf den Zwischenstoff aber nur *monomolekular*. Etwas verwickelter werden die Ausdrücke, wenn die Reaktion in bezug auf die *Instabilen höherer Ordnung* ist.

Das trifft zu für die Bruttoreaktion  $A + B \rightleftharpoons C$ , die dem Schema:



unterliegt. Die Gleichung des P. G. P. lautet:

$$\xi' = k_1 A - k_2 x = k_3 B - k_4 y = k_5 x y - k_6 C \quad (22)$$

wonach sich die Instabilen aus Gleichungen *zweiten* Grades berechnen. So ist im S. Z.:

$$\begin{aligned} y &= \frac{1}{2 k_4 k_5} [k_5 (k_3 B - k_1 A) - k_2 k_4 + \sqrt{R}] \\ R &= [k_5 (k_3 B - k_1 A) - k_2 k_4]^2 + 4 k_2 k_4 k_5 (k_3 B + k_6 C) \end{aligned} \quad \left. \right\} \quad (23)$$

und daher die Geschwindigkeit:

$$\xi' = \frac{1}{2 k_5} [k_5 (k_1 A + k_3 B) + k_2 k_4 - \sqrt{R}] \quad (24)$$

Hierach folgt aus  $\xi' = 0$  die *Gleichgewichtsbedingung*:

$$k_1 k_3 k_5 A B - k_2 k_4 k_6 C = 0 \quad (25),$$

im Einklang mit der Form, die das *statische Massenwirkungsgesetz* fordert.

Sowohl das U. P. als auch der P. G. P. sind *Grenzbeziehungen*, die, je nach dem Grade der Instabilität der Zwischenstoffe, mit *beliebiger Annäherung* gelten. Eine Folge von Zwischenreaktionen verhält sich genau so wie eine *radioaktive Umwandlungsreihe*, und würden wir in der Chemie über die gleichen verfeinerten Methoden verfügen wie in der Radiologie, so würden uns die chemischen Zwischenstoffreaktionen die gleichen Er-scheinungen darbieten wie die radioaktiven Umwandlungsreihen.

Wenn wir *Elementarreaktionen* messen könnten, brauchten wir auch nicht mit Konzentrationen, sondern könnten mit *Molekülzahlen* operieren.

Dann würde die *chemische Umwandlungsreihe*  $A \xrightleftharpoons[2]{\quad} X \xrightleftharpoons[4]{\quad} B$  folgendes zeigen.

Zur Zeit  $t = 0$  möge der S. Z. eingetreten und die Molekülzahlen sollen in diesem Zeitpunkt sein:  $u = 2 \cdot 10^6$ ,  $x = 40$ ,  $v = 10$ . Die Koeffizienten wären:  $k_1 = 10^{-6}$ ,  $k_2 = 0.01$ ,  $k_3 = 0.04$ ,  $k_4 = 0.5 \cdot 10^{-6}$ . Die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion  $A \rightleftharpoons B$  ist dann zur Zeit 0 nach dem P. G. P.:

$$\xi' = 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^6 - 0.01 \cdot 40 = 0.04 \cdot 40 - 0.5 \cdot 10^{-6} \cdot 10 = 1.6.$$

Die Abreaktion eines jeden Moleküls sei mit der *Emission* einer im Experimente beobachtbaren *Partikel* verbunden. Sorgen wir durch einen Kunstgriff für die *Konstanz* von  $u$  und  $v$ , so bleibt auch  $x = 40$  *konstant*, und wir haben D. S. Z. mit der *konstanten* Geschwindigkeit  $\xi' = 1.6$ . Auf  $10^6$  abreagierte Moleküle  $A$  werden ebenso viele Moleküle  $B$  gebildet und  $2 \cdot 10^6$  Partikel ausgesendet worden sein.

Werden die verschwindenden Moleküle  $A$  *nicht* nachgeliefert und die entstehenden Moleküle  $B$  *nicht* weggeschaffen, so liegt der L. S. Z. vor. Zu einer bestimmten Zeit  $t = T$  werden dann die Molekülzahlen betragen:  $u = 10^6$ ,  $x = 30$ ,  $v = 1000020$  und die Geschwindigkeit wird jetzt kleiner sein:

$$\xi' = 10^{-6} \cdot 10^6 - 0.01 \cdot 30 = 0.04 \cdot 30 - 0.5 \cdot 10^{-6} \cdot 1000020 = 0.7.$$

In dem Zeitintervall  $t = 0$  bis  $T$  werden somit  $10^6$  Moleküle  $A$  und 10 Moleküle  $X$  verschwunden und 100010 Moleküle  $B$  gebildet sein. Die Zahl der in diesem Zeitraum emittierten Partikel wird aber weder  $2 \cdot 10^6$  noch 2000020, sondern  $2 \cdot 10^6 + 10 = 2000010$  betragen, wo:

$$2 \cdot 10^6 < 2000010 < 2000020.$$

In Annäherung sind aber diese drei Zahlen *einander gleich*, und die Übereinstimmung wird im allgemeinen um so besser sein, je kleiner  $x$  gegenüber  $u + v$  (S. I. B.) oder je kleiner  $k_1 + k_4$  gegenüber  $k_2 + k_3$  (K. I. B.) ist, wovon man sich durch ein weiteres Zahlenbeispiel überzeugen kann. Je nach der Wahl dieser Größen gelten also das U.P. und das P. G. P. mit *beliebiger Annäherung*.

Unsere beiden Prinzipien sind also grundsätzlich *nicht neu*, sondern von der Radioaktivität her bekannt. *Neu* ist aber ihre *Übertragung* von den monomolekularen irreversiblen Reaktionen der Atomumwandlung auf die polymolekularen reversiblen Reaktionen der Chemie und aufzuzeigen war die *Zulässigkeit* dieser Übertragung. Überraschend ist schließlich die

Einfachheit der Ergebnisse, zu welchem die beiden Rechenprinzipien führen. Es bestand daher das Bedürfnis, den beiden Prinzipien einen Namen zu geben.

**§ 6. Die Degenerierung der Geschwindigkeitsgleichungen.** Ein System von Urreaktionen, das  $n$  voneinander *unabhängige* Instabile enthält, muß aus  $(n + 1)$  Reaktionsgleichungen bestehen, wenn es nach unseren beiden Prinzipien auf *direktem* Wege gelöst werden soll. Die Instabilen brauchen *nicht* notwendig voneinander unabhängig zu sein. Beispielsweise enthält das zur Bruttoreaktion  $A \rightleftharpoons B$  führende System  $A \rightleftharpoons X + Y$  und  $X + Y \rightleftharpoons B$  *zwei* voneinander *abhängige* Instabile, indem ihre Konzentrationen  $x$  und  $y$  immer nur als *Produkt*  $xy$  aufscheinen. Diese zwei Instabilen verhalten sich rechnerisch wie *ein* Instabiles, und daher *genügen* die beiden Urreaktionen zur Ermittlung von  $\xi'$  nach dem P. G. P. auf direktem Wege.

Für ein System von  $(n + 1)$  Urreaktionen mit  $n$  unabhängigen Instabilen führt also das P. G. P. zur Beziehung:

$$\xi' = x_1' = x_2' = x_3' = \cdots = x_n' = x_{n+1}' \quad (1)$$

die aus  $(n + 1)$  algebraischen Gleichungen besteht. Diese Gleichungen genügen daher, um die  $(n + 1)$  Unbekannten, als da sind die laufenden Konzentrationen der  $n$  Instabilen und die Geschwindigkeit  $\xi'$  der Bruttoreaktion, zu berechnen.

Von den  $(n + 1)$  Urreaktionen können *einzelne, höchstens* aber  $n$  Reaktionen im „laufenden Gleichgewichte“ sein, denn sind alle  $(n + 1)$  Reaktionen im laufenden Gleichgewichte, so ist das *ganze* System im Gleichgewichte und  $\xi' = 0$ .

Die Systeme mit laufenden Gleichgewichten sind *Spezialfälle* des *allgemeinen Falles*, der sich nach Gleichung (1) berechnet.

Nehmen wir beispielsweise an, daß die Urreaktion mit der Umsatzvariablen  $x_2$  im laufenden Gleichgewichte ist, so berechnet sich dieser *Spezialfall* aus den  $(n + 1)$  Gleichungen:

$$\begin{aligned} x_2' &= 0 \\ \xi' = x_1' &= x_3' = x_4' = \cdots = x_n' = x_{n+1}' \end{aligned} \quad \} \quad (2)$$

*direkt* und am *raschesten*. Er kann aber auch nach (1) berechnet werden, indem man die *allgemeinen Gleichungen*, die nach (1) erhalten werden, der *Entartung* unterwirft. Die Entartung der allgemeinen Gleichungen kann auch zu „*konstanten Gegenverhältnissen*“<sup>12</sup> führen.

<sup>12</sup> Vgl. R. WEGSCHEIDER, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 285, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 33.

Der Spezialfall (2) ist also in dem allgemeinen Fall (1) implizite enthalten. Man darf aber hieraus *nicht* schließen, daß sich  $\xi'$  aus  $x_2'$  zu  $\xi' = x_2' = 0$  berechnet, sondern lediglich, daß sich  $\xi'$  nach  $\xi' = x_1' = x_3' = \dots$  als *große* Differenz, nach  $\xi' = x_2'$  als *kleine* Differenz *identisch* berechnet.

Das läßt sich natürlich auch *rechnerisch* zeigen. Beispielsweise wird die zweite Teilreaktion in dem Schema (21) des § 5 für hohe Werte von  $k_3$  und  $k_4$  zu einem laufenden Gleichgewichte. Für hohe Werte von  $k_3$  und  $k_4$  läßt sich  $\sqrt{R}$  in eine Reihe entwickeln:

$$\left. \begin{aligned} \sqrt{R} &= \sigma + \frac{\Sigma}{2\sigma} \\ \sigma &= k_3 k_5 B + k_2 k_4 \\ \Sigma &= -2 k_1 k_3 k_5^2 A B + 2 k_1 k_2 k_4 k_5 A + 4 k_2 k_4 k_5 k_6 C \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

und setzt man das in den Ausdruck für  $y$  in (23), so wird:

$$k_4 y = \frac{1}{2 k_5} \left[ 2 k_3 k_5 B - k_1 k_5 A + \frac{\Sigma}{2\sigma} \right] \doteq k_3 B \quad (4)$$

weil im Klammerausdruck die beiden letzten Glieder gegenüber dem ersten verschwindend klein sind. Es ist also  $x_2' = k_3 B - k_4 y = 0$ , oder die zweite Teilreaktion ist im laufenden Gleichgewicht.

Zur Berechnung von  $\xi' = x_2'$  muß man aber die kleinen Glieder in (4) in Rechnung setzen und erhält derart:

$$\xi' = \frac{k_1 k_3 k_5 A B - k_2 k_4 k_6 C}{k_3 k_5 B + k_2 k_4} \quad (5)$$

und damit *denselben* Ausdruck für  $\xi'$  wie aus den Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} k_3 B - k_4 y &= 0 \\ \xi' &= k_1 A - k_2 x = k_5 x y - k_6 C \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Die *Entartungen der allgemeinen Gleichungen* seien an dem System



demonstriert. Die strenge Integration nach § 2 führt zu einer Gleichung *dritten* Grades in  $\rho$ , die für  $k_1 + k_6 \ll k_2 + k_5$  oder für ein instabiles  $X$  und  $Y$  zu den beiden Gleichungen.

$$\left. \begin{aligned} \rho^2 - \alpha \rho + \beta &= 0 \\ \beta \rho - \gamma &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

mit den Koeffizienten:

$$\left. \begin{array}{l} \alpha = k_2 + k_3 + k_4 + k_5 \\ \beta = k_2 k_4 + k_2 k_3 + k_3 k_5 \\ \gamma = k_1 k_3 k_5 + k_2 k_4 k_6 \end{array} \right\} \quad (9)$$

degeneriert. Die kleinste Wurzel  $\rho_3$  folgt aus der linearen Gleichung in (8), sie bestimmt die Geschwindigkeit in der S. P.

Somit ist in S. Z.:

$$\left. \begin{array}{l} \beta x = k_1 (k_4 + k_5) u + k_4 k_6 v \\ \beta y = k_1 k_3 u + (k_2 + k_3) k_6 v \end{array} \right\} \quad (10)$$

und die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion:

$$\beta \xi' = k_1 k_3 k_6 u - k_2 k_4 k_6 v \quad (11)$$

Zu dem nämlichen Ergebnis führt auf kurzem Wege das P. G. P.

Die Diskussion der Gleichungen (8) bis (11) lässt — je nach den relativen, aber endlichen Werten der Koeffizienten — 14 Entartungen erkennen, auf deren Wiedergabe verzichtet sei. Den geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktionen können Gleichgewichte vor- und nachgelagert sein. Vorgelagerte Gleichgewichte bedingen das Auftreten von ARRHENIUSCHEN Zwischenstoffen (A. Z.), nachgelagerte VAN'T HOFFSCHER Zwischenstoffe (H. Z.)<sup>18</sup>. Die A. Z. sind ab S. Z. P. im Gleichgewichte mit dem *Ausgangsstoff*. Die H. Z. setzen sich zuerst mit dem *Endprodukt* B ins Gleichgewicht. Die H. Z. im *engeren Sinne* sind bereits ab S. Z. P. im Gleichgewichte mit B. Ferner kann auch ein *eingelagertes* Gleichgewicht  $X \rightleftarrows Y$  in Erscheinung treten. Das ist der Fall für  $\alpha = k_3 + k_4$  und  $\beta = k_2 k_4 + k_3 k_5$ . Bei vor- und nachgelagerten Gleichgewichten gehen *Gleichgewichtskonstante* in die Geschwindigkeitskoeffizienten der Bruttoreaktion, bei eingelagerten Gleichgewichten *nicht*. Konstante Gegenverhältnisse treten namentlich dann in Erscheinung, wenn die Reaktion weitgehend irreversibel ist ( $k_1 k_3 k_5 \gg k_2 k_4 k_6$ ). Für  $k_2 = k_4 = k_6 = 0$  resultiert eine Stufenfolge, die den radioaktiven Umwandlungsreihen entspricht. Die „radioaktiven Gleichgewichte“ sind „konstante Gegenverhältnisse“.

Unsere beiden Prinzipien geben aber nicht nur Bescheid über den S. Z. und über die im letzteren geltenden Beziehungen, sondern auch Auskunft über das *Werden des stationären Zustandes*.

<sup>18</sup> Vgl. A. SKRABAL, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 93, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 1045.

Die Wurzeln  $\rho_1$  und  $\rho_2$  der quadratischen Gleichung in (8) können nämlich entweder von *gleicher* oder von *verschiedener* Größenordnung sein. Ist  $\rho_1 \sim \rho_2$ , so werden  $e^{-\rho_1 t}$  und  $e^{-\rho_2 t}$  gegenüber  $e^{-\rho_3 t}$  ungefähr *gleichzeitig* verschwindend klein, und dann tritt die Reaktion gewissermaßen mit *einem Schlag* in den S. Z., so daß ab  $e^{-\rho_1 t} = e^{-\rho_2 t} = 0$  die Beziehung:

$$\xi' = x_1' = x_2' = x_3' \quad (12)$$

mit einem Male Gültigkeit erlangt. Die Instabilen X und Y sind *gleichen Grades* der Instabilität.

Wenn hingegen  $\rho_1 \gg \rho_2$  ist, so *degeneriert* die quadratische Gleichung in (8) zu den *beiden linearen*:

$$\begin{aligned} \rho - \alpha &= 0 \\ \alpha\rho - \beta &= 0 \end{aligned} \quad \} \quad (13)$$

von welchen die erste das  $\rho_1$ , die zweite das  $\rho_2$  liefert. Alsdann sind *drei Unterfälle* zu unterscheiden.

Wenn  $k_2 + k_3 \gg k_4 + k_5$  und daher  $\alpha = k_2 + k_5$ , so ist X instabil gegenüber Y oder *instabil höheren Grades*, denn die Koeffizienten der Reaktionen, die von X wegführen, sind größer als die der Reaktionen, die von Y wegführen. Mit  $e^{-\rho_1 t} = 0$  tritt zuerst X in den S. Z., und daher ist vornächst *nur*  $x' = 0$  (Ü. P.) und  $x_1' = x_2'$  (P. G. P.). Die Reaktion wird *zuerst* in bezug auf das Instabile *höheren Grades* stationär. In diesem *vorläufigen* S. Z. ist:

$$x = \frac{k_1 u + k_4 y}{k_2 + k_3} \quad \} \quad (14)$$

Dieser *vorläufige* S. Z. entspricht also der Zwischenstoffreaktion  $A \rightleftharpoons X \rightleftharpoons Y$ , in welcher Y die Rolle einer *Stabilen* übernimmt. Erst dann, wenn auch  $e^{-\rho_2 t} = 0$  geworden ist, ist der vorläufige S. Z. in den *definitiven* übergegangen, dessen Beziehungen durch (12) geregelt sind.

Umgekehrt ist für  $k_4 + k_5 \gg k_2 + k_3$  oder  $\alpha = k_4 + k_5$  das Y instabil gegenüber X oder instabil *höheren Grades*. Wenn  $e^{-\rho_2 t} = 0$  geworden ist, ist  $y' = 0$  und  $x_2' = x_3'$ , und der vorläufige S. Z. beschrieben durch:

$$y = \frac{k_3 x + k_6 v}{k_4 + k_5} \quad (15)$$

was der Zwischenstoffreaktion  $X \rightleftharpoons Y \rightleftharpoons B$  mit einem *stabilen* X entspricht. Diesem vorläufigen S. Z. folgt der *definitive*, sowie  $e^{-\rho_1 t} = 0$ .

Wenn schließlich  $k_3 + k_4 \gg k_2 + k_5$  oder  $\alpha = k_3 + k_4$ , so ist ab  $e^{-\alpha t} = 0$  die Teilreaktion  $X \rightleftharpoons{ } Y$  im „laufenden Gleichgewichte“ und

$$k_3 x = k_4 y \quad (16)$$

in welche Beziehung auch die Gleichungen (14) und (15) für hohe Werte von  $k_3$  und  $k_4$  übergehen. Das tautomere Gleichgewichtsgebilde  $X \rightleftharpoons{ } Y$  verhält sich alsdann wie ein *einzig*er Stoff, der erst mit  $e^{-\alpha t} = 0$  in den S. Z. mit  $A$  und  $B$  gelangt.

Stationär werden also *aufeinanderfolgende Urreaktionen*, eine *einzelne* rasche Urreaktion wird zunächst zu einem *laufenden Gleichgewichte*.

Der *definitive* S. Z. des Systems (7), dem *vorläufige* S. Z. und laufende Gleichgewichte vorausgehen können, ist erst mit  $e^{-\alpha t} = 0$  eingetreten. Der Zeitpunkt, in welchem auch  $e^{-\alpha t} = 0$  geworden ist, ist der S. Z. P., und er fällt *immer* in die *Vorperiode* der Bruttoreaktion  $A \rightleftharpoons B$ . Somit herrscht während der ganzen *Haupt- und Nachperiode* bis ans Ende der Reaktion der *definitive* S. Z., der sich im Zuge des Verlaufes der Reaktion dem *thermodynamischen Gleichgewichte* nähert und letzteres mit:

$$\xi' = x_1' = x_2' = x_3' = 0 \quad (17)$$

und

$$e^{-\alpha t} = 0 \quad (18)$$

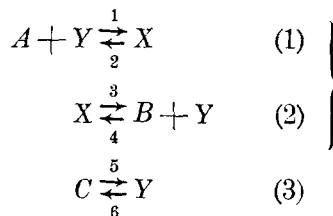
erreicht. Der definitive S. Z. bedeutet daher eine *Vorbereitung* auf das thermodynamische Gleichgewicht, und da die Zwischenstoffreaktion diese Vorbereitung schon in der Vorperiode trifft und das thermodynamische Gleichgewicht als Grenzfall im S. Z. *implizite* enthalten ist, ist der Verlauf der Bruttoreaktion während der Haupt- und Nachperiode derart einfach, daß er sich durch die Umsatzvariable  $\xi$  *allein* beschreiben läßt.

**§ 7. Die Appendixsysteme.** Die bisher betrachteten Systeme bestanden aus  $(n + 1)$  Urreaktionen mit  $n$  unabhängigen Instabilen, und mit Hilfe des U. P. oder des P. G. P. ließen sich die Konzentrationen der Instabilen und die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion aus *algebraischen Gleichungen* berechnen. Diese Systeme sind ferner dadurch gekennzeichnet, daß die Instabilen allein nach den Urreaktionen des Systems *selbst* entstehen und verschwinden. Wir wollen diese Systeme als „*Selbstsysteme*“ oder „*Autosysteme*“ be-

zeichnen. Die aus *monomolekularen* Urreaktionen sich aufbauenden Systeme sind immer Autosysteme.

Bei den *polymolekularen* Urreaktionen treten uns zuweilen Systeme entgegen, die bei  $n$  Instabilen aus *weniger* als  $(n + 1)$  Reaktionsgleichungen bestehen. Bei der Berechnung der Geschwindigkeit der Bruttoreaktion dieser Systeme sind *Integrationen* unvermeidlich.

Als *einfachstes* Beispiel dieser Art sei das System:



mit den Umsatzvariablen  $x_1, x_2, x_3$  behandelt. Wenn  $Y$  *instabil* sein soll, muß  $k_5 \ll k_6$  sein.

Die Addition der Gleichungen (1) und (2) *allein* ergibt  $A \rightleftharpoons B$  als *Bruttoreaktion*. Für den Verlauf der letzteren ist die Reaktion (3) *nicht unbedingt erforderlich*, denn es genügen die geringsten, unvermeidlichen Spuren von  $X$  oder  $Y$ , um die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  in Gang zu setzen und zum Gleichgewichte zu führen. Wenn aber  $C$  zugegen ist, welcher Stoff hier die Rolle eines *Katalysators* übernimmt, so wird die Geschwindigkeit von  $A \rightleftharpoons B$  durch die Geschwindigkeit der *systemfremden* Reaktion (3) *beeinflußt*. Wir wollen letztere Reaktion als „*Appendix*“ und unser zur Bruttoreaktion  $A \rightleftharpoons B$  führendes, durch den Appendix in seiner Geschwindigkeit beeinflußtes System (1) + (2) als ein „*Appendixsystem*“ bezeichnen.

Aus der Stöchiometrie des Systems folgt, wenn  $\xi$  wieder die Umsatzvariable der Bruttoreaktion  $A \rightleftharpoons B$  ist:

$$\begin{array}{ll} A = a - \xi & A = a - x_1 \\ B = b + \xi & B = b + x_2 \end{array} \quad \left. \right\} \quad (4)$$

und daher durch Gegenüberstellung:

$$\xi = x_1 = x_2 \quad (5)$$

oder differenziert nach der Zeit und nach Einsetzung von  $x_1'$  und  $x_2'$ :

$$\xi' = k_1 A y - k_2 x = k_3 x - k_4 B y \quad (6)$$

als Ausdruck für das P. G. P.

Zur Berechnung der drei Unbekannten  $x$ ,  $y$ ,  $\xi'$  stehen uns also nach (6) *nur zwei Gleichungen* zur Verfügung. Aus (6) folgt daher für die Instabilen im S. Z. lediglich die *Relation*:

$$\frac{x}{y} = \frac{k_1 A + k_4 B}{k_2 + k_3} \quad (7)$$

und für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion:

$$\xi' = \frac{k_1 k_3 A - k_2 k_4 B}{k_2 + k_3} y \quad (8)$$

wo  $y$  noch näher zu bestimmen ist. Es röhrt dies davon her, daß das Appendixsystem (1) + (2) *zwei Instabile* enthält und *nur aus zwei Urreaktionen* besteht. Der Wert von  $x$  und  $y$  wird durch Geschwindigkeit der Appendixreaktion (3) *mitbestimmt*.

Führen wir zur Abkürzung ein:

$$\left. \begin{array}{l} \alpha = k_1 A + k_4 B = k_1 (a - \xi) + k_4 (b + \xi) \\ \beta = k_2 + k_3 \\ \sigma = \alpha + \beta \\ \Delta = k_1 k_3 A - k_2 k_4 B = k_1 k_3 (a - \xi) - k_2 k_4 (b + \xi) \end{array} \right\} \quad (9)$$

so können wir für (7) identisch schreiben:

$$\frac{x}{\alpha} = \frac{y}{\beta} = \frac{x + y}{\sigma} \quad (10)$$

und für die Gleichung (8):

$$\xi' = \frac{\Delta}{\alpha} x = \frac{\Delta}{\beta} y = \frac{\Delta}{\sigma} (x + y) \quad (11)$$

In *zwei* Fällen, die *Grenzfälle* sind, ist es ein leichtes, die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion anzugeben. Der *eine Grenzfall* ist der, daß die Appendixreaktion (3) derart *langsam* verläuft, daß sie vernachlässigt werden kann. Alsdann ist nach:

$$x + y = x_0 + y_0 = n \quad (12)$$

wo  $x_0$  und  $y_0$  die *Anfangskonzentrationen* der Instabilen sind, die Summe  $(x + y)$  *konstant*, denn für jedes Mol X, das verschwindet, entsteht ein Mol Y und umgekehrt.

Alsdann folgt für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion gemäß (11):

$$\xi' = \frac{\Delta}{\sigma} n \quad (13)$$

Der *andere Grenzfall* ist der, daß die Geschwindigkeit von (3) derart *groß* ist gegenüber der Geschwindigkeit  $\xi'$  der Brutto-

reaktion, daß die Reaktion (3) im *Gleichgewichte* ist. Alsdann ist nach:

$$y = \frac{k_5}{k_6} C \quad (14)$$

das  $y$  gleich der *Gleichgewichtskonzentration*, und gemäß Gleichung (11):

$$\xi' = \frac{\Delta}{\beta} \cdot \frac{k_5}{k_6} C \quad (15)$$

die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion der Konzentration  $C$  des Katalysators *proportional*.

Die beiden Grenzfälle unterscheiden sich in einem Punkte sehr wesentlich. Die nach (13) verlaufende Reaktion ist in ihrer Geschwindigkeit von der Anfangskonzentration  $n$  der Instabilen abhängig. Dieses  $n$  wird von der *Vorgeschichte der Reaktanten* bestimmt, und daher werden die Messungen *schlecht reproduzierbar* sein. Verläuft hingegen die Reaktion nach dem Zeitgesetze (15), so ist ihre Geschwindigkeit von  $n$  ganz unabhängig, so daß die Messungen ausgezeichnet *reproduzierbar* sind.

Die *allgemeine Geschwindigkeitsgleichung* muß die Grenzfälle (13) und (15) *implizite* enthalten. Zur Herleitung derselben reicht die Beziehung (6), die aus dem P. G. P. folgt, *nicht* aus. Wir müssen noch einen Grundsatz heranziehen, der aus dem U. P. fließt. Nach diesem Prinzip geht der L. S. Z. aus einem D. S. Z. hervor, und bei der *Ausbildung* des letzteren verhalten sich die Konzentrationen der Stabilen wie *Konstante*.

Nach dem kinetischen Massenwirkungsgesetze ist:

$$\left. \begin{array}{l} x' = \alpha y - \beta x \\ y' = \beta x - \alpha y + k_5 C - k_6 y \end{array} \right\} \quad (16)$$

woraus durch Addition folgt:

$$x' + y' = k_5 C - k_6 y \quad (17)$$

Anderseits ergibt die Differentiation von (10) für ein konstantes  $\sigma$ :

$$x' + y' = \frac{\sigma}{\beta} y' \quad (18)$$

Eliminieren wir aus (17) und (18) die Summe  $(x' + y')$ , so resultiert die Differentialgleichung:

$$y' = \frac{\beta}{\sigma} (k_5 C - k_6 y) \quad (19)$$

welche leicht zu *integrieren* ist. Beginnen wir unsere Zeitzählung mit dem S. Z. P. des Systems (1) + (2), so ist für  $t = 0$  und eine langsame Appendixreaktion nach (10):

$$y = \frac{\beta}{\sigma} (x_0 + y_0) = \frac{\beta}{\sigma} n \quad (20)$$

Somit lautet das *Integral* von (19):

$$y = \frac{k_5}{k_6} C - \left( \frac{k_5}{k_6} C - \frac{\beta}{\sigma} n \right) e^{-\frac{k_6 \beta}{\sigma} t} \quad (21)$$

und dieser Wert von  $y$  in die entsprechende Gleichung in (11) eingesetzt, ergibt für die *Geschwindigkeit der Bruttoreaktion*:

$$\xi' = \frac{\Delta}{\beta} \left[ \frac{k_5}{k_6} C - \left( \frac{k_5}{k_6} C - \frac{\beta}{\sigma} n \right) e^{-\frac{k_6 \beta}{\sigma} t} \right] \quad (22)$$

Die Gleichungen (21) und (22) gelten zunächst für den D. S. Z., da aber letzterer in den L. S. Z. übergeht, gelten sie in der Folge auch für den L. S. Z., in welchem  $\Delta$  und  $\sigma$  nach (9) mit  $\xi$  *variabel* wird. Es ist sofort ersichtlich, daß für  $\lim k_6 = 0$  und  $\lim k_6 = \infty$  die Gleichungen (21) und (22) in die *beiden Grenzfälle* übergehen.

Damit ist unsere Aufgabe gelöst. Während bei *Autosystemen* die Konzentrationen der Instabilen und die Geschwindigkeit  $\xi'$  der Bruttoreaktion allein Funktionen der *Umsatzvariablen*  $\xi$  sind, sind sie bei *Appendixsystemen* im allgemeinen auch Funktionen der *Zeit*. Das ist eine Folge des Umstandes, daß die Berechnung der Appendixsysteme eine Integration erfordert.

Unsere allgemeinen Rechenergebnisse (7), (21) und (22) lassen sich aus dem Ü. P. *direkt* herleiten, und diese Herleitung gewährt einen *tieferen Einblick* in das Zustandekommen des S. Z., so daß sie kurz mitgeteilt sei.

Die Darstellung der Konzentration der Instabilen aus den Umsatzvariablen der Urreaktionen:

$$\left. \begin{array}{l} x = x_0 + x_1 - x_2 \\ y = y_0 - x_1 + x_2 + x_3 \end{array} \right\} \quad (23)$$

läßt sofort erkennen, daß sich die *drei* Umsatzvariablen auf *zwei* zurückführen lassen:

$$\left. \begin{array}{l} x_1 - x_2 = z_1 \\ x_3 = z_2 \end{array} \right\} \quad (24)$$

wovon die eine dem *System* (1) + (2), die andere der *Appendixreaktion* (3) zugehört. Somit wird aus (23):

$$\left. \begin{array}{l} x = x_0 + z_1 \\ y = y_0 - z_1 + z_2 \end{array} \right\} \quad (25)$$

Das kinetische Massenwirkungsgesetz liefert für  $z_1'$  und  $z_2'$  die beiden Gleichungen:

$$\left. \begin{array}{l} z_1' = (\alpha y_0 - \beta x_0) - \sigma z_1 + \alpha z_2 \\ z_2' = (k_5 C - k_6 y_0) + k_6 z_1 - k_6 z_2 \end{array} \right\} \quad (26)$$

welche nach § 2 zu integrieren sind. Da wir zunächst den D. S. Z. berechnen, setzen wir  $\alpha$  und  $\sigma$  konstant.

Weil nur zwei unabhängige Umsatzvariable vorliegen, resultiert die *quadratische* Gleichung in  $\rho$ :

$$\rho^2 - (\sigma + k_6) \rho + \beta k_6 = 0 \quad (27)$$

und das *Integral*:

$$\left. \begin{array}{l} x = \frac{\alpha k_5 C}{\beta k_6} - \frac{J_1}{\rho_1} \lambda^{(1)} e^{-\rho_1 t} - \frac{J_2}{\rho_2} \lambda^{(2)} e^{-\rho_2 t} \\ y = \frac{k_5}{k_6} C + \frac{J_1}{\rho_1} (\lambda^{(1)} - 1) e^{-\rho_1 t} + \frac{J_2}{\rho_2} (\lambda^{(2)} - 1) e^{-\rho_2 t} \end{array} \right\} \quad (28)$$

Nunmehr sind wieder zwei Fälle zu unterscheiden: Wenn  $\rho_1$  und  $\rho_2$  von *ähnlicher* Größenordnung sind, so werden  $e^{-\rho_1 t}$  und  $e^{-\rho_2 t}$  ungefähr gleichzeitig Null, und dann ist nach (28) der S. Z. durch die Beziehungen:

$$\left. \begin{array}{l} x = \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{k_5}{k_6} C \\ y = \frac{k_5}{k_6} C \end{array} \right\} \quad (29)$$

gekennzeichnet. Sie entsprechen dem Grenzfall des *raschen* Verlaufes der Appendixreaktion.

Verläuft die Appendixreaktion *langsam* — und das entspricht dem *allgemeinen* Falle —, so ist  $\rho_1 \gg \rho_2$ , und die quadratische Gleichung (27) degeneriert zu den beiden *linearen*:

$$\left. \begin{array}{l} \rho - (\sigma + k_6) = 0 \\ (\sigma + k_6) \rho - k_6 \beta = 0 \end{array} \right\} \quad (30)$$

mit den *Wurzeln*:

$$\left. \begin{array}{l} \rho_1 = \sigma + k_6 = \sigma \\ \rho_2 = \frac{\beta k_6}{\sigma + k_6} = \frac{\beta k_6}{\sigma} \end{array} \right\} \quad (31)$$

weil für den relativ langsamem Verlauf der Appendixreaktion das  $k_6$  gegenüber  $\sigma$  vernachlässigt werden kann.

Als dann wird *zunächst allein*  $e^{-\rho_1 t} = 0$ , und führt man das

und die Wurzeln (31) in die Gleichungen (28), wobei man die Werte auftretender schädlicher Differenzen durch Reihenentwicklung ermitteln muß, so resultiert:

$$\left. \begin{array}{l} x = \frac{\alpha}{\beta} y \\ y = \frac{k_6}{k_6} C - \left( \frac{k_6}{k_6} C - \frac{\beta}{\sigma} n \right) e^{-\frac{k_6 \beta}{\sigma} t} \end{array} \right\} \quad (32)$$

in Übereinstimmung mit unserem bisherigen Ergebnis. Es ist bemerkenswert, daß die aus  $\rho_1 \gg \rho_2$  fließende *allgemeine* Lösung (32) auch den Grenzfall (29) einschließt, der sich für  $\rho_1 \sim \rho_2$  ergibt. Es röhrt dies davon her, daß im S. Z. entweder  $e^{-\rho_1 t}$  oder  $e^{-\rho_2 t}$  und  $e^{-\rho_1 t}$  Null werden müssen.

Führen wir (32) in  $\xi' = k_3 x - k_4 B y$  ein, so resultiert für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion abermals der Ausdruck (22). Weil der D. S. Z. in den L. S. Z. übergeht, gelten die Gleichungen (32) und (22) auch für die variablen Konzentrationen der Stabilen, also für ein nach (9) mit  $\xi$  *variables*  $\alpha$ ,  $\sigma$  und  $\Delta$ .

Vergleichen wir nunmehr unsere Rechenergebnisse mit denen der *üblichen Rechenweise!* Nach letzterer wird gesetzt:

$$\begin{aligned} x' &= (k_1 A + k_4 B) y - (k_2 + k_3) x = 0 \\ y' &= (k_2 + k_3) x - (k_1 A + k_4 B) y + k_5 C - k_6 y = 0, \end{aligned}$$

woraus durch Addition folgt:

$$y = \frac{k_5}{k_6} C \quad (33)$$

und für die Geschwindigkeit:

$$\xi' = \frac{k_1 k_3 A - k_2 k_4 B}{k_2 + k_3} \cdot \frac{k_5}{k_6} C \quad (34)$$

Diese Rechenergebnisse decken sich mit unseren Gleichungen (14) und (15), die wir als *Grenzfall* erkannt haben. Die allgemeinen Gleichungen folgen nach der üblichen Rechenweise *nicht*. Hieraus ergibt sich der *Anwendungsbereich* der letzteren: Die *übliche Rechenweise* ist bei *Autosystemen* anwendbar, und sie *versagt* bei *Appendixsystemen*, indem sie bei letzteren, statt der allgemeinen Gleichungen, nur einen möglichen Grenzfall ergibt.

Dieser Sachverhalt geht auf *kurzem Wege* aus folgendem hervor. Differenzieren wir die Gleichungen (23) nach der Zeit, so resultiert:

$$\left. \begin{array}{l} x' = x_1' - x_2' \\ y' = -x_1' + x_2' + x_3' \end{array} \right\} \quad (35)$$

Nun folgt aus der Stöchiometrie des Systems oder den Gleichungen (4) die Näherungsgleichung  $\xi = x_1 = x_2$  und damit  $\xi' = x_1' = x_2'$ , und setzen wir das in (35) ein, so resultiert:

$$\left. \begin{array}{l} x' = 0 \\ y' = x_3' \end{array} \right\} \quad (36)$$

Damit ist gesagt: Die zeitliche Veränderlichkeit *nur jenes* instabilen Zwischenstoffes, der *allein* in dem zur *Bruttoreaktion* führenden System entsteht und verschwindet, kann *Null* gesetzt werden. Die zeitliche Veränderlichkeit des Zwischenstoffes, der an der *Appendixreaktion* teilnimmt, kann im *allgemeinen nicht Null* gesetzt werden. Für letzteren Zwischenstoff *Y* gilt  $y' = 0$  nur dann, wenn auch  $x_3' = 0$ , also in dem *Grenzfall*, daß die *Appendixreaktion im laufenden Gleichgewicht* ist.

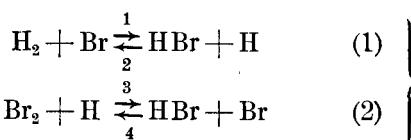
Hingegen gilt für *beide* instabilen Zwischenstoffe die Beziehung:

$$\left. \begin{array}{l} x' \ll \xi' \\ y' \ll \xi' \end{array} \right\} \quad (37)$$

denn wäre  $y' \ll \xi'$  nicht erfüllt, so würde *Y* unter den *stabilen* Stoffen aufscheinen. Die Beziehung (37), bzw. (11) in § 4, ist ein *notwendiges Merkmal* für die Instabilen.

Auf die Beziehung (37) hat K. F. HERZFELD<sup>14</sup> hingewiesen und mit ihr die übliche Rechenweise zu begründen versucht. Wie eben gezeigt wurde, folgt aus diesen Beziehungen *nicht*, daß  $x' = 0$  und  $y' = 0$  zu allgemein gültigen Gleichungen führen müssen. Die HERZFELDSCHE Beziehung ist daher *kein* Kriterium für die *Zulässigkeit* der üblichen Rechenweise.

**§ 8. Die Bromwasserstoffbildung.** Für diese viel diskutierte Reaktion, an welcher sich die übliche Rechen- und Betrachtungsweise ausgebildet hat, wird ein Schema angenommen, das nach den hier dargelegten Gesichtspunkten zu den *Appendixsystemen* zählt. Es ist das das Schema:



<sup>14</sup> Siehe A. SKRABAL, Ann. Physik [4] 84, 1927, S. 637.

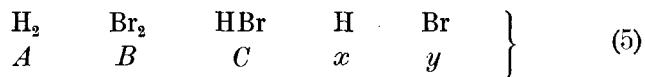


Die Addition der *beiden ersten Gleichungen* ergibt die Bruttoreaktion:



die in ihrer Geschwindigkeit durch die *Appendixreaktion* (3) beeinflußt wird.

Werden die laufenden Konzentrationen der Reaktanten wie folgt bezeichnet:



so ist:

$$\begin{array}{ll} A = a - \xi & A = a - x_1 \\ B = b - \xi & B = b - x_2 \\ C = c + 2\xi & C = c + x_1 + x_2 \end{array} \quad \left. \right\} \quad (6)$$

woraus durch Gegenüberstellung und Differentiation:

$$\xi' = x_1' = x_2' \quad (7)$$

oder:

$$\xi' = k_1 A y - k_2 C x = k_3 B x - k_4 C y \quad (8)$$

als Ausdruck für das P. G. P. folgt.

Bezeichnen wir abermals:

$$\begin{array}{ll} \alpha = k_1 A + k_4 C = k_1(a - \xi) + k_4(c + 2\xi) \\ \beta = k_2 C + k_3 B = k_2(c + 2\xi) + k_3(b - \xi) \\ \sigma = \alpha + \beta & n = x_0 + y_0 \\ \Delta = k_1 k_3 A B - k_2 k_4 C^2 = k_1 k_3(a - \xi)(b - \xi) - k_2 k_4(b + 2\xi)^2 \end{array} \quad \left. \right\} \quad (9)$$

so berechnet sich nach (8) für die Instabilen im S. z.:

$$\frac{x}{\alpha} = \frac{y}{\beta} = \frac{x + y}{\sigma} \quad (10)$$

und für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion (4):

$$\xi' = \frac{\Delta}{\alpha} x = \frac{\Delta}{\beta} y = \frac{\Delta}{\sigma} (x + y) \quad (11)$$

Wieder bestehen *zwei Grenzfälle*. Wenn die Appendixreaktion derart *langsam* ist, daß sie vernachlässigt werden kann, ist:

$$x + y = n \quad y = \frac{\beta}{\sigma} n \quad \xi' = \frac{\Delta}{\sigma} n \quad (12)$$

und wenn sie so *rasch* ist, daß sie sich im laufenden Gleichgewichte befindet, wird:

$$y = \sqrt{\frac{k_5}{k_6} B} \quad \xi' = \frac{\Delta}{\beta} \sqrt{\frac{k_5}{k_6} B} \quad (13)$$

Beide Grenzfälle sind implizite in den *allgemeinen Gleichungen* enthalten. Sie folgen aus dem Grundsatze, daß dem L. S. Z. der D. S. Z. vorausgeht. Für den stationären Zustand berechnet sich auf die gleiche Weise wie in § 7 die Differentialgleichung:

$$y' = \frac{2\beta}{\sigma} (k_5 B - k_6 y^2) \quad (14)$$

und ihr *Integral*:

$$\left. \begin{aligned} y &= \frac{1-\varphi}{1+\varphi} \sqrt{\frac{k_5}{k_6} B} \\ \varphi &= \frac{\sqrt{\frac{k_5}{k_6} B} - \frac{\beta}{\sigma} n}{\sqrt{\frac{k_5}{k_6} B} + \frac{\beta}{\sigma} n} e^{-\varphi t} \\ \varphi &= \frac{4\beta \sqrt{k_5 k_6 B}}{\sigma} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

indem für  $t = 0$  gesetzt wird,  $y = \beta n : \sigma$  als Integrationsgrenze.

Führt man das  $y$  nach (15) in die Gleichung:

$$\xi' = \frac{\Delta}{\beta} y \quad (16)$$

so erfährt man die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion.

Die Gleichungen (15) und (16) gelten zunächst für den D. S. Z., in der Folge auch für den L. S. Z., in welchem  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\sigma$ ,  $\Delta$ ,  $B$  mit  $\xi$  *variabel* sind. Sie genügen ferner den Grenzfällen (12) und (13). Damit ist die Aufgabe gelöst.

Die Gleichung (15) stellt die Konzentration der Instabilen als Funktion von  $\xi$  und  $t$  dar. Wir vermögen aber im vorliegenden Falle  $y$  und  $x$  auch als Funktion von  $\xi$  allein darzustellen und also die *Simultankonzentrationen* zu berechnen.

Zu diesem Zwecke dividieren wir die Gleichung (14) durch die Gleichung (16) und erhalten:

$$\frac{dy}{d\xi} = \frac{2\beta^2 (k_5 B - k_6 y^2)}{\sigma \Delta y} \quad (17)$$

Die Division ist zulässig, weil  $\xi$  und  $y$  nur von  $t$  abhängig sind. Setzen wir zur Abkürzung:

$$P = \frac{2 \beta^2 k_6}{\sigma \Delta} \quad Q = \frac{2 \beta^2 k_5 B}{\sigma \Delta} \quad (18)$$

so wird aus (17)

$$\frac{dy}{d\xi} + Py = Qy^{-1} \quad (19)$$

Führen wir mit J. BERNOULLI für  $y^2$  eine neue Variable ein, so erhalten wir eine Differentialgleichung von der Form (18) in § 2. Ihre Integration ergibt:

$$y^2 = e^{-2 \int P d\xi} \left[ 2 \int e^{2 \int P d\xi} Q d\xi + C \right] \quad (20)$$

wo  $C$  eine Integrationskonstante ist. Somit ist die Aufgabe auf eine *Quadratur* zurückgeführt.

An die Gleichung (20) knüpft sich eine wichtige Bemerkung. Es sind  $P$  und  $Q$  Funktionen von  $\xi$ . Aber auch die Integrationskonstante ist eine Funktion von  $\xi$ , indem man für  $\xi = 0$  zu setzen hat:

$$y = \frac{\beta}{\sigma} n = \frac{[k_2(c + 2\xi) + k_3(b + \xi)] n}{k_1(a - \xi) + k_3(b + \xi) + (k_2 + k_4)(c + 2\xi)} \quad (21)$$

und *nicht*:

$$y = \frac{[k_2 c + k_3 b] n}{k_1 a + k_3 b + (k_2 + k_4) c} \quad (22)$$

denn die Gleichung (20) gilt nicht nur für den sich zunächst ausbildenden D. S. Z., sondern auch für den L. S. Z. oder die *ganze Stationaritätsperiode*.

Die „Integrationskonstante“  $C$  in (20) ist somit *keine* Konstante, sondern eine Funktion von  $\xi$ . Diese vom mathematischen Standpunkt befremdende Sachlage führt davon her, daß, wie in § 5 dargetan wurde, unsere Rechenprinzipien *Grenzbeziehungen* sind, die für *konstante* Konzentrationen der Stabilen *strenge*, für *variable näherungsweise gelten*, u. zw. um so genauer, je *instabiler* die Zwischenstoffe sind. Gehen wir zu *konstanten* Konzentrationen der Stabilen über, so wird auch  $y$  konstant und das  $C$  eine wirkliche Konstante. Als dann bedarf es aber *keiner* Integration mehr, das *konstante*  $y$  des S. Z. fließt aus lauter Konstanten *direkt*.

Ich habe nach den Formeln (15), (16) und (20) die Reaktionsabläufe für eine Reihe von Zahlenwerten für  $a$ ,  $b$  und  $k_1$  bis  $k_8$  ausgerechnet, muß aber auf die Wiedergabe des Zahlenmaterials verzichten. Das wesentliche Ergebnis der numerischen Durchrechnung ist, daß die Geschwindigkeit der Appendixreaktion gegenüber den Geschwindigkeiten der Reaktionen (1) und (2) gar nicht so übermäßig groß zu sein braucht, wenn die Appendixreaktion  $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Br}$  im laufenden Gleichgewichte sein soll.

Zu diesem Ergebnis führt auch eine einfache Überlegung. Die Meßbarkeit der Bruttoreaktion tritt erst dann ein, wenn das System (1) + (2) stationär geworden ist, und der Eintritt des S. Z. P. geht für  $n = 0$  Hand in Hand mit der Bildungsgeschwindigkeit der Bromatome aus Brom. Je kleiner die letztere ist, um so später wird das System stationär und um so später beginnt die Meßbarkeit der Bruttoreaktion. Die Dissoziationsgeschwindigkeit des Bromdampfes regelt den Beginn der Meßbarkeit der Bruttoreaktion. Ist das System stationär geworden und hat die Meßbarkeit der Bruttoreaktion ihren Anfang genommen, so verringert sich die Konzentration von  $\text{Br}_2$ . Während also für  $n = 0$  und den Beginn der Reaktion der Appendix in der Richtung  $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Br}$  verläuft, verläuft er in der S. P. früher oder später in der *umgekehrten* Richtung  $2 \text{Br} \rightleftharpoons \text{Br}_2$ . Maßgebend für die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung des Appendix ist dann nicht die Dissoziationsgeschwindigkeit des Bromdampfes, sondern die *Rekombinationsgeschwindigkeit der Bromatome*, und da letztere wegen der Instabilität von Br sehr viel größer ist als erstere, ist die Gleichgewichtseinstellung unschwer zu erreichen. Bestimmend für die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist die Relation  $k_8 : k_1$  und, wie die numerische Durchrechnung lehrt, genügt ein  $k_8$ , das *um wenige* Zehnerpotenzen größer als  $k_1$  ist, um den Appendix  $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Br}$  zu einem laufenden Gleichgewicht zu machen.

Zur weiteren *Charakterisierung des Appendixsystems* wollen wir neben der Reaktion  $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Br}$  als *zweiten Appendix* die Reaktion:



hinzunehmen, so daß die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion (4) durch die Geschwindigkeit der Reaktionen (3) und (23) bestimmt wird.

Aus der Stöchiometrie folgen wieder das P. G. P. und die Gleichungen (10) und (11). An Stelle der Differentialgleichung (14) tritt jedoch:

$$y' = \frac{2}{\sigma \beta} [(k_6 B + k_7 A) \beta^2 - (k_6 \beta^2 + k_8 \alpha^2) y^2] \quad (24)$$

und ihr Integral:

$$\left. \begin{aligned} y &= \Phi \frac{1-\psi}{1+\psi} \\ \psi &= \frac{\Phi - \frac{\beta}{\sigma} n}{\Phi + \frac{\beta}{\sigma} n} e^{-\varphi t} \\ \Phi &= \beta \sqrt{\frac{k_5 B + k_7 A}{k_6 \beta^2 + k_8 \alpha^2}} \\ \varphi &= \frac{4}{\sigma} \sqrt{(k_5 B + k_7 A)(k_6 \beta^2 + k_8 \alpha^2)} \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

und dieser Wert von  $y$  in die entsprechende Gleichung für  $\xi'$  in (11) eingesetzt, ergibt die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion.

Für  $k_7 = k_8 = 0$  geht die Gleichung (25) selbstredend in die Gleichung (15) über. Von besonderem Interesse ist hier der *Grenzfall*, daß die Koeffizienten der Appendixreaktionen so groß sind, daß  $e^{-\varphi t} = 0$  gesetzt werden kann. Alsdann wird:

$$\left. \begin{aligned} x &= \alpha \sqrt{\frac{k_5 B + k_7 A}{k_6 \beta^2 + k_8 \alpha^2}} \\ y &= \beta \sqrt{\frac{k_5 B + k_7 A}{k_6 \beta^2 + k_8 \alpha^2}} \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

und in diesem *Grenzfall* folgt für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion:

$$\xi' = \Delta \sqrt{\frac{k_5 B + k_7 A}{k_6 \beta^2 + k_8 \alpha^2}} \quad (27)$$

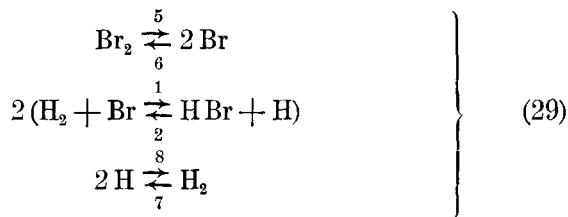
welche Gleichung für  $k_5 B \gg k_7 A$  und  $k_6 \beta^2 \gg k_8 \alpha^2$  in die Gleichung (18) übergeht, die zutrifft, wenn die Appendixreaktion  $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Br}$  im laufenden Gleichgewichte ist.

Man könnte einen Augenblick daran denken, daß *neben* letzterer Reaktion auch die *andere* Appendixreaktion  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}$  im laufenden Gleichgewicht sein kann. Alsdann würde aber zwischen den Instabilen die *Relation* gelten:

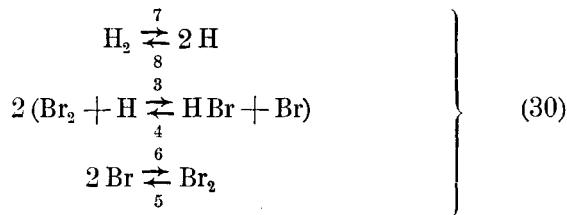
$$\frac{x}{y} = \sqrt{\frac{k_5 k_7 A}{k_6 k_8 B}} \quad (28)$$

während die *Stationarität* des Systems (1) + (2) die Relation  $x:y = \alpha:\beta$  verlangt.

Die Unverträglichkeit der beiden Relationen röhrt davon her, daß mit zunehmender Geschwindigkeit *beider* Appendixreaktionen *neue Reaktionsbahnen* eröffnet werden, die durch das *Autosystem*:



beziehungsweise:



vorgezeichnet sind. Die Systeme, deren Bruttoreaktion auf zwei oder mehreren Reaktionsbahnen verläuft, sollen in einer *folgenden* Mitteilung behandelt werden. An dieser Stelle soll der Hinweis genügen, daß der relative rasche Verlauf von (3) und (23) gegenüber (1) und (2) zu neuen Reaktionsbahnen und damit zu anderen Zeitgesetzen führt.

Die *übliche Rechenweise* ergibt für unser aus den *vier* Urreaktionen bestehendes System die Gleichungen:

$$\left. \begin{array}{l}
 x' = \alpha y - \beta x + 2(k_7 A - k_8 x^2) = 0 \\
 y' = \beta x - \alpha y + 2(k_5 B - k_6 y^2) = 0
 \end{array} \right\} \quad (31)$$

und durch Addition:

$$x' + y' = 2(k_7 A + k_5 B - k_8 x^2 - k_6 y^2) = 0 \quad (32)$$

Die simultanen Gleichungen (31) liefern für  $x$  und  $y$  die biquadratischen Gleichungen:

$$\left. \begin{array}{l}
 4k_6k_8^2x^4 + 4k_6k_8\beta x^3 + (k_6\beta^2 + k_8\alpha^2 - 8k_5k_6k_8A)x^2 - \\
 - 4k_6k_7\beta Ax + 4k_6k_7^2A^2 - \alpha^2(k_5B + k_7A) = 0 \\
 4k_6^2k_8y^4 + 4k_6k_8\alpha y^3 + (k_6\beta^2 + k_8\alpha^2 - 8k_5k_6k_8B)y^2 - \\
 - 4k_5k_8\alpha By + 4k_5^2k_8B^2 - \beta^2(k_5B + k_7A) = 0
 \end{array} \right\} \quad (33)$$

Diese Gleichungen können *keinen* Anspruch auf allgemeine Gültigkeit erheben, doch liefern sie die *möglichen Grenzfälle*, indem sie für kleine Werte von  $k_5$  und  $k_6$  und große von  $k_7$  und  $k_8$  ergeben:

$$x = \sqrt{\frac{k_7}{k_8} A} \quad y = \frac{\beta}{\alpha} \sqrt{\frac{k_7}{k_8} A} \quad (34)$$

für kleine Werte von  $k_7$  und  $k_8$  und große von  $k_5$  und  $k_6$ :

$$x = \frac{\alpha}{\beta} \sqrt{\frac{k_5}{k_6} B} \quad y = \sqrt{\frac{k_5}{k_6} B} \quad (35)$$

und für relativ große Werte von  $\alpha$  und  $\beta$ :

$$x = \alpha \sqrt{\frac{k_5 B + k_7 A}{k_6 \beta^2 + k_8 \alpha^2}} \quad y = \beta \sqrt{\frac{k_5 B + k_7 A}{k_6 \beta^2 + k_8 \alpha^2}} \quad (36)$$

Das sind aber die Beziehungen, die wir aus den allgemeingültigen Gleichungen als *Grenzfälle* hergeleitet haben. Ferner ist zu ersehen, daß (34) und (35) Degenerierungen von (36) sind. Zu letzterer Gleichung gelangt man am einfachsten, wenn man die Stationaritätsbeziehung  $\alpha y = \beta x$ , die gelten muß, wenn die Urreaktionen (1) und (2) *stationär* sind, in die Gleichung (32) einführt.

Die Gleichungen (31) führen zu *allgemeinen* Beziehungen, wenn die Appendixreaktionen (3) und (23) derart rasch verlaufen, daß unser Appendixsystem in das *Autosystem* (29) bzw. (30) übergeht.

Verläuft die Bromwasserstoffbildung nach dem System (29), so folgt aus dem P. G. P.:

$$\xi' = 2(k_5 B - k_6 y^2) = k_1 A y - k_2 C x = 2(k_8 x^2 - k_7 A) \quad (37)$$

woraus sich (31) ergibt, wenn  $\alpha = k_1 A$  und  $\beta = k_2 C$  gesetzt wird.

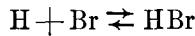
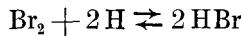
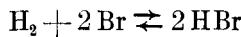
Verläuft die Bromwasserstoffbildung nach dem System (30), so ist nach dem P. G. P.:

$$\xi' = 2(k_7 A - k_8 x^2) = k_3 B x - k_4 C y = 2(k_6 y^2 - k_5 B) \quad (38)$$

woraus sich (31) ergibt, wenn  $\alpha = k_4 C$  und  $\beta = k_3 B$  gesetzt wird.

Im Falle der Gültigkeit von (37) ist die Urreaktion (2), im Falle der Gültigkeit von (38) ist die Urreaktion (1) vernachlässigbar. Die Allgemeingültigkeit der Gleichungen (31) mit den entsprechend degenerierten Werten von  $\alpha$  und  $\beta$  ist darauf zurückzuführen, daß die Systeme (29) und (30) *Autosysteme* sind. Bei *Autosystemen* führt — wie schon dargetan wurde — die *übliche Rechenweise* zu allgemeinen Ergebnissen.

Nimmt man zu den bisher herangezogenen *vier* Urreaktionen noch eine oder die andere der Reaktionen:



hinzu, so lassen sich aus diesen Urreaktionen noch weitere Systeme aufbauen, die sowohl Autosysteme als auch Appendixsysteme sein können. Von allen diesen Systemen führt *nur* das zu Anfang dieses Paragraphen angeschriebene Appendixsystem unter der näheren Bestimmung, daß die Appendixreaktion  $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Br}$  im laufenden Gleichgewicht ist, zu dem von M. BODENSTEIN und S. C. LIND<sup>15</sup> aufgedeckten Zeitgesetz.

### Zusammenfassung.

1. Ein „*Reaktionsschema*“, das gerade aus so vielen Urreaktionen besteht, daß die Addition der Reaktionsgleichungen der letzteren — nötigenfalls nach Multiplikation einzelner Gleichungen mit einem Zahlenfaktor — zu einer Reaktionsgleichung führt, die *nur stabile Stoffe* enthält, bildet ein „*System von Urreaktionen*“. Durch das System wird die *Reaktionsbahn* gekennzeichnet, auf welcher die „*Bruttoreaktion*“ verläuft.

2. Das „*System*“ gelangt alsbald nach Reaktionsbeginn und noch in der Vorperiode der Bruttoreaktion in den *stationären Zustand*, der dadurch gekennzeichnet ist, daß zwischen den Konzentrationen der Instabilen einerseits, der Stabilen anderseits, *bestimmte Beziehungen* bestehen. Diese Stationaritätsbeziehungen folgen nach *zwei Rechenprinzipien* und gelten vom Stationaritätszeitpunkt bis an das Reaktionsende oder für die *ganze Stationaritätsperiode*.

3. Zu *Beginn* und nur zu Beginn der Stationaritätsperiode sind die Konzentrationen  $x$ ,  $y$ ,  $z \dots$  der Instabilen *konstant*, weil auch die Konzentrationen der Stabilen *konstant* und gleich den *Anfangskonzentrationen* gesetzt werden können. In *diesem Zeitbereich* gilt daher<sup>16</sup>:

$$x' = 0 \quad y' = 0 \quad z' = 0 \dots \dots \quad (1)$$

<sup>15</sup> M. BODENSTEIN und S. C. LIND, Z. physikal. Chem. 57, 1906, S. 168.

<sup>16</sup> Die gestrichelten Symbole bedeuten Zeitableitungen.

oder es herrscht „*dauernder stationärer Zustand*“. Die aus diesen Relationen hergeleiteten *Beziehungen* gelten aber auch *in der Folge*, wenn die Konzentrationen der Instabilen und Stabilen mit der Umsatzvariablen  $\xi$  der Bruttoreaktion *variabel* geworden sind. Alsdann herrscht der „*laufende stationäre Zustand*“. Somit sagt das „*Übergangsprinzip*“, daß der zu Beginn der Stationaritätsperiode sich ausbildende dauernde stationäre Zustand in den laufenden *übergeht*.

4. Zu demselben Ergebnis führt das „*Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten*“. Dieses Prinzip besagt, daß im stationären Zustande die Geschwindigkeiten der das System bildenden Teilreaktionen untereinander gleich und gleich der Geschwindigkeit der Bruttoreaktion sind. Besteht das System aus  $(n + 1)$  Urreaktionen und sind  $x_1, x_2, x_3, \dots$  die Umsatzvariablen der letzteren, so ist nach dem Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten:

$$\xi' = x_1' = x_2' = \dots = x_n' = x_{n+1}' \quad (2)$$

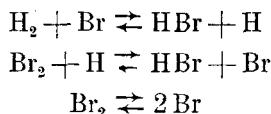
5. Die beiden Rechenprinzipien folgen bei *monomolekularen* Systemen aus den strengen Integralen. Bei *polymolekularen* Systemen, deren Differentialgleichungen in geschlossener Form *nicht integrierbar* sind, ergeben sie sich aus der kinetischen bzw. stöchiometrischen Instabilitätsbedingung.

6. Die beiden Rechenprinzipien sind von der Radioaktivität her bekannt. Neu ist aber ihre Übertragung von den monomolekularen irreversiblen Reaktionen der Atomumwandlung auf die polymolekularen reversiblen Reaktionen der Chemie.

7. Die beiden Prinzipien liefern „*Grenzbeziehungen*“, die um so genauer gelten, je *instabiler* die Zwischenstoffe sind. Ihre Gleichungen gelten daher mit *beliebiger Annäherung*.

8. Systeme, die so geartet sind, daß die Instabilen *allein* nach den Urreaktionen des Systems *selbst* entstehen und verschwinden, werden als „*Autosysteme*“ bezeichnet. Ein Autosystem mit  $n$  unabhängigen Instabilen besteht aus  $n + 1$  Urreaktionen. Bei den Autosystemen berechnen sich nach dem Ü. P. oder dem P. G. P. die laufenden Konzentrationen der Instabilen und die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion aus *algebraischen Gleichungen*. Die monomolekularen Systeme sind alle Autosysteme.

9. Besteht das System mit  $n$  Instabilen aus weniger als  $n+1$  Urreaktionen, so liegt ein „*Appendixsystem*“ vor. Ein Beispiel ist die nach dem Schema:



verlaufende Reaktion der Bromwasserstoffbildung. Die beiden ersten Reaktionen *allein* bilden das „*System*“, denn ihre Addition liefert die Gleichung  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HBr}$  der Bruttoreaktion, und nur dieses System wird im allgemeinen *stationär*. Das P. G. P. stellt für die *drei* Unbekannten, die Konzentrationen von Br und H und die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion, *nur zwei Gleichungen* zur Verfügung. Die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion wird daher durch die Geschwindigkeit der „*Appendixreaktion*“  $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Br}$  *mitbestimmt*. Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit erfordert eine *Integration*. Bei den Appendixsystemen ist demnach die Reaktionsgeschwindigkeit  $\xi'$  der Bruttoreaktion eine Funktion von  $\xi$  und der Zeit. Bei der Ausführung der Integration wird von einem aus dem Ü.P. fließenden Grundsatz Gebrauch gemacht.

10. Der hier dargelegten Rechenweise steht die „*übliche Rechenweise*“ gegenüber, welcher sich die Mehrzahl der auf dem Gebiete tätigen Chemiker und Physiker seit etwa zwei Dezennien bedient. Nach der üblichen Rechenweise werden die Zeitableitungen *aller* Instabilen *wahllos gleich Null* gesetzt, indem die Annahme gemacht wird, daß die Konzentrationen der Instabilen im stationären Zustande mehr oder weniger *konstant* sind. Obwohl letztere Annahme grundsätzlich *falsch* ist, führt die übliche Rechenweise *fallweise* zu *richtigen* Rechenergebnissen.

11. Aus der hier dargelegten Rechenweise folgt auch der *Sinn* und der *Anwendungsbereich* der üblichen Rechenweise. Der Sinn ist der folgende: Im stationären Zustande verhalten sich die Konzentrationen sowohl der *Instabilen* als auch die der *Stabilen* so, *als ob sie konstant wären*. Aus diesem Sinn heraus folgt auch der *Anwendungsbereich* der üblichen Rechenweise: Die übliche Rechenweise ist bei den Autosystemen anwendbar, und sie versagt bei den Appendixsystemen, indem sie bei letzteren nur mögliche *Grenzfälle* aufzeigt.

12. Die in der vorliegenden Arbeit behandelten Systeme sind „*Einzelsysteme*“, indem sie zu *einer* Bruttoreaktion auf *einer* Reaktionsbahn führen. Die Systeme, die zu *einer* Bruttoreaktion auf *zwei* oder mehreren Reaktionsbahnen oder zu *zwei* oder mehreren *Bruttoreaktionen* führen, sollen in einer folgenden Mitteilung behandelt werden.