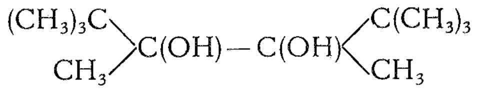
Chemistry. — *Reaktionsgeschwindigkeit von Gemischen. I. Bimolekulare Reaktion von zwei gemischten Substanzen mit einer dritten Substanz.* Von J. G. VAN DER CORPUT und H. J. BACKER.

(Communicated at the meeting of November 26, 1938.)

Die Untersuchung von Reaktionsgeschwindigkeiten beim Studium chemischer Strukturprobleme führte zu Differentialsysteme erster Ordnung, die zu einem speziellen Typus gehören und deren Lösung für die Chemie von Bedeutung ist. Wir beabsichtigen in einigen Mitteilungen, von denen diese die erste ist, diese Differentialsysteme ausführlich zu behandeln und auszerdem anzugeben, in wiefern die so erhaltenen Resultate auf chemische Reaktionsprobleme angewandt werden können. In dieser Arbeit beschränken wir uns auf einen Spezialfall und zwar, wie der Untertitel angibt, auf die bimolekulare Reaktion zwischen einer Substanz und einer Mischung zweier Substanzen. Zunächst werden wir auseinandersetzen, in welcher Weise wir zu dem in dieser Mitteilung behandelten Problem gekommen sind.

Bei der Reduktion des Pinakolins in ätherischer Lösung mit Natrium und Wasser entsteht ein bei 74.5° schmelzendes Pinakol (ditertiäres 1,2-Diol). Der Versuch dasselbe Pinakol synthetisch aus Diacetyl und Tertiobutylmagnesiumchlorid darzustellen, liefert ein bei 69° schmelzendes Produkt [1]).

Die beiden Verbindungen haben dieselbe procentische Zusammensetzung und, nach ihrer Bildung und ihrem Verhalten bei der Oxydation, dieselbe Strukturformel:



Die Folgerung, dass die beiden isomeren Diole sich nur in sterischer Hinsicht unterscheiden, liegt auf der Hand; die Anwesenheit von zwei gleichartigen asymmetrischen Kohlenstoffatomen gibt die Möglichkeit des Auftretens von zwei Isomeren. Zur Beurteilung der sterischen Struktur der zwei Diole, die wir im Folgenden mit Diol 74.5° und Diol 69° bezeichnen werden, wurde zunächst die Geschwindigkeit der Oxydation mittels Bleitetracetat untersucht.

Ein Molekul Diol reagiert mit einem Molekul Bleitetracetat. Sind a und b die Anfangskonzentrationen (G. Mol./L) des Diols, bezw. des Bleitetracetats und bezeichnen $a-x$ und $b-x$ die bezüglichen Konzentrationen nach t

[1]) H. J. BACKER, Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, **57**, 967—988 (1938).

Minuten, so liegt es nahe für diese bimolekulare Reaktion die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)\,(b-x)$$

zu betrachten, wo k eine Reaktionskonstante bezeichnet. Für $t=0$ ist $x=0$, sodass wir dann finden

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{a^2 k t}{1+akt} && \text{falls } b=a \text{ ist,} \\ &= \frac{e^{bkt}-e^{akt}}{\frac{1}{a}e^{bkt}-\frac{1}{b}e^{akt}} && \text{falls } b \neq a \text{ ist.} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Ist $b=a$, so strebt daher x bei unbeschränkt wachsendem t nach a, aber nur langsam, denn $a-x$ hat dieselbe Grössenordnung wie $\frac{1}{t}$. Ist $b>a$, so strebt x für $t \to \infty$ wiederum nach a, und zwar, falls $b-a$ nicht klein ist, sehr schnell; $a-x$ hat in diesem Falle dieselbe Grössenordnung wie $e^{-(b-a)t}$. Ist schliesslich $b<a$, so strebt x bei unbeschränkt wachsendem t nach b und das geht wiederum, falls $a-b$ nicht klein ist, schnell, da $b-x$ dann die Grössenordnung von $e^{-(a-b)t}$ besitzt. Im Spezialfall $b=a$ ist daher die Reaktion für grosses t nur langsam, während der Prozess in den andern Fällen, nämlich wenn $b>a$ oder $b<a$ ist, für grosse Werte von t verhältnismässig schnell verläuft. Wir betonen diese Tatsache, weil wir bei den folgenden Problemen einem analogen Ergebnis begegnen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird für grosses t in erheblichem Masze vom Verhältnis der Anfangskonzentrationen abhängen und, wie wir sehen werden, brauchen wir bei unseren späteren Problemen in der Untersuchung des Reaktionsverlaufs für grosse Werte von t verschiedene Methoden, je nach der Wahl der Anfangskonzentrationen. Dieser Schwierigkeit begegnen wir nicht, wenn wir die Reaktion nur für nicht zu grosses t kennen wollen; bei den durch uns untersuchten Problemen reicht in diesem Fall eine und dieselbe Methode aus.

Kehren wir nun zu der Reaktion zwischen Diol und Bleitetracetat zurück, und zwar für den Spezialfall $b=a$. Gilt (1), so hat $\frac{x}{ta\,(a-x)}$ den konstanten Wert k. In der Tat fanden wir beim synthetischen Diol 69° für diesen Bruch einen konstanten Wert, aber zu unserer Verwunderung nahm der genannte Bruch beim Diol 74.5° bei wachsender Zeit monoton ab. Da eine Wiederholung der Experimente dasselbe Resultat ergab, muss man folgern, dass das Diol 74.5° keine einheitliche Substanz sei. Die Abnahme des Bruches ist begreiflich, wenn das Diol 74.5° aus zwei mit verschiedener Geschwindigkeit reagierenden Substanzen besteht. Die Reaktion des Diols

74.5° mit Chlorwasserstoff hat diese Auffassung bestätigt; in kleiner Ausbeute entsteht ein drittes, gegen Säuren ziemlich beständiges Isomere, nämlich ein bei 88° schmelzendes Diol. Dieses Diol 88° gibt bei der Oxydation mit Bleitetracetat für $\frac{x}{ta(a-x)}$ einen konstanten Wert und kann daher einheitlich sein.

Bei der Untersuchung der Schmelzdiagramme der Mischungen der drei Diole stellte es sich heraus, dass das Diol 74.5° eine Molekularverbindung von 2 Molekülen des Diols 69° und 3 Molekülen des Diols 88° ist; die Mischung dieser einheitlichen Diole ergab das Diol 74.5°. Das Diol 69° wird viel schneller als das Diol 88° von Säuren angegriffen, so dass die Behandlung des Gemisches mit Chlorwasserstoff nur die letzte Komponente übrig lässt.

Wir wollen untersuchen, ob die Oxydationsgeschwindigkeit des zusammengesetzten Diols 74.5° mit den aus den Schmelzpunktsdiagrammen erhaltenen Resultate übereinstimmt. Von den gemachten Messungen werden wir drei Reihen erwähnen, die wir bezw. mit I, II und III bezeichnen. Die Reaktionsgeschwindigkeit k bezeichnen wir für Diol 69° mit k_1 und für Diol 88° mit k_2; die Anfangskonzentrationen dieser beiden Stoffe nennen wir bezw. a_1 und a_2, sodass $a = a_1 + a_2$ die Anfangskonzentration des gemischten Diols ist.

Um die Oxydation bei 0° ausführen zu können, haben wir in Versuch I eine Lösung von Bleitetrapropionat in Propionsäure als Oxydationsmittel genommen. Die Versuche II und III sind bei 20° mit einer Lösung von Bleitetracetat in Essigsäure ausgeführt worden. Bei den Versuchen I und II haben wir das Diol 74.5° selbst genommen, aber im Experiment III haben wir statt dieses Diols eine Mischung von 1 Molekül Diol 69° und 2 Molekülen Diol 88° gewählt.

In allen drei Versuchen wählen wir die Anfangskonzentration des Oxydationsmittels (Bleitetrapropionat oder Bleitetracetat) gleich der Anfangskonzentration a des gemischten Diols. Die Konzentration des gemischten Diols nach t Minuten bezeichnen wir mit $a-x = a\,v$. Was γ ist, werden wir später mitteilen.

Versuch I. Mischung der Diole und Bleitetrapropionat (0°).
$k_1 = 3.09$; $k_2 = 0.57$; $a_1 = 0.4\,a$; $a_2 = 0.6\,a$; $a = 0.00506$; $\gamma = 1.92$.

t	$100\,(a-x)$	$\frac{x}{a}$	$v = 1 - \frac{x}{a}$	t	$100\,(a-x)$	$\frac{x}{a}$	$v = 1 - \frac{x}{a}$
0	0.506	0	1	49	0.374	0.261	0.739
15	0.450	0.111	0.889	68	0.344	0.320	0.680
25½	0.425	0.160	0.840	89	0.317	0.374	0.626
38	0.394	0.221	0.779	104	0.303	0.401	0.599

Versuch II. Mischung der Diole und Bleitetracetat (20°).
$k_1 = 26.5$; $k_2 = 3.68$; $a_1 = 0.4\,a$; $a_2 = 0.6\,a$; $a = 0.005$; $\gamma = 1.820$.

t	$100\,(a-x)$	$\frac{x}{a}$	$v = 1 - \frac{x}{a}$	$\frac{1}{v}$	$\frac{1}{v} - k_2 a t$	Berechnet v	Berechnet $\frac{x}{a}$
0	0.500	0	1	1	1	—	—
6	0.378	0.244	0.756	1.323	1.213	—	—
11	0.321	0.358	0.642	1.558	1.356	—	—
17	0.282	0.436	0.564	1.773	1.460	—	—
25	0.244	0.512	0.488	2.049	1.589	—	—
35	0.215	0.570	0.430	2.326	1.682	—	—
45	0.195	0.610	0.390	2.564	1.736	—	—
60	0.172	0.656	0.344	2.907	1.803	—	—
75	0.155	0.690	0.310	3.226	1.846	0.312	0.688
90	0.142	0.716	0.284	3.521	1.865	0.288	0.712
105	0.131	0.738	0.262	3.817	1.885	0.266	0.734
120	0.122	0.756	0.244	4.098	1.890	0.248	0.752
150	0.107	0.786	0 214	4.673	1.913	0.218	0.782
180	0.095	0.810	0.190	5.263	1.951	0.195	0.805
210	0.085	0.830	0.170	5.882	2.018	0.176	0.824
240	0.077	0.846	0.154	6.494	2.078	0.160	0.840
270	0.069	0.862	0.138	7.246	2.278	0.147	0.853
420	0.048	0.904	0.096	10.417	2.689	0.104	0.896

Wir werden nun das Problem folgendermassen allgemein formulieren: Eine Substanz B gibt mit jeder der beiden Komponenten A_1 und A_2 einer Mischung eine bimolekulare Reaktion; die Anfangskonzentrationen von B, A_1 und A_2 seien bezw. b, a_1 und a_2. Es werde gefragt, wie die Konzentrationen von der Zeit abhängen. Sind a_1-x_1, a_2-x_2 und $b-x = b-(x_1+x_2)$ die Konzentrationen nach t Minuten von A_1, A_2 und B, so liefert die Teilreaktion zwischen B und A_1 die Differentialgleichung

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1\,(b-x)\,(a_1-x_1)$$

und die Teilreaktion zwischen B und A_2 gibt

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2\,(b-x)\,(a_2-x_2),$$

sodass die Aufgabe ist das System dieser zwei Differentialgleichungen

Versuch III. Mischung der Diole und Bleitetracetat (20°).
$k_1 = 26.5$; $k_2 = 3.68$; $a_1 = \frac{1}{3}a$; $a_2 = \frac{2}{3}a$; $a = 0.005$; $\gamma = 1.604$.

t	$100\,(a-x)$	$\frac{x}{a}$	$v = 1 - \frac{x}{a}$	$\frac{1}{v}$	$\frac{1}{v} - k_2\,a\,t$	Berechnet v	Berechnet $\frac{x}{a}$
0	0.500	0	1	1	1	—	—
5	0.392	0.216	0.784	1.276	1.184	—	—
11	0.332	0.336	0.664	1.506	1.304	—	—
17	0.291	0.418	0.582	1.718	1.405	—	—
25	0.257	0.486	0.514	1.946	1.486	—	—
35	0.278	0.544	0.456	2.193	1.549	—	—
45	0.205	0.590	0.410	2.439	1.611	—	—
60	0.180	0.640	0.360	2.778	1.674	—	—
75	0.161	0.678	0.322	3.106	1.726	0.335	0.665
90	0.146	0.708	0.292	3.425	1.769	0.307	0.693
105	0.134	0.732	0.268	3.731	1.799	0.283	0.717
120	0.123	0.754	0.246	4.065	1.857	0.262	0.738
150	0.107	0.786	0.214	4.673	1.913	0.229	0.781
180	0.095	0.810	0.190	5.263	1.951	0.204	0.796
210	0.085	0.830	0.170	5.882	2.018	0.188	0.812
240	0.076	0.848	0.152	6.579	2.163	0.166	0.834
270	0.068	0.864	0.136	7.353	2.385	0.152	0.848
400	0.049	0.902	0.098	10.204	2.844	0.111	0.889

zu untersuchen; hierin ist $x = x_1 + x_2$. Dieses Differentialsystem hat den Nachteil, dass es fünf verschiedene Parameter k_1, k_2, a_1, a_2 und b enthält. Wird

$$\frac{k_2}{k_1} = \mu \quad \text{und} \quad \frac{b}{a_1 + a_2} = 1 + \lambda$$

gesetzt, so geht das Differentialsystem durch die Substitution

$$a_1 - x_1 = (a_1 + a_2)\,y\,; \quad a_2 - x_2 = (a_1 + a_2)\,z\,; \quad (a_1 + a_2)\,k_1\,t = T$$

über in das System

$$\frac{dy}{dT} = -y\,(y + z + \lambda)\,; \qquad \frac{dz}{dT} = -\mu\,z\,(y + z + \lambda),$$

das nur die zwei Parameter μ und λ enthält. Ohne Beschränkung können wir $\mu \leqq 1$ voraussetzen, da wir sonst nur k_1 und k_2 untereinander zu

vertauschen brauchen. Wir dürfen sogar $\mu < 1$ annehmen, da der Spezialfall $\mu = 1$ elementar behandelt werden kann. Wir werden in dieser Mitteilung fünf verschiedene Probleme behandeln und auf jedes dieser Probleme eine geeignete Methode anwenden.

Erstes Problem.

Zu irgend einer Zeit $T = T_0$ seien $y = y_0$ und $z = z_0$ gegeben; dabei sei $y_0 + z_0 + \lambda$ positiv. Ist es möglich y und z als Funktionen von T in der Umgebung von T_0 zu bestimmen? Die Antwort auf diese Frage lautet bejahend. Für jedes zwischen $T_0 - \frac{1}{y_0 + z_0 + |\lambda|}$ und $T_0 + \frac{1}{y_0 + z_0 + |\lambda|}$ liegende T können y und z nach steigenden Potenzen von $T - T_0$ entwickelt werden und wir können diese Entwicklungen auf die folgende Gestalt bringen

$$\left.\begin{aligned} y &= c_0 - c_1\,(T - T_0) + c_2\,(T - T_0)^2 - c_3\,(T - T_0)^3 + \dots \\ &\text{und} \\ z &= g_0 - g_1\,(T - T_0) + g_2\,(T - T_0)^2 - g_3\,(T - T_0)^3 + \dots, \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (2)$$

also

$$y + z = l_0 - l_1\,(T - T_0) + l_2\,(T - T_0)^2 - l_3\,(T - T_0)^3 + \dots,$$

wo $l_n = c_n + g_n$ ist. Hierin ist $c_0 = y_0$ und $g_0 = z_0$; die Koeffizienten $c_1, c_2, \dots, g_1, g_2, \dots, l_1, l_2, \dots$ sind Polynome in y_0, z_0, μ und λ mit positiven Koeffizienten, die durch die rekurrenten Beziehungen

$$n\,c_n = (\lambda + l_0)\,c_{n-1} + l_1\,c_{n-2} + l_2\,c_{n-3} + \dots + l_{n-1}\,c_0 \quad . \quad . \quad (3)$$

und

$$\frac{1}{\mu}\,n\,g_n = (\lambda + l_0)\,g_{n-1} + l_1\,g_{n-2} + l_2\,g_{n-3} + \dots + l_{n-1}\,g_0 \quad . \quad . \quad (4)$$

bestimmt werden, insbesondere

$$\begin{aligned} c_1 &= (\lambda + l_0)\,c_0 = y_0\,(y_0 + z_0 + \lambda)\,; \\ g_1 &= \mu\,(\lambda + l_0)\,g_0 = \mu\,z_0\,(y_0 + z_0 + \lambda)\,; \\ l_1 &= (y_0 + \mu\,z_0)\,(y_0 + z_0 + \lambda)\,; \\ 2\,c_2 &= (\lambda + l_0)\,c_1 + l_1\,c_0 = y_0\,(y_0 + z_0 + \lambda)\,(2\,y_0 + z_0 + \mu\,z_0 + \lambda), \\ 2\,g_2 &= \mu\,(\lambda + l_0)\,g_1 + \mu\,l_1\,g_0 = \mu\,z_0\,(y_0 + z_0 + \lambda)\,(\mu\,y_0 + y_0 + 2\,\mu\,z_0 + \mu\,\lambda), \\ 2\,l_2 &= (y_0 + z_0 + \lambda)\,\{y_0\,(2\,y_0 + z_0 + \lambda) + 2\,y_0\,z_0\,\mu + \mu^2\,z_0\,(y_0 + 2\,z_0 + \lambda)\}. \end{aligned}$$

Wie wir beweisen werden, ist für $n = 1, 2, \dots$

$$|\,c_n\,| \leqq y_0\,(y_0 + z_0 + |\,\lambda\,|)^n \quad \text{und} \quad |\,g_n\,| \leqq \mu\,z_0\,(y_0 + z_0 + |\,\lambda\,|)^n, \quad . \quad (5)$$

also

$$|\,l_n\,| \leqq (y_0 + \mu\,z_0)\,(y_0 + z_0 + |\,\lambda\,|)^n.$$

Diese Ungleichungen liefern eine obere Schranke für die Fehler, die man macht, wenn man die gefundenen Reihenentwicklungen irgendwo abbricht.

Beispiel. Im Experiment I ist

$$\lambda = 0\,; \qquad \mu = \frac{k_2}{k_1} = \frac{0.57}{3.09} = 0.184$$

und

$$t = \frac{T}{a\,k_1} = \frac{T}{0.00506 \times 3.09} = 64.0\ T.$$

Wählt man $T_0 = 0$, so ist

$$y_0 = 0.4\,; \qquad z_0 = 0.6\,; \qquad y_0 + z_0 + |\,\lambda\,| = 1.$$

Die im Obigen genannten Entwicklungen konvergieren jedenfalls für jedes T mit Absolutwert < 1, also für jedes positive $t < 64$. Für jedes positive $t < 64$ können wir also $\frac{x}{a} = 1 - y - z$ nach steigenden Potenzen von t entwicklen und diese Entwicklung hat die Gestalt

$$\frac{x}{a} = l_1 \cdot \frac{t}{64} - l_2 \left(\frac{t}{64}\right)^2 + l_3 \left(\frac{t}{64}\right)^3 \ldots.$$

Mit Rücksicht auf die rekurrente Beziehungen (3) und (4) findet man

$$\begin{aligned}
&c_0 = 0.4\,; \quad g_0 = 0.6\,; \quad l_0 = c_0 + g_0 = 1\,;\\
&c_1 = c_0 = 0.4\,; \quad g_1 = \mu\, g_0 = 0.111\,; \quad l_1 = c_1 + g_1 = 0.511\,;\\
&c_2 = \tfrac{1}{2}(c_1 + l_1\, c_0) = \tfrac{1}{2}(0.4 + 0.204) = 0.302\,;\\
&g_2 = \tfrac{1}{2}\mu\,(g_1 + l_1\, g_0) = \tfrac{1}{2}\mu\,(0.111 + 0.307) = \tfrac{1}{2}\mu \times 0.418 = 0.039\,;\\
&l_2 = c_2 + g_2 = 0.341\,;\\
&c_3 = \tfrac{1}{3}(c_2 + l_1\, c_1 + l_2\, c_0) = \tfrac{1}{3}(0.302 + 0.204 + 0.136) = \tfrac{1}{3} \times 0.642 = 0.214\,;\\
&g_3 = \tfrac{1}{3}\mu\,(g_2 + l_1\, g_1 + l_2\, g_0) = \tfrac{1}{3}\mu\,(0.039 + 0.057 + 0.205)\\
&\quad = \tfrac{1}{3}\mu \times 0.301 = 0.019\,;\\
&l_3 = c_3 + g_3 = 0.233.
\end{aligned}$$

Bricht man die für $\frac{x}{a}$ gefundene Entwicklung unmittelbar nach dem Gliede $\pm\, l_n \left(\frac{t}{64}\right)^n$ ab, so ist der gemachte Fehler absolut kleiner als $l_1 \left(\frac{t}{64}\right)^{n+1}$, also kleiner als $0.52 \left(\frac{t}{64}\right)^{n+1}$. Die Theorie liefert daher für $\frac{x}{a}$ nach 15 Minuten

$$\frac{x}{a} = 0.511 \times \frac{15}{64} - 0.341 \times \left(\frac{15}{64}\right)^2 + 0.233 \left(\frac{15}{64}\right)^3$$

$$= 0.120 - 0.019 + 0.03 = 0.104$$

und sie gibt für $\frac{x}{a}$ nach 25.5 Minuten

$$\frac{x}{a} = 0.511 \times \frac{25.5}{64} - 0.341 \times \left(\frac{25.5}{64}\right)^2 + 0.233 \left(\frac{25.5}{64}\right)^3$$

$$= 0.204 - 0.054 + 0.012 = 0.162\,;$$

diese Werte stimmen sehr gut mit den experimentell gefundenen Werten 0.111 und 0.160 überein.

Zweites Problem.

Im zu untersuchenden Differentialsystem treten drei Veränderliche T, y und z auf. Zwischen y und z besteht eine einfache Beziehung, denn aus

$$\frac{dz}{dy} = \mu \frac{z}{y} \quad \text{folgt} \quad z = C_1\, y^{\mu}, \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

wo C_1 konstant ist. Wir brauchen also noch eine Beziehung zwischen den genannten drei Veränderlichen. Können wir diese finden, wenn λ positiv ist? Das ist in der Tat der Fall für jedes T, wofür $y + z < \lambda$ ist; denn dann hat man

$$\lambda\, T = -\log y - \sum_{\substack{n \geqq 0 \\ m \geqq 0}}{}' \frac{(-1)^{m+n} \binom{m+n}{n} z^m\, y^n}{(n + m\mu)\, \lambda^{m+n}} + C_2, \quad \ldots \quad (7)$$

wo C_2 constant ist und wo der Strich bezeichnet, dass das Glied mit $n = m = 0$ nicht auftritt. In diesen Mitteilungen bezeichnet $\log p$ immer den natürlichen Logarithmus von p, also den Logarithmus mit der Grundzahl e. Wir können auch schreiben

$$\lambda\, T = -\log y + \frac{1}{\lambda} \log\left(1 + \frac{y}{\lambda}\right) + \frac{1}{\mu\lambda} \log\left(1 + \frac{z}{\lambda}\right)$$

$$- \sum_{\substack{n \geqq 1 \\ m \geqq 1}} \frac{(-1)^{m+n} \binom{m+n}{n} z^m\, y^n}{(n + m\mu)\, \lambda^{m+n}} + C_2.$$

Diese Formeln sind sehr bequem für grosses T, da dann y und z klein sind.

Nehmen wir an, dass wir die Konstanten C_1 und C_2 bestimmt haben. Ist $\frac{x}{a} = 1 - (y + z)$ gegeben, so kann man mittels (6) die Zahlen y und z, also mittels (7) auch T berechnen.

Ist umgekehrt T gegeben und wird $\frac{x}{a} = 1 - (y + z)$ gefragt, so bestimmen wir zunächst zwei Zahlen y_0 und z_0, die der Beziehung (6) genügen und vermutlich approximativ gleich y und z sind; ersetzen wir in (7) y durch y_0 und z durch z_0, so geht T in T_0 über mit der Eigenschaft $y = y_0$ und $z = z_0$ für $T = T_0$. Liegt nun T_0 nicht zu weit von T entfernt, so kann man mit der beim ersten Problem entwickelten Methode $\frac{x}{a}$ berechnen.

Drittes Problem.

Ist es möglich y und z als explizite Funktionen von T zu schreiben, wenn λ negativ ist? In diesem Fall setzen wir $\lambda = -\varkappa$, sodass $\varkappa$ positiv ist. Die Schwierigkeit in diesem Falle ist, dass y und z bei unbeschränkt wachsender Zeit nicht nach Null streben, da $y + z - \varkappa$ positiv ist und nach Null strebt. Bezeichnen wir mit η und ζ die Grenzwerte von y und z, so ist $\eta + \zeta = \varkappa$ und aus (6) folgt $\zeta = C_1 \eta^{\mu}$, sodass wir η und ζ berechnen können. Wir werden zeigen, dass für hinreichend grosses T die Beziehungen

$$y = \eta + \sum_{h=1}^{\infty} A_h \, e^{-(k_1\eta + k_2\zeta)hat + h\gamma'} \quad \text{und} \quad z = \zeta + \sum_{h=1}^{\infty} B_h \, e^{-(k_1\eta + k_2\zeta)hat + h\gamma'}. \qquad (8)$$

gelten, wo γ' eine Konstante bezeichnet, $A_1 = \eta$, $B_1 = \mu\zeta$ ist und die übrigen Koeffizienten A_h und B_h durch die rekurrenten Relationen

$$(\eta + \mu\zeta)\, h\, A_h = \eta (A_h + B_h) + \sum_{n=1}^{h-1} A_{h-n} (A_n + B_n) \quad . \; . \; . \quad (9)$$

und

$$(\eta + \mu\zeta)\, h\, B_h = \mu\zeta (A_h + B_h) + \mu \sum_{n=1}^{h-1} B_{h-n} (A_n + B_n) \quad . \; . \quad (10)$$

bestimmt werden können, insbesondere

$$2\,(\eta + \mu\zeta)\, A_2 = \eta\,(2\eta + \mu\zeta + \mu^2\zeta)$$

und

$$2\,(\eta + \mu\zeta)\, B_2 = \mu\zeta\,(\eta + \mu\eta + 2\mu^2\zeta).$$

Wir werden beweisen dass wegen $\mu < 1$

$$0 < A_h < \eta, \qquad 0 < B_h < \mu\zeta \qquad (h \geqq 2) \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

ist und dass die für y und z gefundenen Entwicklungen für jedes $t > \frac{\gamma'}{(k_1\eta + k_2\zeta)\, a}$ gelten.

Viertes Problem.

Ist es möglich eine Beziehung zwischen t, y und z zu bekommen, wenn $\lambda = 0$ ist? Wir meinen natürlich eine Beziehung, die nicht mit (6) äquivalent ist. Ist $\mu < \frac{1}{2}$, so können wir eine solche Relation finden für jedes t, wofür $y < z$ ist; diese letzte Ungleichung ist gewiss für hinreichend grosses t erfüllt, da $\frac{y}{z}$ wegen (6) nach Null strebt. Wir bezeichnen $\frac{y}{z}$ mit ϱ und $\frac{\mu}{1-\mu}$ mit σ, sodass $0 < \sigma < 1$ ist. Für jedes t mit der Eigenschaft $\varrho < 1$ ist, wie wir beweisen werden,

$$k_2\, a\, t = \frac{1}{z}\, \psi(\varrho\,;\, \sigma) - \gamma, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (12)$$

wo γ eine Konstante bezeichnet, und

$$\psi(\varrho; \sigma) = 1 + \sigma \log(1 + \varrho) + \sigma^2 \sum_{h=1}^{\infty} \frac{(-1)^{h-1} \varrho^h}{h\;(h - \sigma)}$$

$$= 1 + \sigma \sum_{h=1}^{\infty} \frac{(-1)^{h-1} \varrho^h}{h - \sigma}$$

Beispiel. Anwendung auf den Versuch I, wobei

$$k_2\, a = 0{,}57 \times 0.00506 = 0.00288$$

und

$$\sigma = \frac{k_2}{k_1 - k_2} = \frac{0.57}{3.09 - 0.57} = \frac{0.57}{2.52} = 0.226,$$

also

$$0.00288\; t = \frac{1}{z}\, \psi(\varrho\,;\, 0.226) - \gamma$$

ist. Um die Konstante γ zu bestimmen, setzen wir $t = 0$, also $z = 0.6$ und $\varrho = \frac{2}{3}$, sodass wir finden

$$\gamma = \frac{10}{6}\, \psi\left(\frac{2}{3};\; 0.226\right)$$

$$= \frac{10}{6} \left\{ 1 + 0.226 \log \frac{5}{3} + 0.226^2 \sum_{h=1}^{\infty} \frac{(-1)^{h-1} \left(\frac{2}{3}\right)^h}{h\,(h - 0.226)} \right\}$$

$$= \frac{10}{6} \times 1.152 = 1.92.$$

Folglich ist

$$0.00288\; t = \frac{1}{z}\, \psi(\varrho\,;\, 0.226) - 1{,}92.$$

Es werde nun gefragt wann $\frac{x}{a}$ den Wert 0,401 hat. Wird $z = \frac{6}{10} u$ gesetzt, so ist

$$\frac{6}{10} u + y = z + y = 1 - \frac{x}{a} = 0.599$$

und Formel (6) liefert

$$y = 0.4 \times u^{\frac{1}{\mu}} = 0.4 \times u^{5.42},$$

somit

$$u + \frac{2}{3} u^{5.42} = 0.998,$$

woraus hervorgeht

$$u = 0.800; \qquad z = 0.480; \qquad y = 0.119; \qquad \varrho = 0.248.$$

Man hat daher

$$\psi(\varrho\,; 0.226) = 1 + 0.226 \log 1.248 + 0.226^2 \sum_{h=1}^{\infty} \frac{(-1)^{h-1}(0.248)^h}{h(h-0.226)}$$
$$= 1.065$$

und

$$\frac{1}{z} \psi(\varrho\,; 0.226) = \frac{1.065}{0.480} = 2.22,$$

also

$$t = \frac{2.22 - 1.92}{0.00288} = 104.$$

Dieses Ergebnis stimmt genau mit dem experimental gefundenen Resultat überein.

Fünftes Problem.

Gefragt wird nach dem asymptotischen Charakter der Konzentration, m.a.W. es wird gefragt nach dem Verhalten von $x = a(1-y-z)$ für sehr grosses t.

Betrachten wir zunächst den Fall $\lambda > 0$. Dann streben y und z bei unbeschränkt wachsendem t nach Null, sodass aus (7) folgt, dass $\lambda T + \log y$ einen Grenzwert hat. Wegen (6) ist $\log z - \mu \log y$ konstant, sodass auch

$$\log(y+z) - \mu \log y = \log z - \mu \log y + \log\left(1 + \frac{y}{z}\right)$$

nach einer festen Zahl strebt. Folglich hat auch

$$\lambda a k_2 t + \log(a-x) = \lambda \mu T + \log(y+z) + \log a$$

einen Grenzwert, womit bewiesen ist:

Ist $b > a$, so strebt $(b-a)\, k_2\, t + \log(a-x)$ bei unbeschränkt wachsendem t nach einer Konstante.

Jetzt werden wir das asymptotische Verhalten von x für negatives λ untersuchen. Wie wir schon bemerkt haben, streben y und z dann nach bekannten Grenzwerten η und ζ, deren Summe $\eta + \zeta$ den Wert $\varkappa = -\lambda$ hat. Aus (8) folgt, dass

$$e^{(k_1\eta + k_2\zeta)at}(y + z - \varkappa), \text{ also auch } (k_1\eta + k_2\zeta)\,a t + \log(y + z - \varkappa)$$

einen Grenzwert besitzt. Hieraus folgt, wegen

$$y + z - \varkappa = 1 - \frac{x}{a} - \frac{a-b}{a} = \frac{b-x}{a}:$$

Ist $b < a$, so strebt

$$(k_1\eta + k_2\zeta)\, a\, t + \log(b-x)$$

bei unbeschränkt wachsendem t nach einer Konstante; hierin sind η und ζ die Grenzwerte von y, bezw. z.

Es erübrigt uns noch den Fall $\lambda = 0$ zu untersuchen. In diesem Fall ist des Resultat ein ganz anderes. Wir setzen dabei $\mu < \frac{1}{2}$ voraus. Bei unbeschränkt wachsendem t strebt $\frac{\varrho}{z} = \frac{y}{z^2}$ wegen (6) nach Null, sodass auch

$$\frac{\psi(\varrho\,;\sigma) - 1}{z} = \frac{\sigma \log(1+\varrho)}{z} + \sigma^2 \sum_{h=1}^{\infty} \frac{(-1)^{h-1}\varrho^h}{h(h-\sigma)z}$$

nach Null strebt. Auszerdem ist

$$0 < \frac{1}{z} - \frac{1}{y+z} = \frac{y}{z(y+z)} < \frac{\varrho}{z};$$

aus (12) geht somit hervor, dass

$$\frac{1}{y+z} - k_2\, a\, t$$

bei unbeschränkt wachsendem t nach γ strebt. Hiermit ist bewiesen:

Ist $b = a$ und $\mu < \frac{1}{2}$, so strebt $\dfrac{1}{1 - \dfrac{x}{a}} - k_2\, at$ *nach der Zahl*

$$\gamma = \frac{1}{z_0} \psi\left(\frac{y_0}{z_0}; \sigma\right),$$

wo y_0 und z_0 die Werte von y, bezw. z zur Zeit $t = 0$ bezeichnen; hierbei wird $y_0 < z_0$ vorausgesetzt.

Die obigen Resultate liefern ein sehr bequemes Mittel um zu untersuchen, ob das Experiment für grosses t mit der Theorie übereinstimmt oder nicht. Stimmten die bei den Versuchen II und III experimentell gefundenen Werte von $\frac{x}{a}$ genau mit der Theorie überein, so wären die in der sechsten Spalte unter $\frac{1}{v}-k_2 at$ auftretenden Zahlen konstant, nämlich bei dem Experiment II gleich 1.820 und bei dem Experiment III gleich 1.604. Das ist nicht der Fall; die Reaktionen II und III verlaufen für grosses t etwas schneller als die Theorie angibt. Auf diese Tatsache kommen wir zurück in unserer folgenden Mitteilung, in der wir noch ein sechstes Problem behandeln werden.

Der Wert, den $\frac{1}{1-\frac{x}{a}}$ nach der Theorie annimmt, ist approximativ gleich $a\,k_2\,t+\gamma$. Auf diese Art kann man leicht für die Experimente II und III die in der 7ten und 8ten Spalte vorkommenden theoretischen Werte von $\frac{x}{a}$ berechnen. Nehmen wir z.B. beim Versuch II $t=420$. Dann besitzt der experimentell gefundene Wert von $v=1-\frac{x}{a}$ die Eigenschaft

$$\frac{1}{v}-a\,k_2\,t-\gamma=2.689-1.820=0.869;$$

man findet daher den theoretischen Wert von $\frac{1}{v}$ durch Verminderung des experimentalen Wertes um 0.869. Der theoretische Wert von v für $t=420$ ist somit beim Experiment II

$$\frac{1}{10.417-0.869}=\frac{1}{9.548}=0.104,$$

und der theoretische Wert von $\frac{x}{a}$ ist dann 0.896. Obgleich die Reaktion für grosses t etwas schneller verläuft als die Theorie angibt, ist die Abweichung nicht gross; für $\frac{x}{a}$ ist diese Abweichung, sogar bei $t=420$, nicht grösser als 1 %.

Ist $\lambda=0$, $\mu<\frac{1}{2}$ und $y_0<z_0$, so liefert $a\,k_2\,t+\gamma$ für hinreichend grosses t einen approximativen Wert, aber diese Approximation ist nur scharf, wenn $\frac{y}{z^2}$ klein ist. Ist $\frac{y}{z^2}$ nicht klein genug, so empfiehlt es sich

$$\tau=\frac{z_0}{y_0}\left\{z_0\,(a\,k_2\,t+\gamma)\right\}^{\frac{1}{\sigma}}$$

einzuführen. Einerseits bekommen wir dann

$$\tau=\frac{1}{\varrho}+A+B\varrho+C\varrho^2+\ldots,\qquad\qquad (13)$$

andererseits

$$\varrho=\frac{1}{\tau-A}+\frac{B}{(\tau-A)^3}+\frac{C}{(\tau-A)^4}+\ldots\qquad\qquad (14)$$

mit

$$A=\frac{1}{1-\sigma};\qquad B=\frac{\sigma}{2\,(1-\sigma)\,(2-\sigma)}$$

und

$$C=\frac{-\sigma}{2\,(2-\sigma)}+\frac{\sigma}{3\,(3-\sigma)}-\frac{\sigma^2}{6\,(1-\sigma)^2}.$$

Ist t, also τ bekannt, so kann man mittels (14) das Verhältnis $\varrho=\frac{y}{z}$, also auch y, z und $y+z=1-\frac{x}{a}$ berechnen. Ist umgekehrt $y+z$ gegeben, so kann man zunächst $\varrho=\frac{y}{z}$ und dann die korrespondierende Zeit t mit Hilfe von (13) bestimmen.

Beispiel. Wie gross ist $\frac{x}{a}$ bei dem Versuch I nach 104 Minuten? Dann ist

$$a\,k_2\,t=0.00288\times 104=0.300;$$
$$z_0\,(a\,k_2\,t+\gamma)=0.6\,(0.30+1.92)=1.332,$$
$$\tau=\tfrac{3}{2}\times 1.332^{4.421}=5.327,$$
$$\tau-A=5.327-1.292=4.035,$$

daher

$$\varrho=\frac{1}{4.035}+\frac{B}{4.035^3}+\frac{C}{4.035^4}+\ldots=2.48,$$

woraus folgt

$$y=0.119;\qquad z=0.480;\qquad \frac{x}{a}=1-(y+z)=0.401,$$

ein Resultat, das genau mit dem Experiment übereinstimmt.

Jetzt die Beweise für die in dieser Mitteilung behandelten Probleme.

Erstes Problem. Wird $c_0=y_0$ und $g_0=z_0$ gesetzt, und werden die Zahlen c_n und g_n $(n\geqq 1)$ durch die rekurrenten Beziehungen (3) und (4) definiert, so gelten die Ungleichungen (5); denn diese Ungleichungen gelten für $n=1$, und sind sie für $1, 2, \ldots, n-1$ statt n bewiesen, so folgen sie unmittelbar aus den rekurrenten Beziehungen. Die in (2) auftretenden Reihen konvergieren somit für jedes T zwischen $T_0 - \frac{1}{y_0 + z_0 + |\lambda|}$ und $T_0 + \frac{1}{y_0 + z_0 + |\lambda|}$ und definieren in diesem Intervall zwei Funktionen y und z, die dort dem gegebenen Differentialsystem genügen; denn man hat wegen (3)

$$y\,(y + z + \lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n\,(T - T_0)^n \sum_{h=0}^{n} c_h\, l_{n-h} + \lambda \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n\, c_n\,(T - T_0)^n$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n\,(n+1)\, c_{n+1}\,(T - T_0)^n = -\frac{dy}{dt}$$

und genau so beweist man

$$\mu z\,(y + z + \lambda) = -\frac{dz}{dT}.$$

Zweites Problem. Bezeichnet man die rechte Seite von (7) mit U, so ist

$$\frac{dU}{dT} = \frac{\partial U}{\partial y}\frac{dy}{dT} + \frac{\partial U}{\partial z}\frac{dz}{dT} = -(y+z+\lambda)\left(y\,\frac{\partial U}{\partial y} + \mu z\,\frac{\partial U}{\partial z}\right)$$

$$= (y+z+\lambda)\,(1 + \sum_{\substack{n \geqq 0 \\ m \geqq 0}}{}' (-1)^{m+n} \binom{m+n}{n} z^m\, y^n\, \lambda^{-m-n})$$

$$= (y+z+\lambda)\,(1 + \sum_{h=1}^{\infty} (-1)^h\,(y+z)^h\,\lambda^{-h})$$

$$= (y+z+\lambda)\left(1 - \frac{y+z}{(y+z+\lambda)}\right) = \lambda,$$

sodass U bis auf ein konstantes Glied gleich λT ist.

Drittes Problem. Wird $A_1 = \eta$ und $B_1 = \mu\zeta$ gesetzt, und werden A_h und B_h $(h \geqq 2)$ durch die rekurrenten Beziehungen (9) und (10) bestimmt, so gelten die Ungleichungen (11) für $h \geqq 2$; denn diese Ungleichungen sind evident für $h = 2$ und sind sie für $2, 3, \ldots, h-1$ statt h schon bewiesen, so folgen sie aus den rekurrenten Relationen (9) und (10). Die in (8) auftretenden Reihen definieren somit für jedes $t > \frac{\gamma'}{(k_1\eta + k_2\zeta)a}$ zwei Funktionen y und z und diese zwei Funktionen genügen dem gegebenen Differentialsystem, wie man unmittelbar durch Substitution verifizieren kann.

Viertes Problem. Differentiiert man die rechte Seite von (12) nach T, so bekommt man

$$-\frac{1}{z^2}\,\psi\,(\varrho\,;\sigma)\,\frac{dz}{dT} + \frac{1}{z}\,\frac{\partial\psi}{\partial\varrho}\,\frac{1}{z^2}\left(z\,\frac{dy}{dT} - y\,\frac{dz}{dT}\right)$$

$$= \psi\,(\varrho\,;\sigma)\,\frac{\mu}{z}\,(y+z) - \frac{\partial\psi}{\partial\varrho}\,(1-\mu)\,\frac{y}{z^2}\,(y+z)$$

$$= \psi\,(\varrho\,;\sigma)\,(1-\mu)\,\sigma\,(\varrho+1) - \frac{\partial\psi}{\partial\varrho}\,(1-\mu)\,(\varrho^2+\varrho)$$

$$= (1-\mu)\,\sigma\,(\varrho+1)\left\{1 + \sum_{h=1}^{\infty} \frac{(-1)^{h-1}\,\sigma\,\varrho^h}{h-\sigma}\right\} - (1-\mu)\,\sigma\,(\varrho+1) \sum_{h=1}^{\infty} \frac{(-1)^{h-1}\,h\,\varrho^h}{h-\sigma}$$

$$= (1-\mu)\,\sigma\,(\varrho+1)\left\{1 - \sum_{h=1}^{\infty} (-1)^{h-1}\,\varrho^h\right\} = (1-\mu)\,\sigma\,(\varrho+1)\left(1 - \frac{\varrho}{1+\varrho}\right),$$

und diese Antwort ist gleich $(1-\mu)\,\sigma = \mu$, sodass die rechte Seite von (12) bis auf ein konstantes Glied den Wert $\mu T = k_2\, a\, t$ hat.

Fünftes Problem. Aus (6) geht hervor

$$z = \frac{z_0}{y_0^{\mu}}\, y^{\mu}, \quad \text{also} \quad z = \frac{z_0^{\frac{1}{1-\mu}}}{y_0^{\frac{\mu}{1-\mu}}}\, \varrho^{\frac{\mu}{1-\mu}} = \frac{z_0^{\frac{\sigma}{\mu}}}{y_0^{\sigma}}\, \varrho^{\sigma},$$

sodass aus (12) folgt

$$\tau = \frac{z_0^{1+\frac{1}{\sigma}}}{y_0} \cdot \frac{y_0\,\varrho^{-1}}{z_0^{\frac{1}{\mu}}}\,\psi^{\frac{1}{\sigma}}\,(\varrho\,;\sigma) = \frac{1}{\varrho}\,\psi^{\frac{1}{\sigma}}\,(\varrho\,;\sigma)$$

$$= \frac{1}{\varrho}\left\{1 + \frac{\sigma\varrho}{1-\sigma} - \frac{\sigma\varrho^2}{2-\sigma} + \frac{\sigma\varrho^3}{3-\sigma}\cdots\right\}^{\frac{1}{\sigma}}$$

$$= \frac{1}{\varrho} + A + B\varrho + C\varrho^2 + \ldots,$$

womit (13), also auch (14) bewiesen ist.