

# Zur Kenntnis der Folgereaktionen

Nr. 1

## Über die Messung von Folgereaktionen mit einer, und zwar analysierbaren Zwischenstufe

Von

Anton Skrabal

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl Franzens-Universität zu Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Dezember 1915)

Eine reine Stufen- oder Folgereaktion wird als solche kinetisch vollkommen gekennzeichnet sein, wenn nachgewiesen ist, 1. daß die Reaktion tatsächlich über eine Zwischenstufe<sup>1</sup> verläuft, 2. daß sie nur über diese Zwischenstufe und nicht etwa nebenher auch direkt vor sich geht<sup>2</sup> und 3. wenn die kinetischen Konstanten zahlenmäßig festgelegt sind. Der erste Nachweis kann auch auf analytischem oder präparativem Wege erbracht werden, die restlose Lösung des ganzen Problems kann hingegen nur nach den kinetischen Methoden erfolgen. Zu diesem Zwecke bedarf es der Messung der mit der Zeit veränderlichen Konzentration eines Reaktionspartners.

<sup>1</sup> Es soll hier nur der einfachste Fall mit nur einer Zwischenstufe im Auge behalten werden.

<sup>2</sup> Nach dem Grundsätze, wonach jeder mögliche Vorgang auch tatsächlich stattfindet, wird es sich, genauer gesagt, um den Nachweis handeln, daß der Umsatz nach der direkten Reaktion verschwindend klein ist gegenüber dem nach den Stufenreaktionen.

Für den rein rechnerischen Teil der Frage bleibt es sich im Prinzip gleichgültig, welcher Reaktionsteilnehmer es ist, der der analytischen Messung unterzogen wird. Für die Methode und den Gang der experimentellen Untersuchung ist hingegen dieser Umstand von hervorragender Bedeutung.

Bei den u. a. von W. Ostwald, O. Knoblauch, Julius Meyer, F. Kaufler, E. Abel und R. Wegscheider<sup>1</sup> vorliegenden experimentellen und theoretischen Untersuchungen war es vorzugsweise ein nach den beiden Teilreaktionen verschwindender oder entstehender Stoff — wie etwa das Alkali bei der alkalischen Esterverseifung, die Säure bei der sauren Esterverseifung oder das Ammoniak bei der Verseifung der Nitrile — welcher gemessen, beziehungsweise als meßbar angenommen wurde. In allen diesen Fällen zeigt die aufgenommene Zeitkonzentrationskurve ein allmähliches Abfallen oder Ansteigen, also den gewöhnlichen, keineswegs einen besonders charakteristischen Verlauf. Anders aber, wenn der Zwischenstoff gemessen wird. Die Kurve besteht alsdann aus zwei Teilen, einem ansteigenden und einem abfallenden Ast, und geht durch ein scharf ausgeprägtes Maximum, dessen Lage — wie noch gezeigt werden soll — durch die kinetischen Konstanten bestimmt wird. Schon dieser Kurvenverlauf allein ist dafür beweisend, daß eine Folgereaktion vorliegt, indem bei direktem Verlauf die Kurve mit der Abszisse zusammenfällt. Aber auch die beiden Extreme im Falle des Stufenverlaufes, die gegeben sind, wenn eine der beiden Geschwindigkeitskonstanten sehr groß, beziehungsweise sehr klein gegenüber der anderen ist, kommen im Kurvenverlauf sehr deutlich zum Ausdruck. Kurzum, es ist die erwähnte Kurve die am schärfsten charakterisierte.

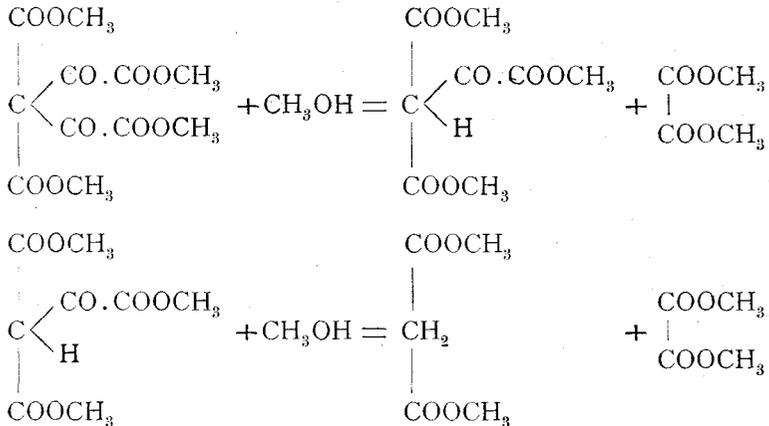
Eine solche Folgereaktion mit analysierbarer, also meßbarer Zwischenstufe haben vor einiger Zeit R. Scholl und W. Egerer<sup>2</sup> aufgefunden und mir dieselbe für die kinetische

---

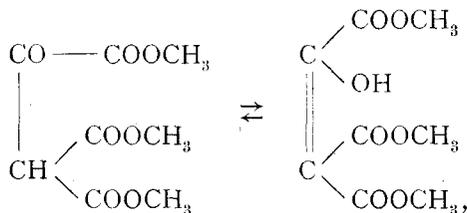
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 36 (1915), 471 und 633. Hier auch die ganze Literatur.

<sup>2</sup> Lieb. Ann. der Chemie, 397 (1913), 301.

Untersuchung freundlichst überlassen. Es ist dies die über Monoxalmalonsäureester zu Malonsäureester verlaufende Alkoholyse des Dioxalmalonsäureesters, entsprechend der Gleichung:



Nach Scholl und Egerer liegt das gebildete Zwischenprodukt in zwei isomeren Formen vor, welche zueinander im Verhältnis der Enol-Keton-Tautomerie stehen:



und zwar ist das Gleichgewicht in benzolischer Lösung ganz zugunsten des Enols gelegen. Wenn daher die Alkoholyse des Dioxalmalonsäureesters in benzolischer Lösung durchgeführt wird, so bildet sich als Zwischenprodukt der Reaktion nur das **Enol**, das seiner Konzentration nach nach der bromometrischen Methode von Kurt Hans Meyer<sup>1</sup> titrimetrisch, vielleicht auch vorteilhaft auf refraktometrischem Wege bestimmt werden kann.

<sup>1</sup> K. H. Meyer und P. Kappelmeier, Berichte der Deutschen Chem. Ges. 44 (1911), 2718.

Obige Reaktion ist also ein Beispiel für eine zweistufige Abbaureaktion eines Diderivates, welche über ein analysierbares Monoderivat als Zwischenstufe führt. Bei der bekannten Mannigfaltigkeit der im gegebenen Falle aus Natriummalonester und Säurechloriden durchzuführenden Malonestersynthesen, bei der Möglichkeit, die Enolisierungstendenz und Enolisierungsgeschwindigkeit des Monoderivates durch Einföhrung von nach Art, Zahl und Stellung verschieden stark negativierender Gruppen beliebig zu variieren, ist die Reaktion von Scholl und Egerer vielleicht nur eine von den vielen ähnlichen Reaktionen, die als Folgereaktionen mit analysierbarer Zwischenstufe für kinetische Zwecke in Betracht kämen.

Die folgenden Darlegungen gelten der Methode der experimentellen Untersuchung solcher Folgereaktionen.

Gleichzeitig wurde an unserem Institut mit den Vorarbeiten zur Messung der Reaktion von Scholl und Egerer, sowie mit dem Aufsuchen ähnlicher Folgereaktionen begonnen. Weil sich diese Arbeiten zufolge äußerer Umstände — zwei meiner bisherigen Mitarbeiter wurden zu den Waffen gerufen — wesentlich verzögert haben und sich vielleicht noch weiterhin verzögern werden, habe ich mich zur Veröffentlichung dieser Darlegungen, die also den Charakter einer vorläufigen Mitteilung tragen, entschlossen.

### Die Differentialgleichungen und ihre Integration.

Ansatz und Integration der simultanen Differentialgleichungen sind für die einfachen Folgereaktionen wiederholt durchgeführt worden. Weil mit den betreffenden Gleichungen vielfach operiert werden wird, müssen dieselben kurz wiedergegeben werden, wobei ich mich nach Möglichkeit der am meisten üblichen Bezeichnungsweise bedienen werde.

Es handle sich um eine Folgereaktion zweiter Ordnung der Form



wo  $M$  das Diderivat oder den Ausgangsstoff,  $Q$  das Monoderivat oder den Zwischenstoff,  $R$  das »Reagens« und  $T$

und  $S$  die Abbauprodukte von  $M$  und  $Q$  bedeuten.<sup>1</sup> Der Geschwindigkeitskoeffizient der ersten Stufenreaktion sei  $k_1$ , der der zweiten  $k_2$ . Bezeichnet man die Konzentrationen von  $M, R, Q$  und  $T$  mit  $C_1, C_2, C_3$  und  $C_4$ , so gelten die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= A-x, \\ C_2 &= B-(x+y), \\ C_3 &= x-y, \\ C_4 &= y, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

wo  $A$  und  $B$  die betreffenden Anfangskonzentrationen und  $x+y$  die Konzentrationsabnahme von  $R$  oder die Konzentrationszunahme von  $S$  zur Zeit  $t$  ausdrücken.

Dann gelten die vier Geschwindigkeitsgleichungen

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_1 C_1 C_2, \quad (4)$$

$$-\frac{dC_2}{dt} = k_1 C_1 C_2 + k_2 C_2 C_3, \quad (5)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_1 C_1 C_2 - k_2 C_2 C_3, \quad (6)$$

$$\frac{dC_4}{dt} = k_2 C_2 C_3, \quad (7)$$

von welchen jedoch nur zwei unabhängig sind.

Bei großem Überschuß des Reagens wird  $C_2 = B =$  konstant und die Geschwindigkeitsgleichungen, die nunmehr einer Folgereaktion erster Ordnung entsprechen, lauten alsdann

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_1 B C_1, \quad (8)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_1 B C_1 - k_2 B C_3, \quad (9)$$

$$\frac{dC_4}{dt} = k_2 B C_3, \quad (10)$$

wovon wieder zwei unabhängig sind.

<sup>1</sup> Dasselbe Schema gilt natürlich auch für Aufbaureaktionen, in welchem Falle  $M$  den Ausgangsstoff,  $Q$  das Monoderivat und  $T$  das Diderivat vorstellt.

Die Integration dieser Differentialgleichungen besteht in der Lösung einer zweifachen Aufgabe. Einmal sind die laufenden Konzentrationen  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  und  $C_4$  in Beziehung zueinander zu bringen, also eine Funktion der Form  $y = \varphi(x)$  aufzustellen, und dann sind Beziehungen zwischen den Konzentrationen und der Zeit, also eine Funktion der Form  $y = \psi(t)$  zu ermitteln. Die erste Aufgabe ist vollkommen lösbar. Die zweite Aufgabe ist bekanntlich bei den monomolekularen Folgereaktionen ( $C_2 = \text{konstant}$ ), nicht aber bei den bimolekularen Folgereaktionen allgemein durchführbar.

Zwecks Lösung der ersten Aufgabe dividieren wir Gleichung (6) durch Gleichung (4), oder Gleichung (9) durch Gleichung (8) und erhalten

$$\frac{\frac{dC_3}{dt}}{-\frac{dC_1}{dt}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{C_3}{C_1}.$$

Setzt man für das Konstantenverhältnis  $k_2/k_1 = \alpha$  und kürzt man durch  $dt$ , was erlaubt, weil  $C_1$  und  $C_3$  nur von  $t$  abhängig sind, so erhält man

$$\frac{dC_3}{dC_1} = \alpha \frac{C_3}{C_1} - 1.$$

Die Integration dieser linearen Differentialgleichung erster Ordnung ergibt die Beziehung

$$C_3 = \frac{1}{\alpha - 1} C_1 + i C_1^\alpha,$$

worin  $i$  eine Integrationskonstante bedeutet. Ihr Wert ermittelt sich aus zwei simultanen Werten von  $C_3$  und  $C_1$ . Setzen wir z. B.  $C_1 = A$  und  $C_3 = 0$ , was für  $t = 0$  gilt, so wird

$$i = \frac{-1}{1 - \alpha} A^{1-\alpha}.$$

Im Verein mit den Beziehungen (3) ergeben sich sodann die Gleichungen

$$C_2 = B - 2A + \frac{1-2\alpha}{1-\alpha} C_1 + \frac{A^{1-\alpha}}{1-\alpha} C_1^\alpha, \quad (11)$$

$$C_3 = -\frac{1}{1-\alpha} C_1 + \frac{A^{1-\alpha}}{1-\alpha} C_1^\alpha, \quad (12)$$

$$C_4 = A + \frac{\alpha}{1-\alpha} C_1 - \frac{A^{1-\alpha}}{1-\alpha} C_1^\alpha. \quad (13)$$

Diese sind voneinander nicht unabhängig, indem sie sich alle auf die Gleichung

$$y = A + \frac{\alpha}{1-\alpha} (A-x) - \frac{A^{1-\alpha}}{1-\alpha} (A-x)^\alpha \quad (14)$$

zurückführen lassen.

Für  $\alpha = 1$  nehmen die Gleichungen (11) bis (14) die Form an:

$$C_2 = B - 2A + (2 + \ln A) C_1 - C_1 \ln C_1, \quad (15)$$

$$C_3 = C_1 \ln A - C_1 \ln C_1, \quad (16)$$

$$C_4 = A - (1 + \ln A) C_1 + C_1 \ln C_1, \quad (17)$$

$$y = A - (1 + \ln A)(A-x) + (A-x) \ln (A-x). \quad (18)$$

Die Gleichungen (11) bis (18) gelten für die Folgereaktionen zweiter und erster Ordnung. Im letzteren Falle sind in (11) und (15) alle Glieder auf der rechten Seite gegenüber  $B$  zu vernachlässigen, so daß  $C_2 = B$  wird.

Hiermit ist die erste Aufgabe gelöst. Zwecks Aufsuchung der Beziehung  $y = \phi(t)$  für die monomolekulare Folge-reaktion integriert man Gleichung (8):

$$\ln C_1 = -k_1 B t + \ln i,$$

wobei sich  $i$  aus  $C_1 = A$  für  $t = 0$  ergibt zu

$$i = A.$$

Hieraus folgt

$$\ln C_1 = -k_1 B t + \ln A$$

oder umgeformt

$$C_1 = A e^{-k_1 B t}.$$

Setzt man diesen Wert von  $C_1$  in Gleichung (9), so erhält man die lineare Differentialgleichung erster Ordnung:

$$\frac{dC_3}{dt} = k_1 B A e^{-k_1 B t} - k_2 B C_3$$

und ihr Integral

$$C_3 = e^{-k_2 B t} \left[ \frac{k_1 A}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1) B t} + J \right].$$

Der Wert der Integrationskonstante  $J$  berechnet sich aus  $C_3 = 0$  für  $t = 0$  zu

$$J = - \frac{k_1 A}{k_2 - k_1}.$$

Hieraus folgt für die laufenden Konzentrationen:

$$C_1 = A e^{-k_1 B t}, \quad (19)$$

$$C_2 = B, \quad (20)$$

$$C_3 = \frac{k_1 A}{k_1 - k_2} [e^{-k_2 B t} - e^{-k_1 B t}], \quad (21)$$

$$C_4 = A \left[ 1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 B t} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 B t} \right], \quad (22)$$

$$x = A [1 - e^{-k_1 B t}], \quad (23)$$

$$y = A \left[ 1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 B t} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 B t} \right]. \quad (24)$$

Im allgemeinen Fall eines variablen  $C_2$  hat man  $C_2$  aus (11) in Gleichung (4) einzusetzen und erhält

$$\frac{-dC_1}{dt} = k_1 \left( BC_1 - 2AC_1 + \frac{1-2\alpha}{1-\alpha} C_1^2 + \frac{A^{1-\alpha}}{1-\alpha} C_1^{1+\alpha} \right), \quad (25)$$

welche Gleichung nur bedingungsweise integrierbar ist.

Für ein sehr großes  $B$  geht (25) über in

$$\frac{-dC_1}{dt} = k_1 BC_1, \quad (26)$$

also in eine Gleichung, welche identisch ist mit (8) und deren Integral in (19) vorliegt.

Für ein kleines  $B$  ist Gleichung (25) nur für spezielle Werte von  $\alpha$  integrierbar, so für die reziproken Werte  $\alpha = 2$  und  $\alpha = 0.5$ , die — wie noch gezeigt werden wird — in jeder Hinsicht ausgezeichnete Werte vorstellen. Der Wert  $\alpha = 2$  ist allem Anschein nach selten. Dagegen ist der Fall  $\alpha = 0.5$

von theoretischem und praktischem Interesse.<sup>1</sup> In letzterem Falle resultieren Zeitgesetze von besonders einfacher Form, wenn  $C_1$  oder  $C_2$  als meßbare Konzentrationen angenommen werden. Für  $\alpha = 0.5$  wird aus (11):

$$C_2 = B - 2A + 2\sqrt{AC_1}, \quad (27)$$

woraus sich ergibt:

$$C_1 = \frac{1}{4A} [C_2 - (B - 2A)]^2 \quad (28)$$

oder durch Differentiation

$$dC_1 = \frac{1}{2A} [C_2 - (B - 2A)] dC_2. \quad (29)$$

Durch Einsetzung dieser Werte in (4) folgt

$$\frac{-dC_1}{dt} = k_1 C_1 [2\sqrt{AC_1} + (B - 2A)], \quad (30)$$

also die Gleichung anderthalbter Ordnung, und

$$\frac{-dC_2}{dt} = \frac{k_1}{2} C_2 [C_2 - (B - 2A)], \quad (31)$$

also die Gleichung zweiter Ordnung.

Für überschüssiges  $B$  geht (30) über in

$$\frac{-dC_1}{dt} = k_1 B C_1,$$

also in die Gleichung (26). Das muß ja so sein, denn (26) gilt für alle Werte von  $\alpha$ , also auch für  $\alpha = 0.5$ .

Um zu ersehen, welche Form Gleichung (31) für überschüssiges  $B$  annimmt, setzt man

$$\begin{aligned} C_2 &= B - (x + y), \\ dC_2 &= -d(x + y) \end{aligned}$$

---

<sup>1</sup> Vgl. E. Abel, Theorie der Triglyceridverseifung, in Ulzer-Klimont, Allg. und physiolog. Chemie der Fette (Berlin 1906), p. 220; ferner Zeitschr. für Elektrochemie, 12 (1906), 681, und Zeitschr. für physik. Chemie, 56 (1906), 558.

in diese Gleichung und erhält

$$\frac{d(x+y)}{dt} = \frac{k_1}{2} [B - (x+y)] [2A - (x+y)] \quad (32)$$

oder bei Vernachlässigung von  $x+y$  gegenüber  $B$

$$\frac{d(x+y)}{dt} = \frac{k_1 B}{2} [2A - (x+y)], \quad (33)$$

also die Gleichung erster Ordnung. Über die Beziehungen zwischen  $k_1$  und den aus  $x+y$  einstufig gerechneten Koeffizienten ist bei Wegscheider<sup>1</sup> nachzusehen.

Im Besitze der Funktionen  $y = \varphi(x)$  und  $y = \psi(t)$  hat man mehrere Wege, um die kinetischen Konstanten  $k_1$ ,  $k_2$  und  $\alpha$  zu ermitteln. So kann man aus  $y = \varphi(x)$  das  $\alpha$  (vgl. die Gleichungen 11 bis 14) und durch Einsetzen von  $\alpha$  in  $y = \psi(t)$  den einen der beiden Koeffizienten berechnen, womit auch der andere bekannt ist. Um noch festzustellen, ob die Reaktion nur über die Zwischenstufe und nicht auch zum Teil direkt verläuft, sind  $\alpha$ ,  $k_1$  und  $k_2$  auf ihre Konstanz zu untersuchen.

Die Auswertung von  $\alpha$  aus  $y = \varphi(x)$  macht es möglich, die Konstante  $k_1$  auf glatte Wege auch dann zu bestimmen, wenn Gleichung (25) nicht integrierbar ist. Zu diesem Zwecke ist es nur erforderlich, das  $k_2$  aus der Kinetik der isolierten Reaktion (2) des Zwischenstoffes zu ermitteln, was in vielen Fällen möglich sein wird, worauf sich  $k_1$  aus  $k_2$  und  $\alpha$  ergibt.

Schließlich ist es noch bemerkenswert, daß sich das  $\alpha$ , eine kinetische Größe, aus  $y = \varphi(x)$  ohne Zuhilfenahme der Uhr, und zwar lediglich aus simultanen Konzentrationen<sup>2</sup> auswerten läßt. Es hängt dies natürlich damit zusammen, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten in bezug auf die Zeit alle gleicher Dimension sind, aus ihrem Quotienten die Zeit also herausfällt. Nichtsdestoweniger wurde von der Gleichung  $y = \varphi(x)$  meines Wissens bisher kein solcher Gebrauch gemacht.

<sup>1</sup> L. c., p. 488.

<sup>2</sup> So sollen der Kürze halber die für gleiche Zeiten geltenden Konzentrationen bezeichnet werden.

### Die Ermittlung des Konstantenverhältnisses aus simultanen Konzentrationen.

Die der Funktion  $y = \varphi(x)$  entsprechenden Gleichungen lassen sich dadurch etwas vereinfachen, daß man alle Konzentrationen auf  $A$  als Einheit bezieht, daß man also setzt:

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= Ac_1; C_2 = Ac_2; C_3 = Ac_3; C_4 = Ac_4; \\ B &= Ab; x = Ax_0; y = Ay_0. \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Bei Einführung dieser Werte in (11) bis (14) hebt sich das  $A$  heraus und man erhält

$$c_2 = b - 2 + \frac{1 - 2z}{1 - z} c_1 + \frac{1}{1 - z} c_1^z, \quad (35)$$

$$c_3 = -\frac{1}{1 - z} c_1 + \frac{1}{1 - z} c_1^z, \quad (36)$$

$$c_4 = 1 + \frac{z}{1 - z} c_1 - \frac{1}{1 - z} c_1^z, \quad (37)$$

$$y_0 = 1 + \frac{z}{1 - z} (1 - x_0) - \frac{1}{1 - z} (1 - x_0)^z, \quad (38)$$

oder für  $z = 1$ :

$$c_2 = b - 2 + 2c_1 - c_1 \ln c_1, \quad (39)$$

$$c_3 = -c_1 \ln c_1, \quad (40)$$

$$c_4 = 1 - c_1 + c_1 \ln c_1, \quad (41)$$

$$y_0 = x_0 + (1 - x_0) \ln (1 - x_0). \quad (42)$$

Soll  $z$  aus den Gleichungen (35) bis (38) ausgewertet werden, so ist die Kenntnis zweier simultaner Konzentrationen — z. B.  $c_1$  und  $c_2$ , oder  $c_1$  und  $c_3$ , oder  $c_2$  und  $c_3$  usw. — notwendig und zureichend. Nach dieser Methode, welche die Analysierbarkeit mindestens zweier Reaktionspartner zur Voraussetzung hat, kann das  $z$  in jedem Zeitpunkt ermittelt und in einem einzigen Zeitversuch auf seine Konstanz geprüft werden. Sind drei Reaktionsteilnehmer analysierbar, so lassen sich aus drei simultanen Konzentrationen zwei voneinander unabhängige Werte von  $z$

berechnen. Die Prüfung von  $\alpha$  auf Konstanz ist in diesem Falle selbst für jeden einzelnen Zeitpunkt eines kinetischen Versuches durchführbar.

In der Regel wird man sich aber in der Praxis zufrieden geben müssen, wenn nur einer der Reaktionsteilnehmer analysierbar ist. Auch in diesem ungünstigsten Falle ist die Aufgabe noch lösbar, doch ist der Zeitpunkt dann nicht mehr frei wählbar. Die Messung der Konzentration des analysierbaren Reaktionspartners muß notwendig in jenem Zeitpunkte vorgenommen werden, wo die andere noch erforderliche Konzentration Null geworden ist. Die Prüfung von  $\alpha$  auf Konstanz kann dann nur mehr in mehreren kinetischen Versuchen mit wechselnden Anfangskonzentrationen durchgeführt werden. Des weiteren ist es — wie alsbald gezeigt werden wird — in diesem Falle nicht belanglos, welche der Konzentrationen meßbar ist.

Der Zeitpunkt, zu welchem einzelne der Konzentrationen im Reaktionsverlaufe und zufolge desselben Null werden, ist  $t = \infty$ . Die diesem Zeitpunkte zugehörigen Konzentrationen sollen als »Grenzkonzentrationen« bezeichnet werden. Sie werden praktisch erreicht sein, wenn sie sich mit der Zeit nicht mehr merklich ändern.

Welche der Grenzkonzentrationen den Nullwert annimmt, hängt von  $b$  ab. Ist  $b \geq 2$ , so sind die Grenzkonzentrationen von vornherein feststehend und die Einsetzung derselben in die Beziehungen (35) bis (38) führt demgemäß zu identischen, also unbrauchbaren Gleichungen. Bleibt demnach nur mehr  $b < 2$  als geeignete Bedingung, d. h. die Anwendung des Reagens im Unterschuß. In letzterem Fall ist es die Grenzkonzentration von  $c_2$ , welche den Nullwert annimmt. Die Gleichungen (35) bis (37) lauten alsdann nach zweckmäßiger Umformung:

$$0 = (b-2)(1-\alpha) + (1-2\alpha)c_1 + c_1^2, \quad (43)$$

$$c_3 = 2-b-2c_1, \quad (44)$$

$$c_4 = b-1+c_1, \quad (45)$$

wobei  $c_1$ ,  $c_3$  und  $c_4$  nunmehr »Grenzkonzentrationen« bedeuten.

Zunächst sagen diese Gleichungen, daß zur Ermittlung von  $\alpha$  die Kenntnis einer der endlichen Grenzkonzentrationen genügt. Sind dagegen zwei oder drei der letzteren bekannt, so ist die Ermittlung von zwei oder drei voneinander unabhängigen Werten von  $\alpha$  oder die Prüfung von  $\alpha$  auf Konstanz in einem einzigen Versuche ermöglicht.

Ferner zeigen die Gleichungen, daß nicht alle laufenden Konzentrationen für den Zweck der Ermittlung von  $\alpha$  aus Grenzkonzentrationsversuchen brauchbar sind. Geeignet ist die Konzentration der Stoffe, welche nur nach einer der Stufenreaktionen (siehe p. 140) verschwinden oder entstehen ( $M$  und  $T$ ) oder nach einer der Stufenreaktionen gebildet und nach der anderen verbraucht werden ( $Q$ ). Unbrauchbar ist die Konzentration der Stoffe, die nach beiden Stufenreaktionen verschwinden oder entstehen ( $R$  und  $S$ ).

Die Gleichung (43) ist nach  $\alpha$  nicht direkt lösbar. Auch nach  $c_1$  ist sie nur für einzelne Werte von  $\alpha$  entwickelbar. Es sind dies einerseits die Grenzwerte von  $\alpha$  (0 und  $\infty$ ), andererseits die »ausgezeichneten« Werte 0·5 und 2. In diesen vier Fällen nimmt die Gleichung (43) folgende einfache Formen an:

$$\begin{aligned} c_1 + b - 1 &= 0 & (\alpha = 0), \\ 4c_1 - b^2 + 4b - 4 &= 0 & (\alpha = 0\cdot5), \\ c_1^2 - 3c_1 - b + 2 &= 0 & (\alpha = 2), \\ 2c_1 + b - 2 &= 0 & (\alpha = \infty). \end{aligned}$$

In nachstehender Übersicht finden sich die für die einzelnen Werte von  $\alpha^1$  und für  $b = 1$  ausgewerteten Grenzkonzentrationen. Es geht aus den Beziehungen (3) und (34) hervor, daß für  $c_2 = 0$  und  $b = 1$   $c_1 = c_4$  werden muß.

Soll  $\alpha$  aus der Grenzkonzentration, z. B. von  $c_3$  ermittelt werden, so wird man in der Praxis derart vorgehen, daß man für eine Anzahl von  $b$ -Werten (z. B. 1·5, 1·25, 1, 0·75, 0·5) die Kurven ( $\alpha$  als Abszisse,  $c_3$  als Ordinate) auf Millimeterpapier einzeichnet und das dem experimentell gefundenen  $c_3$  zugehörige  $\alpha$  der entsprechenden Kurve entnimmt.

<sup>1</sup> Für  $\alpha = 1$  benützt man die Gleichungen (39) bis (41).

$$b = 1.$$

$x$	$c_3$	$c_1 = c_4$
0	1	0
0·01	0·947	0·027
0·1	0·766	0·117
0·5	0·500	0·250
1	0·364	0·318
2	0·236	0·382
10	0·0526	0·474
100	0·0050	0·498
$\infty$	0	0·500

So haben Scholl und Egerer für  $b = 1$  gefunden  $c_3 = 0·72$ . Aus der nach vorstehender Tabelle konstruierten Kurve ergibt sich dann  $x = 0·133$ . Gleichzeitig haben die Genannten den Abbau des Diderivates mit unterschüssigem Reagens zum Zweck der synthetischen Darstellung des Monoderivates benützt. Auch für letztere ist — wie gleich gezeigt werden wird — die Kenntnis des Konstantenverhältnisses  $x$  von besonderer Bedeutung.

Bezüglich der Wahl des  $b$ , die innerhalb der Grenzen 0 und 2 fallen muß, besteht einigermaßen eine gewisse Willkür. Sowohl im Interesse einer guten Ausbeute an Monoderivat im Falle der Darstellung desselben aus dem Diderivat als auch im Interesse der Genauigkeit des aus der Grenzkonzentration  $c_3$  ausgewerteten  $x$  ist es gelegen, daß die Grenzkonzentration möglichst groß gefunden werde. Mit anderen Worten: Es ist die implizite Funktion

$$u = b - 2 + \frac{1 - 2x}{1 - x} \left( 1 - \frac{b}{2} - \frac{c_3}{2} \right) + \frac{1}{1 - x} \left( 1 - \frac{b}{2} - \frac{c_3}{2} \right)^x = 0, \quad (46)$$

worin

$$1 - \frac{b}{2} - \frac{c_3}{2} = c_1, \quad (47)$$

gegeben, und das  $b$  ist derart zu bemessen, daß  $c_3$  ein Maximum wird. In diesem Falle muß sein

$$\frac{dc_3}{db} = \frac{\frac{\partial u}{\partial b}}{\frac{\partial u}{\partial c_3}} = 0$$

oder

$$\frac{\partial u}{\partial b} = 0$$

und nach Ausführung dieser Operation

$$1 - \frac{1-2\alpha}{2(1-\alpha)} - \frac{\alpha}{2(1-\alpha)} \left(1 - \frac{b}{2} - \frac{c_3}{2}\right)^{\alpha-1} = 0$$

oder umgeformt

$$\alpha \left(1 - \frac{b}{2} - \frac{c_3}{2}\right)^{\alpha-1} = 1. \quad (48)$$

Führen wir in diese Gleichung den Wert von  $c_1$  aus (47) ein, so wird

$$c_1 = \alpha^{\frac{1}{1-\alpha}}. \quad (49)$$

Substituieren wir in Gleichung (46), wobei wir das dem Maximum von  $c_3$  zugehörige  $b$  mit  $\beta$  bezeichnen wollen, so ergibt sich

$$\beta = 2 - \frac{(1-2\alpha)\alpha^{\frac{1}{1-\alpha}} + \alpha^{\frac{\alpha}{1-\alpha}}}{1-\alpha} \quad (50)$$

als der gesuchte  $b$ -Wert.

Für die Grenzwerte von  $\alpha$  nimmt die Gleichung (50) unbestimmte Formen an, deren Werte sich leicht ermitteln lassen. Der Wert der gleichfalls unbestimmten Form von  $\beta$  für  $\alpha = 1$  ergibt sich am raschesten, wenn man obige Operationen an den Gleichungen (39) und (40) durchführt, wobei man erhält

$$\beta = 2 - \frac{3}{e} \quad (\alpha = 1). \quad (51)$$

Das dem  $b = \beta$  entsprechende  $c_3$  erfährt man durch Einsetzung von  $\beta = b$  aus (50) und  $c_1$  aus (49) in (44):

$$c_3 = \frac{1}{1-\alpha} \left( \alpha^{\frac{\alpha}{1-\alpha}} - \alpha^{\frac{1}{1-\alpha}} \right). \quad (52)$$

Endlich wird für  $x = 1$

$$c_3 = c_1 = \frac{1}{e} \quad (x = 1). \quad (53)$$

Die den verschiedenen Werten von  $x$  zugehörigen Werte von  $\beta$  und der Grenzkonzentrationen sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

$x$	$b = \beta$	$c_3$	$c_1$	$c_4$
0	1	1	0	0
0·01	1·026	0·955	0·010	0·036
0·1	1·071	0·774	0·077	0·149
0·1166	1·072	0·753	0·088	0·160
0·5	1	0·5	0·25	0·25
1	0·896	0·368	0·368	0·264
2	0·75	0·25	0·5	0·25
10	0·374	0·0774	0·774	0·148
100	0·087	0·0095	0·952	0·039
$\infty$	0	0	1	0

Zunächst ist ersichtlich, daß den ausgezeichneten Werten von  $x$  (0, 0·5, 2,  $\infty$ ) rationale Werte — und zwar sind es einfache Brüche, wie  $\frac{1}{1}$ ,  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{4}$  — von  $\beta$  und der Grenzkonzentrationen entsprechen. Am einfachsten liegen die Verhältnisse für  $x = 0·5$ . Die Tabelle besagt, daß bei diesem Konstantenverhältnis gerade die Hälfte des Ausgangsstoffes in das Zwischenprodukt übergeführt werden kann, wenn auf 1 Mol des Ausgangsstoffes 1 Mol des Reagens genommen wird.

Ferner lehrt ein Vergleich der Tabelle mit der vorhergehenden, daß in dem für die Praxis vornehmlich in Betracht kommenden Gebiet des Konstantenverhältnisses ( $x = 0$  bis 2) die mit dem Molenverhältnis  $B:A = 1$  erzielbare Ausbeute an Zwischenprodukt nur um wenig kleiner ist als die größtmögliche. Man wird also sowohl bei der synthetischen Darstellung des Zwischenstoffes nach der Abbaureaktion als auch bei der Berechnung von  $x$  aus der Ausbeute an Zwischenprodukt mit dem Molenverhältnis  $B:A = 1$  im allgemeinen sehr gut fahren.

Für ein beliebiges  $b < 2$  muß die Grenzkonzentration von  $c_3$  natürlich immer kleiner sein als für  $b = \beta$ . Ist  $b > \beta$ , so liegt die Ursache der zu geringen Ausbeute an dem weitergehenden Abbau des zwischendurch gebildeten Produktes, ist  $b < \beta$ , so bleibt die Bildung des Zwischenstoffes zufolge Reagensmangels frühzeitig stehen.

Zwischen  $x = 0$  und  $x = 0.5$  geht  $\beta$  durch ein Maximum, das sich nur wenig über 1 erhebt. Man erfährt dasselbe, indem man Gleichung (50) nach  $x$  differenziert und die Ableitung von  $\beta$  gleich Null setzt. Man erhält derart

$$[(1-2x)(1-x+x \ln x) - (1-x)x]x^{\frac{1}{1-x}} + [x \ln x + 2(1-x)x]x^{\frac{x}{1-x}} = 0$$

oder umgeformt

$$3(1-x) + (2x+1) \ln x = 0. \quad (54)$$

Die Auswertung von  $x$  aus dieser Gleichung ergibt

$$x = 0.1166 \quad (55)$$

und die Einsetzung dieses Wertes in Gleichung (50):

$$\beta = 1.072. \quad (56)$$

Auf die Bedeutung dieses größten Wertes von  $\beta$  für die Praxis der kinetischen Messung wird noch zurückgekommen werden.

#### Die Ermittlung des Konstantenverhältnisses aus der Maximalkonzentration des Zwischenstoffes.

Wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, geht die Zeitkonzentrationskurve, wenn der Zwischenstoff gemessen wird, durch ein Maximum. Dieser Maximalwert wird — wie gleich gezeigt werden soll — lediglich durch das Konstantenverhältnis bestimmt, so daß man umgekehrt aus der maximalen Zwischenstoffkonzentration das  $x$  ermitteln kann. Auch diese Bestimmung von  $x$  ist — wenigstens prinzipiell — ohne Zuhilfenahme der Uhr durchführbar.

Bei überschüssigem Reagens erfährt man die Zeit, zu welcher die Zwischenstoffkonzentration  $C_3$  durch das Maximum geht, indem man Gleichung (21) nach  $t$  differenziert und den Differentialquotienten von  $C_3$  nach der Zeit Null setzt. Man bekommt derart

$$\frac{k_1 A}{k_1 - k_2} [-k_2 B e^{-k_2 B t} + k_1 B e^{-k_1 B t}] = 0$$

oder durch Umformung

$$z = e^{(k_2 - k_1) B t} \quad (57)$$

und hieraus

$$t = \frac{\ln z}{(k_2 - k_1) B} \quad (58)$$

Die Zeit vom Anfang der Reaktion bis zum Durchgang der Zwischenstoffkonzentration durch den Maximalwert ist also um so kürzer, je größer die Konzentration  $B$  ist, je größer die Konstanten der beiden Teilvorgänge sind, d. h. je rascher im allgemeinen die Folgereaktion verläuft und je rascher der eine Teilvorgang gegenüber dem anderen ist.<sup>1</sup>

Das Maximum von  $C_3$  bekommt man durch Einsetzung von  $t$  aus (58) in Gleichung (21):

$$C_3 = \frac{A k_1}{k_1 - k_2} \left[ e^{\frac{k_2 \ln z}{k_1 - k_2}} - e^{\frac{k_1 \ln z}{k_1 - k_2}} \right].$$

Hieraus ergibt sich durch Einführung von  $z$

$$C_3 = \frac{A}{1 - z} \left[ e^{\frac{z \ln z}{1 - z}} - e^{\frac{\ln z}{1 - z}} \right]$$

und durch Umformung

$$C_3 = \frac{A}{1 - z} \left( z^{\frac{z}{1 - z}} - z^{\frac{1}{1 - z}} \right). \quad (59)$$

<sup>1</sup> Vgl. hierzu A. Rakowski, Zeitschr. f. physik. Ch., 57 (1907), 321, insbesondere 330.

Das Maximum von  $C_3$  ist demnach von der angewandten Reagensmenge sowie von den absoluten Werten der Geschwindigkeitskonstanten unabhängig. Es ist hingegen abhängig von dem Konstantenverhältnis  $\alpha$ .

Die dem Maximum von  $C_3$  entsprechende Zeit ist bei kleinem  $B$  wegen der Nichtintegrierbarkeit der Gleichung (25) in ihrer allgemeinen Form nicht berechenbar. Hingegen läßt sich mit Leichtigkeit zeigen, daß das  $C_3$ -Maximum für die bimolekulare Folgereaktion dasselbe ist wie für die monomolekulare.

Nach der allgemein gültigen Gleichung (12) ist  $C_3$  bei konstantem  $\alpha$  lediglich eine Funktion von  $C_1$ , so daß im Falle von  $C_3$ -Maximum  $dC_3/dC_1 = 0$  oder

$$-\frac{1}{1-\alpha} + \frac{\alpha}{1-\alpha} A^{1-\alpha} C_1^{\alpha-1} = 0$$

sein muß. Hieraus berechnet sich als Bedingung für  $C_3$ -Maximum:

$$C_1 = A\alpha^{\frac{1}{1-\alpha}}. \quad (60)$$

Die nämliche Bedingungsgleichung erhält man, wenn man  $dC_3/dt$  aus Gleichung (9) oder aus Gleichung (6) Null setzt. Hierbei fällt  $B$ , beziehungsweise  $C_2$  heraus und man bekommt

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_3}{C_1} \quad (61)$$

oder

$$\frac{C_1}{C_3} = \alpha. \quad (62)$$

Im Falle der Analysierbarkeit des Zwischenstoffes und des Ausgangsstoffes kann man von dieser überaus einfachen Beziehung Gebrauch machen und das  $\alpha$  aus dem  $C_3$ -Maximum und dem zugehörigen  $C_1$  direkt berechnen.

Setzt man in (61) für  $C_3$  den Wert aus Gleichung (12), so erhält man

$$\frac{1}{\alpha} = -\frac{1}{1-\alpha} + \frac{A^{1-\alpha}}{1-\alpha} C_1^{\alpha-1}$$

oder umgeformt

$$C_1 = A z^{\frac{1}{1-z}}, \quad (60)$$

also abermals die Beziehung (60).

Führt man diesen Wert von  $C_1$  in Gleichung (12) ein, so ergibt sich übereinstimmend mit (59) als Maximalwert von  $C_3$

$$C_3 = \frac{A}{1-z} \left( z^{\frac{x}{1-z}} - z^{\frac{1}{1-z}} \right). \quad (59)$$

Ob dieses  $C_3$ -Maximum im Falle eines kleinen  $B$  auch tatsächlich erreicht wird, hängt von der Menge des gegenüber dem Ausgangsstoff (Anfangskonzentration =  $A$ ) gewählten Reagens (Anfangskonzentration =  $B$ ) ab; d. h. es muß  $C_3$ -Maximum erreicht sein, bevor die Reaktion zufolge Reagensmangels zum Stillstand gekommen ist. Dieser Fall wird eintreten, wenn (vgl. Gleichung 11)

$$B - 2A + \frac{1-2z}{1-z} C_1 + \frac{A^{1-x}}{1-z} C_1^x = 0 \quad (63)$$

geworden ist. Soll in diesem Augenblick  $C_3$  den Maximalwert erreicht haben, so muß die Bedingung (60) erfüllt sein. Wird letztere in (63) eingeführt, so resultiert die Gleichung

$$B = \left[ 2 - \frac{(1-2z) z^{\frac{1}{1-z}} + z^{\frac{x}{1-z}}}{1-z} \right] A. \quad (64)$$

Im Falle eines kleinen  $B$  wird daher  $C_3$ -Maximum nur dann erreicht, wenn

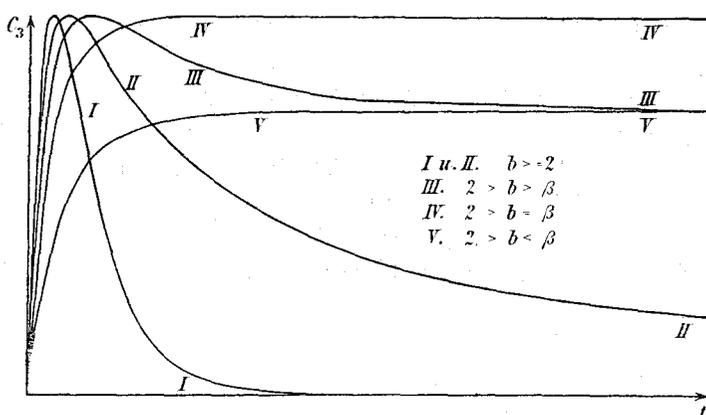
$$B \geq \left[ 2 - \frac{(1-2z) z^{\frac{1}{1-z}} + z^{\frac{x}{1-z}}}{1-z} \right] A. \quad (65)$$

Unter Berücksichtigung der Beziehungen (34) sind die Gleichungen (59), (60) und (64) identisch mit den im vorhergehenden Kapitel abgeleiteten Gleichungen (52), (49) und (50). Das heißt: Die Maximalkonzentration des Zwischenstoffes ist für eine gegebene Menge des Ausgangsstoffes lediglich eine Funktion des Konstantenver-

hältnisses  $\alpha$  und ebenso groß wie die größte mit unterschüssigem Reagens erzielbare Grenzkonzentration des Zwischenstoffes.

Für den vorhin abgeleiteten Maximalwert von  $\beta$  (Gleichung 56) ergibt sich nunmehr folgende Bedeutung: Wenn  $b \leq 1.072$ , beziehungsweise  $B \geq 1.072 A$ , so muß der Maximalwert der Zwischenstoffkonzentration erreicht werden, wie auch das Konstantenverhältnis  $\alpha$  beschaffen sein mag.

Zwecks Auswertung des  $\alpha$  aus  $C_3$ -Maximum, beziehungsweise  $c_3$ -Maximum kann man sich der Tabelle auf p. 152, beziehungsweise der nach ihr konstruierten Kurve ( $\alpha$ -Abszisse,



$c_3$ -Ordinate) bedienen, indem man mit Hilfe derselben das dem gefundenen  $c_3$ -Maximum entsprechende  $\alpha$  aufsucht. Wenn die Folgereaktion nur als solche und nicht auch direkt verläuft, so müssen alle Versuche mit  $b \leq \beta$  dasselbe  $c_3$ -Maximum ergeben.

Es sei hier nochmals bemerkt, daß es zur Auswertung von  $\alpha$  aus  $C_3$ -Maximum der Zeitaufnahme nicht bedarf. In der Praxis wird man allerdings das  $C_3$ -Maximum durch graphische Interpolation aus der Zeit-Konzentrationskurve erhalten und im Hinblick hierauf die Notierung der Zeit vornehmen. Je flacher das Maximum ist, um so genauer wird es sich ermitteln lassen, um so kleiner muß aber auch  $B$  gegenüber  $A$  gewählt werden. Solange man  $\alpha$  noch nicht kennt,

wird  $B = 1.072 A$  die geeignetste Versuchsbedingung sein. Ist hingegen  $\alpha$  schon annähernd bekannt, so wird man zweckmäßig das  $B$  innerhalb der Grenzen wählen:

$$1.072 A > B > \beta A,$$

wo  $\beta$  sich aus dem ungefähren Wert von  $\alpha$  nach (50) berechnet.

Je nach dem Werte des Verhältnisses  $b = B:A$  kann man vier verschiedene Typen der Zeit-Konzentrationskurve (siehe das Kurvenbild) unterscheiden.

Ist  $b \geq 2$ , so geht die Kurve durch  $C_3$ -Maximum und nähert sich im abfallenden Aste der Grenzkonzentration Null.

Ist  $b$  kleiner als 2 und gleich  $\beta$ , so fallen Grenzkonzentration und  $C_3$ -Maximum zusammen und die Kurve weist nur einen, und zwar ansteigenden Ast auf.

Ist  $b$  kleiner als 2 und von  $\beta$  verschieden, so nähert sich die Kurve einer Grenzkonzentration, welche kleiner als  $C_3$ -Maximum und größer als Null ist. Immer führen zwei verschiedene Werte von  $b$  zu der nämlichen Grenzkonzentration. Das eine  $b$  ist größer als  $\beta$ , die zugehörige Kurve geht durch das  $C_3$ -Maximum und nähert sich in ihrem abfallenden Aste von oben der Grenzkonzentration. Das andere  $b$  ist kleiner als  $\beta$ , die zugehörige Kurve hat nur einen aufsteigenden Ast und nähert sich der Grenzkonzentration von unten.

Demgemäß hat die Gleichung

$$-(2-b)(1-\alpha) + \frac{1}{2}(1-2\alpha)(2-b-c_3) + \frac{1}{2\alpha}(2-b-c_3)^\alpha = 0,$$

worin  $c_3$  die Grenzkonzentration ist, für jedes  $c_3$  in bezug auf  $b$  zwei Lösungen von experimenteller Bedeutung. Letztere entsprechen in den singulären Fällen  $\alpha = 0.5$  und  $\alpha = 2$  den beiden Wurzeln einer quadratischen Gleichung.

Wenn z. B.  $\alpha = 0.5$ , so lauten die beiden Wurzeln

$$b = 1 \pm \sqrt{1 - 2c_3}.$$

Soll  $b$  reell sein, so muß  $2c_3 \leq 1$ . Das ist nun tatsächlich immer der Fall, denn alle Grenzkonzentrationen für  $\alpha = 0.5$  liegen zwischen 0 und 0.5. Beispielsweise sind für  $c_3 = 0.375$  die beiden Wurzeln 1.5 und 0.5.

Für ein bestimmtes Konstantenverhältnis fallen die Maxima von  $c_3$  alle in eine bestimmte zur Abszissenachse Parallele. Für  $\alpha = \infty$  fällt letztere mit der Abszisse zusammen, für  $\alpha = 0$  ist der Abstand der Parallele von der Abszisse am größten, und zwar gleich Eins.

Bleibt  $\alpha$  dasselbe und ändert sich nur der absolute Wert der beiden Geschwindigkeitskonstanten, so bleibt das gesamte Kurvenbild unverändert, nur der Maßstab der Abszisse ist ein anderer.

### Die annähernde Ermittlung der beiden Konstanten.

In der Praxis wird es zur ersten Orientierung immer, namentlich aber bei nicht integrierbarer Zeitgleichung, angezeigt sein, aus der laufenden Konzentration und Zeit zu Beginn und gegen Ende der Reaktion die Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  annähernd zu ermitteln.

Aus den Ansätzen (4) bis (7), beziehungsweise (8) bis (10) geht sofort hervor, daß aus  $C_1$  nur  $k_1$ , aus  $C_4$  nur  $k_2$ , aus  $C_2$  und  $C_3$   $k_1$  und  $k_2$  annähernd berechnet werden kann.

Die Bestimmung der Konstanten aus  $C_2$ , beziehungsweise aus  $x+y$  ist von Wegscheider<sup>1</sup> kritisch besprochen worden.

Hier möge die annähernde Ermittlung der Konstanten, und zwar zunächst von  $k_2$ , aus der Zwischenstoffkonzentration erörtert werden.

Wenn  $B \geq 2A$ , so ist gegen Ende der Reaktion  $x$  nahezu gleich  $A$  und daher annähernd:

$$\begin{aligned} C_1 &= 0, \\ C_2 &= B - A - y = B - 2A + C_3, \\ C_3 &= A - y, \\ C_4 &= y. \end{aligned}$$

Hieraus und aus Gleichung (6), beziehungsweise (9) folgt

$$-\frac{dC_3}{dt} = k_2(B - 2A + C_3)C_3, \quad (66)$$

<sup>1</sup> L. c., insbesondere p. 488 ff.

beziehungsweise

$$-\frac{dC_3}{dt} = k_2 B C_3. \quad (67)$$

Wenn diese Näherungsgleichungen integriert werden sollen, so dürfen selbstverständlich nicht Grenzwerte für die Variablen eingesetzt werden, welche für den Anfang der Reaktion gelten. Bezeichnen  $t'$  und  $t''$ , beziehungsweise  $C_3'$  und  $C_3''$  je zwei aufeinanderfolgende Werte der Messungsreihe, so lautet das Integral von (66) für  $B = 2A$ :

$$k_2 = \frac{1}{(t'' - t')} \left\{ \frac{1}{C_3''} - \frac{1}{C_3'} \right\} \quad (68)$$

und für  $B \cong 2A$  (praktisch kommt nur  $B > 2A$  in Betracht):

$$k_2 = \frac{1}{(B - 2A)(t'' - t')} \ln \frac{(B - 2A + C_3'') C_3'}{(B - 2A + C_3') C_3''}. \quad (69)$$

Das Integral der Gleichung (67) lautet:

$$k_2 = \frac{1}{B(t'' - t')} \ln \frac{C_3'}{C_3''}, \quad (70)$$

das sich unmittelbar auch aus (69) ergibt, wenn  $2A$  und  $C_3$  gegenüber  $B$  verschwindend klein sind.

Die Näherungswerte von  $k_1$  ermitteln sich aus dem Beginn der Reaktion. Zu Anfang der Folgereaktion ist  $y$  nahezu gleich Null, woraus in Annäherung folgt:

$$C_1 = A - x = A - C_3,$$

$$C_2 = B - x = B - C_3,$$

$$C_3 = x,$$

$$C_4 = 0.$$

Zu Anfang ist auch  $C_3$  klein gegenüber  $C_1$ , so daß man bei Ermittlung von  $k_1$  in erster Annäherung in Gleichung (6), beziehungsweise (9) das zweite Glied gegenüber dem ersten vernachlässigen kann. Setzt man für  $C_1$  und  $C_2$  die entsprechenden Werte ein, so erhält man

$$\frac{dC_3}{dt} = k_1(A - C_3)(B - C_3), \quad (71)$$

beziehungsweise

$$\frac{dC_3}{dt} = k_1 B(A - C_3). \quad (72)$$

Nach den von mir an anderer Stelle<sup>1</sup> gemachten Darlegungen wird man hier mit Absicht von der geringen Empfindlichkeit der »von Anfang an integrierten Formel« Gebrauch machen. Handelt es sich doch im gegebenen Falle nicht um die experimentelle Überprüfung der Gleichungen (71) und (72), deren Näherungscharakter vorausgesetzt wird, sondern um die Ermittlung eines Wertes von  $k_1$ , welcher dem wahren Werte möglichst nahe kommt. Man wird daher von  $t = 0$  an integrieren und erhält aus (71) für  $B = A$ :

$$k_1 = \frac{1}{t} \left\{ \frac{1}{A - C_3} - \frac{1}{A} \right\} \quad (73)$$

und für  $B \gg A$ :

$$k_1 = \frac{1}{(B - A)t} \ln \frac{A(B - C_3)}{B(A - C_3)} \quad (74)$$

und schließlich aus (72):

$$k_1 = \frac{1}{Bt} \ln \frac{A}{A - C_3}, \quad (75)$$

welche Gleichung auch aus (74) folgt, wenn  $A$  und  $C_3$  gegenüber  $B$  verschwindend klein sind.

Ist  $k_2$  oder  $\alpha$  bekannt — wir setzen letzteres voraus —, so berechnet sich  $k_1$  in zweiter Annäherung aus den vollkommeneren Näherungsgleichungen

$$\frac{dC_3}{dt} = k_1(A - C_3)(B - C_3) - k_2(B - C_3)C_3, \quad (76)$$

beziehungsweise

$$\frac{dC_3}{dt} = k_1 B(A - C_3) - k_2 B C_3. \quad (77)$$

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 35 (1914), 1157. Die größere Empfindlichkeit der »Schrittformel« gegenüber der von Anfang an integrierten äußert sich im vorliegenden Falle sogar in einem Vorzeichenwechsel des berechneten Koeffizienten.

Werden diese Gleichungen wieder von  $t = 0$  an integriert, so ergibt sich nach Einführung von  $\alpha$  aus (76):

$$k_1 = \frac{1}{[(1+\alpha)B-A]t} \ln \frac{A[B-C_3]}{B[A-(1+\alpha)C_3]} \quad (78)$$

und aus Gleichung (77):

$$k_1 = \frac{1}{(1+\alpha)Bt} \ln \frac{A}{A-(1+\alpha)C_3}, \quad (79)$$

welche Beziehung auch aus (78) folgt, wenn  $A$  gegenüber  $(1+\alpha)B$  und  $C_3$  gegenüber  $B$  vernachlässigt wird.

Um einen Maßstab für die Leistungsfähigkeit vorstehender Näherungsformeln zu bekommen, ist es vielleicht am zweckmäßigsten, letztere an einigen künstlichen Beispielen zu überprüfen, was im folgenden geschehen soll. Den Koeffizienten ist in Klammern die Formel beigelegt, nach welcher die Berechnung erfolgte. Sie sind in der Nähe ihrer Gültigkeitsgrenze mit ebenso viel Ziffern angegeben als sich aus dem gefundenen gedachten  $C_3$  berechnen.

$$A = 1, B = 100, k_1 = 10, k_2 = 1.$$

$Bt$	$C_3$	$k_2$ (70)	$k_1$ (75)	$k_1$ (79)
0	0	—	—	—
0·01	0·0946	—	9·95	10·0
0·02	0·1794	—	9·89	9·98
0·05	0·3830	—	9·66	9·95
0·10	0·5964	—	9·07	9·70
0·25	0·7741	—	5·95	6·97
0·40	0·7243	0·41	—	—
0·70	0·5507	0·91	—	—
1·0	0·4087	0·993	—	—
1·5	0·2478	1·000	—	—
2·0	0·1503	1·000	—	—
2·5	0·0912	1·00	—	—
5·0	0·0075	1·00	—	—
7·5	0·0006	1	—	—

$$A = 1, \quad B = 100, \quad k_1 = 2, \quad k_2 = 1.$$

$Bl$	$C_3$	$k_2$ (70)	$k_1$ (75)	$k_1$ (79)
0.05	0.0928	—	1.95	2.00
0.1	0.1722	—	1.89	1.99
0.2	0.2968	—	1.76	1.97
0.3	0.3840	—	1.62	1.91
0.5	0.4772	—	1.30	1.68
0.7	0.5000	—	1.00	1.32
1.0	0.4652	0.24	—	—
1.5	0.3466	0.59	—	—
2.0	0.2340	0.79	—	—
3.0	0.0946	0.91	—	—
5.0	0.0134	0.98	—	—
7.0	0.0018	1.0	—	—

$$A = 1, \quad B = 2, \quad k_1 = 2, \quad k_2 = 1.$$

$l$	$C_3$	$k_2$ (68)	$k_1$ (74)	$k_1$ (78)
0.02	0.0738	—	1.95	1.99
0.05	0.1652	—	1.89	1.99
0.1	0.2777	—	1.76	1.95
0.2	0.4082	—	1.48	1.80
0.3	0.4688	—	1.13	1.58
0.5	0.5000	—	—	—
0.7	0.4860	0.29	—	—
1.0	0.4446	0.64	—	—
1.5	0.3750	0.84	—	—
2	0.3200	0.92	—	—
5	0.1652	0.98	—	—
10	0.0906	1.00	—	—
20	0.0476	1.00	—	—
30	0.0322	1.00	—	—
50	0.0196	1.00	—	—
100	0.0099	1.0	—	—
200	0.0050	1.0	—	—

$$A = 1, \quad B = 1, \quad k_1 = 2, \quad k_2 = 1.$$

$t$	$C_3$	$k_1$ (73)	$k_1$ (78)
0.02	0.0380	2.0	2.0
0.05	0.0890	1.96	2.00
0.1	0.1586	1.88	1.99
0.2	0.2594	1.75	1.92
0.5	0.4052	1.36	1.67
1.0	0.4820	0.93	1.20

$$A = 1, \quad B = 0.5, \quad k_1 = 2, \quad k_2 = 1.$$

$t$	$C_3$	$k_1$ (74)	$k_1$ (78)
0.02	0.0194	2.0	2.0
0.05	0.0464	2.00	2.02
0.1	0.0850	1.95	2.00
0.2	0.1464	1.88	1.97
0.5	0.2546	1.67	1.85
1	0.3266	1.33	1.55
2	0.3658	0.86	1.04
4	0.3742	0.46	0.56

Aus diesen Beispielen erhellt, daß sich die Koeffizienten im allgemeinen um so genauer aus den Näherungsformeln ermitteln lassen, je weiter ihre Werte auseinanderliegen und daß ferner für die Bestimmung der zweiten Konstante  $b = 2$  und für die der ersten  $b = \beta$  sehr geeignete Versuchsbedingungen sind.

### Die exakte Ermittlung der beiden Konstanten.

In allen Fällen, wo, wie in dem vorliegenden, der Zwischenstoff auf präparativem Wege in reinem Zustande zu gewinnen ist, wird man die Konstante der zweiten Stufe durch Messung der isolierten Reaktion (2) des Stufenschemas (p. 140) bestimmen. Damit ist aber auch die Konstante der ersten Stufe exakt bestimmt, sobald das Konstantenverhältnis aus den Grenzkonzentrationen oder der Maximalkonzentration des Zwischenstoffes bekannt ist. Die dessenungeachtet durchgeführte Auswertung von  $k_1$  aus den einzelnen Zeitversuchen mit Hilfe von  $\alpha$  und  $k_2$  hat darin

ihre Bedeutung, daß sie die Prüfung von  $k_1$  auf Konstanz und die restlose Lösung der einleitend gestellten Aufgabe ermöglicht.

In der bekannten Untersuchung von F. Kaufler<sup>1</sup> über die Verseifung von Naphtalindinitril wurde die in der Nicht-integrierbarkeit der Gleichung (25) gelegene Schwierigkeit derart umgangen, daß das Reagens im Überschuß angewandt und dadurch die Folgereaktion zweiter Ordnung in eine solche erster Ordnung übergeführt wurde. Aus zwei Wertepaaren von  $y$  und  $t$  der allgemeinen Funktion  $y = \psi(t)$  (Gleichungen 19 bis 24) wurden sodann die beiden Konstanten ausgewertet.

In unserem Falle der Kenntnis des Konstantenverhältnisses  $\alpha$  erledigt sich die Rechenarbeit sehr viel einfacher, indem an Stelle der zwei transzendenten Gleichungen mit zwei Unbekannten eine transzendente Gleichung mit nur einer Unbekannten tritt. Aus den Gleichungen

$$C_1 = A c_1; \quad C_3 = A c_3 \quad (34)$$

$$c_3 = -\frac{1}{1-\alpha} c_1 + \frac{1}{1-\alpha} c_1^\alpha \quad (36)$$

lassen sich die den experimentell gefundenen  $C_3$  zugehörigen  $C_1$  auf graphischem Wege mühelos ermitteln, indem man mit Hilfe des bekannten  $\alpha$  die Kurve (36) ( $c_1 = 0$  bis 1) auf Millimeterpapier ein für allemal einzeichnen und für alle Zeitversuche benützen kann.

Aus den derart erhaltenen  $c_1$ -Werten berechnet sich sodann die erste Konstante  $k_1$  nach der integrierten Form der Gleichung (8):

$$k_1 = \frac{1}{Bt} \ln \frac{A}{C_1} = \frac{1}{Bt} \ln \frac{1}{c_1}. \quad (80)$$

Ist neben dem  $\alpha$  auch das  $k_2$  aus der Kinetik der isolierten Reaktion (2) bekannt, so läßt sich das  $k_1$  auf seine Konstanz direkt aus  $C_3$  mit Hilfe der folgendermaßen umgeformten Gleichung (21) prüfen:

$$k_1 = \frac{-1}{Bt} \ln [e^{-k_2 Bt} - (1-\alpha)c_3]. \quad (81)$$

<sup>1</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie, 55 (1906), 502.

Die Gleichungen (80) und (81) sind im folgenden auf ihre praktische Verwendbarkeit untersucht, wobei — den experimentellen Verhältnissen angepaßt — das  $c_1$  auf graphischem Wege nach (36) bestimmt wurde.

$$\alpha = 0.5, \quad k_2 = 1.$$

$Bt$	$C_3$	$c_1$	$k_1$ (80)	$e^{-k_2 Bt} - (1-\alpha)c_3$	$k_1$ (81)
0.05	0.0928	0.905	2.00	0.9048	2.00
0.1	0.1722	0.820	2.00	0.8187	2.00
0.2	0.2968	0.670	2.00	0.6703	2.00
0.3	0.3840	0.550	2.00	0.5488	2.00
0.5	0.4772	0.385	1.91	0.3679	2.00
0.7	0.5000	0.250	1.98	0.2466	2.00
1.0	0.4652	0.140	1.97	0.1353	2.00
1.5	0.3466	0.050	2.00	0.0498	2.00
2.0	0.2340	0.020	1.96	0.0183	2.00
3.0	0.0946	—	—	0.0025	2.00
5.0	0.0134	—	—	0.0000	—

$$\alpha = 0.1, \quad k_2 = 1.$$

$Bt$	$C_3$	$c_1$	$k_1$ (80)	$e^{-k_2 Bt} - (1-\alpha)c_3$	$k_1$ (81)
0.01	0.0946	0.905	9.99	0.9049	10.00
0.02	0.1794	0.820	9.92	0.8187	10.00
0.05	0.3830	0.605	10.05	0.6065	10.00
0.10	0.5964	0.370	9.94	0.3680	10.00
0.25	0.7741	0.085	9.85	0.0821	10.00
0.40	0.7243	0.015	10.50	0.0184	9.99
0.70	0.5509	—	—	0.0010	9.87
1.00	0.4087	—	—	0.0001	—

Zufolge der Flachheit des Maximums von  $C_3$  ergibt sich das  $c_1$  und damit  $k_1$  (80) in der Nähe dieses Maximums nicht besonders genau. Jenseits des  $C_3$ -Maximums nähert sich das

$k_1$  (81) sehr rasch der ungenauen Form  $\infty/\infty$ . Für die Bestimmung von  $k_1$  und die Prüfung auf seine Konstanz ist daher nur der erste Teil der Reaktion tauglich. Das war natürlich vorauszusehen, denn  $k_1$  wird aus  $c_1$  gemessen und letzteres wird, wenn  $b \cong 2$ , gegen Ende der Reaktion verschwindend klein gegenüber den anderen Konzentrationen.

Die experimentelle Überprüfung der nicht integrierbaren Gleichung (25) wurde von O. Knoblauch<sup>1</sup> durchgeführt, und zwar an der alkalischen Verseifung des Bernsteinsäurediäthylesters, welche an der Änderung des Alkalititers gemessen wurde. Der Gang der Untersuchung war kurz der folgende.

Aus dem Beginn und dem Ende der Reaktion wurden die beiden Konstanten und damit auch ihr Verhältnis annähernd ermittelt. Aus Gleichung (4) wurde gebildet

$$\int_A^{C_1} \frac{dC_1}{C_1} = -k_1 \int_0^t C_2 dt$$

oder

$$\ln C_1 = \ln A - k_1 \int_0^t C_2 dt$$

und nach dieser Gleichung  $C_1$  aus  $k_1$  und dem graphisch ermittelten Werte des Integrals berechnet. Die derart berechneten  $C_1$ -Werte wurden zur Berechnung von  $C_2$  nach Gleichung (11) benützt und schließlich die berechneten  $C_2$  mit den gefundenen verglichen.

In unserem Falle der Meßbarkeit des Zwischenstoffes und der genauen Kenntnis des Konstantenverhältnisses kann man bei der Bestimmung von  $k_1$  aus den Zeitversuchen mit geringer Reagenskonzentration genau so vorgehen wie bei den Versuchen mit Reagensüberschuß. Man sucht aus der nach Gleichung (36) konstruierten Kurve die den gefundenen  $C_3$  zugehörigen  $c_1$  und führt diese in Gleichung (25) ein. Letztere wird zweckmäßig folgendermaßen umgeformt:

<sup>1</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie, 26 (1898), 96.

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= \frac{1}{At} \int_{c_1}^1 f(c_1) dc_1, \\ f(c_1) &= \frac{1}{(b-2)c_1 + \frac{1-2z}{1-z} c_1^2 + \frac{1}{1-z} c_1^{z+1}} \end{aligned} \right\} (82)$$

Die Ermittlung von  $k_1$  sei wieder an Beispielen durchgeführt.

$$A = 1, \quad B = 2, \quad z = 0.5.$$

$t$	$C_3$	$c_1$	$f(c_1)$	$\int_{c_1}^1 f(c_1) dc_1$	$k_1$
0	0	1	0.500	—	—
0.02	0.0738	0.925	0.562	0.0395	1.98
0.05	0.1652	0.825	0.667	0.0992	1.99
0.1	0.2777	0.695	0.863	0.1963	1.96
0.2	0.4082	0.510	1.373	0.3946	1.97
0.3	0.4688	0.390	2.053	0.6003	2.00
0.5	0.5000	0.250	4.000	1.008	2.02
0.7	0.4860	0.175	6.831	1.393	1.99
1.0	0.4446	0.110	13.71	2.006	2.01
1.5	0.3750	0.065	30.18	—	—

$$A = 1, \quad B = 1, \quad z = 0.5.$$

$t$	$C_3$	$c_1$	$f(c_1)$	$\int_{c_1}^1 f(c_1) dc_1$	$k_1$
0	0	1	1.000	—	—
0.02	0.0380	0.960	1.085	0.0400	2.00
0.05	0.0890	0.910	1.211	0.0969	1.94
0.1	0.1586	0.830	1.466	0.2031	2.03
0.2	0.2594	0.715	2.025	0.4005	2.00
0.5	0.4052	0.515	4.465	0.9985	2.00
1.0	0.4820	0.355	14.71	—	—

Die Quadratur der Kurve  $c_1$ -Abszisse,  $f(c_1)$ -Ordinate wurde nach der Auswägemethode<sup>1</sup> vorgenommen.

### Gang der experimentellen Untersuchung.

Der Gang der kinetischen Untersuchung einer Folge-reaktion mit einer, und zwar analysierbaren Zwischenstufe wird sich nach vorstehenden Darlegungen folgendermaßen gestalten:

I. Man führt mit dem Ausgangsstoff eine Reihe von kinetischen Messungen mit wechselnder Reagensmenge aus, indem man einerseits das Reagens im großen Überschuß ( $c_2 = \text{konstant}$ ), andererseits im geringen Überschuß und im Unterschuß (z. B.  $b = 3, 2, 1.5, 1.072, 1, 0.75, 0.5$ ) anwendet.

II. Man mißt die Geschwindigkeit der isolierten Reaktion der zweiten Stufe.

Aus diesen Zeitversuchen ergeben sich die kinetischen Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  und ihr Verhältnis  $\alpha$ , und zwar:

#### A. Unabhängige Bestimmungen:

1.  $\alpha$  aus den »Grenzkonzentrationen« des Zwischenstoffes der Zeitversuche  $b < 2$  nach Formel (43) und (44);

2.  $\alpha$  aus den Maximalkonzentrationen des Zwischenstoffes der Versuche  $b \geq 1.072$ , beziehungsweise  $b \geq \beta$  nach Formel (52);

3.  $k_1$  in erster Annäherung aus allen Zeitversuchen nach Formel (73), (74) und (75);

4.  $k_2$  in erster Annäherung aus den Zeitversuchen  $b \geq 2$  nach Formel (68), (69) und (70);

5.  $k_2$  aus der Kinetik der isolierten Reaktion der zweiten Stufe.

#### B. Abhängige Bestimmungen:

6.  $k_1$  in zweiter Annäherung aus allen Zeitversuchen und dem Werte  $\alpha$  nach Formel (78) und (79);

7.  $k_1$  aus allen Zeitversuchen mit Hilfe von  $\alpha$  nach Formel (34), (36), (80) und (82).

<sup>1</sup> Ich benutzte das Millimeterpapier Nr. 300<sup>1</sup>/<sub>2</sub>:5123 der Firma C. Schleicher & Schüll in Düren, Rhld., dessen Fläche von  $26 \times 20 \text{ cm}^2$  einem Gewicht von etwas mehr als 13 g entspricht.

## C. Kontrollbestimmung:

8.  $k_1$  aus den Zeitversuchen mit konstanter Reagenskonzentration mit Hilfe von  $\alpha$  und  $k_2$  nach Formel (81).

Wenn die Reaktion nur über die Zwischenstufe und nicht auch nebenher direkt verläuft, so werden sich die kinetischen Konstanten nach (1) bis (8) übereinstimmend ergeben müssen. Damit ist die Aufgabe erschöpfend gelöst. Die Lösung der Aufgabe wird als eine zureichende gelten können, wenn etwa  $\alpha$  nach (1) oder (2) übereinstimmend gefunden und dann noch eine der beiden Konstanten, z. B.  $k_1$  nach (7) oder  $k_2$  nach (5), bestimmt wurde.

In seiner bekannten Arbeit über die Folgereaktionen verweist A. Rakowski<sup>1</sup> auf die der chemischen Kinetik erwachsenden mathematischen Schwierigkeiten, die in der Nichtintegrierbarkeit der Zeitgleichungen und in den einfachsten Fällen — wo die Integration durchführbar — in der Unlösbarkeit der Gleichungen der Form  $\sum f(k)e^{-t\varphi(k)}$  in bezug auf  $k$  auf direktem Wege gelegen sind, und schließt seine Betrachtungen mit den wiederholt zitierten Worten: »So endet die chemische Kinetik in einer mathematischen Sackgasse.

Im Vorstehenden glaube ich gezeigt zu haben, wie sich zunächst in dem einfachen Falle nur einer Zwischenstufe bei Analysierbarkeit der letzteren die mathematischen Schwierigkeiten auf ein Mindestmaß beschränken lassen. In diesem einfachen Falle verschwinden die Schwierigkeiten vollkommen, wenn neben dem Zwischenstoff noch ein zweiter Reaktionsteilnehmer analysierbar ist. Zu diesem Zweck erweist sich der Ausgangsstoff als geeignet. Ist nämlich  $C_1$  und  $C_3$  analysierbar, so ergibt sich das Konstantenverhältnis  $\alpha$  direkt aus dem Maximalwert von  $C_3$  und dem zugehörigen  $C_1$  nach der Gleichung

$$\alpha = \frac{C_1}{C_3}. \quad (62)$$

<sup>1</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie, 57 (1907), 321.

Im allgemeinen wird sich das  $\alpha$  nach dieser Gleichung zufolge der Flachheit des  $C_3$ -Maximums und der Steile der  $C_1$ -Zeitkurve nur ungenau ermitteln lassen. Wählt man jedoch  $b = 1.072$ , so wird einerseits die  $C_1$ - $t$ -Kurve in der Nähe des  $C_3$ -Maximums schon weniger steil sein, andererseits das  $C_3$ -Maximum sicher erreicht werden müssen. Benützt man das aus diesem Versuche berechnete  $\alpha$  zur Berechnung von  $\beta$  nach Gleichung (50) und stellt man nunmehr einen Zeitversuch mit  $b = \beta$  an, so wird sich aus letzterem Versuche das  $\alpha$  nach (62) sehr genau berechnen lassen, indem alsdann im Zeitpunkte  $C_3$ -Maximum die beiden Zeitkonzentrationskurven parallel verlaufen.

Hat man auf diesem Wege  $\alpha$  festgelegt, so wird sich letzteres auf seine Konstanz derart untersuchen lassen, daß man mit Hilfe des bekannten  $\alpha$  und des gefundenen  $C_1$  bei allen Zeitversuchen die laufende Konzentration  $C_3$  nach

$$C_3 = -\frac{1}{1-\alpha} C_1 + \frac{A^{1-\alpha}}{1-\alpha} C_1^\alpha, \quad (12)$$

also wieder auf direktem Wege, berechnet und mit den experimentell gefundenen  $C_3$ -Werten auf Übereinstimmung prüft.

Hat sich so das  $\alpha$  als konstant erwiesen, so wird es zur restlosen Lösung der ganzen Aufgabe genügen, wenn entweder  $k_2$  aus der isolierten Reaktion der zweiten Stufe mit Hilfe der laufenden Konzentration  $C_3$ , oder  $k_1$  bei überschüssigem Reagens aus  $C_1$  nach Formel (80) berechnet wird. Beide Berechnungen erfolgen auf direktem Wege.

Auf diese Weise lassen sich alle nicht integrierbaren und transzendenten Gleichungen vollständig umgehen. Ich halte daher eine hochentwickelte chemische Analyse, die — seien nun ihre Methoden physikalischer, chemischer oder physikalisch-chemischer Natur — alles analysieren kann, für berufen, der chemischen Kinetik den Ausweg aus der mathematischen Sackgasse zu zeigen.