

ANWENDUNG DER ZEITABHÄNGIGKEIT
DES ELEKTRODENPOTENTIALS
IN DER REAKTIONSKINETIK XII.*
ZWEI KONKURRIERENDE REDOX-FOLGEREAKTIONEN
MIT GLEICHZEITIGER REVERSIBLER DISMUTATION
DES ZWISCHENPRODUKTES

A. TOCKSTEIN und V. DLASK

Technische Hochschule für Chemie, Pardubice

Eingegangen am 29. September 1969

Für das Reaktionsschema von zwei konkurrierenden Redoxfolgereaktionen mit gleichzeitiger reversibler Dismutation des Zwischenproduktes wurden die theoretischen Abhängigkeiten der Richtungskoeffizienten der vorasymptotischen Äste der $E-t$ -Kurven von der Zahl der Äquivalente des hinzugesetzten Oxydationsmittels abgeleitet. Es wurden die Verfahren angegeben, wie aus diesen Abhängigkeiten das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der beiden nachgelagerten Schritte sowie die Gleichgewichtskonstanten der Dismutation bestimmt werden können. Auf diese Weise und auf unabhängigem optischem Wege wurden hierauf die Geschwindigkeitskonstanten ($\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) für die Oxydation der folgenden Stoffe durch Cer(IV)-Ionen in Schwefelsäuremilieu und bei verschiedenen Temperaturen bestimmt: *p*-Phenylendiamin (20°C , $2\text{N-H}_2\text{SO}_4$) ($k_1 \sim 80$; $k_2/k_1 = 25$), *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin (20°C , $2\text{N-H}_2\text{SO}_4$) ($k_1 \sim 246$; $k_2/k_1 = 13$), *N,N*-Diäthyl-*p*-phenylendiamin (20°C , $0,2\text{N-H}_2\text{SO}_4$) ($k_1 \sim 140$; $k_2/k_1 = 14$), *N*-Äthyl, *N*-Hydroxyäthyl-*p*-phenylendiamin (20°C , $0,2\text{N-H}_2\text{SO}_4$) ($k_1 \sim 1360$; $k_2/k_1 = 17$).

In der vorhergehenden Arbeit¹ wurde gezeigt, daß für das Schema von zwei konkurrierenden Redox-Folgereaktionen theoretisch verhältnismäßig einfach und ohne die Notwendigkeit, die kinetischen Gleichungen des in Erwägung gezogenen Schemas zu integrieren, die Abhängigkeit der Richtungskoeffizienten der vorasymptotischen Äste der $E-t$ -Kurven von der Zahl der Äquivalente des hinzugesetzten Oxydationsmittels, d.h. vom Parameter n , bestimmt werden kann. Aus dieser experimentell leicht zugänglichen Abhängigkeit $dE/dt \sim n$ war es hierauf leicht möglich, das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_2/k_1 der beiden nachgelagerten Schritte zu ermitteln.

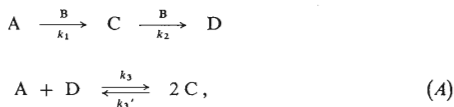
Da diese Methode experimentell und theoretisch sehr einfach ist und eine Reihe

* XI. Mitteilung: diese Zeitschrift 35, 2683 (1970).

von Vorteilen bietet,* die vor allem bei komplizierteren Reaktionsmechanismen Bedeutung haben, ist es das Ziel der vorliegenden Arbeit, die genannte Methode auf ein komplizierteres Reaktionsschema zu applizieren, das durch zwei konkurrierende Redoxfolgereaktionen mit gleichzeitiger umkehrbarer Dismutation des Zwischenproduktes dargestellt ist, und die gewonnenen Ergebnisse experimentell an den Redoxreaktionen einiger organischer Stoffe bei gleichzeitiger Kontrolle auf unabhängigem Wege zu prüfen.

THEORETISCHER TEIL

Das reaktionskinetische Schema (A),



in welchem der Ausgangsstoff A und das einelektronige Oxydationszwischenprodukt C durch das gemeinsame Reagens B unter Bildung eines zweielektronigen Oxydationsproduktes D und der reduzierten Form B^- oxydiert werden und der Ausgangsstoff A mit dem Endprodukt D reversibel das Zwischenprodukt C bildet, kann mit Verwendung der Anfangskonzentrationen $[\text{A}(t=0)] = a$, $[\text{B}(t=0)] = b$, der relativen Konzentrationen $[\text{A}]/a = \varphi$, $[\text{C}]/a = \varphi^+$, $[\text{D}]/a = w$, $[\text{B}]/a = g$, $[\text{B}^-]/a = \varrho$, der verallgemeinerten Zeit $\tau = a \cdot k_1 \cdot t$, des Parameters $n = b/a$ und des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten $\eta = k_2/k_1$, $\xi = k_3/k_1$, $\xi' = k_3'/k_1$, $k_3/k_3' = K$ durch folgendes System von kinetischen Gleichungen beschrieben werden:

$$-d\varphi/d\tau = \varphi \cdot g + \xi\varphi \cdot w - \xi'(\varphi^+)^2, \quad (1b_1)$$

$$d\varphi^+/d\tau = \varphi \cdot g - \eta\varphi^+ \cdot g + 2\xi\varphi \cdot w - 2\xi'(\varphi^+)^2, \quad (1b_2)$$

$$dw/d\tau = \eta\varphi^+ \cdot g - \xi\varphi \cdot w + \xi'(\varphi^+)^2, \quad (1b_3)$$

$$-dg/d\tau = d\varrho/d\tau = \varphi \cdot g + \eta\varphi^+ \cdot g \quad (1b_4)$$

* Sie kann ohne Durchflußapparatur auch für relativ schnelle Reaktionen mit $k_1 \approx 10^3 \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ benutzt werden, stellt keine Ansprüche auf die Möglichkeit der analytischen Verfolgung einer der Reaktionskomponenten, ist schnell und benötigt nur kleine Mengen der Reaktionskomponenten und schließlich müssen weder das Zwischenprodukt noch das Endprodukt präparationsfähig sein.

mit den ergänzenden Bedingungen für die analytischen Konzentrationen

$$1 = \varphi + \varphi^+ + w; \quad n = g + \varrho \quad (1c_{1,2})$$

und der Bedingung für die Zahl der ausgetauschten Elektronen, die für den Fall, daß die einzigen Nichtnull-Anfangskonzentrationen den Stoffen A und B zugehören, lautet

$$\varrho = \varphi^+ + 2w. \quad (1c_3)$$

Das System der Differentialgleichungen ($1b_{1-4}$), das bisher in der Literatur nicht studiert wurde, ist weder für die Beziehungen vom Typus Konzentration–Konzentration noch für die Beziehungen vom Typus Konzentration–Zeit durch Integration in geschlossener Form lösbar, so daß es bisher kein Verfahren gab, mit welchem man aus den experimentellen Daten des Verlaufs der Oxydation des Stoffes A durch das Reagens B die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Schritte hätte bestimmen können.

Die stromlosen Potential–Zeit-Kurven ermöglichen die Lösung des Problems durch Messen des Richtungskoeffizienten dE/dt im Endstadium der Reaktion auf den vorasymptotischen Ästen, ohne daß es notwendig wäre, die kinetischen Gleichungen ($1b_{1-4}$) zu integrieren. Man geht dabei wie folgt vor:

Für das Nichtgleichgewichts-Redoxpotential der Elektrode im Gemisch von drei Redoxsystemen $A - e \leftrightarrow C(E_{01})$, $C - e \leftrightarrow D(E_{02})$, $B + e \leftrightarrow B^-(E_{03})$ gilt nach Arbeit² der Ausdruck

$$1 = \frac{\mathcal{R}_1 \bar{P}_{\alpha_1} \varphi^+ + \mathcal{R}_2 \bar{P}_{\alpha_2} w + \mathcal{R}_3 \bar{P}_{\alpha_3} g}{\mathcal{R}_1 \bar{P}_{1-\alpha_1} \varphi + \mathcal{R}_2 \bar{P}_{1-\alpha_2} \varphi^+ + \mathcal{R}_3 \bar{P}_{1-\alpha_3} \varrho}, \quad (1d_1)$$

in welchem für die Berechnung des Richtungskoeffizienten dE/dt der vorasymptotischen linearen Äste der $E-t$ -Kurven der einfachere Fall der Nullreaktion über die Elektrode ohne Beeinträchtigung der Allgemeingültigkeit¹ in Erwägung gezogen werden kann, wo sich die Faktoren \bar{P} zu den einfachen Exponentiellen P vereinfachen². Wie in der vorhergehenden Arbeit¹ durch numerische Berechnung der theoretischen $E-t$ -Kurven und Bewertung der Beiträge der einzelnen Glieder in ($1d_1$) zum resultierenden Verlauf der $E-t$ -Kurven gezeigt wurde, läßt sich der Ausdruck ($1d_1$) für den Bereich der Potentiale, die dem vorasymptotischen Ast der $E-t$ -Kurven entsprechen, für die weitere Diskussion zu zwei Randfällen vereinfachen (siehe Kap. 1 und 2 in Arbeit¹):

a) das Redoxsystem $C \leftrightarrow D$ ist bedeutungslos* und es gilt

$$1 = \mathcal{R}_3 P_{\alpha_3} g / \mathcal{R}_1 P_{1-\alpha_1} \varphi; \quad (1d_2)$$

b) das Redoxsystem $A \leftrightarrow C$ ist bedeutungslos* und es gilt

$$1 = \mathcal{R}_3 P_{\alpha_3} g / \mathcal{R}_2 P_{1-\alpha_2} \varphi^+, \quad (1d_3)$$

wobei

$$P_{\alpha_1} \equiv \exp [-(E - E_{01})(z_1 F \alpha_1 / RT)]; \quad (1d_4)$$

$$P_{1-\alpha_1} \equiv \exp [(E - E_{01})(z_1 F / RT)(1 - \alpha_1)] \quad (1d_5)$$

ist, so daß es für den Richtungskoeffizienten der $E-t$ -Kurve im vorasymptotischen Stadium gilt:

$$(dE/d\tau) y_{13} = d \ln g / d\tau - (d \ln \varphi / d\tau); \quad (1e_1)$$

$$(dE/d\tau) y_{23} = d \ln g / d\tau - d \ln \varphi^+ / d\tau, \quad (1e_2)$$

$$y_{13} = (1 - \alpha_1 + \alpha_3) z F / RT. \quad (1e_3)$$

Die Berechnung der Ableitungen der Logarithmen der relativen Konzentrationen nach der Zeit kann auf Grund des Systems (1b₁₋₄) durchgeführt werden, so daß wir (1e_{1,2}) in der Form erhalten

$$\frac{dE}{d\tau} y_{13} = g + \xi w - \xi' \frac{(\varphi^+)^2}{\varphi} - \varphi - \eta \varphi^+; \quad (1e_4)$$

$$\frac{dE}{d\tau} y_{23} = -\varphi - \eta \varphi^+ - \frac{\varphi g}{\varphi^+} + \eta g - 2\xi \frac{\varphi w}{\varphi^+} + 2\xi' \varphi^+. \quad (1e_5)$$

Es ist vorteilhaft, den weiteren Vorgang je nach der Größe der Geschwindigkeitskonstanten der parallelen Reaktion in drei Fälle zu unterteilen (k_2 wird stets als ungleich Null betrachtet): 1. $k'_3 = 0$, $k_3 \neq 0$; 2. $k_3 = 0$, $k'_3 \neq 0$; 3. $k_3 \neq 0$, $k'_3 \neq 0$ und zwischen den $E-t$ -Kurven unterhalb der Äquivalenz ($n < 2$) bzw. oberhalb der Äquivalenz zu unterscheiden.

* Das Redoxsystem wird als bedeutungslos betrachtet, wenn sich die ihm zugehörigen Formen Ox_i und Red_i in vernachlässigbarem Maß an der Ausbildung des Elektrodenpotentials beteiligen im Vergleich zu den Oxydations- und Reduktionsformen der übrigen Redoxsysteme, d.h. als ob die Glieder $\mathcal{R}_1 P_{\alpha_1} [\text{Ox}_i]$ und $\mathcal{R}_1 P_{1-\alpha_1} [\text{Red}_i]$ des bedeutungslosen Redoxsystems gleich Null wären.

1. Zwei konkurrierende Redox-Folgereaktionen mit paralleler irreversibler Synthese eines Zwischenproduktes aus dem Ausgangsstoff und dem Endprodukt

Im Endstadium der Reaktion (mit dem Index ∞ bezeichnet), d.h. auf den vorasymptotischen Ästen der $E-t$ -Kurven, wird im Gebiet unterhalb der Äquivalenz das Reagens B bis auf Null verbraucht, so daß $g_\infty \approx 0$ ist; die Konzentrationen φ_∞ , φ_∞^+ und w_∞ ergeben sich aus der Überlegung, daß infolge des Schrittes $A + D = 2C$ im Schema (A) zur Zeit $t = \infty$ die gleichzeitige Anwesenheit der Stoffe A und D nicht möglich ist; im Endstadium der Reaktion sind also im Reaktionsgemisch außer ϱ annähernd entweder φ_∞ und φ_∞^+ , oder nur φ_∞^+ , oder φ_∞^+ und w_∞ nicht Null, je nachdem, welcher Wert für den Parameter n gewählt wurde. Auf Grund von $(1c_{1-3})$ gilt hierauf

$$\text{für } n \leq 1 : 1 \approx \varphi_\infty + \varphi_\infty^+; \quad n \approx \varphi_\infty^+ \quad (2a_{1,2})$$

$$\text{für } n = 1 : 1 \approx \varphi_\infty^+; \quad n \approx \varphi_\infty^+ \quad (2a_{3,4})$$

$$\text{für } 2 \geq n \geq 1 : 1 \approx \varphi_\infty^+ + w_\infty; \quad n \approx \varphi_\infty^+ + 2w_\infty. \quad (2a_{5,6})$$

Für die Richtungskoeffizienten in den vorasymptotischen* Ästen erhalten wir also nach $(1e_{4,5})$ und $\xi' = 0$

$$n \leq 1 \qquad \qquad \qquad 2 \geq n \geq 1$$

$$(dE/d\tau)_{y_{13}} = n(1 - \eta) - 1, \quad (dE/d\tau)_{y_{13}} = n(\xi + \eta) - \xi - 2\eta, \quad (2b_{1,2})$$

$$(dE/d\tau)_{y_{23}} = n(1 - \eta) - 1. \quad (dE/d\tau)_{y_{23}} = -\eta(2 - n). \quad (2b_{3,4})$$

Bemerkung: Sinkt z.B. die Konzentration φ auf den Wert 10^{-3} , so beträgt sie in den Additionsbeziehungen $(1c_{1-3})$ ein Zehntel Prozent und kann als annähernd null betrachtet werden; aber keineswegs in der Beziehung $(1d_1)$, wo es noch auf die Größe der Faktoren \mathcal{R} und P ankommt. Dies ist deshalb, auch wenn in den Abhängigkeiten $(2a_{1-6})$ der relativen Konzentrationen vom Parameter n von $n = 1$ ab der Nullwert φ_∞ auftritt, nur eine angenäherte Angabe im Sinne $\varphi_\infty \ll \varphi_\infty^+$ evtl. w_∞ und muß noch nicht bedeuten, daß $(1d_2)$ zu gelten aufhört und $(1d_3)$ gültig wird. Aus diesem Grunde kann auch für n größer als 1 die Gleichung $(2b_2)$ und analog für n kleiner als 1 die Gleichung $(2b_3)$ in Betracht gezogen werden.

Im Gebiet oberhalb der Äquivalenz ($n > 2$) werden umgekehrt die Stoffe A und C praktisch bis auf Null erschöpft, während das Reagens B in nichtnull Konzentration zurückbleibt, so daß $\varphi_\infty^+ \approx 0$, $\varphi_\infty \approx 0$, $w_\infty \approx 1$, $\varrho_\infty \approx 2$, $g_\infty \approx n - 2$ ist, und für den

* Als „vorasymptotisch“ wird derjenige Teil der $E-t$ -Kurven betrachtet, der der horizontalen Asymptote vorangeht und einen praktisch linearen Verlauf hat.

Richtungskoeffizienten des vorasymptotischen Astes der $E-t$ -Kurven oberhalb der Äquivalenz ergibt sich folglich aus ($I_{e_{4,5}}$)

$$(dE/d\tau)_{y_{13}} = n - 2 + \xi; \quad (dE/d\tau)_{y_{23}} = \eta(n - 2). \quad (2c_{1,2})$$

Stellen wir die Beziehung zwischen $-dE/d\tau$ und dem Parameter n graphisch dar (Abb. 1) und wählen wir den Maßstab der Ordinaten so, daß der Ausgangspunkt den Wert 1 hat (diese Abhängigkeit kann experimentell aus der Beziehung $-dE/dt \sim \sim n$ durch Normierung des Ausgangspunktes $[-dE/dt (n = 0)] = 1$ ermittelt werden), so erhalten wir sowohl für die Fälle, wo im gesamten Gebiet der n -Werte entweder (I_{d_2}) oder (I_{d_3}) gilt, oder für die Fälle, wo in einem gewissen Gebiet um $n = n^+$ die Gültigkeit von (I_{d_2}) aufhört und die von (I_{d_3}) beginnt, im Gebiet $n \leq n^+$ stets die gleiche lineare Abhängigkeit, durch deren Extrapolation aus den Ordinaten im Punkt $n = 1$ das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten η bestimmt werden kann. Im Gebiet $n \geq n^*$ unterscheidet sich der Verlauf der Kurven, und zwar je nachdem, ob auch hier die Gleichung (I_{d_2}) gilt (Abb. 1, Kurve 1, deren Ordinate für $n = 2$ den Wert von ξ angibt), oder die Gleichung (I_{d_3}) Gültigkeit hat bei y_{13} kleiner als y_{23} (Kurve 2), $y_{13} = y_{23}$ (Kurve 3), oder bei y_{13} größer als y_{23} (Kurve 4).

Die lineare Fortsetzung der einzelnen Kurven für $n > 2$ wird durch die Gleichung ($2c_{1,2}$) bestimmt und ist in Abb. 1 ebenfalls veranschaulicht.

Im Hinblick auf die Gleichungen ($2a_{1-6}$) kann derjenige Fall als der wahrscheinlichste betrachtet werden, wo (I_{d_2}) im Bereich von $0 \leq n \leq 1$ und (I_{d_3}) im Bereich von $1 \leq n$ gilt. Da sich in der Regel auch die Durchtrittsfaktoren α_1 und α_2 nicht

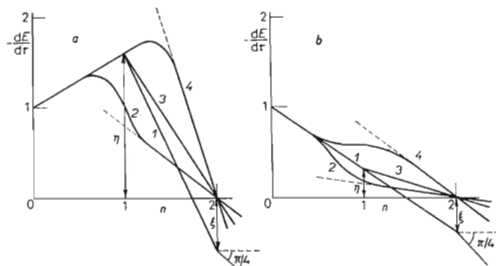


ABB. 1

Schematische Veranschaulichung der Abhängigkeit des Richtungskoeffizienten $-dE/d\tau$ vom Parameter n

$a \eta > 1$; $b \eta < 1$. 1 Im gesamten Bereich von $n \in (0,2)$ ist das Redoxsystem $C \leftrightarrow D$ bedeutungslos. 2, 3, 4 im Bereich von $n \in (n^+, 2)$ ist das Redoxsystem $A \leftrightarrow C$ bedeutungslos, wobei für die einzelnen Kurven gilt: $2 y_{13} < y_{23}$, $3 y_{13} = y_{23}$, $4 y_{13} > y_{23}$.

sehr unterscheiden, können in der Praxis für die $-dE/dt \sim n$ -Kurven vor allem Verläufe vom Typus 3 erwartet werden.

Wenn der Schritt $A + D \rightarrow 2C$ sehr langsam in bezug auf die beiden vorangehenden Schritte ist ($k_3 \ll k_1, k_2$), so daß die Konzentration des Reagens B auf einen Wert sinken würde, der bereits annähernd der Asymptote der $E-t$ -Kurve entspräche, ohne daß die Reaktion $A + D \rightarrow 2C$ in dieser Zeit merklich fortgeschritten wäre, dann kommt an der Bildung der Richtungskoeffizienten der vorasymptotischen Teile der $E-t$ -Kurven nur die Reihenfolge der beiden konkurrierenden Redoxreaktionen zum Ausdruck, so daß die $dE/dt \sim n$ -Kurve den in der vorangehenden Arbeit¹ angeführten Verlauf hätte (Abb. 4, 6). In jedem Fall geben jedoch die Ordinaten für $n = 1$ des extrapolierten linearen Astes, evtl. die Anfangstangenten im Bereich $1 \geq n \geq 0$ den Wert von η an.

Aus dem Verlauf der $-dE/dt \sim n$ -Kurven für $\eta > 1$ ist zu sehen, daß die Steilheit der vorasymptotischen Äste mit zunehmendem Wert des Parameters n bis zu einem gewissen $n \approx 1$ beträchtlich wächst, so daß sich die $E-t$ -Kurven sogar schneiden können (den Typus solcher Systeme siehe in Zit.³). Dieser Verlauf ist besonders bei den S-förmigen Kurven für $\eta \gg 1$, $\xi \gg 1$ stark ausgeprägt und hängt mit dem autokatalytischen Charakter des Reaktionsschemas (A) zusammen: Ist $k_1 \ll k_2$ und gleichzeitig $k_1 \ll k_3$, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit anfangs durch den Schritt $A \xrightarrow{B} C$ bestimmt, dem eine kleine Geschwindigkeit zukommt, aber mit zunehmender Menge des Stoffes D kommt der Schritt $A + D \rightarrow 2C$ immer stärker zur Geltung, so daß die Geschwindigkeit der Abnahme des Stoffes A und der Abnahme des Stoffes B immer größer wird und die Reaktion verläuft dann überwiegend mit der Schrittreihenfolge $A + D \rightarrow 2C$, $C + B \rightarrow D + B^-$, die schnell sind, und die Bedeutung des langsamen Schrittes $A + B \rightarrow C + B^-$ nimmt dauernd ab.

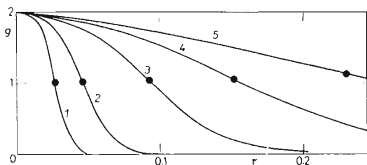


Abb. 2

Verlauf der relativen Konzentration des Reagens B in Abhängigkeit von der verallgemeinerten Zeit τ

Verlauf der Kurven 1 bis 5 nach Gleichung $(2d_2)$ berechnet für $n = 2$ und η : 1 100; 2 50; 3 20; 4 10; 5 5. Durch den vollen Punkt ist die Lage des theoretischen Wendepunktes gekennzeichnet.

Bei $\eta > \xi$ stellt in diesem Reaktionsstadium, in welchem B noch nicht erschöpft ist, der Prozeß $A + D \rightarrow 2 C$ den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Als Ergebnis einer jeden der Schrittfolge $A + D \rightarrow 2 C \xrightarrow{B} 2 D$ entstehen zwei Moleküle des Stoffes D, wodurch der autokatalytische Charakter des Schemas deutlich zutage tritt. Die steilste $E-t$ -Kurve erscheint bei einem solchen n -Wert, wo der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, d.h. $A + D \rightarrow 2 C$, mit der größten Geschwindigkeit ablaufen kann, d.h. wo das Produkt $[A] \cdot [D]$ bei der Nebenbedingung $[A] + [D] = a$ den maximalen Wert hat (denn im Hinblick auf die Ungleichung $k_2 \gg k_3$ befindet sich C im stationären Zustand mit niedrigerem Konzentrationswert). Das tritt für die Gleichheit $[A] = [D]$ ein, die im Endstadium zu Nullwerten von φ_∞ und w_∞ führt und so nach $(2a_{3,4})$ $n = 1$ fordert. Bei $\xi > \eta$ ist bereits nach einer sehr kurzen Anfangsphase der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Reaktion $C + B \rightarrow D + B^-$, die infolge des schnellen Schrittes $A + D \rightarrow 2 C$ ebenfalls autokatalytischen Charakter hat, mit der steilsten $E-t$ -Kurve wieder für $n = 1$, da so der Höchstwert von φ^+ im Ausdruck $\eta \varphi^+ g$ für die Abnahmegeschwindigkeit des Stoffes B erzielt wird.

Ist $\xi \gg \eta$, so kann für den Stoff D das Prinzip des stationären Zustandes benutzt werden und das System der kinetischen Gleichungen ($1b_{1-4}$) vereinfacht sich zu

$$-\frac{d\varphi}{d\tau} = \varphi g + \eta \varphi^+ g = + \frac{d\varphi^+}{d\tau} = - \frac{dg}{d\tau} \quad (2d_1)$$

mit der Lösung

$$g/n = [n(\eta - 1) + 1] / \{n(\eta - 1) + \exp(\tau[n(\eta - 1) + 1])\}. \quad (2d_2)$$

Die Zeitabhängigkeitskurven der Reagenskonzentration (die z.B. spektrophotometrisch ermittelt werden können), die $g-\tau$ -Kurven, zeichnen sich durch einen Wendepunkt aus (Abb. 2), für den gilt

$$g_{\text{infl}} = [1 + n(\eta - 1)]/2(\eta - 1); \quad \tau_{\text{infl}} = \ln [n(\eta - 1)]/[n(\eta - 1) + 1]. \quad (2e_{1,2})$$

Diese Beziehungen eignen sich nicht zur Berechnung von η , da ($2e_2$) die Kenntnis von k_1 erfordern würde (experimentell wird nämlich t_{infl} und keineswegs τ_{infl} bestimmt); die Beziehung ($2e_1$) versagt bei η -Werten, die beträchtlich größer als Eins sind¹. Auf ihrer Grundlage kann man jedoch vorteilhaftere Beziehungen ableiten, und zwar für den Richtungskoeffizienten der $g-t$ -Kurve im Wendepunkt: durch Differentiation von ($2d_2$) nach τ gewinnt man

$$-\frac{d(g/n)}{d\tau} = (g/n)^2 \cdot \exp(\tau[n(\eta - 1) + 1]), \quad (2f_1)$$

so daß man im Wendepunkt durch Kombination von ($2e_2$) und ($2f_1$) den Ausdruck erhält:

$$\left[- \frac{d(g/n)}{d\tau} \right]_{\text{infl}} = [g_{\text{infl}}/n]^2 \cdot [n(\eta - 1)] = - \left(\frac{d(g/n)}{ak_1 d\tau} \right)_{\text{infl}}. \quad (2f_2)$$

Da $(g/n)_{\text{infl}}$ und $[d(g/n)/d\tau]_{\text{infl}}$ aus dem Experiment bekannt sind, kann bei Kenntnis von k_1 der Wert von η bestimmt werden und umgekehrt. Speziell für $n = 2$ und $2(\eta - 1) \gg 1$ ist nach ($2e_1$) $g_{\text{infl}} \approx 1$, und es gilt

$$\left(- \frac{dg}{d\tau} \right)_{\text{infl}} = \eta - 1; \quad \left(- \frac{dg}{d\tau} \right)_{\text{infl}} = (\eta - 1) ak_1 = \frac{\eta - 1}{\eta} ak_2 \approx ak_2. \quad (\text{für } \eta \gg 1) \quad (2f_3)$$

Aus dem Richtungskoeffizienten der g - t -Kurve im Wendepunkt kann also die Geschwindigkeitskonstante des zweiten Schrittes, k_2 , bestimmt werden.

2. *Zwei konkurrierende Redox-Folgereaktionen mit irreversibler Dismutation des Zwischenproduktes*

Im Endstadium der Reaktion ist infolge der Dismutation im gesamten n -Wertebereich der Wert von φ^+ nahezu Null*, so daß nach $(1c_{1-3})$ für die E - t -Kurven unterhalb der Äquivalenz

$$1 \approx \varphi_\infty + w_\infty; \quad n \approx 2w_\infty; \quad g_\infty \approx 0 \quad (3a_{1,2,3})$$

und für die Kurven oberhalb der Äquivalenz

$$w_\infty \approx 1; \quad \varrho_\infty \approx 2; \quad g_\infty \approx -2 + n \quad (3b_{1,2,3})$$

gilt; die Richtungskoeffizienten $-dE/dt$ sind je nach der Gültigkeit von $(1d_2)$ bzw. $(1d_3)$ auf Grund von $(1e_{4,5})$ und $\xi = 0$ durch folgende Ausdrücke gegeben:

Im Bereich $0 \leq n \leq 2$

$$(dE/d\tau) y_{13} = -\varphi_\infty = -(1 - \frac{1}{2}n); \quad (3c_1)$$

$$(dE/d\tau) y_{23} = -\varphi_\infty - \varphi_\infty \cdot g_\infty / \varphi_\infty^+ = -(1 - \frac{1}{2}n) \quad (3c_2)$$

im Bereich $n > 2$

$$(dE/d\tau) y_{13} = (n - 2) - \xi' \cdot (\varphi_\infty^+)^2 / \varphi_\infty = (n - 2); \quad (3c_3)$$

$$(dE/d\tau) y_{23} = \eta(n - 2) - (n - 2) \cdot \varphi_\infty / \varphi_\infty^+ = 0. \quad (3c_4)$$

Bemerkung: Der Wert von $g_\infty / \varphi_\infty^+$ kann aus der Gleichung $(1b_2)$ auf Grund des stationären Zustandes bestimmt werden, da im Endstadium der Reaktion für $n < 2$ durch die Erschöpfung von g der Schritt 2 und vor allem der Schritt 1 verlangsamt wird, so daß die Geschwindigkeit der Bildung des Stoffes C durch die Geschwindigkeit seines Verbrauches begrenzt wird. Indem man in $(1b_2)$ $d\varphi^+/d\tau = 0$ setzt, entsteht hierauf eine quadratische Gleichung für φ^+ , aus der ermittelt werden kann, daß $\lim (g/\varphi^+)$ für $\tau \rightarrow \infty$, also für $g \rightarrow 0$, gleich Null ist. Ähnlich wird für $n > 2$ im Endstadium der Reaktion durch die Erschöpfung von A der Schritt 1 so weit verlangsamt, daß C in den stationären Zustand gelangt. Aus der erwähnten quadratischen Gleichung kann in diesem Fall ermittelt werden, daß $\lim (\varphi/\varphi^+)$ für $\tau \rightarrow \infty$, d.h. für $\varphi \rightarrow 0$, den Wert η besitzt. Deshalb hat dann die Größe $(\varphi_\infty^+)^2 / \varphi_\infty = (1/\eta) \varphi_\infty^+$ den Wert Null.

* Über die Bedeutung des angenäherten Nullwertes von φ_∞^+ siehe die Bemerkung beim analogen Fall $\varphi_\infty \approx 0$.

Im Falle der irreversiblen Dismutation des Zwischenproduktes ist es also nicht möglich, aus der Abhängigkeit des Richtungskoeffizienten $dE/d\tau$ vom Parameter n die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Schritte zu bestimmen, wie aus den Gleichungen ($3c_{1-4}$) hervorgeht, die die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten nicht enthalten.

Die Abhängigkeit $-dE/d\tau - n$ ist mit solcher Wahl des Maßstabes auf der Ordinatenachse, daß der Ausgangspunkt für $n = 0$ den Wert 1 hat, in Abb. 3 graphisch dargestellt, und zwar für den Fall, daß im gesamten n -Bereich nur die Gleichung ($1d_2$) (Kurve 1), oder nur die Gleichung ($1d_3$) (Kurve 2) zur Geltung kommt, evtl. für die Gültigkeit jeder von ihnen, die auf einen bestimmten n -Wertebereich beschränkt ist (Kurve 3 $y_{23} < y_{13}$, Kurve 4 $y_{23} > y_{13}$). Im Hinblick darauf, daß durch die Dismutation der Wert von φ^+ auf ein sehr niedriges Niveau gehalten wird, kann in der Praxis vor allem die Gültigkeit der Gleichung ($1d_2$) erwartet werden und somit ein Verlauf vom Typus, der durch die Kurve 1 repräsentiert wird. Dieser Kurvenverlauf kann dann den Fall $\xi' = 0$, $\eta = \frac{1}{2}$ vortäuschen, ob schon ξ gleich oder nicht gleich Null ist.

Wäre die Dismutation so langsam, daß sie während des Abfalles der Größe g auf den Wert, der annähernd der Asymptote der $E-t$ -Kurve entspricht, nur in gerin-

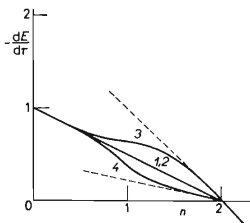


ABB. 3

Schematische Veranschaulichung der Abhängigkeit des Richtungskoeffizienten $-dE/d\tau$ vom Parameter n für den Fall einer irreversiblen Dismutation

Im gesamten Bereich von $n \in (0,2)$ hat nur folgendes Redoxsystem Bedeutung: 1 $A \leftrightarrow C$; 2 $C \leftrightarrow D$. Im Bereich von $n \in (n^+, 2)$ hat nur das Redoxsystem $C \leftrightarrow D$ Bedeutung: 3 $y_{13} > y_{23}$, 4 $y_{13} < y_{23}$.

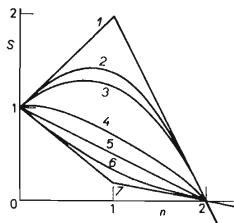


ABB. 4

Schematische Veranschaulichung der Abhängigkeiten der Richtungskoeffizienten S vom Parameter n für den Fall einer reversiblen Dismutation

Für die $S-n$ -Kurven oberhalb der Verbindungslinie der Punkte $S = 1$, $n = 0$, $S = 0$, $n = 2$ wurden $\eta = 2$ und folgende Werte der Gleichgewichtskonstante K gewählt: 1 ∞ ; 2 9; 3 4; 4 1/9; 5 0. Für die $S-n$ -Kurven unterhalb dieser Verbindungslinie wurden $\eta = 0.2$ und folgende K -Werte gewählt: 5 0; 6 9; 7 ∞ .

gem Maß abliefe, so kämen an der Bildung des Richtungskoeffizienten dE/dt lediglich die beiden konkurrierenden Folgereaktionen zur Geltung und die Abhängigkeit $dE/dt - n$ würde den früher studierten¹ Fällen entsprechen.

3. Zwei konkurrierende Redox-Folgereaktionen mit reversibler Dismutation des Zwischenproduktes

Im Endstadium des gesamten Vorganges gelangt die reversible Reaktion praktisch ins Gleichgewicht, so daß

$$(\varphi_{\infty}^+)^2 / \varphi_{\infty} w_{\infty} = K \quad \text{d.h.} \quad (\varphi_{\infty}^+)^2 \xi' - \varphi_{\infty} \cdot w_{\infty} \cdot \xi = 0, \quad (4a_{1,2})$$

gilt, was die Gleichungen $(1b_{1-3})$ und $(1e_{4,5})$ wesentlich vereinfacht, die dann folgende Gestalt haben

$$(dE/d\tau) y_{13} = g_{\infty} - \varphi_{\infty} - \eta \varphi_{\infty}^+; \quad (4b_1)$$

$$(dE/d\tau) y_{23} = -\varphi_{\infty} - \eta \varphi_{\infty}^+ + g_{\infty} [\eta - (\varphi_{\infty} / \varphi_{\infty}^+)]. \quad (4b_2)$$

Der Gleichgewichtszustand $(4a_1)$ gemeinsam mit den Bedingungen $(4c_{1-3})$, die sich aus $(1c_{1-3})$ für die $E-t$ -Kurven unterhalb der Äquivalenz ergeben

$$1 = \varphi_{\infty} + \varphi_{\infty}^+ + w_{\infty}; \quad n \approx \varphi_{\infty}^+ + 2w_{\infty}; \quad g_{\infty} \approx 0 \quad (4c_{1,2,3})$$

ermöglicht, die Abhängigkeit der Konzentrationen φ_{∞} , φ_{∞}^+ , w_{∞} im Endstadium der Reaktion vom Parameter n zu berechnen:

$$w_{\infty} = \frac{1}{2}(n - \varphi_{\infty}^+); \quad \varphi_{\infty} = 1 - \frac{1}{2}(n + \varphi_{\infty}^+). \quad (4d_{1,2})$$

$$K = \frac{(\varphi_{\infty}^+)^2}{[1 - \frac{1}{2}(n + \varphi_{\infty}^+)] [\frac{1}{2}(n - \varphi_{\infty}^+)]}, \quad (4d_3)$$

d.h.

$$\varphi_{\infty}^+ = \frac{1 \pm \sqrt{[1 - (1 - 4/K)n(2 - n)]}}{1 - 4/K} \quad (4d_4)$$

(physikalischen Sinn hat nur die Wurzel mit dem Vorzeichen $-$, denn $\varphi^+ \leq 1$). Durch Einsetzen von $(4d_2)$, $(4d_4)$, $(4c_3)$ in $(4b_1)$, evtl. in $(4b_2)$, gewinnt man für die Abhängigkeit des Richtungskoeffizienten dE/dt der vorasymptotischen Äste der $E-t$ -Kurven unterhalb der Äquivalenz vom Parameter n eine quadratische Beziehung der gleichen Gestalt, gleichviel ob $(1d_2)$ oder $(1d_3)$ gilt:

$$\frac{dE}{d\tau} y_{i_3} = -1 + \frac{n}{2} + \frac{1 - \sqrt{[1 - (1 - 4/K)n(2 - n)]}}{1 - 4/K} \left(\frac{1}{2} - \eta\right), \quad (4e_1)$$

evtl. nach der Substitution $(-dE/d\tau) y_{i_3} = S$, $x = 1 - \frac{1}{2}n$, $(1 - 4/K)/(\frac{1}{2} - \eta) = \alpha$, $\beta = 1 - 4/K$ und Umformen in den Koordinaten S, x :

$$(\alpha^2 - 4\beta)x^2 + \alpha^2 S^2 - 2\alpha^2 S \cdot x + 2(2\beta - \alpha)x + 2\alpha S = 0. \quad (4e_2)$$

Mit Ausnahme des Falles $\eta = \frac{1}{2}$ (wo die Abhängigkeit $dE/d\tau - n$ eine Gerade ist) stellt die Beziehung (4e₂) die Gleichung einer Schar von Kegelschnittlinien mit dem Parameter η dar, die durch die Punkte $S = +1, n = 0$ und $S = 0, n = 2$ gehen und deren Art (Ellipse, Parabel, Hyperbel) durch den Wert der Gleichgewichtskonstante K bestimmt ist. Durch Analyse⁴ können die Eigenschaften der Kegelschnittlinien bestimmt werden, die zusammenfassend in der folgender Übersicht angeführt sind:

Ordinaten einiger bedeutsamer Punkte der S - n -Kurve:

$$S(n = 0) = 1; \quad S(n = 1) = \frac{\eta + (1/\sqrt{K})}{1 + (2/\sqrt{K})}; \quad S(n = 2) = 0 \quad (4f_{1,2,3})$$

Richtungskoeffizienten der S - n -Kurve:

$$-\frac{\partial S}{\partial n} = \frac{1}{2} + \frac{(\frac{1}{2} - \eta)(1 - n)}{\sqrt{[1 - (1 - 4/K)n(2 - n)]}} \quad (4g_1)$$

speziell für $n = 0, 1, 2$:

$$(\partial S/\partial n)_{n=0} = -1 + \eta; \quad (\partial S/\partial n)_{n=1} = -\frac{1}{2}; \quad (\partial S/\partial n)_{n=2} = -\eta. \quad (4g_{2,3,4})$$

Formel zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante und des Typus der Kegelschnittlinie:

$$4/K = \left[\frac{r(2 - r) - n(2 - n)}{n(2 - n) - r^2} \right]^2, \quad \text{wobei} \quad r = \frac{-S(n) + 1 - \frac{1}{2}n}{-S(n = 1) + \frac{1}{2}} \quad (4h_{1,2})$$

$$1 > 4/K \dots \text{Hyperbel}, \quad 1 = 4/K \dots \text{Parabel}, \quad 1 < 4/K \dots \text{Ellipse}. \quad (4h_3)$$

Mittelpunktskoordinaten:

$$n = 1; \quad S = \frac{\eta - (2/K)}{1 - 4/K}. \quad (4i_{1,2})$$

Abszissenkoordinate des Extremums:

$$2n - n^2 = \frac{\eta - 1}{\eta - 1 + 1/K\eta}, \quad \text{d.h.} \quad n = 1 - \sqrt{(K\eta^2 - K\eta + 1)^{-1}}. \quad (4j_{1,2})$$

Neigung der Achsen

$$(\operatorname{tg} \gamma)_{1,2} = 2 \frac{(\frac{1}{2} - \eta)^2}{1 - 4/K} \pm \sqrt{\left[2 \frac{(\frac{1}{2} - \eta)^2}{1 - 4/K} \right]^2 + 1}; \quad (4k_1)$$

Neigung der Asymptoten

$$(\operatorname{tg} \gamma)_{1,2} = \frac{1}{2} \pm \frac{\frac{1}{2} - \eta}{\sqrt{(1 - 4/K)}}. \quad (4k_2)$$

Die graphische Darstellung der Kegelschnittlinien für die gewählten Parameter η und K kann am leichtesten auf Grund der Beziehungen $(4f_{1-3})$, $(4g_{2-4})$ und $(4j)$ durchgeführt werden, wie in Abb. 4 für verschiedene Werte von η und K gezeigt ist. Aus dem Diagramm geht hervor, daß die Kegelschnittlinien $S-n$ für ein gegebenes $\eta \neq \frac{1}{2}$ und beliebiges K in einem Dreieck liegen, das durch die Punkte $S = +1$, $n = 0$; $S = \eta$, $n = 1$; $S = 0$, $n = 2$ bestimmt ist.

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten η kann am besten aus der Ordinate im Punkt $n = 1$ auf der durch einen der Randpunkte $S = 1$, $n = 0$, evtl. $S = 0$, $n = 2$, geführten Tangente bestimmt werden. Nach der Ermittlung von η läßt sich die Gleichgewichtskonstante K entweder aus $(4h_{1,2})$ oder aus $(4f_1)$ in folgender Form bestimmen:

$$\sqrt{K} = (2S(n = 1) - 1)/(\eta - S(n = 1)). \quad (4m)$$

Die Fortsetzung der Abhängigkeit $S-n$ für $n > 2$, also für die $E-t$ -Kurven oberhalb der Äquivalenz, ist durch die Gleichungen $(4b_{1,2})$ bestimmt, die unter den Bedingungen

$$g_x \approx n - 2; \quad w_\infty \approx 1; \quad \varphi_\infty \approx 0; \quad \varphi_\infty^+ \approx 0; \quad \varphi_\infty/\varphi_\infty^+ \approx 0 \quad (\text{siehe } (4d_1)) \quad (4n_{1,2,3,4,5})$$

folgende Beziehungen liefern:

$$(dE/d\tau) y_{13} = n - 2 = -S; \quad (dE/d\tau) y_{23} = \eta(n - 2) = -S. \quad (4p_{1,2})$$

Im Gebiet von $n > 2$ bilden also die $S-n$ -Abhängigkeiten (siehe Abb. 4) entweder die glatte Fortsetzung des Astes aus dem Gebiet $n < 2$ (wenn $(4b_2)$ gilt) oder im Punkt $n = 2$ tritt ein Knickpunkt auf und die Gerade $S-n$ setzt mit dem Richtungskoeffizienten -1 fort, wenn $(4b_1)$ gilt.

In der Praxis werden allerdings aus den Richtungskoeffizienten der $E-t$ -Kurven keineswegs direkt die $S-n$ -Kurven, sondern die Kurven $dE/dt - n$ gewonnen, die – insofern im gesamten n -Wertebereich entweder $(4b_1)$ oder $(4b_2)$ gilt – durch geeignete Wahl des Ordinatenmaßstabes in die $S-n$ -Kurven überführt werden können, und zwar durch Normierung des Ausgangspunktes $-dE/dt (n = 0) = 1$. Wenn jedoch $(4b_1)$ nur in einem bestimmten n -Wertebereich gilt (z.B. bis in die Umgebung von

TABELLE I

Werte von η , ξ , K , k_1 , k_2 für verschiedene Temperaturen

Substanz Medium	Tempera- tur °C	η		ξ^b	k_1		k_2 aus dem Wende- punkt	K^a
		aus $E-t^a$	spektr. ^b		aus der Verschie- bung ^b	aus dem Anfangs Richtungs- koef.		
I 2N- -H ₂ SO ₄	10	55 ± 1,06	>20	^e	43– 47	35	—	2 ± 0,11
	20	25 ± 0,6	>20		78– 85	77		0,4 ± 0,16
	30	21 ± 0,7	20		105– 108	91		1 ± 0,04
II 2N- -H ₂ SO ₄	15	8 ± 0,14	7– 8	^f	218– 234	^c	1,7 · 10 ³	30 ± 5,67
	20	13 ± 0,91	10		241– 248		2,5 · 10 ³	21 ± 4,54
	25	17 ± 0,84	12– 15		252– 255		3,5 · 10 ³	5 ± 0,35
III 0,2N- -H ₂ SO ₄	15	24 ± 0,58	20	10– 15	76– 89	67	—	^d
	20	15 ± 0,25	13– 17	3– 5	130– 139	156		
	30	8 ± 0,25	8– 12	1– 3	221– 260	276		
IV 0,2N- -H ₂ SO ₄	15	12 ± 0,23	10– 12	~ 5	880– 1000	0,9 · 10 ³	—	^d
	20	17 ± 0,3	15	~ 3	1 360	1,0 · 10 ³		
	25	19 ± 0,5	20	~ 0,2	2 050– 2 060	1,6 · 10 ³		

^a Die angeführten Daten stellen das abgerundete arithmetische Mittel von stets sechs Versuchen und den mittleren Fehler dar. ^b Intervall mit der Verlässlichkeit bei der Zuordnung der experimentellen Kurve zu den Kurven des Nomogramms bestimmt. ^c Der anfängliche Kurvenverlauf war zu flach und gewährleistete keine verlässliche Ablesung des Richtungskoeffizienten. ^d Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante konnte wegen der zu großen Deformation der Kegelschnittlinien $S-n$ nicht durchgeführt werden. ^e Außerhalb der Grenze des Nomogramms. ^f Unmeßbar hoch.

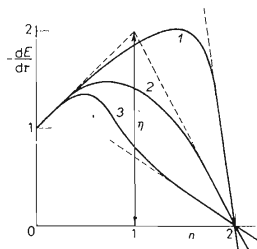


ABB. 5

Schematische Veranschaulichung der Deformationen der Kegelschnittlinien $S-n$

Für die einzelnen Kurven gelten folgende Relationen zwischen den Parametern y_{13} : $1) y_{23} < y_{13}$; $2) y_{23} = y_{13}$; $3) y_{23} > y_{13}$. $\eta = 2$ gewählt.

$n = n^+$) und im übrigen Bereich ($4b_2$) Gültigkeit hat, was davon abhängt, ob die Redoxsysteme $A - e \leftrightarrow C$ und $C - e \leftrightarrow D$ an der Bildung des Elektrodenpotentials beteiligt oder nicht beteiligt sind, so kann bei $y_{13} \neq y_{23}$ der ursprüngliche Kegelschnittlinienverlauf (siehe die Kurve für $y_{13} = y_{23}$) etwas deformiert sein (Abb. 5) infolge des Übergangs der Kegelschnittlinie vom gegebenen Typus und von der durch den Faktor y_{13} bestimmten Größe in eine Kegelschnittlinie vom gleichen Typus, aber mit durch den Faktor y_{23} bestimmten Dimensionen, d.h. als ob es im Verlauf der S - n -Kurve in der Umgebung des Punktes $n = n^+$ zu einer y_{23}/y_{13} -fachen Verkleinerung bzw. Vergrößerung des Maßstabes der Ordinaten des zweiten Astes für $n > n^+$ gegenüber der Fortsetzung des ersten Astes für $n < n^+$ käme:

$$\begin{aligned} [-dE/dt (n > n^+)]_2 &= ak_1 S y_{23} = ak_1 S y_{13} \cdot y_{23}/y_{13} = \\ &= [-dE/dt (n > n^+)]_1 y_{23}/y_{13}. \end{aligned} \quad (4q)$$

In jedem Fall gibt jedoch die Ordinate im Punkt $n = 1$ der durch den Punkt $S = 1$, $n = 0$ gelegten Tangente das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten beider Folgeschritte an.

Wir sehen also, daß dieses Verfahren zur Bestimmung von η auch dann gilt, wenn die Folgeschritte durch eine Nebenreaktion des Ausgangsstoffes und des Endproduktes oder durch eine reversible Dismutation kompliziert sind. Ist die Nebenreaktion relativ erheblich langsam gegenüber den beiden konkurrierenden Folgereaktionen, so hat sie im ganzen keinen Einfluß auf das Endstadium der E - t -Kurven und ihre Richtungskoeffizienten, so daß die Gestalt der Abhängigkeit S - n dem in Abb. 4 der vorangehenden Arbeit¹ veranschaulichten Fall entspricht.

Verifikationsvorgang

Um die Richtigkeit der beschriebenen Methodik zur Bestimmung des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten η der beiden konkurrierenden Folgereaktionen in der Praxis zu bestätigen und die Möglichkeit zu prüfen, den Typus des Reaktionsmechanismus aus dem Verlauf der E - t -Kurven zu bestimmen, haben wir als Modellreaktion die zweielektronige Oxydation aromatischer Diamine (A) durch Cer(IV)-Ionen (B) zu den entsprechenden Chinondiimininen (D) mit möglicher Existenz von Zwischenprodukten vom Semichinontypus (C) gewählt (vgl. mit Schema (A)). Bei diesen Reaktionen wurden die E - t -Kurvenfächer mit variiertem Parameter n registriert und aus den vorasymptotischen Endzweigen die Abhängigkeiten $-dE/dt - n$ aufgestellt, die so normiert waren, daß der Punkt für $n = 0$ die Ordinate 1 hatte, und aus der Anfangstangente wurde im Punkt $n = 1$ der Wert von η bestimmt.

Als unabhängiger Weg für die Bestimmung von η wurde die spektrophotometrische Verfolgung der Abnahme der Ce^{4+} -Ionen beim Parameter $n = 2$ gewählt. Die ge-

wonnene Abhängigkeit $[\text{Ce}^{4+}] - t$ wurde in die Koordinaten $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{4+}(t=0)] - \log t$ überführt und mit dem Nomogramm (Abb. 6)* $g/n = \log \tau$ verglichen, das durch Lösung des Systems ($I b_{1-4}$, $I c_{1-3}$) mit dem Analogrechner AP 3 bei verschiedenen Werten von η und ξ konstruiert worden war (ξ' wurde gleich Null gewählt). Wenn der Wert von ξ' nicht gleich Null ist, so stimmen die Kurven $g/n - \log \tau$ mit Ausnahme des Endstadiums – praktisch mit der $g/n - \log \tau$ -Kurve überein, die dem gleichen η -Wert, dem Nullwert von ξ' und einem gewissen geeigneten ξ -Wert entspräche. Aus Einfachheitsgründen und weil es bei der Verifikation vor allem um die Bestimmung von η ging, wurde der Parameter ξ' gleich Null gewählt.

Aus dem Verlauf des Nomogramms in Abb. 6 ist zu sehen, daß die $g/n - \log \tau$ -Kurven bis zum Wert $\eta \approx 1$ praktisch unabhängig vom Parameter ξ sind. Für $\eta \gg 1$, das sich in der Umgebung des gewählten $\eta = \eta^* \pm 50\% \eta^*$ ändert, und bei konstantem ξ haben die Kurven in der Umgebung des Wendepunktes ungefähr die gleiche Steilheit, die hauptsächlich durch den ξ -Wert bestimmt wird. Die gegenseitige Verschiebung der Kurven ist hierauf vor allem durch den Wert von η festgelegt. Diese Tatsachen ermöglichen, die experimentelle Kurve $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{4+}(t=0)] \sim \log t$ auf Grund ihrer Steilheit in der Umgebung des Wendepunktes einer Gruppe von Kurven zuzuordnen, die dem Wert ξ in einem bestimmten, nicht zu breiten Intervall der η -Werte zugehören: Die Zuordnung der experimentellen Kurve $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{4+}(t=0)] \sim \log t$ zu einer bestimmten Kurve des Nomogramms konnte auf Grund der Verschiebung auf der Achse des Logarithmus der Zeit kontrolliert werden: für diese Verschiebung beim gewählten Umsatz, z.B. $g/n = H$, gilt die Beziehung:

$$\log \tau_H = \log(a \cdot k_1) + \log t_H, \quad (5a_1)$$

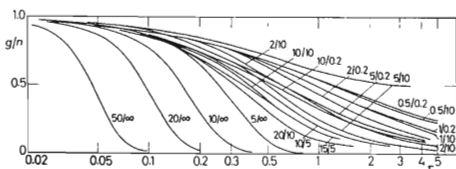


ABB. 6

Nomogramm der Kurven $g/n - \log \tau$ für das Reaktionsschema (A)

Für alle Kurven $\xi' = 0$ gewählt; die Werte der relativen Geschwindigkeitskonstanten η und ξ sind in Form des Bruches η/ξ bei den einzelnen Kurven des Nomogramms angegeben.

* Das Nomogramm in Abb. 6 ist der Übersicht halber stark vereinfacht; für die wirkliche Bestimmung von η wurden eingehendere Nomogramme benützt, und zwar die Kombination folgender η - und ξ -Werte: $\eta = 0; 0,5; 1; 2; 3; 5; 8; 10; 12; 15; 20; \infty$. $\xi = 0; 0,2; 0,5; 1; 3; 5; 10; \infty$.

so daß

$$\Delta \equiv \log \tau_H - \log t_H = \log a + \log k_1 \quad (5a_2)$$

ist. Da der Wert der Anfangskonzentration des Diamins a bekannt ist und die Geschwindigkeitskonstante k_1 aus dem anfänglichen Richtungskoeffizienten der $[\text{Ce}^{4+}]$ - t -Kurve nach der Beziehung (5b₁) bestimmt werden kann mit dem numerischen Koeffizienten* $1 \leq \mu \leq 2$, der aus dem Verlauf der numerisch und mit dem Analogrechner berechneten g - t -Kurven für $n = 2$ und für verschiedene η -Werte ermittelt wurde,

$$\left\{ - \frac{d[\text{Ce}^{4+}]}{dt} \right\}_{t=0} \approx - \frac{[\text{Ce}^{4+}(t=0)] \cdot (1 - 0,9)}{t_{10\%}} = \mu k_1 a b, \quad (5b_1)$$

(wobei $t_{10\%}$ die Zeit ist, in der die Reaktion zu 10% ablief) kann aus (5b₁) der berechnete Wert von k_1 in (5a₂) eingesetzt und die durch geeignete Verschiebung entstandene Differenz Δ kontrolliert werden. Für Systeme mit hohem ξ -Wert konnte auf unabhängigen Wege der Wert von k_2 aus der Beziehung (2f₃) bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Vorgänge, die die Anwendbarkeit der Methode der E - t -Kurven auf diese komplizierteren Reaktionen vollauf bestätigt haben, sind im experimentellen Teil angeführt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien: Das Reaktionsmedium wurde von 2N und 0,2N Schwefelsäurelösungen *p.a.* gebildet (Lachema, Brno), als Oxydationsmittel diente reines Cer(IV)-sulfat (Lachema, Brno) in Form von $1 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$ N Lösungen in 2N, evtl. 0,2N Schwefelsäure. Der Faktor wurde potentiometrisch mit Hilfe von Mohrschem Salz bestimmt. *p*-Phenylendiamin (I) (Lachema, Brno) wurde durch Auflösen in Äthanol gereinigt, über Aktivkohle filtriert, durch Salzsäure in Äthanol als Dihydrochlorid gefällt und als $1 \cdot 10^{-2}$ M Lösung in 2N-H₂SO₄ verwendet. N,N-Dimethyl-*p*-phenylendiamin-dihydrochlorid(II) puriss. (Lachema Brno) wurde in Methanol gelöst, über Aktivkohle filtriert, mit Benzol ausgefällt und als $5 \cdot 10^{-3}$ und $2,5 \cdot 10^{-3}$ M Lösung in 2N-H₂SO₄ benützt. N,N-Diäthyl-*p*-phenylendiamin-hemisulfat(III) purissimum (Reanal Budapest) wurde durch fünffache Dekantierung mit Äthanol und dreifache Dekantierung mit Äther gereinigt und als $1 \cdot 10^{-2}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ M Lösung in 0,2N-H₂SO₄ verwendet. N-Äthyl,N-hydroxyäthyl-*p*-phenylendiaminsulfat (IV) (Filmfabrik Wolfen) wurde in einem Äthanol/Wasser-Gemisch (10 : 1) aufgelöst, über Aktivkohle filtriert, mit Äther ausgefällt und als $5 \cdot 10^{-3}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ M Lösung in 0,2N-H₂SO₄ benützt. Der Gehalt an den angeführten aromatischen Aminen wurde durch Elementaranalyse kontrolliert. Die konzentrierteren Lösungen der AminoI wurden zur Registrierung der E - t -Kurven verwendet, die verdünnteren für die spektrophotometrischen Messungen.

Apparatur: Zur Registration der Potential-Zeit-Kurven wurde die bereits früher beschriebene Apparatur⁵ benützt, ohne inerte Atmosphäre im Hinblick auf die relative Beständigkeit der

* η 0,5; 1; 2; 3; 5; 8; 10; 12; 15; 20; 25; 30; ∞ . μ 1; 1,01; 1,03; 1,11; 1,25; 1,33; 1,42; 1,53; 1,70; 1,80; 1,90; 2.

sauren Aminlösungen an der Luft. Als Indikationselektrode wurde eine nicht vorbehandelte Platinelektrode verwendet, als Bezugslektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode mit Salzbrücke.

Die spektrophotometrische Verfolgung der Konzentration der Cer(IV)-Ionen in Abhängigkeit von der Zeit wurde auf mehrere Weisen durchgeführt: an einer Durchflußapparatur⁶ wurde durch Messen der Extinktion mittels einer Photozelle mit Kompensator (Spektrophotometer VSU 1 Zeiss) in einer Reihe von Punkten längs der gesamten Länge der Reaktionsröhre die Reaktion der Ce^{4+} -Ionen mit den Stoffen *II* und *IV* verfolgt.

Dieselbe Apparatur (mit Ausnahme der Indikation) wurde für die Stop-flow-Methode benützt, mit welcher die Reaktion der Ce^{4+} -Ionen mit dem Stoff *III* verfolgt wurde. Die Messung wurde hier an einem Ort des Reaktionsrohres vorgenommen und an die Photozelle war das Schreibergerät G1B1 (Zeiss, Jena) angeschlossen. Nach Absperren des Durchflusses des Reaktionsgemisches wird die Transparenz in Abhängigkeit von der Zeit registriert.

Mit dem Spektrophotometer Spekol (Zeiss, Jena), der mit einem Titrationsaufsatz mit Rührer versehen war, wurde die Reaktion der Ce^{4+} -Ionen mit dem Stoff *I* verfolgt. Der Strom der Photozelle wurde wiederum mit dem Schreiber EZ-3 (Laboratorní přístroje, Prag) registriert und die Abhängigkeit der Transparenz von der Zeit verfolgt. Die Vermischung erfolgte hier durch Umkippen des die Lösung des Oxydationsmittels enthaltenden Dosierers⁶ in eine mit der Lösung des Amins beschickte Küvette von 30 ml Volumen. Temperiert wurden die Lösungen nur vor dem Vermischen; die Temperaturdifferenz dieser Lösungen vor und nach der Reaktion betrug jedoch nur $0,2^{\circ}C$.

Alle optischen Messungen wurden für das Äquivalentverhältnis $n = 2$ und bei den Wellenlängen 400 (*I*), (*II*); 380 (*III*); 385 (*IV*) nm durchgeführt, wo weder die aromatischen Amine selbst noch ihre Produkte absorbieren.

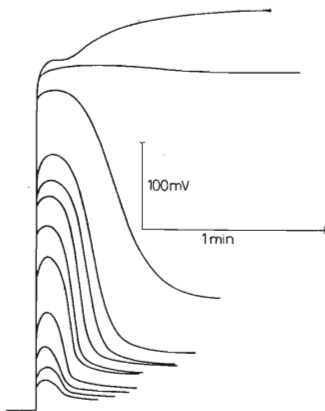


ABB. 7

E-t-Kurvenfächer der Oxydation von N,N-Dimethyl-*p*-phenyldiamin(*II*) durch Ce^{4+} -Ionen

Zu 50 ml 2N- H_2SO_4 und 0,5 ml einer $5 \cdot 10^{-3}M$ Lösung des Stoffes *II* stets eine $5 \cdot 10^{-3}N$ - $Ce(SO_4)_2$ -Lösung zugegeben; Werte des Parameters n (mit der unteren Kurve begonnen): 0,05, 0,1, 0,15, 0,25, 0,0 0,75, 1, 1,25, 1,5, 1,75, 2, 2,25. $25^{\circ}C$.

ERGEBNISSE

Als Modellsubstanzen für die Oxydation mit Ce(IV) -Ionen wurden folgende Verbindungen gewählt: *p*-Phenylendiamin (*I*), *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin (*II*), *N,N*-Diäthyl-*p*-phenylendiamin (*III*), *N*-Äthyl,*N*-hydroxyäthyl-*p*-phenylendiamin (*IV*). Die bei der Oxydation der einzelnen aromatischen Diamine gewonnenen *E-t*-Kurvenfächer waren einander ziemlich ähnlich. Zur Veranschaulichung ist ein solches System in Abb. 7 wiedergegeben. Auf Abb. 8 sind die Abhängigkeiten der Richtungskoeffizienten der vorasymptotischen Äste der *E-t*-Kurven vom Parameter *n* mit Kennzeichnung der Anfangsrichtungskoeffizienten und der Ordinate im Punkt *n* = 1 dargestellt, die bei der Oxydation der Stoffe *I* bis *IV* durch die Ce^{4+} -Ionen erhalten werden.

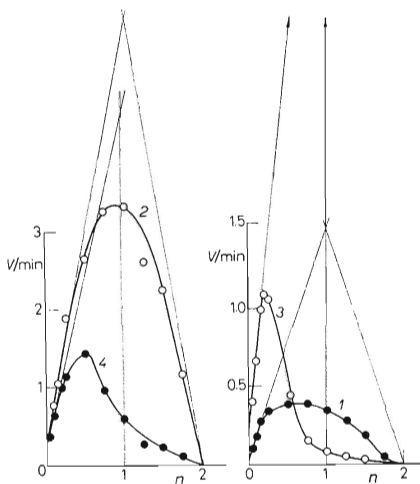


ABB. 8

Kurven der Abhängigkeit der Richtungskoeffizienten $-dE/dt$ der vorasymptotischen Äste der *E-t*-Kurven vom Parameter *n*

Die Zugehörigkeit der Kurven zu den einzelnen Substanzen ist durch die römischen Ordnungszahlen der Stoffe gekennzeichnet. Auch ist der Schnittpunkt der Anfangstangente für *n* = 1 angedeutet, der den Wert von η angibt. Ausgangskonzentration des Amins, Temperatur und Medium für die einzelnen Kurven: 1 $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, 20°C, 2N- H_2SO_4 ; 2 $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, 25°C, 2N- H_2SO_4 ; 3 $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l, 15°C, 0,2N- H_2SO_4 ; 4 $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, 20°C, 0,2N- H_2SO_4 .

Die Abb. 9 zeigt die Abhängigkeit $[Ce^{4+}]/[Ce^{4+}(t=0)] \sim \log t$ während des Ablaufs der Reaktion der Ce^{4+} -Ionen mit den einzelnen Aminen.

Durch Verarbeiten der experimentellen Daten nach dem oben beschriebenen Verfahren wurden für verschiedene Temperaturen die in Tabelle I angeführten Werte von η , ξ , K , k_1 , k_2 gewonnen.

In der Literatur befaßte sich Eggers⁷ mit einer ähnlichen Problematik, der die Oxydation des Stoffes III durch eine Kaliumpersulfatlösung im Milieu von pH 7,6 auf Grund des Schemas (A) verfolgte, und zwar so, daß er die experimentell aufgezeichneten Zeitabhängigkeiten der Konzentrationen aller Komponenten mit den Aufzeichnungen am Rechenautomaten verglich und die Werte der Geschwindigkeitskonstanten so lange variierte, bis die mit der Maschine berechneten Kurven mit den gemessenen übereinstimmten. Er gewann so die Werte $\eta = 4,6-6,0$, $\xi = 1880$, $\zeta = 470$ l/mol . s.

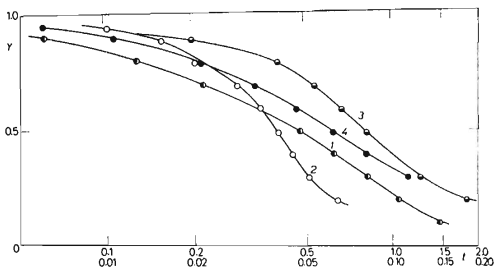


ABB. 9

Kurven der Abhängigkeit der Konzentration $[Ce^{4+}(t)]/[Ce^{4+}(t=0)] \equiv Y$ vom Logarithmus der Zeit

Zugehörigkeit der Kurven: 1 Substanz I, 2 II, 3 III, 4 IV. Für die Kurven 1, 2, 4 gilt auf der Abszissenachse der untere Maßstab, für die Kurve 3 der obere Versuchsbedingungen:

1. zu 23 ml 2N- H_2SO_4 und 0,5 ml einer $1 \cdot 10^{-2}M$ Lösung von I 1 ml $1 \cdot 10^{-2}N$ $Ce(SO_4)_2$ -Lösung zugegeben. $n = 2$, Spekol, 20°C. Es gilt der untere Zeitmaßstab.

2. $2,5 \cdot 10^{-3}M$ Lösung des Stoffes II und $5 \cdot 10^{-3}N$ - $Ce(SO_4)_2$ -Lösung in die Durchflußapparatur eingespritzt; $n = 2$, an verschiedenen Punkten des Reaktionsrohres bei fünf verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten (1,69; 2,32; 2,95; 3,44; 3,92 ml/s) bei Rohrdurchmesser 0,3 cm und 25°C gemessen.

3. $1 \cdot 10^{-3}M$ Lösung des Stoffes III und $2 \cdot 10^{-3}N$ - $Ce(SO_4)_2$ -Lösung in die Durchflußapparatur eingespritzt unter Verwendung der Stop-flow-Methode. Temperatur 15°C, $n = 2$. Es gilt der obere Zeitmaßstab.

4. $1 \cdot 10^{-3}M$ Lösung des Stoffes IV und $2 \cdot 10^{-3}N$ - $Ce(SO_4)_2$ -Lösung in die Durchflußapparatur eingespritzt; an verschiedenen Punkten des Reaktionsrohres gemessen, die Strömungsgeschwindigkeit siehe unter Punkt 2; Temperatur 20°C.

Die Übereinstimmung zwischen den einerseits mit der Methode der $E-t$ -Kurven und andererseits spektrophotometrisch gemessenen Verhältnissen der Geschwindigkeitskonstanten $\eta = k_2/k_1$ zeugt für die Richtigkeit der Beziehungen, die im theoretischen Teil für die Richtungskoeffizienten der $E-t$ -Kurven derartiger komplizierterer Redoxreaktionen abgeleitet wurden, und demonstriert gleichzeitig die Anwendbarkeit und die praktischen Vorteile der Methode der $E-t$ -Kurven. Bedenken wir, um was für schnelle Reaktionen es sich handelt ($k_1 = 10^2$ bis 10^3 , $k_2 = 10^3$ bis 10^4), welche Vereinfachungen die Methode der $E-t$ -Kurven gegenüber der anspruchsvollen Durchflußapparatur mit optischer Anzeige mit sich bringt und halten wir uns den einfachen und genauer durchführbaren Auswertungsvorgang gegenüber der Anwendung von Nomogrammen und schließlich die Möglichkeit eines gleichzeitigen Studiums des Mechanismus der Nebenreaktion vor Augen, so treten die Vorteile der Methode der $E-t$ -Kurven daraus deutlich zutage.

Ähnlich wie in der Schlußfolgerung der vorhergehenden Arbeit¹ angedeutet wurde, ist auch in diesem Fall die Methode der $E-t$ -Kurven nicht nur auf die Verfolgung der Redoxreaktionen im Schema (A) beschränkt, sondern sie kann auch für andere Typen herangezogen werden, z.B. für Substitutions-, hydrolytische u.ä. Reaktionen. Die Gültigkeit des Differentialgleichungssystems ($1b_{1-4}$) gemeinsam mit den Bedingungen ($1c_{1-3}$) bleibt in diesen Fällen ebenfalls erhalten, es gelten auch ($4a_{1,2}$) und ($4c_3$), so daß der Ausdruck für $d \ln g/d\tau$ (g ist die relative Konzentration eines allgemeinen Reagens), der proportional zum Ausdruck $dE/d\tau$ für die Elektrode ist, deren Potential nur von der Konzentration des Reagens logarithmisch abhängt (z.B. die Platinelektrode im Falle einer Halogenierung, die Glaselektrode im Falle einer alkalischen Hydrolyse u.ä.), in Abhängigkeit vom Parameter n wiederum die Gleichung eines Kegelschnittes darstellt ($4e_1$), nur der Proportionalitätsfaktor $y_{1,3}$ ist durch den Ausdruck zF/RT der betreffenden Elektrode ersetzt. Die Analyse der aus den $E-t$ -Kurven unterhalb der Äquivalenz gewonnenen Kegelschnittlinie $S(n)$ kann also auch in diesen Fällen in der gleichen Weise durchgeführt werden, wie bei den Redoxreaktionen beschrieben wurde.

LITERATUR

1. Tockstein A.: diese Zeitschrift 35, 2683 (1970).
2. Tockstein A.: diese Zeitschrift 30, 3621 (1965).
3. Tockstein A., Komers K., Velich V.: diese Zeitschrift 34, 3033 (1969).
4. Bydžovský B.: *Úvod do analytické geometrie*. Herausgegeben von Jednota Čs. matematiků a fyziků, Prag 1946.
5. Tockstein A., Matušek M.: diese Zeitschrift 32, 3089 (1967).
6. Tockstein A., Matušek M.: diese Zeitschrift 34, 27 (1969).
7. Eggers J.: Z. Elektrochem. 61, 1210 (1957).

Übersetzt von H. Bažantová.