

132. Nichtstationäre Kinetik bei S_N1 , S_N2 , E_1 , E_2 und E_1cb -Mechanismen

von K. Frei und Hs. H. Günthard

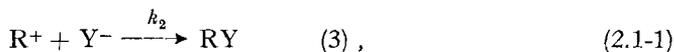
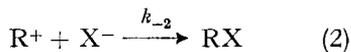
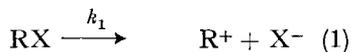
(5. V. 67)

1. Einleitung. – Unter den Bedingungen, unter denen üblicherweise Reaktionen mit den Mechanismen S_N1 , S_N2 , E_1 , E_2 , E_1cb usw. durchgeführt werden, nimmt man allgemein an, dass die Stationaritätshypothese für eine oder mehrere Teilchensorten erfüllt ist. Es sind indessen nicht ohne weiteres Kriterien angebar, nach denen sich *a priori* das Erfülltsein dieser Bedingung beurteilen liesse, da die exakten Integrale der Bewegungsgleichungen für die genannten komplexen kinetischen Systeme entweder nicht mit bekannten Funktionen darstellbar sind oder dann eine komplizierte Gestalt haben. Vom praktischen Standpunkt aus ist die Identifizierung einer experimentellen Kinetik mit einem der vorgenannten kinetischen Schemen eine häufig vorkommende Aufgabe, deren Lösung zudem oft durch simultane Reaktionen erschwert wird. Phänomenologisch lassen sich Simultanreaktionen, Gegenreaktionen und Abweichungen von der Stationarität bei der Untersuchung eines kinetischen Systems nicht ohne weiteres voneinander unterscheiden. Hieraus resultiert die Möglichkeit zu Vieldeutigkeiten in der Analyse und Interpretation kinetischer Daten.

In der Literatur scheinen für die Mechanismen S_N1 , S_N2 , E_1 , E_2 und E_1cb bisher keine Vergleiche der stationären und nichtstationären Kinetik veröffentlicht worden zu sein, obgleich aus den eben genannten Gründen dafür beträchtliches Interesse besteht. Da derartige Vergleiche durch numerische Integration der Bewegungsgleichungen mittels Computer angestellt werden können und praktische Erkenntnisse vermitteln, möchten wir über eine Untersuchung dieser Art berichten.

Für eine Anzahl von Anfangskonzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten werden Vergleiche zwischen den exakten Integralkurven, d. h. Konzentrationen als Zeitfunktionen berechnet mit den exakten Bewegungsgleichungen, und den auf Grund der Stationarität erhaltenen Approximationen angegeben. Diese Vergleiche lassen gewisse Richtlinien für die sinnvolle Anwendung der Stationaritätshypothese erkennen und können für praktische kinetische Probleme benützt werden.

2. Kinetische Schemata und Bewegungsgleichungen. – 2.1. Als S_N1 -Schema wird wie üblich das Reaktionssystem (2.1-1) angenommen¹⁾:



¹⁾ Vgl. z. B. die qualitative Diskussion bei INGOLD [1].

mit den Ansätzen (2.1-2) für die Geschwindigkeitsgleichungen

$$\dot{\lambda}_1 = k_1[\text{RX}] \quad (1)$$

$$\dot{\lambda}_2 = k_{-2}[\text{R}^+][\text{X}^-] \quad (2)$$

$$\dot{\lambda}_3 = k_2[\text{R}^+][\text{Y}^-] \quad (3) . \quad (2.1-2)$$

Führt man die dimensionslosen Grössen ein:

$$\begin{aligned} t' &= k_1 t \\ y &= [\text{RX}]/[\text{RX}]_0 \\ x &= [\text{R}^+]/[\text{RX}]_0 \\ \kappa_{-2} &= k_{-2}[\text{RX}]_0/k_1 \\ \kappa_2 &= k_2[\text{RX}]_0/k_1 \\ \delta_0 &= ([\text{Y}^-]_0/[\text{RX}]_0) - 1 \\ \kappa &= k_{-2}/k_2 , \end{aligned} \quad (2.1-3)$$

in welchen der Index 0 Anfangskonzentrationen bedeutet, so nehmen die Bewegungsgleichungen die Gestalt (2.1-4) an:

$$dy/dt' = -y + \kappa_2 x (1 - y) \quad (2.1-4')$$

$$dx/dt' = y - \kappa_2 x (1 - y) - \kappa_2 x (\delta_0 + x + y) \quad (2.1-4'')$$

$$y(0) = 1, x(0) = 0 .$$

Für die allg. Bewegungsgleichung (2.1-4) scheint kein Integral in geschlossener Form bekannt, indessen bieten sie für numerische Integration bei gegebenen Konstanten keine Schwierigkeiten, s. w. u.

2.1.1. Macht man die übliche *Stationaritätsannahme* $[\dot{\text{R}}^+] = 0 = \dot{x}$, so folgt die Bewegungsgleichung (2.1-5) im Stationaritätsintervall

$$\dot{y} = -y (\delta_0 + y)/[\delta_0 + \kappa + y (1 - \kappa)] \quad (2.1-5)$$

$$y(0) = 1 .$$

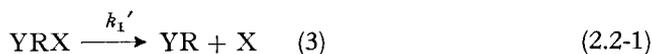
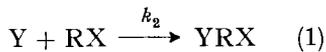
Je nach Grössenordnung der wesentlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (RGK) κ und Anfangskonzentration δ_0 erhält man die in Tabelle I angegebenen kinetischen Gesetze für den stationären Fall.

Man erkennt aus derselben die wohlbekanntete Tatsache, dass das S_{N1} -Schema nur unter gewissen Bedingungen Kinetik 1. Ordnung für RX aufweist, im allg. jedoch gemischte Kinetik zeigt.

Tabelle I. Zeitgesetze für stationäres S_{N1} -Schema (2.1-5)

Fall	δ_0	κ	Integral $t' = F_s(y)$
allg.	$\neq 0$	$0 < \kappa < \infty$	$t' = (\kappa (1 + \delta_0)/\delta_0) \ln \frac{y + \delta_0}{1 + \delta_0} - \frac{\kappa + \delta_0}{\delta_0} \ln y$
(2)	$\delta_0 \rightarrow \infty$	$0 < \kappa < \infty$	$t' = -\ln y$
(3)	0	$0 < \kappa < \infty$	$t' = \kappa (y^{-1} - 1) - (1 - \kappa) \ln y$
1. Ord.	$\neq 0$	$\rightarrow 0$	$t' = -\ln y$
2. Ord.	0	≈ 1	$t' = y^{-1} - 1$

2.2. Wählt man als S_N2 -Schema das Reaktionssystem:



mit den Geschwindigkeitsgleichungen

$$\dot{\lambda}_1 = k_2[RX][Y] \quad (1)$$

$$\dot{\lambda}_2 = k_{-1}[YRX] \quad (2)$$

$$\dot{\lambda}_3 = k_1'[YRX] \quad (3), \quad (2.2-2)$$

so erhält man mit den dimensionslosen Grössen

$$t' = k_2[RX]_0 \cdot t$$

$$y = [RX]/[RX]_0$$

$$x = [YRX]/[RX]_0$$

$$\kappa_1 = k_{-1}/k_1'$$

$$\kappa_{-1} = k_{-1}/k_2[RX]_0$$

$$\delta_0 = ([Y]_0/[RX]_0) - 1 \quad (2.2-3)$$

die Bewegungsgleichungen

$$dy/dt' = -y(\delta_0 + y) + \kappa_{-1}x \quad (2.2-4')$$

$$dx/dt' = +y(\delta_0 + y) - \kappa_{-1}(1 + \kappa^{-1})x \quad (2.2-4'')$$

$$y(0) = 1, \quad x(0) = 0.$$

Die Lösung der Gl. (2.2-4) ist von ADIROVICH [2] angegeben worden; für die praktische Berechnung von Lösungen ist indessen numerische Integration bequemer (s. w. u.).

2.2.1. Ist das System (2.2-1) stationär in dem Teilchen YRX, d. h. ist

$$\frac{d}{dt'} [YRX] = \frac{d}{dt'} x = 0,$$

so erhält man die Bewegungsgleichung

$$dy/dt' = -y(\delta_0 + y)/(1 + \kappa_1) \quad (2.2-5)$$

$$y(0) = 1.$$

Das Integral dieser Gleichung ist das bekannte kinetische Gesetz zweiter Ordnung:

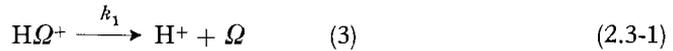
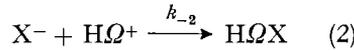
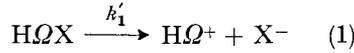
$$t' = (1 + \kappa_1) \delta_0^{-1} \ln \frac{\delta_0 + y}{y(1 + \delta_0)}, \quad (2.2-6)$$

mit dem Spezialfall 2. Ordnung für $\delta_0 = 0$:

$$t' = (1 + \kappa_1) (y^{-1} - 1) . \quad (2.2-6')$$

Es zeigt, dass bei Stationarität das S_N -2-Schema immer eine Kinetik 2. Ordnung (insgesamt) aufweist.

2.3. E_1 -Schema. Definiert man das komplexe System (2.3-1) als E_1 -Schema mit den Gl. (2.3-2) als den zugehörigen Geschwindigkeitsgleichungen:



$$\dot{\lambda}_1 = k'_1[H\Omega X] \quad (1)$$

$$\dot{\lambda}_2 = k_{-2}[H\Omega^+][X^-] \quad (2)$$

$$\dot{\lambda}_3 = k_1[H\Omega^+] \quad (3) \quad (2.3-2)$$

und führt man die dimensionslosen Grössen (2.3-3) ein:

$$\begin{aligned} t' &= k'_1 t \\ y &= [H\Omega X]/[H\Omega X]_0 \\ x &= [H\Omega^+]/[H\Omega X]_0 \\ \kappa_{-2} &= k_{-2}[H\Omega X]_0/k'_1 \\ \kappa_1 &= k_1/k'_1, \end{aligned} \quad (2.3-3)$$

so erhält man die Bewegungsgleichungen in der Form

$$dy/dt' = -y + \kappa_{-2}(1 - y)x \quad (2.3-4')$$

$$dx/dt' = y - \kappa_{-2}(1 - y)x - \kappa_1 x \quad (2.3-4'')$$

$$y(0) = 1, \quad x(0) = 0 .$$

Geschlossene Formen für das Integral von (2.3-4) scheinen nicht bekannt zu sein; auf numerisch berechnete Integrale kommen wir unten zurück.

2.3.1. Ist das kinetische System (2.3-1) in der Partikel $H\Omega^+$ stationär, so erhält man die einfache Bewegungsgleichung:

$$dy/dt' = -y [1 + \kappa_{-2}(1 - y)]^{-1} \quad (2.3-5)$$

$$y(0) = 1 ,$$

deren Integral die Form

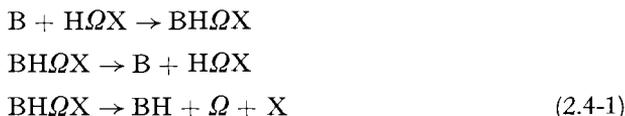
$$t' = \kappa_{-2} (y - 1) - (1 + \kappa_{-2}) \ln y \quad (2.3-6)$$

hat.

Hieraus folgt, dass das stationäre E_1 -System nur im Grenzfall $\kappa_{-2} \rightarrow 0$ approximative Kinetik 1. Ordnung bezüglich

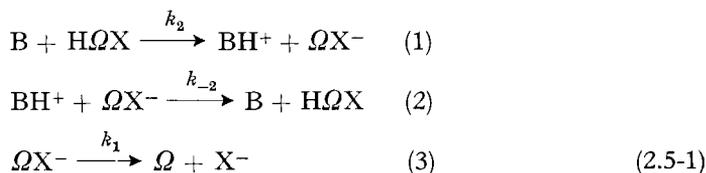
$$y = [\text{H}\Omega\text{X}]/[\text{H}\Omega\text{X}]_0 \text{ zeigt.}$$

2.4. Wird als E_2 -System die Reaktionsfolge



definiert, so ist das kinetische Verhalten äquivalent mit dem S_N2 -Schema.

2.5. Setzt man als E_1cb -Schema das Reaktionenschema (2.5-1) fest, so erhält man mit den Geschwindigkeitsgleichungen (2.5-2) und den dimensionslosen Grössen (2.5-3) die Bewegungsgleichungen (2.5-4):



$$\dot{\lambda}_1 = k_2[\text{B}][\text{H}\Omega\text{X}] \quad (1)$$

$$\dot{\lambda}_2 = k_{-2}[\text{BH}^+][\Omega\text{X}^-] \quad (2)$$

$$\dot{\lambda}_3 = k_1[\text{RX}^-] \quad (3) \quad (2.5-2)$$

$$t' = k_1 t$$

$$y = [\text{H}\Omega\text{X}]/[\text{H}\Omega\text{X}]_0$$

$$x = [\text{RX}^-]/[\text{H}\Omega\text{X}]_0$$

$$\kappa_{-2} = k_{-2}[\text{H}\Omega\text{X}]_0/k_1$$

$$\kappa_2 = k_2[\text{H}\Omega\text{X}]_0/k_1$$

$$\delta_0 = ([\text{B}]_0/[\text{H}\Omega\text{X}]_0) - 1 \quad (2.5-3)$$

$$dy/dt' = -\kappa_2 y (\delta_0 + y) + \kappa_{-2} (1 - y)x$$

$$dx/dt' = \kappa_2 y (\delta_0 + y) - \kappa_{-2} (1 - y)x - x$$

$$y(0) = 1, \quad x(0) = 0. \quad (2.5-4)$$

Auch in diesem Falle scheint keine geschlossene Form des Integrals bekannt zu sein und man ist auf numerische Integration angewiesen.

2.5.7. Verlangt man beim E_1cb -Schema Stationarität für das Teilchen ΩX^- , so folgt die Bewegungsgleichung:

$$dy/dt' = -\kappa_2 y (\delta_0 + y)/[1 + \kappa_{-2} (1 - y)]$$

$$y(0) = 1.$$

Einige Fälle des Integrals von (2.5-5) sind in Tabelle II angegeben.

Tabelle II. Zeitgesetze für stationäre E_1cb -Kinetik

Fall	δ_0	κ_{-2}	Zeitgesetz $t' = F_s(y)$
allg.	$\neq 0$	$0 < \kappa_{-2} < \infty$	$t' = \frac{1 + \kappa_{-2}}{\kappa_{-2} \delta_0} \cdot \ln \left(\frac{\delta_0 + y}{y(1 + \delta_0)} \right) + \frac{\kappa_{-2}}{\kappa_{-2}} \cdot \ln \left(\frac{\delta_0 + y}{1 + \delta_0} \right)$
	0	$0 < \kappa_{-2} < \infty$	$t' = \frac{1 + \kappa_{-2}}{\kappa_{-2}} (y^{-1} - 1) + \frac{\kappa_{-2}}{\kappa_{-2}} \cdot \ln y$
2. Ord.	0	0	$t' = \kappa_{-2}^{-1} (y^{-1} - 1)$

3. Ergebnisse. – 3.1. Zur Integration der allgemeinen (d. h. ohne Verwendung der Stationaritäts-Annahme) nichtlinearen Bewegungsgleichungen (2.1-4) bis (2.5-4) wurde ein auf dem RUNGE-KUTTA-Verfahren basierendes Rechenprogramm des ETH-Rechenzentrums benützt. In jedem Fall wurde eine grössere Anzahl von Integralkurven für verschiedene Werte des Parameters δ_0 und der relevanten RGK κ_k berechnet.

3.2. Zur Wiedergabe der Integrale und zum Vergleich von stationärem Integral y_s (mit Stationaritäts-Annahme) und exaktem Integral y_e (ohne Stationaritäts-Annahme) ist folgende Darstellung gewählt. Im allgemeinen erhält man die Lösungen der stationären Probleme in der Form $F_s(y_s) = t'$. In der graphischen Darstellung von $F_s(y_s)$ versus t' erhält man daher Geraden für jeden Parametersatz. Berechnet man nun die Funktion $F_s(y_e(t'))$ aus den exakten Integralen $y_e(t')$ und trägt sie in der Darstellung $F_s(y)$ versus t' des stationären Falls auf, so erhält man im allgemeinen keine Geraden für $F_s(t')$ versus t' ; eine Gerade wird nur dann erhalten, wenn y_s dem y_e entspricht. Der Vergleich der beiden Kurven gibt ein anschauliches Bild für die Zuverlässigkeit der Stationaritätshypothese als Funktion der Parameter.

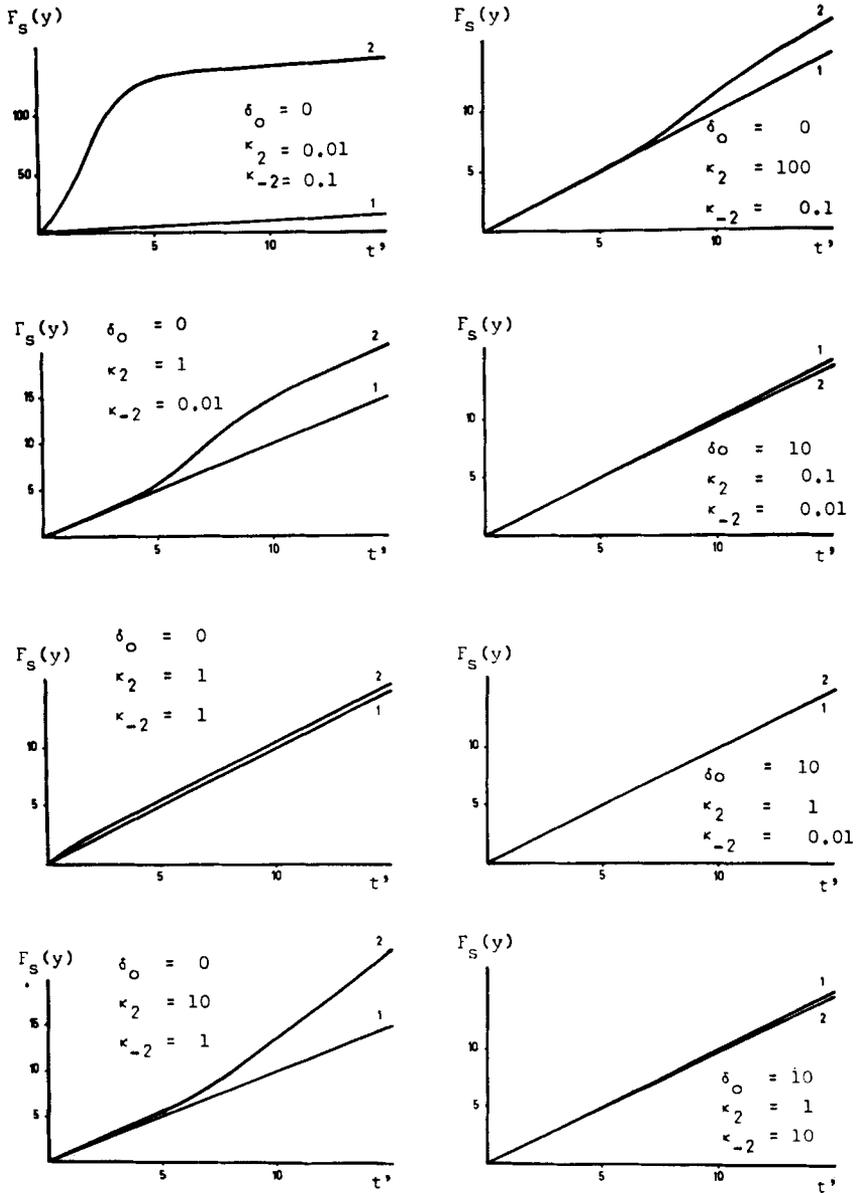
3.3. In den Figuren 1, 2, 3, 4 sind für die Schemata S_{N1} , S_{N2} , E_1 und E_1cb eine Anzahl von Integralkurven $F_s(y_s)$ versus t' und $F_s(y_e)$ versus t' wiedergegeben. Für einige typische Fälle sind ferner in der Tabelle III Wertevorräte von exakten Integralen $y = [RX]/[RX]_0$ und $x = [R^+]/[RX]_0$, $[YRX]/[RX]_0$, $[H_2O^+]/[H_2O]_0$, $[RX_-]/[HOX]_0$, zusammengestellt.

4. Diskussion. – Für das Folgende beschränken wir uns auf Zeitbereiche $0 < t' < 15$ bzw. $0 < t < 15 \tau_1$; praktisch haben grössere Zeitbereiche wenig Bedeutung. Ferner scheint angebracht, bei den Darstellungen $F_s(y(t')) = t'$ auf den Umstand hinzuweisen, dass $F_s(y)$ meist eine mehrparametrische Funktion ist. Für die praktische Analyse kinetischer Daten ist die Analyse der empirischen Kurven $y = y(t)$ mittels nichtlinearer Regression zweckmässig²⁾.

4.1. *Allgemeines.* Aus den Figuren geht hervor, dass die Stationaritätsforderung $x(t) = 0$ praktisch ausschliesslich in Fällen erfüllt ist, für welche keine typische Kinetik 1. oder 2. Ordnung für y auftritt.

Für das Zustandekommen einer einfachen Kinetik ist meist wesentlich, dass die Konzentration $x(t)$ des Zwischenprodukts für alle Zeiten genügend klein bleibt, und

²⁾ Nichtlineare Regressionsmethoden für kinetische Kurven sind z. B. beschrieben bei WILD & GÜNTARD [3].

Fig. 1. S_N1 Kinetik

Kurve 1: stationäre Kinetik $F_S(y_s)$; Kurve 2: exakte Kinetik $F_S(y_e)$; Parameter: δ_0 , κ_2 , κ_{-2}

zwar weitgehend unabhängig von der Grösse $|\dot{x}(t)|$, deren Verschwinden für Stationarität ja gefordert wird. Auf diese Forderung ist schon mehrfach hingewiesen worden³⁾. Es zeigt sich jedoch, dass sie häufig weder notwendig noch hinreichend ist.

³⁾ Für eine Diskussion der Stationaritätshypothese s. z. B. die Arbeiten von BENSON und von CREMER & PAHL [4].

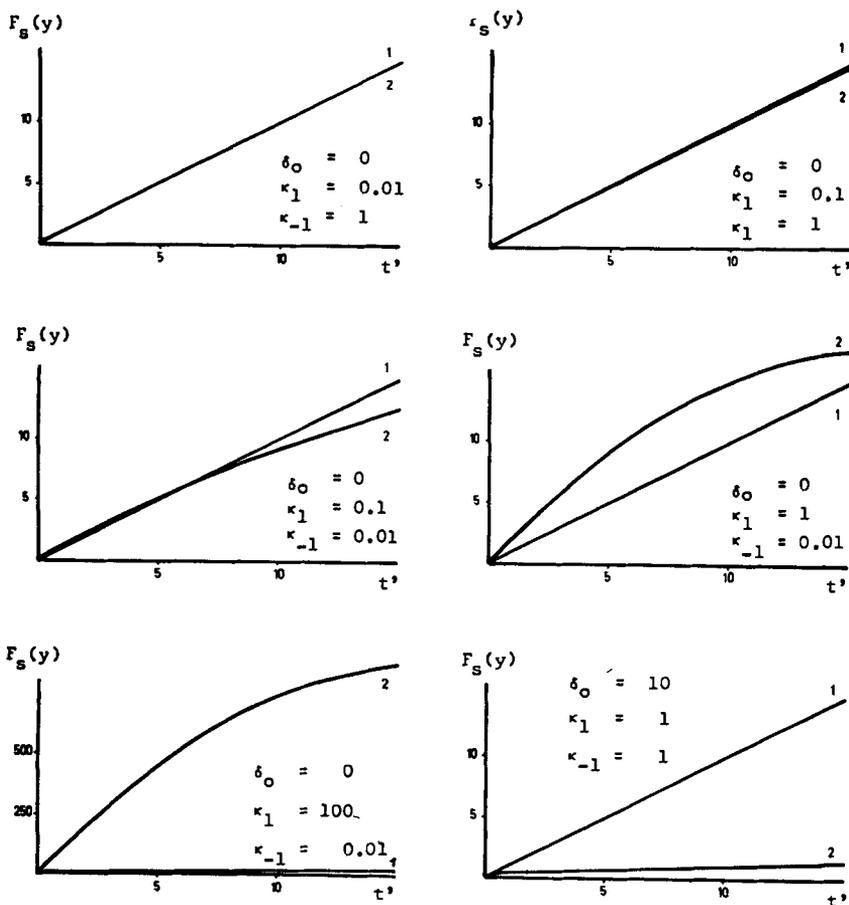


Fig. 2. S_N2 Kinetik

Kurve 1: stationäre Kinetik $F_S(y_s)$; Kurve 2: exakte Kinetik $F_S(y_e)$; Parameter: $\delta_0, \kappa_1, \kappa_{-1}$

4.2. *Spezielle Fälle.* – 4.2.1. Für das S_N1 -System zeigt Fig. 1 diesen Sachverhalt deutlich. Nach Tabelle I ist die Kinetik von y auch im stationären Fall nur unter speziellen Bedingungen 1. oder 2. Ordnung. Die exakte Kinetik fällt für hohe y -Überschüsse ($\delta_0 \geq 10$) im Bereiche $10^{-2} < \kappa = (k_{-2}/k_2) < 1$ mit der stationären zusammen, wobei die «richtige» Steigung der Geraden $F_S(y)$ versus t' auftritt. Für drei Fälle mit $\delta_0 = 10$ zeigt Tabelle III, dass hierbei weder Konstanz noch kleiner Betrag von $x = [R^+]/[RX]_0$ erforderlich ist.

Für $\delta_0 = 0$, d. h. $[Y]_0 = [RX]_0$ und $\kappa \approx 1$, d. h. $k_{-2} \approx k_2$, erhält man fast exakte stationäre Kinetik 2. Ordnung in y , obschon die numerische Integration weder Konstanz noch kleinen Betrag von x ergibt.

Andererseits ist beim stöchiometrischen Verhältnis $\delta_0 = 0$ und $\kappa_2 = 10$, $\kappa_{-2} = 1$, $\kappa = 10^{-1}$ die Funktion $x(t)$ langsam variabel, und anfänglich $x(t) \ll y(t)$; aber für Zeiten $t' = 5$ weicht die Kinetik erheblich von der stationären ab, die approximativ 1. Ordnung wäre,

Tabelle III. Wertevorrat von $y = [RX]/[RX]_0$ und $x = [R^+]/[RX]_0$ beim S_N1 -Mechanismus bei $\delta_0 = [Y]_0/[RX]_0 - 1 = 10$

κ_2	1,0	0,1	1			
κ_{-2}	0,01	0,01	0,1			
	t	y	x	y	x	y
	0	1	0	0	0	0
	0,4	0,671	0,0670	0,670	0,263	0,0559
	1,0	0,368	0,0389	0,369	0,352	0,0310
	2,0	0,136	0,0148	0,137	0,254	0,0150
	5,0	0,007	0,0008	0,007	0,032	0,0028

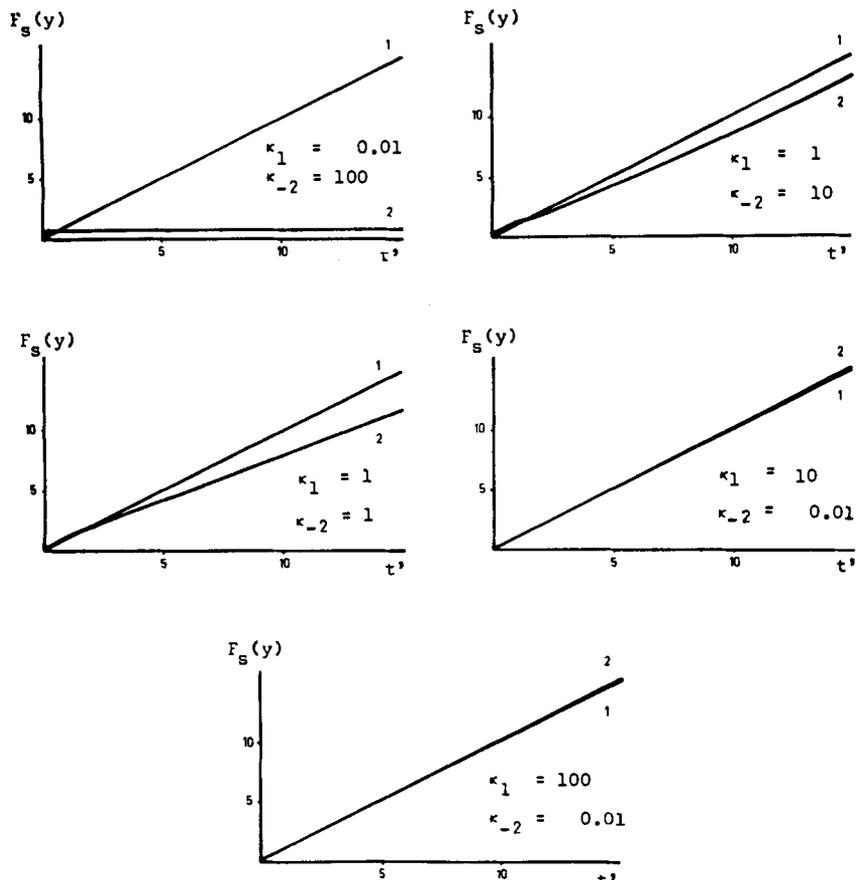


Fig. 3. E_1 Kinetik

Kurve 1: stationäre Kinetik $F_S(y_s)$; Kurve 2: exakte Kinetik $F_S(y_e)$; Parameter: κ_1 , κ_{-2}

Ein typisches Merkmal der Diskrepanzen zwischen exakter und stationärer Kinetik ist die Erscheinung (s. Fig. 1), dass Approximation der kinetischen Kurven mittels einer Geraden durchwegs (positive oder negative) endliche Achsenabschnitte bei $t' = 0$ ergibt; dies kann als diagnostisches Merkmal nichtstationärer S_N1 -Kinetik gelten.

4.2.2. Beim stationären S_{N2} - und E_2 -System ist die gesamte Reaktionsordnung unter allen Bedingungen 2; beim Spezialfall $\delta_0 = 0$ ist der Ordnungstypus (2,0). Fig. 2 zeigt nahe Übereinstimmung von exakter und stationärer Kinetik von y , falls $\delta_0 = 0, \kappa_1 \ll \kappa_{-1}, \kappa_{-1} \approx 1$. Unter diesen Bedingungen ist $x \ll y, |\dot{x}| \ll |\dot{y}|$, jedoch $|\dot{x}| \neq 0$. Wird $\kappa_{-1} \leq \kappa_1 \leq 100$, so weicht die Kinetik zunehmend von der stationären ab; dabei ist durchwegs $x \approx y$. Extrapolation der kinetischen Kurven $F_s(y)$ auf $t = 0$ ergeben auch für dieses Schema erheblich von 0 verschiedene Achsabschnitte.

Zusammenfassend lässt sich für das S_{N2} - und E_2 -Schema im wesentlichen das Erfülltsein der konventionellen Annahmen für das Bestehen der Stationaritätshypothese feststellen. Es ist also, wie schon anhand der stationären Kinetik zu erwarten ist, erheblich einfacher als das S_{N1} - und das E_1 -Schema.

4.2.3. Beim E_1 -Schema beobachtet man (s. Fig. 3) nahe Übereinstimmung von stationärer und exakter Kinetik, falls $\kappa_{-2} = k_{-2}[H_2O]_0/k_1' \rightarrow 0, \kappa_{-2} \ll \kappa_1 = k_1/k_1$, oder $\kappa_{-2}/\kappa_1 = k_{-2}/[H_2O]_0 k_1 \leq 10^{-2}$; in diesem Parameterbereich ist $x(t) \gg y(t)$, je-

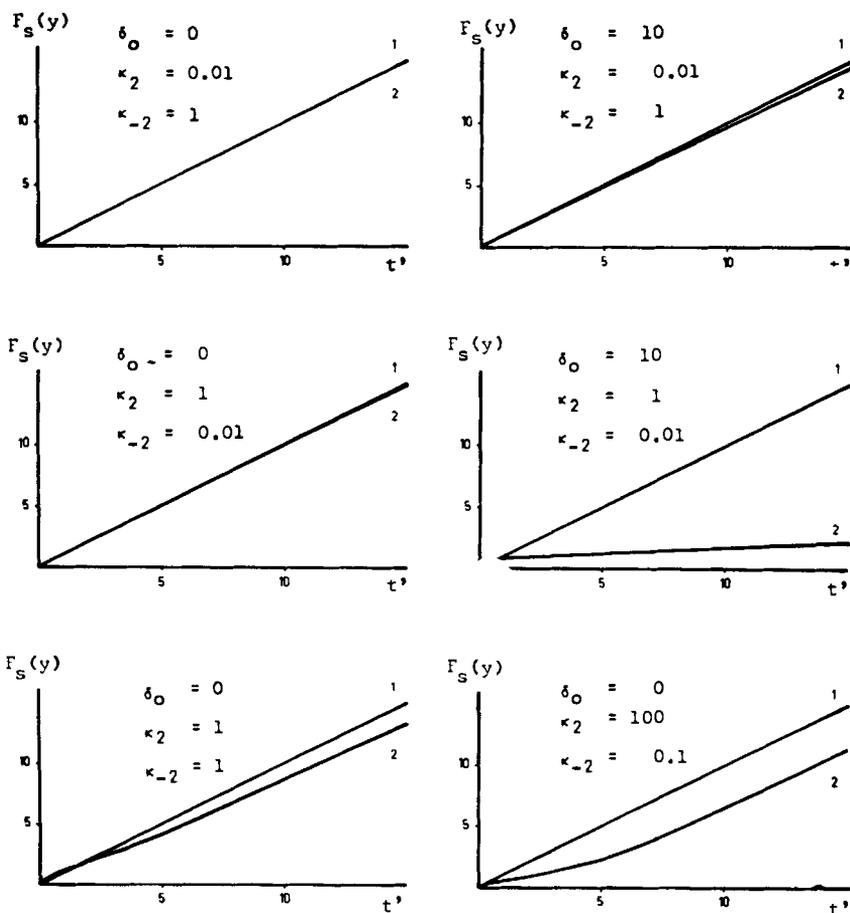


Fig. 4. E_1cb Kinetik

Kurve 1: stationäre Kinetik $F_s(y_s)$; Kurve 2: exakte Kinetik $F_s(y_e)$; Parameter: $\delta_0, \kappa_2, \kappa_{-2}$

doch $|\dot{x}(t)| \neq 0$. Nur im Grenzfall $\kappa_{-2} \rightarrow 0$ ist die stationäre Kinetik 1. Ordnung in y (s. 2.3–6). Für $1 < \kappa_{-2}/\kappa_1, \kappa_{-2} \leq 1$ weichen stationäre und exakte Kinetik erheblich voneinander ab, obgleich in einzelnen Fällen noch immer $x(t)$ um eine Grössenordnung kleiner als $y(t)$ bleibt. Man erkennt wiederum das Verhalten der Achsenabschnitte bei Extrapolationen auf $t' = 0$.

4.2.4. Beim E_1cb -Schema gibt es schon beim stationären Fall keine einfach erfüllbare Bedingungen für einfache Kinetik in y (s. Tabelle II). Nahe Übereinstimmung zwischen stationärer und exakter Kinetik tritt ein für $\delta_0 = 0$ und $10^{-2} < \kappa_{-2}/\kappa_2 < 10^2$ (s. Fig. 4); hierbei ist $x(t) \ll y(t)$ oder $x(t) \leq y(t)$ und in einzelnen Fällen $|\dot{x}(t)| \approx 0$. Bei $\kappa_{-2} = 10^{-2}, \kappa_2 = 1$ und $\delta_0 \geq 0$ beginnt in wachsendem Mass die stationäre Kinetik von der exakten abzuweichen, wobei wieder die Achsenabschnitte der Extrapolationsgeraden erheblich von Null verschieden werden. Eine nähere Abgrenzung des Parameterbereichs für gute Approximation der exakten durch die stationäre Kinetik scheint ähnlich kompliziert wie beim S_N1 -Schema.

Wir danken den Herren H. J. STOLLER, E. BERGER und A. KULL (Diplomarbeiten S.S. 1964 – S.S. 1965, ETH) für die Berechnung von Integralkurven und Herrn J. KELLER für die Ausarbeitung des Rechenprogramms. Ferner danken wir dem Rechenzentrum der ETH für kostenlose Rechenzeit.

SUMMARY

For the S_N1 , S_N2 , E_1 , E_2 , and E_1cb mechanisms exact solutions of the kinetic equations are compared with solutions obtained under the hypothesis of stationarity. Exact integrals are calculated numerically for a set of the essential reaction rate constants. Comparison with the stationary state solution demonstrates that both types of solutions are approximately equal in many cases if the transient particle concentration remains low, whereas the conventional requirement $|\dot{x}| = 0$ is unimportant. For approximation of exact kinetics by stationary kinetics, however, neither condition is sufficient nor necessary. Practical criteria for recognition of deviations from stationary kinetics are given.

Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien
SANDOZ AG., Basel
Physikalisch-Chemisches Laboratorium ETH,
Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. K. INGOLD, «Structure and Mechanism in Organic Chemistry», Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1953, p. 313.
- [2] E. I. ADIROVICH, Doklady Akad. Nauk. USSR 61, 467 (1948).
- [3] U. WILD & Hs. H. GÜNTARD, Helv. 48, 1843 (1965).
- [4] S. BENSON, «The Foundations of Chemical Kinetics», McGraw-Hill Book Comp., New York 1960, p. 50; E. CREMER & M. PAHL, «Kinetik der Gasreaktionen», W. De Gruyter und Co., Berlin 1961, p. 25.