

Diffusionsmaskierte Selektivität chemischer Reaktionen. Teil I: Mischungsmaskierte chemische Selektivität^[**]

Von Paul Rys^[*]

In diesem Aufsatz werden mit einem Mischungs-Reaktions-Modell (MIRE) experimentell leicht zugängliche Kriterien entwickelt, welche es dem Chemiker erlauben zu entscheiden, ob und wann Mischeffekte die Produktverteilung in kompetitiven Folge- und Parallelreaktionen beeinflussen. Die Gültigkeit dieser Kriterien wird durch Vergleich von Voraussage und Experiment anhand von Beispielen aufgezeigt.

1. Prolog

„Wissen allein ist nicht Zweck des Menschen auf der Erde;
das Wissen muß sich im Leben auch betätigen.“ (H. Helmholtz)

Biologische Prozesse sind die wohl interessantesten selektiven Reaktionen, denen wir täglich begegnen. Das Studium ihrer faszinierenden Spezifität hat zu zahlreichen Modellvorstellungen geführt, die es uns heute erlauben, einige Selektivitätsphänomene in der lebenden wie auch in der unbelebten Umwelt zu verstehen und zu erklären. So erfolgreich diese Analysen selektiver, biochemischer Teilvorgänge auch sein mögen, sie können einen *synthetisch* orientierten Naturwissenschaftler noch nicht befriedigen. Er wird sich durch die schwierige, aber erregende Aufgabe herausgefordert fühlen, sein Wissen über Selektivitätsprinzipien zur Entwicklung hochselektiver Synthesen und industrieller Prozesse einzusetzen^[1]. Diese Zielsetzung eröffnet der technischen Chemie ein weites und erfolgversprechendes Forschungsfeld, zumal selektivere technisch-chemische Synthesen eine bessere Ausnutzung der chemischen Rohstoffe und eine Minimalisierung umweltbelastender Nebenprodukte versprechen.

[*] Prof. Dr. P. Rys
Technisch-Chemisches Laboratorium
ETH-Zentrum
CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Teil II (Selektivitätsbestimmende Eigenschaften von Begegnungskomplexen) erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

Es scheint, daß das Selektivitätsprinzip enzymatischer Prozesse in einer optimalen Abstimmung der Kopplung dreier Teilvorgänge begründet ist, nämlich der *Diffusion*, der *intermolekularen Adsorption* (Komplexbildung) und der *chemischen Umwandlung* (Bindungsbildung und -öffnung). Um die Spezifität solcher komplexen Reaktionssysteme voraussagen zu können und zu verstehen, genügt es jedoch nicht, diese Teilvorgänge einzeln zu analysieren. Vielmehr ist es ihr wechselseitiges Verhalten, welches die beobachteten Selektivitätseffekte hervorruft und welches es demnach zu erforschen gilt.

Im vorliegenden Aufsatz und im später folgenden Teil II wird eine dieser wechselseitigen Beziehungen, nämlich die Kopplung von Diffusionsvorgängen mit chemischen Umwandlungen, diskutiert. Unter Zuhilfenahme eines für die Praxis zweckmäßigen Modells („chemical engineering approach“) werden einfache Kriterien abgeleitet, die es dem Experimentalchemiker erlauben, ohne großen mathematischen Aufwand zu entscheiden, *ob* und *wann* Diffusionsvorgänge die Produktverteilung eines chemischen Prozesses beeinflussen. Aus Gründen einer besseren Übersicht werden lediglich Reaktionen in Lösungen behandelt. Allerdings gelten die abgeleiteten Selektivitätskriterien, falls nicht ausdrücklich anders erwähnt, auch für Reaktionen in der Gasphase. Schließlich wird hier auch nicht zwischen „homogenen“ und „heterogenen“ Reaktionen unterschieden, hängen doch die diskutierten grundlegenden Gesetzmäßigkeiten nicht vom Auflösungsvermögen des jeweiligen Meßinstrumentes ab. Die Diskussion wird sich auf isotherme Reaktionssysteme beschränken.

2. Grundbegriffe der Reaktivität und Selektivität

„Eine klare Problemstellung bedarf klarer Definitionen“

Der Begriff der chemischen Selektivität ist mit dem Begriff der chemischen Reaktivität eng verbunden; er kann deshalb nur im Zusammenhang mit diesem definiert werden. Als experimentelles Maß für die Reaktivität kann die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion dienen. Diese Reaktion besteht entweder aus einer einzigen chemischen Stufe oder aus einer Sequenz von mehreren Ereignissen, in denen Bindungen gebildet und geöffnet werden. Im ersten Fall sprechen wir von einer *Elementarreaktion*, während wir es im zweiten Fall mit einer *komplexen* Reaktion zu tun haben.

Worin bestehen die Informationen, die aus der Geschwindigkeitskonstante einer Elementarreaktion entnommen werden können? Eine prinzipielle Antwort könnte uns die rigorose Beschreibung der chemischen Dynamik mit der Quantenmechanik geben: Die Lösung der *zeitabhängigen* Schrödinger-Gleichung würde uns vorerst nicht nur Auskünfte über die Energiezustände aller im betrachteten System anwesenden Moleküle geben, sondern auch Voraussagen über die Geschwindigkeit von physikalischen Vorgängen erlauben, in denen Energie zwischen Freiheitsgraden und zwischen Molekülen übertragen wird. Entsprechend ließe sich die chemische Umwandlung von Molekülen in den verschiedenen Energiezuständen behandeln. Eine statistische Mittelung über die Geschwindigkeiten aller dieser Elementarschritte über alle möglichen Energiezustände würde uns zu den durchschnittlichen, meßbaren Reaktionsgeschwindigkeiten führen. Wegen der mathematischen Komplexität ist aber dieses Vorgehen leider nicht anwendbar.

Um trotzdem relative Reaktivitäten von Elementarreaktionen annähernd berechnen zu können, bedient man sich heute einfacherer Methoden. Diese gehen von der vereinfachenden Annahme aus, daß die der chemischen Veränderung vorgelagerten Energieübertragungsvorgänge viel rascher ablaufen als die eigentliche chemische Reaktion. Diese Annahme ermöglicht es – zumindest prinzipiell – „statische“ Eigenschaften der Moleküle mit Hilfe der Lösung der *zeitunabhängigen* Schrödinger-Gleichung mit den Energie- und Strukturunterschieden der reagierenden Moleküle im Grund- und Übergangszustand und damit mit den Geschwindigkeitskonstanten von Elementarreaktionen zu korrelieren. Solche auf den geschwindigkeitslimitierenden Übergangszustand projizierte statische Eigenschaften der Edukt- oder Zwischenproduktmoleküle, wie beispielsweise die freie Valenz, die Lokalisierungsenergien, die Ladungsdichten, die Brownschen Z-Werte oder auch die Dewarschen Reaktivitätszahlen werden als Reaktivitätsindices bezeichnet. Schließlich gibt es modernere Modelle, mit denen sogar der Einfluß, den die Reaktionspartner gegenseitig auf ihre Reaktivitätsindices ausüben können, durch Berechnungen vorausgesagt werden können^[2].

An dieser Stelle ist es unerlässlich innezuhalten, um sich über folgende Punkte Rechenschaft zu geben:

1. Die Annahme, daß sich die berechneten Reaktivitätsindices mit den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten korrelieren lassen, ist nur für Reaktionen gültig, deren Geschwindigkeit unabhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionspartner ist.
2. Die durch kinetische Messungen experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante ist eine makroskopische Größe.

Als solche ist sie ein Maß für die freie Aktivierungsenthalpie des *gesamten* chemischen Prozesses. Dieser Prozeß kann entweder eine Elementarreaktion oder auch eine komplexe Reaktion sein. Eine gemessene Geschwindigkeitskonstante kann nie mit Sicherheit einer Elementarreaktion und damit einem der berechneten Reaktivitätsindices zugeordnet werden. Zwar läßt sich eine komplexe Reaktion durch den kinetischen Nachweis von konsekutiven, quasistationären Zwischenprodukten ermitteln^[3], doch gelingt dies nur in den günstigsten Fällen; kann kein Zwischenprodukt nachgewiesen werden, so bedeutet dies noch nicht, daß eine Elementarreaktion vorliegt. Hier stellt sich die kritische Frage nach den Grenzen der Aussagekraft kinetischer Messungen. Wie groß muß die Lebensdauer einer Spezies sein, damit sie als potentiell konsekutives Zwischenprodukt einer chemischen Reaktion gilt? Ist es beispielsweise sinnvoll, Konformere, Rotamere oder sogar bestimmte Solvatationszustände und intermediär auftretende Lösungsmittelstrukturen als Zwischenprodukte einer chemischen Reaktion zu postulieren? Wenn ja, was ist dann eigentlich ein chemischer Elementarschritt in Lösung?

Auf diese Fragenkomplexe soll in Teil II noch näher eingegangen werden.

Die kinetische chemische Selektivität kann als Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten zweier konkurrierender elementarer oder komplexer chemischer Reaktionen definiert werden. Entsprechend wäre die thermodynamische chemische Selektivität als Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten kompetitiver Reaktionen zu definieren. Experimentell kann die chemische Selektivität bei bekannten kinetischen Ordnungen der Konkurrenzreaktionen aus der Produktverteilung bestimmt werden. Sie gibt aber nur dann die inhärente (wirkliche) chemische Selektivität wieder, wenn die zu vergleichenden Geschwindigkeitskonstanten lediglich die Ereignisse der Bindungsbildung und Bindungsöffnung wiedergeben. Falls jedoch Diffusions- oder Adsorptionseffekte die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten und die Produktverteilung beeinflussen, sprechen wir von *diffusions-* oder *adsorptionsmaskierten* Selektivitäten^[4].

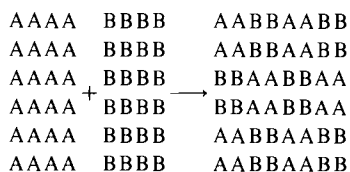
3. Teilprozesse einer chemischen Umsetzung

Bevor in einem chemischen Prozeß das eigentliche chemische Ereignis (Bindungsbildung und Bindungsöffnung) erfolgen kann, müssen die Reaktionspartner Teilprozesse durchlaufen, welche der chemischen Umwandlung vorgelagert sind. Für eine übersichtliche Diskussion von möglichen Diffusionseffekten ist es zweckmäßig, die im Schema 1 skizzierten Teilprozesse zu unterscheiden.

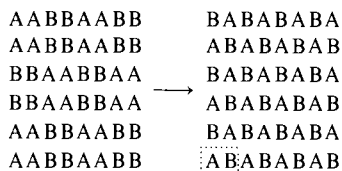
Zu Beginn müssen die beiden Reaktionspartner A und B gemischt werden. Während dieses Mischvorgangs oder danach findet ein Diffusionsvorgang auf „molekularer Ebene“ statt, der zum Begegnungskomplex führt. Dieser Begegnungskomplex kann entweder wieder zerfallen, oder es tritt das chemische Ereignis ein, das zum Produkt P führt.

Diese Gliederung in Teilprozesse erinnert uns daran, daß sich die Diskussionen über Reaktionsmechanismen im allgemeinen nur auf das Geschehen im Begegnungskomplex beschränken, und daß Kinetik und Produktverteilung nur dann Aufschluß über Reaktionsmechanismen geben, wenn die vorgelagerten Diffusionsschritte viel rascher sind als das chemische Ereignis. Ist diese Bedingung nicht erfüllt – und dies

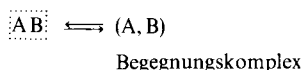
1. Makroskopischer Mischvorgang (Konvektion)



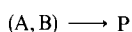
2. Mikroskopischer Mischvorgang (Diffusion)



3. Begegnungsvorgang (Diffusion)



4. Chemisches Ereignis



Schema 1. Teilprozesse einer bimolekularen, einseitigen Reaktion in Lösung.

trifft häufiger zu, als allgemein angenommen wird –, sind die *meßbaren* kinetischen Daten und Selektivitäten durch Diffusionseffekte maskiert^[*]. Zur Hauptsache sind zwei Situationen zu unterscheiden, die zu solchen Diffusionseffekten führen können:

1. Die beobachtete Kinetik einer Reaktion kann durch die *Mischgeschwindigkeit der Reaktionslösungen* beeinflusst sein (mischungsmaskierte Kinetik).

2. Sie kann auch durch die *Bildungsgeschwindigkeit des Begegnungskomplexes* maskiert sein (begegnungsmaskierte Kinetik).

Dabei sollte man beachten, daß in Mischungsmaskierten Reaktionen der Begegnungsvorgang (Schema 1) durchaus rascher als das chemische Ereignis sein kann. Ferner muß nicht – wie oft fälschlicherweise angenommen wird – jede begegnungsmaskierte Reaktion auch Mischungsmaskiert sein. Im vorliegenden Teil I wird vorerst der Einfluß der Mischvorgänge auf die Produktverteilung konsekutiver und paralleler Reaktionen diskutiert. Teil II wird dann auf den selektivitätsbestimmenden Einfluß des Begegnungsvorganges eingehen.

Es ist wichtig, sich darüber Rechenschaft zu geben, daß Diffusionseffekte – welchen Ursprungs auch immer – die gemessene Substratselektivität beeinflussen können, die Stellungselektivität dagegen nicht (Schema 2).

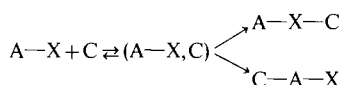
[*] Die Geschwindigkeit eines Gesamtvorganges wird durch seine Kinetik beschrieben und durch die Geschwindigkeiten oder Gleichgewichtslagen einzelner Teilprozesse bestimmt. Als geschwindigkeitsbeschreibend gelten alle jene Teilprozesse, deren Geschwindigkeitsgleichungen (Differentialgleichungen) zur Formulierung der Gesamtkinetik herangezogen werden müssen. Es sei darauf hingewiesen, daß rasche vorgelagerte Gleichgewichte nicht wegen ihrer Kinetik, sondern wegen der Lage des Gleichgewichtes in die Geschwindigkeitsgleichung eingehen. Diese Gleichgewichte sind geschwindigkeitsbestimmend, nicht aber geschwindigkeitsbeschreibend. Wird die Kinetik des Gesamtvorganges durch die Kinetik eines einzigen Teilprozesses beschrieben, ist dieser Teilprozeß geschwindigkeitskontrollierend. Sind dagegen zwei oder mehrere Teilschritte geschwindigkeitsbeschreibend, setzt sich das kinetische Verhalten des Gesamtvorganges aus einer Kopplung dieser geschwindigkeitsbeschreibenden Schritte zusammen. Die Kinetik eines dieser Teilschritte wird dabei durch die übrigen maskiert.

Substratselektivität:



Produktverteilung $(A-B)/(C-B)$ durch Diffusionseffekte beeinflussbar

Stellungselektivität:



Produktverteilung $(A-X-C)/(C-A-X)$ durch Diffusionseffekte nicht beeinflussbar

Schema 2. Möglicher Einfluß von vorgelagerten Diffusionsvorgängen auf die gemessene Substrat- und Stellungselektivität.

Betrachten wir zuerst die *Substratselektivität*. Von dieser Selektivität sprechen wir dann, wenn ein Reagens B entweder mit einer Verbindung A oder mit einer Verbindung C reagieren kann. Wir erkennen, daß in diesem Fall für jedes der beiden Produkte ein *eigener* Begegnungskomplex gebildet wird, und daß somit das Produktverhältnis durch Diffusionseffekte beeinflusst werden kann. Im Gegensatz zur Substratselektivität ist die *Stellungselektivität* (*Positionselektivität*), welche beispielsweise das *ortho/meta/para*-Isomerenverhältnis bei Substitutionsreaktionen an Arenen bestimmt, von vorgelagerten Diffusionseffekten weitgehend unabhängig. Die Isomere, welche im Schema 2 durch $A-X-C$ und $C-A-X$ dargestellt sind, entstehen alle aus dem *gleichen* Begegnungskomplex. Ihr Verhältnis hängt somit von der Erfolgswahrscheinlichkeit der Zusammenstöße *innerhalb* dieses Begegnungskomplexes ab, und damit nicht direkt von vorgelagerten Diffusionsvorgängen.

Um Stellungselektivitäten diffusionskontrollierter Reaktionen zu verstehen, muß kurz auf den Unterschied zwischen chemischen Reaktionen in der Gasphase und in flüssiger Phase eingegangen werden: Während der Begegnungskomplex bei Gasphasenreaktionen lediglich aus einer Kollision zwischen den Reaktionspartnern besteht, kann abgeschätzt werden^[5, 6], daß sich im allgemeinen die Lebensdauer der entsprechenden Begegnungskomplexe bei Raumtemperatur in den üblichen Lösungsmitteln über 10 bis 1000 Kollisionen erstreckt (Käfig-Effekt). Die Folge davon ist, daß in flüssiger Phase begegnungskontrollierte Reaktionen trotzdem Isomerenverhältnisse aufweisen, welche durch die chemische Reaktivität der verschiedenen Stellungen bestimmt sind; innerhalb von 10 bis 1000 Kollisionen ist eine „Auswahl“ der Reaktionsstellen nach der chemischen Reaktivität durchaus möglich. Einzig dann, wenn im Extremfall *jede* Kollision im Begegnungskomplex zu einem chemischen Ereignis führt (*stoßkontrollierte* Reaktion), wird eine statistische Isomerenverteilung zu beobachten sein; sie tritt bei stoßkontrollierten Reaktionen in der Gasphase auf.

4. Mischungsmaskierte chemische Reaktionen in Lösung

„Measured kinetics is not what it seems.“ (J. Wei^[7])

Eine umfassende mathematische Beschreibung des Mischvorganges zweier Flüssigkeiten ist äußerst kompliziert. Es wäre unzumutbar, hier auf die zahlreichen Modellvorstellungen einzugehen, zumal viele von ihnen Indices definieren,

die zwar den Mischvorgang charakterisieren, aber bis heute experimentell nicht zugänglich sind. Um für den Experimentalchemiker leicht anwendbare und nützliche Selektivitätskriterien für Mischungsmaskierte Reaktionen entwickeln zu können, werden wir uns hier eines einfachen *Mischungs-Reaktions-Modells* (MIRE) bedienen^[8, 9]. Dieses erlaubt eine anschauliche Beschreibung der Kopplung zwischen den in Schema 1 dargestellten Teilprozessen und der sich aus dieser Kopplung ergebenden produktbestimmenden Einflußgrößen. Die Diskussion wird sich vorerst nur auf vollständig mischbare Reaktionslösungen beschränken. Ähnlich, aber unter Berücksichtigung der entsprechenden Löslichkeitsparameter der Reaktionspartner, könnten auch nichtmischbare Reaktionssysteme beschrieben werden. Für eine erschöpfende Behandlung des Mischvorganges muß auf Übersichtswerke verwiesen werden^[10, 11].

4.1. Das Konzept eines einfachen Mischungs-Reaktions-Modells

Werden zwei Reaktionslösungen miteinander vereinigt, so bilden sich vorerst kleine Flüssigkeitselemente. Die Größe dieser *Wirbel*, d. h. die Segregationslänge des Reaktionsgemisches, wird von der Turbulenz abhängen, die beispielsweise durch mechanisches Rühren erzeugt wird. Nimmt man in erster Näherung an, daß diese Wirbel sphärische Tröpfchen sind, dann kann ihr durchschnittlicher^[*] Radius \mathcal{R} mit der Turbulenztheorie^[10, 11] abgeschätzt werden. Für die üblichen Lösungsmittel wie Wasser, Ethanol oder Hexan ergeben sich für \mathcal{R} Richtwerte von 10^{-2} bis 10^{-3} cm; dies entspricht einer Agglomeration von 10^{12} bis 10^{15} Molekülen. Im allgemeinen steigt die mittlere Größe dieser Flüssigkeitselemente mit zunehmender Viskosität des Reaktionsmediums. Durch die Rührwirkung erfahren diese Wirbel einen konvektiven Transport, die Wirbeldiffusion oder Dispersion, die zu einer „makroskopischen Homogenität“ des Reaktionsgemisches führt (1. Teilprozeß in Schema 1). In diesem Zustand findet eine weitere Vermischung der Reaktionslösungen vorwiegend^[**] nur noch durch Diffusion auf molekularer Ebene statt (2. Teilprozeß in Schema 1)^[***].

Die Relaxationszeit dieses Diffusionsvorganges ergibt sich aus der Lebensdauer τ_D der Wirbel. Diese wiederum kann aus den \mathcal{R} -Werten und den mittleren Diffusionskoeffizienten D der gelösten Moleküle (10^{-5} bis 10^{-6} cm²/s) mit der Beziehung $\tau_D \approx 0.05 \mathcal{R}^2/D$ abgeschätzt werden. τ_D liegt im Bereich von 0.01 bis 1 s. Aufgrund dieses Sachverhaltes muß geschlossen werden, daß jedes chemische Ereignis, das rascher als diese Zeit ablaufen könnte, durch Mischvorgänge daran gehindert wird.

[*] Einer Zerkleinerung der Wirbel sind durch die Energieaufnahme des Mischsystems praktische Grenzen gesetzt; \mathcal{R} ist nur umgekehrt proportional zur vierten Wurzel der aufgenommenen Rührenergie [11].

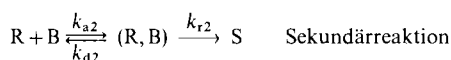
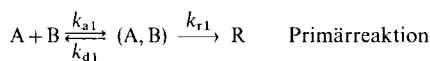
[**] Es wäre auch denkbar, daß eine weitere Vermischung durch wiederholte Koaleszenz und Wiedergeburt der Wirbel stattfinden könnte. Aufgrund der heutigen Erkenntnisse über die Abhängigkeit der Koaleszenzhäufigkeit von der Turbulenz [12] sowie aufgrund einer Abschätzung der maximal möglichen Redispersionsgeschwindigkeit kann allerdings angenommen werden, daß dieser Vorgang für die Vermischung der Reaktionslösungen nur eine untergeordnete Rolle spielt.

[***] Diese mikroskopische Durchmischung wird durch den Segregationsgrad charakterisiert. Er kann Werte zwischen 1 für nicht durchmischte und 0 für vollständig durchmischte Reaktionslösungen annehmen.

4.2. Die Mischungsmaskierte, kompetitive Folgereaktion

Die Mischkriterien werden im folgenden für eine kompetitive Folgereaktion (Schema 3) abgeleitet, die

1. je *erster* Ordnung bezüglich der Reaktionspartner A, B und R ist, und
2. nicht begegnungsmaskiert ist. Dies ist dann der Fall, wenn das chemische Ereignis (Schema 1) langsamer stattfindet als die Dissoziation des in kleiner, quasistationärer Konzentration auftretenden Begegnungskomplexes.



$k_1 = k_{a1} k_{r1} / k_{d1}$: Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung der Primärreaktion

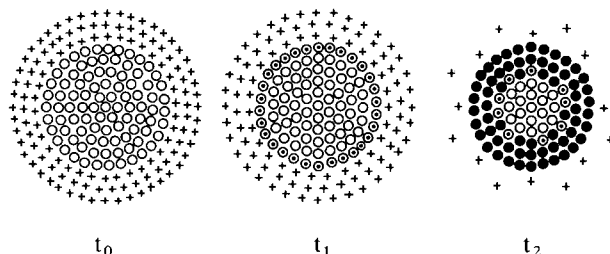
$k_2 = k_{a2} k_{r2} / k_{d2}$: Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung der Sekundärreaktion

Schema 3. Kompetitive Folgereaktion zweiter Ordnung.

Ferner wird ein mechanisch sehr gut gerührtes Reaktionssystem vorausgesetzt, in dem die Wirbeldiffusion, d. h. die gegenseitige Verschiebung der Wirbel, viel rascher ist als die molekulare Diffusion in die Wirbel hinein oder aus den Wirbeln heraus. Im Schema 1 würde dies bedeuten, daß der makroskopische Mischvorgang rascher abläuft als der mikroskopische. Ist diese Voraussetzung erfüllt, läßt sich vereinfachend annehmen, daß die Konzentrationen an der Wirbelgrenzfläche zu jeder Zeit jenen in der umgebenden Lösung entsprechen.

4.2.1. Eine qualitative Beschreibung^[8]

Zum Zweck einer übersichtlichen, qualitativen Erfassung der Mischeffekte auf die Produktverteilung einer kompetitiven Folgereaktion wird in der schematischen Darstellung des Mischvorganges (Schema 4) angenommen, daß das Reagens B als mobiler Reaktionspartner in die Flüssigkeitswirbel, in denen die Moleküle A bzw. R und S als immobilisierte Edukte bzw. Produkte gelöst sind, hineindiffundiert^[*]. Zwar werden diese Wirbel einfachheitshalber als sphärische Flüssigkeitselemente mit konstantem Radius dargestellt, doch beeinträchtigt diese Vereinfachung die Gültigkeit der qualitativen Erkenntnisse nicht.



Schema 4. Schematische Darstellung einer Mischungsmaskierten, kompetitiven Folgereaktion zweiter Ordnung (siehe dazu Schema 3). $t_0 < t_1 < t_2$: Reaktionszeiten; mobile Komponente: + Reagens B; immobile Komponenten: o Substrat A; • Primärprodukt R; • Sekundärprodukt S.

[*] In Wirklichkeit sind alle Reaktionspartner mobil. Diese Tatsache wird in der quantitativen Beschreibung dort entsprechend berücksichtigt, wo sich dies als notwendig erweist.

In einer kompetitiven Folgereaktion kann ein Molekül A zwei Moleküle vom Reagens B in zwei Reaktionsschritten „binden“. Nach einem ersten Zeitintervall wird an der Wirbelperipherie A mit B zum Primärprodukt R reagiert haben. In einem weiteren Zeitintervall kann ein Molekül B nur dann mit einem weiteren Molekül A zu R reagieren, wenn es ihm gelingt, durch die periphere Zone von bereits gebildeten R-Molekülen zu diffundieren, ohne dort von der Substanz R für die Reaktion zum Sekundärprodukt S abgefangen zu werden. Dies gelingt um so seltener, je größer die Relaxationszeit des Diffusionsvorganges im Vergleich zur Relaxationszeit[*] der Sekundärreaktion ist. Im extremen Fall einer *mischungskontrollierten* Reaktion wird immer zuerst alles R in S überführt, bevor das Molekül B ein weiteres Molekül A findet. Am Schluß der Reaktion wird also praktisch nur das Sekundärprodukt S vorliegen und daher nahezu kein Primärprodukt R nachzuweisen sein. In diesem Fall verliert die Selektivität k_1/k_2 ihren Einfluß auf die gemessene Produktverteilung.

4.2.2. Die quantitative Beschreibung^[8, 9]

Die mathematische Beschreibung eines Mischungs-Reaktions-Systems kann durch eine Materialbilanz für die Komponente i über ein differentielles, im Raum fixiertes Volumenelement erfolgen. Dieses Vorgehen führt zur Kontinuitätsgleichung (1), welche die Änderung der Konzentration der Komponente i durch Bewegung und Reaktion an einem festen Punkt im System in Abhängigkeit von der Zeit beschreibt.

$$\frac{\partial [i]}{\partial t} = -(\nabla \cdot \vec{N}_i) + r_i \quad (1)$$

([i] = Konzentration der Komponente i; ∇ = „del“- oder „nabla“-Operator; \vec{N}_i = Flußvektor der Komponente i; t = Zeit; r_i = Bildungsgeschwindigkeit der Komponente i)

Kommt der Fluß \vec{N}_i lediglich durch den Konzentrationsgradienten der Komponente i zustande, kann also der Einfluß von Temperatur- und Druckgradienten sowie der Einfluß von Kraftfeldern vernachlässigt werden, gelangen wir zur Gleichung (2):

$$\frac{\partial [i]}{\partial t} = -(\nabla \cdot [i] \vec{v}) + (\nabla \cdot \sum_i D_i \nabla x_i) + r_i \quad (2)$$

(\sum_i = Summe der Konzentrationen aller im System vorhandenen Komponenten (inkl. Lösungsmittel); D_i = Diffusionskoeffizient der Komponente i; \vec{v} = mittlere Geschwindigkeit[**]; x_i = Molenbruch der Komponente i)

Trifft man nun für die Diffusion im Wirbel die Annahme, daß \sum_i und der Diffusionskoeffizient konstant sind, und daß in verdünnten Lösungen die mittlere Geschwindigkeit gleich null ist, dann folgt aus der Gleichung (2) die Beziehung (3):

[*] Die Relaxationszeit ist diejenige Zeit, die verstreicht, bis eine signifikante Größe im Prozeß den $(1 - 1/e)$ -ten Teil (= 63,2 %) ihrer Änderung vom Anfangswert (t = 0) bis zum Endwert (t = ∞) zurückgelegt hat.

[**] Hierunter versteht man die über alle Komponenten gemittelte, durch konvektive Strömung (oder Verdrängungsströmung) im Wirbel bedingte Geschwindigkeit.

$$\frac{\partial [i]}{\partial t} = D_i \nabla^2 [i] + r_i \quad (3)$$

(∇^2 = Laplace-Operator)

Für sphärische Wirbel mit konstantem Radius kann die Beziehung (3) auf Polarkoordinaten umgeschrieben werden:

$$\frac{\partial [i]}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 [i]}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial [i]}{\partial r} \right) + r_i \quad (4)$$

Bei der kompetitiven Folgereaktion nach Schema 3 ergeben sich folgende Beziehungen für die Bildungsgeschwindigkeiten r_i [*]:

$$r_A = -k_1 [A][B] \quad (5)$$

$$r_B = -k_1 [A][B] - k_2 [R][B] \quad (6)$$

$$r_R = k_1 [A][B] - k_2 [R][B] \quad (7)$$

$$r_S = k_2 [R][B] \quad (8)$$

Für die Berechnung des Reaktionsverhaltens und der Produktverteilung dieses Mischungs-Reaktions-Systems müssen noch die Anfangs- und die Randbedingungen festgelegt werden. Für die Anfangsbedingungen ist jene Situation maßgebend, die bei der Entstehung der Wirbel (t = 0) vorherrscht. Wird die Reaktion chargenweise, also diskontinuierlich betrieben, d. h. wird eine der Reaktionslösungen vorgelegt und die andere zugemischt, dann sind die Anfangsbedingungen von der Geschwindigkeit der Vereinigung beider Reaktionslösungen abhängig: Ist die Zutropfgeschwindigkeit gering, dann findet jeder Wirbel neue, durch das Reaktionsverhalten seiner Vorgänger geschaffene Anfangsbedingungen vor. Dies ist eine Situation, die der Experimentalchemiker täglich im Laboratorium antrifft. Für die hier diskutierten Modellberechnungen wurde vereinfachend angenommen, daß die Reaktionslösungen *momentan* vereinigt werden. Damit gelten für alle gebildeten Wirbel die gleichen Anfangsbedingungen (s. u.). Bei einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel liegen die Verhältnisse wieder anders. Hier findet beispielsweise der eintretende Eduktstrom von B-Molekülen – im Vergleich zur Situation bei diskontinuierlichem Betrieb – weniger A-, aber bereits entstandene R- und S-Moleküle vor. Ferner werden diese Anfangsbedingungen vom makroskopischen Mischzustand des Rührkessels und damit von den Eintrittsorten der Eduktströme abhängen.

Die Randbedingungen ergeben sich aus der Symmetrie der als sphärisch angenommenen Wirbel: Vorerst besteht im Zentrum des Wirbels kein Konzentrationsgradient und damit auch kein Materialfluß [Gl. (9)].

$$\left(\frac{\partial [i]}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (9)$$

Eine weitere Randbedingung ergibt sich durch die Anwendung der Materialbilanz aller mobilen Komponenten über den Wirbel und über die ihn umgebende Lösung.

$$V_s \left(\frac{\partial [i]}{\partial t} \right)_{r=\mathcal{R}} = -S_e D_i \left(\frac{\partial [i]}{\partial r} \right)_{r=\mathcal{R}} \quad (10)$$

(V_s = Volumen der äußeren Lösung; S_e = Wirbelgrenzfläche; \mathcal{R} = Wirbelfradius)

[*] Gibt man in den Gleichungen (4) bis (8) sämtliche Größen in cgs-Einheiten an, so muß man k_1 und k_2 noch durch 10^3 dividieren, um zur üblichen Dimension $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ zu gelangen.

Die linke Seite der Gleichung (10) gibt die zeitliche Konzentrationsänderung der Komponente i in der äußeren, den Wirbel umgebenden Lösung an. Die rechte Seite beschreibt den Fluß der Komponente i durch die Wirbelgrenzfläche. Umgeformt ergibt sich die Randbedingung (11).

$$\left(\frac{\partial[i]}{\partial t}\right)_{r \geq R} = -3 \frac{V_e D_i}{V_s R} \left(\frac{\partial[i]}{\partial r}\right)_{r=R} \quad (11)$$

(V_e = Wirbelvolumen)

Das Gleichungssystem (4) bis (8) sowie die Anfangs- und Randbedingungen lassen sich durch die Verwendung folgender dimensionsloser Größen normalisieren:

$$\begin{aligned} X &= \frac{r}{R}; \quad T = \frac{Dt}{R^2}; \quad A_A = \frac{[A]}{[A]_0}; \quad B_B = \frac{[B]}{[B]_0}; \quad \Omega_A = \frac{[R]}{[A]_0} \\ E &= \frac{[A]_0}{[B]_0}; \quad \Phi_{B,1}^2 = \frac{R^2 k_1 [B]_0}{D}; \quad \Phi_{B,2}^2 = \frac{R^2 k_2 [B]_0}{D}; \quad \alpha = \frac{V_A}{V_B} \end{aligned} \quad (12)$$

(V_A und V_B = Reaktionsvolumina des Substrates A bzw. des Reagens B; der Index 0 bezeichnet Anfangskonzentrationen vor dem Mischen)

Für diese Normalisierung gilt die vereinfachende Annahme, daß alle Komponenten A, B, R und S den gleichen Diffusionskoeffizienten haben ($D_i = D$). Sie führt zum Gleichungssystem (13) bis (15). Da die Konzentrationsverteilung des Sekundärproduktes S auf das Selektivitätsverhalten des Reaktionssystems keinen direkten Einfluß nimmt, ist die entsprechende Kontinuitätsgleichung für S bei der Berechnung der Produktverteilung überflüssig. Die totale Menge des gebildeten Produktes S ergibt sich aus der Materialbilanz über das gesamte System.

$$\frac{\partial A_A}{\partial T} = \frac{\partial^2 A_A}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \frac{\partial A_A}{\partial X} - \Phi_{B,1}^2 A_A B_B \quad (13)$$

$$\frac{\partial B_B}{\partial T} = \frac{\partial^2 B_B}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \frac{\partial B_B}{\partial X} - E B_B (\Phi_{B,1}^2 A_A + \Phi_{B,2}^2 \Omega_A) \quad (14)$$

$$\frac{\partial \Omega_A}{\partial T} = \frac{\partial^2 \Omega_A}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \frac{\partial \Omega_A}{\partial X} + B_B (\Phi_{B,1}^2 A_A - \Phi_{B,2}^2 \Omega_A) \quad (15)$$

Nimmt man an, daß die Wirbel aus der Lösung des Reaktionspartners B bestehen, ergeben sich für eine chargenweise Reaktionsführung mit momentaner Vereinigung der Reaktionslösungen und momentaner Dispersion folgende Anfangs- und Randbedingungen:

Anfangsbedingungen: $T = 0$

$X < 1$: $A_A = 0$; $B_B = 1$; $\Omega_A = 0$

$X = 1$: $A_A = 1$; $B_B = 1$; $\Omega_A = 0$

Randbedingungen: $T > 0$

$$X = 0: \quad \frac{\partial A_A}{\partial X} = 0; \quad \frac{\partial B_B}{\partial X} = 0; \quad \frac{\partial \Omega_A}{\partial X} = 0$$

$$X = 1: \quad \frac{\partial A_A}{\partial T} = -\frac{3}{\alpha} \frac{\partial A_A}{\partial X}; \quad \frac{\partial \Omega_A}{\partial T} = -\frac{3}{\alpha} \frac{\partial \Omega_A}{\partial X}; \quad \frac{\partial B_B}{\partial T} = -\frac{3}{\alpha} \frac{\partial B_B}{\partial X}$$

Wie aus dem Gleichungssystem (13) bis (15) und den Randbedingungen hervorgeht, ist die Produktverteilung einer vollständig abgelaufenen (100 % Umsatz), kompetitiven Folgereaktion für gegebene Anfangs- und Randbedingungen durch die vier Größen E , α , $\Phi_{B,1}^2$ und $\Phi_{B,2}^2$ eindeutig bestimmt. Die Φ^2 -Werte sind proportional dem Verhältnis aus den Relaxationszeiten des mikroskopischen Mischvorganges und der chemischen Reaktion. Sie geben an, wie stark eine Stufe der chemischen Reaktion durch vorgelagerte Mischvorgänge gehemmt wird. In Abbildung 1 ist diese Diffusionshemmung quantitativ dargestellt^[*]. Je kleiner $\Phi_{B,2}^2$ ist, um so stärker nähern sich die relativen Ausbeuten X_S des Sekundärproduktes S den Werten für den reaktionskontrollierten Fall. X_S ist als derjenige Anteil von B-Molekülen definiert, welcher nach 100 % Umsatz zu S reagiert hat:

$$X_S = \frac{2(S)_\infty}{2(S)_\infty + (R)_\infty} \quad (16)$$

((R) $_\infty$ und (S) $_\infty$ = total gebildete Menge von R bzw. S nach unendlicher Zeit)

Bei steigenden $\Phi_{B,2}^2$ -Werten wird X_S immer stärker durch Diffusionseffekte maskiert und strebt dem Wert 1 zu. Je ausgeprägter die Maskierung durch das Mischen ist, um so kleiner wird der Einfluß der inhärenten Selektivität $\Phi_{B,1}^2/\Phi_{B,2}^2$ (oder k_1/k_2) auf die Produktverteilung.

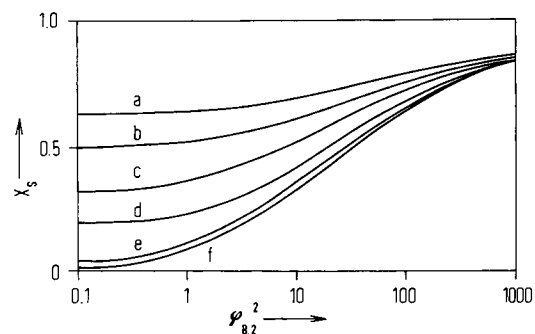


Abb. 1. MIRE-Modell für eine kompetitive Folgereaktion zweiter Ordnung: Berechnete relative Ausbeuten X_S als Funktion des Mischkriteriums $\Phi_{B,2}^2$ für mehrere (a–f) inhärente Selektivitäten $\Phi_{B,1}^2/\Phi_{B,2}^2$ (a = 1; b = 1; c = 5; d = 10; e = 10^2 ; f = 10^4). Annahmen: Sphärische Wirbel, $E = 1$; $\alpha = 1$.

Wie Abbildung 2 zeigt, ist der Einfluß des Verhältnisses der Reaktionsvolumina α auf X_S nicht besonders groß. Die Abhängigkeit der Produktverteilung mischungsmaskierter Reaktionssysteme von E ist aus Abbildung 3 ersichtlich.

Die in Abbildung 3 für $\Phi_{B,1}^2/\Phi_{B,2}^2 = 100$ berechneten Kurven charakterisieren in guter Näherung auch das Reaktionsverhalten bei $\Phi_{B,1}^2/\Phi_{B,2}^2 > 100$. Einen Hinweis darauf geben bereits die Kurven in Abbildung 1: Die Selektivitätskurven e und f für $\Phi_{B,1}^2/\Phi_{B,2}^2 = 10^2$ bzw. 10^4 fallen annähernd zusammen.

[*] Für die Modellberechnungen in den Abbildungen 1 bis 9 wurde B als immobilisierter Reaktionspartner angenommen, d.h. der Diffusionsterm in den Gleichungen (14) und (24) vernachlässigt. Eine Analyse des Kosten-Nutzen-Verhältnisses der MIRE-Berechnungen hat gezeigt, daß dieses vereinfachende Vorgehen einen vernachlässigbar kleinen Einfluß auf die berechneten Vorausagen hat, daß es aber die Rechenzeit entscheidend reduziert.

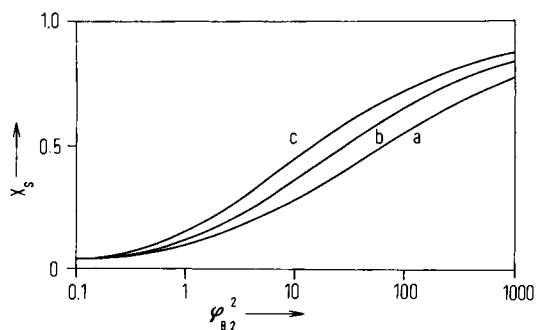


Abb. 2. MIRE-Modell für eine kompetitive Folgereaktion zweiter Ordnung: Berechnete relative Ausbeuten X_S als Funktion des Mischkriteriums $\varphi_{B,2}^2$ für mehrere Verhältnisse (a-c) der Reaktionsvolumina α (a=0.1; b=1.0; c=10). Annahmen: Sphärische Wirbel; $\alpha E=1$; $\varphi_{B,1}/\varphi_{B,2}=100$.

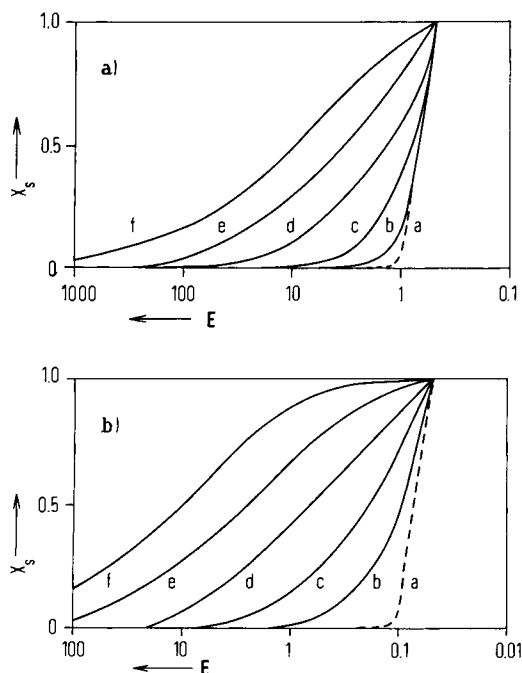


Abb. 3. MIRE-Modell für eine kompetitive Folgereaktion zweiter Ordnung: Berechnete relative Ausbeuten X_S als Funktion von E für mehrere (a-f) Werte von $E\varphi_{B,2}^2$ (a ≤ 1 : reaktionskontrolliert; b=1; c=10; d=10²; e=10³; f=10⁴). Annahmen: Sphärische Wirbel; $\varphi_{B,1}/\varphi_{B,2}=100$; $\alpha=1$ (Abb. 3a); $\alpha=10$ (Abb. 3b).

Zusammenfassend ergeben sich für den Experimentator folgende einfache Mischkriterien, wenn beispielsweise ein Molzahlenverhältnis $\alpha E=1$ vorliegt:

- $\varphi_{B,2}^2 < 0.1$: Mischeffekte vernachlässigbar
- $\varphi_{B,2}^2 \approx 1$: Mischeffekte möglich
- $\varphi_{B,2}^2 > 10$: Mischeffekte sicher vorhanden

4.2.3. Experimentelle Ergebnisse

Obwohl der Chemiker sowohl im Laboratorium als auch in der Produktion täglich mit Diffusionseffekten zu tun hat, die auf Mischvorgänge zurückzuführen sind, gibt es noch relativ wenig experimentelle Untersuchungen^[13-18], welche einen Vergleich mit den MIRE-Berechnungen zulassen. Zudem ist gerade bei mischungsmaskierten, raschen Reaktionen die inhärente (unmaskierte) Kinetik häufig unbekannt. Viele der bisherigen Modelle sind einer experimentellen Überprüfung nicht oder nur schwer zugänglich^[19].

Für aromatische Nitrierungen wurden schon seit langem mischungsmaskierte Produktverteilungen vermutet. In mehreren Arbeiten wurde auf die merkwürdige Beobachtung hinge-

wiesen, daß bei äquimolarer Nitrierung von Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) vorwiegend Dinitrodurol und unverändertes Durol, aber nahezu kein Mononitrodurol gefunden wird^[20-22, 14]. Bei anderen Substraten wurden ähnliche Beobachtungen gemacht^[23, 28]. Diese experimentellen Resultate stehen scheinbar im Gegensatz zur allgemeinen Erkenntnis über den Mechanismus elektrophiler aromatischer Substitutionen. Danach wäre zu erwarten, daß aufgrund der deaktivierenden Wirkung der Nitrogruppe die Zweitnitrierung um einen Faktor $> 10^6$ langsamer ist als die Erstitrierung. Willstätter und Kubli^[24] sowie Olah^[25] versuchten die scheinbar raschere Zweitnitrierung reaktionsmechanistisch zu erklären. Zahlreiche andere Autoren verwiesen aber auf Mischeffekte als mögliche Ursache^[14, 21, 22, 26-29]. Gegen den produktbestimmenden Einfluß solcher Mischeffekte wandte sich anfänglich vor allem Olah^[30].

Das hier vorgestellte MIRE-Modell erlaubt, Mischeffekte und ihren Einfluß auf die Produktverteilung in systematischen Experimenten zu untersuchen. Die notwendigen Informationen dazu gibt uns das abgeleitete Mischkriterium $\varphi_{B,2}^2$: Sind die inhärenten Selektivitäten größer als etwa 100 (bei der aromatischen Nitrierung sind sie meistens größer als 10⁶), dann wird die Produktverteilung, und damit die relative Ausbeute X_S , praktisch nur von den $\varphi_{B,2}^2$ -Werten bestimmt; dies gilt für konstante E - und α -Werte sowie für gegebene Anfangsbedingungen (Abb. 1). Die größte Empfindlichkeit von X_S ist für $\varphi_{B,2}^2$ -Werte zwischen 1 und 10³ zu erwarten. Diese Werte lassen sich experimentell leicht über die Größen \mathcal{R} , $[B]_0$, k_2 und D variieren:

1. Durch die quadratische Abhängigkeit übt der Wirbelradius \mathcal{R} den größten Einfluß auf das Mischkriterium $\varphi_{B,2}^2$ aus. Bei sonst unveränderten Reaktionsbedingungen kann \mathcal{R} durch die Umdrehungszahl des Rührers oder die Art des Mischens (Mischkammer) verändert werden. Diese Abhängigkeit der Produktverteilung vom Rührsystem ließ sich beispielsweise für die Nitrierung von Durol experimentell nachweisen^[22]. Da es bis heute keine Möglichkeit gibt, \mathcal{R} durch unabhängige Messungen genau zu bestimmen, können die Werte für $\varphi_{B,2}^2$ nicht berechnet werden^[1]. Dadurch ist auch der quantitative Vergleich der experimentell bestimmten mit den berechneten X_S -Werten nicht möglich.

2. Bei konstanten Rührbedingungen ist ein solcher Vergleich jedoch möglich. Die Selektivitätskurven für gegebene Werte von α können durch entsprechende Variationen von

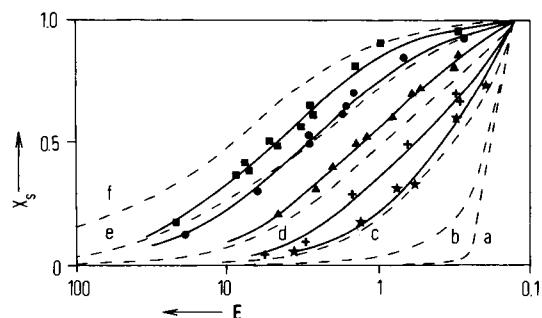


Abb. 4. Mischungsmaskierte Nitrierung aromatischer Verbindungen (=A) mit $\text{NO}_2^+/\text{PF}_6^-$ (=B) in Nitromethan (20°C) [15]. $\alpha=4$. Experimentelle Resultate: * (*p*-Xylol); + (*m*-Xylol); \blacktriangle (Mesitylen=1,3,5-Trimethylbenzol); \bullet (Durol=1,2,4,5-Tetramethylbenzol); \blacksquare (Prehnitol=1,2,3,4-Tetramethylbenzol). Berechnete Kurven (gestrichelt) für mehrere (a-f) Werte von $E\varphi_{B,2}^2$ (a ≤ 1 : reaktionskontrolliert; b=1; c=10; d=10²; e=10³; f=10⁴). $\varphi_{B,1}/\varphi_{B,2}=100$. Die berechneten Kurven für $\varphi_{B,1}/\varphi_{B,2}=100$ repräsentieren in guter Näherung auch die Voraussagen für $\varphi_{B,1}/\varphi_{B,2} > 100$ (vgl. Abb. 1).

[*] Zwar lassen sich die \mathcal{R} -Werte mit der Turbulenztheorie berechnen [10, 11, 16], doch können die Ergebnisse noch nicht direkt experimentell überprüft werden und sind lediglich Richtwerte.

$[A]_0$, $[B]_0$ und damit von E und $\Phi_{B,2}^2$ bestimmt und mit den berechneten Voraussagen verglichen werden^[14, 15, 17]. Abbildung 4 zeigt einen Vergleich solcher Kurven für fünf Arene, d. h. für fünf k_2 -Werte. Aus der relativen Position dieser Kurven können die relativen k_2 -Werte ermittelt werden: Prehnit/Durolo/Mesitylen/*m*-Xylol^[*]/*p*-Xylol = 300/100/20/3/1. Gelingt es, nur einen dieser Werte unter reaktionskontrollierten Bedingungen zu bestimmen, dann können die Geschwindigkeitskonstanten k_2 für die anderen Arene aus den relativen Werten erhalten werden.

Dieser Vergleich der experimentellen Daten mit den MIRE-Berechnungen ist streng genommen nur dort möglich, wo die inhärente Kinetik der chemischen Reaktion bekannt ist. Die Zweitnitrierung mit Nitroniumsalzen ist je erster Ordnung^[15] in R und B.

Die Azokupplung ist eine weitere Reaktion, die häufig Mischungsmaskiert ablaufen kann. Für die Interpretation ihrer Produktverteilung müssen neben den bisher diskutierten Mischvorgängen noch zusätzlich folgende Effekte berücksichtigt werden^[17]: Erstens besteht die Primärkupplung der kompetitiven Folgereaktion (Schema 3) meistens aus zwei (oder mehreren) Parallelreaktionen, die ihrerseits Mischungsmaskiert sein können. Bei der Kupplung von beispielsweise 1-Naphtholderivaten (=A) sind dies die Reaktionen in 2- und in 4-Stellung. Das Disazoprodukt (=S) bildet sich dann aus zwei unterschiedlich reaktiven Monoazoprodukten (=R). Zweitens muß berücksichtigt werden, daß durch die Azokupplung Protonen frei werden, die – selbst bei makroskopischer Pufferung – zu lokalen pH-Gradienten in der Reaktionszone führen. Bei Mischungsmaskierten Reaktionen, bei denen sich diese pH-Gradienten nicht genügend rasch ausgleichen können, führt dies zu einer Verschiebung der vorgelagerten Gleichgewichte der Reaktionspartner in der Reaktionszone und damit zur Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit. Drittens kann die Primär- oder die Sekundärreaktion allgemein basenkatalysiert sein. In diesem Fall wird die Geschwindigkeit der jeweiligen Reaktionsstufe durch die lokalen Konzentrationsgradienten der Basen im Wirbel beeinflusst werden.

Für die Überprüfung der Zweckmäßigkeit des MIRE-Modells zur Charakterisierung des Reaktionsverhaltens Mischungsmaskierter Azokupplungen konnten Reaktionsbedingungen gefunden werden^[17], welche die oben erwähnten Kom-

plikationen umgehen. Wie Abbildung 5 zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Resultaten und den berechneten Voraussagen bemerkenswert. Die Angleichung der berechneten Werte an die experimentellen Daten geschah unter Verwendung der charakteristischen Zeit $\mathcal{R}^2/D = 1$ s. Dies läßt für die verwendeten Reaktionsbedingungen auf einen mittleren Wirbelradius \mathcal{R} von etwa 3×10^{-3} cm und eine Lebensdauer der Wirbel τ_D von etwa 5×10^{-2} s schließen.

Unter der Voraussetzung, daß sich die vorgelagerten Säure-Basen-Gleichgewichte der Kupplungskomponenten und des Diazonium-Ions in der Reaktionszone, verglichen mit dem Mischvorgang, sehr rasch einstellen, kann ein Mischkriterium [Gl. (17)] für Azokupplungen unter *praxisnahen* Bedingungen abgeleitet werden^[17].

$$\Phi_{B,2}^2 = \frac{\mathcal{R}^2 [B]_{\text{tot},0} k_2}{D} \left(\frac{K_R}{K_R + [H_3O^+]_1} \right) \left(\frac{[H_3O^+]_1^2}{K_1 K_2 + [H_3O^+]_1^2} \right) \quad (17)$$

($[B]_{\text{tot},0}$ = totale Konzentration der Diazokomponente zur Zeit $t=0$; K_R = Aciditätskonstante des Monoazofarbstoffes; K_1 = Gleichgewichtskonstante des Diazonium-Diazohydroxid-Gleichgewichtes; K_2 = Aciditätskonstante des Diazohydroxids; $[H_3O^+]_1$ = lokale H_3O^+ -Konzentration)

Die lokale H_3O^+ -Konzentration ist eine komplexe Funktion der Geschwindigkeit der primären und sekundären Kupplung sowie der lokalen (mikroskopischen) Pufferkapazität des Reaktionssystems; sie ist allenfalls kleiner als die makroskopisch meßbare H_3O^+ -Konzentration und könnte nach Gleichung (4) berechnet werden. Die Geschwindigkeitskonstante k_2 kann zusätzlich eine Funktion der lokalen Konzentration von allgemeinen Basen sein, falls die Protonenabspaltung vom σ -Komplex die geschwindigkeitslimitierende Stufe der Zweitkupplung ist^[17].

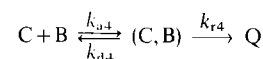
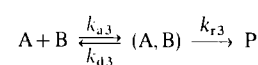
3. Die $\Phi_{B,2}^2$ -Werte und damit X_S lassen sich auch durch Änderung der Viskosität des Reaktionsmediums beeinflussen. Die viskositätsbedingte Veränderung von D und \mathcal{R} kann über die Gleichungen von Kolmogoroff^[11] sowie Wilke und Chang^[32] berechnet werden. Der erwartete Einfluß der Viskosität auf X_S konnte ebenfalls am Beispiel einer Mischungsmaskierten Azokupplung experimentell bestätigt werden^[16].

4.3. Die Mischungsmaskierte, kompetitive Parallelreaktion

Für die kompetitive Parallelreaktion (Schema 5) sollen analoge Voraussetzungen gelten, wie sie auch für die kompetitive Folgereaktion (Schema 3) angenommen wurden, nämlich, daß die Reaktionen

1. je *erster* Ordnung bezüglich der Reaktionspartner A, B und C sind, und
2. nicht begegnungsmaskiert sind.

Ferner soll auch für dieses Reaktionssystem gelten, daß der mikroskopische Mischvorgang der geschwindigkeitslimitierende Teil des Mischprozesses ist.



$$k_3 = k_{a3} k_{r3} / k_{d3} \quad \text{und} \quad k_4 = k_{a4} k_{r4} / k_{d4}$$

Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung

Schema 5. Kompetitive Parallelreaktion zweiter Ordnung.

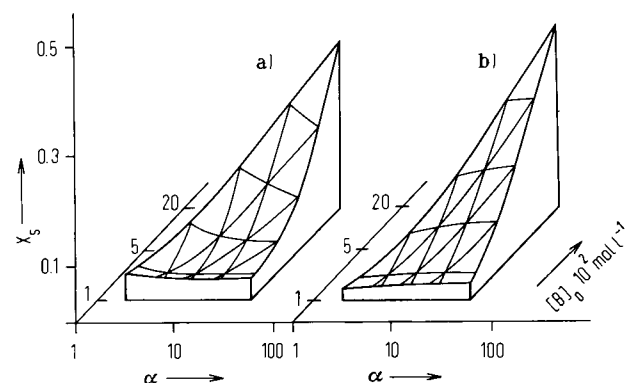
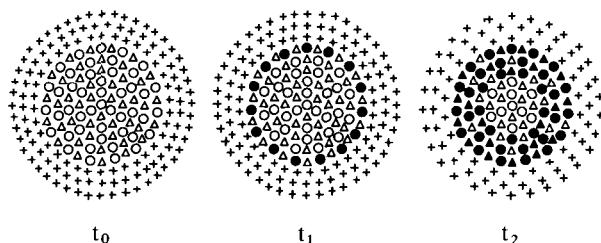


Abb. 5. Mischungsmaskierte Azokupplung von 5-Hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure mit diazotiertem Anilin bei pH = 10.8 (22 °C; I = 0.2) [17]. a) Experimentelle Resultate. $\alpha E = 2$; $k_1/k_2 = 1850$. b) Berechnetes Verhalten. $\alpha E = 2$; $\Phi_{B,1}^2/\Phi_{B,2}^2 > 1000$. (I = Ionenstärke.)

[*] Die Interpretation der Resultate für *m*-Xylol wird durch die Tatsache erschwert, daß bei der Erstnitrierung mehr als ein Mononitroprodukt entsteht.

4.3.1. Eine qualitative Beschreibung^[8]

Der qualitative Einfluß des mikroskopischen Mischvorganges auf die Produktverteilung kompetitiver Parallelreaktionen kann in analoger Weise skizziert werden, wie dies in Schema 4 für die kompetitive Folgereaktion geschehen ist (Schema 6).



Schema 6: Schematische Darstellung einer Mischungsmarkierten, kompetitiven Parallelreaktion zweiter Ordnung (siehe dazu Schema 5). $t_0 < t_1 < t_2$: Reaktionszeiten; mobile Komponente: + Reagens B; immobile Komponenten: ○ Substrat A; △ Substrat C; ● Produkt P; ▲ Produkt Q.

Hier konkurrieren die Substrate A und C um das gleiche Reagens B. Falls nun die Reaktion mit A rascher ist als mit C, entsteht im ersten Zeitintervall in der Randzone des Wirbels mehr vom Produkt P. Zu einem späteren Zeitpunkt muß ein B-Molekül, um mit einem weiteren Molekül A reagieren zu können, eine Zone durchdringen, in welcher sich das weniger reaktive C im Vergleich zu A angereichert hat. Aus diesem Grunde erscheint zu diesem Zeitpunkt die Reaktivität von C höher als der Selektivität k_3/k_4 entspricht. Im extremen Fall einer Mischungskontrollierten Reaktion wird die gemessene Produktverteilung 1:1; die Selektivität k_3/k_4 verliert in diesem Fall ihren Einfluß auf die Produktverteilung.

4.3.2. Die quantitative Beschreibung^[8,9]

Die mathematische Beschreibung der kompetitiven Parallelreaktion erfolgt in analoger Weise wie jene der kompetitiven Folgereaktion. In Gleichung (4) werden folgende Beziehungen für r_i eingesetzt:

$$r_A = -k_3[A][B] \quad (18)$$

$$r_B = -k_3[A][B] - k_4[C][B] \quad (19)$$

$$r_C = -k_4[C][B] \quad (20)$$

$$r_P = k_3[A][B] \quad (21)$$

$$r_Q = k_4[C][B] \quad (22)$$

Für die Anfangsbedingungen gelten die gleichen prinzipiellen Bemerkungen wie bei der Folgereaktion. Die Randbedingungen sind ebenfalls durch die Gleichungen (9) bis (11) festgelegt. Gelten für die Normalisierung die gleichen Annahmen ($D_i = D$) und verwendet man neben den bereits oben definierten dimensionslosen Größen auch noch die Größen

$$\Gamma_C = \frac{[C]}{[C]_0}; \quad M = \frac{[C]_0}{[A]_0}$$

$$\Phi_{B,3}^2 = \frac{\mathcal{R}^2 k_3 [B]_0}{D}; \quad \Phi_{B,4}^2 = \frac{\mathcal{R}^2 k_4 [B]_0}{D},$$

gelangt man zum Gleichungssystem (23) bis (25) für die Komponenten A, B und C. Da die Konzentrationsverteilung der Produkte P und Q auf das Selektivitätsverhalten des Reaktionssystems keinen direkten Einfluß nimmt, sind die entsprechenden Kontinuitätsgleichungen für P und Q bei der Berechnung der Produktverteilung überflüssig. Die totalen Ausbeuten

der Produkte ergeben sich aus der Materialbilanz über das gesamte System.

$$\frac{\partial A_A}{\partial T} = \frac{\partial^2 A_A}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \frac{\partial A_A}{\partial X} - \Phi_{B,3}^2 A_A B_B \quad (23)$$

$$\frac{\partial B_B}{\partial T} = \frac{\partial^2 B_B}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \frac{\partial B_B}{\partial X} - E B_B (\Phi_{B,3}^2 A_A + \Phi_{B,4}^2 \Gamma_C M) \quad (24)$$

$$\frac{\partial \Gamma_C}{\partial T} = \frac{\partial^2 \Gamma_C}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \frac{\partial \Gamma_C}{\partial X} - \Phi_{B,4}^2 \Gamma_C B_B \quad (25)$$

Nimmt man auch hier an, daß die Wirbel aus der Lösung der Reaktionskomponente B bestehen, ergeben sich für eine chargenweise Reaktionsführung mit momentaner Vereinigung der Reaktionslösungen folgende Anfangs- und Randbedingungen:

Anfangsbedingungen: $T=0$

$$X < 1: A_A = 0; \quad \Gamma_C = 0; \quad B_B = 1$$

$$X = 1: A_A = 1; \quad \Gamma_C = 1; \quad B_B = 1$$

Randbedingungen: $T > 0$

$$X=0: \frac{\partial A_A}{\partial X} = 0; \quad \frac{\partial \Gamma_C}{\partial X} = 0; \quad \frac{\partial B_B}{\partial X} = 0$$

$$X=1: \frac{\partial A_A}{\partial T} = -\frac{3}{\alpha} \frac{\partial A_A}{\partial X}; \quad \frac{\partial \Gamma_C}{\partial T} = -\frac{3}{\alpha} \frac{\partial \Gamma_C}{\partial X}; \quad \frac{\partial B_B}{\partial T} = -\frac{3}{\alpha} \frac{\partial B_B}{\partial X}$$

Die Produktverteilung einer vollständig abgelaufenen, kompetitiven Parallelreaktion ist für gegebene Anfangs- und Randbedingungen durch die fünf Größen $E, M, \alpha, \Phi_{B,3}^2$ und $\Phi_{B,4}^2$ bestimmt. Die Φ^2 -Kriterien geben auch hier an, wie stark das chemische Ereignis durch Mischvorgänge gehemmt wird. In den

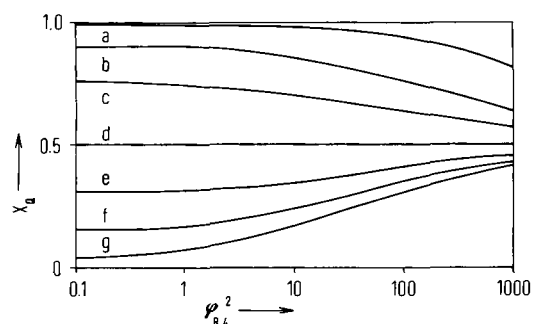


Abb. 6. MIRE-Modell für eine kompetitive Parallelreaktion zweiter Ordnung: Berechnete relative Ausbeuten X_Q als Funktion des Mischkriteriums $\Phi_{B,4}^2$ für mehrere (a-g) inhärente Selektivitäten $\Phi_{B,3}^2/\Phi_{B,4}^2$ (a=0.01; b=0.1; c=0.3; d=1.0; e=3; f=10; g=100). Annahmen: Sphärische Wirbel; $E=1$; $M=1$; $\alpha=1$.

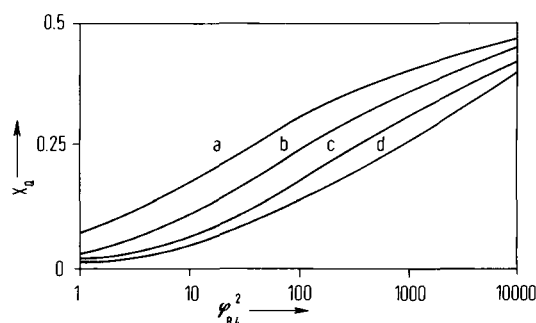


Abb. 7. MIRE-Modell für eine kompetitive Parallelreaktion zweiter Ordnung: Berechnete relative Ausbeuten X_Q als Funktion des Mischkriteriums $\Phi_{B,4}^2$ für mehrere (a-d) Werte von E (a=1; b=2; c=5; d=10). Annahmen: Sphärische Wirbel; $\Phi_{B,3}^2/\Phi_{B,4}^2=100$; $M=1$; $\alpha=1$.

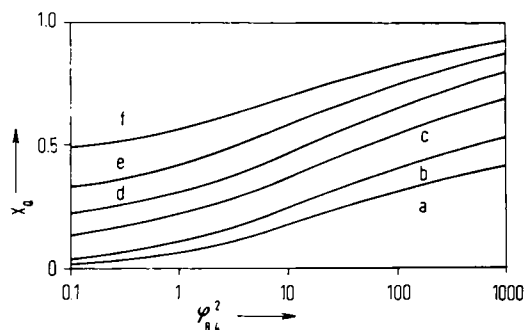


Abb. 8. MIRE-Modell für eine kompetitive Parallelreaktion zweiter Ordnung: Berechnete relative Ausbeuten X_Q als Funktion des Mischkriteriums $\phi_{B,4}^2$ für mehrere (a-f) Werte von M (a=1; b=2; c=5; d=10; e=20; f=50). Annahmen: Sphärische Wirbel; $\phi_{B,3}^2/\phi_{B,4}^2 = 100$; $E = 1$; $\alpha = 1$.

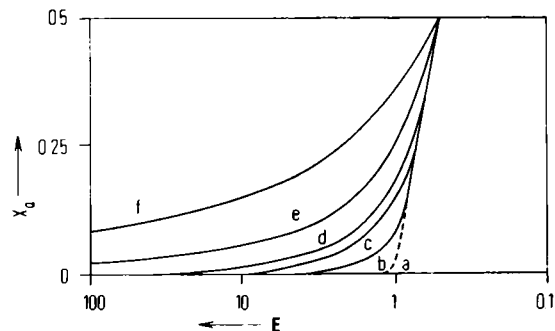


Abb. 9. MIRE-Modell für eine kompetitive Parallelreaktion zweiter Ordnung: Berechnete relative Ausbeuten X_Q als Funktion von E für mehrere (a-f) Werte von $E\phi_{B,4}^2$ ($a \leq 1$: reaktionskontrolliert; b=0.1; c=1; d=10; e=10²; f=10³). Annahmen: Sphärische Wirbel; $\phi_{B,3}^2/\phi_{B,4}^2 = 100$; $M = 1$; $\alpha = 1$.

Abbildungen 6 bis 9 ist diese Diffusionshemmung quantitativ dargestellt^[*]. Die relative Ausbeute X_Q des Produktes Q ist als derjenige Anteil von B-Molekülen definiert, welcher nach 100 % Umsatz zu Q reagiert hat. Im allgemeinen gelten die gleichen Bemerkungen wie bei der Diskussion über das Reaktionsverhalten der kompetitiven Folgereaktion; die Abbildungen sprechen für sich.

4.3.3. Experimentelle Ergebnisse

Das Ergebnis der MIRE-Berechnungen (Abb. 6 bis 9) wirft die Frage auf, welche Bedeutung – wenn überhaupt – den zahllosen relativen Reaktivitäten zukommt, die mit Hilfe kompetitiver Parallelreaktionen bestimmt wurden. Diese Methode wird gerade dann angewendet, wenn die zu untersuchende Reaktion so schnell abläuft, daß sie sich einer direkten kinetischen Messung entzieht^[33]. Auf die beschränkte Aussagekraft dieser kompetitiven Methode hatte bereits Tolgyesi^[29] aufmerksam gemacht.

Leider stehen heute keine geeigneten experimentellen Resultate zur Verfügung, die einen direkten Vergleich mit den MIRE-Berechnungen erlauben^[**].

Abschließend seien nochmals die zahlreichen Aspekte mischungsmaskierter Selektivitäten am Beispiel der Bromierung des Resorcins zusammenfassend diskutiert: Wird Resorcin in Methanol mit einer äquimolaren Menge von molekularem Brom versetzt, entstehen neben den Monobrom-Isomeren sowohl die Dibrom-Isomere als auch das 2,4,6-Tribromresorcin^[35, 36]. Mit steigender Rührintensität, d. h. mit effektiverer Mischung, nimmt der Substitutionsgrad wie erwartet ab. Un-

tersucht man das Isomerenverhältnis der Dibrom-Produkte, so findet man, daß der relative Anteil des 2,4-Isomers mit steigender Rührintensität zunimmt; dies ist in Abbildung 10 dargestellt.

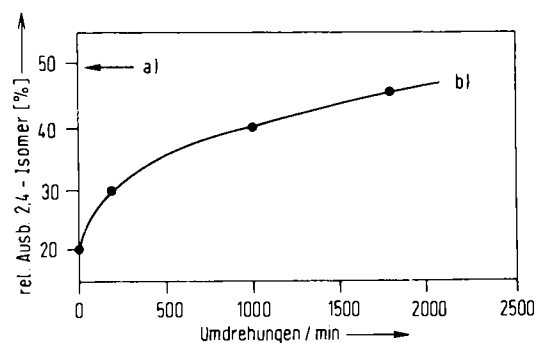


Abb. 10. Bromierung von Resorcin (= A) mit molekularem Brom (= B) in Methanol (22°C) [35]: Abhängigkeit der relativen Ausbeute an 2,4-Isomer von der Rührintensität. $[A]_0 = [B]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\alpha = 1$. a) Stopped-Flow-Mischapparatur; b) Propeller-Rührwerk.

Dieses Ergebnis mag zuerst überraschen, hatten wir doch festgestellt, daß die Stellungsselektivität nicht von Diffusionseffekten abhängt (Schema 2). Beim vorliegenden Ergebnis kann es demnach nicht die Stellungsselektivität sein, welche die Isomerenverteilung bestimmt. Tatsächlich konnte gezeigt werden^[35], daß das 2,4-Dibrom-Isomer über das Resorcinat oder das Monobromresorcinat entsteht, während das 4,6-Dibrom-Isomer aus den Resorcin-Derivaten gebildet wird. Damit ist das Isomerenverhältnis ausnahmsweise eine Funktion einer Substratspezifität und kann von Diffusionseffekten beeinflusst werden. Das Substratverhältnis Resorcin/Resorcinat und dadurch auch das Isomerenverhältnis der Dibrom-Produkte wird vom pH-Wert der Reaktionslösung abhängen. Da während der Bromierung Protonen frei werden, sinkt der pH-Wert in der Reaktionszone. Die Folge davon ist, daß sich an der Wirbelgrenzfläche mit fortschreitender Reaktionsdauer bevorzugt das 4,6-Dibrom-Isomer bildet. Wird durch intensives Rühren dieser pH-Gradient rascher abgebaut, verschiebt sich das Isomerenverhältnis zugunsten des 2,4-Dibromresorcins. Diesem pH-Effekt überlagert ist die geschwindigkeitshemmende Wirkung des gebildeten Bromid-Ions, das mit Brom zusammen das Tribromid-Ion bildet. Diese Produktinhibition führt schließlich zu einer Abnahme der Mischungsmaskierung.

5. Schlußbemerkungen zur mischungsmaskierten Selektivität

Im Vordergrund der bisherigen Betrachtungen standen chemische Prozesse, deren Geschwindigkeiten und Produktverteilungen durch mikroskopische Mischvorgänge beeinflusst werden. In Teil II soll von mikroskopisch gemischten Reaktionssystemen ausgegangen werden, in denen Begegnungsvorgänge zwischen den Reaktionspartnern selektivitätsmaskierend sein können.

Das hier vorgestellte Modell ist wegen seiner Einfachheit auch für den Experimentalchemiker geeignet; es kann für jede andere Kinetik abgeändert werden. Das Modell läßt sich allerdings auch verfeinern, falls sich dies als notwendig erweist. So kann man beispielsweise die vereinfachende Annahme eines „konstanten“ Wirbelradius aufgeben und dafür die Größe der Flüssigkeitselemente als Funktion der Zeit ins Modell

[*] Vgl. Fußnote S. 852.

[**] Untersuchungen sind in Arbeit [34].

einbauen. Vorläufig versprechen solche Verfeinerungen allerdings keine wesentlich neuen Aspekte. Im jetzigen Stadium der Erkenntnisse ist es interessant, darüber zu spekulieren, welchen Einfluß wohl mischungsbedingte lokale Konzentrationsgradienten der Produkte auf das Reaktionsverhalten autokatalytischer Systeme haben könnten. Die gewonnene Einsicht in das Verhalten mischungsmaskierter Reaktionssysteme ist nicht nur für den Synthetiker von Interesse, sondern zeigt auch eine Möglichkeit auf, indirekt den Mischzustand an beliebigen Stellen eines Reaktionsgefäßes zu messen.

Diese „Exkursion“ in ein bisher vernachlässigtes Gebiet der chemischen Kinetik war nur dank des Einsatzes einer tatkräftigen und begeisterten Gruppe von Mitarbeitern möglich. Die experimentellen Grundlagen der geschilderten eigenen Arbeiten schufen vor allem die Herren Dr. F. Pfister, Dr. P. Eugster, Dr. E. Crivelli, Dr. F. Nabholz und Dr. M. Aellen. Die modellmäßige Erfassung der Ergebnisse wurde erst durch die kreative und fachmännische Mitarbeit von Herrn Dr. R. J. Ott möglich. Mein herzlicher Dank gilt allen diesen Mitarbeitern sowie Herrn Prof. J. R. Bourne für zahlreiche wertvolle Anregungen und Diskussionen. Einige der eigenen Arbeiten wurden in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.620.72) sowie von der Ciba-Geigy AG, Basel, finanziell unterstützt.

Eingegangen am 25. Januar 1977 [A 191]

- [1] Eine Übersicht über die bisherigen spärlichen Erfolge biomimetischer Reaktionen gibt R. Breslow, *Chem. Soc. Rev.* 1, 553 (1972).
- [2] G. Klopman: *Chemical Reactivity and Reaction Paths*. Wiley, New York 1974.
- [3] P. Rys, P. Skrabal, H. Zollinger, *Angew. Chem.* 84, 921 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 874 (1972); R. Huisgen, *ibid.* 82, 783 (1970) bzw. 9, 751 (1970).
- [4] P. Rys, *Acc. Chem. Res.* 9, 345 (1976).
- [5] J. Frenkel: *Kinetic Theory of Liquids*. Oxford University Press, Oxford 1946; A. M. North: *The Collision Theory of Chemical Reactions in Liquids*. Methuen, London 1964; W. Jost, K. Hauffe: *Diffusion*. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1972, S. 91; R. E. Weston, Jr., H. A. Schwarz in: *Fundamental Topics in Physical Chemistry*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York 1972.
- [6] I. D. Clark, R. P. Wayne in: *Comprehensive Chemical Kinetics*. Vol. II. Elsevier, Amsterdam 1969, Kap. 4.
- [7] J. Wei in: *Applied Kinetics*. Publikation der Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1967.
- [8] R. J. Ott, P. Rys, *Helv. Chim. Acta* 58, 2074 (1975).
- [9] F. Nabholz, R. J. Ott, P. Rys, *Helv. Chim. Acta*, im Druck; 2nd European Conference on Mixing, Cambridge (England) 1977.

- [10] H. Tennekes, J. L. Lumley: *A First Course in Turbulence*. MIT Press, Cambridge, Mass. 1972; J. O. Hinze: *Turbulence*. McGraw-Hill, New York 1959; V. W. Uhl, J. B. Gray: *Mixing: Theory and Practice*. Academic Press, New York 1967; J. T. Davies: *Turbulence Phenomena*. Academic Press, London 1972; S. Nagata: *Mixing: Principles and Applications*. Wiley, New York 1975; R. S. Brodkey: *Turbulence in Mixing Operations*. Academic Press, New York 1975; vgl. auch die zusammenfassenden Diskussionen von K. B. Bischoff in: *Applied Kinetics*. Publikation der Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1967 sowie von J. J. Evangelista, S. Katz, R. Shinnar, *AIChE J.* 15, 843 (1969).
- [11] A. N. Kolmogoroff, C. R. Acad. Sci. USSR 30, 301 (1941); L. D. Landau, E. M. Lifshitz: *Fluid Mechanics*. Pergamon Press, Oxford 1959.
- [12] C. R. Treleaven, A. H. Tobgy, *Eng. Sci.* 28, 413 (1973).
- [13] E. L. Paul, R. E. Treybal, *AIChE J.* 17, 718 (1971); A. Zoulalian, J. Villiermaux, *Adv. Chem. Ser.* 133, 348 (1974); C. Aubry, J. Villiermaux, *Chem. Eng. Sci.* 30, 457 (1975).
- [14] E. Pfister, P. Rys, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* 58, 2093 (1975).
- [15] F. Nabholz, P. Rys, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- [16] J. R. Bourne, U. Mörgeli, P. Rys, 2nd European Conference on Mixing, Cambridge (England) 1977.
- [17] J. R. Bourne, E. Crivelli, P. Rys, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- [18] T. T. Szabo, E. B. Nauman, *AIChE J.* 15, 575 (1969); O. Bilous, E. L. Piret, *ibid.* 1, 480 (1955); J. C. Mecklenburgh, *Can. J. Chem. Eng.* 48, 279 (1970).
- [19] Vgl. dazu die Zusammenfassungen von O. Miyawaki, H. Tsujikawa, Y. Uraguchi, *J. Chem. Eng. Jpn.* 8, 63 (1975); D. P. Rao, L. L. Edwards, *Chem. Eng. Sci.* 28, 1179 (1973); A. Zoulalian, J. Villiermaux, *Chem. React. Eng.* 11, 348 (1974); P. V. Danckwerts, *Chem. Eng. Sci.* 8, 93 (1958); T. N. Zwietering, *ibid.* 11, 1 (1959).
- [20] R. Fittig, *P. Jannasch, Z. für Chemie* 1870, 162; J. W. Nef, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 237, 1 (1886); J. C. Cain, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 28, 967 (1895); L. Rügheimer, M. Handel, *ibid.* 29, 2171 (1896); F. Francis, *J. Chem. Soc.* 89, 1 (1906); *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 39, 3798 (1906).
- [21] G. Illuminati, M. P. Illuminati, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2159 (1953); R. C. Fuson: *Reactions of Organic Compounds*. Wiley, New York 1962, S. 33.
- [22] S. B. Hanna, E. Hunziker, T. Saito, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* 52, 1537 (1969).
- [23] Zusammenfassung in: J. G. Hoggett, R. B. Moodie, J. R. Penton, K. Schofield: *Nitration and Aromatic Reactivity*. Cambridge University Press, Cambridge 1971.
- [24] R. Willstätter, H. Kubli, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 42, 4151 (1909).
- [25] G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.* 4, 240 (1971).
- [26] A. W. Francis, *J. Am. Chem. Soc.* 48, 655 (1926).
- [27] P. F. Christy, J. H. Ridd, N. D. Stears, *J. Chem. Soc. B* 1970, 797; J. H. Ridd in: *Studies on Chemical Structure and Reactivity*. Methuen, London 1960.
- [28] J. H. Ridd, *Acc. Chem. Res.* 4, 248 (1971).
- [29] W. S. Tolgyesi, *Can. J. Chem.* 43, 343 (1965).
- [30] G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4571 (1961); G. A. Olah, N. A. Overschuk, *Can. J. Chem.* 43, 3279 (1965).
- [31] Mechanismus der Azokupplung: H. Zollinger: *Chemie der Azofarbstoffe*. Birkhäuser, Basel 1958.
- [32] C. R. Wilke, P. Chang, *AIChE J.* 1, 264 (1955).
- [33] G. A. Olah, S. J. Kuhn, A. Mlinko, *J. Chem. Soc.* 1956, 4257; G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4571, 4583 (1961); G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood, J. C. Evans, *ibid.* 84, 3687 (1962); G. A. Olah, S. J. Kuhn, *ibid.* 84, 3684 (1962).
- [34] M. Aellen, Dissertation ETH, No. 5998, Zürich 1977.
- [35] P. Eugster, Dissertation ETH, No. 5013, Zürich 1973.
- [36] J. R. Bourne, P. Rys, K. Suter, *Chem. Eng. Sci.* 32, 711 (1977).