

Mathematische Analyse eines chemischen Vorgangs

Autor(en): **Dannacher, S.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen der Thurgauischen Naturforschenden Gesellschaft**

Band (Jahr): **37 (1954)**

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-594082>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Mathematische Analyse eines chemischen Vorgangs

Von Dr. S. Dannacher

Die chemische Grundlage

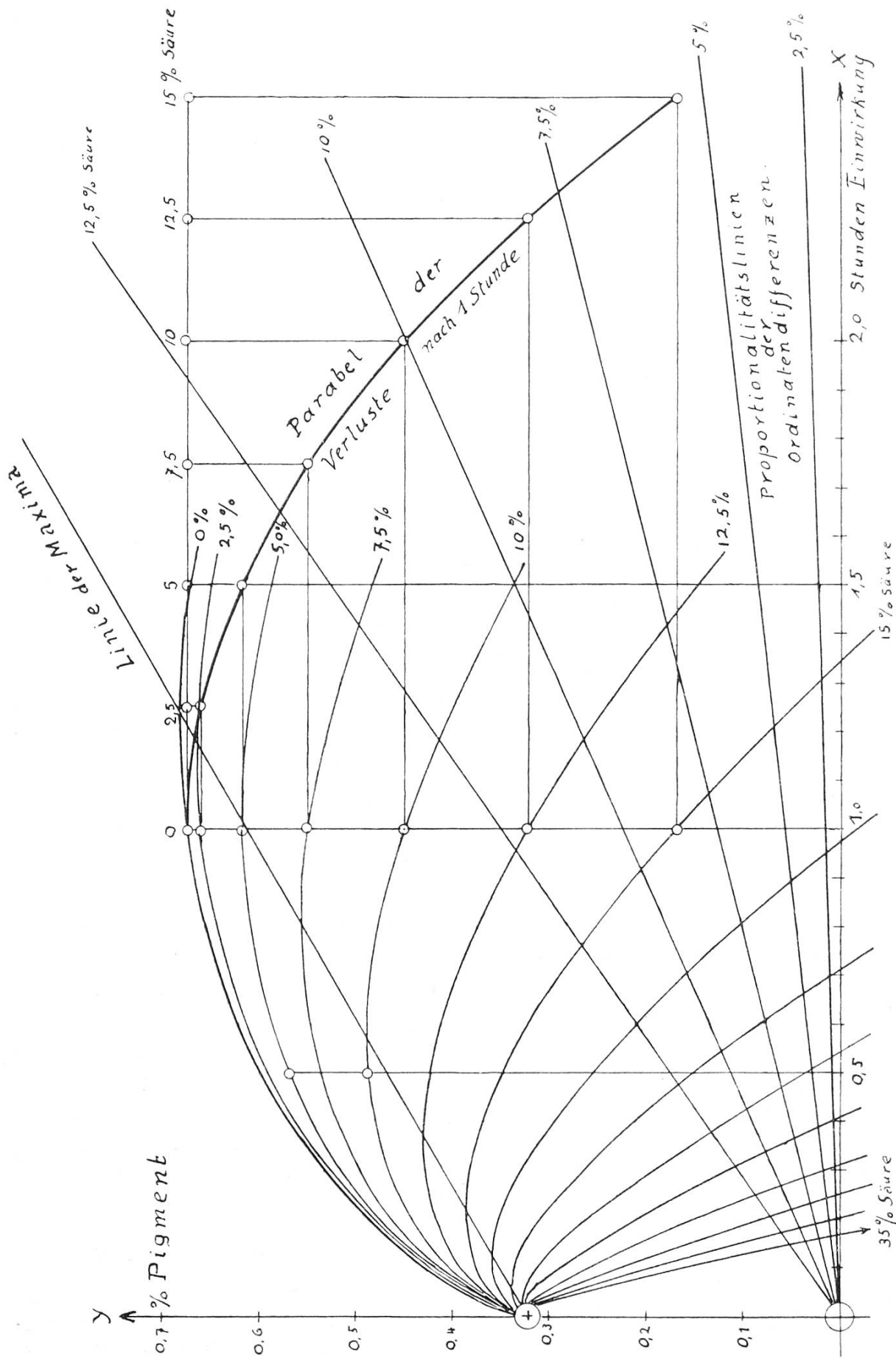
Die Samen einer Malvaceenart enthalten ein gelbes Pigment. Dieser organische Farbstoff kann aus dem Naturprodukt mit einem geeigneten Lösungsmittel ausgezogen werden. Nachdem jedoch die Samen zwecks Ölgewinnung der hydraulischen Pressung unterworfen worden sind, läßt sich das Pigment nur noch zu einem sehr kleinen Teil extrahieren. Es zeigt sich, daß jetzt der Farbstoff zur Hauptsache in einer an Eiweiß gebundenen Form vorhanden ist. Um die Eiweißbindung zu lösen und den Farbstoff extrahierbar und damit der quantitativen Bestimmung zugänglich zu machen, muß der Preßrückstand mit Salzsäure in der Wärme behandelt werden.

Es sind Versuche mit verschiedenen Säurekonzentrationen und verschieden langer Einwirkungszeit ausgeführt worden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

% Säure	Einwirkungszeit in Stunden	% gebundenes Pigment in gepreßten Samenmaterial
5	0	0,33
	0,5	0,57
	1,0	0,61
	1,5	0,56
7,5	1,0	0,54
10	0	0,31
	0,5	0,48
	1,0	0,45
20	2,0	0

Wie die Tabelle zeigt, fällt der gefundene Pigmentgehalt bei gleicher Einwirkungszeit um so größer aus, je kleiner die Säurekonzentration ist. Hingegen erreichen bei gleicher Säurekonzentration, aber zunehmender Einwirkungszeit, die erhaltenen Werte ein Maximum, nach welchem sie dann

1.741



unbeschränkt sinken. Der Grund dieses Verhaltens liegt darin, daß die Salzsäure auf das freigemachte Pigment zerstörend einwirkt. Auch die geringste Salzsäurekonzentration und sogar reines Wasser bewirken Verluste. Um die Verluste möglichst zu reduzieren, muß mit derjenigen Säurekonzentration gearbeitet werden, welche zur Freisetzung noch ausreicht. Wie die graphische Darstellung der Meßresultate zeigt, kommt der Maximalwert der idealen 0%-Säurekonzentration der Wahrheit am nächsten. Zu seiner Ermittlung muß aber die ganze Kurvenschar mit der daraus abgeleiteten Enveloppe benützt werden.

Analoge Vorgänge, bei welchen ein zu bestimmender Stoff aus dem Rohmaterial durch dasselbe Agens gebildet und zerstört wird, dürften noch vielfach vorkommen.

Die Auswertung der Meßresultate

In der graphischen Darstellung ist die Einwirkungszeit x der Säure auf den Samenpreßrückstand auf der Abszissenachse aufgetragen (1 Stunde = 10 cm). Als Ordinaten sind die Prozentgehalte an festgestelltem Pigment zugefügt, Maßstab 0,1 % = 20 mm. Von den experimentell festgestellten Punkten sind zunächst diejenigen der Säurekonzentrationen 5 % und 10 % nach den Einwirkungszeiten 0, 0,5 und 1 Stunde verwendet worden. Auf Grund der im folgenden unter 2. aufgeführten Eigenschaft der Kurven lassen sich diese beiden ersten Kurven beliebig vervollständigen und fortsetzen. Auf die gleiche Weise läßt sich die 7,5 %-Kurve gestützt auf den nach 1 Stunde erhaltenen Pigmentwert konstruieren. Alle übrigen Kurven und vor allem die 0 %-Säurekurve sind mit Hilfe der im folgenden unter 3. beschriebenen Eigenschaft der Kurvenschar aufgestellt worden. Die Punkte der 0 %-Säurekurve sind frei von Verlust durch Einwirkung der Säure; jeder Punkt auf einer andern Kurve stellt durch seine Ordinate die Differenz zwischen der Ordinate des entsprechenden Punktes der 0 %-Kurve und dem Pigmentverlust durch Einwirkung der Säure vom %-Gehalt der Kurve dar. Jede Kurve steigt zunächst rasch zu einem Maximum an, um nachher wieder langsam zu fallen.

Die mathematische Erfassung des Kurvensystems beruht auf den 4 folgenden, experimentell festgestellten Eigenschaften der Kurven:

1. Bei jedem Prozentgehalt z an Salzsäure erfolgt zunächst momentan (Zeit $x = 0$) die Freisetzung derselben Menge von 0,32 % (64 mm) Pigment (Ausgangspunkt aller Kurven auf der Ordinatenachse).

2. Für jede Einwirkungszeit x ist die Differenz zwischen den gemessenen Ordinaten und zugleich die Differenz der Verluste an Pigment gegenüber der 0 %-Säurekurve proportional der Zeitdauer x .

3. Um den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Säureprozentkurven festzustellen, werden für eine bestimmte Einwirkungszeit, z. B.

1 Stunde, die Verluste an Pigment, wie sie sich auf der 1-Stunden-Ordinatenlinie ergeben, als Funktion der entsprechenden Säurekonzentrationen dargestellt. Es ergibt sich als Funktionslinie eine Parabel, zu deren Bestimmung 2 Punkte genügen, z. B. die Punkte mit 5 % und 10 %. Zur Bestätigung dient der Punkt mit 7,5 %-Säure. Die Gleichung der Parabel lautet allgemein:

$$y = k \cdot z^2 \quad (k = \text{Proportionalitätsfaktor})$$

Für die 2 Punkte lauten die Gleichungen:

$$\begin{aligned} y_1 &= k \cdot 25 \\ y_2 &= k \cdot 100 \end{aligned}$$

$$y_2 - y_1 = k \cdot 75$$

Nach Messung ist: $y_2 - y_1 = 33,3 \text{ mm}$ oder $\frac{1}{6} \%$ Pigment. Aus der Gleichung:

$$33,3 = k \cdot 75$$

folgt:

$$k = \frac{1}{2,25}$$

Für den Punkt 5 % bekommt man:

$$y_1 = \frac{25}{2,25} = 11,1 \text{ mm}$$

Damit wird die Ordinate y_0 der 0 %-Kurve für $x = 1$:

$$y_0 = 123 + 11 = 134 \text{ mm}$$

Nun läßt sich mit der unter 2. festgehaltenen Kurveneigenschaft die ganze 0 %-Kurve konstruieren und der Verlust für jeden Punkt einer andern Kurve gegenüber der 0 %-Kurve wird durch den Ausdruck:

$$\frac{z^2}{2,25} \cdot x$$

dargestellt. Die Gleichung der allgemeinen $z \%$ -Kurve lautet somit:

$$\text{für mm: } y = y_0 - \frac{z^2 x}{2,25} \quad \text{und für } \%: y = y_0 - \frac{z^2 x}{450} \quad (1 \text{ mm} = \frac{1}{200} \%)$$

4. Die Maxima der Kurven für die verschiedenen Prozentgehalte z an Salzsäure liegen auf einer Geraden, die vom Punkt $x = 0, y = 64 \text{ mm} = 0,32 \%$ auf der Y-Achse ausgeht und für Rechnung in mm den Richtungstangens m hat. Die Gleichung der Geraden lautet also:

$$\text{für mm: } y = 64 + mx \quad \text{bzw. } y = \frac{64 + mx}{200} \text{ für \%}$$

Nach der Feststellung dieser 4 Eigenschaften der Kurven kann ihre Entwicklung zur Gleichung der Kurvenschar beginnen, was im folgenden nur für die Rechnung in mm ausgeführt werden soll:

Die Ableitung der Maxima der Funktion:

$$y = y_0 - \frac{z^2}{2,25} \cdot x$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy_0}{dx} - \frac{z^2}{2,25} = 0$$

gibt:

$$\frac{dy_0}{dx} = \frac{z^2}{2,25}$$

Da die Funktion y_0 noch unbekannt ist, kann aus dieser Gleichung noch nicht die Abszisse eines Maximums berechnet werden. Man benützt sie vorläufig zur Elimination von z durch Einsatz des Wertes $\frac{dy_0}{dx}$ für $\frac{z^2}{2,25}$ in die Kurvengleichung: $y = y_0 - \frac{z^2}{2,25} \cdot x$. Dadurch ergibt sich für den Maximalwert von y der Ausdruck:

$$y = y_0 - x \cdot \frac{dy_0}{dx}$$

Nach 4. ergibt sich derselbe Wert für y nach der Formel:

$$y = 64 + m \cdot x$$

Durch Elimination von y (Gleichsetzung der Ausdrücke) ergibt sich zur Bestimmung der Funktion y_0 die folgende Differentialgleichung:

$$y_0 - x \cdot \frac{dy_0}{dx} = 64 + m \cdot x$$

Zur Vorbereitung der Integration muß die Gleichung zunächst durch $(-x^2)$ gekürzt werden und lautet dann:

$$\frac{x \cdot \frac{dy_0}{dx} - y_0}{x^2} = -\frac{64}{x^2} - \frac{m}{x}$$

Die Integration gibt:

$$\frac{y_0}{x} = \frac{64}{x} - m \cdot \log \text{ nat } x + c$$

$$y_0 = 64 - m \cdot x \cdot \log \text{ nat } x + c \cdot x$$

Das ist die Darstellung der Funktion y_0 , wobei c eine Integrationskonstante ist. Dazu ergibt sich die vollständige Funktion $y = y_0 - \frac{z^2}{2,25} \cdot x$:

$$\underline{y = 64 - m \cdot x \cdot \log \text{ nat } x + c \cdot x - \frac{z^2}{2,25} \cdot x}$$

Das ist die Gleichung der ganzen Kurvenschar mit der Enveloppe y_0 .

Zur Bestimmung der Konstanten c dient am bequemsten ein gemessener Punkt mit $x = 1$, da in diesem Fall das logarithmische Glied wegfällt, z. B. $y = 123$ mm auf der 5 %-Kurve und gibt $c = 70$. Dann lautet die Gleichung:

$$y = 64 - m \cdot x \cdot \log \text{ nat } x + 70 x - \frac{z^2}{2,25} \cdot x$$

Um schließlich den Richtungstangens m zu bestimmen, kann man einen beliebigen, gemessenen Punkt mit einer andern Abszisse benützen, z. B. $x = \frac{1}{2}$; $y = 113,4$ mm und $z = 5$; er gibt $m = 57,7$. Die fertige Gleichung für mm als Einheit auf der Y-Achse lautet also:

$$\underline{\text{für mm: } y = 64 - 57,7 \cdot x \cdot \log \text{ nat } x + 70 x - \frac{z^2}{2,25} \cdot x}$$

Da 1 % Pigment 200 mm auf der Y-Achse entspricht, gibt die Kürzung der Gleichung mit 200 die Gleichung für 1 % als Einheit:

$$\underline{\text{für \%: } y = 0,32 - 0,2885 \cdot x \cdot \log \text{ nat } x + 0,35 \cdot x - \frac{z^2}{450} \cdot x}$$

Von besonderer praktischer Bedeutung ist die Gleichung der 0 %-Kurve, welche der direkten Messung nicht zugänglich ist, da reines Wasser zum Freimachen des Pigmentes nicht mehr ausreicht.

$$y_0 \% = 0,32 - 0,2885 \cdot x \cdot \log \text{ nat } x + 0,35 \cdot x$$

Das Maximum Y dieser Kurve ergibt den besten Wert für die Bestimmung des Gehaltes an Pigment. Seine Abszisse ergibt sich durch Differenzieren der Gleichung:

$$\frac{dy_0}{dx} = 0 - 0,2885 \cdot \log \text{ nat } x - 0,2885 \cdot x \cdot \frac{1}{x} + 0,35 = 0$$

$$\text{daraus: } \log \text{ nat } x = 0,21317$$

$$\log \text{ vul } x = 0,09258$$

$$x = 1,2376 \text{ St.}$$

$$\underline{Y = 0,677 \% \text{ Pigment}}$$

Auch dieser errechnete größte Pigmentgehalt erreicht den tatsächlich vorhandenen Wert nicht ganz, da das Experiment zeigt, daß reines Wasser in der Wärme auf freies Pigment bereits zerstörend einwirkt. Diese Tatsache kommt durch das Absinken der Werte auch bei der 0 %-Kurve nach dem Maximum zum Ausdruck.

Eigenschaften der Kurvenschar

I. Die Dichte der Kurven

Bei gleichmäßiger Abstufung der Säure-Prozente, z. B. um je 2,5 %, nimmt die Dichte der Kurven gegen 0 % und gegen 35 % Säure zu. Die geringste Dichte liegt bei zirka 8 %, wie im folgenden gezeigt wird. Diese Tatsache wird aus dem entsprechenden Verhalten der Schnittpunkte der Kurven mit der Niveaulinie $y = 64$ mm sichtbar, deren Abszissen x sich aus der Gleichung ergeben:

$$y = 64 = 64 - 57,7 \cdot x \cdot \log x + 70 \cdot x - \frac{z^2}{2,25} \cdot x$$

daraus:
$$x = e^{\frac{70 \cdot 2,25 - z^2}{57,7 \cdot 2,25}}$$
 wobei e die mathematische Grundzahl = 2,71828... ist.

Die Zunahme dieser Abszisse x bei einer Abnahme des Prozentgehaltes z an Säure um 1 % ist nach der Grundeigenschaft des Differentialquotienten:

$$\frac{dx}{dz} = - \frac{2 \cdot x \cdot z}{57,7 \cdot 2,25}$$

Diese Zunahme erreicht also gleichzeitig mit dem Produkt ($x \cdot z$) ihr Maximum, welches der geringsten Dichte der Kurven entspricht und dessen Säuregehalt z sich aus der Gleichung ergibt:

$$\frac{d(xz)}{dz} = x - \frac{2 \cdot x \cdot z^2}{57,7 \cdot 2,25} = 0$$

Daraus folgt: $z = 8,057$ % Säure bei der geringsten Kurvendichte.

II. Die Zeitpunkte der Kurvenmaxima

Die Abszissen x der Maxima ergeben sich durch Differenzieren der Kurvengleichung, von der schon unter I ausgegangen worden ist:

$$\frac{dy}{dx} = 0 - 57,7 \cdot \log x - 57,7 \cdot x \cdot \frac{1}{x} + 70 - \frac{z^2}{2,25} = 0$$

$$\text{daraus: } \underline{x = e \frac{12,3 \cdot 2,25 - z^2}{57,7 \cdot 2,25}}$$

Bezeichnet man diese Abszisse eines Maximums mit x_m und die Abszisse des Schnittpunktes der betreffenden Kurve mit der Niveaulinie $y = 64$ mm, wie sie unter I ermittelt worden ist, mit x_{64} , so wird das Verhältnis:

$$\underline{x_{64} : x_m} = e \frac{70 \cdot 2,25 - z^2}{57,7 \cdot 2,25} : e \frac{12,3 \cdot 2,25 - z^2}{57,7 \cdot 2,25} = \underline{e = 2,71828\dots}$$

Für jede Kurve ist also der Zeitpunkt der Rückkehr auf die Niveaulinie $y = 64$ mm genau 2,71828...mal später als der Zeitpunkt des Maximums.

III. Die Ähnlichkeit der Kurven

Das Ergebnis von II. wie auch die früher unter 2. angeführte Eigenschaft der Kurven zeigen, daß alle Kurven ähnliche Form und ähnliche Lage haben. Das Ähnlichkeitszentrum ist der Punkt auf der Y-Achse mit $y = 64$ mm, von dem aus alle Kurven entspringen.

NB.: Durch die Reproduktion wurde die Figur im Streckenverhältnis 100:63 verkleinert.