

Zur Theorie der periodischen Reaktionen.

Von

A. Lotka.

(Eingegangen am 31. 1. 10.)

Es liegt in der Natur des Massenwirkungsgesetzes, dass jede einfache (isotherme) chemische Reaktion asymptotisch auf ihr Gleichgewicht zuläuft. Anders verhält es sich in Systemen, in welchen mehrere Reaktionen gleichzeitig vor sich gehen. Hier tritt die Möglichkeit anderer Formen der Annäherung an das Gleichgewicht auf. Ein besonderes Beispiel dieser Art bietet einiges Interesse und soll hier kurz betrachtet werden.

Fassen wir die folgenden Reaktionen ins Auge, deren jede (praktisch) nur in der Richtung des Pfeiles verlaufen soll:

- (1) $a \rightarrow A,$
- (2) $A \rightarrow B,$
- (3) $B \rightarrow C.$

Die mit den grossen Buchstaben A, B, C bezeichneten Stoffe sollen in grosser Verdünnung (als Lösung oder gasförmig) gegeben sein, der Stoff a aber als (gesättigter) Dampf oder Lösung in Berührung mit einem Überschuss der betreffenden kondensierten Phase. Ferner soll die Geschwindigkeit der Umwandlung von a in A klein sein im Vergleich mit der Geschwindigkeit, mit welcher sich das Gleichgewicht zwischen der kondensierten Phase und dem Dampf oder der Lösung herstellt, so dass die Konzentration dieser letztern als praktisch konstant angesehen werden darf, und Diffusionseffekte ausser acht gelassen werden können.

Die Gleichungen, welche die Änderungsgeschwindigkeiten der Konzentrationen von A und B angeben, lauten dann:

$$\frac{dc_A}{dt} = H - k_1 c_A, \quad (1)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B, \quad (2)$$

wobei H, k_1 und k_2 Konstanten sind und c_A, c_B die übliche Bedeutung haben.

Es soll nun aber die Substanz B auf ihre eigene Bildungsgeschwindigkeit autokatalytisch einwirken, und zwar soll dieser Einfluss dem allereinfachsten Gesetz folgen, so dass wir also in Gleichung (3) einsetzen können:

$$k_1 = kc_B. \quad (3)$$

Auf diese Weise erhalten wir aus (1) und (2):

$$\frac{dc_A}{dt} = H - kc_Ac_B, \quad (4)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = kc_Ac_B - k_2c_B. \quad (5)$$

Die vollständige Lösung dieser Gleichungen, welche uns ein Bild des ganzen Reaktionsganges geben würde, bietet Schwierigkeiten. Über die letzten Stadien aber, welche hier von besonderem Interesse sind, können wir uns leicht aufklären.

Zunächst führen wir zur Vereinfachung von (4) und (5) eine neue Zeitskala ein und verschmelzen zugleich die Konstanten, indem wir setzen:

$$T = kt, \quad (6)$$

$$h = \frac{H}{k}, \quad (7)$$

$$K = \frac{k_2}{k}. \quad (8)$$

Die Gleichungen (5) und (6) werden dann:

$$\frac{dc_A}{dT} = h - c_Ac_B, \quad (9)$$

$$\frac{dc_B}{dT} = (c_A - K)c_B. \quad (10)$$

Eine weitere Umformung ergibt sich aus der Überlegung, dass nach (9) und (10) ein stationärer Zustand eintritt, wenn:

$$c_A = K, \quad (11)$$

$$c_Ac_B = Kc_B = h, \quad (12)$$

also:

$$c_B = \frac{h}{K} = L. \quad (13)$$

Anstatt mit absoluten Konzentrationen c_Ac_B zu rechnen, wollen wir demgemäss mit den Überschüssen:

$$x = c_A - K, \quad (14)$$

$$y = c_B - L \quad (15)$$

der jeweiligen über die schliesslichen Konzentrationen operieren. So erhalten wir endlich durch Einführen von (14) und (15) in (9) und (10):

$$-\frac{dx}{dT} = xy + Ky + Lx, \quad (16)$$

$$\frac{dy}{dT} = xy + Lx. \quad (17)$$

Ist nun in den letzten Stadien der Reaktion der stationäre Zustand nahezu erreicht, so können wir xy als Produkt zweier kleiner Quantitäten erster Ordnung vernachlässigen. Dann ergeben sich aus (16) und (17) durch Eliminieren des y respektive x :

$$\frac{d^2x}{dT^2} + L \frac{dx}{dT} + KLx = 0, \quad (18)$$

und:

$$\frac{d^2y}{dT^2} + L \frac{dy}{dT} + KLy = 0 \quad (19)$$

zwei Gleichungen, in welchen wir den wohlbekannten Typus der „gedämpften Schwingung“ erkennen. Die Reaktion ist periodisch, sobald:

$$L^2 < 4KL. \quad (20)$$

Die Lösung von (19) und (18) für diesen Fall ist in ihrer einfachsten Form:

$$y = y_0 e^{-pT} \cos qT, \quad (21)$$

$$x = \frac{1}{L} \frac{dy}{dT} = -zy_0 e^{-pT} \sin(\varphi + qT), \quad (22)$$

$$= Me^{-pT} \sin(\varphi + qT), \quad (23)$$

wobei:

$$p = \frac{L}{2}, \quad (24)$$

$$q = \frac{\sqrt{4KL - L^2}}{2}, \quad (25)$$

$$Lx = \sqrt{p^2 + q^2}, \quad (26)$$

$$\sin \varphi = \frac{p}{\sqrt{p^2 + q^2}}, \quad (27)$$

$$\cos \varphi = \frac{q}{\sqrt{p^2 + q^2}}. \quad (28)$$

Ferner ist y_0 der Wert von y zur Zeit $T=0$, wie ja aus Gleichung (21) ersichtlich; dabei ist der Nullpunkt der Zeit willkürlich so gewählt, dass in dieser Gleichung keine Glieder mit $\sin qT$ auftreten.

Eine Reaktion, welche diesem Gesetze folgte, scheint zurzeit nicht bekannt zu sein. Der hier behandelte Fall ergab sich auch ursprünglich aus Betrachtungen, welche ausserhalb des Gebietes der physikalischen Chemie liegen¹⁾. Es scheint aber auch von rein chemischem Standpunkte von Interesse zu sein, zu bemerken, dass bei gewissen gekoppelten Reaktionen in der Gegenwart autokatalytischer Zersetzungsprodukte die Bedingungen für das Auftreten von periodischen Wirkungen gegeben sind, und zwar hat in dem hier betrachteten einfachen Falle der Gang jeder von zwei gekoppelten Reaktionen die Form der „gedämpften Schwingung“. Dabei haben die beiden Reaktionen eine gemeinsame Periode, jedoch mit einer gegenseitigen Phasenverschiebung, welche von den charakteristischen Reaktionskoeffizienten, nicht aber von den Anfangskonzentrationen abhängt.

¹⁾ Das Wachsen der lebenden Materie ist offenbar wenigstens formell einer autokatalytischen Reaktion analog. Dass dies auch quantitativ zu gelten scheint, zeigt T. Brailsford Robertson in einer Arbeit: „On the Normal Rate of Growth of an Individual, and its Biochemical Significance.“ (Arch. f. Entwicklungsmechanik d. Organismen 1908, S 581.) Robertson berechnet die Wachstumskurve als Resultierende aus zwei umkehrbaren, monomolekularen, autokatalytischen Reaktionen, und erhält auf diese Weise Werte, welche mit den beobachteten recht gut übereinstimmen. Dies erscheint nun allerdings überraschend, denn die Ursachen welche eine derartige Reaktion zum Stillstand bringen, sind die verminderte Konzentration der Ausgangsstoffe einerseits und die zunehmende Menge der Reaktionsprodukte anderseits, mit der daraus folgenden schnellern Rückbildung jener Stoffe. Es ist nun nicht ersichtlich, welche Umstände bei dem wachsenden Organismus den obigen Ursachen entsprechend dem Körpergewicht eine obere Grenze setzen. Vgl. auch Wolfgang Ostwald, Über die zeitlichen Eigenschaften der Entwicklungsvorgänge (Votr. u. Aufs. über Entwicklungsmech. Heft V, Leipzig, W. Engelmann 1908).
