

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls im Heft des folgenden Monats veröffentlicht werden.

On the Determination of the Reaction Order from the Curvature of the Kinetic Curve*

Ivan Vavruch**

Abstract

The method of *Kazragis* for the determination of the order of simple chemical reactions from the curvature of the kinetic curve was tested systematically. If the percentage of disappearance of the reactant lies between ca. 20 and 90, the accuracy of the method is mostly within 5% of the actual reaction order. In the computer-version of this procedure, the tedious construction of the kinetic curve falls off and the method makes it possible to treat a great number of data.

For the determination of reaction order, numerous methods have been proposed, but they often require laborious calculations or several types of experiment, the procedure is unreliable, if not tested by some other independent method, etc. [1–4]. In the present note, the method of *Kazragis* [5, 6] is described, in which the reaction order is determined from the curvature of the kinetic curve. This procedure is almost unknown and its applicability, as well as its limitations have not been investigated until now. Our conclusions are based on both, the model examples and the experimental data. Further, a computer version of the method for direct calculations of the reaction order has been developed.

The Graphical Method

The derivation of equations for the calculation of reaction order n_c is to be found elsewhere [5, 6]. After the construction of the kinetic curve, the order is calculated from the relation

$$n_c = \frac{11.90}{f_B(X)} \cdot \frac{b \cdot l}{\Delta C \cdot t_B} \quad (1)$$

The meaning of the symbols follows from Fig. 1: b is the distance between the points M and N , l the length of the straight line $\overline{AB}$ and ΔC the distance between C_B and C_0 , where C_B and C_0 are the concentrations of the reactant of the rate controlling step at the times t_B and $t_0 = 0$, respectively. The function $f_B(X)$, X being the relative amount of decomposed reactant, can be calculated by the polynoms [6]

$$f_B(X) = 11.5 X^3 - 7.8 X^2 + 3.0 X \quad \text{for } 0.01 < X < 0.5 \quad (2)$$

$$f_B(X) = 8.4 X^3 - 7.8 X^2 + 3.8 X \quad \text{for } 0.5 < X < 0.96 \quad (3)$$

After the replacement of the term $11.90/f_B(X)$ by $F_B(X)$,

eq. (1) can be rewritten in the form

$$n_c = F_B(X) \frac{b \cdot l}{\Delta C \cdot t_B} \quad (4)$$

The numerical values of the function $F_B(X)$ were calculated and tabulated in steps of $X = 0.001$ by *Michael* [7].

The Computational Procedure

The graphical method can be replaced by a direct computer calculation. It follows from Fig. 1

$$l = [(\Delta C)^2 + t_B^2]^{1/2} \quad (5)$$

and

$$\Delta C = k \cdot t_B \quad (6)$$

where k is the slope of the straight line $\overline{AB}$ with $A(O, C_0)$ and $B(t_B, C_B)$. B is the point on the kinetic curve for which the reaction order is to be determined. Relation (6) can be rewritten in the general form

$$kt - C + C_0 = 0 \quad (7)$$

The distance b between the point M with coordinates

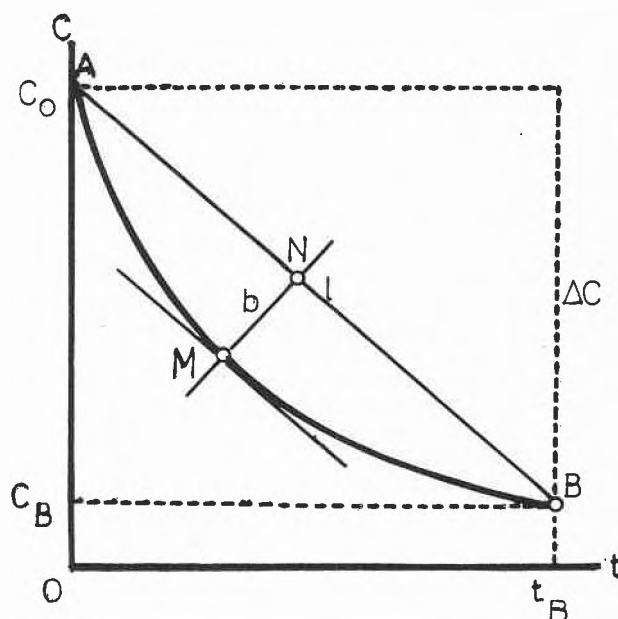


Fig. 1: Kinetic concentration-time curve. The point A was joined by a straight line to the point B . At the point M , a tangent was drawn to the curve, parallel to $\overline{AB}$.

* Received December 28, 1979.

** Dr. Ivan Vavruch, Route du Centre 6, CH-1723 Marly.

(t_M, C_M) and between the straight line $\overline{AB}$ is

$$b = \left| \frac{p t_M + q C_M + r}{(p^2 + q^2)^{1/2}} \right| \quad (8)$$

where p , q and r are coefficients in the general equation of the straight line. Eq. (7) yields $p = k$, $q = -1$ and $r = C_0$. After the substitution from (6), denominator of eq. (8) becomes

$$\left[\frac{(\Delta C)^2}{t_B^2} + 1 \right]^{1/2} = \frac{[(\Delta C)^2 + t_B^2]^{1/2}}{|t_B|} \quad (9)$$

and

$$b = \frac{t_B |k t_M - C_M + C_0|}{[(\Delta C)^2 + t_B^2]^{1/2}} \quad (10)$$

Finally, with the aid of eqs. (5) and (10), we obtain for the reaction order:

$$n_c = F_B(X) \frac{|k t_M - C_M + C_0|}{\Delta C} \quad (11)$$

where $k = \Delta C/t_B$. Eq. (11) contains the function $F_B(X)$, whose numerical value is calculated by the computer with help of the polynoms (2) or (3), the slope k of the straight line $\overline{AB}$ and the quantities C_0 , $\Delta C = C_B - C_0$, t_M and C_M . It thus contains, with the exception of $F_B(X)$, such quantities exclusively that are related to the points A, B and M.

The practical procedure is the following: 1. Input of the experimental or the calculated data pairs (t_i, C_i) that define the concentration (or similar)-time curve. 2. Specification of the coordinate y of the point (or points) B chosen on the curve. 3. Determination of ΔC from the inputs. 4. Determination of t_B . 5. Estimation of $b = b_{\max}$, as b represents the maximum perpendicular distance ($\overline{MN}$) between the concentration-time curve and between the straight line connecting (O, C_0) with any point (t_B, C_B) chosen on the curve (see Fig. 1). 6. The relative amount X of the decomposed reactant is introduced and the value of $F_B(X)$ is determined. 7. The value of n_c is calculated by eq. (11) and it can be read directly on the computer scale.

Results and Discussion

The *Kazragis'* method was tested on ideal model reactions with selected reaction orders, as well as on real kinetic systems. Some representative results of these investigations are summarized in Tables 1–3. In the graphical procedure, if $X > \text{ca. } 0.2$, the errors of the observer usually predominate those of the method. The mean deviations of the $\bar{n}$ -values lie mostly between ± 0.03 and ± 0.15 . For $X < 0.2$, where $F_B(X) > 30$ and grows quickly with decreasing X , the graphical method can be used with reserves only. The same is true for the cases, where $X > 0.9$. The practical limits of the procedure are therefore approximately $0.2 < X < 0.9$. The accuracy of the method is here mostly within 5% of the actual reaction order, provided that the data (their number, exactness, distribution) make it possible

Table 1: Determination of the reaction order from ideal calculated kinetic curves by the graphical method of *Kazragis*. n = order of reaction, n_c = order calculated by eq. (4), $\bar{n}$ = mean value of n_c , X = decomposition of reactant, $\pm$ = mean deviation. $C_0 = 1.0$, $k = 1.10 \cdot 10^{-3}$.

n	X	n_c	$\bar{n}$
1	0.3	1.06	1.00 ± 0.04
	0.4	1.01	
	0.5	0.97	
	0.7	0.98	
	0.9	1.00	
2	0.3	1.96	1.99 ± 0.09
	0.4	2.10	
	0.5	1.95	
	0.7	2.06	
	0.9	1.90	

Table 2: Reaction order of some chemical reactions determined by the graphical method of *Kazragis*. For the meaning of symbols see Table 1.

Reaction	n	X	n_c	$\bar{n}$
Decomposition of nitrogen pentoxide [8]	1	0.32	1.12	1.03 ± 0.11
		0.76	1.10	
		0.82	1.01	
		0.91	0.90	
Basic hydrolysis of ethyl nitro benzoate [9]	2	0.50	1.97	1.94 ± 0.05
		0.70	1.91	

Table 3: Determination of the reaction order of ideal calculated kinetic data by the computer. For the symbols see Table 1. $C_0 = 1$, $k = 1.10 \cdot 10^{-3}$; in the computer, ten t - X data pairs were stored.

X	n_c		
	$n = 1/2$	$n = 1$	$n = 2$
0.15	0.98 *	0.86	1.94
0.20	0.58	1.00	1.92
0.25	0.54	0.99	1.95
0.30	0.61	1.01	1.97
0.40	0.55	1.09	2.11
0.50	0.51	1.01	2.04
0.60	0.49	1.01	2.07
0.70	0.52	0.91	2.02
0.75	0.49	0.93	1.98
0.80	0.48	0.97	1.94
0.85	0.48	1.03	2.06
0.90	0.47	1.05	1.93
0.95	0.50	1.01	1.99
$\bar{n}$	0.50	0.99	1.99
	± 0.07	± 0.06	± 0.06

* Not included in $\bar{n}$.

to construct a kinetic curve which represents reasonably well the actual process.

The advantages of the graphical method of *Kazragis* may be summarized as follows:

The procedure is, at least as far as its reliability and simplicity is concerned, often superior to other common methods [1–3]. It can be applied to kinetic systems with whatever “order” n , which can be re-

solved to the general form $dC/dt = k C^n$. In this relation, C may stand not only for concentration, but also for pressure, decomposition, electrical conductivity, optical activity, etc., of the reactant or of the system. If a greater density of kinetic data is available, it may be possible to determine the partial order of the reaction, or to ascertain the change of the order during its course, if it occurs.

The computer procedure has the following advantages: It uses kinetic data directly, i.e., the construction of the kinetic curve falls off. The procedure is simple and it makes it possible to calculate for a great number of selected X -values, very quickly and step by step the corresponding data of n_c . Thus, it is possible to determine the dependence of the order of the process on the variable under consideration, as well as on the reaction time.

The accuracy of this procedure is comparable with that of the graphical one (see Table 3) and both methods can be applied in practically the same limits of X . The crucial point is the exactness, with which the value of the distance b is determined. Eight data pairs may be sufficient for most calculations. The evaluation of b

becomes with too little data inexact however; it may then be necessary to store in the calculator some additional kinetic data.

Acknowledgments

I am obliged to Dr. B. Mohos for fruitful discussions and for his comments to the computational method.

References

- 1 K.J.Laidler: Chemical Kinetics, 2nd Ed. McGraw-Hill, New York 1965.
- 2 G.Pannetier and P.Souchay: Chemical Kinetics. Elsevier, London 1967.
- 3 A.A.Frost und R.G.Pearson: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- 4 H.Mausser: Formale Kinetik. Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974.
- 5 A.P.Kazragis: Zhur. Fiz. Chim. 40 (1966), 1220.
- 6 A.P.Kazragis: Zhur. Fiz. Chim. 43 (1969), 760.
- 7 K.Michael: Chem. Techn. 26 (1974), 640.
- 8 F.Daniels: Chemical Kinetics. Cornell Univ. Press, Ithaca 1938; p. 9.
- 9 K.J.Laidler: l.c. [1]; p.11.

Singulett-Sauerstoff in homogener und heterogener Phase.

I. Die Bestimmung von O_2 -Konzentrationen mittels einer modifizierten O_2 -Elektrode in verschiedenen Lösungsmitteln *

Gregor A.Graf **, André M.Braun *** und Jean Faure ****

Zentrale Forschungslaboratorien, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel
und

Laboratoire de Photochimie Générale, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, F-68093 Mulhouse-Cedex

Abstract

The reaction of photochemically sensitized singlet oxygen with various specific acceptors is used in order to determine actual oxygen concentrations in solution. The given procedure may be applied to wide variety of organic solvents or mixtures of solvents as well as to aqueous solutions. Both soluble and insoluble sensitizers have been used in the given examples.

Zur Bestimmung von Sauerstoff-Konzentrationen in Lösung und in der Gasphase werden immer häufiger Elektroden verwendet, welche nach polarographischem Prinzip den Partialdruck des Sauerstoffs und damit dessen Konzentration messen. Materialtechnische Probleme beeinträchtigen jedoch die Funktionstüchtigkeit

* Eingegangen am 21. März 1980.

** Teil der Dissertation, Mulhouse/Strasbourg 1978.

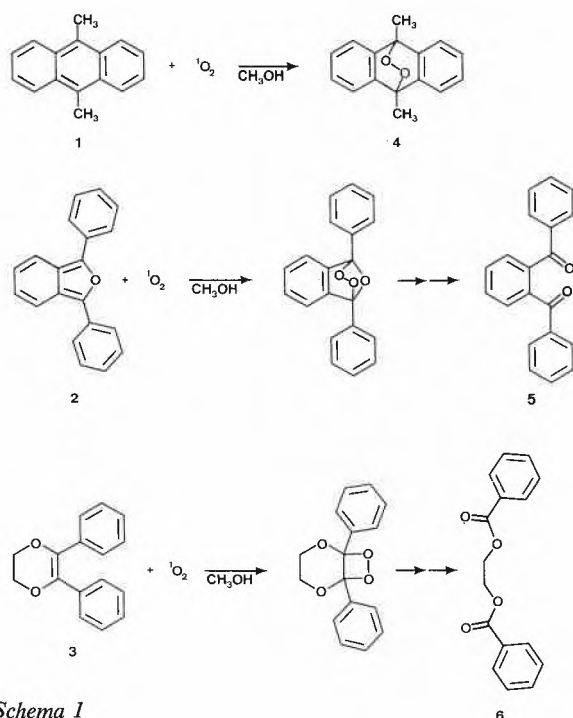
*** Korrespondenzadresse: Institut de chimie physique, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Ecublens, CH-1015 Lausanne.

**** Neue Adresse: Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements, Bâtiment 350, Université de Paris-Sud, F-91405 Orsay.

dieser Elektroden bei längerem Einsatz in organischen Lösungsmitteln. In diesen Lösungsmitteln ist ausserdem die Bestimmung von absoluten Konzentrationen sehr schwierig, und Literaturwerte für luft- oder sauerstoffgesättigte Lösungen sind nur für wenige nichtwässrige Systeme und Temperaturen verfügbar.

Im folgenden beschreiben wir eine zuverlässige Eichmethode zur Bestimmung der aktuellen Sauerstoffkonzentration in einem beliebigen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch. Dabei verwenden wir die Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit einem geeigneten Akzeptor: Reagiert der durch Photosensibilisierung erzeugte Singulett-Sauerstoff mit Anthracenen, Furanen, Olefinen oder bestimmten anderen Substraten, so wird der Lösung, ein geschlossenes System vorausgesetzt, in definierter Stöchiometrie Sauerstoff entzogen. Die damit verbundene Konzentrationsabnahme an gelöstem Sauerstoff kann mit einer Sauerstoff-Elektrode gemessen werden. Andererseits lässt sich der Verbrauch des Singulett-Sauerstoff-Akzeptors mit konventionellen

Analysenmethoden, wie Spektroskopie oder Gaschromatographie, verfolgen. Durch Korrelation dieser beiden Messgrößen lässt sich der genaue Sauerstoffverbrauch bestimmen, die Anfangskonzentration des Sauerstoffs berechnen und damit die Elektrode eichen. Als Beispiel sei die Bestimmung der Sauerstoff-Konzentration einer luftgesättigten methanolischen Lösung bei 22 °C mittels dreier verschiedener Photooxydationen beschrieben (Schema 1). 9,10-Dimethyl-anthracen (DMA) (1) [1] und 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran (DPBF) (2) [2] reagieren dabei mit Singulett-Sauerstoff nach dem Diels-Alder-Mechanismus in einer (4+2)-Cycloaddition, 2,3-Diphenyl-1,4-dioxen (DPD) (3) [3] in einer (2+2)-Cycloaddition.



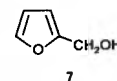
Schema 1

Bei der Bildung der stabilen Endprodukte 4 und 6 wird je 1 Äquivalent O_2 chemisch gebunden. In Analogie zur Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit DPBF in H_2O /Methanol, die zu 1,2-Dibenzoyl-benzol (5) und H_2O_2 führt [4], nehmen wir an, dass auch in reinem Methanol 5 neben dem entsprechenden Hydroperoxid gebildet wird. Unsere Messresultate bestätigen auch in diesem Fall die 1:1 Stöchiometrie.

Die in Tabelle 1 zusammengefassten Resultate ergeben aus allen drei Reaktionen übereinstimmende Werte bezüglich der berechneten Anfangskonzentration (c_{sat}) von Sauerstoff. Der Mittelwert der Sauerstoff-Konzentration in luftgesättigter methanolischer Lösung (c_{sat}) beträgt demnach bei $22 \pm 0,2^\circ C$ $2,035 \pm 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$. Die volumetrisch gemessene Sättigungskonzentration beträgt nach Kretschmer et al. [5] bei $25^\circ C$ $2,5 \pm 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ [6]. Durch die Anwesenheit gelöster Substrate wird die Löslichkeit des Sauerstoffs beeinträchtigt, damit erwarten wir, im Vergleich zum Literaturwert für reines Lösungsmittel, für unsere Bestimmungsmethode einen kleineren Sättigungswert.

Der Anwendungsbereich einer nach der beschriebenen Methode für ein bestimmtes Lösungsmittel oder für eine bestimmte Lösung geeichten Elektrode ist nicht nur auf Singulett-Sauerstoff-Reaktionen beschränkt, sondern erstreckt sich generell auf Konzentrationsmessungen von Sauerstoff.

Wir haben dieses Verfahren in der Erfassung kinetischer Daten bei der Photooxydation von 2-Furyl-methanol (7) in H_2O und Methanol praktisch angewendet [7].



Die dabei verwendete Kreislaufapparatur bringt gegenüber der von Moore et al. beschriebenen Messanordnung [8, 9] den wesentlichen Fortschritt, dass sie die gleichzeitige und kontinuierliche Erfassung von Sauerstoff- und Akzeptorkonzentration ohne Störung des Systems erlaubt.

Eine spezielle Anwendung findet sie ausserdem in der Bestimmung der Stöchiometrie neuer Sensibilisator-Akzeptor-Systeme und, in Kombination mit aktinometrischen Messungen, deren Quantenausbeuten [7].

Experimenteller Teil

1. **Chemikalien:** Für alle Lösungen wurde analysenreines Methanol (Merck) verwendet. Methyleneblau (für medizinische Zwecke, Fluka) diente als löslicher Sensibilisator. Für die Sensibilisierung in heterogener Phase wurde Sensitox (Hydron Laboratories) verwendet. DMA (Fluka) und DPBF (Aldrich) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt, DPD nach der Vorschrift von Summerbell und Berger [10] hergestellt (Smp. $93-4^\circ C$ unkor., Lit.: $95,0-95,8^\circ C$ [10]; Elementaranalyse ($C_{16}H_{14}O_2$): Berechnet: C 80,65, H 5,92, O 13,43, Gefunden: C 80,6, H 5,9, O 13,7).

Tabelle 1:

Substrat	$c_0 \cdot 10^3$ [Mol l ⁻¹]	λ_{max} [nm]	E_0	E_f	ΔE	ϵ [l Mol ⁻¹ cm ⁻¹]	$\Delta c \cdot 10^4$ [Mol l ⁻¹]	$c_{sat} \cdot 10^3$ [Mol l ⁻¹]
DMA (1)	1,60	397	1,49	1,27	0,22	9 600	2,29	2,06
			1,49	1,26	0,23		2,39	2,15
DPBF (2)	0,71	410	1,65	1,14	0,51	23 250	2,19	1,97
			1,65	1,15	0,50		2,15	1,93
DPD (3)	1,68	310	1,48	1,28	0,20	8 900	2,25	2,02
			1,48	1,26	0,21		2,36	2,12

2. *Messanordnungen:* Die Messungen mit DPBF und DMA wurden in einer Apparatur durchgeführt, welche die gleichzeitige Bestimmung der relativen Sauerstoff-Konzentration (*Beckman, Fieldlab Oxygen Analyzer*, zur Verwendung in organischen Lösungsmitteln modifiziert durch Neukonstruktion des Elektrodengehäuses in PTFE und durch Verwendung von Teflon-Membranen) und der absoluten Substratkonzentration (spektrophotometrisch) ermöglicht. Dabei handelt es sich im wesentlichen um einen geschlossenen Kreislauf (Abb. 1), in welchem die Lösung

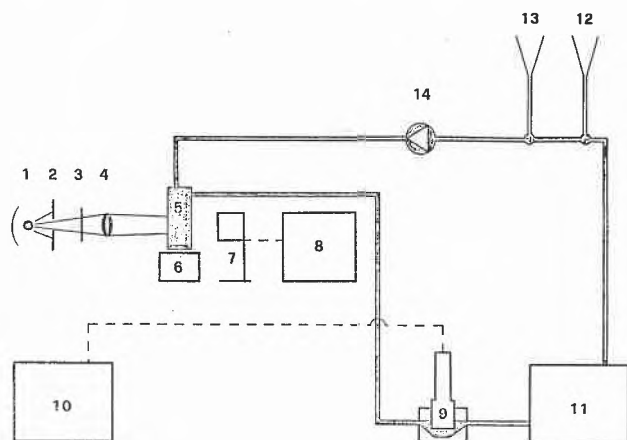


Abb. 1: Apparatur zur gleichzeitigen, kontinuierlichen Bestimmung der Konzentrationsabnahme von Sauerstoff und Singulett-Sauerstoff-Akzeptor

- | | |
|-----------------------|--------------------------|
| 1 Lichtquelle | 8 Radiometer |
| 2 Irisblende | 9 Sauerstoff-Elektrode |
| 3 Filter | 10 Sauerstoff-Analysator |
| 4 Linse | 11 Spektrophotometer |
| 5 Bestrahlungsküvette | 12 Einfüllstutzen |
| 6 Magnetprüher | 13 Entlüftungsstutzen |
| 7 Bolometer | 14 Pumpe |

der Reihe nach die Bestrahlungsküvette, die Sauerstoff-Messzelle, das Spektrophotometer und die Pumpe (*Saturn*, SMP 100) durchläuft. Spektrophotometer und Bestrahlungsküvette sind auf $22 \pm 0,2^\circ\text{C}$ thermostatisiert. Der Inhalt der blasenfrei gefüllten Messapparatur beträgt 14 ml. Als Lichtquelle dient eine Xenonlampe XBO 450 W. Die Infrarotstrahlung wird mit einem Wasserfilter absorbiert und kurzwelliges Licht bis 450 nm ausgefiltert (*Sovirel* CS 3.71). Bei der Verwendung von DPD wird die spektrophotometrische Analyse durch die Überlappung der Absorptionsbanden von Sensibilisator und Singulett-Sauerstoff-Akzeptor verunmöglicht. Deshalb wählen wir für diese Photooxydation die Sensibilisierung in heterogener Phase. Die Bestrahlung des aufgewirbelten unlöslichen Sensibilisators erfolgt in einem speziellen Reaktor (40 ml, Abb. 2), ähnlich dem von Moore et al. beschriebenen und für Photooxydationen in homogener Phase verwendeten Glasgefäß [8, 9]. Für spektroskopische Messungen muss dabei der unlösliche Sensibilisator jeweils abfiltriert werden.

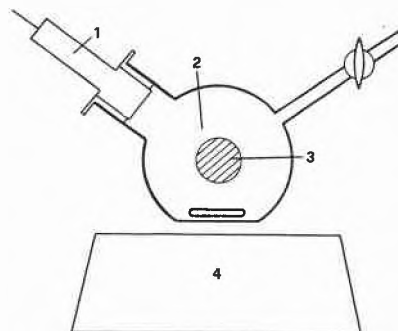


Abb. 2: Apparatur zur kontinuierlichen Bestimmung der Konzentrationsabnahme von Sauerstoff bei Verwendung unlöslicher Sensibilisatoren

- | | |
|------------------------|----------------|
| 1 Sauerstoff-Elektrode | 3 Quarzfenster |
| 2 Reaktorgefäß (Pyrex) | 4 Magnetprüher |

3. *Messvorgang:* Für die beschriebenen Konzentrationsbestimmungen wurden Akzeptorlösungen von ca. $10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ eingesetzt. Für die in homogener Phase sensibilisierte Photooxydation wurden 1,5 mg Methylenblau auf 100 ml Lösung, bei der Photosensibilisierung in heterogener Phase 1 g *Sensitox* auf 40 ml Lösung eingewogen. Zu Beginn der Bestrahlung wird die Elektrodenanzeige auf 90% des Vollausschlages eingestellt und die optische Dichte bei λ_{max} des Akzeptors bestimmt (E_0 , Tabelle 1). Danach wird so lange bestrahlt, bis die Elektrodenanzeige noch 80% des Vollausschlages beträgt. Nun wird wiederum die optische Dichte bestimmt (E_f , Tabelle 1) und aus der Differenz ΔE die verbrauchte Akzeptormenge, welche in den beschriebenen Reaktionen äquimolar der verbrauchten Sauerstoffmenge ist, berechnet. Die so gefundene Sauerstoff-Konzentration Δc entspricht 11,1% der ursprünglich vorhandenen Sauerstoffmenge c_{sat} (Tabelle 1).

Literatur

- 1 A. Willemart: C. R. Acad. Sci. 205 (1937) 866.
- 2 C. Dufrasse und S. Ecary: C. R. Acad. Sci. 223 (1946) 735.
- 3 R. H. Young, D. Brewer und R. A. Keller: J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 375.
- 4 A. M. Trozzolo und S. R. Fahrenholz: Ann. N. Y. Acad. Sci. 171 (1970) 61.
- 5 C. B. Kretschmer, J. Nowakowska und R. Wiebe: Ind. and Eng. Chem. 38 (1946) 506.
- 6 A. Seidell: "Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds", W. F. Linke, ed., McGraw-Hill, New York, 1958, S. 253.
- 7 G. A. Graf, A. M. Braun und J. Faure: in Vorbereitung.
- 8 D. E. Moore: J. Pharm. Sci. 65 (1976) 1447.
- 9 J. A. Wiebe und D. E. Moore: J. Pharm. Sci. 66 (1977) 186.
- 10 R. K. Summerbell und D. R. Berger: J. Amer. Chem. Soc. 81 (1959) 633.