

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig

Beitrag zur reaktionskinetischen Simultananalyse

I. Analyse einfacher Systeme auf Basis der differentiellen Zeitgesetze

Von

E. O. SCHMALZ* und G. GEISELER

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 26. Oktober 1961)

Reagieren zwei verschiedene, voneinander unabhängige Substanzen, gleichzeitig mit einer dritten, jeweils nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung, dann gilt folgendes System von simultanen Differentialgleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x) \cdot (c - x - y), \quad (1a)$$

$$\frac{dy}{dt} = k' \cdot (b - y) \cdot (c - x - y). \quad (1b)$$

a, b = Ausgangskonzentration der beiden unabhängigen Substanzen;
 c = Ausgangskonzentration der mit a und b reagierenden 3. Substanz;
 x, y = Umgesetzte Mengen im Konzentrationsmaß;
 k, k' = Geschwindigkeitskonstanten.

Da die Lösung der beiden Differentialgleichungen auf ein Integral (2) führt, das in geschlossener Form nicht integriert werden kann, wurden

$$\int_0^t k dt = - \int_a^{a-x} \frac{d(a-x)}{(c-a-b)(a-x) + (a-x)^2 + \frac{b}{a^{k'/k}} \cdot (a-x)^{\frac{k+k'}{k}}} \quad (2)$$

von verschiedenen Autoren Methoden ausgearbeitet, nach denen die gesuchten Konzentrationen a und b aus der experimentell gemessenen Reaktionskurve empirisch oder näherungsweise ermittelt werden können. Die zu diesem Problem erschienenen Arbeiten lassen im wesentlichen 3 Richtungen erkennen.

a) Bestimmung mittels Eichkurven. Bei dieser Methode ermittelt man zu einer bestimmten Zeit, der sogenannten „optimalen Reaktionsperiode“ den prozentualen Umsatz verschiedener bekannter Mischungen (Voraussetzung: $c = \text{konst.}$, $a + b = \text{konst.}$, $t = \text{konst.}$) und vergleicht mit der unbekanntem Probe^{5,8,9}. Das Verfahren arbeitet sehr sicher, benötigt aber zur Herstellung der Eichmischungen die reinen Komponenten.

* Teil der Dissertation, Universität Leipzig 1961.

b) *Bestimmung mittels der Grenztangente.* Zeichnet man den durch die Gln. (1a) und (1b) gegebenen Reaktionsverlauf separat auf, dann ergibt sich, daß bei großen Geschwindigkeitsunterschieden die beiden konkurrierenden Reaktionen praktisch nacheinander ablaufen. Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, kann in diesem Fall der schnellere Teilvorgang durch eine Parallele zur t -Achse, die langsamere Reaktion dagegen durch eine ansteigende Gerade näherungsweise wiedergegeben werden. Mit dieser Ver-

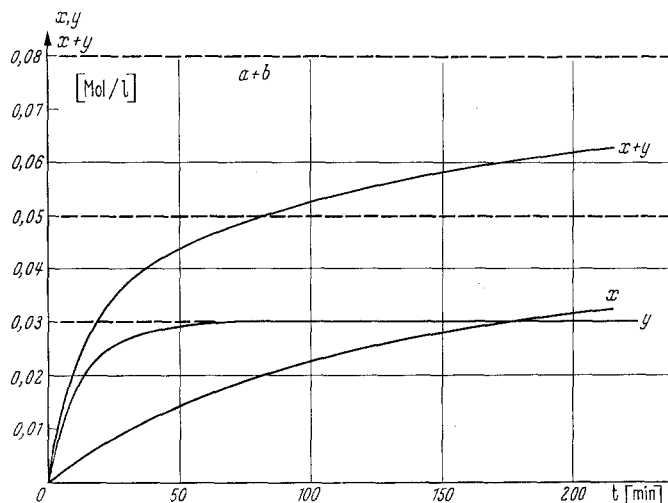


Abb. 1*. Überlagerung zweier Reaktionen. obere Kurve: Gesamtverlauf, untere Kurven: Teilreaktionen.

$$\begin{array}{ll} a = 0,05 \text{ Mol/l} & k = 0,1 \\ b = 0,08 \text{ Mol/l} & k' = 1,0 \\ c = 0,10 \text{ Mol/l} & \end{array} \quad 1 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

* Die Konstruktion dieser simultanen Reaktionskurve wird in der III. Mitteilung beschrieben

einfachung läßt sich das Problem entweder durch einen einfachen mathematischen Ansatz⁶, oder mit Hilfe einer graphischen Extrapolation (Grenztangente) lösen^{4,5,6,11}.

Die Methode ist aber theoretisch nicht einwandfrei, da — wie Abb. 2 zeigt — sich nach diesem Verfahren aus einer Reaktionskurve in Abhängigkeit vom Abszissenmaßstab verschiedene Werte für die Größe b bestimmen lassen.

Dies kommt daher, daß bei der Extrapolation die Lage des Maximums der Kurvenkrümmung eine gewisse Rolle spielt, denn die in bezug auf den Umsatz $x + y$ zu definierende Lage des Krümmungsmaximums wird wegen der Maßeinheit der Konstante k bei gegebenen Geschwindigkeitskonstanten nicht nur von dem Verhältnis $a:b$ sondern auch von dem gewählten Maßstab der Zeitachse beeinflusst.

c) *Mathematische Behandlung.* Wie eben angedeutet, läßt sich Gl. (2) nicht in geschlossener Form integrieren. Eine näherungsweise Lösung

dieser Funktion bereitet prinzipiell jedoch keine Schwierigkeiten^{2,3,5,9}. So kann z. B. der Bruch in eine Maclaurinsche Reihe entwickelt und anschließend integriert werden. Dieses Verfahren vereinfacht sich, wenn der erste Faktor des Nenners bei Einhaltung bestimmter experimenteller Vorbedingungen gleich Null gesetzt wird. Man kann auch für den Ausdruck $\frac{k+k'}{k}$ die nächstliegende ganze Zahl einsetzen und nach der Partialbruchzerlegung integrieren. Auf einer anderen Basis arbeitet das

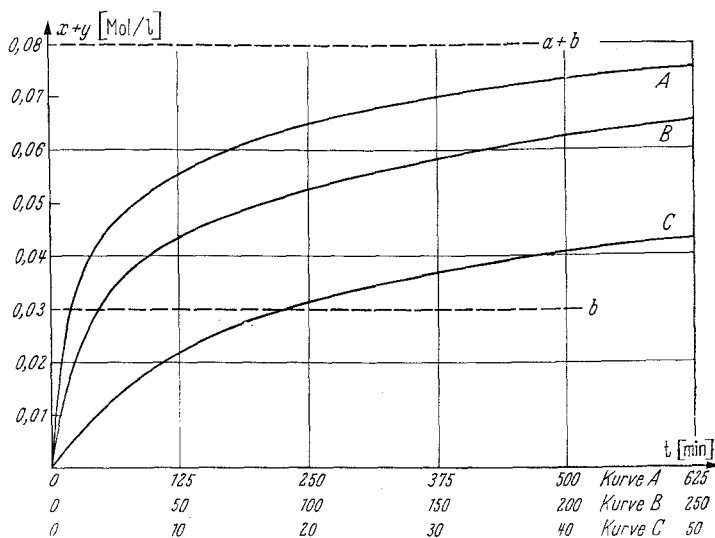


Abb. 2. Reaktionskurve einer simultanen Reaktion. Ordinate: Konzentration (konstante Einteilung)
Abszisse: Zeit (variable Einteilung)

von HÜCKEL u. HUBELE⁵ entwickelte Näherungsverfahren. Sind in Gl. (2) die Konstanten k und k' bekannt, und werden c und die Summe von $a + b$ konstant gehalten, so tritt außer der variablen Differenz $a - x$ nur noch a als Parameter auf. Die Gleichung kann demzufolge als Kurvenschar (Parameter a) dargestellt und jede der einzelnen Kurven graphisch integriert werden. Die zu einer Zeit t experimentell ermittelten Werte werden schließlich mit der integralen Kurvenschar verglichen und die Zusammensetzung des zu untersuchenden Gemisches durch Interpolation bestimmt.

Alle diese Methoden liefern recht komplizierte Ergebnisse. So erhalten z. B. LEE u. KOLTHOFF⁹ folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 -k \cdot t = q \cdot \left(\frac{b}{a^{k'/k}} \right)^a \cdot \left[\frac{Z^m}{m} - \frac{m}{m-1} \cdot Z^{m-1} + \right. \\
 \left. + \frac{m(m-1)}{2!(m-2)} \cdot Z^{m-2} - + \dots \right] \frac{Z_1}{Z_0} \quad (3)
 \end{aligned}$$

mit

$$Z = 1 + \frac{b}{a^{k'/k}} \cdot (a - x)^{1/q} \quad (3a)$$

$$q = \frac{k}{k' - k} \quad (3b) \quad \text{und} \quad m = \frac{k'}{k - k'} \quad (3c)$$

Wie ersichtlich ist, kann aus dieser Funktion die gesuchte Größe a (bzw. b) nur über mehrere graphische Näherungen gewonnen werden. Die Berechnung setzt weiterhin voraus, daß die beiden Konstanten k und k' bekannt sind. Da auf Grund dieser Bedingung die reinen Substanzen vorhanden sein müssen, leisten die mathematischen Näherungsverfahren effektiv nicht mehr als die unter a) genannte Bestimmung mittels Eichkurven. Gemische, deren Komponenten nicht in reiner Form bekannt sind, können demzufolge nach den unter a) und c) genannten Methoden nicht analysiert werden. Das unter b) angegebene Verfahren erlaubt zwar derartige Bestimmungen, liefert aber aus den oben genannten Gründen nur unsichere Werte.

Auswertung des Differentialgesetzes

Bei der mathematischen Behandlung des Problems wurde bisher versucht, aus dem Differentialgesetz (1) das Integralgesetz näherungsweise zu berechnen [z. B. (3)]. Da dieses Verfahren bei den angegebenen Näherungen sehr komplizierte Endfunktionen liefert, ist es günstiger, auf das Integralgesetz völlig zu verzichten und statt dessen die Reaktionskurven über die Ausgangsfunktionen (1) analytisch auszuwerten. Zu diesem Zweck legt man an die experimentelle Kurve Tangenten und ermittelt graphisch die entsprechenden Differentialquotienten. Aus Gründen der Fehlerbetrachtung soll das Verfahren zuerst am Beispiel einer einfachen Reaktion näher erläutert werden.

Bei einer Reaktion 2. Ordnung kann die Größe a prinzipiell sowohl aus der Differentialgleichung als auch über die integrierte Beziehung ermittelt werden. Hierbei wird im ersten Fall nach a aufgelöst und der Differentialquotient $\frac{dx}{dt}$ durch eine an die Reaktionskurve gelegte Tangente graphisch bestimmt

$$a = \frac{dx/dt}{k \cdot (c - x)} + x. \quad (4)$$

Im zweiten Fall formt man um und bestimmt a ebenfalls graphisch,

$$a = \frac{c \cdot x \cdot e^{kt(c-a)}}{c \cdot e^{kt(c-a)} - (c - x)} \quad (5)$$

da wegen der logarithmischen Funktion auch in diesem Fall eine geschlossene Lösung nicht möglich ist. Wie aus den beiden Gln. (4) und (5)

aber zu ersehen ist, liefert das Differentialgesetz eine wesentlich einfachere Beziehung.

Um die durch die Auswertung der Tangenten verursachten Fehler abschätzen zu können, wurde nach dem integralen Zeitgesetz 2. Ordnung eine Kurve mit folgenden Daten konstruiert:

$$\alpha = 0,06 \text{ Mol/l} \quad c = 0,08 \text{ Mol/l} \quad \text{und} \quad k = 0,5 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Nach Anlegen verschiedener Tangenten ergaben sich auf graphischem Wege die nachstehend aufgeführten Werte:

<i>t</i> [min]	<i>x</i> [Mol/l]	<i>dx/dt</i>		$\Delta(dx/dt)$ in ‰	<i>a</i> [Mol/l]	Δa in ‰
		graph. ermit.	ber.			
1	2	3	4	5	6	7
0	0,0000	0,002405	0,002400	+ 0,2	0,0601	0,2
10	0,0177	0,001398	0,001322	+ 5,7	0,0624	4,0
20	0,0280	0,000828	0,000831	- 0,4	0,0599	0,2
40	0,0397	0,000412	0,000408	+ 1,0	0,0602	0,3
60	0,0460	0,000237	0,000238	- 0,4	0,0599	0,1
100	0,0524	0,000103	0,000104	- 1,6	0,0599	0,2
140	0,0554	0,000054	0,000056	- 3,2	0,0599	0,2

Hierin bedeuten: Spalte 1: Zeit, bei der die Tangente an die Kurve angelegt wurde; 2: aus der Zeichnung abgelesener Umsatz; 6: *a* nach Gl. (4) mittels der in Spalte 3 angegebenen Werte berechnet.

Benutzt man dieses Prinzip für die Auswertung simultaner Reaktionen, dann ergibt sich folgendes Bild. Die beiden Differentialgleichungen (1a) und (1b) enthalten 4 Unbekannte, nämlich *a*, *b*, *x* und *y*. Die beiden fehlenden Beziehungen ergeben sich aus

$$x + y = m \quad (6a)$$

m = Gesamtumsatz zur Zeit *t*;

$$a + b = p \quad (6b)$$

p = Summe der Ausgangskonzentrationen der beiden voneinander unabhängigen Substanzen.

Für die Bestimmung der Unbekannten sollten die 4 Gleichungen grundsätzlich genügen. Die beiden Differentialgleichungen lassen sich aber in der vorliegenden Form nicht auswerten, da die einzelnen Differentialquotienten nicht bekannt sind. Die Umwandlung in praktisch auswertbare Beziehungen läßt sich wie folgt erreichen: zunächst bildet man aus den beiden Differentialgleichungen den Quotienten, formt um

$$\frac{dx}{k \cdot (a - x)} = \frac{dy}{k' \cdot (b - y)} \quad (7)$$

und integriert über x und y statt wie üblich über t .

$$\frac{1}{k} \cdot \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{k'} \cdot \ln \frac{b}{b-y}. \quad (8a)$$

Nach weiterer Umformung ergibt sich:

$$\frac{a-x}{a} = \left(\frac{b-y}{b} \right)^{k/k'} \quad (8b)$$

Durch Differentiation von Gl. (6a) nach t folgt:

$$\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} = \frac{dm}{dt} = q \quad (9)$$

Die Größe dm/dt entspricht dem Verbrauch des gemeinsamen Reaktionspartners (dm) in der differentiellen Zeiteinheit dt . Der Wert dieses Differentialquotienten ist demzufolge gleichbedeutend mit dem Tangens des Steigungswinkels, bzw. mit dem Steigungswinkel der Tangente, die an der (experimentellen) Kurve $m = f(t)$ anliegt. Die auf der linken Seite von (9) auftretenden beiden Differentialquotienten lassen sich durch die Beziehungen (1a) und (1b) ersetzen.

$$\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} = [k(a-x) + k'(b-y)](c-x-y) = q \quad (10)$$

Zur weiteren Berechnung löst man die Gln. (6a) und (6b) nach x bzw. a auf und setzt in (8b) und (10) ein.

$$\frac{p-b-m+y}{p-b} = \left(\frac{b-y}{b} \right)^{k/k'} \quad (11)$$

$$q = [k(p-b-m+y) + k'(b-y)](c-m). \quad (12)$$

Die Auflösung von Gl. (12) nach y ergibt

$$y = \frac{1}{k'-k} \left[k(p-m) - \frac{q}{c-m} \right] + b. \quad (13)$$

Dieser Ausdruck für y wird in (11) eingesetzt und vereinfacht

$$\begin{aligned} & \frac{(p-m) \left(1 + \frac{k}{k'-k} \right) - \frac{q}{(c-m)(k'-k)}}{p-b} \\ &= \left\{ \frac{1}{k'-k} \left[\frac{q}{c-m} - k(p-m) \right] \right\}^{k/k'} \end{aligned} \quad (14)$$

Setzt man

$$\frac{q}{c-m} - k(p-m) = A \quad (15)$$

dann geht (14) über in:

$$b^{k/k'} = \frac{\left(\frac{A}{k'-k} \right)^{k/k'}}{(p-m) - \frac{A}{k'-k}} \cdot (p-b). \quad (16)$$

Wegen des auftretenden Exponenten kann in diesem Ausdruck die Größe b nicht in geschlossener Form ermittelt werden. Für die näherungsweise Lösung berechnet man den Zahlenwert des Ausdrucks

$$\frac{\left(\frac{A}{k' - k}\right)^{k/k'}}{(p - m) - \frac{A}{k' - k}} = Z \quad (16a)$$

und trägt die beiden Funktionen

$$b^{k/k'} \quad \text{und} \quad Z \cdot (p - b)$$

in Abhängigkeit von b auf. Der gesuchte Wert von b ergibt sich dann graphisch aus dem Schnittpunkt der beiden Kurven.

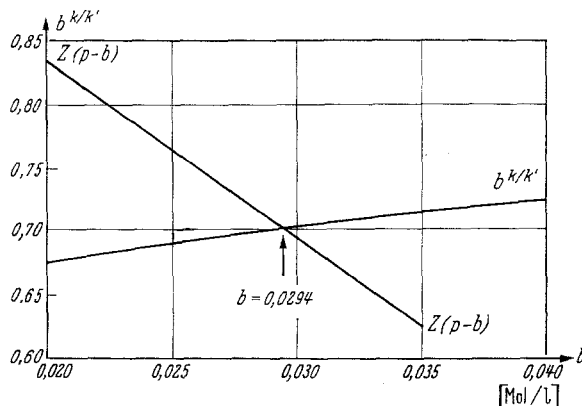


Abb.3. Graphische Ermittlung von b nach Gl. (16)

Für Abb.3 wurde die in Abb.1 bei $t = 10$ min gezogene Tangente zugrunde gelegt. Der ermittelte Wert (0,0294 Mol/l) stimmt mit der theoretischen Größe (0,030 Mol/l) gut überein. Eine derartige Qualität der Ergebnisse ist ganz allgemein bei Tangenten mit relativ großem Steigungswinkel zu erwarten. Liegen die Tangenten dagegen relativ flach an, dann liefert das Verfahren unsichere Werte. Verschiedene Tangenten, die an die in Abb.1 gezeigte Kurve gelegt wurden, ergaben folgende Werte:

$$(b: \text{Soll} = 0,0300 \text{ Mol/l} \hat{=} 37,5\%)$$

Punkt	t [min]	m [Mol/l]	q [Mol · l ⁻¹ · min ⁻¹]	b [Mol/l]	b in %	A in %
1	10	0,0216	0,001 316	0,0294	36,8	- 0,7
2	20	0,0314	0,000 704	0,0300	37,5	0,0
3	40	0,0408	0,000 340	0,0310	38,7	+ 1,2
4	250	0,0651	0,000 055	0,0523	65,4	+ 27,9

Die in Gl. (16) angegebene Lösung entspricht effektiv der inversen Beziehung von (3), wobei die durch die graphische Ermittlung von q verursachten Fehler den bei der näherungsweise Auswertung von (3) bedingten Ungenauigkeiten gleichwertig sein dürften. Abgesehen von den fehlenden Bedingungen (z.B. unterliegt das Verhältnis c zu $a+b$ keiner Voraussetzung) ist aber die Gl. (16) gegenüber (3) relativ einfach, so daß es naheliegend ist, diese Lösung von Voraussetzungen in k und k' zu befreien. Eine derartige Verallgemeinerung kann auf zwei Wegen geschehen.

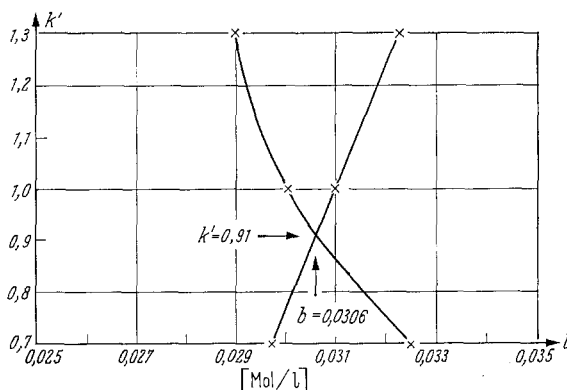


Abb.4. Doppelnäherung zur Ermittlung von b nach Gl. (16)

1. Ist nur die Konstante k bekannt (d.h. k' unbekannt), dann wendet man Gl. (16) auf 2 Punkte an und ermittelt für ein beliebig vorgegebenes k' an beiden Punkten separat die entsprechenden Werte für b . Das Verfahren wird mit einigen anderen k' -Werten an denselben Punkten wiederholt und die erhaltenen b -Werte in Abhängigkeit von k' aufgetragen. Der Schnittpunkt der beiden Kurven gibt dann die für die beiden Punkte gültige k'/b Kombination wieder.

In Abb.4 ist eine solcher Näherung mit den Punkten 2 ($t = 20$ min) und 3 ($t = 40$ min) wiedergegeben. Für k' wurden hierbei die Werte 0,7; 1,0 und 1,3 gewählt.

Sind beide Konstanten unbekannt, dann wird unter Einbeziehung eines 3. Punktes bei einem beliebig vorgegebenen k die Konstante k' wie eben beschrieben variiert. Das Verfahren wird mit verschiedenen k -Werten wiederholt und die sich für jede Kombination ergebenden Schnittpunkte miteinander verbunden. Auf diese Weise entstehen im $k/k'/b$ -Raum 3 räumliche Kurven, die sich in dem gesuchten $k/k'/b$ -Wert schneiden. Zur Auswertung projiziert man die Kurven auf eine der 3 möglichen Ebenen und ermittelt graphisch die gesuchte Kombination. Da das Verfahren äußerst langwierig ist, besitzt es nur theoretisches Interesse.

2. Die Auswertung gestaltet sich einfacher, wenn zuerst die fehlenden Konstanten und danach mittels Gl. (16) die gesuchte Konzentration b bestimmt werden. In diesem Fall stellt man die Gl. (16) für 2 Zeiten auf

($t_1 \hat{=} A_1, m_1, q_1$ und $t_2 \hat{=} A_2, m_2, q_2$) und setzt über die linke Seite von (16) gleich.

$$\frac{\left(\frac{A_1}{k' - k}\right)^{k/k'}}{(p - m_1) - \frac{A_1}{k' - k}} \cdot (p - b) = \frac{\left(\frac{A_2}{k' - k}\right)^{k/k'}}{(p - m_2) - \frac{A_2}{k' - k}} \cdot (p - b). \quad (17)$$

Hieraus folgt:

$$\log \frac{A_1}{A_2} = \frac{k'}{k} \cdot \log \frac{\frac{q_1}{c - m_1} - k' \cdot (p - m_1)}{\frac{q_2}{c - m_2} - k' \cdot (p - m_2)}. \quad (18)$$

Da die Größe A nach (15) nur k enthält, läßt sich dieser relativ einfache Ausdruck schematisch wie folgt wiedergeben.

$$\log f_{1,2}(k) = \frac{k'}{k} \cdot \log f_{1,2}(k') \quad (18a)$$

(Die Indices bei f geben an, welche Punkte zur Berechnung benutzt werden.)

Ist nur eine Konstante bekannt (z. B. k), dann ist die linke Seite von (18) konstant, während die rechte Seite in Abhängigkeit von k' eine Kurve ergibt.

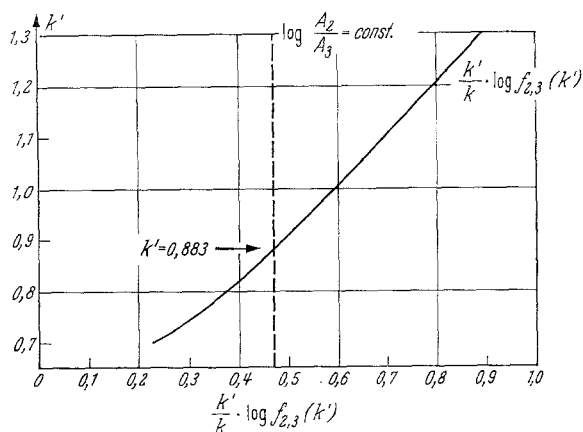


Abb. 5. Bestimmung von k' nach Gl. (18). $k = 0,1$

Sind beide Konstanten unbekannt, dann muß die in Abb. 5 gezeigte Ermittlung von k' für verschieden vorgegebene k -Werte wiederholt werden. Man erhält aus diesen Schnittpunkten eine Kurve $k' = f(k)$. Mit Hilfe eines 3. Punktes der experimentellen Kurve wird das Verfahren wiederholt und — wie in Abb. 6 gezeigt wird — die für alle 3 Punkte gültige Kombination der beiden Konstanten graphisch bestimmt.

Die so gewonnenen Konstanten setzt man, wie oben bereits erwähnt, in Gl. (16) ein und ermittelt die Konzentration b nach dem in Abb. 3 gezeigten Schema.

In dem vorliegenden Beispiel erhält man aus der in Abb. 1 gezeigten Kurve für $b = 0,0285 \text{ Mol/l} \hat{=} 35,6\%$. Das entspricht einem Fehler von $1,9\%$. Die Größe des Fehlers hängt im wesentlichen von dem Verhältnis der beiden Konstanten ab.

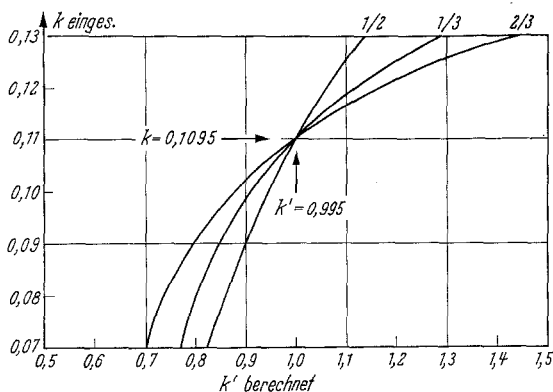


Abb. 6. Bestimmung der Konstanten k und k' nach Gl. (18)

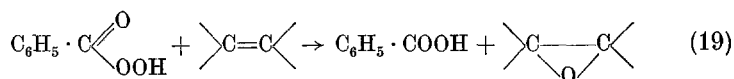
Bei großen Unterschieden kann mit kleinen Abweichungen gerechnet werden und umgekehrt.

Über das Differentialgesetz lassen sich nur einfache simultane Reaktionen auswerten. Das Verfahren versagt bei höheren Systemen (Gemische aus 3 Komponenten usw.), da die

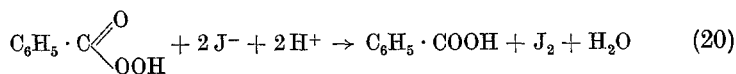
hierbei auftretenden Gleichungssysteme in jedem Fall zu kompliziert sind.

Anwendung auf ein einfaches System

Die obigen Beziehungen wurden am Beispiel der analytisch bedeutungsvollen *Reaktion zwischen Olefinen und Benzopersäure* auf ihre Leistungsfähigkeit überprüft. Die Oxydation der Olefine mit Benzopersäure gemäß Gl. (19) verläuft nach dem Zeitgesetz 2. Ordnung.



Die Reaktionsgeschwindigkeit wird hierbei durch Ermittlung der noch vorhandenen Benzopersäure mittels KJ bestimmt.



Auf diese Weise gewonnene Geschwindigkeitskonstanten einfacher Reaktionen (z.B. Ölsäure mit Benzopersäure) zeigen jedoch in den meisten Fällen einen charakteristischen Gang^{1,4,5,7,10}.

Die am Ende eines Versuches auftretenden Abweichungen sind — wie die Fehlerrechnung zeigt — auf Nebenreaktionen zurückzuführen. Diese täuschen bei großen Zeiten eine zu hohe Anfangskonzentration an Olefinen vor. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung fanden SAFFER u. JOHNSON¹¹ bei Ölsäure einen Umsatz von 116% und bei Polybutadienen einen bis zu 160% der Theorie.

Die zu Beginn einer Reaktion auftretenden Störungen wurden von KOLTHOFF u. LEE⁷ auf Verunreinigungen von größerer Oxydationskraft zurückgeführt. Diese Deutung ist aber mit verschiedenen experimentellen Befunden nicht in Einklang zu bringen. Es konnte von uns statt dessen nachgewiesen werden, daß die Abbruchreaktion gemäß (20) nicht augenblicklich erfolgt. Durch eine geeignete Versuchsanordnung*, die diese Tatsache berücksichtigt, läßt sich diese Fehlerquelle jedoch weitgehend ausschalten.

Experimentell wurden bei der analytischen Trennung eines Olefingemisches folgende Werte erhalten:

1-Octen	$a = 0,02751 \text{ Mol/l} \hat{=} 71,5\%$
Ölsäure	$b = 0,01095 \text{ Mol/l} \hat{=} 28,5\%$
Persäure	$c = 0,02270 \text{ Mol/l}$
Lösungsmittel: C_6H_6	Temp. = 30° C

Die Titration lieferte (letzte Stelle von m ist abgeschätzt):

t [min]	m [Mol/l]	t [min]	m [Mol/l]
6,7	0,00258	102,5	0,01225
14,6	0,00489	140,3	0,01364
23,0	0,00651	192,0	0,01437
35,4	0,00813	256,3	0,01529
49,0	0,00960	326,0	0,01600
70,4	0,01095	449,0	0,01724

Für die an die Reaktionskurve in den Punkten 1, 2 und 3 angelegten Tangenten ergaben sich folgende Neigungen:

Punkt	t [min]	q nach Gl. (9) [$\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$]
1	15	241
2	50	$73 \cdot 10^{-6}$
3	250	12

Die Berechnung erfolgte unter der Annahme, daß keine Konstante bekannt ist; es wurden daher für k und k' folgende Werte vorgegeben:

k	0,02	0,04	0,05	0,06	0,07
	0,08	0,09	0,12		
k'	1,0	1,3	1,5	1,7	1,8
	1,9	2,1	2,3	2,6	
				$\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	

Mit den verschiedenen k -Werten wird die linke Seite der Gl. (18), mit den k' -Werten die rechte Seite von Gl. (18) berechnet; die letzteren Ergebnisse werden mit allen möglichen Kombinationen von k'/k multipliziert. Aus der so erhaltenen Wertetabelle lassen sich bei vorgegebenen k' beide Seiten von Gl. (18) in Abhängigkeit von k aufzeichnen und die Schnittpunkte graphisch ermitteln:

* Über Einzelheiten wird in der IV. Mitteilung ausführlich berichtet.

Graphisch ermittelte k -Werte

k'	Kombination der Punkte		
	$1/2$	$1/3$	$2/3$
1,0			0,0321
1,3		0,0242	0,0517
1,5		0,0467	0,0587
1,7	0,0260	0,0590	0,0630
1,8	0,0425	0,0628	0,0646
1,9	0,0575	0,0656	0,0658
2,1	0,0825	0,0682	0,0675
2,3	0,1015	0,0690	0,0686
2,6			0,0690

Die Werte der 3 Spalten stellt man wiederum in Form von Kurven dar und bestimmt den gemeinsamen Schnittpunkt dieser 3 Kurven.

$$k' = 1,96 \quad k = 0,0665 \quad l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

(An reiner Ölsäure bzw. 1-Octen ergaben sich folgende Werte: $k' = 1,86$ und $k = 0,0666$.)

Mit diesen beiden Konstanten ergibt sich schließlich über den in Abb. 3 gezeigten Lösungsweg:

$$b: \text{Soll} = 28,5\% \quad \text{Ist} = 27,2\% \quad \Delta = 1,3\%$$

An der auftretenden Abweichung von 1,3% dürften die Fehler der graphischen Näherung, sowie die experimentellen Ungenauigkeiten zu gleichen Anteilen beteiligt sein.

Zusammenfassung

Für die quantitative Auswertung des Geschwindigkeitsverlaufes von Simultanreaktionen wurden bisher die reinen Komponenten des zu untersuchenden Gemisches für Eichmessungen benötigt. In dem vorliegenden Beitrag wird ein Verfahren beschrieben, das ermöglicht, die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen aus der Reaktionskurve selbst zu bestimmen. Die Berechnungen basieren auf den Differentialgleichungen und benutzen die graphisch ermittelte Summe der Differentialquotienten. Die Brauchbarkeit der Methode wird am Beispiel der Reaktion zwischen Olefinen und Benzopersäure dargelegt.

Literatur

- ¹ BOESEKEN, J., u. J. S. P. BLUMENBERGER: Recueil. Trav. chim. Pays-Bas 44, 91 (1925). — ² VAN DER CORPUT, J. G., u. H. J. BACKER: Acad. Sci. Amsterdam 41, 1058 (1938). — ³ CURNOW, H. J.: J. London Math. Soc. 3, 89 (1928). — ⁴ ELMERS, E.: Liebigs Ann. Chem. 567, 116 (1950). — ⁵ HÜCKEL, W., u. A. HUBELE: J. prakt. Chem., 4. Reihe, 7, 1 (1958). — ⁶ KOLTHOFF, I. M., u. T. S. LEE: J. Polymer. Sci. 2, 206 (1947). — ⁷ KOLTHOFF, I. M., T. S. LEE u. M. A. MAIRS: J. Polym. Sci. 2, 199 (1947). — ⁸ LEE, T. S.: Analyt. Chemistry 21, 537 (1949). —

⁹ LEE, T. S., u. I. M. KOLTHOFF: Ann. New York Acad. Sci. **53**, 1093 (1951). —

¹⁰ MEERWEIN, H.: J. prakt. Chem. **113**, 9 (1926). — ¹¹ SAFFER, A., u. B. L. JOHNSON: Ind. Engng. Chem. **40**, 538 (1948).

Prof. Dr. G. GEISELER,

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Leipzig, Leipzig C 1, Linnéstr. 2

Dr. E. O. SCHMALZ, Premnitz, Kreis Rathenow, Wohnheim am Hafen 3

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig

Beitrag zur reaktionskinetischen Simultananalyse

II. Analyse einfacher Systeme auf Basis des integralen Zeitgesetzes*

Von

E. O. SCHMALZ** und G. GEISELER

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 26. Oktober 1961)

Wie in der ersten Mitteilung¹ gezeigt wurde, gelten für zwei simultan verlaufende Reaktionen, falls beide Teilvorgänge dem Zeitgesetz 2. Ordnung gehorchen, folgende Differentialgleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(c-x-y) \quad (1a)$$

$$\frac{dy}{dt} = k'(b-y)(c-x-y) \quad (1b)$$

Hierin bedeuten: a, b = Ausgangskonzentrationen zweier voneinander unabhängiger Substanzen; c = Ausgangskonzentration des mit a und b reagierenden Reaktionspartners; x, y = umgesetzte Mengen im Konzentrationsmaß; k, k' = Geschwindigkeitskonstanten.

Die mathematische Behandlung dieses Gleichungssystems führt auf das Integral (2), das sich in geschlossener Form nicht berechnen läßt.

$$\int_0^t k \cdot dt = - \int_a^{a-x} \frac{d(a-x)}{(c-a-b)(a-x) + (a-x)^2 + \frac{b}{a^{k'/k}} \cdot (a-x)^{\frac{k+k'}{k}}} \quad (2)$$

Die näherungsweise Integration dieser Funktion liefert derartig komplizierte Ausdrücke, daß das Problem nur bei bekannten Geschwindigkeitskonstanten gelöst werden kann. Wie in der I. Mitteilung dargelegt

* I. Mitteilung: SCHMALZ, E. O., u. G. GEISELER: diese Z. **188**, 241 (1962).

** Teil der Dissertation, Universität Leipzig 1961.