

Zur spektroskopischen Analyse von Reaktionen zweiter Ordnung

II. Zwei linear unabhängige Reaktionen

Heinz Mauser

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen

Z. Naturforsch. **42 a**, 713–721 (1987); eingegangen am 10. März 1987

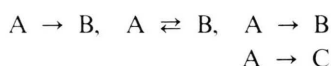
On the Spectrophotometric Analysis of Second Order Reactions

II. Two Linearly Independent Progress Variables

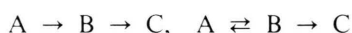
In the first part of this work [1] it was shown that it is possible to analyse kinetically uniform reactions of second order using only spectroscopic methods. No knowledge of the coefficients of extinction is needed. Now systems are discussed in which there are two linearly independent progress variables. New studies by Polster [2] are demonstrating the success of the methods described here.

1. Einleitung

Reaktionen erster Ordnung können mit rein spektroskopischen Mitteln bequem untersucht werden. Mit numerischen oder graphischen Methoden kann man die Zahl der linear unabhängigen Teilreaktionen bestimmen. Die Jacobi-Matrix ist direkt meßbar und damit sind auch alle Eigenwerte zugänglich [3, 4]. Grundsätzlich kann man aber zwischen verschiedenen Mechanismen, wie z.B. zwischen den Reaktionen



oder zwischen den Reaktionen



nicht ohne zusätzliche Informationen unterscheiden. Die spektroskopische Untersuchung von Systemen mit Teilreaktionen zweiter Ordnung ist schwieriger, da bei gleicher Zahl linear unabhängiger Reaktionen wesentlich mehr Konstanten aus den Meßwerten bestimmt werden müssen. Dafür kann man aber oft verschiedene Reaktionen unterscheiden, ohne die Extinktionskoeffizienten zu kennen.

2. Die Grundgleichung

Einheitlich ablaufende Reaktionssysteme, an denen nur Reaktionen erster und zweiter Ordnung teilhaben, können durch die Differentialgleichungen

$$\dot{X} = \dot{X}_0 + kX + k''X^2 \quad (1)$$

$$= k'(X - X_\infty) + k''(X - X_\infty)^2 \quad (2)$$

beschrieben werden [1]. Diese Gleichungen sind Taylor-Entwicklungen, die entsprechend der Voraussetzung, nach dem quadratischen Glied abgebrochen werden. X ist die Reaktionslaufzahl, X_∞ deren Endwert, \dot{X} die zeitliche Ableitung und \dot{X}_0 deren Wert zur Zeit $t = 0$. Weiter ist

$$k := d\dot{X}/dX|_0, \quad k' := d\dot{X}/dX|_\infty,$$

$$k'' := \frac{1}{2} d^2\dot{X}/dX^2. \quad (3)$$

Die Gleichungen (1) und (2) können auf Systeme mit s linear unabhängigen Reaktionslaufzahlen erweitert werden, wenn man sie als Matrizengleichungen auffaßt:

$$\dot{X} = \dot{X}_0 + \mathbf{k}X + \mathbf{k}''X^2 \quad (4)$$

$$= \mathbf{k}'(X - X_\infty) + \mathbf{k}''(X - X_\infty)^2. \quad (5)$$

Dabei sind fett und kursiv gedruckte Größen Vektoren, die fett und steil gedruckten Matrizen; X , X_∞ , \dot{X} und \dot{X}_0 sind Spaltenvektoren mit s Elementen, X^2 und $(X - X_\infty)^2$ sind Spaltenvektoren mit $s(s+1)/2$ Elementen. Die Jacobi-Matrizen \mathbf{k}

Reprint requests to Prof. Dr. H. Mauser, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle, D-7400 Tübingen.

0932-0784 / 87 / 0700-0713 \$ 01.30/0. – 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.

und \mathbf{k}' sind quadratische $s \times s$ -Matrizen, \mathbf{k}'' ist eine Rechteckmatrix mit s Reihen und $s(s+1)/2$ Spalten.

Ist $s=2$ – nur dieser Fall wird im folgenden untersucht –, so sind die Größen der Gln. (4) und (5) wie folgt definiert:

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{X}_\infty = \begin{pmatrix} X_{1\infty} \\ X_{2\infty} \end{pmatrix},$$

$$\dot{\mathbf{X}} = \begin{pmatrix} \dot{X}_1 \\ \dot{X}_2 \end{pmatrix}, \quad \dot{\mathbf{X}}_0 = \begin{pmatrix} \dot{X}_{10} \\ \dot{X}_{20} \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{X}^2 = \begin{pmatrix} X_1^2 \\ X_2^2 \\ X_1 X_2 \end{pmatrix},$$

$$(\mathbf{X} - \mathbf{X}_\infty)^2 = \begin{pmatrix} (X_1 - X_{1\infty})^2 \\ (X_2 - X_{2\infty})^2 \\ (X_1 - X_{1\infty})(X_2 - X_{2\infty}) \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{k} = \begin{pmatrix} \partial \dot{X}_1 / \partial X_1 & \partial \dot{X}_1 / \partial X_2 \\ \partial \dot{X}_2 / \partial X_1 & \partial \dot{X}_2 / \partial X_2 \end{pmatrix}_{t=0},$$

$$\mathbf{k}' = \begin{pmatrix} \partial \dot{X}_1 / \partial X_1 & \partial \dot{X}_1 / \partial X_2 \\ \partial \dot{X}_2 / \partial X_1 & \partial \dot{X}_2 / \partial X_2 \end{pmatrix}_{t \rightarrow \infty},$$

$$\mathbf{k}'' = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \partial^2 \dot{X}_1 / \partial X_1^2 & \partial^2 \dot{X}_1 / \partial X_1 \partial X_2 & \partial^2 \dot{X}_1 / \partial X_2^2 \\ \partial^2 \dot{X}_2 / \partial X_1^2 & \partial^2 \dot{X}_2 / \partial X_1 \partial X_2 & \partial^2 \dot{X}_2 / \partial X_2^2 \end{pmatrix}.$$

Die Gleichungen (4) und (5) entsprechen jeweils einem System von zwei expliziten, gewöhnlichen, im allgemeinen nichtlinearen Differentialgleichungen erster Ordnung, deren rechte Seiten nicht explizite von der Zeit abhängen. Solche Systeme werden autonom, dynamisch, oder auch stationär genannt. Die fünf charakteristischen Größen \mathbf{X}_∞ , $\dot{\mathbf{X}}_0$, \mathbf{k} , \mathbf{k}' und \mathbf{k}'' sind, wie bei den einheitlich ablaufenden Reaktionen, voneinander abhängig.

Setzt man in (4) $t \rightarrow \infty$, in (5) $t=0$ und subtrahiert beide Gleichungen, so findet man

$$2 \dot{\mathbf{X}}_0 + (\mathbf{k} + \mathbf{k}') \mathbf{X}_\infty = \mathbf{0}. \quad (6)$$

Addiert man jedoch die entsprechenden Gleichungen, so wird

$$(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \mathbf{X}_\infty + 2 \mathbf{k}'' \mathbf{X}_\infty^2 = \mathbf{0}. \quad (7)$$

$\mathbf{0}$ ist der Nullvektor. Wird $\mathbf{k}'' = \mathbf{0}$, so ist das System linear. Dann muß $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ sein, und aus (6) folgt

$$\dot{\mathbf{X}}_0 + \mathbf{k} \mathbf{X}_\infty = \mathbf{0}.$$

Da dann die Jacobi-Matrix immer regulär ist, kann diese Beziehung nach den Endwerten der Reaktionslaufzahlen aufgelöst werden. Bei (6) ist dies nicht immer möglich, da die Summenmatrix singular sein kann.

Außer den beiden Matrizengleichungen (6) und (7), die den Gleichungen bei einheitlichen Systemen entsprechen, kann man etwas umständlicher noch die vier gewöhnlichen Gleichungen

$$(k_{11} - k'_{11}) + 2 k''_{11} X_{1\infty} + k''_{13} X_{2\infty} = 0,$$

$$(k_{21} - k'_{21}) + 2 k''_{21} X_{1\infty} + k''_{23} X_{2\infty} = 0,$$

$$(k_{12} - k'_{12}) + 2 k''_{12} X_{2\infty} + k''_{13} X_{1\infty} = 0,$$

$$(k_{22} - k'_{22}) + 2 k''_{22} X_{2\infty} + k''_{23} X_{1\infty} = 0$$

ableiten. Die doppelt indizierten Symbole sind die Elemente der entsprechenden Matrizen.

Wenn zwei linear unabhängige Reaktionen ablaufen, muß nach (5) nur die kombinierte Matrix

$$\begin{pmatrix} k'_{11} & k'_{12} & k''_{11} & k''_{12} & k''_{13} \\ k'_{21} & k'_{22} & k''_{21} & k''_{22} & k''_{23} \end{pmatrix} := (\mathbf{k}' \mathbf{k}'') \quad (8)$$

den Rang zwei haben, denn sonst wären \dot{X}_1 und \dot{X}_2 zueinander proportional und damit $s=1$. Nach (4) muß demnach auch die Matrix

$$(\dot{\mathbf{X}}_0 \mathbf{k} \mathbf{k}'') \quad (9)$$

den Rang zwei haben. Für die einzelnen Matrizen gelten folgende Regeln:

- Die Matrix \mathbf{k} muß mindestens den Rang 1 haben.
- Die Matrix \mathbf{k}' kann auch den Rang null haben, wenn \mathbf{k}'' den Rang zwei hat.
- Wenn Reaktionen zweiter Ordnung beteiligt sind, muß \mathbf{k}'' wenigstens den Rang 1 haben.

3. Die Integrale

Die Integration der Differentialgleichungen (4) führt meistens auf komplizierte höhere Funktionen (Exponentialintegrale, komplexe Bessel-Funktionen, unvollständige Beta- und Gamma-Funktionen, hypergeometrische Reihen und andere). Die geschlossene Integration bringt daher wenig Vorteile.

Wenn man die Zahlenwerte der Konzentrations-Zeit-Funktionen oder Konzentrations-Konzentrations-Funktionen benötigt, ist die numerische Integration der Differentialgleichungen am einfachsten. Die charakteristischen Größen der Integralkurven können zum Teil aus den Differentialgleichungen erhalten werden.

4. Das X-Diagramm

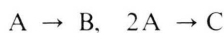
Für die spektroskopische Analyse ist das X-Diagramm (X_2 als Funktion von X_1) bedeutender als die Konzentrations-Zeit-Diagramme. Vor allem interessiert die Konzentrationsabhängigkeit der Anfangs- und Endsteigungen. Zur Abkürzung wird die Steigung mit

$$\eta := dX_2/dX_1 = \dot{X}_2/\dot{X}_1$$

bezeichnet. Die Anfangssteigung η_0 kann immer den Differentialgleichungen direkt entnommen werden. Die Bestimmung der Endsteigung η_∞ ist komplizierter. Nur, wenn der physikalische Endpunkt der Reaktionen kein singulärer Punkt der Differentialgleichung ist, – darauf ist im Einzelfall zu achten – erhält man η_∞ ohne Schwierigkeiten aus der Differentialgleichung.

Beispiel:

Bei den Parallelreaktionen



ist

$$\dot{X}_1 = k_1 a, \quad \dot{X}_2 = k_2 a^2.$$

Damit gilt für eine beliebige Steigung

$$\eta = (k_2/k_1) a,$$

und für die Endsteigung, da $a_\infty = 0$ ist,

$$\eta_\infty = 0.$$

Im allgemeinen fällt aber der stationäre Punkt der Differentialgleichung mit dem singulären Punkt zusammen. Dann wird

$$\eta_\infty = 0/0.$$

Die Regel von L'Hospital kann nicht eingesetzt werden, da hier auch alle höheren Ableitungen von X_k verschwinden.

Wenn die Matrix

$$\mathbf{k}' \neq \mathbf{0}$$

ist, d.h., wenn nicht alle Elemente von \mathbf{k}' verschwinden, ist der Beitrag der Elemente von \mathbf{k}'' zu η_∞ vernachlässigbar klein, denn er verschwindet ja bei $X_k \rightarrow X_{k\infty}$ mit höherer Ordnung. Daher ist

$$\eta_\infty = \lim \frac{k'_{21} \Delta X_1 + k'_{22} \Delta X_2}{k'_{11} \Delta X_1 + k'_{12} \Delta X_2}, \quad \Delta X_k := X_k - X_{k\infty} \rightarrow 0.$$

Dividiert man Zähler und Nenner durch ΔX_1 , so findet man nach dem Grenzübergang

$$\eta_\infty = \frac{k'_{21} + k'_{22} \eta_\infty}{k'_{11} + k'_{12} \eta_\infty},$$

oder

$$k'_{12} \eta_\infty^2 + (k'_{11} - k'_{22}) \eta_\infty - k'_{21} = 0. \quad (10)$$

Entsprechend gilt für den Kehrwert η_∞^{-1}

$$k'_{21} \eta_\infty^{-2} + (k'_{22} - k'_{11}) \eta_\infty^{-1} - k'_{12} = 0. \quad (11)$$

Diese Gleichungen haben zwei Lösungen, von denen nur eine physikalisch sinnvoll ist. Diesen Nachteil hat das folgende Verfahren [5] nicht. Auch kann es nur dann angewandt werden, wenn die Endsteigung auf einen unbestimmten Wert führt, und wenn die Glieder höherer Ordnung vernachlässigt werden können.

Man denkt sich das System im stationären Punkt linearisiert und behandelt es als lineares System. Dann fällt die Endsteigung mit demjenigen Eigenvektor der Matrix \mathbf{k}' zusammen, der zum – dem Betrage nach – kleinsten Eigenwert gehört. Sind wieder die k'_{ik} die Elemente der Jacobi-Matrix, und ist $r \leq 0$ oder dem Betrage nach kleinste Eigenwert, so gilt

$$(k'_{11} - r) \Delta X_1 + k'_{12} \Delta X_2 = 0$$

und

$$k'_{21} \Delta X_1 + (k'_{22} - r) \Delta X_2 = 0.$$

Daraus folgt

$$\eta_\infty = -(k'_{11} - r)/k'_{12}$$

oder

$$\eta_\infty = -k'_{21}/(k'_{22} - r). \quad (12)$$

Beispiel:

Bei der Reaktion



ist

$$k'_{11} = -k_1,$$

alle anderen Elemente der Jacobi-Matrix sind null. Damit folgt nach (10)

$$\eta_{\infty} = 0$$

und nach (11)

$$\eta_{\infty} \rightarrow \infty.$$

Der dem Betrag nach kleinste Eigenwert ist 0. Damit folgt aus der ersten der Gleichungen (12) übereinstimmend mit der expliziten Rechnung

$$\eta_{\infty} \rightarrow \infty.$$

Wenn alle Elemente der Jacobi-Matrix null sind, muß die Matrix \mathbf{k}'' den Rang zwei haben. Für die Steigung findet man dann

$$\eta = \frac{k''_{21} \Delta X_1^2 + k''_{22} \Delta X_2^2 + k''_{23} \Delta X_1 \Delta X_2}{k''_{11} \Delta X_1^2 + k''_{12} \Delta X_2^2 + k''_{13} \Delta X_1 \Delta X_2}.$$

Dividiert man Zähler und Nenner mit ΔX_1^2 und macht den Grenzübergang, so folgt

$$\eta_{\infty} = \frac{k''_{21} + k''_{22} \eta_{\infty}^2 + k''_{23} \eta_{\infty}}{k''_{11} + k''_{12} \eta_{\infty}^2 + k''_{13} \eta_{\infty}}$$

oder

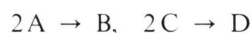
$$k''_{12} \eta_{\infty}^3 + (k''_{13} - k''_{22}) \eta_{\infty}^2 + (k''_{11} - k''_{23}) \eta_{\infty} - k''_{21} = 0. \quad (13)$$

Entsprechend findet man für den Kehrwert von η_{∞}

$$k''_{21} \eta_{\infty}^{-3} + (k''_{23} - k''_{11}) \eta_{\infty}^{-2} + (k''_{22} - k''_{13}) \eta_{\infty}^{-1} - k''_{12} = 0. \quad (14)$$

Beispiel:

Bei den Reaktionen



ist

$$k''_{11} = 4k_1 \quad \text{und} \quad k''_{22} = 4k_2,$$

alle anderen Elemente sind null. Damit findet man mit (13)

$$\eta_{\infty} = 0, k_1/k_2$$

und mit (14)

$$\eta_{\infty}^{-1} = 0, k_2/k_1.$$

Die zweite Lösung ist jeweils die physikalisch sinnvolle.

Ein weiteres wichtiges Kriterium für die kinetische Analyse ist ein Wendepunkt im X -Diagramm. Leider ist keine allgemein anwendbare Methode zur

Entscheidung ob, und unter welchen Umständen das X -Diagramm einen Wendepunkt zeigt, bekannt. Die Bedingung für einen Wendepunkt im X -Diagramm ist

$$d^2X_2/dX_1^2 = 0,$$

oder, wenn die Koordinaten als Funktion der Zeit vorliegen

$$d^2X_2/dX_1^2 = (\dot{X}_1 \ddot{X}_2 - \dot{X}_2 \ddot{X}_1) / \dot{X}_1^3 = 0.$$

Im allgemeinen gilt daher für einen Wendepunkt

$$\ddot{X}_2/\dot{X}_2 = \ddot{X}_1/\dot{X}_1$$

oder in vereinfachter Schreibweise

$$d\dot{X}_1/dX_1 = d\dot{X}_2/dX_2. \quad (15)$$

Wählt man anstelle der Reaktionslaufzahlen zwei linear unabhängige Konzentrationen a_i und a_j , so gilt sinngemäß zu (15)

$$d\dot{a}_i/da_i = d\dot{a}_j/da_j. \quad (16)$$

Ob die gefundene Bedingung physikalisch realisierbar ist, muß im Einzelfall überprüft werden.

Beispiel:

Bei den Reaktionen



ist

$$\dot{a} = -k_1 a, \quad \dot{c} = -2k_2 c^2.$$

Mit (16) findet man als Bedingung für einen Wendepunkt mit der Koordinate c_w

$$-k_1 = -4k_2 c_w.$$

Damit folgt

$$c_w = k_1/(4k_2).$$

Diese Bedingung ist nur erfüllbar, solange

$$c_0 > k_1/(4k_2).$$

Wenn die Differentialgleichung für das X -Diagramm in Zähler und Nenner linear in X_1 und X_2 ist, kann, wie allgemein zu beweisen ist, kein Wendepunkt auftreten. Wenn weder $X_{1\infty}$ noch $X_{2\infty}$ null sind, muß, sofern

$$dX_2/dX_1|_0 < X_{2\infty}/X_{1\infty} \quad \text{und}$$

$$dX_2/dX_1|_{\infty} \leq X_{2\infty}/X_{1\infty}$$

oder

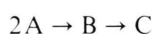
$$dX_2/dX_1|_0 > X_{2\infty}/X_{1\infty} \quad \text{und}$$

$$dX_2/dX_1|_\infty \cong X_{2\infty}/X_{1\infty}$$

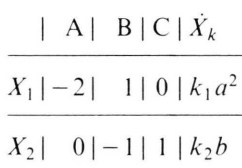
ist, im X -Diagramm ein Wendepunkt existieren. Dies kann mit dem Satz von Rolle leicht bewiesen werden.

5. Beispiele

Von rund 100 untersuchten Reaktionssystemen sollen zwei hier besprochen werden. Für die Reaktionen



gilt das Schema



Damit wird

$$\dot{X}_1 = k_1(a_0 - 2X_1)^2 \quad \text{und} \quad \dot{X}_2 = k_2(X_1 - X_2).$$

Also ist

$$\dot{X}_0 = \begin{pmatrix} k_1 a_0^2 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Für die partiellen ersten Ableitungen folgt

$$\partial \dot{X}_1 / \partial X_1 = -4k_1(a_0 - 2X_1), \quad \partial \dot{X}_1 / \partial X_2 = 0,$$

$$\partial \dot{X}_2 / \partial X_1 = k_2, \quad \partial \dot{X}_2 / \partial X_2 = -k_2.$$

Für die zweiten Ableitungen gilt

$$\partial^2 \dot{X}_1 / \partial X_1^2 = 8k_1, \quad \partial^2 \dot{X}_1 / \partial X_2^2 = 0, \quad \partial^2 \dot{X}_1 / \partial X_1 \partial X_2 = 0,$$

$$\partial^2 \dot{X}_2 / \partial X_1^2 = 0, \quad \partial^2 \dot{X}_2 / \partial X_2^2 = 0, \quad \partial^2 \dot{X}_2 / \partial X_1 \partial X_2 = 0.$$

Damit wird

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} -4k_1 a_0 & 0 \\ k_2 & -k_2 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{K}' = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ k_2 & -k_2 \end{pmatrix}$$

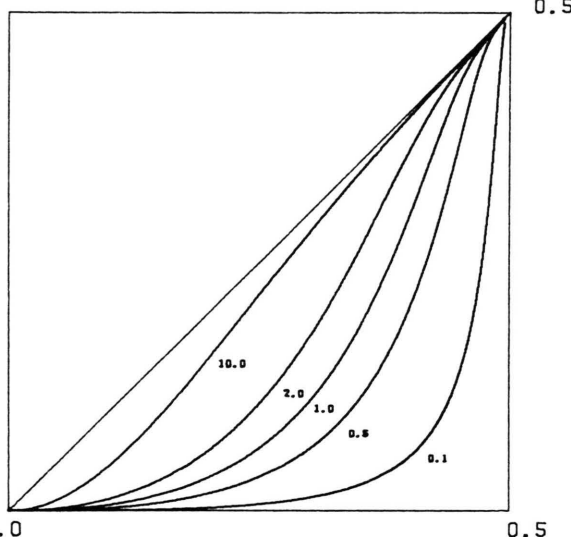


Abb. 1. X -Diagramm für die Reaktion $2A \rightarrow B \rightarrow C$ für verschiedene Werte von $k_2/(a_0 k_1)$.

und

$$\mathbf{K}'' = \begin{pmatrix} 4k_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Für die Differenzmatrix

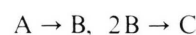
$$\Delta \mathbf{K} = \mathbf{K} - \mathbf{K}'$$

findet man

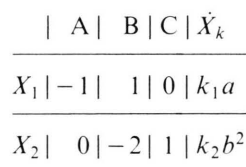
$$\Delta \mathbf{K} = \begin{pmatrix} -4k_1 a_0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Das X -Diagramm dieser Reaktion ist in Abb. 1 dargestellt.

Für die Reaktionen



gilt



Damit wird

$$\dot{X}_1 = k_1(a_0 - X_1) \quad \text{und} \quad \dot{X}_2 = k_2(X_1 - 2X_2)^2.$$

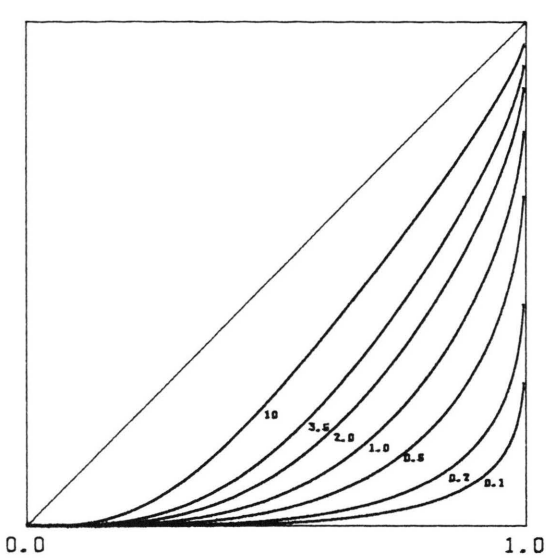


Abb. 2. X -Diagramm für die Reaktion $A \rightarrow B$, $2B \rightarrow C$ für verschiedene Werte von $a_0 k_2 / k_1$.

Also ist

$$\dot{X}_0 = \begin{pmatrix} k_1 a_0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Für die partiellen ersten Ableitungen folgt

$$\begin{aligned} \partial \dot{X}_1 / \partial X_1 &= -k_1, \\ \partial \dot{X}_2 / \partial X_1 &= 2k_2(X_1 - 2X_2), \\ \partial \dot{X}_1 / \partial X_2 &= 0, \\ \partial \dot{X}_2 / \partial X_2 &= -4k_2(X_1 - 2X_2). \end{aligned}$$

Für die zweiten Ableitungen gilt

$$\begin{aligned} \partial^2 \dot{X}_1 / \partial X_1^2 &= 0, \quad \partial^2 \dot{X}_1 / \partial X_2^2 = 0, \quad \partial^2 \dot{X}_1 / \partial X_1 \partial X_2 = 0, \\ \partial^2 \dot{X}_2 / \partial X_1^2 &= 2k_2, \quad \partial^2 \dot{X}_2 / \partial X_2^2 = 8k_2, \\ \partial^2 \dot{X}_2 / \partial X_1 \partial X_2 &= -8k_2. \end{aligned}$$

Damit wird

$$\begin{aligned} \mathbf{K} &= \begin{pmatrix} -k_1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ \mathbf{K}' &= \begin{pmatrix} -k_1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ \mathbf{K}'' &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ k_2 & 4k_2 & -4k_2 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

0.5 und

$$\Delta \mathbf{K} = \mathbf{0}.$$

Abbildung 2 zeigt das X -Diagramm dieses Systems.

Die Anfangssteigerungen im X -Diagramm sind bei beiden Systemen null. Die Endsteigung ist beim ersten System 1, beim zweiten System strebt sie gegen unendlich. Im X -Diagramm zeigt das erste System immer, das zweite System nie einen Wendepunkt.

6. Die Extinktionen

Für den Zusammenhang zwischen den Extinktionen und den Reaktionslaufzahlen gilt [3]

$$\Delta E := E - E_0 = \mathbf{Q} \mathbf{X}. \quad (17)$$

Die Wellenlängen, bei denen das System untersucht wird, seien so gewählt, daß

$$\mathbf{Q} := \varepsilon \mathbf{v}$$

eine reguläre 2×2 Matrix ist. (ε ist die Matrix der Extinktionskoeffizienten der n Reaktionspartner bei zwei Wellenlängen, \mathbf{v} die stöchiometrische Matrix.) Multipliziert man (4) und (5) mit \mathbf{Q} , so erhält man

$$\begin{aligned} \mathbf{Q} \dot{\mathbf{X}} &= \dot{E} = \dot{E}_0 + \mathbf{Q} \mathbf{k} \mathbf{X} + \mathbf{Q} \mathbf{k}' \mathbf{X}^2 \\ &= \mathbf{Q} \mathbf{k}' (\mathbf{X} - \mathbf{X}_\infty) + \mathbf{Q} \mathbf{k}' (\mathbf{X} - \mathbf{X}_\infty)^2. \end{aligned}$$

Definiert man analog zu den Vektoren \mathbf{X}^2 und $(\mathbf{X} - \mathbf{X}_\infty)^2$

$$\Delta E^2 = \begin{pmatrix} \Delta E_1^2 \\ \Delta E_2^2 \\ \Delta E_1 \Delta E_2 \end{pmatrix}$$

und

$$(\mathbf{E} - \mathbf{E}_\infty)^2 = \begin{pmatrix} (E_1 - E_{1\infty})^2 \\ (E_2 - E_{2\infty})^2 \\ (E_1 - E_{1\infty})(E_2 - E_{2\infty}) \end{pmatrix},$$

so kann man

$$\mathbf{X}^2 = \mathbf{P} \Delta E^2$$

und

$$(\mathbf{X} - \mathbf{X}_\infty)^2 = \mathbf{P} (\mathbf{E} - \mathbf{E}_\infty)^2$$

setzen.

Die Elemente von \mathbf{P} können aus den Elementen der Matrix \mathbf{Q} berechnet werden. Man findet

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} q_{22}^2 & q_{12}^2 & -2q_{22}q_{12} \\ q_{21}^2 & q_{11}^2 & -2q_{11}q_{21} \\ -q_{21}q_{22} & -q_{11}q_{12} & q_{11}q_{22} + q_{12}q_{21} \end{pmatrix} / DQ^2. \quad (18)$$

DQ ist die Determinante der Q -Matrix. Die Differentialgleichungen im Extinktionssystem lauten damit

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \mathbf{Z}\Delta E + \mathbf{Y}\Delta E^2 \\ &= \mathbf{Z}'(E - E_\infty) + \mathbf{Y}(E - E_\infty)^2. \end{aligned} \quad (19)$$

Dabei wurden die Matrizen

$$\mathbf{Z} := \mathbf{Q}\mathbf{k}\mathbf{Q}^{-1}, \quad \mathbf{Z}' := \mathbf{Q}\mathbf{k}'\mathbf{Q}^{-1}$$

und

$$\mathbf{Y} := \mathbf{Q}\mathbf{k}''\mathbf{P} \quad (20)$$

eingeführt.

7. Der Rang der Matrizen

Die Darstellung einer individuellen Reaktion im X -System enthält alle charakteristischen Informationen. Beim Übergang in das experimentell leicht zugängliche E -System geht ein Teil dieser Informationen verloren. Wesentlich für die kinetische Analyse ist es, daß der Rang der im 2. Abschnitt definierten Matrizen \mathbf{k} , \mathbf{k}' und \mathbf{k}'' sowie der Rang von

$$\Delta \mathbf{k} := \mathbf{k} - \mathbf{k}' \quad (21)$$

sich beim Übergang in das E -System nicht ändern. Nach den Definitionsgleichungen (20) werden ja bei der Transformation die kinetischen Matrizen von beiden Seiten mit regulären Matrizen multipliziert. Diese Matrizen sind äquivalent [6]. Man schreibt

$$\mathbf{Z} \sim \mathbf{k}, \quad \mathbf{Z}' \sim \mathbf{k}' \quad \text{und} \quad \mathbf{Y} \sim \mathbf{k}''. \quad (22)$$

Nach der Definitionsgleichung (20) sind die Matrizen

$$\mathbf{Z} \text{ und } \mathbf{k} \quad \text{sowie} \quad \mathbf{k}' \text{ und } \mathbf{Z}'$$

sogar ähnliche Matrizen [6]. Ähnliche Matrizen haben gleichen Rang, gleiche Spur und gleiche Determinante. Die Ähnlichkeitsrelation wird durch das Zeichen „ \approx “ ausgedrückt:

$$\mathbf{Z} \approx \mathbf{k} \quad \text{und} \quad \mathbf{k}' \approx \mathbf{Z}'. \quad (23)$$

Tabelle 1. Häufigkeit der Rangkombinationen.

	I	II	III	IV	V	
111/0	—	1	4	—	—	5
111/1	—	2	—	—	—	2
112/1	—	—	1	—	1	2
120/1	—	1	3	—	—	4
121/1	—	2	4	—	—	6
121/2	—	—	1	—	—	1
122/2	—	2	4	—	—	6
211/1	2	4	7	1	4	18
212/1	4	7	11	—	3	25
220/2	1	1	—	—	1	3
221/1	—	2	—	—	—	2
221/2	1	5	3	2	2	13
222/1	—	2	—	—	2	4
222/2	1	4	6	1	—	12
	9	33	44	4	13	103

Anmerkung zur Tabelle: Die unten stehenden Zahlen stimmen nicht mit der Zahl der jeweils untersuchten Systeme überein, da manche Systeme mehrfach gezählt werden müssen.

Bei ausreichender Meßgenauigkeit kann man die Matrizen

$$\mathbf{Z}, \mathbf{Z}' \text{ und } \mathbf{Y}$$

z. B. durch formale Integration [3] ermitteln. Damit hat man einen ersten Anhaltspunkt dafür, ob ein bestimmtes Reaktionssystem vorliegen kann oder nicht. Tabelle 1 gibt einen Eindruck von der Häufigkeit der verschiedenen Rangkombinationen. Die römischen Ziffern am Kopf der Tabelle bezeichnen die verschiedenen Reaktionstypen. Es bedeuten

- I. Unabhängige Parallelreaktionen.
- II. Konkurrierende Parallelreaktionen.
- III. Folgereaktionen.
- IV. Konkurrierende Folgereaktionen.
- V. Katalysierte Reaktionen.

In der ersten Spalte stehen die Rangkombinationen. Die Zahlen geben den Rang der Matrizen in der Reihenfolge \mathbf{k} , \mathbf{k}'' , \mathbf{k}' und $\Delta \mathbf{k}$, an.

8. Der Zusammenhang zwischen Spur und Determinante

Bei der Ähnlichkeitstransformation (20) bleiben Spur und Determinante erhalten. Beide Größen hängen bei den verschiedenen Reaktionen charakteristisch von den Ausgangskonzentrationen ab. Auf

diese Möglichkeit zur Unterscheidung verschiedener Reaktionen und zur Auswertung spektroskopischer Meßwerte sei besonders hingewiesen.

Interessant sind aber auch die Beziehungen zwischen Spur und Determinante. Ist die quadratische zweireihige Matrix

$$\mathbf{Z} = \begin{pmatrix} z_{11} & z_{12} \\ z_{21} & z_{22} \end{pmatrix}$$

regulär, so bestehen zwischen der Determinanten D

$$D = z_{11}z_{22} - z_{12}z_{21}$$

und der Spur S

$$S = z_{11} + z_{22}$$

die Beziehungen

$$S = D/z_{22} + z_{22} + z_{12}z_{21}/z_{22}$$

und

$$S = D/z_{11} + z_{11} + z_{12}z_{21}/z_{11}. \quad (24)$$

Ist z_{12} oder z_{21} null, so vereinfachen sie sich zu

$$S = D/z_{22} + z_{22}$$

und

$$S = D/z_{11} + z_{11}. \quad (25)$$

Hat man ein System mehrfach bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen untersucht, so kann man in einem Diagramm Spur und Determinante gegeneinander auftragen. Dieser, im folgenden als S - D -Diagramm bezeichnete Graph, hängt wieder charakteristisch von der Natur des untersuchten Systems ab. Beispielsweise findet man für die erste im Abschn. 5 behandelte Reaktion

$$D = k_1 k_2 a_0, \quad -S = k_1 + k_2 a_0, \quad -S = D/k_1 + k_1.$$

Zur Auswertung der letzten Gleichung müssen die Ausgangskonzentrationen nicht bekannt sein.

9. Die Bedeutung singularer Matrizen

Die quadratischen, zweireihigen Matrizen \mathbf{Z} und \mathbf{K} seien ähnlich. Es gelte

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Q} \mathbf{K} \mathbf{Q}^{-1}.$$

Werden die Elemente der drei Matrizen mit z_{ik} , k_{ik} und q_{ik} bezeichnet, so gilt

$$\begin{aligned} z_{11} &= (k_{11}q_{11}q_{22} - k_{12}q_{11}q_{21} + k_{21}q_{12}q_{22} \\ &\quad - k_{22}q_{12}q_{21})/D, \\ z_{12} &= -(k_{11}q_{11}q_{12} - k_{12}q_{11}q_{11} + k_{21}q_{12}q_{12} \\ &\quad - k_{22}q_{11}q_{12})/D, \\ z_{21} &= (k_{11}q_{21}q_{22} - k_{12}q_{21}q_{21} + k_{21}q_{22}q_{22} \\ &\quad - k_{22}q_{21}q_{22})/D, \\ z_{22} &= -(k_{11}q_{12}q_{21} - k_{12}q_{11}q_{21} + k_{21}q_{12}q_{22} \\ &\quad - k_{22}q_{11}q_{22})/D. \end{aligned} \quad (26)$$

D ist die Determinante der regulären Matrix \mathbf{Q} .

Wenn die \mathbf{K} -Matrix singular ist, muß auch die \mathbf{Z} -Matrix singular sein. Dann gilt

$$|\mathbf{Z}| = 0$$

und damit

$$z_{11}/z_{21} = z_{12}/z_{22} := z(h) \quad (27)$$

und

$$z_{11}/z_{12} = z_{21}/z_{22} := z(r). \quad (28)$$

Mit diesen Definitionen gilt für singularer Matrizen

$$z(h)z(r) = z_{11}z_{12}/z_{12}z_{22} = z_{11}/z_{22} := z(r) \quad (29)$$

und

$$z(r)/z(h) = z_{21}/z_{12} := z(1). \quad (30)$$

Die $z(h)$ und $z(r)$ entsprechen oft charakteristischen Größen im X - und damit im E -Diagramm. Sie können die Werte der Steigungen der X_1 -Achse, der X_2 -Achse, oder der Verbindungslinie von Anfangs- und Endpunkt annehmen. Sie können der Anfangssteigung, der Endsteigung oder anderen Charakteristika entsprechen.

Ist z. B. nur $k_{11} \neq 0$, so findet man mit (26) für die transformierte Matrix \mathbf{Z}

$$\begin{pmatrix} q_{11}q_{22} & -q_{11}q_{12} \\ q_{21}q_{22} & -q_{12}q_{21} \end{pmatrix} k_{11}/D.$$

Damit wird

$$z(h) = -q_{22}/q_{12},$$

und

$$z(r) = q_{11}/q_{21}.$$

$z(h)$ gibt die Steigung der X_2 -Achse, $z(r)$ den Reziprokwert der Steigung der X_1 -Achse an. Dabei wird

angenommen, daß E_2 nach oben aufgetragen wird. Unter der oben gemachten Voraussetzung sind damit die Richtungen der X -Achsen im E -Diagramm festgelegt, und man kann unter günstigen Bedingungen dem E -Diagramm die Reaktionslaufzahlen als Funktionen der Zeit entnehmen.

Bei der im Abschn. 4 angegebenen Äquivalenztransformation der Matrix \mathbf{K}'' ,

$$\mathbf{Y} := \mathbf{Q} \mathbf{K}'' \mathbf{P}, \quad (31)$$

sind die transformierenden Matrizen quadratisch und regulär. Berücksichtigt man ihre Definition, so findet man für die Elemente von \mathbf{Y} :

$$\begin{aligned} y_{11} D^2 &= q_{11}(k_{11}' q_{22} q_{22} + k_{12}' q_{21} q_{21} - k_{13}' q_{21} q_{22}) \\ &\quad + q_{12}(k_{21}' q_{22} q_{22} + k_{22}' q_{21} q_{21} - k_{23}' q_{21} q_{22}), \\ y_{12} D^2 &= q_{11}(k_{11}' q_{12} q_{12} + k_{12}' q_{11} q_{11} - k_{13}' q_{12} q_{11}) \\ &\quad + q_{12}(k_{21}' q_{12} q_{12} + k_{22}' q_{11} q_{11} - k_{23}' q_{12} q_{11}), \\ y_{13} D^2 &= -q_{11}(2k_{11}' q_{22} q_{12} + 2k_{12}' q_{11} q_{21} \\ &\quad - k_{13}'(q_{11} q_{22} + q_{12} q_{21})) \\ &\quad - q_{12}(2k_{21}' q_{22} q_{12} + 2k_{22}' q_{11} q_{21} \\ &\quad - k_{23}'(q_{11} q_{22} + q_{12} q_{21})), \\ y_{21} D^2 &= q_{21}(k_{11}' q_{22} q_{22} + k_{12}' q_{21} q_{21} - k_{13}' q_{21} q_{22}) \\ &\quad + q_{22}(k_{21}' q_{22} q_{22} + k_{22}' q_{21} q_{21} - k_{23}' q_{21} q_{22}), \\ y_{22} D^2 &= q_{21}(k_{11}' q_{12} q_{12} + k_{12}' q_{11} q_{11} - k_{13}' q_{12} q_{11}) \\ &\quad + q_{22}(k_{21}' q_{12} q_{12} + k_{22}' q_{11} q_{11} - k_{23}' q_{12} q_{11}), \\ y_{23} D^2 &= -q_{21}(2k_{11}' q_{22} q_{12} + 2k_{12}' q_{11} q_{21} \\ &\quad - k_{13}'(q_{11} q_{22} + q_{12} q_{21})) \\ &\quad - q_{22}(2k_{21}' q_{22} q_{12} + 2k_{22}' q_{11} q_{21} \\ &\quad - k_{23}'(q_{11} q_{22} + q_{12} q_{21})). \end{aligned} \quad (32)$$

Die Matrizen \mathbf{Y} und \mathbf{K}'' haben den gleichen Rang. Ist der Rang 1, so bestehen zwischen den Elementen der \mathbf{Y} -Matrix die Beziehungen

$$\begin{aligned} y(h) &:= y_{11}/y_{12} = y_{21}/y_{22}, \\ y(h') &:= y_{11}/y_{13} = y_{21}/y_{23}, \\ y(h'') &:= y_{12}/y_{13} = y_{22}/y_{23}, \end{aligned}$$

und

$$y(r) := y_{11}/y_{21} = y_{12}/y_{22} = y_{13}/y_{23}. \quad (33)$$

Auch diese Größen entsprechen oft Steigungen im E -Diagramm.

Wenn z. B. die \mathbf{K}'' -Matrix die Struktur

$$a \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

hat, so ist die \mathbf{Y} -Matrix durch

$$p \begin{pmatrix} q_{11} q_{22} q_{22} & q_{11} q_{12} q_{12} & -2 q_{11} q_{12} q_{22} \\ q_{21} q_{22} q_{22} & q_{21} q_{12} q_{12} & -2 q_{21} q_{12} q_{22} \end{pmatrix}$$

gegeben. Dabei ist $p = a/D^2$. Danach sind die charakteristischen Größen:

$$\begin{aligned} y(h) &= (q_{22}/q_{12})^2, \\ y(h') &= -\frac{1}{2} q_{22}/q_{12}, \\ y(h'') &= -\frac{1}{2} q_{12}/q_{22}, \\ y(r) &= q_{11}/q_{21}. \end{aligned}$$

Zwischen diesen besteht der Zusammenhang

$$\begin{aligned} y(h') y(h'') &= \frac{1}{4}, \\ y(h) &= (2 y(h'))^2 = \frac{1}{4} / y(h'')^2. \end{aligned}$$

10. Schlußbemerkung

Diese Arbeit zeigt, daß dank der Ähnlichkeit bzw. der Äquivalenz der Matrizen im X - und im E -System, mächtige Instrumente zur Unterscheidung, wie auch zur Auswertung dieser Reaktionen gegeben sind. Bei genauerer Untersuchung findet man, daß auch unter den günstigsten Voraussetzungen (mehrere Meßreihen bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen) viele, jedoch nicht alle Reaktionen unterscheidbar sind. Zum Beispiel sind die Reaktionen



rein spektroskopisch nicht unterscheidbar.

Man kann zeigen, daß zwei Reaktionen dann nicht unterscheidbar sind, wenn

1. die funktionale Abhängigkeit der Eigenwerte von den Ausgangskonzentrationen bei beiden Reaktionen gleich ist, und
2. es eine lineare Transformation gibt, die alle 3 Matrizen \mathbf{k} , \mathbf{k}' , \mathbf{K}'' ineinander überführt.

- [1] H. Mauser, Zur spektroskopischen Analyse von Reaktionen zweiter Ordnung. I. Einheitliche Reaktionen, Z. Naturforsch. **38a**, 359 (1982).
- [2] J. Polster, Privatmitteilung (1986).
- [3] H. Mauser, Formale Kinetik, Bertelsmann Universitätsverlag Düsseldorf 1974.

- [4] H. Mauser u. J. Polster, Z. physik. Chem. N.F. **138**, 87 (1983).
- [5] F. Göbber, Z. physik. Chem. N.F. **95**, 79 (1975).
- [6] Heinold u. Riedmüller, Grundzüge der Algebra, Carl-Hanser-Verlag, München 1974.