

Zur spektroskopischen Analyse von Reaktionen zweiter Ordnung

I. Einheitliche Reaktionen

Heinz Mauser

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen

Z. Naturforsch. **38 a**, 359–367 (1983); eingegangen am 10. Juli 1982

On the Spectrophotometric Analysis of Second Order Reactions

The following questions are investigated: Is it possible to analyse chemical reactions with spectrophotometric means only, without knowledge of molar absorptivities? What kind of informations are necessary to distinguish between two or more chemical reactions? This investigation is restricted on simple reactions of first and second order. The differential equation is solved for the general case. Difference Equations for the kinetic analysis are expressed. For a number of selected reactions the characteristic parameters are listed. More complicated reactions will be investigated in a following paper.

1. Das Problem

Mit modernen Spektralphotometern kann man chemische Reaktionen nahezu vollautomatisch verfolgen [1, 2]. Kennt man die Extinktionskoeffizienten aller Reaktionspartner, so kann man aus den Extinktionen die Konzentrationen als Funktion der Zeit berechnen und die Meßreihen mit Standardmethoden auswerten [3]. Im Folgenden wird untersucht, wieweit chemische Reaktionen mit spektroskopischen Methoden alleine, ohne zusätzliche Informationen, also auch ohne Kenntnis der Extinktionskoeffizienten, aufgeklärt werden können. Es soll die dreiteilige Frage beantwortet werden: Unter welchen Umständen kann man mit spektroskopischen Untersuchungen alleine

- 1) zwischen verschiedenen Reaktionen unterscheiden,
- 2) die Zahlenwerte der kinetischen Konstanten ermitteln und
- 3) diese Zahlenwerte den einzelnen Reaktionen zuordnen?

In diesem Teil werden nur einheitlich ablaufende Reaktionen erster und zweiter Ordnung behandelt. Näherungsmethoden (Gleichgewichtsnäherung, Bodensteinhypothese u. dgl.) werden nicht berücksichtigt. Der Einfluß der Meßfehler wird nicht diskutiert. Die hier untersuchten Reaktionen sind in der zweiten Spalte der Tab. 1 aufgelistet. Die Zahlen an den Reaktionspfeilen geben die Nummer der Teil-

reaktion und den Index der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten an. Es wird immer angenommen, daß die Reaktion von links nach rechts abläuft und daß zu Beginn der Reaktion nur die links stehenden Ausgangsstoffe vorhanden sind. Bevor das Verhalten der Extinktionen untersucht werden kann, muß das Verhalten der Konzentrationen untersucht werden. Als „neutrales“ Konzentrationsmaß wird die Reaktionslaufzahl X (Umsatzvariable [Mol/Liter], siehe [3] oder Anhang) verwendet. Diese ist zwar keine unmittelbare Meßgröße, sie führt aber bequem zu den meßbaren Konzentrationen und Extinktionen.

2. Die Grundgleichung

Bei einheitlich ablaufenden Reaktionen sind alle Konzentrationen lineare Funktionen einer Reaktionslaufzahl X oder einer geeignet gewählten Konzentration a_i . Bei Reaktionssystemen bis zweiter Ordnung kann man dann \dot{X} , die zeitliche Ableitung von X , als quadratische Funktion von X darstellen. Daher kann man \dot{X} zu einem Zeitpunkt t^* nach Taylor entwickeln und nach dem quadratischen Glied abbrechen:

$$\dot{X} = \dot{X}^* + \left. \frac{d\dot{X}}{dX} \right|_{t^*} (X - X^*) + \frac{1}{2} \frac{d^2\dot{X}}{dX^2} (X - X^*)^2. \quad (1)$$

Bei $t^* = 0$ ist nach Definition $X^* = X_0 = 0$, bei $t^* \rightarrow \infty$ ist das System im Ruhezustand, also ist $\dot{X}_\infty = 0$. Damit wird

$$\dot{X} = \dot{X}_0 + k X + k^{(2)} X^2 \quad (2)$$

$$= k' (X - X_\infty) + k^{(2)} (X - X_\infty)^2. \quad (3)$$

Reprint requests to Herrn Prof. Em. H. Mauser, Frauenstraße 43, 7410 Reutlingen.

0340-4811 / 83 / 0300-0359 \$ 01.3 0/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. Zusammenstellung der in dieser Arbeit behandelten Reaktionen sowie deren charakteristischen Größen (18). Reaktionen erster Ordnung, deren Zeitgesetz durch (15) gegeben ist, werden unter I, Reaktionen zweiter Ordnung mit dem Zeitgesetz (12) werden unter II aufgelistet. Reaktionen, die unter der gleichen arabischen Ziffer aufgeführt sind, können mit rein spektroskopischen Mitteln *grundsätzlich* nicht unterschieden werden. Für die Werte von X_∞ wird bei unhandlichen Ausdrücken die Beziehung (6) angegeben.

		\dot{X}_0	$-k$	$-k'$	$k^{(2)}$	X_∞
I,1	$A \xrightarrow{1} B$	$k_1 a_0$	k_1	k_1	0	a_0
I,1 a	$A \xrightarrow{\frac{1}{2}} B$	$k_1 a_0$	$k_1 + k_2$	$k_1 + k_2$	0	$a_0 k_1 / (k_1 + k_2)$
I,1 b	$A \xrightarrow{\frac{1}{2}} \frac{B}{C}$	$k_1 a_0$	$k_1 + k_2$	$k_1 + k_2$	0	$a_0 k_1 / (k_1 + k_2)$
I,2	$A + C \xrightarrow{1} B + C$	$k_1 c_0 a_0$	$k_1 c_0$	$k_1 c_0$	0	a_0
I,2 a	$A + C \xrightarrow{\frac{1}{2}} B + C$	$k_1 c_0 a_0$	$(k_1 + k_2) c_0$	$(k_1 + k_2) c_0$	0	$a_0 k_1 / (k_1 + k_2)$
I,2 b	$A + C \xrightarrow{1} B + C$ $A + C \xrightarrow{2} D + C$	$k_1 c_0 a_0$	$(k_1 + k_2) c_0$	$(k_1 + k_2) c_0$	0	$a_0 k_1 / (k_1 + k_2)$
I,3	$A \xrightarrow{1} B$ $A + C \xrightarrow{2} B + C$	$(k_1 + k_2 c_0) a_0$	$k_1 + k_2 c_0$	$k_1 + k_2 c_0$	0	a_0
I,4	$A \xrightarrow{1} B$ $A + C \xrightarrow{2} D + C$	$k_1 a_0$	$k_1 + k_2 c_0$	$k_1 + k_2 c_0$	0	$a_0 k_1 / (k_1 + k_2 c_0)$
II,1	$2A \xrightarrow{1} B$	$k_1 a_0^2$	$4k_1 a_0$	0	$4k_1$	$a_0/2$
II,1 a	$2A \xrightarrow{1} B$ $2A \xrightarrow{2} C$	$k_1 a_0^2$	$4(k_1 + k_2) a_0$	0	$4(k_1 + k_2)^2 / k_1$	$a_0 k_1 / 2(k_1 + k_2)$
II,2	$A + B \xrightarrow{1} C$	$k_1 a_0 b_0$	$k_1 (b_0 + a_0)$	$k_1 (b_0 - a_0)$	k_1	$\frac{a_0}{(b_0 > a_0)}$
II,2 a	$A + B \xrightarrow{1} C$ $A + B \xrightarrow{2} D$	$k_1 a_0 b_0$	$(k_1 + k_2) (b_0 + a_0)$	$(k_1 + k_2) (b_0 - a_0)$	$(k_1 + k_2)^2 / k_1$	$\frac{a_0 k_1}{(b_0 > a_0)(k_1 + k_2)}$

II,3	$A \xrightarrow{1} B$ $2A \xrightarrow{2} 2B$	$(k_1 + 2k_2 a_0) a_0$	k_1	k_1	$2k_2$	a_0
II,4	$2A \xrightarrow{\frac{1}{2}} B$	$k_1 a_0^2$	$4k_1 a_0 + k_2$	$\sqrt{k_1^2 + 8k_1 k_2 a_0}$	$4k_1$	$(k' - k)/2k^{(2)}$
II,5	$2A \xrightarrow{\frac{1}{2}} 2B$	$k_1 a_0^2$	$4k_1 a_0$	$4\sqrt{k_1 k_2 a_0}$	$4(k_1 - k_2)$	$a_0 \sqrt{k_1/[2(\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2})]}$
II,6	$A + B \xrightarrow{\frac{1}{2}} C$	$k_1 a_0 b_0$	$k_1(a_0 + b_0) + k_2$	$\sqrt{[k_1(a_0 + b_0) + k_2]^2 - 4k_1^2 a_0 b_0}$	k_1	$(k' - k)/2k^{(2)}$
II,7	$A + B \xrightarrow{\frac{1}{2}} C + D$	$k_1 a_0 b_0$	$k_1(a_0 + b_0)$	$\sqrt{k_1^2(b_0 - a_0)^2 + 4k_1 k_2 a_0 b_0}$	$k_1 - k_2$	$(k' - k)/2k^{(2)}$
II,7a	$A + B \xrightarrow{\frac{1}{2}} 2C$	$k_1 a_0 b_0$	$k_1(a_0 + b_0)$	$\sqrt{k_1^2(b_0 - a_0)^2 + 16k_1 k_2 a_0 b_0}$	$k_1 - 4k_2$	$(k' - k)/2k^{(2)}$
II,8	$A \xrightarrow{\frac{1}{2}} 2B$	$k_1 a_0$	k_1	$\sqrt{k_1^2 + 16k_1 k_2 a_0}$	$-4k_2$	$(k' - k)/2k^{(2)}$
II,8a	$A \xrightarrow{\frac{1}{2}} B + C$	$k_1 a_0$	k_1	$\sqrt{k_1^2 + 4k_1 k_2 a_0}$	$-k_2$	$(k' - k)/2k^{(2)}$
II,9	$A + B \xrightarrow{1} 2B + C$	$k_1 a_0 b_0$	$k_1(b_0 - a_0)$	$k_1(b_0 + a_0)$	$-k_1$	a_0
II,10	$A + B \xrightarrow{2} 2B + C$	$k_1 a_0$	$k_1 - k_2 a_0$	$k_1 + k_2 a_0$	$-k_2$	a_0

Zur Abkürzung wurde

$$\left. \frac{d\dot{X}}{dX} \right|_0 := k, \quad \left. \frac{d\dot{X}}{dX} \right|_\infty := k', \quad \frac{1}{2} \frac{d^2 \dot{X}}{dX^2} := k^{(2)} \quad (4)$$

gesetzt. Die in Gl. (4) definierten Größen, sowie \dot{X}_0 und X_∞ sind nicht voneinander unabhängig. Setzt man in (2) $t \rightarrow \infty$ und in (3) $t = 0$, so erhält man das Gleichungssystem

$$0 = \dot{X}_0 + k X_\infty + k^{(2)} X_\infty^2,$$

$$\dot{X}_0 = -k' X_\infty + k^{(2)} X_\infty^2.$$

Daraus folgt:

$$X_\infty = \frac{-k - \sqrt{k^2 - 4k^{(2)} \dot{X}_0}}{2k^{(2)}} = \frac{k' + \sqrt{k'^2 + 4k^{(2)} \dot{X}_0}}{2k^{(2)}} \quad (5)$$

$$= -(k - k')/2k^{(2)} = -2\dot{X}_0/(k + k') \quad (6)$$

und endlich

$$k^2 - k'^2 = 4k^{(2)} \dot{X}_0 \quad \text{oder} \quad k' = -\sqrt{k^2 - 4k^{(2)} \dot{X}_0}. \quad (7)$$

Wenn alle Reaktionen nach erster Ordnung ablaufen ist $k^{(2)} = 0$, dann gilt nach (6)

$$X_\infty = -\dot{X}_0 k^{-1} \quad \text{und} \quad k = k'. \quad (8)$$

Der Zusammenhang zwischen den Reaktionslaufzahlen X und den Konzentrationen a_i wird durch die Beziehung

$$a_i - a_{i0} = v_i^* X \quad \text{bzw.} \quad a_i - a_{i\infty} = v_i^* (X - X_\infty) \quad (9)$$

hergestellt. Dabei ist v_i^* der verallgemeinerte stöchiometrische Koeffizient des Stoffes A_i (siehe [3] oder Anhang).

3. Das Zeitgesetz

Die Differentialgleichung (3) kann für alle Systeme mit dem Ansatz

$$X - X_\infty = \frac{\exp(r t)}{q_1 + q_2 \exp(r t)} \quad (10)$$

gelöst werden. Setzt man (10) in (3) ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} \dot{X} &= \frac{q_1 r \exp(r t)}{(q_1 + q_2 \exp(r t))^2} \\ &= \frac{k' \exp(r t)}{q_1 + q_2 \exp(r t)} + \frac{k^{(2)} \exp(2r t)}{(q_1 + q_2 \exp(r t))^2} \end{aligned}$$

oder

$$q_1 r \exp(r t) = q_1 k' \exp(r t) + q_2 k' \exp(2r t) + k^{(2)} \exp(2r t).$$

Diese Beziehung soll zu allen Zeiten gelten, daher müssen die Koeffizienten der Glieder mit $\exp(r t)$ und $\exp(2 r t)$ einzeln Null werden. Damit folgt:

$$r = k' \quad \text{und} \quad q_2 = -k^{(2)}/k'. \quad (11)$$

Bei $t = 0$ muß $X = 0$ sein, also ist

$$q_1 + q_2 = -1/X_\infty \quad \text{oder} \quad q_1 = -1/X_\infty + k^{(2)}/k'.$$

Die allgemeine Lösung lautet somit

$$\begin{aligned} X - X_\infty &= \frac{\exp(k' t)}{-\frac{1}{X_\infty} + \frac{k^{(2)}}{k'} (1 - \exp(k' t))} \\ &= \frac{-X_\infty \exp(k' t)}{\frac{k^{(2)} X_\infty}{k'} (\exp(k' t) - 1) + 1}, \quad (12) \end{aligned}$$

oder nach t aufgelöst:

$$t = \frac{1}{k'} \ln \frac{(X - X_\infty) \left(\frac{k^{(2)}}{k'} - \frac{1}{X_\infty} \right)}{\frac{k^{(2)}}{k'} (X - X_\infty) + 1}. \quad (13)$$

Bei $k' = 0$ entwickelt man die Exponentialfunktion in Potenzreihen, bricht nach den signifikanten Gliedern ab und erhält:

$$X = \frac{X_\infty^2 k^{(2)} t}{1 + k^{(2)} X_\infty t}. \quad (14)$$

Nehmen keine Reaktionen zweiter Ordnung teil, ist also $k^{(2)} = 0$, so folgt aus Gleichung (12):

$$X = X_\infty (1 - \exp(k' t)). \quad (15)$$

4. Die Differenzengleichungen

Bringt man (10) auf die Form

$$\frac{1}{X - X_\infty} = q_1 \exp(-r t) + q_2$$

und führt die Größen $X_1 := X(t)$, $X_2 := X(t + \Delta)$ ein – Δ ist eine konstante Zeitdifferenz –, so gilt

$$\begin{aligned} \frac{1}{X_2 - X_\infty} - \frac{1}{X_1 - X_\infty} &= q_1 (\exp(-k' (t + \Delta)) - \exp(-k' t)) \\ &= q_1 \exp(-k' t) (\exp(k' \Delta) - 1) \\ &= \left(\frac{1}{X_1 - X_\infty} - q_2 \right) (\exp(-k' \Delta) - 1). \end{aligned}$$

Ersetzt man q_2 , so folgt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{X_2 - X_\infty} &= \frac{1}{X_1 - X_\infty} \exp(-k' \Delta) \\ &\quad + \frac{k^{(2)}}{k'} (\exp(-k' \Delta) - 1) \quad (16) \end{aligned}$$

oder

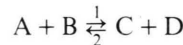
$$\begin{aligned} \frac{X_2 - X_\infty}{X_1 - X_\infty} &= \exp(k' \Delta) \\ &\quad + \frac{k^{(2)}}{k'} (\exp(k' \Delta) - 1) (X_2 - X_\infty). \quad (17) \end{aligned}$$

Die Differenzengleichungen (16) und (17) gelten für alle in diesem Teil beschriebenen Systeme. Die Sonderfälle $k' = 0$ bzw. $k^{(2)} = 0$ führen auf bekannte Beziehungen zurück [3].

Anmerkung: In [3], Seite 261, wurde übersehen, daß alle einheitliche Reaktionen, die höchstens nach zweiter Ordnung ablaufen, dieselbe Differenzengleichung erfüllen. Die dort als verschieden strukturiert angesehenen Gleichungen können ineinander überführt werden.

5. Ein Beispiel

An der Reaktion II,7



soll der Formalismus erläutert werden. Es gilt [3]

$$\dot{X} = k_1 a b - k_2 c d = k_1 (a_0 - X) (b_0 - X) - k_2 X^2.$$

Folglich ist

$$\begin{aligned} \dot{X}_0 &= k_1 a_0 b_0, \\ \frac{d\dot{X}}{dX} &= -[k_1 (a_0 + b_0 - 2X) + 2k_2 X] \quad \text{und} \\ \frac{d^2 X}{dX^2} &= 2(k_1 - k_2). \end{aligned}$$

Damit gilt nach (4):

$$\begin{aligned} k &= -k_1 (a_0 + b_0), \\ k' &= -[k_1 (a_0 + b_0 - 2X_\infty) + 2k_2 X_\infty] \\ &= -[k_1 (a_\infty + b_\infty) + 2k_2 c_\infty], \\ k^{(2)} &= k_1 - k_2. \end{aligned}$$

Mit (5) findet man

$$X_\infty = \frac{k_1 (a_0 + b_0) - \sqrt{k_1^2 (a_0 + b_0)^2 - 4(k_1 - k_2) k_1 a_0 b_0}}{2(k_1 - k_2)}.$$

Damit oder nach (7) wird:

$$k' = -\sqrt{k_1^2(a_0 + b_0)^2 - 4(k_1 - k_2)k_1a_0b_0} \\ = -\sqrt{k_1^2(a_0 - b_0)^2 + 4k_1k_2a_0b_0}.$$

Der explizite Ausdruck für \dot{X} lautet damit:

$$\dot{X} = k_1a_0b_0 - k_1(a_0 + b_0)X + (k_1 - k_2)X^2 \\ = -\sqrt{k_1^2(a_0 - b_0)^2 + 4k_1k_2a_0b_0}(X - X_\infty) \\ + (k_1 - k_2)(X - X_\infty)^2.$$

Charakteristisch für die verschiedenen Reaktionen sind die Ausdrücke für die Größen

$$\dot{X}_0, k, k', k^{(2)} \text{ und } X_\infty. \quad (18)$$

Diese sind für die hier berücksichtigten Reaktionen in Tab. 1 zusammengestellt. Während nach (12) immer $k' \leq 0$ sein muß, können k und $k^{(2)}$ positives oder negatives Vorzeichen haben. Sofern $X > 0$ und $\dot{X}_0 > 0$ sind, – dies läßt sich durch geeignete Definition der Reaktionslaufzahl immer erreichen – gilt nach (7)

$$|k| > |k'|, \text{ wenn } k^{(2)} > 0 \text{ und} \\ |k| < |k'|, \text{ wenn } k^{(2)} < 0.$$

Im letzteren Fall kann $k > 0$ werden. Dann geht \dot{X} als Funktion von X durch ein Maximum und im X - t -Diagramm findet man einen Wendepunkt. Nach Tab. 1 trifft dies nur bei den Reaktionen II,9, wenn $b_0 < a_0$ und bei II,10, wenn $k_1 < k_2a_0$ ist, zu. Der unterschiedliche Verlauf der Funktion $\dot{X} = \dot{X}(X)$ wird in Abb. 1 veranschaulicht.

6. Die Extinktionen

Bei einheitlich ablaufenden Reaktionen sind die Extinktionen E mit den Reaktionslaufzahlen X durch die Beziehungen

$$E - E_0 = QX, \quad (19)$$

$$E_\infty - E_0 = QX_\infty, \quad (20)$$

$$E - E_\infty = Q(X - X_\infty) \quad (21)$$

verknüpft (siehe Anhang). Q ist die stöchiometrische Summe der Extinktionskoeffizienten ε_i der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe A_i , multipliziert mit der Schichtdicke l :

$$Q = l \sum v_i^* \varepsilon_i. \quad (22)$$

So gilt z. B. für die Reaktion II,7

$$Q = l(\varepsilon_C + \varepsilon_D - \varepsilon_A - \varepsilon_B).$$

Nach den eingangs gemachten Voraussetzungen ist der Zahlenwert von Q nicht bekannt. Mit den Gln. (19) bis (21) folgt aus den Beziehungen (2) und (3)

$$\dot{E} = Q \dot{X} = Q \dot{X}_0 + k(E - E_0) + \frac{k^{(2)}}{Q}(E - E_0)^2 \\ := z_0 + z(E - E_0) + y(E - E_0)^2 \quad (23)$$

und

$$\dot{E} = k'(E - E_\infty) + \frac{k^{(2)}}{Q}(E - E_\infty)^2 \\ := z'(E - E_\infty) + y(E - E_\infty)^2. \quad (24)$$

Die fünf charakteristischen Größen (18) werden bei der Transformation in die durch (23) und (24) definierten Größen

$$z_0, z, z', y \text{ und } E_\infty - E_0 \quad (25)$$

überführt. $k := z$ und $k' := z'$ werden dabei nicht verändert. Die Doppelbezeichnung wurde eingeführt, damit die Untersuchung bequem auf mehrere linear unabhängige Reaktionen erweitert werden kann.

Analog zu den Beziehungen (5) bis (7) gelten die Zusammenhänge:

$$E_\infty - E_0 = \frac{-z - \sqrt{z^2 - 4yz_0}}{2y} = \frac{z' + \sqrt{z'^2 + 4yz_0}}{2y} \quad (26)$$

$$= -(z - z')/2y = -2z_0/(z + z') \quad (27)$$

sowie

$$z^2 - z'^2 = 4z_0y. \quad (28)$$

Nach (12), (20) und (21) lautet das Zeitgesetz für die Extinktionen

$$\frac{E - E_\infty}{E_0 - E_\infty} = \frac{\exp(k't)}{1 + (\exp(k't) - 1)k^{(2)}X_\infty/k'} \quad (29)$$

bzw. bei $k' = 0$

$$\frac{E - E_\infty}{E_0 - E_\infty} = \frac{1}{1 + k^{(2)}X_\infty t}. \quad (30)$$

Die Differenzengleichung (16) hat die Form

$$\frac{1}{E_2 - E_\infty} = \frac{1}{E_1 - E_\infty} \exp(-k'\Delta) \\ + \frac{y}{k'}(\exp(-k'\Delta) - 1) \quad (31)$$

oder

$$\frac{E_2 - E_\infty}{E_1 - E_\infty} = \exp(k' \Delta) + \frac{y}{k'} (\exp(k' \Delta) - 1) (E_2 - E_\infty). \quad (32)$$

Anmerkung: Entsprechend der Transformation ins E -System werden (2) und (3) mit der Transformation (9) in die entsprechenden Gleichungen für die Konzentrationen überführt. So gilt

$$\begin{aligned} \dot{a}_i &= \dot{a}_{i0} + k(a_i - a_{i0}) + k_i^{(2)}(a_i - a_{i0})^2 \\ &= k'(a_i - a_{i\infty}) + k_i^{(2)}(a_i - a_{i\infty})^2. \end{aligned} \quad (33)$$

Es ist

$$\dot{a}_{i0} = v_i^* \dot{X}_0, \quad k_i^{(2)} := k^{(2)}/v_i^*. \quad (34)$$

Invariant sind die Größen k , k' , $\dot{a}_{i0} k_i^{(2)} = \dot{X}_0 k^{(2)}$ und $(a_{i\infty} - a_{i0}) k_i^{(2)} = X_\infty k^{(2)}$.

7. Die Auswertung der Meßreihen

Um die Diskussion auf das Wesentliche zu beschränken, werden folgende Voraussetzungen gemacht:

1. Die Extinktionen wurden bei mehreren Wellenlängen als Funktion der Zeit gemessen. Die Extinktionen E_0 zu Beginn der Reaktion und E_∞ am Ende der Reaktion können aus den Meßwerten ermittelt werden.

2. Die Meßgenauigkeit reicht aus, um die Unterscheidungsmerkmale klar zu erkennen.

3. Singuläre Verhältnisse der Ausgangskonzentrationen oder der kinetischen Konstanten, die zu atypischem Verhalten der Reaktionen führen, werden ausgeschlossen. Beispiele: Bei der Reaktion II,2 sei immer $a_0 \neq b_0$, bei der Reaktion II,5 immer $k_1 \neq k_2$.

Drei Möglichkeiten zur Auswertung der Meßdaten bieten sich an:

1. Man wertet die Differentialgleichungen (23) und (24) durch formale Integration aus. Das Prinzip dieses Verfahrens ist in [3] und der dort genannten Literatur ausführlich beschrieben.

2. Sind äquidistante Meßwerte zugänglich, so kann mit den Differenzgleichungen (31) oder (32) ausgewertet werden.

3. Bildet man aus den Extinktionen die Ausdrücke

$$\frac{E - E_0}{E_\infty - E_0} = \frac{X}{X_\infty} := u \quad (35)$$

und

$$\frac{E - E_\infty}{E_\infty - E_0} = \frac{X - X_\infty}{X_\infty} := v = u - 1, \quad (36)$$

so findet man mit (2)

$$\begin{aligned} \dot{u} &= \dot{X}_0/X_\infty + k u + k^{(2)} X_\infty u^2 \\ &:= z_0^* + z^* u + y^* u^2 \end{aligned} \quad (37)$$

und mit (3)

$$\begin{aligned} \dot{v} &= k' v + k^{(2)} X_\infty v^2 \\ &:= z'^* + y^* v^2. \end{aligned} \quad (38)$$

Die Differentialgleichungen (37) und (38) können durch formale Integration ausgewertet werden. Damit sind die Größen

$$z_0^* := \dot{X}_0/X_\infty, \quad z^* = k, \quad z'^* = k' \quad \text{und} \quad y^* := k^{(2)} X_\infty \quad (39)$$

zugänglich. Es gelten die Beziehungen

$$y^* = (k' - k)/2 \quad \text{und} \quad z_0^* = -(k' + k)/2. \quad (40)$$

Hat man eine Meßreihe nach den oben genannten Methoden ausgewertet, so kann bereits entschieden werden, ob eine einheitlich ablaufende Reaktion von höchstens zweiter Ordnung vorliegen kann. Wenn dies zutrifft, müssen folgende fünf Bedingungen erfüllt sein:

a) Alle Extinktionsdiagramme (siehe Anhang) müssen linear sein. Dies garantiert den einheitlichen Verlauf der Reaktion.

b) Die für einen beliebigen Zeitpunkt berechneten Werte von u und v dürfen nicht von der Meßwellenlänge abhängen.

c) Die Größen k und k' , sowie die Kombinationen

$$\dot{E}_0 y = z_0^* y^* = \dot{X}_0 k^{(2)} = (k^2 - k'^2)/4, \quad (41)$$

$$(E_\infty - E_0) y = y^* = X_\infty k^{(2)} = (k' - k)/2 \quad \text{und} \quad (42)$$

$$\dot{E}_0/(E_\infty - E_0) = z_0^* = \dot{X}_0/X_\infty = -(k' + k)/2 \quad (43)$$

müssen unabhängig von der Wellenlänge sein.

d) Die ermittelten Meßgrößen müssen die Zusammenhänge (41) bis (43) erfüllen.

e) Bezeichnen die Indizes 1 und 2 zwei verschiedene Wellenlängen, so gilt

$$\begin{aligned} Q_1/Q_2 &= z_{01}/z_{02} \\ &= (E_{\infty_1} - E_{02})/(E_{\infty_2} - E_{02}) = y_2/y_1. \end{aligned} \quad (44)$$

Die Verhältnisse der drei rechts in (44) stehenden Größen müssen also gleich sein und der Steigung im Extinktionsdiagramm entsprechen.

8. Ergebnisse

Die verschiedenen Reaktionen können mit drei der fünf kinetischen Größen (18) unterschieden werden. Spektroskopisch sind aber nach Voraussetzung nur die Größen (25) und (39) zugänglich. Ohne Kenntnis von Q oder X_∞ sind damit nur k und k' bekannt. Wenigstens eine weitere der Größen (18) fehlt, und dies bedeutet einen Informationsverlust.

Das Ergebnis der Auswertung hängt vom Umfang der Meßreihen ab. Es wird zwischen drei Möglichkeiten unterschieden:

- A) Ein Ansatz der Reaktion wurde vermessen. Die Ausgangskonzentrationen sind unbekannt. Beispiel: Die Ausgangsstoffe wurden photochemisch erzeugt.
- B) Mehrere Ansätze der Reaktion wurden vermessen. Die Ausgangskonzentrationen variieren von Ansatz zu Ansatz, sind aber unbekannt.
- C) Voraussetzung wie bei B, die Ausgangskonzentrationen sind aber bekannt.

Die entsprechenden Auswertungen werden kurz als A-, B- oder C-Auswertung bezeichnet.

A-Auswertung: Die Unterscheidungsmöglichkeiten beruhen im wesentlichen auf Vorzeichenaussagen. Obwohl die Werte von Q unbekannt sind, kann man bei einheitlich ablaufenden Reaktionen das Vorzeichen von Q und damit das Vorzeichen von $k^{(2)}$ bestimmen. Da nach Definition $X > 0$ ist, gilt [4]

$$\operatorname{sgn} Q = \operatorname{sgn} (E_\infty - E_0) = \operatorname{sgn} \dot{E}_0.$$

Damit folgt

$$\operatorname{sgn} k^{(2)} = \operatorname{sgn} y \operatorname{sgn} Q.$$

Man kann somit die Reaktionen in vier verschiedene Gruppen einteilen:

- I. Ist $k' = 0$, wie in Abb. 1 a, so liegt die Reaktion II,1 oder II,1 a vor.
- II. Ist $y = 0$, liegt eine Reaktion erster Ordnung vor. Zwischen den Reaktionen I,1 bis I,4 kann nicht weiter unterschieden werden.
- III. Ist $k^{(2)} > 0$, so liegt eine in den Abb. 1 b oder 1 d genannte Reaktion vor.
- IV. Ist $k^{(2)} < 0$, so liegt eine in den Abb. 1 c oder 1 d genannte Reaktion vor.

Weitere Unterscheidungen sind bei der A-Auswertung nur möglich, wenn das Extinktions-Zeit-Diagramm einen Wendepunkt zeigt. Dann können

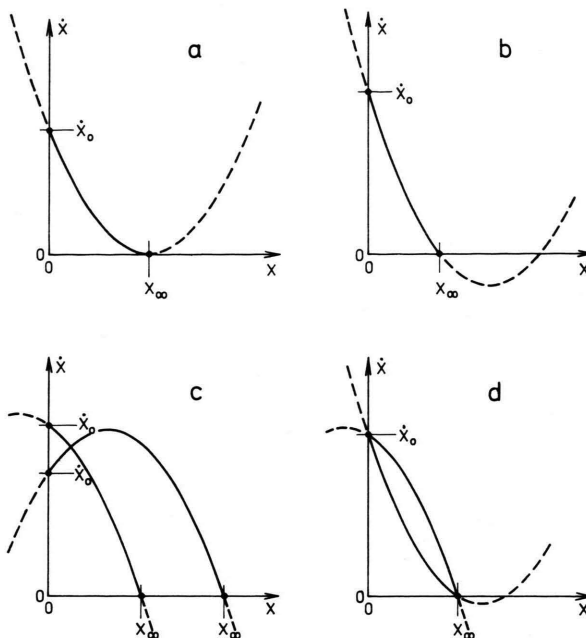


Abb. 1. Der charakteristische Verlauf der Grundgleichung bei den verschiedenen in Tab. I unter II aufgelisteten Reaktionen. a) Bei den Reaktionen II,1 und II,1 a ist $k' = 0$, $k^{(2)} > 0$, b) bei den Reaktionen II,2, II,2 a, II,3, II,4 und II,6 ist $k' < 0$, $k^{(2)} > 0$, c) bei den Reaktionen II,8, II,8 a, II,9 und II,10 ist $k' < 0$, $k^{(2)} < 0$. Bei den beiden letzten Reaktionen kann $k > 0$ werden, dann findet man im Diagramm c ein Maximum und im Extinktions-Zeitdiagramm einen Wendepunkt, d) bei den Reaktionen II,5, II,7 und II,7 a ist $k' < 0$, $k^{(2)} \geq 0$.

nur die Reaktionen II,9 oder II,10 vorliegen. Die kinetischen Konstanten können bei A-Auswertung ohne zusätzliche Informationen weder ermittelt noch zugeordnet werden.

B-Auswertung: Zusätzliche Unterscheidungsmerkmale bietet die Konzentrationsunabhängigkeit von Auswertungsparametern oder von deren Kombinationen.

Wie Tabelle 1 zeigt, können die Reaktionen erster Ordnung in zwei Gruppen eingeteilt werden. Bei den Reaktionen I,1, I,1 a und I,1 b bleibt $k = k'$ bei Variation der Ausgangskonzentration konstant, bei den übrigen Reaktionen erster Ordnung ändert sich $k = k'$ mit der Ausgangskonzentration. Die Konstanten der Teilreaktionen können ohne weitere Informationen weder ermittelt noch zugeordnet werden.

Die Reaktionen zweiter Ordnung, die nur ein Ausgangsprodukt benötigen, können weitgehend unter sich, wie auch von den restlichen Reaktionen

mit zwei Ausgangsprodukten unterschieden werden. Folgende Größen sind konzentrationsunabhängig:

k'	bei Reaktion II,3.
k	bei den Reaktionen II,8 und II,8 a,
$k + k'$	bei Reaktion II,10,
k/k'	bei Reaktion II,5 und
$k + 2\sqrt{k^{(2)} \bar{X}_0}$	bei Reaktion II,4.

Bei diesen Reaktionen können die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung, wie auch das Produkt der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung mit den Ausgangskonzentrationen bestimmt und zugeordnet werden.

Ein bemerkenswerter Sonderfall ist die Reaktion I,4. Hier ist Q konzentrationsabhängig. Wie im Anhang gezeigt wird, hängen bei dieser Reaktion die verallgemeinerten stöchiometrischen Koeffizienten teilweise von der Konzentration c_0 ab. Für Q findet man

$$Q = (\varepsilon_B - \varepsilon_A) + (\varepsilon_D - \varepsilon_A) k_2 c_0 / k_1. \quad (45)$$

Daher kann man bei der B-Auswertung diese Reaktion durch die Konzentrationsabhängigkeit der in (44) gegebenen Größe Q_1/Q_2 von allen anderen Reaktionen der Tab. 1 unterscheiden.

C-Auswertung: Bei der C-Auswertung kann man die Abhängigkeit der Größen (25) bzw. (39) von den Ausgangskonzentrationen zur Unterscheidung der Reaktionstypen, zur Bestimmung und zur Zuordnung der Geschwindigkeitskonstanten ausnützen. Während man bei der B-Auswertung bereits Reaktionen mit einem Ausgangsprodukt weitgehend unterscheiden kann, ist dies bei der C-Auswertung auch bei Reaktionen mit zwei Ausgangsprodukten möglich. Soweit die Reaktionen unterscheidbar sind, können auch die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt und den Teilreaktionen zugeordnet werden. In Tab. 2 sind einige Unterscheidungsmerkmale für Reaktionen mit zwei Ausgangsprodukten zusammengestellt.

Reaktionen, die in Tab. 1 mit der gleichen arabischen Ziffer bezeichnet sind, können mit spektroskopischen Mitteln alleine grundsätzlich nicht unterschieden werden. Dies erschwert vor allem die Analyse der Reaktionen erster Ordnung I,1 bis I,1 b. Bei den tabellierten Reaktionen zweiter Ordnung sind die Parallelreaktionen II,1; 1 a und II,2; 2 a, die bezüglich aller Ausgangsstoffe nach gleicher Ordnung ablaufen und die Gleichgewichtsreaktionen

Tab. 2. Einige Unterscheidungsmerkmale für Reaktionen mit zwei Edukten. In der ersten Zeile wird das Vorzeichen von $k^{(2)}$ angegeben. Die folgenden Zeilen charakterisieren den Verlauf des jeweils in der ersten Spalte angegebenen Diagrammes. Es bedeuten: a) Nullpunktsgerade, b) Gerade mit endlichem Ordinatenabschnitt, c) kein linearer Zusammenhang der Meßwerte.

	II,2; II,2 a	II,6	II,7; II,7 a	II,9
$k^{(2)}$	> 0	> 0	≥ 0	< 0
k vs. $a_0 + b_0$	a)	b)	a)	c)
k' vs. $a_0 + b_0$	c)	c)	c)	a)
k vs. $b_0 - a_0$	c)	c)	c)	a)
k' vs. $b_0 - a_0$	a)	c)	c)	c)

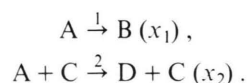
II,7; 7 a und II,8; 8 a nicht unterscheidbar. Trotz dieser Einschränkung zeigt diese Arbeit, daß es weitgehend möglich ist, die hier berücksichtigten Reaktionen mit rein spektroskopischen Mitteln – ohne Kenntnis der Extinktionskoeffizienten – kinetisch zu analysieren.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Unterstützung meiner Arbeiten.

Anhang

Ableitung der Gleichung (45)

Die Reaktion I,4 besteht aus zwei Teilreaktionen:



Zwischen den Konzentrationen a_i und den Reaktionslaufzahlen der Teilreaktionen x_k besteht der Zusammenhang:

$$a = a_0 - x_1 - x_2, \quad b = x_1, \quad c = c_0, \quad d = x_2, \quad (46)$$

oder allgemein

$$a_i = a_{i0} + \sum_{k=1}^{k=r} v_{ki} x_k. \quad (47)$$

Die v_{ki} sind die (gewöhnlichen) stöchiometrischen Koeffizienten des i -ten Stoffes in der k -ten Teilreaktion. v_{ki} ist für entstehende Stoffe positiv, für verschwindende Stoffe negativ und für Stoffe, die an der k -ten Reaktion nicht teilnehmen, Null zu setzen. Für die zeitlichen Ableitungen gilt:

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= k_1 a, \quad \dot{x}_2 = k_2 c_0 a, \\ \dot{a} &= -(\dot{x}_1 + \dot{x}_2) = -(k_1 + k_2 c_0) a, \\ \dot{b} &= \dot{x}_1 = k_1 a, \quad \dot{c} = 0, \quad \dot{d} = \dot{x}_2 = k_2 c_0 a. \end{aligned} \quad (48)$$

Die beiden Teilreaktionen hängen linear voneinander ab. Es ist

$$\dot{x}_2 = (k_2 c_0 / k_1) \dot{x}_1$$

oder, da $x_1 = x_2 = 0$ bei $t = 0$ ist, nach der Integration

$$x_2 = (k_2 c_0 / k_1) x_1 := \kappa x_1.$$

Führt man $X = x_1$ als linear unabhängige Reaktionslaufzahl ein, so wird

$$x_2 = \kappa X.$$

Damit lauten die Gln. (46):

$$\begin{aligned} a &= a_0 - (1 + \kappa) X, & b &= X, \\ c &= c_0, & d &= \kappa X \end{aligned} \quad (49)$$

und die Gln. (48):

$$\begin{aligned} \dot{X} &= \dot{x}_1 = k_1 a, \\ \dot{a} &= -(1 + \kappa) k_1 a = -(k_1 + k_2 c_0) a, \\ \dot{b} &= k_1 a, & \dot{c} &= 0, & \dot{d} &= \kappa k_1 a = k_2 c_0 a. \end{aligned} \quad (50)$$

Die Beziehungen (49) sind Beispiele für die allgemeine Beziehung (9):

$$a_i = a_{i0} + v_i^* X \quad (9)$$

und die Beziehungen (50) Beispiele für deren Ableitung:

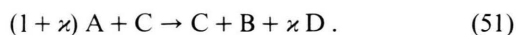
$$\dot{a}_i = v_i^* \dot{X}.$$

Während die (gewöhnlichen) stöchiometrischen Koeffizienten einfache ganze Zahlen sind ($v_{1A} = -1$,

$v_{1B} = 1$, $v_{1C} = v_{1D} = 0$, $v_{2A} = -1$, $v_{2B} = 0$, $v_{2C} = 0$, $v_{2D} = 1$), können die verallgemeinerten stöchiometrischen Koeffizienten komplizierter sein. Im Beispiel ist

$$v_A^* = -(1 + \kappa), \quad v_B^* = 1, \quad v_C^* = 0, \quad v_D^* = \kappa.$$

Damit wird die Bruttoreaktion



Für die Extinktion gilt nach dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz:

$$E = \varepsilon_A a + \varepsilon_B b + \varepsilon_C c + \varepsilon_D d,$$

oder mit Rücksicht auf die Beziehungen (49)

$$E = \varepsilon_A a_0 + \varepsilon_C c_0 + [\varepsilon_B + \varepsilon_D - (1 + \kappa) \varepsilon_A] X. \quad (52)$$

Dies ist (19) mit

$$E_0 = \varepsilon_A a_0 + \varepsilon_C c_0$$

und

$$Q = (\varepsilon_B - \varepsilon_A) + (\varepsilon_D - \varepsilon_A) k_2 c_0 / k_1. \quad (45)$$

Wendet man (19) auf zwei verschiedene Wellenlängen ($\lambda = 1, 2$) an und eliminiert X , so folgt:

$$E_1 - E_{10} = (Q_1 / Q_2) (E_2 - E_{20}).$$

Trägt man also in einem Extinktionsdiagramm die Extinktionen E_1 und E_2 gegeneinander auf, so erhält man bei einheitlichen Reaktionen eine Gerade. Bei der Reaktion I,4 ist die Steigung dieser Geraden nach (45) von der Konzentration c_0 abhängig.

- [1] G. Gauglitz u. A. Reule, Z. Anal. Chem. **276**, 97 (1975).
 [2] G. Gauglitz u. E. Lüddecke, Z. Anal. Chem. **280**, 105 (1976).

- [3] H. Mauser, Formale Kinetik, Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974.
 [4] H. Meschkowski, Mathematisches Begriffswörterbuch, B. I. Hochschultaschenbücher Band 99, Mannheim 1971.