

Interpolationsmethode zur Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion mit nichtlinearem Verlauf

J. POÓR

*Chemisches Institut der Komenský-Universität,
Bratislava 1*

Eingegangen am 7. Mai 1968

Es wird eine numerische Methode zur Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion mit nichtlinearem Verlauf beschrieben. Im wesentlichen beruht sie in einer geeigneten Applikation der Newtonschen Interpolationsformel. Diese Methode ermöglicht es, die Anfangsgeschwindigkeit des zu untersuchenden reagierenden Systems mit einer akzeptablen Genauigkeit zu berechnen.

A numerical method for determination of the initial rate of a non-linear chemical reaction is described. It is based on the application of Newton's interpolation equation. By this method, using the measured concentration change as a function of time, the initial reaction rate may be calculated with satisfactory accuracy.

Unter manchen Umständen stellt die Anfangsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion einen wichtigen Richtwert dar. Dies gilt vornehmlich für verschiedene enzymatische Reaktionen. Diese Größe kann man entweder direkt aus Messungen ermitteln, falls die experimentellen Bedingungen für den Reaktionsverlauf gemäß der nullten Ordnung sichergestellt sind, oder indirekt durch Berechnung.

Aus der Literatur sind einige graphische und analytische Methoden zur approximativen Berechnung der Anfangsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion bekannt [1—4]. Graphische Methoden sind in der Regel weniger genau, und analytische Methoden sind wiederum kompliziert und überdies verhältnismäßig langwierig.

In der vorliegenden Arbeit wird eine relativ einfache Methode zur numerischen Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion, die einen nichtlinearen Verlauf nimmt, beschrieben.

Prinzip der Methode

Das Wesentliche der zu beschreibenden Methode beruht in der Anwendung, der Modifizierung und dem geeigneten Applizieren der Newton—Gregoryschen Interpolationsbeziehung [5, 6], die in der numerischen Analyse durchaus geläufig ist. Die vorgeschlagene Methode ermöglicht es, den Wert der Anfangsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion mit annehmbarer Genauigkeit zu ermitteln. Vom Gesichtspunkt der Anordnung der Newtonschen Formel ist es nicht notwendig, daß der Verlauf der Reaktion ein linearer ist.

Es sollen zunächst das Reaktionsprodukt oder die Ausgangsreaktanten eindeutig und verläßlich nach irgendeiner geeigneten Methode bestimmt werden. Dann erhält man in Abhängigkeit von der Zeit zwei Mengen von Werten. Die gemessenen Werte der Konzentrationen des reagierenden Stoffs sowie die Zeit werden in eine übersichtliche Tabelle angeordnet und die dazugehörigen Unterschiede berechnet, wie dies in Tabelle 1

Tabelle 1
Die Bedeutung der Unterschiede

t	$[P]$	$\Delta[P]$	$\Delta^2[P]$	$\Delta^3[P]$	$\Delta^4[P]$
t_0	$[P]_0$	$\Delta[P]_0 = [P]_1 - [P]_0$	$\Delta^2[P]_0 = \Delta[P]_1 - \Delta[P]_0$	$\Delta^3[P]_0 = \Delta^2[P]_1 - \Delta^2[P]_0$	$\Delta^4[P]_0 = \Delta^3[P]_1 - \Delta^3[P]_0$
t_1	$[P]_1$	$\Delta[P]_1 = [P]_2 - [P]_1$	$\Delta^2[P]_1 = \Delta[P]_2 - \Delta[P]_1$	$\Delta^3[P]_1 = \Delta^2[P]_2 - \Delta^2[P]_1$	
t_2	$[P]_2$	$\Delta[P]_2 = [P]_3 - [P]_2$	$\Delta^2[P]_2 = \Delta[P]_3 - \Delta[P]_2$		
t_3	$[P]_3$	$\Delta[P]_3 = [P]_4 - [P]_3$			
t_4	$[P]_4$				

angeführt ist. $[P]_n$ bedeutet die Konzentration des reagierenden Stoffs in der entsprechenden Zeit t_n . Die Bedeutung der Unterschiede $\Delta^n[P]$ wird aus Tabelle 1 ersichtlich.

Falls man die Messung nach äquidistanten Schritten ausführt

$$t_1 - t_0 = t_2 - t_1 = \dots = t_n - t_{n-1} = \Delta t,$$

dann wird das dazugehörige Interpolationspolynom die folgende Gestalt annehmen

$$\begin{aligned}
 [P] = & \frac{\Delta[P]_0}{1!\Delta t} t + \frac{\Delta^2[P]_0}{2!(\Delta t)^2} t(t - t_1) + \frac{\Delta^3[P]_0}{3!(\Delta t)^3} t(t - t_1)(t - t_2) + \dots + \\
 & + \frac{\Delta^n[P]_0}{n!(\Delta t)^n} t(t - t_1)(t - t_2) \dots (t - t_{n-1}). \quad (I)
 \end{aligned}$$

Aus der klassischen Definition der Reaktionsgeschwindigkeit gemäß der formalen Kinetik gilt für die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion

$$v = \frac{d[P]}{dt}$$

und falls man also die Derivation der Gleichung (I) gemäß der Zeit durchführt und zugleich $t = 0$ einsetzt, denn man will die Anfangsgeschwindigkeit bestimmen, dann erhält man jene Beziehung, welche die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion repräsentiert

$$v_0 = \frac{\Delta[P]_0}{\Delta t} - \frac{\Delta^2[P]_0}{2!(\Delta t)^2} t_1 + \frac{\Delta^3[P]_0}{3!(\Delta t)^3} t_1 t_2 - \frac{\Delta^4[P]_0}{4!(\Delta t)^4} t_1 t_2 t_3 + \frac{\Delta^5[P]_0}{5!(\Delta t)^5} t_1 t_2 t_3 t_4 - \dots \quad (2)$$

wenn v_0 die Anfangsgeschwindigkeit darstellt.

Die einzige Bedingung der Anwendung dieser Beziehung ist die Äquidistanz für die Zeit als die unabhängige Veränderliche. Sollten die Zeitintervalle ungleich werden, so muß man eine allgemeinere Form der Interpolationsbeziehung benutzen, die nach der Derivierung unter den gleichen Bedingungen zu folgender Gleichung führt

$$v_0 = [P]_{t_0 t_1} - t_1 [P]_{t_0 t_2} + t_1 t_2 [P]_{t_0 t_2 t_3} - t_1 t_2 t_3 [P]_{t_0 t_2 t_3 t_4} + t_1 t_2 t_3 t_4 [P]_{t_0 t_2 t_3 t_4 t_5} - \dots \quad (3)$$

wo für die einzelnen Symbole gilt

$$[P]_{t_0 t_1} = \frac{[P]_{t_1} - [P]_{t_0}}{t_1 - t_0}; \quad [P]_{t_2 t_1} = \frac{[P]_{t_2} - [P]_{t_1}}{t_2 - t_1}; \dots$$

$$[P]_{t_0 t_1 t_2} = \frac{[P]_{t_2 t_1} - [P]_{t_0 t_1}}{t_2 - t_0}; \quad [P]_{t_1 t_2 t_3} = \frac{[P]_{t_2 t_3} - [P]_{t_1 t_2}}{t_3 - t_1}; \dots$$

$$[P]_{t_0 t_1 t_2 t_3} = \frac{[P]_{t_1 t_2 t_3} - [P]_{t_0 t_1 t_2}}{t_3 - t_0}; \dots$$

Für die Berechnung der Anfangsgeschwindigkeit benutzt man dann gemäß der Bedingung der Äquidistanz die Gleichung (2) oder (3).

Durch eine ausführlichere Analyse läßt sich zeigen, daß sich der relative Fehler dieser Methode je nach der Anzahl der Interpolationspunkte [5] ändert. Falls die Anzahl der Interpolationspaare abhängig und unabhängig von der Veränderlichen Fünf ist, wird der relative Fehler 1–1,5% betragen. Benutzt man für die Berechnung jedoch nur vier Paare, dann wächst der relative Fehler auf 4–5% an.

Zur Illustration dieser Methode wird das Beispiel der Bestimmung der Enzymaktivität der Dehydrogenase der Isozitronensäure [7, 8] aus spektrophotometrischen Messungen angeführt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 angegeben. Zu den Versuchsbedingungen muß noch folgendes angeführt werden: als Substrat wurde das Natriumsalz der Isozitronensäure benutzt. Die aus dem Diagramm ermittelte Anfangsgeschwindigkeit, wenn eine Inhibition durch Beseitigung des Reaktionsproduktes verhindert wurde, wird in Spalte 1 angeführt, und die gemäß der Gleichung (2) berechnete Geschwindigkeit ohne eine Verhinderung der Inhibition ist in Spalte 2 ersichtlich. Die übrigen Bedingungen stimmen mit [7, 8] überein.

Tabelle 2

Die Bestimmung der Enzymaktivität der Dehydrogenase der Isozitronensäure

Anfangskonzentration des Substrats [mM]	Anfangsgeschwindigkeit [μM/min]		Relativer Fehler [%]
	1	2	
0,5	0,84	0,81	3,5
1,5	2,13	2,18	2,2
3,0	3,42	3,38	1,3

Literatur

1. Foster R. J., Niemann C., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **39**, 999 (1953).
2. Booman K. A., Niemann C., *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3642 (1956).

J. POÓR

3. Crook E. M., Mathias A. P., Robin B. R., *Biochem. J.* **74**, 234 (1960).
4. Hoare J., *J. Chem. Educ.* **38**, 570 (1961).
5. Booth A. D., *Numerical Methods*. Butterworths, London 1957.
6. Demidovič B. P., Maron J. A., *Osnovy vyčíslel'noj matematiki*. Nauka, Moskau 1966.
7. Poór J., *Bratislavské Lekárske Listy* **46**, 621 (1966).
8. Colovick S. P., Kaplan N. O., *Methods in Enzymology*, Vol. III. Academic Press, New York 1955.

Übersetzt von K. Ullrich