

stabiler als Heptafulven. Eine Molekular-Orbital-Betrachtung hatte ergeben, daß das Heptafulvalen instabil sein sollte, was sich mit den experimentellen Erfahrungen nicht deckt. Dagegen wurden die Voraussagen über das UV-Spektrum durch die gemessenen Werte weitgehend erfüllt<sup>79).</sup>

Turner hat die Hydrierungswärme von Heptafulven und Heptafulvalen gemessen. Wie von der Theorie vorausgesagt, haben beide eine beachtliche Resonanzenergie<sup>80).</sup>

<sup>79)</sup> E. D. Bergmann, D. Ginsburg, Y. Hirshberg, M. Mayot, A. Pullman u. B. Pullman, Bull. Soc. chim. France 18, 697 [1951].

<sup>80)</sup> R. B. Turner, Referatenband 14, Int. Kongreß f. reine u. angew. Chemie, Vortrag 594, S. 387.

## Schlußbetrachtung

Durch die Existenz des Tropylium-Ions als stabiles Carbonium-Ion wird die Voraussage Erich Hückels voll erfüllt. Diese Tatsache ist besonders bemerkenswert, da die quantenmechanischen Berechnungen in diesem Fall 23 Jahre vor der Synthese ausgeführt wurden. Man hat nun das Cyclopentadienylum-Ion, das Benzol und das Tropylium-Ion als die drei 6 Elektronen enthaltenden, aromatischen Systeme mit 5, 6 und 7 C-Atomen im Ring zu betrachten. Das Tropylium-Ion ist der Grundkörper der aromatischen 7-Ringsysteme.

Eingegangen am 23. Juli 1956 [A 751]

# Bedeutung isosbestischer Punkte für die spektrophotometrische Untersuchung chemischer Zeitreaktionen und Gleichgewichte

Von Priv.-Doz. Dr. H. L. SCHLÄFER und Dipl. Chem. O. KLING

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Die Bedingungen für das Auftreten von isosbestischen Punkten bei spektrophotometrischen Untersuchungen werden angegeben. Weiterhin wird ihre Bedeutung als Hilfsmittel für die Aufklärung von Reaktionsabläufen diskutiert.

## 1. Einleitung

Nimmt man die Absorptionskurve einer Lösung unter verschiedenen Bedingungen auf, so findet man bisweilen, daß die so erhaltene Kurvenschar an einer oder mehreren Stellen durch den gleichen Punkt läuft. Solche ausgezeichneten Punkte werden als isosbestische Punkte (Punkte gleichbleibender Extinktion) bezeichnet. Sie wurden zum ersten Mal durch A. Thiel<sup>1)</sup> bei der Untersuchung des Farbumschlages organischer Indikatoren eingehend studiert, nachdem sie bereits früher verschiedentlich beobachtet worden waren<sup>2)</sup>. Spezielle Folgerungen aus dem Vorhandensein derartiger isosbestischer Punkte wurden aber später meist nur im Rahmen der jeweiligen Arbeiten gezogen, bei denen es sich fast ausschließlich um Untersuchungen an stationären Gleichgewichten handelte<sup>3)</sup>. Da jedoch diese spektrale Eigenschaft vor allem für die spektrophotometrische Untersuchung chemischer — auch zeitabhängiger — Reaktionen von ganz allgemeiner Bedeutung ist, erscheint es von Interesse, sie eingehend zu besprechen. Die im Folgenden zusammengestellten Kriterien sind zunächst für gerichtete zeitabhängige (langsam ablaufende) Reaktionen angegeben. Sie gelten aber unter bestimmten Voraussetzungen auch für alle entsprechenden reinen stationären Gleichgewichte, d. h. schnell ablaufende Reaktionen, die man daher im Gleichgewicht untersucht.

Bei den folgenden Betrachtungen ist Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes<sup>4)</sup>

$$\log \frac{I_0}{I} = E = \epsilon \cdot c \cdot d, \quad (1)$$

worin  $I_0$  Intensität des einfallenden Lichtes,  $I$  Intensität des austretenden Lichtes,  $E$  Extinktion,  $\epsilon$  molarer dekadischer Extinktionskoeffizient,  $c$  Konzentration in Mol/l,  $d$  Schichtdicke in cm bedeuten, für jede einzelne der absorbierenden Komponenten vorausgesetzt. Die Lösungen müssen soweit verdünnt sein, daß das Massenwirkungsgesetz in seiner klassischen Form anwendbar ist. Der Einfachheit halber wird immer auf die Schichtdicke 1 cm bezogen. Ferner sei vorausgesetzt, daß zwischen den Komponenten

<sup>1)</sup> A. Thiel, Fortschr. Chem., Physik, physik. Chem. 18, 38 [1924].

<sup>2)</sup> F. Weigert, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1527 [1916]. Vgl. F. Weigert: Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1927, Kap. VII ff.

<sup>3)</sup> Vgl. G. Kortüm: Kolorimetrie, Photometrie und Spektralphotometrie, Springer-Verlag, Berlin, 3. Aufl. 1955, S. 34, 40.

<sup>4)</sup> Ebenda S. 23 ff.

der Lösung außer der angenommenen Reaktionsgleichung keine merkliche Wechselwirkung (z. B. Sekundärreaktionen, Assoziationen usw.) existiert, so daß die Gesamtextinktion sich praktisch als Summe der Einzelexinktionen aller absorbierenden Bestandteile darstellen läßt. Für eine Lösung mit den Komponenten 1, 2, 3, ...,  $i$ , deren Konzentrationen  $c_1, c_2, c_3, \dots, c_i$  sind, gilt dann:

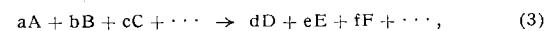
$$E = \sum_i E_i = \sum_i \epsilon_i \cdot c_i. \quad (2)$$

Bei den chemischen Reaktionen, an denen das Auftreten von isosbestischen Punkten diskutiert werden soll, sind zwei Typen zu unterscheiden, nämlich gerichtete zeitabhängige Reaktionen und Gleichgewichte. Im ersten Fall bilden sich die Endprodukte mit meßbarer Geschwindigkeit aus den Ausgangsprodukten. Im zweiten Fall stellt sich beim Zusammengesetzen der Reaktionspartner zwischen den Ausgangs- und Endprodukten praktisch sofort ein bestimmtes Gleichgewicht ein.

## 2. Fälle, bei denen isosbestische Punkte auftreten können

### A) Zeitabhängige Reaktionen

Wir betrachten eine Reaktion



wobei die stöchiometrischen Umsetzungszahlen durch  $a, b, c, \dots$  gekennzeichnet sind. Vorausgesetzt sei zunächst, daß die reagierenden Stoffe in den durch die Umsetzungs-gleichung vorgeschriebenen stöchiometrischen Mengen vorhanden sind. Weiterhin wird angenommen, daß keinerlei Folgereaktionen die durch die Reaktionsgleichung eindeutig vorgegebenen Konzentrationsverhältnisse der Reaktionspartner untereinander stören. Für die Gesamtextinktion gilt zu jedem Zeitpunkt

$$E = E_A + E_B + E_C + \dots + E_D + E_E + E_F + \dots. \quad (4)$$

Die Bedingung für das Auftreten von isosbestischen Punkten lautet:

$$E(t) \lambda = \text{const.} \quad (5)$$

Insbesondere sollte in diesen ausgezeichneten Punkten die Extinktion zur Zeit  $t = 0$  gleich derjenigen zur Zeit

$t = t$  sein. Wir wollen zunächst voraussetzen, daß zur Zeit  $t = 0$  noch kein Umsatz erfolgt ist, also nur die reinen reagierenden Stoffe mit ihren Anfangskonzentrationen  $c_{A_0}$ ,  $c_{B_0}$ ,  $c_{C_0}$ , ... vorliegen ( $c_{D_0} = c_{E_0} = c_{F_0} = \dots = 0$ ). Die Extinktion zur Zeit  $t = 0$  ist dann:

$$E(o) = \epsilon_A \cdot c_{A_0} + \epsilon_B \cdot c_{B_0} + \epsilon_C \cdot c_{C_0} + \dots \quad (6)$$

Aus (3) und der Annahme stöchiometrischer Mengen folgt für die Konzentrationen  $c_{B_0}$ ,  $c_{C_0}$ , ...

$$\begin{aligned} c_{B_0} &= \frac{b}{a} \cdot c_{A_0} \\ c_{C_0} &= \frac{c}{a} \cdot c_{A_0} \\ &\dots, \end{aligned} \quad (7)$$

so daß

$$E(o) = \epsilon_A \cdot c_{A_0} + \frac{b}{a} \cdot \epsilon_B \cdot c_{A_0} + \frac{c}{a} \cdot \epsilon_C \cdot c_{A_0} + \dots \quad (8)$$

ist.

Die Konzentrationen der Komponenten zur Zeit  $t$  seien  $c_{A_t}$ ,  $c_{B_t}$ ,  $c_{C_t}$ , ...,  $c_{D_t}$ ,  $c_{E_t}$ ,  $c_{F_t}$ , ..., so daß sich für die Extinktion

$$\begin{aligned} E(t) &= \epsilon_A \cdot c_{A_t} + \epsilon_B \cdot c_{B_t} + \epsilon_C \cdot c_{C_t} + \dots + \epsilon_D \cdot c_{D_t} + \epsilon_E \cdot c_{E_t} \\ &\quad + \epsilon_F \cdot c_{F_t} + \dots \end{aligned} \quad (9)$$

ergibt. Mit

$$\begin{aligned} c_{B_t} &= \frac{b}{a} \cdot c_{A_t} & c_{D_t} &= \frac{d}{a} (c_{A_0} - c_{A_t}) \\ c_{C_t} &= \frac{c}{a} \cdot c_{A_t} & c_{E_t} &= \frac{e}{a} (c_{A_0} - c_{A_t}) \\ &\dots & &\dots \end{aligned} \quad (10)$$

folgt dann

$$\begin{aligned} E(t) &= \epsilon_A \cdot c_{A_t} + \frac{b}{a} \cdot \epsilon_B \cdot c_{A_t} + \frac{c}{a} \cdot \epsilon_C \cdot c_{A_t} + \dots + \frac{d}{a} \epsilon_D (c_{A_0} - c_{A_t}) \\ &\quad + \frac{e}{a} \epsilon_E (c_{A_0} - c_{A_t}) + \frac{f}{a} \epsilon_F (c_{A_0} - c_{A_t}) + \dots \end{aligned} \quad (11)$$

Aus (8) und (11) ergibt sich mit  $E(o) = E(t)$  als Bedingung für das Auftreten von isosbestischen Punkten

$$a \cdot \epsilon_A + b \cdot \epsilon_B + c \cdot \epsilon_C + \dots = d \cdot \epsilon_D + e \cdot \epsilon_E + f \cdot \epsilon_F + \dots \quad (12)$$

Absorbiert einer oder mehrere der Reaktionspartner in dem betreffenden Spektralgebiet nicht, so reduziert sich das Problem — spektral gesehen — um diese Komponenten.

Sind die Absorptionsspektren der einzelnen Reaktionspartner bekannt, so kann man aus ihnen die Lage der zu erwartenden isosbestischen Punkte graphisch ermitteln. Man zeichnet zunächst in einem  $\lambda(\bar{\nu})/\log \epsilon$ -Diagramm ( $\lambda$  = Wellenlänge in  $\mu$  bzw. Å,  $\bar{\nu}$  = Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ ) die einzelnen Spektren mit den Konzentrationen  $c = 1$  ein. Diese werden dann durch Addition des Logarithmus der Umsetzungszahl des betreffenden Stoffes vertikal verschoben. Nun superponiert man jeweils für sich die Extinktionswerte der auf der linken Seite und der auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung stehenden Komponenten. Die Schnittpunkte der beiden so erhaltenen Summenkurven liefern beide Koordinaten der zu erwartenden isosbestischen Punkte.

Ist die Ausgangslösung nicht stöchiometrisch zusammengesetzt, so wird dadurch das Auftreten von isosbestischen Punkten nicht beeinflußt. Der Überschuß an irgendwelchen Komponenten der Ausgangslösung — oder an schon vor Reaktionsbeginn vorliegenden Endprodukten — macht sich nur dadurch bemerkbar, daß er die  $\epsilon$ -Werte der isosbestischen Punkte verändert. Diese werden um so viel vergrößert, als die Summe der Extinktionen aller überschüssigen Reaktionspartner bei der betreffenden Wellenlänge ausmacht.  $\lambda$  bzw.  $\bar{\nu}$  der isosbestischen Punkte bleibt unverändert. Das Gleiche ist bei Verwendung eines Lösungsmittels oder (und) Vorhandensein eines inerten Stoffes der Fall, die in dem fraglichen Spektralgebiet ab-

sorbieren, ohne daß sie in die Reaktionsgleichung eingehen. Auch in diesem Fall ist ihre Grundabsorption zu den graphisch ermittelten  $\epsilon$ -Werten hinzuzuaddieren.

### Spezialfälle

Wir betrachten die Reaktion



Die Bedingung für das Auftreten von isosbestischen Punkten lautet

$$a \cdot \epsilon_A = b \cdot \epsilon_B. \quad (14)$$

Die graphische Ermittlung der Koordinaten der zu erwartenden isosbestischen Punkte kann entweder in einem  $\lambda(\bar{\nu})/\log \epsilon$ - oder einem  $\lambda(\bar{\nu})/\log \epsilon$ -Diagramm erfolgen.

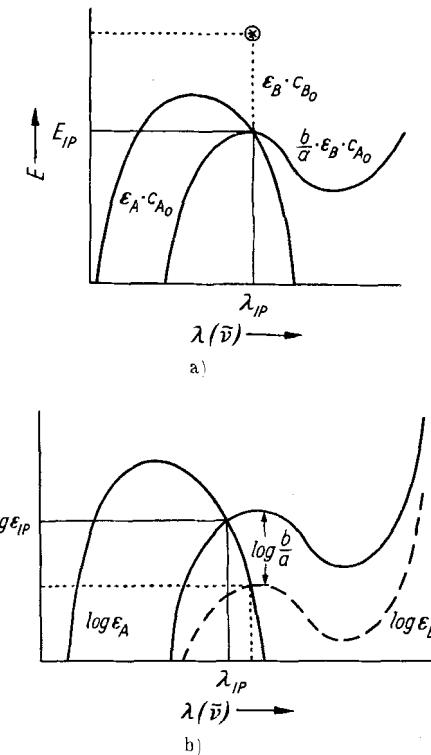


Bild 1

Graphische Ermittlung isosbestischer Punkte.

a)  $\lambda(\bar{\nu})/\log E$ -Diagramm; b)  $\lambda(\bar{\nu})/\log \epsilon$ -Diagramm;  $\lambda$  = Wellenlänge in  $\mu$  bzw. Å;  $\bar{\nu}$  = Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$

a)  $\lambda(\bar{\nu})/\log E$ -Diagramm:

Man trägt zuerst die Absorptionskurve des Stoffes A mit der Anfangskonzentration  $c_{A_0}$  auf, sodann die um den Faktor  $b/a$  veränderte Extinktionskurve des Stoffes B. Die Schnittpunkte beider Kurven liefern die Koordinaten der isosbestischen Punkte (Bild 1a).

b)  $\lambda(\bar{\nu})/\log \epsilon$ -Diagramm: Man trägt die Absorptionskurve des Stoffes A auf, anschließend die um  $\log b/a$  vertikal verschobene Kurve des Stoffes B. Die Schnittpunkte liefern die Koordinaten der isosbestischen Punkte (Bild 1b).

Besonders einfach liegen die Verhältnisse, wenn  $a = b$  wird, also die Reaktion

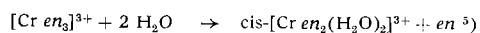


vorliegt. Dann gilt als Bedingung für das Auftreten von isosbestischen Punkten:

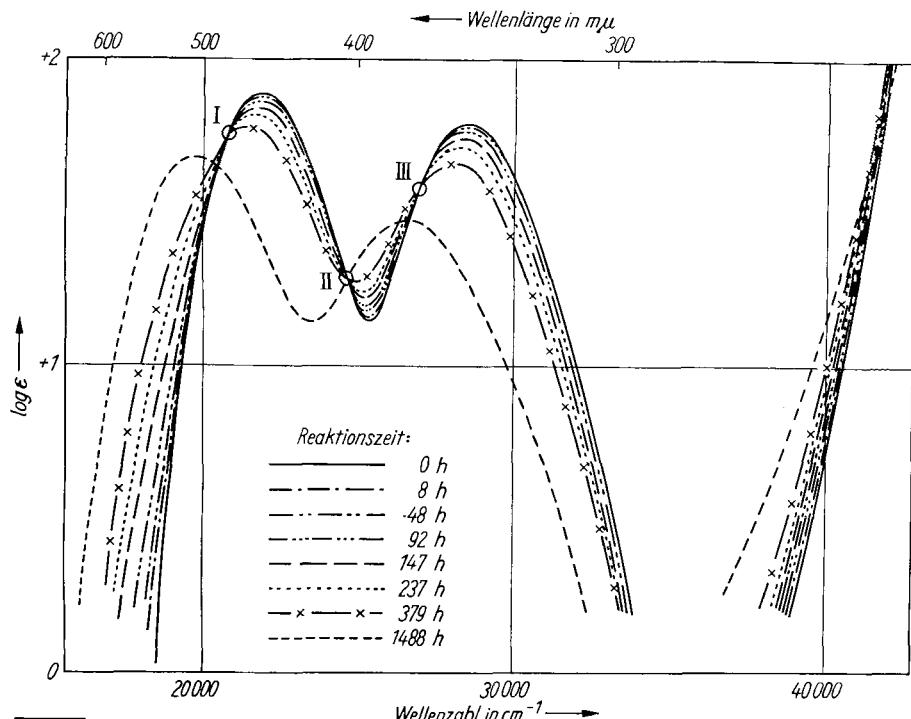
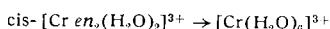
$$\epsilon_A = \epsilon_B. \quad (16)$$

Ihre Koordinaten erhält man durch einfaches Übereinanderzeichnen der beiden Absorptionskurven in einem  $\lambda(\bar{\nu})/\log \epsilon$ -Diagramm (vgl. Bild 1b). Ist zu Beginn der Reaktion schon B mit der Konzentration  $c_{B_0}$  vorhanden, so ist der  $\epsilon$ -Wert der isosbestischen Punkte um  $\epsilon_B \cdot c_{B_0}$  zu erhöhen (vgl. Bild 1a).

Als Beispiel für den Fall A  $\rightarrow$  B sei die Aquotisierung des Tris-äthylendiamin-Komplex-Ions,  $[\text{Cr en}_3]^{3+}$ , in saurer Lösung ( $\text{pH} 1,0$ ) nach



angeführt. Da  $\text{H}_2\text{O}$  und Äthylendiamin erst im kurzweligen UV absorbieren, treten diese beiden Komponenten spektral nicht in Erscheinung. Bild 2 zeigt die Ergebnisse einer spektrophotometrischen Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Reaktion (Lichtausschluß). Dabei werden zunächst 3 isosbestische Punkte beobachtet, die bei  $20^\circ\text{C}$  nach etwa 500 h verschwinden, da sich dann in merklichem Umfang die Folgereaktionen



A756.2

Bild 2  
Aquotisierung von  $[\text{Cr en}_3](\text{ClO}_4)_3$  (0,01 molar) in  $\text{HClO}_4\text{-NaClO}_4$  bei  $20^\circ\text{C}$  unter Lichtausschluß

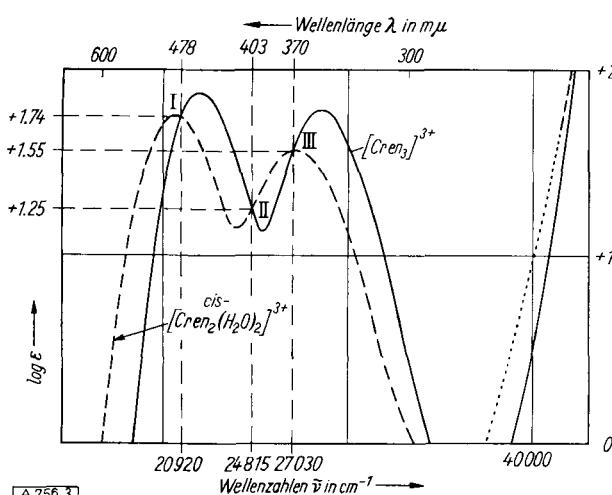


Bild 3  
Ermittlung isosbestischer Punkte

bemerkbar machen. Ein Vergleich der aus den Spektren der beiden reinen Stoffe graphisch ermittelten Schnittpunkte (vgl. Bild 3) mit den Koordinaten der gemessenen isosbestischen Punkte ist in Tabelle 1 enthalten.

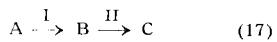
<sup>5</sup> O. Kling, Diplomarbeit Frankfurt/M. 1955; H. L. Schläfer u. O. Kling, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).

isosbestischer Punkt	graph. Ermittlung		Spektrophotometrische Untersuchung	
	$\lambda [\mu\text{m}]$	$\log \epsilon$	$\lambda [\mu\text{m}]$	$\log \epsilon$
I	478	1,74	482	1,71
II	403	1,25	405	1,27
III	370	1,55	370	1,57

Tabelle 1

Die gute Übereinstimmung beweist, daß in diesem Fall wirklich die Aquotisierung zu  $\text{cis-}[\text{Cr en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  der Primärzschritt ist.

Abschließend wollen wir noch den Fall der Folgereaktionen betrachten. Bei der Reaktion



können wir drei mögliche Fälle unterscheiden:

a) Absorbiert einer der Stoffe in dem untersuchten Spektralbereich nicht, so treten im allgemeinen keine isosbestischen Punkte auf.

b) Isosbestische Punkte sind zu finden, wenn II gegenüber I sehr schnell verläuft, so daß B praktisch nicht in merklicher Konzentration vorliegt.

c) Liegen die Reaktionsgeschwindigkeiten von I und II in der gleichen Größenordnung, so können zunächst isosbestische Punkte auftreten, die im weiteren Verlauf der Reaktion wieder verschwinden (vgl. Bild 2), da dann  $e_{\text{A}t} + e_{\text{B}t}$  infolge Bildung von C merklich von  $e_{\text{A}0}$  verschieden wird.

In seltenen Ausnahmefällen können jedoch anfangs vorhandene isosbestische Punkte über die ganze Reaktionszeit erhalten bleiben. Dies ist aber nur möglich, wenn

$$e_{\text{A}t} + e_{\text{B}t} = e_{\text{C}t} \quad (18)$$

ist.

Zur Zeit  $t = 0$  ist die Gesamtextinktion

$$E(0) = e_{\text{A}0} \cdot e_{\text{A}0}$$

Zum Zeitpunkt  $t = t$  gilt

$$E(t) = e_{\text{A}t} \cdot e_{\text{A}0} + e_{\text{B}t} \cdot [e_{\text{A}0} - e_{\text{A}t} - x] + e_{\text{C}t} \cdot x,$$

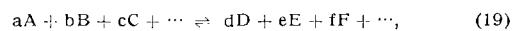
wenn sich von B  $x$  Mole zu C umgesetzt haben, so daß  $e_{\text{C}t} = x$  ist. Mit  $E(0) = E(t)$  folgt (18).

Da es sehr unwahrscheinlich ist, daß die drei Extinktionskoeffizienten bei mehreren Wellenlängen den gleichen Wert besitzen, wird sich das Gesamtbild hier im allgemeinen so darstellen, daß anfangs unter Umständen mehrere isosbestische Punkte vorhanden sind, die im Laufe der Zeit bis auf einen verschwinden.

Entsprechende Überlegungen gelten für komplizierte Folgereaktionen über mehrere Stufen.

## B) Gleichgewichte

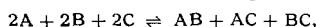
### Bei Gleichgewichten



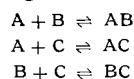
bei denen alle Komponenten in dem betrachteten Spektralgebiet absorbieren, kann man bei der spektrophotometrischen Untersuchung im allgemeinen keine isosbestischen Punkte finden. Der zur Verschiebung der Gleichgewichtslage nötige Über- oder Unterschub einer oder mehrerer Komponenten wirkt über die Gleichgewichtskonstante nach dem Massenwirkungsgesetz, wie man leicht einsieht, so auf die jeweilige Gesamtextinktion ein, daß keine isosbestischen Punkte entstehen können.

Bei der spektrophotometrischen Untersuchung von Gleichgewichten können isosbestische Punkte auftreten, wenn man bei konstanten Ausgangskonzentrationen der absorbierenden Komponenten die Gleichgewichtslage durch

Faktoren verändern kann, die zwar selbst keine Absorptionseigenschaften besitzen, aber sekundär über das Massenwirkungsgesetz auf das Gleichgewicht und damit dessen Extinktion einwirken. Dies kann einmal die Temperatur sein (bei temperaturabhängigen Gleichgewichten), zum andern die Zugabe von Reaktionspartnern, die selbst in dem untersuchten Gebiet nicht absorbieren. In beiden Fällen gilt als Bedingung für das Auftreten von isosbestischen Punkten (12), wie überhaupt alle in Abschnitt 2A ermittelten Beziehungen ohne weiteres auf Gleichgewichte angewendet werden können. Auch hier ist die einschränkende Bedingung zu beachten, daß das Gleichgewicht nicht durch Neben- oder Folgereaktionen beeinflußt wird. Deshalb sind auch bei einem Gleichgewicht der Art



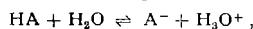
bei dem es sich eigentlich um drei nebeneinander verlaufende, gekoppelte Gleichgewichte



handelt (Nebenreaktion), die zu erfüllenden Bedingungen so verwickelt, daß man keine isosbestischen Punkte erwarten kann.

Analog Abschnitt 2A ist es bei einfachen Gleichgewichten möglich, bei stöchiometrischen Ausgangskonzentrationen der (absorbierenden) Reaktionspartner die Lage der isosbestischen Punkte aus den (bekannten) Extinktionen der Komponenten vorherzusagen. Im nichtstöchiometrischen Fall bleiben die  $\lambda$ -Werte der isosbestischen Punkte ebenfalls erhalten, nur ihre Extinktionswerte werden um die Extinktionssumme aller Komponenten-Überschüsse erhöht. Dies gilt aber auch nur, wenn die Gleichgewichtseinstellung, immer von derselben nichtstöchiometrischen Ausgangszusammensetzung ausgehend, nur durch Variation nichtabsorbierender Faktoren verändert wird. Aus den Koordinaten der isosbestischen Punkte und den bekannten Extinktionen der Reaktionspartner lassen sich somit deren Konzentrationen und hieraus die Gleichgewichtskonstante bestimmen<sup>7)</sup>, wie man umgekehrt bei bekannten Konstanten unbekannte Konzentrationen bzw. Extinktionen berechnen kann.

Als ein einfaches Beispiel sei die  $p_H$ -Abhängigkeit der Extinktion von Farbindikatoren angeführt<sup>1, 6)</sup>. Hierbei handelt es sich um das Gleichgewicht



wobei HA die saure Form des Farbstoffs und  $A^-$  das Farbstoff-Anion ist.  $H_2O$  und  $H_3O^+$  absorbieren so kurzwellig (Schumann-UV), daß die Gleichgewichtsreaktion – spektral gesehen –  $A \rightleftharpoons B$  zu formulieren ist. Es liegt ein analoger Fall wie bei der Zeitreaktion (15)  $A \rightarrow B$  vor, wobei hier lediglich der Unterschied besteht, daß die Gleichgewichtslage beliebig mit Hilfe des  $p_H$ -Wertes eingestellt werden kann.

Schließlich wäre noch der Fall einer Reaktion mit angeschlossenem Gleichgewicht



zu betrachten. Da durch das Gleichgewicht das Konzentrationsverhältnis  $B:C$  festgelegt ist, können isosbestische Punkte auftreten. Dieser Fall ist, wie leicht einzusehen ist, einer reinen Zeitreaktion  $A \rightarrow bB + cC$  vergleichbar. Dies gilt aber nur, solange II nicht durch weitere Folgereaktionen beeinflußt wird.

Auch für gekoppelte Gleichgewichte vom Typ



<sup>6)</sup> W. R. Brode, J. Amer. chem. Soc. 46, 581 [1924].

<sup>7)</sup> L. Vareille, Bull. Soc. chim. France, Mém. 1935, 870.

läßt sich das Auftreten von isosbestischen Punkten unter den oben angegebenen Einschränkungen zeigen, wobei analoge Betrachtungen wie bei (17) gemacht werden können.

### 3. Diskussion

Iosbestische Punkte treten immer dann auf, wenn bestimmte Beziehungen zwischen Extinktionskoeffizienten und Konzentrationen der am chemischen Ablauf beteiligten Reaktions- bzw. Gleichgewichtspartner gegeben sind. Da diese Beziehungen recht einfach sind, weist das Auftreten von isosbestischen Punkten auf eine einfache, durch eine ganz bestimmte stöchiometrische Beziehung eindeutig definierte Zeitreaktion bzw. ein solches Gleichgewicht hin. Folge- und Nebenreaktionen stören diese eindeutigen Relationen. Dies macht sich im Nichtauftreten oder Verschwinden von isosbestischen Punkten bemerkbar. Man kann daher für ein gegebenes spezielles Problem einen möglichen Reaktionsablauf spektrophotometrisch prüfen, indem man untersucht, ob isosbestische Punkte auftreten und wie sich diese im Verlauf der Reaktion bzw. bei Gleichgewichten bei Variation der Gleichgewichtsbedingungen verhalten. Dadurch wird vielfach die quantitative Untersuchung des speziellen Problems erleichtert oder überhaupt erst ermöglicht und es lassen sich exakte Aussagen über die Konzentrationen machen<sup>7)</sup>. Welcher Art die Beziehungen zwischen Extinktionskoeffizienten und den Konzentrationen der Komponenten sind, läßt sich jedoch nicht allgemein, sondern nur für den jeweils vorliegenden Fall angeben.

Sind die Spektren aller Reaktions- bzw. Gleichgewichtspartner bekannt, so läßt sich die Lage der zu erwartenden isosbestischen Punkte mit Hilfe der angenommenen Reaktionsgleichung vorausbestimmen. Treten sie nicht oder nicht an den so ermittelten Stellen auf, so ist damit eindeutig erwiesen, daß der Reaktionsablauf nicht der angenommenen Gleichung entspricht. Voraussetzung ist allerdings, daß das *Lambert-Beersche* Gesetz gilt und praktisch keine sekundäre Wechselwirkung zwischen den einzelnen absorbierenden Komponenten existiert. Derartige Betrachtungen sind z. B. bei der kolorimetrischen Untersuchung von Reaktionen bzw. Gleichgewichten von Bedeutung. Hat man  $A \rightarrow B$ , so liefert eine einfache kolorimetrische Methode, selbst wenn nachgewiesen wurde, daß Anfangs- und Endspektrum den reinen Stoffen A und B entsprechen, unter Umständen falsche Ergebnisse, wenn im Gesamtspektrum nicht mindestens ein isosbestischer Punkt nachgewiesen werden kann, der über die gesamte Versuchsreihe an der vorausbestimmten Stelle liegt<sup>8)</sup>. Nur dann ist mit Sicherheit auszusagen, daß die Umsetzung  $A \rightarrow B$  nicht über irgendwelche absorbierenden Zwischenstoffe geht, die die kolorimetrischen Messungen verfälschen können (vgl. (17c)).

Weiterhin wurde gezeigt, daß gleichzeitig auftretende isosbestische Punkte für eine Reaktionsstufe bzw. ein Gleichgewicht beweisend sind. Ihre Zahl hängt nicht unmittelbar mit der Anzahl der Reaktionsschritte bzw. Gleichgewichte zusammen. Die Anzahl der nacheinander auftretenden isosbestischen Punkte ist gleich der Mindestzahl der in Erscheinung tretenden Reaktionsstufen bzw. Gleichgewichte. Dabei ist die Gesamtheit gleichzeitig auftretender isosbestischer Punkte einfach zu rechnen. Mehrstufige zeitabhängige Reaktionen zeigen isosbestische Punkte, die über die Gesamtreaktionszeit erhalten bleiben, nur in seltenen Ausnahmefällen.

Eingegangen am 8. Februar 1956. [A 756]

<sup>8)</sup> Dies setzt natürlich voraus, daß nach (12) überhaupt ein isosbestischer Punkt auftreten kann.