

Die Messung der Lösungen erfolgte nach dem Einwägen in kleine Wägefläschchen von 2 ccm Inhalt in einem 1-dm-Rohr von ca. 1 ccm Inhalt. Genauigkeit der Ablesungen: $\pm 0.01^0$.

Die Bestimmung der Dichte wurde, soweit nicht ganz geringe Drehwerte eine solche entbehrlich machten, in einem Ostwaldschen Pyknometer mit Schlifffkappen von 1 ccm Inhalt ausgeführt.

222. Werner Kuhn:

Über die Kinetik des Abbaues hochmolekularer Ketten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. April 1930.)

Es haben sich in den letzten Jahren eine Reihe von Forschern mit der Struktur von hochpolymeren Verbindungen befaßt. Es ist dabei wiederholt und von verschiedenen Seiten die Auffassung vertreten worden, daß es sich bei diesen Stoffen um ausgedehnte Ketten handelt, die aus lauter gleichartigen Gliedern aufgebaut sind. Die Untersuchungs-Methode besteht in vielen Fällen darin, daß man durch vollständige Aufspaltung der Ketten diese Elemente oder Bausteine feststellt, und daß man versucht, die Kinetik des Abbaus zu verfolgen und auch größere, aber nicht mehr hochmolekulare Spaltstücke festzustellen.

Derartige Untersuchungen sind speziell in letzter Zeit an Stärke und an Cellulose von K. Freudenberg und seinen Mitarbeitern ausgeführt worden, und die nachstehenden Betrachtungen über die Kinetik des Abbaus derartiger Ketten sind auf Grund von gemeinsamen Diskussionen über die dabei gefundenen Ergebnisse entstanden.

Sowohl bei der Stärke, wie bei der Cellulose werden durch die fortschreitende Hydrolyse Carbonylgruppen freigelegt, deren Anzahl quantitativ festgestellt werden kann. Es läßt sich also hier der Grad der Aufspaltung in Abhängigkeit von der Zeit messen. Man kann sich hierbei fragen: In welcher Menge befinden sich zu verschiedenen Zeiten im Hydrolysen-Gemische die verschiedenen möglichen Bruchstücke, und wie stimmt der Reaktions-Verlauf überein mit der Annahme, daß es sich um die Aufspaltung lauter gleichartiger Bindungen handelt? Es hat sich empirisch gezeigt, daß die Annahme gleich leichter Spaltbarkeit sämtlicher Bindungen nicht erfüllt ist, sondern, daß die einzelne Bindung in den ganz kleinen Bruchstücken (Zweier-Stücke) rascher als in den langen Ketten aufspaltet. Es wird darum speziell auch der zeitliche Reaktions-Verlauf für den Fall zu diskutieren sein, wo die Geschwindigkeitskonstante für die Aufspaltung der einzelnen Bindung bei den großen Ketten einen festen Wert, bei den kleinen Bruchstücken, z. B. den Biosen, aber einen neuen, durch Messung etwa an den reinen Biosen zu bestimmenden Wert hat.

1. Die auftretende Menge an möglichen Bruchstücken bei sukzessiver Aufspaltung langer Ketten.

Es sei das Ausgangsprodukt eine Kette mit $N + 1$ Gliedern. Die Anzahl der ursprünglich vorhandenen Bindungen sei also N ; sie werde als sehr

groß angenommen. Von diesen Bindungen soll nun eine Anzahl s gespalten werden. Der Spaltungsgrad ist also $\alpha = \frac{s}{N}$. Wenn wir annehmen, daß die Bindungen alle gleichartig seien, daß also keine vor der andern ausgezeichnet ist, so wird offenbar die Wahrscheinlichkeit dafür, daß etwa die k 'te Bindung aufgespalten ist, gleich:

$$w_k = \frac{s}{N} = \alpha,$$

und die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sie nicht aufgespalten worden ist gleich:

$$\bar{w}_k = \frac{N-s}{N} = 1 - \alpha.$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß etwa das $(r+1)$.te bis $(r+n)$.te Glied der ursprünglichen Kette als zusammenhängendes (n -gliedriges) Bruchstück für sich isoliert worden ist, ist gleich der Wahrscheinlichkeit, daß die r 'te Bindung gelöst, die $(r+1)$.te, $(r+2)$.te bis $r+(n-1)$.te dagegen nicht gelöst und die $(r+n)$ 'te Bindung wieder gelöst ist. Diese Wahrscheinlichkeit ist das Produkt der genannten Einzelwahrscheinlichkeiten und somit gleich:

$$W_{r, r+1, \dots, r+n-1, r+n} = \alpha^n (1-\alpha)^{n-1}.$$

Indem wir r der Reihe nach gleich 0, 1, 2 bis $N-n$ setzen, erschöpfen wir offenbar alle Möglichkeiten, wie Bruchstücke zu n Einzelteilchen entstanden sein konnten. Die Anzahl Bruchstücke zu n , die in Wirklichkeit entstanden sind, ist daher gleich der Summe dieser $N+1-n$ Wahrscheinlichkeiten, also gleich $(N+1-n) W_{r, r+1, \dots, r+n}$. Da N als sehr groß vorausgesetzt worden ist, kann in dem letzten Ausdruck n und 1 gegen N vernachlässigt werden, und man hat die Anzahl Bruchstücke zu n gleich:

$$z_n = N \alpha^n (1-\alpha)^{n-1} \dots \dots \dots (1).$$

Die Anzahl von Bausteinen, die sich in n -zähligen Bruchstücken vorfinden, ist:

$$n z_n = n N \alpha^n (1-\alpha)^{n-1}$$

oder die Ausbeute an n -zähligen Bruchstücken, gemessen an der maximal denkbaren (wenn die ganze Kette in gleiche Bruchstücke zerschnitten wäre):

$$\varphi_n = \frac{n z_n}{N} = n \alpha^n (1-\alpha)^{n-1} \dots \dots \dots (2).$$

Man muß natürlich verlangen, daß die Anzahl Bausteine, die in Bruchstücken zu 1 plus die in Bruchstücken zu 2, 3 u. s. f. zusammen gleich der überhaupt vorhandenen Anzahl von Bausteinen sei, also gleich N (eigentlich gleich $N+1$). Man erkennt in der Tat, daß:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n z_n = N. \sum_{n=1}^{\infty} n (1-\rho)^2 \rho^{n-1} = N (1-\rho)^2 \left(\sum_{n=1}^{\infty} n \rho^{n-1} \right) = N (1-\rho)^2 \cdot \frac{d}{d\rho} \left(\frac{\rho}{1-\rho} \right) = N,$$

wo in der Zwischenrechnung $1-\alpha = \rho$ gesetzt ist und wobei natürlich sowohl α wie ρ definitionsgemäß kleiner als 1 sind.

In vielen Fällen mag es interessant sein, wieviele Bausteine sich zusammen in Bruchstücken zu p oder mehr Teilchen befinden. Für diese Anzahl hat man ganz analog der vorigen Rechnung:

$$\sum_{n=p}^{\infty} n z_n = N \left[p (1-\alpha)^{p-1} - (p-1) (1-\alpha)^p \right].$$

Aus der Formel (1) erfährt man, wie viele Teilchen zu n bei beliebigem Spaltungsgrad α vorhanden sind. Diese Zahl von Bruchstücken, z. B. die zu drei Teilchen, wird anfangs zunehmen, später aber, wenn die Aufspaltung vollständig wird, wieder auf Null sinken. Sie wird also ein Maximum passieren. Der Spaltungsgrad, für den dieses Maximum vorliegt, ist leicht aus (1) zu ermitteln. Es muß sein:

$$\frac{dz_n}{d\alpha} = 2N\alpha(1-\alpha)^{n-1} - (n-1)N\alpha^2(1-\alpha)^{n-2} = 0$$

und hieraus:

$$\alpha_{\max} = \frac{2}{n+1} \dots \dots \dots (3).$$

Die Ausbeute an Bruchstücken zu n Teilchen, die bei diesem Optimum erhalten wird, ist:

$$\varphi_{\max} = \frac{(nz_n)_{\max}}{N} = n \left(\frac{2}{n+1} \right)^2 \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^{n-1} \dots \dots \dots (4).$$

In einer nachfolgenden Tabelle sind für eine Anzahl von n -Werten die optimalen Spaltungsgrade und die dabei zu erwartenden Ausbeuten gemäß (3) und (4) zusammengestellt:

n	α_{\max}	φ_{\max}	ψ	n	α_{\max}	φ_{\max}	ψ
2	$\frac{2}{3}$	0.298	0.667	6	$\frac{2}{7}$	0.091	0.286
3	$\frac{1}{2}$	0.187	0.500	7	$\frac{1}{4}$	0.078	0.250
4	$\frac{2}{5}$	0.138	0.400	10	$\frac{2}{11}$	0.064	0.182
5	$\frac{1}{3}$	0.11	0.333				

Bedeutung der Tabelle; Beispiel: Wenn man die Dreier-Stücke ($n=3$) aus dem Hydrolysen-Gemisch mit maximaler Ausbeute gewinnen will, so hat man den Abbau bei einem Umsatz von 50% ($\alpha_{\max} = \frac{1}{2}$) abzubringen und kann dann eine Ausbeute von 18,7% (φ_{\max}) erwarten. Die Gesamtmenge der während des vollständigen Abbaus intermediär entstehenden Dreier-Stücke ist $\Phi = 50\%$.

Für das folgende wird es noch nützlich sein, die Änderung der Anzahl von Bruchstücken zu n bei entsprechender Änderung des Spaltungsgrades α etwas genauer ins Auge zu fassen.

Zunächst folgt ja aus (1):

$$dz_n = [2\alpha N(1-\alpha)^{n-1} - (n-1)N\alpha^2(1-\alpha)^{n-2}] d\alpha.$$

Diese Änderung ist aufzufassen als Differenz eines Zuwachses dz_n^+ durch Zerfall größerer Bruchstücke und eines Abgangs dz_n^- durch Zerfall der Teilchen zu n , also $dz_n = dz_n^+ - dz_n^-$. Von diesen Größen ist die letztgenannte am leichtesten abzuschätzen: Bei der Änderung des Spaltungsgrades um $d\alpha$ werden ja $Nd\alpha$ Bindungen gelöst, und diese sich lösenden Bindungen verteilen sich regelmäßig auf sämtliche, noch nicht gelöste Bindungen. Die Gesamtzahl der noch nicht aufgelösten Bindungen ist $N(1-\alpha)$; die Zahl der Bindungen, die sich in Bruchstücken zu n vorfindet, ist $(n-1)z_n$, so daß $dz_n^- = \frac{(n-1)z_n}{N(1-\alpha)} Nd\alpha$ oder $dz_n^- = N\alpha^2(n-1)(1-\alpha)^{n-2} d\alpha$.

Nach der oben angegebenen Beziehung läßt sich jetzt auch angeben, wieviele Bruchstücke zu n Teilchen neu entstehen, wenn der Spaltungsgrad α von α auf $\alpha + d\alpha$ anwächst:

$$dz_n^+ = dz_n + dz_n^- = 2N\alpha(1-\alpha)^{n-1} d\alpha \dots \dots \dots (5).$$

Wenn diese Bruchstücke sofort dem Reaktionsgemisch entzogen würden, z. B. ausgefällt würden, so wäre dz_n^- gleich Null, und man kann sich fragen, wieviel Teilchen zu n man unter diesen Bedingungen maximal isolieren würde. Sie würde offenbar:

$$\int dz_n^+ = \int_0^1 2N\alpha(1-\alpha)^{n-1} d\alpha = \frac{2N}{n(n+1)}$$

oder die Ausbeute, gemessen an der theoretisch denkbaren wäre:

$$\phi = \frac{n \int dz_n^+}{N} = \frac{2}{n+1}.$$

Sie ist in der letzten Spalte der Tabelle für einige Werte von n mit angegeben.

Für die in der nächsten Abhandlung (S. 1510 ff.) enthaltene Diskussion ist die folgende Bemerkung von Interesse: Die Größe von Φ ändert sich nicht, wenn man die Annahme absolut gleicher Spaltungsgeschwindigkeit sämtlicher Bindungen ersetzt durch die Annahme, daß nur innerhalb eines Bruchstückes (z. B. zu n Teilchen) die sämtlichen Bindungen gleich rasch reagieren, daß aber diese Geschwindigkeit von n selber abhängt. α_{\max} und ϕ_{\max} können hierbei schon sehr starke Verschiebungen erfahren, was man sofort erkennt, wenn man etwa die Geschwindigkeitskonstante der Zweier-Stücke sehr groß werden läßt. Erst wenn man zu der noch allgemeineren Annahme übergeht, daß auch innerhalb der Bruchstücke Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit vorkommen, daß beispielsweise die endständigen Bindungen rascher aufgespalten werden, so werden auch die Φ -Werte mit verändert.

2. Die zeitliche Änderung des Aufspaltungs-Grades.

a) Falls sämtliche Bindungen sich unabhängig von einander aufspalten und dieselbe Reaktionskonstante, etwa k_1 , besitzen, so werden pro Zeiteinheit $dN' = k_1 N'$ Bindungen gelöst, wobei $N' = (1-\alpha)N$ ist. Es ergibt das für die Abhängigkeit des Aufspaltungsgrades von der Zeit die monomolekulare Form:

$$N(1-\alpha) = Ne^{-k_1 t}.$$

Es ist also:

$$\alpha = 1 - e^{-k_1 t}; \quad 1 - \alpha = e^{-k_1 t} \dots \dots \dots (6)$$

und

$$d\alpha = k_1 e^{-k_1 t} dt \dots \dots \dots (6a).$$

Die Beziehung (5) läßt sich jetzt auch in dem Sinne verwerten, daß man die Anzahl von Bruchstücken zu n , die sich pro Zeiteinheit durch Zerfall von höheren Bruchstücken bilden, für beliebige Zeiten angeben kann. Es wird zunächst allgemein:

$$dz_n^+ = 2Nk_1(1 - e^{-k_1 t})e^{-nk_1 t} dt \dots \dots \dots (7)$$

und speziell für den Fall $n = 2$:

$$dz_2^+ = 2Nk_1(1 - e^{-k_1 t})e^{-2k_1 t} dt \dots \dots \dots (8).$$

b) Falls alle Bindungen, mit Ausnahme der Zweier-Stücke gleich reagieren (Konstante k_1), die Zweier-Stücke sich aber rascher aufspalten (Konstante k_2), so ist es klar, daß zunächst einmal der Zuwachs, den die Zweier-Stücke durch Zerfall höherer Bruchstücke erfahren, unverändert bleibt, daß also dz_2^+ weiterhin durch (8) gegeben

ist. Dagegen wird der Abgang an Zweier-Stücken jetzt $dz_2^- = k_2 z_2 dt$, so daß die totale Änderung in der Anzahl von Zweier-Stücken sein wird:

$$\frac{dz_2}{dt} = 2Nk_1(1 - e^{-k_1 t})e^{-2k_1 t} - k_2 z_2$$

die Integration ergibt:

$$z_2 = 2Nk_1 \left[\frac{1}{3k_1 - k_2} e^{-3k_1 t} - \frac{1}{2k_1 - k_2} e^{-2k_1 t} + \frac{k_1}{(2k_1 - k_2)(3k_1 - k_2)} e^{-k_1 t} \right].$$

Die Anzahl von Einer-Stücken wird durch den rascheren Zerfall der Zweier-Stücke natürlich auch modifiziert, und zwar wird, wenn z_1^0 und z_2^0 die Zahl von Einer- und von Zweier-Stücken bedeutet, die man antreffen würde, wenn alles mit der Konstante k_1 reagieren würde:

$$z_1 = z_1^0 + 2(z_2^0 - z_2).$$

Die Anzahl von insgesamt vorhandenen Bruchstücken wird

$$s = z_1 + z_2 + z_3 + \dots = z_1^0 + z_2^0 + z_3^0 + \dots + (z_2^0 - z_2).$$

Wenn man berücksichtigt, daß:

$$z_1^0 + z_2^0 + z_3^0 + \dots z_\infty^0 = N\alpha_0 = N(1 - e^{-k_1 t}),$$

$$z_2^0 = N\alpha_0^2(1 - \alpha_0) = Ne^{-k_1 t}(1 - e^{-k_1 t})^2,$$

so erhält man schließlich für den Spaltungsgrad α in Abhängigkeit von der Zeit die Beziehung:

$$1 - \alpha = 2 \frac{k_1 - k_2}{2k_1 - k_2} e^{-2k_1 t} - \frac{k_1 - k_2}{3k_1 - k_2} e^{-3k_1 t} + \frac{2k_1^2}{(2k_1 - k_2)(3k_1 - k_2)} e^{-k_1 t} \quad (9).$$

c) Falls man annimmt, daß nicht nur die Zweier-Stücke, sondern auch die Dreier-Stücke mit der Konstanten k_2 (pro ungelöste Bindung) reagieren, alle übrigen Bindungen dagegen wieder mit der Konstanten k_1 , so ergibt eine der Betrachtung von Fall b ganz ähnliche Überlegung, daß jetzt die Abhängigkeit des Spaltungsgrades von der Zeit gegeben sein wird durch:

$$1 - \alpha = 3 \frac{k_1 - k_2}{-3k_1 + k_2} e^{-3k_1 t} - 2 \frac{k_2 - k_1}{-4k_1 + k_2} e^{-4k_1 t} + \frac{6k_1^2}{(-3k_1 + k_2)(-4k_1 + k_2)} e^{-k_1 t} \dots \quad (10).$$

Sowohl bei (9) wie bei (10) findet man leicht, daß im Anfang der Reaktion $\frac{d\alpha}{dt} = k_1$ ist, wie es natürlicherweise sein muß, da die kleineren Spaltstücke (zu 2 und 3) sich erst bilden müssen, bevor sie sich durch schnelleren Zerfall in der Geschwindigkeit der Totalreaktion bemerkbar machen können.

In dem Nachfolgenden sollen noch Fälle besprochen werden, die mit dem Vorigen in keinem direkten Zusammenhang stehen, die aber als Möglichkeiten bei der Diskussion des Reaktions-Verlaufs betrachtet werden könnten.

d) Es soll zuerst eine Möglichkeit in Betracht¹⁾ gezogen werden, welche der Ketten-Auffassung gewissermaßen gegensätzlich gegenübersteht, und am

¹⁾ Stufen-Reaktionen, wie sie unter d und e besprochen werden, sind in der Literatur schon öfters behandelt worden. Vergl. namentlich R. Wegscheider, Wien. Monatsh. 86, 471 (1915), wo solche Stufen-Reaktionen unter sogar noch allgemeineren Voraussetzungen behandelt sind.

ehesten als Biosan-Theorie bezeichnet werden kann. Es sind dabei zwei Varianten zu betrachten, indem die eine davon (I) in der Literatur (K. H. Meyer und Mitarbeiter) bereits eine gewisse Rolle gespielt hat.

I. Man könnte annehmen, daß zwei Bausteine zusammen je ein ringförmiges Aggregat bilden (Biosan), in solcher Weise, daß pro Biosan-Molekel zwei Bindungen zu lösen wären, um sie in die beiden Monosen zu trennen. Dabei könnte man annehmen, daß zunächst nur die eine Bindung im Aggregat spaltungsbereit ist, die andere erst spaltungsbereit wird, wenn die erste gelöst ist. N_1 sei die Anzahl der lösungsbereiten Bindungen erster Art, N_2 die Zahl der lösungsbereiten Bindungen zweiter Art. Zu Anfang des Versuches ist $N_1 = \frac{N}{2}$, $N_2 = 0$, wenn N die Anzahl der insgesamt vorhandenen Bausteine (Monosen) ist. Die Änderung der Anzahl der Bindungen erster Art sei:

$$-\frac{dN_1}{dt} = k' N_1, \text{ so daß kommt: } N_1 = \frac{N}{2} e^{-k't}.$$

Die Anzahl der Bindungen erster Art, die pro Zeiteinheit gelöst werden, ist der Grundannahme gemäß gleich dem zeitlichen Zuwachs an lösungsbereiten Bindungen zweiter Art, also:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{dN_1}{dt} = k' \frac{N}{2} e^{-k't}.$$

Die Anzahl der Bindungen zweiter Art, die pro Zeiteinheit durch Aufspaltung verloren geht, ist $dN_2 = k_2 N_2$. Man erhält also insgesamt für die spaltungsbereiten Bindungen zweiter Art die Beziehung:—

$$\frac{dN_2}{dt} = k' \frac{N}{2} e^{-k't} - k_2 N_2$$

und durch Integration:

$$N_2 = \frac{N}{2} \frac{k'}{k_2 - k'} \left[e^{-k't} - e^{-k_2 t} \right].$$

Die Gesamtzahl der aufgespaltenen Bindungen ist:

$$s = N - N_2 - 2N_1,$$

so daß man für den Aufspaltungsgrad α hat:

$$1 - \alpha = \frac{1}{2} \frac{2k_2 - k'}{k_2 - k'} e^{-k't} - \frac{1}{2} \frac{k'}{k_2 - k'} e^{-k_2 t} \dots \dots \dots (IIa).$$

Diese Formel ist vollständig identisch mit einer von Meyer, Hopff und Mark²⁾ angegebenen Beziehung (S. 1108, Anmerkung, wenn dort $\frac{x}{2a}$ sinngemäß $= \alpha$ gesetzt und unser k' gleich dem dortigen k_1 gesetzt wird). In der zitierten Arbeit wird diese Formel als charakteristisch für stufenweisen Abbau einer Kette betrachtet und aus einer empirisch gefundenen Gleichheit von k_1 und k_2 sogar auf Identität sämtlicher, in der Kette befindlicher Bindungen geschlossen. In Wirklichkeit entsprechen, wie eben ausgeführt, die zur Herleitung von (IIa) gemachten Annahmen, einem Biosan mit nur einer zu Anfang reaktionsbereiten Bindung.

II. Eine wohl etwas zwanglosere Biosan-Auffassung erhält man, wenn man annimmt, daß die beiden, im Biosan ursprünglich vorliegenden Bin-

²⁾ K. H. Meyer, H. Hopff u. H. Mark, B. 62, 1103 [1929].

dungen völlig gleichberechtigt sind und dieselbe Reaktionskonstante (k_1) besitzen. Die Anzahl der spaltungsbereiten Bindungen erster Art (N_1) ist dann im Anfang des Versuches gleich N . Wenn die eine Bindung des Aggregates aufgespalten ist, so möge die Spaltungskonstante der verbleibenden Bindung verändert und gleich k_2 geworden sein. Ist wieder N_2 die Anzahl der Bindungen zweiter Art, so gilt:

$$\frac{dN_1}{dt} = -2k_1 N_1$$

$$N_1 = N e^{-2k_1 t}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{dN_2^+}{dt} - \frac{dN_2^-}{dt} = k_1 N e^{-2k_1 t} - k_2 N_2$$

$$N_2 = \frac{N}{2} \frac{2k_1}{k_2 - 2k_1} \left[e^{-2k_1 t} - e^{-k_2 t} \right]$$

Die Zahl der gespaltenen Bindungen ist:

$$s = N - N_2 - N_1,$$

so daß schließlich wird:

$$1 - \alpha = 1 - \frac{s}{N} = \frac{k_2 - k_1}{k_2 - 2k_1} e^{-2k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - 2k_1} e^{-k_2 t} \dots \quad (\text{IIb}).$$

Man sieht daß diese Formel in (IIa) übergehen würde, wenn $k_1 = k'/2$ gesetzt wird. Eine Unterscheidung zwischen den Biosan-Auffassungen I und II wird infolgedessen auf Grund reaktionskinetischer Messungen nicht möglich sein.

e) Man kann schließlich noch die Annahme machen, daß zweierlei Bindungen in der Kette vorliegen, die unabhängig und gleichzeitig, aber mit verschiedenen Konstanten k_a und k_b reagieren. Wenn zur Zeit $t = 0$ je die Anzahl $N/2$ an Bindungen der beiden Arten vorgelegen hat, dann sind diese Anzahlen zur Zeit t gleich:

$$N_a = \frac{N}{2} e^{-k_a t}$$

$$\text{und } N_b = \frac{N}{2} e^{-k_b t}.$$

Der Aufspaltungsgrad α zur Zeit t ist dann zu bestimmen aus:

$$1 - \alpha = \frac{1}{2} \left(e^{-k_a t} + e^{-k_b t} \right).$$

Ist die Reaktionskonstante des einen Bindungs-Typs gegeben, etwa $k_b = k_2$, und will man erreichen, daß $\frac{d\alpha}{dt}$ zur Zeit $t = 0$ gleich k_1 sei, also so wie in den vorher behandelten Fällen (a) bis (d), so setzt man $k_a = 2k_1 - k_2 \geq 0$ und erhält mit Hilfe dieser Substitution:

$$1 - \alpha = \frac{1}{2} e^{-(2k_1 - k_2)t} + \frac{1}{2} e^{-k_2 t} \dots \dots \dots (12).$$

Die Anwendung der verschiedenen Beziehungen auf die empirischen Daten über den Reaktionsverlauf soll nicht an dieser Stelle, sondern im Zusammenhang mit den in der nachstehenden Abhandlung beschriebenen Versuchen besprochen werden.