

Zur mathematischen Behandlung von Konsekutivreaktionen erster Ordnung

Von

H. Sofer und F. Mikšovsky

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
in Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Juli 1966)

Es wird ein Überblick über die für dieses Problem geeigneten Rechenverfahren nebst einigen methodischen Ergänzungen gegeben. Eine für ein bestimmtes Verfahren (von *Swain*) angegebene Tabelle wird auf einen größeren Bereich von Reaktionszeiten erweitert.

A review about the methods of calculation for this problem and some supplements are given. A table for a certain procedure (according to *Swain*) is extended on a greater range of reaction time.

Untersucht wird die Reaktionsfolge



wobei die Rückreaktionen $B \rightarrow A$ und $C \rightarrow B$ vernachlässigt werden. Bei den in der Praxis häufigsten Fällen ist C zu Beginn der Reaktion noch nicht vorhanden, B hingegen kann zu Reaktionsbeginn bereits vorliegen. Dann gilt für die Zeit $t = 0$:

$$[A] = (1 - \varepsilon) c, [B] = \varepsilon c, [C] = 0; (\varepsilon \geq 0).$$

Die Summe c der Konzentrationen der drei Substanzen A , B und C bleibt im Verlauf der Reaktion konstant und ist (z. B. aus der Einwaage) bekannt:

$$[A] + [B] + [C] = c. \quad (2)$$

Die Integration der entsprechenden Differentialgleichungen, zusammen mit (2), ergibt

$$[A] = c(1 - \varepsilon)e^{-k_1 t} \quad (3)$$

$$[B] = c \left(\frac{1 - \varepsilon}{r - 1} e^{-k_1 t} - \frac{1 - r\varepsilon}{r - 1} e^{-k_2 t} \right) \quad (4)$$

$$[C] = c \left\{ 1 - \frac{r(1 - \varepsilon)}{r - 1} e^{-k_1 t} + \frac{1 - r\varepsilon}{r - 1} e^{-k_2 t} \right\}, \quad (5)$$

$$t \dots \text{Zeit}, \\ r \equiv k_2/k_1, \text{ bzw. } k_2 = r k_1. \quad (6)$$

Diese Gleichungen gelten zwar nur für $r \neq 1$; durch Grenzübergang $r \rightarrow 1$ oder durch Gleichsetzen von k_1 und k_2 schon beim Aufstellen des Differentialgleichungssystems ergeben sich die entsprechenden Ausdrücke für den nicht sehr bedeutenden Spezialfall $r = 1$.

Es läßt sich leicht zeigen, daß $[A]$ monoton ab-, $[C]$ monoton zunimmt und, falls $\varepsilon < \frac{1}{r+1}$ ist, $[B]$ ein Maximum durchläuft; dieses Maximum wird er-

reicht zur Zeit $t_{\max} = \frac{1}{k_1(r-1)} \ln \left(r \cdot \frac{1-r\varepsilon}{1-\varepsilon} \right)$, die Maximalanreicherung von B ergibt sich durch Einsetzen in (4). Der Konzentrationsverlauf von A , B und C gemäß (3) bis (5) ist allgemein bekannt, s. z. B. *Glasstone*¹.

Zur Verfolgung des Reaktionsablaufes können i. a. nicht die Konzentrationen der Reaktionspartner einzeln bestimmt werden, sondern nur die Summe $[B] + 2[C]$.

(Z. B. *Kaufler*²: Verseifung von 2,7-Dicyan-naphthalin in Amylalkohol durch H₂O bei Gegenwart von KOH, Bestimmung des gebildeten Ammoniaks, *Skrabal* und *Singer*³: Verseifung von Dicarbonsäureestern, acidimetrische Bestimmung der entstandenen Carboxylgruppen, *Pedersen*⁴, *Bell*, *Gelles* und *Möller*⁵, *Schmid*, *Sofer* und *Mikšovsky*⁶: Bromierung von Acetessigestern in wäßrigen Lösungen, Bestimmung des in das Molekül in α -Stellung eingetretenen Broms.)

Wir bezeichnen die Summe der Äquivalente jener Substanz („Indikatormaterial“, z. B. NH₃ bei *Kaufler*), durch deren analytische Bestim-

¹ *S. Glasstone*, Textbook of Physical Chemistry, 2nd ed., S. 1077; McMillan, London (1960).

² *F. Kaufler*, Z. physikal. Chem. **55**, 502 (1906).

³ *A. Skrabal* und *E. Singer*, Mh. Chem. **41**, 339 (1920).

⁴ *K. J. Pedersen*, J. Physic. Chem. **37**, 751 (1933); **38**, 601 (1934).

⁵ *R. P. Bell*, *E. Gelles* und *E. Möller*, Proc. Roy. Soc. [London] A **198**, 308 (1949).

⁶ *Hermann Schmid*, *H. Sofer* und *F. Mikšovsky*, Originalmitteilung bei der Tagung der deutschen Bunsengesellschaft am 21. Mai 1966. Ausführliche Veröffentlichung erfolgt später.

mung der Reaktionsablauf verfolgt wird, mit x ; dieses x ist der Summe $[B] + 2 [C]$ proportional:

$$x = j \{ [B] + 2 [C] \}. \quad (7)$$

Aus (7) und (2) folgt

$$[A] + \frac{[B]}{2} = c \left(1 - \frac{x}{2jc} \right) \quad (8)$$

und daraus die grundlegende Beziehung:

$$1 - \frac{x}{2jc} = \frac{(1 - \varepsilon)(2r - 1)}{2(r - 1)} e^{-k_1 t} - \frac{1 - r\varepsilon}{2(r - 1)} e^{-k_2 t}. \quad (9)$$

Voraussetzungsgemäß entfallen auf 1 Mol A bei vollständiger Umwandlung in C insgesamt $2j$ Äquivalent „Indikatorsubstanz“, somit ist $\frac{x}{2jc}$ als Umsatzgrad, bezogen auf die „Indikatorsubstanz“ zu deuten.

Für $r = 0,5$ ergibt sich, wie *Abel*⁷, *Wegscheider*⁸, *Pedersen* (1933)⁴ und *Swain*⁹ zeigen, scheinbar ein einstufiger Reaktionsablauf, (9) vereinfacht sich, weil der Term mit $e^{-k_1 t}$ wegfällt. Im allgemeinen sind aber prinzipiell mindestens zwei Meßpunkte x in Abhängigkeit von t zur Ermittlung von k_1 und r nötig. Da verschiedene experimentell ermittelte Wertepaare (t, x) , in (9) eingesetzt, ein System transzendenter Gleichungen ergeben, ist man zur Bestimmung von k_1 und k_2 auf Näherungen angewiesen.

Auswertung der Messungen

1. Darstellung in einer $r - k_1$ - bzw. $k_1 - k_2$ -Ebene

Grundsätzlich kann man für ein Meßwertepaar (t, x) und ein beliebig angenommenes r die Gleichung (9) nach k_1 numerisch auflösen, es ergibt sich für jedes r ein bestimmtes k_1 ; die Punkte (r, k_1) bilden in einer $r - k_1$ -Ebene eine Kurve. Für ein anderes Meßwertepaar ergibt sich eine andere Kurve, der Schnittpunkt beider Kurven gibt die gesuchten Werte r und k_1 .

a) *Kaufler*² wendete dieses Verfahren bei der Verseifung von 2,7-Dicyan-naphthalin ($\varepsilon = 0$) an, allerdings unter Benutzung von k_1 und k_2 statt r und k_1 .

b) *Pedersen* (1933)⁴, *Schmid*, *Sofer* und *Mikšovsky*⁶ behandelten auf diese Weise die Bromierung von Acetessigester [in Gl. (9) ist $j = 2$]. Ein typisches Bild dieser Auswertmethode zeigt Abb. 1.

⁷ *E. Abel*, Z. physikal. Chem. **56**, 558 (1906).

⁸ *R. Wegscheider*, Mh. Chem. **36**, 488 (1915).

⁹ *C. G. Swain*, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1696 (1944).

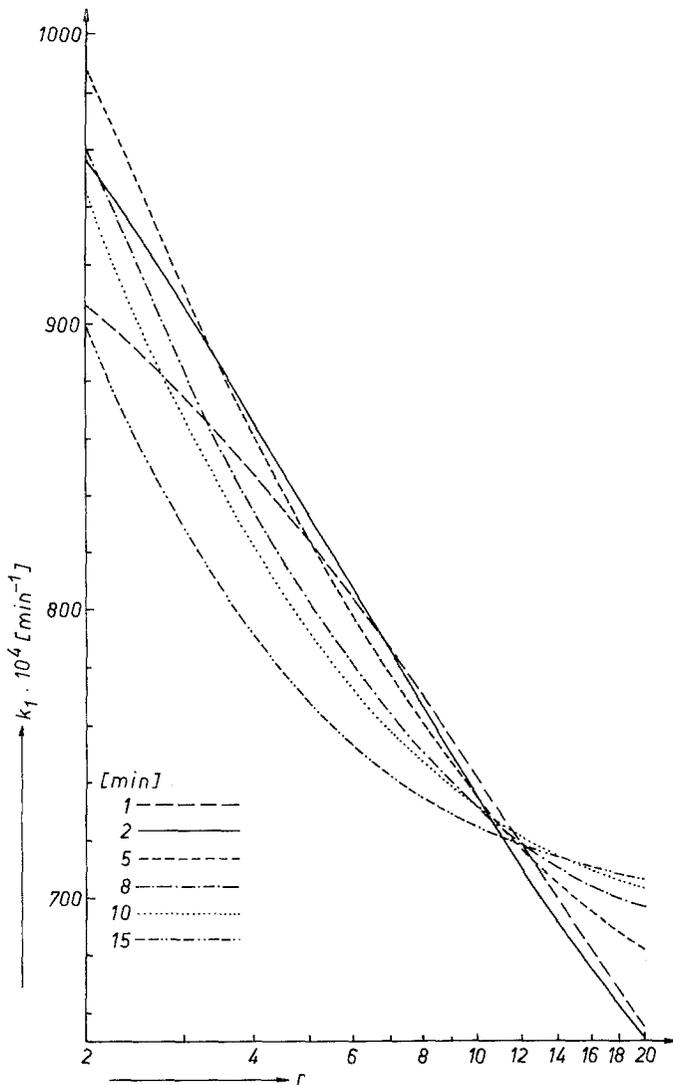


Abb. 1.

Die zu zwei verschiedenen Wertepaaren (t, x) gehörigen Kurven können mehr als einen Schnittpunkt gemeinsam haben, drei und mehr derartige Kurven haben aber theoretisch nur mehr einen Schnittpunkt gemeinsam. Wegen der unvermeidlichen Meßfehler ergibt sich praktisch aber eine Menge eng benachbarter Schnittpunkte, deren Koordinaten gemittelt werden müssen.

c) Methode nach *Swain*.

Der Nachteil der oben gezeigten Methoden besteht vor allem darin, daß die einmal für einen Fall gewonnenen Rechenergebnisse nicht für

Tabelle 1. Zahlenwerte zu Abb. 1 und 4*
 $c = 7,086 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Acetessigester, $e = 0,004$, $j = 2$ (25° C)

t (min)	$x \cdot 10^3$ (val/l)	$\log \left(1 - \frac{x}{2jc} \right) + 1^{**}$
1	1,392	0,978
2	2,957	0,952
5	7,738	0,862
8	11,738	0,768
10	14,000	0,704
15	18,288	0,550

* Nach Untersuchungen von *Hermann Schmid*, *H. Sojer* und *F. Mikšovsky*°.

** Diese Spalte wird erst für Abb. 4 benötigt.

einen anderen Fall verwendet werden können. *Swain*⁹ gibt ein Auswertungsverfahren an, das auf Verwendung von Diagrammen beruht, die für jede Reaktionsfolge 1. Ordnung (1) mit gleichem Anfangswert $\varepsilon = 0$ anwendbar sind. Die Verallgemeinerung gelingt durch Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstante k_1 mit der Reaktionszeit t zu einer dimensionslosen Größe. *Swain* gibt das Verfahren für $\varepsilon = 0$ an, im folgenden wird es allgemein behandelt:

(9) geht durch die Substitution

$$k_1 t = \vartheta \quad (10)$$

und Umformung über in

$$2 \left(1 - \frac{x}{2jc} \right) \cdot (r - 1) = (1 - \varepsilon) (2r - 1) e^{-\vartheta} - (1 - r\varepsilon) e^{-r\vartheta}. \quad (11)$$

In der Originalstelle wird $\Phi = -2 \left(1 - \frac{x}{2jc} \right)$ und die Bezeichnung ρ statt r verwendet.

Bei konstantem ε werden zunächst für einen festgehaltenen Umsatzgrad $m = \frac{x}{2jc}$ die Funktionswerte ϑ_m für einzelne r nach dem *Newton*-schen Näherungsverfahren errechnet, in einem Diagramm wird r als Funktion von $\log \vartheta_m$ aufgetragen. Die Zeit t_m , wenn der Umsatzgrad m erreicht ist, wird durch Interpolation aus den Meßwerten gefunden. Für einen anderen Umsatzgrad n ergibt sich eine andere Kurve, r als Funktion von ϑ_n .

Jene Punkte auf beiden Kurven, die dem richtigen r -Wert entsprechen, sind genau $\left(\log \vartheta_n - \log \vartheta_m \equiv \log \frac{t_n}{t_m} \right)$ Einheiten der Abszissenachse voneinander entfernt.

Tabelle 2. ϑ - und \log
a) ϑ -

r	5	7,5	10	12,5	15	20
100	0,056	0,083	0,110	0,139	0,168	0,228
50	0,061	0,088	0,115	0,144	0,173	0,233
20	0,071	0,100	0,129	0,158	0,188	0,249
10	0,079	0,113	0,145	0,177	0,208	0,273
5	0,088	0,126	0,164	0,200	0,236	0,308
2	0,096	0,142	0,187	0,232	0,277	0,366
1,5	0,098	0,146	0,194	0,241	0,289	0,384
1,1	0,100	0,150	0,200	0,250	0,301	0,404
0,9	0,101	0,152	0,203	0,255	0,308	0,416
0,7	0,102	0,154	0,207	0,261	0,316	0,430
0,5	0,103	0,156	0,211	0,267	0,325	0,446
0,2	0,104	0,160	0,218	0,278	0,342	0,480
0,1	0,105	0,161	0,220	0,283	0,349	0,494
0,05	0,105	0,162	0,222	0,285	0,353	0,502
0,02	0,105	0,162	0,223	0,287	0,355	0,507
0,01	0,105	0,162	0,223	0,287	0,356	0,509

b) \log (10 ϑ)-

r	5	7,5	10	12,5	15	20
100	— 0,249	— 0,081	0,043	0,142	0,224	0,358
50	— 0,215	— 0,056	0,062	0,157	0,237	0,368
20	— 0,152	— 0,000	0,111	0,199	0,274	0,396
10	— 0,101	0,052	0,162	0,248	0,319	0,436
5	— 0,058	0,102	0,214	0,301	0,373	0,489
2	— 0,017	0,153	0,273	0,366	0,442	0,563
1,5	— 0,009	0,164	0,287	0,382	0,460	0,585
1,1	— 0,001	0,175	0,300	0,398	0,478	0,606
0,9	0,003	0,180	0,307	0,407	0,488	0,619
0,7	0,007	0,187	0,315	0,416	0,499	0,633
0,5	0,011	0,193	0,324	0,427	0,512	0,650
0,2	0,018	0,203	0,338	0,445	0,534	0,681
0,1	0,020	0,207	0,343	0,452	0,543	0,694
0,05	0,021	0,209	0,346	0,455	0,547	0,701
0,02	0,022	0,210	0,347	0,457	0,550	0,705
0,01	0,022	0,211	0,348	0,458	0,551	0,707

Für den gemeinsamen Ordinatenwert r gibt es auf jeder Kurve einen Punkt; wenn der Abstand dieser Punkte genau $\log t_n/t_m$ Einheiten der Abszissenachse beträgt, so ist dies bereits eine* Lösung der Gleichung (11) (Abb. 2). Praktisch trägt man die beiden Kurven auf getrennte durchsichtige Blätter auf und legt diese übereinander, so daß sich die entspre-

* Es können mehrere Lösungen für nur 2 Umsatzgrade auftreten, vgl. Abb. 1.

(10 Φ)-Werte für $\varepsilon = 0$

Werte

25	30	35	40	45	50%	Umsatz
0,293	0,362	0,436	0,516	0,603	0,698	
0,298	0,367	0,441	0,521	0,608	0,703	
0,314	0,383	0,457	0,537	0,624	0,719	
0,339	0,409	0,484	0,565	0,652	0,747	
0,381	0,456	0,535	0,619	0,709	0,807	
0,456	0,548	0,644	0,744	0,850	0,962	
0,482	0,582	0,686	0,794	0,909	1,032	
0,510	0,619	0,734	0,854	0,981	1,118	
0,527	0,644	0,766	0,895	1,032	1,179	
0,549	0,674	0,807	0,948	1,099	1,263	
0,575	0,713	0,862	1,022	1,196	1,386	
0,632	0,804	0,999	1,222	1,481	1,787	
0,659	0,851	1,078	1,354	1,699	2,148	
0,675	0,881	1,132	1,455	1,894	2,555	
0,686	0,901	1,173	1,538	2,089	3,151	
0,689	0,909	1,188	1,571	2,182	3,639	

Werte

25	30	35	40	45	50%	Umsatz
0,466	0,558	0,639	0,713	0,780	0,844	
0,474	0,564	0,644	0,717	0,784	0,847	
0,496	0,583	0,660	0,730	0,795	0,857	
0,531	0,612	0,685	0,752	0,814	0,873	
0,581	0,659	0,729	0,792	0,851	0,907	
0,659	0,739	0,809	0,871	0,929	0,983	
0,683	0,765	0,836	0,900	0,959	1,014	
0,707	0,792	0,865	0,931	0,992	1,048	
0,722	0,809	0,884	0,952	1,014	1,072	
0,739	0,829	0,907	0,977	1,041	1,101	
0,760	0,853	0,935	1,009	1,078	1,142	
0,801	0,905	0,999	1,087	1,171	1,252	
0,819	0,930	1,033	1,132	1,230	1,332	
0,829	0,945	1,054	1,163	1,277	1,407	
0,836	0,955	1,069	1,187	1,320	1,498	
0,838	0,958	1,075	1,196	1,339	1,561	

chenden Achsen decken. Aus den Experimenten kennt man zwei Reaktionszeiten t_m und t_n , welche bestimmten Umsatzgraden entsprechen; man bildet $\log t_n/t_m$ und verschiebt das Blatt mit dem Umsatzgrad m um das Stück $\log t_n/t_m$ in positiver Abszissenrichtung, wobei zunächst zwei Schnittpunkte auftreten können. Bei Beobachtung mehrerer solcher Kombinationen von Kurven erhält man aber im Idealfall nur einen allen Kurven gemeinsamen Schnittpunkt. Tatsächlich streuen die Einzel-

schnittpunkte über ein mehr oder weniger größeres Gebiet. Die gemeinsame Ordinate ergibt r , die Abszisse $\log(k_1 t_m)$, bzw. $\log(k_1 t_n)$.

Swain gibt für $\varepsilon = 0$ die Werte ϑ in Abhängigkeit von r für 15, 35 und 70% Umsatz an. Diese Tabelle wurde von uns erweitert (Tab. 2). Die dazugehörigen Diagramme sind leicht zu zeichnen.

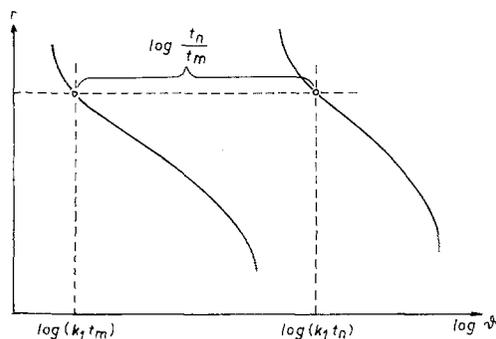


Abb. 2. Diagramm zum Auswertungsverfahren nach *Swain*

d) Methode der Zeitverhältnisse (Modifikation des *Swainschen* Verfahrens).

Wenn man für konstantes $\varepsilon \geq 0$ einen festen Umsatzgrad m vorgibt, so läßt sich (11) als implizite Funktion von ϑ in Abhängigkeit von r auffassen; Analoges gilt für Vorgabe von n . Damit ist das Verhältnis

$$\frac{\vartheta_n}{\vartheta_m} = \frac{t_n}{t_m} \quad (12)$$

nur von r abhängig. Trägt man daher nach *Frost* und *Pearson*¹⁰ in einem Diagramm r (bzw. $\log r$) gegen $\log t_n/t_m$ auf, so erhält man für ein experimentell bestimmtes Wertepaar t_m und t_n sofort den zugehörigen Wert r . Die Werte $\log t_n/t_m$ erhält man durch einfache Rechnung aus Tab. 2 gemäß (12). *Frost* und *Pearson* schlagen zur Bestimmung von k_1 ein weiteres Diagramm vor, nämlich $\log r$ als Funktion von ϑ_i ($i = m$ oder n) etwa gemäß Abb. 2 für festen Umsatzgrad i zu zeichnen.

e) Vereinfachte Zeitverhältnismethode.

Man trägt in einem einzigen Diagramm $\log t_n/t_m$ gegen $\log r$ auf (in Abb. 3 entsprechend der Beschriftung des linken Ordinatenmaßstabes), gegen dieselbe Abszisse wird ϑ_i aufgetragen (Beschriftung des rechten Ordinatenmaßstabes). Man muß nur den Experimenten t_m und t_n entnehmen und eine Waagrechte von der linken Ordinatenachse bis zur \log

¹⁰ A. A. *Frost* und R. G. *Pearson*, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, S. 153; Weinheim (1964).

t_n/t_m -Kurve ziehen [welcher Schnittpunkt der richtige ist, entscheidet der Vergleich mit anderen Paaren (m, n)]; der entsprechende r -Wert wird unmittelbar auf der Abszisse gefunden. Von dort geht man nach oben bis zum Schnittpunkt mit der ϑ_i -Kurve und findet am rechten Ordinatenmaßstab den Wert für ϑ_i .

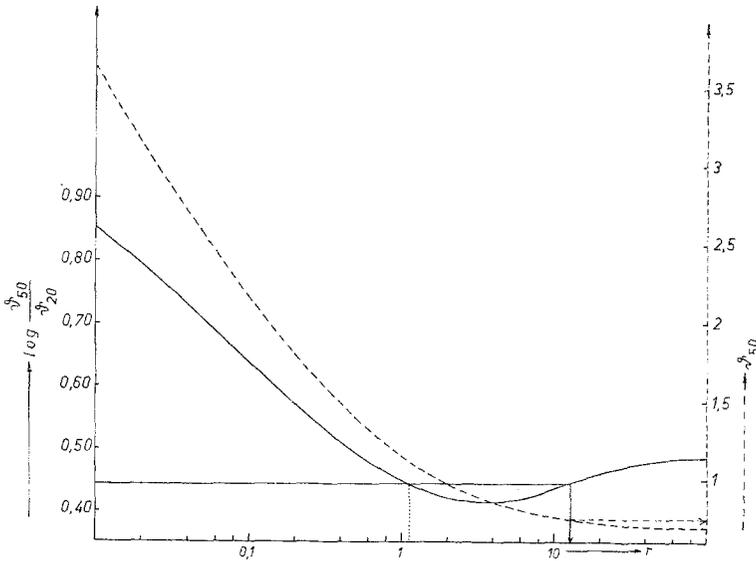


Abb. 3. Vereinfachte Zeitverhältnismethode. Numerische Werte gemäß Tab. 1; $t_{50} = 10,20$, $t_{20} = 3,68$ min. Im Sinne von Tab. 3 müßte $\varepsilon = 0$ sein, die geringe Abweichung fällt für Demonstrationszwecke nicht ins Gewicht

Aus Abb. 3 erhält man als Resultate:

$$\begin{array}{lll} r' = 1,10 & \vartheta'_{50} = 1,11 & k_{1'} = 0,109 \\ r'' = 12,6 & \vartheta''_{50} = 0,74 & k_{1''} = 0,073. \end{array}$$

Aus einem einzigen Diagramm läßt sich nicht entscheiden, welches Wertepaar richtig ist; bei Heranziehung zweier oder mehrerer solcher Kurvensysteme zeigt sich, daß in diesem Fall die Werte $(r'', k_{1''})$ die richtigen Lösungen sind.

2. Darstellung in einer $x-t$ -Ebene

a) Allgemeines Verfahren.

Man trägt x oder eine Funktion von x gegen t auf und variiert in (9) systematisch die Parameter k_1 und r , bis die berechneten x -Werte die experimentellen am besten approximieren.

b) Bestimmung der scheinbaren einstufigen RG-Konstanten zu Reaktionsbeginn und -ende.

Wie *Skrabal*¹¹ und *Singer*³ zeigten — übrigens für bimolekulare Reaktionsfolgen des Typs $A + M \rightarrow B + N, \dots$ —, kann k_1 unter Annahme eines formal einstufigen Reaktionsablaufes aus der „einstufigen“ Geschwindigkeitskonstante zu Beginn der Reaktion (falls $[B] = 0$ für $t = 0$ ist) erhalten werden. Ist $r \ll 1$, kann man k_2 aus der „einstufigen“ Geschwindigkeitskonstante gegen Ende der Reaktion berechnen.

c) Auswertungsverfahren für $k_2 \gg k_1$ ($r \gg 1$).

In diesem Fall kann man für hinreichend fortgeschrittenen Reaktionsumsatz ($t \gg \frac{1}{k_2}$) gemäß dem Konzentrationsverlauf von B (*Glasstone*¹) annehmen, daß sich $[B]$ praktisch nur sehr langsam ändert; in (4) bleibt also nur der 1. Term übrig:

$$[B] \approx c \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} (1 - \varepsilon) e^{-k_1 t} \quad (13)$$

bzw. noch weiter vereinfacht:

$$[B] \approx \frac{k_1}{k_2} [A] \quad (14)$$

für $t \gg \frac{1}{k_2}$, $r \gg 1$.

Aus dem Reaktionsmechanismus erhält man andererseits für die zeitliche Änderung von B :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B]. \quad (15)$$

Aus (14) und (15) ergibt sich $\frac{d[B]}{dt} \approx 0$.

Dieses sog. Stationaritätsprinzip (Konzentration des Zwischenproduktes ist stationär) wird in der Kinetik oft als Näherungsmethode angewendet, meist bei Folgereaktionen 2. Ordnung, um das System der entsprechenden Differentialgleichungen zu vereinfachen. Da im vorliegenden Fall zusätzlich angenommen ist, daß die Reaktion $A \rightarrow B$ irreversibel verläuft, ergäbe sich aus dem Stationaritätsprinzip $\frac{d[C]}{dt} = k_1 [A]$, die Reaktion $B \rightarrow C$ ginge also in das Geschwindigkeitsgesetz überhaupt nicht ein.

¹¹ A. *Skrabal*, „Homogenkinetik“, Bd. 5 der Sammlung „Die chem. Reaktion“, hrsg. v. K. F. *Bonhoeffer*, Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1941, S. 165—169.

Begnügt man sich mit den weniger radikalen Vereinfachungen im Sinne von (13), d. h. k_1 wird gegen k_2 nicht vernachlässigt, so ergibt sich für den Ausdruck in (8) nach (3) und (13)

$$\frac{1}{c} \left\{ [A] + \frac{[B]}{2} \right\} = 1 - \frac{x}{2jc} = (1 - \varepsilon) \left[1 + \frac{1}{2(r-1)} \right] e^{-k_1 t}. \quad (16)$$

Dies erhält man auch unmittelbar aus (9), wenn man den 2. Term gegenüber dem ersten Term vernachlässigt.

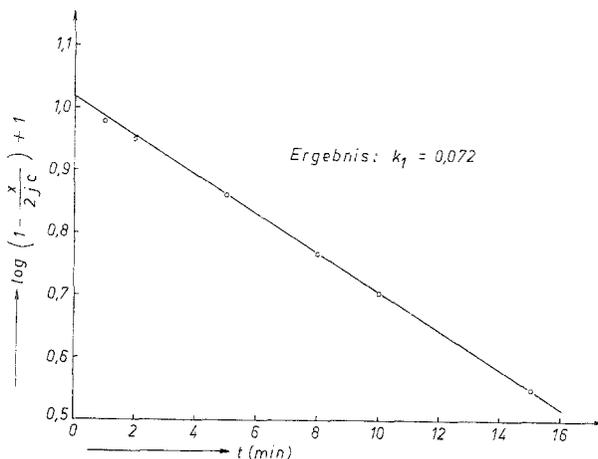


Abb. 4. Auswertungsverfahren für den Fall $k_2 \gg k_1$. Zahlenwerte in Tab. 1.

Logarithmiert man diese Beziehung, so ergibt sich

$$\ln \left(1 - \frac{x}{2jc} \right) = -k_1 t + \ln(1 - \varepsilon) \left[1 + \frac{1}{2(r-1)} \right]; \quad (17)$$

trägt man die linke Seite gegen t auf, so nimmt für hinreichend große Zeiten der Anstieg den Wert $-k_1$ an; aus dem Ordinatenabschnitt erhält man r (Abb. 4).

d) Auswertverfahren für Variation von ε .

Dieses Verfahren basiert auf der Annahme, daß k_2 genauer bestimmbar ist, wenn B in der Ausgangsmischung angereichert werden kann. Wenn sich also ε am Anfang durch geeignete Versuchsbedingungen verändern läßt (Bell, Gelles, Möller⁵ *), so kann man (9) einmal für c , x und ε und

* In der Originalstelle findet sich ein Fehler, die rechte Seite von Gl. (8) bei Bell sollte $\frac{E}{2} \cdot 10^{-k_2 t}$ lauten.

dann für c' , x' und ε' anschreiben. c und c' können gleich oder verschieden, eines der beiden ε kann 0 sein. Eliminiert man den Term mit $e^{-k_1 t}$ aus (9), nämlich den Gleichungen für $1 - \frac{x}{2j c}$ und $1 - \frac{x'}{2j c'}$, so fällt (was nicht unmittelbar zu erwarten ist) auch die Größe r heraus, es bleibt eine Gleichung übrig, die nur mehr k_2 als unbekanntem Parameter enthält:

$$\left\{ \frac{1}{2j} \left(\frac{x}{c} - \frac{x'}{c'} \right) + \frac{1}{2j} \left(\varepsilon \frac{x'}{c'} - \varepsilon' \frac{x}{c} \right) + (\varepsilon' - \varepsilon) \right\} = \frac{\varepsilon' - \varepsilon}{2} e^{-k_2 t}.$$

Beim Logarithmieren ergibt sich

$$\ln \{ \dots \} = -k_2 t + \ln \frac{\varepsilon' - \varepsilon}{2}.$$

Beim Auftragen von $\ln \{ \dots \}$ gegen t erhält man sofort als Anstieg $-k_2$; k_1 ergibt sich etwa

α) indem man in (9) r durch k_2/k_1 ausdrückt und k_1 numerisch berechnet, oder

β) nach der Methode der Zeitverhältnisse (Abb. 3, rechter Ordinatenmaßstab);

γ) wenn man weiß, daß $r \gg 1$ ist, so kann man nach (17) vorgehen und erhält unmittelbar k_1 .

Die vorliegenden Rechenverfahren wurden für die kinetischen Untersuchungen der Bromierung von Acetessigeste in wäßriger Lösung von *Hermann Schmid*, *Sofer* und *Mikšovsky*⁶ in Anwendung gebracht.

Herr Prof. Dr. *H. J. Stetter* stellte uns die elektronische Rechanlage IBM 7040 zur Verfügung, wofür wir an dieser Stelle bestens danken.