

Zeitlineare Temperaturführung – der Weg zu einer neuen Reaktionskinetik

Von Erhard Koch*

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen, oft nach der Arrhenius-Gleichung charakterisierbar, ist schon lange bekannt. Dennoch sind kinetische Methoden, die dieses Phänomen bereits in *einer* Messung und planmäßig berücksichtigen, für Reaktionen in Lösung nur vereinzelt angewendet worden – ausgenommen die von *Eigen* und Mitarbeitern für schnelle Reaktionen entwickelte Temperatursprungmethode, die auf einem stufenförmigen Temperaturprogramm basiert. Dem Chemiker enthüllt jedoch eine mathematische Analyse, daß aus Sicht der Informatik der zeitliche Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit während konstanter Temperaturerhöhung diejenige Form eines Meßsignals ist, die am wirksamsten zur Klärung des Reaktionsmechanismus führen sollte. Durch Analyse der so erhaltenen eventuell überlappten Einzelpeaks lassen sich sowohl Lösungs- als auch Feststoffreaktionen durch „mechanistische Koordinaten“ charakterisieren, die eine Erweiterung des Begriffs der Reaktionsordnung bedeuten und anhand derer weitere Experimente zur Eliminierung von Elementarschritten geplant werden können. Andererseits ist jedes reagierende System durch je eine Versuchsreihe mit verschiedenen Anfangskonzentrationen für jeden der Reaktanden und eine weitere mit verschiedenen Heizraten kinetisch charakterisierbar. Die Richtigkeit solcher Überlegungen wird durch ca. 1400 DTA- und UV-Experimente für 120 Systeme bestätigt. An Beispielen wie der oszillierenden Belousov-Zhabotinsky-Reaktion zeigte sich, daß häufig auch „schnelle“ Reaktionen erfaßt werden. Eine Prüfung vermuteter Reaktionsmechanismen gelingt mit Integrationsprogrammen, die einen unmittelbaren Vergleich experimenteller Signalkurven mit theoretischen ermöglichen.

1. Einleitung

Das Gebiet der Reaktionskinetik erfährt seit einigen Jahren weitgehende Veränderungen^[1]. Sieht man das Ziel dieser – stark mathematisch unterstützten – Forschungsrichtung darin, komplizierte chemische Reaktionen in ihrem Ablauf zu verstehen, so haben Entwicklungsstränge der Bifurkationstheorie, Stabilitätsanalyse, Reaktionskinetik bei tiefen Temperaturen, Selbstorganisation von Reaktionsmechanismen^[2] und der nichtlinearen, irreversiblen Thermodynamik neue Ansätze zur erfolgreicher Bearbeitung dieser Aufgabe hervorgebracht. Auch das mathematische Werkzeug wurde durch Weiterentwicklung und Miniaturisierung von Rechnern so verbessert, daß eine Simulation von Vorgängen aufgrund angenommener Netzwerke^[3,8] – in der Zukunftsforschung wird dies sogar für Weltmodelle benutzt^[4] – heute auch vom Chemiker als vielversprechendes Hilfsmittel in Betracht zu ziehen ist, zumal man nicht mehr auf analytische Lösungen angewiesen bleibt^[5,6]. So kann man inzwischen den zeitlichen Ablauf von Prozessen mit einigen hundert Elementarschritten vorausberechnen^[7].

Die volle Nutzung solcher Möglichkeiten in der chemischen Kinetik erfordert die Entwicklung neuer experimenteller Verfahren, mit welchen das zentrale Problem der „Inversen Reaktionskinetik“^[8] systematischer gelöst werden kann, nämlich zu einer registrierten Signalkurve den

zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus mit den Aktivierungsdaten aller Elementarschritte zu finden.

Alternativen zu den bisher bevorzugten isothermen kinetischen Meßmethoden sind die Untersuchungstechniken mit programmierter Temperaturführung^[9–15], wie sie als „thermoanalytische Untersuchungsmethoden“ zusammengefaßt werden^[10,16,17]. In vielen Punkten, vor allem unter dem Aspekt der ökonomischen Beschreibung von Vorgängen in unserer natürlichen und künstlichen Umwelt, sollten diese Methoden den isothermen überlegen sein, denn sie erfassen eine Reaktion bereits in *einem* Experiment im gesamten Temperaturbereich; für *zeitlineare* Temperaturerhöhung wird der vorliegende Reaktionsmechanismus in einem „mechanistischen Diagramm“ darstellbar^[3,18–21]. Die Prüfung dieses Konzepts auch an komplizierten Mechanismen mit schnellen Teilschritten, z. B. bei oszillierenden Reaktionen^[22,23], erscheint daher als aussichtsreicher Weg, das Problem der inversen Reaktionskinetik optimal zu lösen.

Thermoanalytische Methoden werden bisher weniger auf die hier im Vordergrund betrachteten homogenen organischen Lösungsreaktionen als auf heterogene Feststoffreaktionen angewendet, bei denen topochemisch bestimmte Reaktionsmechanismen auftreten. Für die Effektivität dieser Methoden spricht, daß sie selbst für so extravagante Untersuchungen wie die der Pyrolyse von Mondproben oder der Thermostabilität von Atomüll-Halden ausgewählt wurden. Im folgenden wird deshalb auch die Übertragung der Theorie der mechanistischen Koordinaten auf heterogenkinetische Modelle^[21,24] diskutiert, wobei sich eine erstaunliche kinetische Selektivität offenbart.

[*] Dr. E. Koch
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

2. Signalbild und Meßmethode

Ein Maß für das Ablaufen einer Reaktion ist die Reaktionsgeschwindigkeit v ; für die Interpretation eines unbekannten chemischen Geschehens ist es effektiver, differenzielle anstatt integrierter Umsatzkurven zu betrachten^[11, 25–31].

Verfolgt man nun in einem System mit p Elementarprozessen die zeitliche Änderung y einer Meßgröße x , so gilt für viele Meßmethoden

$$y(t) = \frac{dx}{dt} = \sum_{i=1}^p y_i(t) = \sum_{i=1}^p \lambda_i \cdot v_i(t) = \sum_{i=1}^p \lambda_i k_i \cdot \pi_i \quad (1)$$

λ_i sind Indikations-Parameter, die die gesamte Änderung der Eigenschaft x_i ($=x_{\infty i} - x_{0i}$) im Teilschritt i für die ausgewählte Methode festlegen; z. B. wäre bei einer volumetrischen Messung eines gasabspaltenden Schrittes λ_i die Anzahl mol abgespaltenes Gas pro mol Reaktand, bei einer UV-Extinktionsmessung aber λ_i gleich dem Produkt aus Schichtdicke und Extinktionskoeffizient. Die λ_i können eine Temperaturabhängigkeit zeigen (z. B. Reaktionsenthalpien in den kalorimetrischen, Extinktionskoeffizienten in den spektroskopischen Methoden). Nur für Methoden, die allein auf einer Änderung der Molzahl basieren (Gasvolumetrie, Massenspektrometrie, Thermogravimetrie^[32]), sind die λ_i exakt konstant.

Die Produkte $k_i \pi_i$ sind die Massenwirkungsterme für die Elementarprozesse i und charakterisieren die internen kinetischen Vorgänge; es gilt

1. für einen unimolekularen Schritt $A \rightarrow$ Produkte: $\pi_i = [A]_i$
2. für einen bimolekularen Schritt $A + B \rightarrow$ Produkte: $\pi_i = [A]_i \cdot [B]_i$

Die Zeitabhängigkeiten der Konzentrationen (Terme π_i) lassen sich durch Integration des zugrundeliegenden Differentialgleichungssystems ermitteln; die bildmäßige Darstellung des Reaktionsablaufs in jedem Reaktionskanal ergibt im isothermen Fall eine monoton abklingende Kurve (Fig. 1). Die maximale Signalthöhe, der Anfangswert der Reaktionsgeschwindigkeit, ist in der Praxis kaum exakt zu bestimmen, da für eine Reaktion 1. Ordnung erst auf Reaktionstemperatur erwärmt werden, für eine bimolekulare Reaktion jedoch erst Reaktand hinzugefügt werden muß. Temperatur- bzw. Konzentrationseinstellung müssen zu Zeitverzögerungen und Temperaturfehlern führen. Auch der letzte Teil der isothermen Kurve, auf dessen Einbeziehung man aus formalkinetischen Gründen nur schwer verzichten kann, ist für die Analyse wegen der relativ langen Versuchszeit schlecht nutzbar, besonders für eine Reaktion 2. Ordnung.

Bei einer Messung während definierter Temperaturerhöhung sind die Verhältnisse wesentlich günstiger als bei isothermen Messungen: Sofern nur der Temperaturkoeffizient deutlich verschieden von Eins ist, zeigt das glockenförmige Reaktionssignal einen definierten Anfang, der durch die erste meßbare Abweichung von der Basislinie gegeben ist und einer tiefsten charakteristischen Anfangstemperatur entspricht (vgl. Abschnitt 3.1), und es gibt ein informationsträchtiges Maximum und eine Endtemperatur, die wegen der monoton steigenden Geschwindigkeits-„Konstante“ viel schneller erreicht wird (Fig. 1). Tempera-

turlage, Breite und Asymmetrie dieses Signals charakterisieren aber kinetische Eigenschaften.

Auch unter der Bedingung programmierter Temperaturerhöhung gilt Gl. (1) uneingeschränkt, sofern die Temperaturabhängigkeit der λ_i berücksichtigt wird^[33]; außerdem gilt für den Geschwindigkeitskoeffizienten k_i annähernd nach der Arrhenius-Gleichung

$$k_i = k_{\infty i} \exp(-E_i/RT) \quad (2)$$

3. Nichtisotherme Reaktionskinetik von Elementarprozessen

Bei der Entwicklung analytischer Beziehungen für temperaturprogrammierte Reaktionsführung zeigt sich, daß eine in der Zeit lineare Temperaturerhöhung des Systems zu besonders nützlichen Kriterien für die Reaktionsanalyse führt. Auch im Falle komplexer Prozesse sind sodann die beschreibenden mathematischen Ausdrücke wegen der linearen Superposition der Einzelsignale in Gl. (1) noch relativ anschaulich und erleichtern die erforderlichen Computer-gestützten Vorausberechnungen und Analysen.

3.1. Spezifische Zeit und spezifische Temperaturdifferenz

Die Vorteile zeitlinearer Temperaturführung zeigen sich besonders an einigen überraschenden Näherungsregeln, die für *elementare Signalkurven 1. Ordnung* gefunden werden.

Unter homogenen Bedingungen erhält man mit dem Temperaturprogramm $T = T_0 + mt$ bei Gültigkeit der Arrhenius-Gleichung (2) folgende differentielle Umsatzkurve:

$$v(t) = k(T)[A] = k_{\infty}[A]_0 \exp \left[-\varepsilon/t - k_{\infty} \int_0^t \exp(-\varepsilon/\xi) d\xi \right] \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{E}{m \cdot R} = \text{relative Aktivierungsenergie}$$

$$m = \text{Heizrate}$$

Der Faktor $\exp(-\varepsilon/t)$ beschreibt das zunächst langsame Ansteigen der Signalkurve infolge des mit der Zeit zunehmenden Geschwindigkeitskoeffizienten $k(t)$, während der Integralterm für das spätere Abklingen infolge Verbrauch des Reaktanden A maßgebend ist.

Die untere Grenze des Zeitintegrals in Gl. (3) entspricht dem absoluten Nullpunkt der Temperatur. Das Integral läßt sich durch Einführung der Zeit t_0 für den Signalbeginn in zwei Teilintegrale (Grenzen $0/t_0$ und t_0/t ; vgl. Abschnitt 3.2) aufspalten, von denen das erste gegen das zweite praktisch zu vernachlässigen ist. Im weiteren soll daher unter t die Zeit verstanden werden, die zuträfe, wenn die Messung beim absoluten Nullpunkt begonnen hätte. Für das Zeitintegral gibt es keinen expliziten analytischen Ausdruck^[34–37]; führt man jedoch eine noch unbekannte Zeitfunktion $u(t)$ ein

$$\int_0^t k(t) dt = u(t) k(t) \quad (4)$$

und berücksichtigt eine Näherungslösung für $\int k(t) dt$, die sich aus einer Reihenentwicklung für das sogenannte Exponentialintegral^[37-39] und Abbruch nach dem zweiten Term ergibt:

$$\int_0^t k(t) dt = \frac{RT^2}{m \cdot E} k(t) = \frac{t^2}{\varepsilon} k(t) \quad (5)$$

so folgt annähernd durch Vergleich von Gl. (4) mit Gl. (5) und Einsetzen der aus Gl. (2) ermittelten Temperatur T

$$u(t) \approx \frac{RT^2}{m \cdot E} = \frac{t^2}{\varepsilon} = \frac{E}{Rm(\ln k_\infty - \ln k(t))^2} \quad (6)$$

Betrachtet man speziell das Kurvenmaximum, so hat dort das Produkt von $u(t)$ und $k(t)$ den Wert 1, weil der Klammerausdruck in der Ableitung von Gl. (3) verschwinden muß:

$$\begin{aligned} dv/dt &= [A]_0 \left(\frac{\varepsilon}{t^2} - k \right) k \exp(-uk) \\ &= [A]_0 \left(\frac{1}{u} - k \right) k \exp(-uk) \end{aligned} \quad (7)$$

Unter Hinzunahme der Näherungsgleichung (6), die für hohe Frequenzfaktoren k_∞ besonders genau wird, läßt sich daher $u(t)$ am Maximum ($=u_m$) aus Aktivierungsparametern und Heizrate rekursiv berechnen:

$$u_m = \frac{E}{Rm(\ln k_\infty + \ln u_m)^2} \quad (8)$$

u_m hat die Dimension einer Zeit; da dieser Parameter die Berechnung aller interessanten Signal-Kenngrößen ermöglicht, haben wir ihn als „spezifische Zeit“ bezeichnet. Nach Gl. (8) ist das Produkt von u_m mit der Heizrate m eine reaktionsspezifische Größe („spezifische Temperaturdifferenz“), die praktisch nur von den Aktivierungsparametern abhängt; der Term $\ln u_m$ fungiert nur als Korrekturterm.

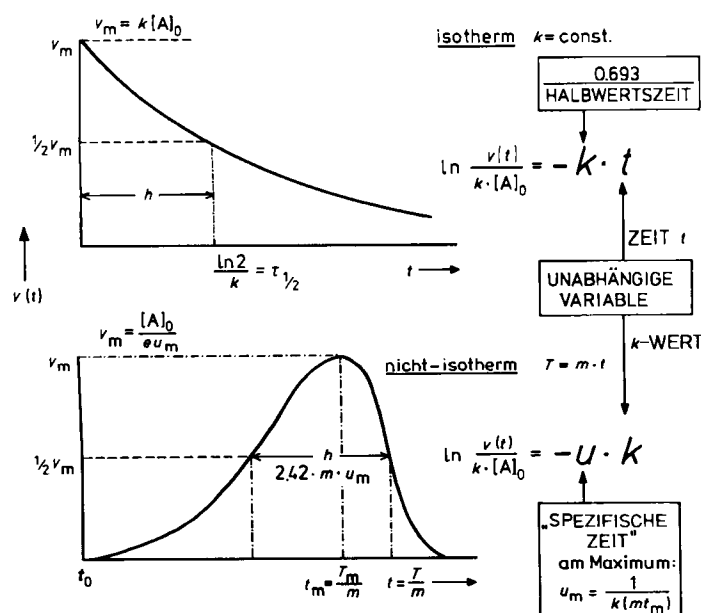


Fig. 1. Isothermes und nicht-isothermes Zeitgesetz 1. Ordnung und zugeordnete Geschwindigkeits-Signale.

Die spezifische Zeit ist in ihrer Bedeutung etwa mit der Halbwertszeit der isothermen Kinetik vergleichbar (Fig. 1): In einem isothermen Zeitgesetz bestimmt im Exponenten das Produkt $k \cdot t$ den zeitlichen Ablauf, das im nicht-isothermen Fall durch das Produkt $u \cdot k$ ersetzt wird. Die Rolle der unabhängigen Variablen „Zeit“ wird formal von der Reaktionsgeschwindigkeits-„Konstante“ übernommen, die zur zeitabhängigen Variablen geworden ist. Der gegen die enormen Änderungen von k als nahezu konstant anzusehende Vorfaktor u ist im Falle linearer Aufheizung reaktionsspezifischer als eine isotherme Geschwindigkeitskonstante, da er den gesamten Untersuchungsbereich erfaßt, und gibt zusammen mit der Anfangs- oder Peaktemperatur alle Signaleigenschaften einer Elementarreaktion eindeutig wieder.

3.2. Signalanfang und Signalthöhe

Die Höhe eines Peaks ergibt sich direkt aus Gl. (3) und Gl. (5) wegen $k_m = 1/u_m$ zu

$$v_m = [A]_0 / e u_m \quad (e = 2.71828 \dots) \quad (9)$$

Anfangszeit t_0 und Anfangstemperatur T_0 des beobachteten Signals werden aus der ersten merklichen Abweichung von der Basislinie (Ansprechgrenze $\chi = v(t_0)/v_m = 0.5\%$)^[37] nach

$$k(t_0) = k_\infty \exp(-\varepsilon/t_0) = k_\infty \exp(-E/RT_0) = \chi / e u_m \quad (10)$$

erhalten.

3.3. Halbwertsbreite, Peakbreite und M-Index

Die Bedeutung der Halbwertsbreite für die Bestimmung des Reaktionsmechanismus wird bereits durch Einführung einer Temperaturdifferenz ΔT in die Arrhenius-Gleichung erkennbar:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{E \cdot \ln(k_2/k_1)}{R(\ln k_\infty - \ln k_1)(\ln k_\infty - \ln k_2)} = \frac{E \cdot \ln(k_2/k_1)}{R(\ln k_\infty - \ln \hat{k})^2} \quad (11)$$

Hier sind k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskoeffizienten für T_1 und T_2 , und \hat{k} liegt nach dem Mittelwertsatz zwischen k_1 und k_2 . Für alle besonders ausgezeichneten Temperaturdifferenzen ΔT (wie Halbwertsbreite h , Signalbreite, Abstand der beiden Wendepunkte etc.) und lineare Temperaturerhöhung wird nun der Quotient k_2/k_1 unabhängig von den Aktivierungsparametern der betrachteten Elementarreaktion^[37,40]. Also wird für $\Delta T = h$ auch das von uns als „Reaktionstypindex“ benannte Verhältnis^[20,37,41]

$$M = \frac{E}{h(\lg k_\infty - \lg \hat{k})^2} = \frac{R}{\lg^2 e \ln(k_2/k_1)} = \frac{m u_m R}{h(\lg e)^2} \quad (12)$$

invariant. Faßt man \hat{k} als reziproke, über Gl. (8) definierte spezifische Zeit u_m auf, so werden alle typischen Temperatur- und Zeitdifferenzen dieser Größe proportional:

$$\Delta T = m \Delta t = m \ln(k_2/k_1) \cdot u_m \quad (13)$$

3.4. Reaktion n-ter Ordnung

Unter „Reaktion n-ter Ordnung“ soll ein Prozeß verstanden werden, für den die Reaktionsgeschwindigkeit formal als proportional zur Potenz n von nur *einer* Konzentration dargestellt werden kann ($d[A]/dt = k \cdot [A]^n$). Somit ist der Begriff der Ordnung hier enger als allgemein üblich gefaßt; seine Festlegung setzt die Möglichkeit der Substitution aller weiteren variablen Konzentrationen im Zeitgesetz durch eine einzige voraus. Es wird sich im weiteren Zusammenhang zeigen, daß nur dieser auf den mathematischen Formalismus bezogene Ordnungsbegriff eine saubere Diskussion und Klassifikation der kinetischen Phänomene ermöglichen kann. Der Proportionalitätsfaktor $\ln(k_2/k_1)$ ergab sich aus Computer-Simulationen^[44] für eine Reaktion n-ter Ordnung (Einheitskonzentration der Reaktanden) zu

$$\ln(k_2/k_1) \approx 2.25 \times n^{0.52} = 2.25 \pm 0.04 \text{ (1. Ordnung)} \\ 3.23 \pm 0.14 \text{ (2. Ordnung)} \quad (14)$$

für die gesamte Signalbreite hingegen gilt

$$n = 1: \ln \frac{k_2}{k_1} = 2.9 - \ln \chi \quad (15)$$

$$n \neq 1: \ln \frac{k_2}{k_1} = n \ln \frac{n}{n-1} + (n-1) \ln[A]_0 - n \ln \chi \quad (16)$$

Für $\chi = 0.5\%$ steigt der Geschwindigkeitskoeffizient für einen Elementarprozeß 1. Ordnung während der Registrierung des Glockensignals immer um etwa drei, für einen Elementarprozeß 2. Ordnung sogar um fünf Größenordnungen an^[37].

Eine weitere für die Reaktionsordnung typische Größe^[20] ist der „Formfaktor“ S , der die Asymmetrie eines Peaks charakterisiert; er wurde bereits in den fünfziger Jahren von *Kissinger* eingeführt^[9,42,43]. Da die Kissinger'sche Formel jedoch für $n > 1$ zu steigenden Abweichungen von der Realität führt, haben wir durch Computersimulation eine allgemeinere empirische Beziehung (für $0.6 < n < 10$) entwickelt, die für $n = 1$ und $n = 2$ auch experimentell bestätigt wurde^[44]:

$$S = \frac{n^2(1.21 + 0.21n)}{n^2 + 1.59} \quad (\approx 0.63 n^2 \text{ für } n < 1^{[43]}) \quad (17)$$

Formfaktor S und Reaktionstypindex M erwiesen sich als besonders wertvoll zur Charakterisierung komplexer Prozesse; wir bezeichnen diese Größen deshalb als „mechanistische Koordinaten“.

4. Signalbilder komplexer Prozesse

4.1. Zur Verknüpfung von Reaktionen

Unter Reaktionsmechanismus verstehen wir das Zusammenwirken aller Elementarschritte, über die sich die Umwandlung des Edukts (der Edukte) in Endprodukt(e) vollzieht. Bei Betrachtung der einfachsten „Mechanismen“ in einem System, in dem nur *zwei* Elementarprozesse von erster Ordnung (EP1; Index 1) ablaufen, sind vier Grundtypen zu diskutieren:

1. Reaktionen in *konsekutiver* Verknüpfung (= Folgereaktionen F11); Voraussetzung für den Ablauf der zweiten Reaktion ist Ablauf der ersten Reaktion.
2. Reaktionen in *konkurrierender* Verknüpfung (= Parallelreaktionen P11); beide Reaktionen gehen von demselben Edukt(en) aus, jede reduziert die Geschwindigkeit der anderen.
3. Reaktionen in *reversibler* Verknüpfung (= Gegenreaktionen G11); das Endprodukt kann zum Edukt zurückreagieren.
4. Reaktionen *ohne* Verknüpfung (= Unabhängige Reaktionen U11); es gehen zwei Reaktionen von zwei verschiedenen Edukten (oder Eduktpaaren) aus, sie führen eventuell zum gleichen Endprodukt.

Wenn noch die Reaktion zweiter Ordnung (Index 2) sowie der bimolekulare AB-Typ (Index 2) als Elementarschritt zugelassen werden, so erhält man als Sonderfälle die konkurrierenden Folgereaktionen (F1a, F2a, F2a), in denen das Endprodukt noch einmal mit dem Edukt reagiert, und die autokatalytische Reaktion (1a), in der das Endprodukt als bimolekularer, aber unverändert bleibender Reaktionspartner die Reaktion überhaupt erst ermöglicht.

4.2. Nichtisotherme Klassifizierungskriterien

Aus der Glockenform von Signalen, die während definiert ansteigender Temperatur aufgenommen werden, läßt sich nun für komplexe Reaktionen eine Reihe von Klassifizierungskriterien (Tabelle 1) entnehmen.

Isolierte Peaks sind durch die Konzentrationsabhängigkeit der Anfangstemperatur [aus Gl. (10)] kinetisch spezifizierbar; die relative Signalthöhe (vgl. Fig. 1) gibt Auskunft über vorausgegangene Reaktionsverzweigungen.

4.3. Mechanistisches Diagramm

Zur verfeinerten Charakterisierung eines einzelnen, gegebenenfalls überlappten Peaks kann man ein „mechanistisches Diagramm“ verwenden, in dem Reaktionstypindex M und Formfaktor S gegeneinander aufgetragen werden. Alle mechanistischen Punkte, die einer Reaktion n-ter Ordnung entsprechen, müssen dann bei Gültigkeit der Gleichungen (12), (14) und (17) auf einer universellen abfallenden Kurve liegen^[47]. Für die einfachsten komplexen Reaktionen, die aus zwei Elementarprozessen zusammengesetzten Grundmechanismen des F-, P-, G- und U-Typs, existieren typische Regionen, die die Quellpunkte für die Elementarprozesse 1. und 2. Ordnung einschließen^[3,19,20].

Die für die kinetische Diagnose äquivalent erscheinenden „mechanistischen Koordinaten“ M und S vermitteln Information von verschiedener Art. Dies zeigt sich schon in der unterschiedlichen Art ihrer Bestimmung: Der S -Faktor läßt sich aus differentiellen Umsatzkurven direkt entnehmen^[43], während die Berechnung des M -Index eine Referenzreaktion erfordert. Bezieht man M auf die Aktivierungsdaten der Initiationsreaktion, so hat dieses an sich plausible Verfahren^[19,20,45,49] wegen der Nähe der Rauschgrenze am Anfang der Kurve den Nachteil höherer Meßfehler. Bezieht man M auf Brutto-Aktivierungsdaten, so

Tabelle 1. Kriterien für die Interpretation differentieller Signale komplexer Prozesse. Die Indikations-Parameter λ , der weiterführenden Prozesse [Gl. (1)] müssen gleiches Vorzeichen haben. EP1 = Elementarprozeß 1. Ordnung, P22 = zwei Parallelprozesse 2. Ordnung, etc. (vgl. Tabelle 6).

Nr.	Größe	Verhalten	/	Konsequenz	Bemerkungen
Gesamtkurve					
1	Zahl der Peaks	ist kleiner oder gleich der Zahl der Elementarschritte; ist gleich der Zahl der langsamer werdenden Folgeschritte			Konkurrierende Prozesse zeigen nur einen Peak
Isolierte Signale [19, 45]					
2	Vorzeichen des Signals	Vorzeichenwechsel	⇒	Gegenreaktionen mit $\overleftarrow{E} > \overrightarrow{E}$	Peak-Paare
3	Anfangstemperatur T_0 eines Peaks (bezogen auf χ , Gl. (10)) für sinkende Anfangskonzentration des umsatzbestimmenden Reaktanden	bleibt konstant	⇒	<i>Zugeordneter Prozeß?</i> Typ: EP1 oder P11	Nur bei Fehlen von Kreuztermen bzw. auto-katalytischen Prozessen: T_0 charakterisiert die dem Peak selbst zugrundeliegende Reaktion; $\bar{\theta}_m$ charakterisiert den kinetischen Fluß an dieser Stelle des Reaktionsschemas, also die vorhergehenden Reaktionen!
		konvergiert gegen Grenzwert	⇒	Typ: P12	
		steigt unbegrenzt	⇒	Typ: EP2 oder P22	
4	Relative Signalthöhe $\bar{\theta}_m$ für sinkende Anfangskonzentration des umsatzbestimmenden Reaktanden (Bezugsgröße)	bleibt konstant	⇒	<i>Vorhergehende Prozesse?</i> keine oder unverzweigte Reaktionsfolgen oder Verzweigungen vom Typ Pxx	
		konvergiert gegen Grenzwert	⇒	weiterführend waren unimolekulare Schritte von P12-Verzweigungen	
		verschwindet	⇒	weiterführend war mindestens ein bimolekularer Schritt einer P12-Verzweigung	
Überlappende Signale					
5	Formfaktor S [a]	konstant = S_1 oder S_2	⇒	EP1/2 (falls auch $M = M_{1(2)}$)	Nur für zeitlineare Temperaturerhöhung: M aus Gl. (12) [11, 13, 33, 46], vgl. Tabelle 6 und [20]
6	Reaktionstypindex M [a]	konstant = M_1 oder M_2	⇒	EP1/2 (falls auch $S = S_{1(2)}$)	

[a] Auf fehlende thermische Rückkopplung zu extrapolieren [44, 48]; $M_1 = 0.0019$, $M_2 = 0.0012 \text{ kJ mol}^{-1}$; $S_1 = 0.58$, $S_2 = 1.15$.

gehen Optimierungskriterien um so stärker ein, je komplexer die Reaktion ist. Je nach Definition der Referenzreaktion resultieren daher unterschiedliche Anordnungen der „mechanistischen Gebiete“ bezüglich der M -Achse (vgl. Fig. 9a/b).

5. Auswertung differentieller Meßkurven

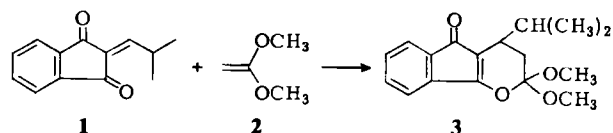
5.1. Umsatzkurven von Elementarprozessen

Für eine Reaktion n -ter Ordnung folgt aus dem Zeitgesetz für die Geschwindigkeitskonstante:

$$k(T) = k(m \cdot t) = \frac{v(t)}{\left(\int_0^\infty v \, dt - \int_0^t v \, dt \right)^n} \quad (18)$$

Aus der Temperaturabhängigkeit von k ergeben sich Ordnung n und Aktivierungsparameter. Da n für Elementarprozesse in der Homogenkinetik nur die Werte 1 oder 2 oder – seltener – 3 (Stoßreaktionen mit Neutralkörpern in Gasphase) annehmen kann, wurde auf eine Optimierung von n verzichtet. Eine Bruchzahl n kann einen komplexen Prozeß zwar charakterisieren, ist aber mechanistisch irrelevant. Für die Fälle $n=1$ und $n=2$ (oder eine Reaktion $A+B \rightarrow \text{Produkte}$; AB-Fall^[47, 50]) läßt sich prüfen, welche dieser Annahmen die beste Anpassung ergibt; dabei wurden sowohl die Gesamtkurve (Bruttodaten) als auch die ersten 25% der Kurve (Anfangsdaten) zugrundegelegt (vgl. Abschnitt 7.2).

Eine direkte Nachprüfung des Auswerteverfahrens ist z. B. durch temperaturprogrammierte UV-Reaktionsphotometrie bei einer konstanten Wellenlänge möglich^[51–54]. Zur Erprobung einer dafür entwickelten Anordnung^[55] diente eine schon isotherm untersuchte^[56] Reaktion, die 1,4-Addition von Isobutylidenindandion 1 an 1,1-Dimethoxyethen 2 in Ether, die durch großen Überschuß an 2 pseudo-unimolekular geführt wurde.



Die Computerauswertung^[50, 55] über Gl. (18) ergibt für den bei 392 nm registrierten Verlauf der Extinktionsänderung eine befriedigende Arrhenius-Gerade ($r=0.9956$), entsprechend einer Aktivierungsenergie von 41.8 kJ/mol und einem A -Faktor von $4.05 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, während durch isotherme Reaktionsspektroskopie in Toluol die Werte 40.9 bzw. $3.23 \cdot 10^4$ und in Acetonitril 44.9 bzw. $3.03 \cdot 10^7$ erhalten wurden^[56]. Die Übereinstimmung der Daten erscheint ausreichend, da Ether in seiner Polarität zwischen Toluol und Acetonitril einzustufen ist. Durch DTA-Messung erhielten wir bei etwa 1000fach höherer Konzentration an 1 die Werte 53.2 kJ/mol und $4.28 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Bisher konzentrierte sich die Anwendung von Gl. (18) auf thermoanalytische Untersuchungen meist fester Substanzproben (Thermogravimetrie, Differential Scanning

Calorimetry), wobei aber häufig Schwierigkeiten durch Temperatur- und Konzentrationsinhomogenitäten verursacht werden^[57, 58].

5.2. Kinetische Messungen durch Differenzthermoanalyse

Zur experimentellen Überprüfung der für nichtisotherme Bedingungen gefundenen Beziehungen und Regeln bevorzugten wir^[13, 48, 60, 107] bisher eine Variante der Differenzthermoanalyse (DTA)^[61, 62], die auch als thermokinetisches Meßverfahren^[59] benutzt werden kann. Das Meßsignal, die Temperaturdifferenz $\theta(t)$ zwischen Probe und Vergleichsprobe, ist hierbei als eine verzögerte differentielle Umsatzkurve mit verlangsamtem Abklingen zu betrachten. Gl. (1) ist direkt nur im Grenzfall unendlich hoher Zellenkonstante c anwendbar, in dem aber keine meßbare Temperaturdifferenz mehr auftritt^[44]. Im Allgemeinen gilt für eine Apparatur mit uniformer Temperaturverteilung

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{V}{c \cdot C_p} \sum_{i=1}^P \frac{dq_i}{dt} - c\theta(t) = \frac{V}{c \cdot C_p} \sum_{i=1}^P \Delta H_i v_i(t) - c\theta(t) \quad (19)$$

V ist das Volumen der Probe, C_p ihre Wärmekapazität (inklusive Halter). Der gesamte durch die Reaktion erzeugte Wärmestrom $\dot{Q} = \sum \dot{q}_i$ kann als Summe der Produkte von Reaktionsgeschwindigkeiten $v(t)$ und Enthalpien ΔH in den einzelnen Zweigen des Reaktionsschemas nach Gl. (1) dargestellt werden^[33, 40, 41].

Im Festphasengebiet^[13, 57, 63] wird DTA oft unkritisch angewendet, indem Synchronie von Meßsignal $\theta(t)$ und Reaktionsgeschwindigkeit gemäß Gl. (18) vorausgesetzt wird^[43, 64, 69]. Dies ist im allgemeinen unzulässig und kann nur bei Kompensation entgegengesetzt wirkender Fehler, wie Temperaturinhomogenitäten^[65, 66], in Einzelfällen zu annähernd richtigen kinetischen Daten führen. In fester Phase oder in nicht gerührten Lösungen schließt das räumlich komplizierte Zusammenwirken von Reaktions- und Transportprozessen eine exakte und einfache Auswertung aus. Deshalb haben wir eine DTA-Apparatur für Lösungen entwickelt, bei der durch eine Rühreinrichtung hinreichende Gültigkeit von Gl. (19) gewährleistet ist^[48, 59, 60, 67]. Unter der Annahme verschiedener Zellenkonstanten c und verschiedener maximaler Temperaturdifferenzen konnten durch Modellrechnungen empirische Näherungsgleichungen erstellt werden, die schon auf einem einfachen Taschenrechner programmierbar sind. Damit lassen sich die reaktionstypischen mechanistischen Koordinaten [vgl. Gl. (11) und (12)] auf die idealen Werte der Reaktionsgeschwindigkeits-Kurve umrechnen, die ja einer DTA-Kurve mit unendlich hohem c und daher verschwindender Temperaturdifferenz entspricht^[44, 47].

Eine DTA-Kurve kann – außer durch Vergleich mit einer theoretischen Kurve – entweder über die nach Gl. (19) berechnete Reaktionsgeschwindigkeits-Kurve [Gl. (18)] oder, am zweckmäßigsten, mit einer von Borchardt und Daniels angegebenen Gleichung^[68], die direkt $k(t)$ liefert, ausgewertet werden^[69, 70].

Mit unserem DTA-Verfahren haben wir viele praktisch elementar verlaufende Prozesse untersucht und stets Übereinstimmung mit isotherm erhaltenen Aktivierungsdaten gefunden^[69–71]. Auch ließen sich die experimentellen Si-

gnalkurven mit diesen Daten durch numerische Integration recht gut reproduzieren.

5.3. Umsatzkurven komplexer Prozesse

Die schon in der isothermen Reaktionskinetik große Vielfalt der kinetischen Phänomene wird durch den Einfluß des Steuerparameters „Heizrate“ weiter vermehrt; sie kann nur unter Verwendung von Rechnern voll überschaubar und für die Reaktionsanalyse nutzbar gemacht werden^[3, 11, 13, 41, 44, 46, 47]. Wir verwenden drei Typen von Rechenprogrammen (vgl. Fig. 2)^[19, 40, 70]:

1. Auswertprogramme, die zahlreiche allgemeine Daten aus Meßkurven übernehmen oder berechnen und unter Annahme eines Elementarschrittes optimierte Aktivierungsparameter sowie zugeordnete kinetische Daten und die mechanistischen Koordinaten bestimmen.
2. Simulationsprogramme, die von einem kinetischen Modell aus für eingetragene oder zum Teil vom Auswertprogramm vorbestimmte Daten eine theoretische Signalkurve berechnen und auch einen graphischen Vergleich mit experimentellen Kurven ermöglichen.
3. Suchprogramme, die aus einer Versuchsbibliothek experimentelle Datensätze für vorgegebene Reaktandkombinationen (Systeme) und für gegebene Bereiche beliebiger Parameter zu einer Serie zusammenstellen sowie für eine solche Serie auch die Korrelationen von Eingabe- und/oder Ergebnis-Parametern gegeneinander prüfen und graphisch veranschaulichen können.

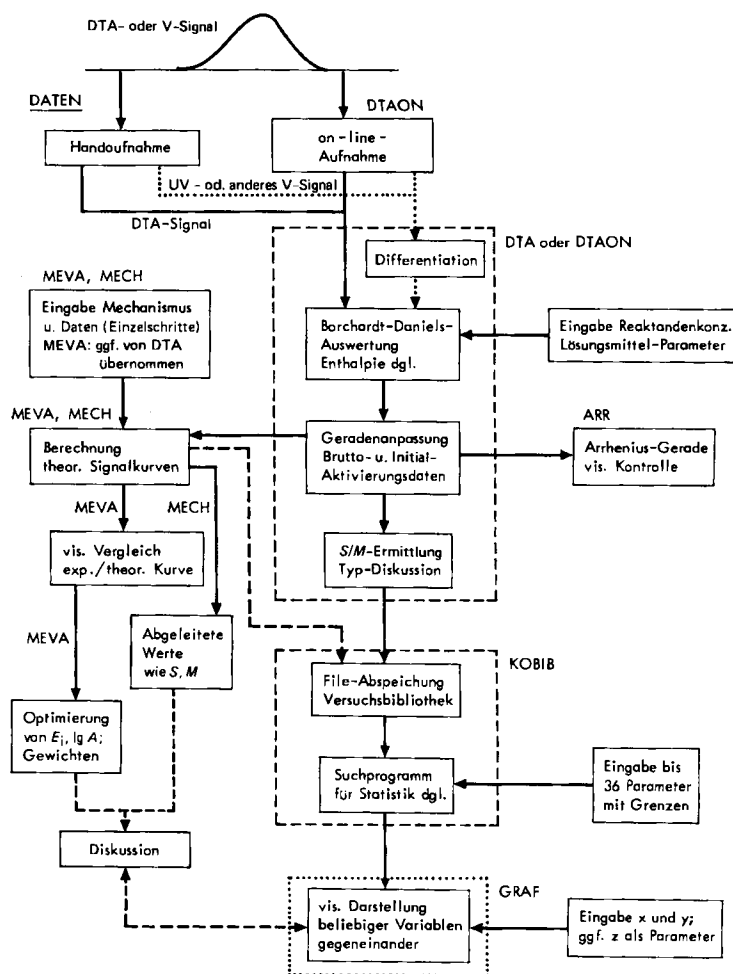


Fig. 2. Schema zur Datenverarbeitung und -erzeugung.

5.3.1. Vorauswertung unter Annahme eines Elementarprozesses

Meßkurven sollte man zunächst mit dem einfachen Konzept eines Elementarschrittes auswerten, weil die Berechnung des Reaktionstypindex M die Aktivierungsdaten einer Referenzreaktion erfordert. Liegt Elementarität vor, so erhält man die realen Aktivierungsdaten, während sich für einen komplexen Vorgang bereits Anhaltspunkte dafür ergeben, wie später ein Abspalten von elementaren Signalen erreicht werden kann^[20] (vgl. Abschnitt 6.3). Das Verhalten der mechanistischen Koordinaten schränkt die möglichen Reaktionstypen stark ein (vgl. Abschnitt 4.3).

5.3.2. Isolierte Signale

Wenn mehrere, isolierte Peaks vorliegen, die sich nur für bestimmte Bereiche der Reaktandenkonzentrationen überlagern, sind die kinetischen Kriterien 1–4 von Tabelle 1 in Kombination mit systematischer Auswahl der Reaktionspartner zur Ermittlung des Gesamtmechanismus oft ausreichend. So können z. B. bei der Zersetzung von Triphenylphosphitozonid **4** in Gegenwart von Triphenylphosphit^[72,73] oberhalb 190 K bis zu sieben Elementarprozesse ablaufen. Figur 3 zeigt, daß allein durch Änderung des Komponentenverhältnisses $(\text{PhO})_3\text{PO}_3 : (\text{PhO})_3\text{P}$ ganz verschiedenartige Signalkurven mit bis zu vier Peaks erhalten

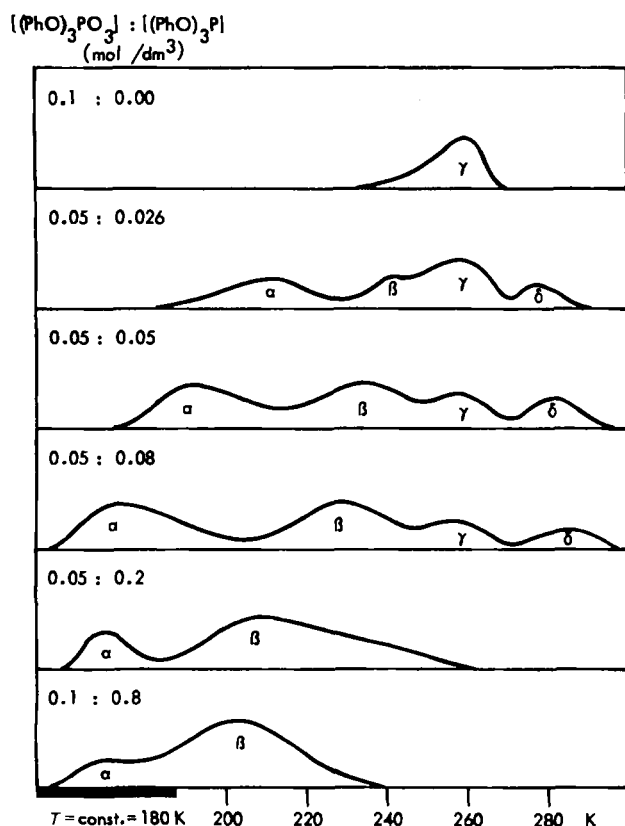


Fig. 3. DTA-Kurven für die Zersetzung von Triphenylphosphitozonid ($\equiv \text{PO}_3$) bei Gegenwart zunehmender Mengen von Triphenylphosphit ($\equiv \text{P}$).

Reaktionen:	1	$\text{P} + \text{PO}_3 \rightarrow \text{PO}_2 + \text{PO}$	(α -Peak)
	2	$\text{PO}_3 \rightarrow \text{PO} + \text{O}_2$	(γ -Peak)
	3	$2\text{PO}_2 \rightarrow \text{PO}_3 + \text{PO}$	} (β -Peak)
	4	$2\text{PO}_2 \rightarrow (\text{PO}_2)_2$	
	5	$\text{P} + \text{PO}_2 \rightarrow 2\text{PO}$	} (δ -Peak)
	6	$(\text{PO}_2)_2 \rightarrow 2\text{PO} + \text{O}_2$	

werden. Das Phosphit reagiert selbst auch mit dem Ozonid (Rk. 1 in Fig. 3); eine Änderung seiner Konzentration verursacht eine Verschiebung der Peaks der bimolekularen Prozesse auf der Temperaturachse, während unimolekulare Peaks wie der der eigentlichen Zersetzungsreaktion (Rk. 2; γ -Peak) ihre Lage nicht ändern.

Wie auch in der isothermen Kinetik ist hier der Einfluß der Anfangskonzentration des/der Reaktanden der Ausgangspunkt für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus.

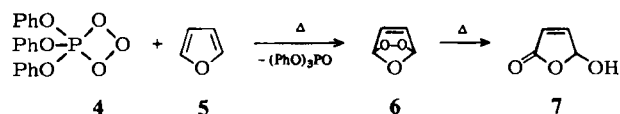
5.3.3. Überlappende Signale

Die detaillierte Untersuchung basiert auf Lage und Trends der S/M -Punkte^[18,20,74] und wird durch vergleichende numerische Integration sehr erleichtert.

Computerprogramme, die von einem vorgegebenen Modell aus die kinetische Meßkurve direkt berechnen, ermöglichen es, eine eigene mechanistische Vorstellung vom Ablauf eines Prozesses direkt mit der Realität zu vergleichen – ein Weg, den die klassische Chemie noch nicht kannte. Die Möglichkeiten solcher Programme^[5–7,45,75] darf man aber nicht überschätzen. Selbst wenn es gelingt, für eine komplizierte Reaktion ein geeignetes Modell mit z. B. 20 Reaktionsschritten zu finden, so erfordert dies immerhin 60 verschiedene Parameter, nämlich 20 Aktivierungsenergien, 20 Frequenzfaktoren und 20 (oder eventuell mehr) Indikationsparameter. Aufgrund thermodynamischer Überlegungen ist zwar ein Teil dieser Parameter aus anderen zu berechnen, und es werden oft auch aus der Literatur Daten für gewisse Teilschritte herangezogen werden können; die übrigen Variationsmöglichkeiten sind jedoch so viele, daß trotz aller Fortschritte in der Computertechnik das Problem, den passenden Reaktionsmechanismus und die optimalen Werte aller Parameter allein durch vergleichende numerische Integration zu bestimmen, für eine so hohe Zahl von Einzelprozessen mit vertretbarem Rechenzeit- und Kostenaufwand nicht lösbar erscheint. Andererseits wird der Wert eines Modells erst offenbar, wenn eine größere Anzahl von Kurven unter verschiedensten Randbedingungen exakt wiedergegeben wird, weil nur dann den ermittelten kinetischen Parametern genügend Signifikanz zukommt.

Figur 4 zeigt das Computerprotokoll für einen noch leicht überschaubaren Fall mit der experimentellen (Balken) und der theoretischen, optimal angepaßten Kurve (durchgehende Linie) für Bildung und anschließende Umwandlung des ozonidartigen Peroxids **6**. Setzt man Furan **5** direkt mit Triphenylphosphitozonid **4** um – bei dessen Zerfall oberhalb 240 K Singulett-Sauerstoff als Zwischenprodukt diskutiert wird^[71,73] – so erhält man DTA-Kurven, deren Simulation mit den Daten von Figur 4 gelingt. Hier handelt es sich also um zwei Folgeprozesse, die zwei überlagerte Peaks ergeben; sie entsprechen der Oxidationsreaktion und der Isomerisierung des Oxidationsprodukts^[74,76].

Tabelle 2 zeigt einige in gleicher Weise bestimmte Daten von verschiedenartigen komplizierten Reaktionen; soweit die zugrundeliegenden Elementarprozesse einzeln untersucht werden konnten, wurden die Werte für die Aktivierungsparameter aus der Borchardt-Daniels-Gleichung bestärkt^[41,70,72,74,76].



```

10-Sep-79 09:16
DT-RED: 2 INCR: 118 STEPS. 612 CPU(MIN): 0.178
FILE:PF62S KORRELATION: .9915 DT= 0.52E-01 MODUS: R
MECH. FILE: TYP
RK. 1: A = B: 16.45 12.71 8.00
RK. 2: B = C: 21.50 15.47 11.73
KONZ.: 0.10E+00 0.00E+00 0.00E+00 0.00E+00 AL: 1.28E
Optimal: Folgereaktionen

```

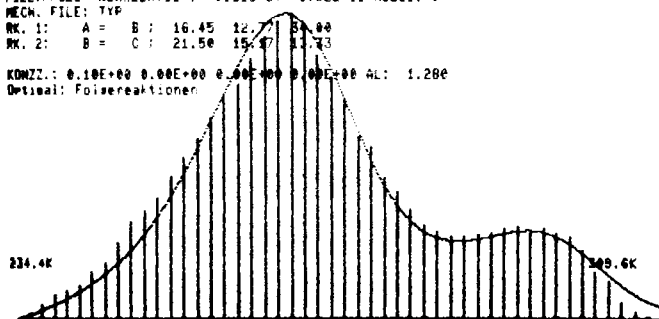


Fig. 4. Thermische Bildung und Isomerisierung des Epidioxydihydrofurans 6.

Im Falle der nichtisothermen Simulation derartiger Folgereaktionen ergibt sich bei kontinuierlicher Verlangsamung der zweiten Reaktion ein Übergangsbereich, in dem das Signal eine zunehmende Aufspaltung in zwei Peaks zeigt. Dieser Aufspaltungsvorgang ist für die Prüfung auf Zwischenprodukte, die ja das Vorliegen von Konsektivschritten voraussetzen, von zentraler Bedeutung. Bei Anwendung der von Gear entwickelten Integrationsprogramme^[77] auf solche Reaktionsfolgen, bei denen der zweite Prozeß bereits wesentlich schneller ist als der erste, wurde gefunden, daß sowohl der Brutto- (M_B) als auch der Initial- M -Index (M_0) immer noch deutliche Abweichungen vom elementaren Wert aufweisen können, während der S -Wert bereits dem Grenzwert S_1 entspricht (Tabelle 3). Abweichungen von $\geq 5\%$ müssen als signifikant betrachtet werden; oft fällt aber der M -Wert erst ab $k_2 > 10^4 k_1$ in den Toleranzbereich. Durch eine sorgfältige nichtisotherme Untersuchung scheinbar elementarer Prozesse kann also ein Hinweis auf Zwischenprodukte erhalten werden.

Tabelle 2. Simulation einiger experimenteller DTA-Kurven komplexer Prozesse zwischen 140 und 400 K. r = Korrelationskoeffizient; E und ΔH in kJ mol^{-1} ; k_∞ in s^{-1} .

Reaktanden [Lösungsmittel]	Zwischenprodukt	Endprodukt/ Bemerkungen	Typ	Stufe	E	$\lg k_\infty$	$-\Delta H$	r
2,5-Epidioxy- 2,5-dimethyl- dihydrofuran (= A) 1:1 [Tetrahydrofuran]	—	1,4-Diketo- verbindung; parallel Zersetzung [18]	P12	2A → B A → C	58.8 37.7	9.03 4.95	330.6 450.7	0.9953
(+)-Limonen (Überschuß) (= A) [CH ₂ Cl ₂]	Peroxid (= B)	Zersetzungs- produkte [74]	P1a	A → B A + B → C	39.4 58.5	7.65 9.43	1044.6 835.3	0.9976
Ozon (= A) [Diisopropylether]	Trioxid (= B) Peroxide	Dimethylether, Ethylmethylether, Isobuttersäure- methylester [18]	F11	A → B B → C	63.0 84.0	11.37 14.59	1.47 5.02	0.9943
Furan (= A) Brom (= B) [CH ₂ Cl ₂ /Ethanol (9:1)]	Dibromid (= C)	Tetrabromid	F21	A + B → C C → D	40.2 58.6	6.19 9.34	46.9 21.8	0.9950
2,5-Epidioxy- 2-chlormethyl- dihydrofuran (= A) [Tetrahydrofuran]	Methanol (= B) Hydroperoxid (= C)	Dicarbonyl- verbindung [18, 74]	F21	A + B → C C → D	61.1 100.1	16.96 14.07	49.9 239.2	0.9953
Aceton (= A) Benzaldehyd (= B) Aldol (= C) [Methanol]	—	Dehydratisie- rungsprodukt	F21	A + B → C C → D	95.4 122.7	11.72 15.42	23.9 26.8	0.9905

5.3.4. Reaktionen mit schnellen Folgeschritten

Die Kinetik einer Reaktionsfolge, deren zweiter Schritt schneller als der erste abläuft, wird allein durch die Anfangsreaktion bestimmt. So trivial dieser Fall auch erscheint, es kann die Computersimulation gerade hier unzumutbar hohe Rechenzeiten erfordern.

Solche Probleme treten immer dann auf, wenn sich die Geschwindigkeitskonstanten korrespondierender Teilschritte um viele Größenordnungen unterscheiden („stiff“-Systeme). In den letzten Jahren wurden für solche Systeme, die in der chemischen Kinetik häufig vorkommen, spezielle Applikationsprogramme entwickelt^[5-7,75,77].

5.3.5. Reaktionen mit kinetischer Rückkopplung

Der Begriff der Anfangsreaktion eines komplexen Prozesses wird problematisch, wenn entweder reversible Prozesse zum Edukt zurückführen oder aber chemische Rückkopplungsprozesse^[23] auftreten, in denen das Edukt auch mit Produkt(en) reagiert. Typische Beispiele hierfür sind die oszillierenden Reaktionen, die mit nichtlinearen Differentialgleichungs-Systemen interpretierbar sind und enge Beziehungen zur Thermodynamik weitab vom Gleichgewicht und zur Biochemie aufweisen^[23,40,78].

Die wohl bekannteste Reaktion dieser Art ist die durch Ce-Salz oder Ferriin katalysierte oszillierende Oxidation

Tabelle 3. Zur Aufspaltung der Signale von Folgereaktionen. Daten der ersten Reaktion: $E_1 = 62.5 \text{ kJ/mol}$, $k_{\infty 1} = 1.67 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

Mechanismus	$\lg k_{\infty 2} = 6.18$					$\lg k_{\infty 2} = 14.18$				
	E_2	$(k_2/k_1)_m$	Abweichungen in %		M_B	E_2	$(k_2/k_1)_m$	Abweichungen in %		M_B
A → B → C F11	41.7	2.01	+5	+ 4.5	+0.5	75.0	26.2	-2	-13	-11
	37.5	14.6	+2	-17	-5	70.9	190	0	-7	-7
	33.3	106	0	-14	-3	66.7	1340	-2	-3	-3
	29.2	769	0	-2	0	62.5	10 ⁴	-5	-1	-1
A → B $\xrightarrow{+B}$ C F12	29.2	769	+2	-28	-6	58.4	7.3 · 10 ⁴	0	-24	-4
	25.0	5600	0	-24	-3	54.2	5.2 · 10 ⁵	0	-10	-2
	20.8	1.1 · 10 ⁵	0	-12	-3	50.2	3.8 · 10 ⁶	0	-4	-1
	16.7	2.9 · 10 ⁶	+1	-5	-1	45.8	2.7 · 10 ⁷	+1	-1	-1

von Malonsäure (MS) durch Bromat bei Gegenwart von Bromid (Belousov-Zhabotinsky-Reaktion). Field und Noyes^[79] entwickelten ein einfaches Modell („Oregonator“), das die wesentlichen kinetischen Eigenschaften dieses Systems, insbesondere die Oszillationen, isotherm annähernd quantitativ wiedergibt:

Vorläufige Zuordnung [79]

A + Y = X	(M1)	Bildung von HBrO ₂ aus BrO ₂ ⁻ und Br ⁻
X + Y = P	(M2)	Terminationsreaktion Br ⁻ + HBrO ₂
B + X = 2X + Z	(M3)	Ce ^{IV} /HBrO ₂ -Bildung aus BrO ₂ ⁻ und HBrO ₂
2X = Q	(M4)	Disproportionierung von HBrO ₂
Z = fY	(M5)	Br ⁻ - und Ce ^{III} -Rückbildung

netto $fA + 2B = fP + Q$

A = B = [BrO₂⁻]; Y = [Br⁻]; X = [HBrO₂]; Z = [Ce^{IV}];

Q, P = Endprodukte = HCOOH, CO, Dibrom-MS, Monobrom-MS;

f = Anzahl Br⁻, die von zwei Ce^{IV}-Ionen gebildet werden.

Die in vielen Details noch unzureichend erforschte Reaktion (vgl. ^[84]) diente uns als Studienobjekt zur Weiterentwicklung nichtisothermer kinetischer Methoden^[78].

Zu beständigen Oszillationen kann es nur kommen, wenn das System offen ist, d. h. wenn der Bromatvorrat konstant gehalten wird. Läuft die Reaktion jedoch, wie bei der DTA-Untersuchung, in einem geschlossenen System ab, so entstehen gedämpfte Oszillationen (Fig. 5). Diese werden im wesentlichen durch die Wärmeentwicklung beim stark exothermen (M3)-Prozeß bestimmt, für den eine Brutto-Aktivierungsenergie von 67 kJ/mol diskutiert wurde^[80]. Die oszillative Feinstruktur wird durch die Energieänderungen im Grenzyklus verursacht, basiert also auf der maximalen Konzentrationsschwankung an Ce^{IV}-Salz in einem Durchlauf. Ihr sichtbares Auftreten erfordert in der hier verwendeten DTA-Apparatur eine weit höhere Katalysatorkonzentration als für UV-spektroskopische oder potentiometrische Messungen ($\approx 10^{-2} \text{ M}$ statt $\approx 10^{-4} \text{ M}$). Die kalorimetrischen Oszillationen sind in Frequenz, Amplitude und Temperaturlage reproduzierbar und lassen sich unter der Annahme des „Oregonators“ auch annähernd simulieren (Fig. 5), wenn die Parameter jedem Versuch angepaßt werden^[78,81].

Bei Betrachtung der unstrukturierten Signalkurven vermittelt die DTA Einsichten in die Kinetik der den Bromat-Verbrauch verursachenden essentiellen Schritte; dabei kann man mit geringen Katalysator-Konzentrationen arbeiten, um die Resultate mit Befunden isothermer Untersuchungen vergleichen zu können. Fast die Hälfte der Meßkurven von 50 Versuchen mit Cer(III)-chlorid oder

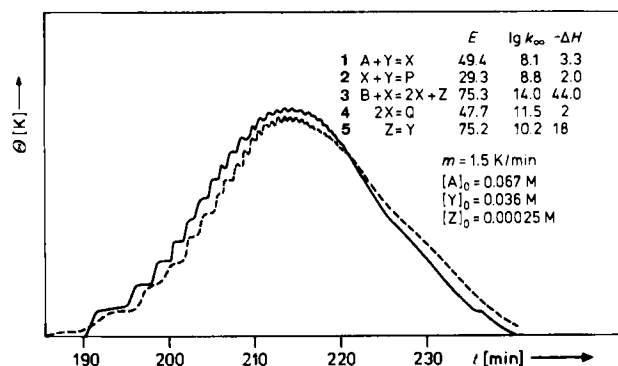


Fig. 5. Oszillierende DTA-Kurven für die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion: — experimentell, --- theoretisch.

Ferriin als Katalysator ließ sich trotz variierter Heizraten, Bromat- und Katalysator-Konzentrationen (Tabelle 4) annähernd durch einfache bimolekulare Reaktionen^[47,50], der größere Teil des Restes hingegen durch folgenden Dreistufen-Mechanismus beschreiben^[78,82,83].

A + B = C	(S1)	Bimolekularer Initiationsschritt
A + C = 2C + D	(S2)	Autokatalytischer Schritt
D = B + E	(S3)	Bromid-Regenerationsschritt

Die mit dieser Beschränkung auf drei Schritte vorgenommene Vernachlässigung der Terminationsreaktionen (M2) und (M4) erfordert für eine optimale Anpassung je nach Untersuchungsbedingungen die Annahme stark unterschiedlicher Reaktionsenthalpien (bis 1:50, vgl. Tabelle 4) – ein Hinweis darauf, daß die drei scheinbaren Elementarschritte (S1)–(S3) nur als repräsentative geschwindigkeitsbestimmende Reaktionen für umfangreichere Teilmechanismen angesehen werden dürfen^[78,84]. Ein systematischer Weg zur Analyse der schnelleren Folgeschritte sollte von den Erkenntnissen in den Abschnitten 5.3.4 und 6.2 Gebrauch machen; allerdings werden inzwischen schon 24 Elementarschritte für diese Reaktion diskutiert^[84]. So bietet sich zunächst an, das erste nichtisotherme Näherungsmodell nach Einbeziehung der kinetischen Befunde an Subsystemen (Br⁻ + BrO₂⁻, Ce⁴⁺ + Malonsäure etc.) zu erweitern^[3]. Wie weiterhin noch gezeigt werden wird, liefert die nichtisotherme Untersuchung viele Ansatzpunkte zum Erkennen kinetischer Teilstrukturen in einem Reaktionsmechanismus.

Tabelle 4. Kinetische Daten und Enthalpien der oszillierenden Belousov-Zhabotinsky-Reaktion für den Dreistufen-Mechanismus (vgl. Text) aus DTA-Kurven.

Zeiteinheit: min; $[KBrO_3]_0 = 0.053 \text{ M}$ Universelle Aktivierungsenergien: $E_1 = 49.3$, $E_2 = 79.7$, $E_3 = 41.8 \text{ kJ/mol}$			
11 Experimente mit Ferroin als Katalysator; $[KBrO_3]_0 = 0.04, 0.06, 0.075$ oder 0.10 M (0.10 in 5 Fällen); Heizraten: $0.6\text{--}1.6 \text{ K/min}$; Korrelationskoeffizient: 0.970 ± 0.036			
Schritt	$\lg k_\infty$	k_{298}	$-\Delta H \text{ (kJ/mol)}$
1	7.59 ± 0.34	0.097	8–130
2	13.43 ± 0.61	0.33	6–80
3	5.17 ± 0.38	0.008	15–197

7 Experimente mit $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Katalysator; $[KBrO_3]_0 = 0.06, 0.10, 0.12$ oder 0.14 M ; Heizraten: $0.5\text{--}1.5 \text{ K/min}$; Korrelationskoeffizient: 0.964 ± 0.044			
Schritt	$\lg k_\infty$	k_{298}	$-\Delta H \text{ (kJ/mol)}$
1	7.57 ± 0.43	0.092	4–15
2	12.93 ± 0.39	0.105	42–133
3	5.18 ± 0.32	0.008	72–238

6. Zusammenfassung von Phänomenen aus der Homogenkinetik

Mit den in Abschnitt 5.3 erwähnten Suchprogrammen ist es möglich, die gesamten gespeicherten Ergebnisse von zur Zeit ca. 1400 Messungen an 120 verschiedenen Systemen (Tabelle 5) unter vielfachen Aspekten zu testen. Dazu können sowohl repräsentative Stichproben aus den vollständigen Daten herausgesucht als auch nur solche Versuchsreihen betrachtet werden, die durch die Art des Reaktanden und/oder durch bestimmte Bereiche von 40 verschiedenen Bedingungs- und Ergebnis-Parametern festgelegt sind.

Tabelle 5. Nichtisotherm untersuchte Systeme.

Unimolekulare Reaktionen
Zerfall von Diazoniumsalzen, Triphenylphosphitozonid, Epidioxiden, Hydroperoxiden und Pentazolen
Pseudo-unimolekulare Reaktionen
Addition von Lösungsmitteln an instabile Peroxide
Abfangreaktionen von instabilen Olefinen mit Dienen
Oxidation von Dienen
Quasi-elementare bimolekulare Reaktionen
Diels-Alder-Reaktionen
Reduktions- oder Abfangreaktionen von Peroxiden und Ozoniden
Thermische Oxidationsreaktionen
Reaktionen von CH-aktiven Verbindungen mit Ozon
Bildungsreaktionen von Peroxiden und Trioxiden
Bromierung von Peroxiden
Benzoylierung von Alkoholen
Komplexe Reaktionen
Zerfall von Sulfoxiden [88], Sulfiden, Boranen, Phenylthiatriazol
Reaktionen von Trioxiden
Zerfall von Peroxiden und Ozoniden oder deren Abfangreaktionen
Reaktionen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ - und Ni^0 -Phosphit-Komplexen
Reaktionen mit Hydrazin, Diazomethan, HN_3 und deren Photoprodukten
Katalysierte oszillative Oxidationen mit Bromat
Unkatalysierte oszillative Oxidationen von Arenen durch Bromat [106]
Autokatalytische Oxidation von Malonsäure durch KMnO_4
Reaktion von Iodat mit Wasserstoffperoxid, auch unter Zusatz von MnSO_4

In bezug auf die im Unterschluß vorhandene Komponente treten folgende Reaktionstypen mit den angegebenen Anteilen auf:

1. Reaktionen erster Ordnung (unimolekular; Gebiet 1 in Fig. 9; 12%).
2. Reaktionen zweiter Ordnung (bimolekular; bei verschiedenen Reaktanden Molverhältnis 1:1, Gebiet 2; 4%).
3. Bimolekulare Reaktionen, Reaktanden in nicht-äquimolarem Verhältnis (Gebiet A sowie 2 nach Korrektur; 27%).
4. Komplexe Reaktionen mit Zeitgesetz n -ter Ordnung ($n \neq 1$, $n \neq 2$; 7%).
5. Andere komplexe Reaktionen (Gebiete Ø, B–H; 50%).

Die Prozentangaben können nur einen ungefähren Anhaltspunkt liefern, da die Werte sowohl von den Grenzen des definierten Elementaritätsbereichs (3% der S- und M-Werte) als auch zum Teil von der Auswahl der untersuchten Probleme abhängen.

6.1. Beziehungen für Elementarprozesse

Eine oft zu Testzwecken herangezogene Reaktion erster Ordnung ist der Zerfall von durch Diazotierung von Anilin in saurer Lösung bei 273 K erzeugtem Benzoldiazoniumsulfat (Fig. 6a–d)^[60,85]. Figur 6a zeigt die mechanistischen Punkte S/M aller Versuche, die im Konzentrationsbereich $\text{Anilin} < 0.5 \text{ M}$ und für $0.1 < m < 5 \text{ K/min}$ durchgeführt wurden. Die Empfindlichkeit der Diagnosemethode erkennt man daran, daß nur unter optimalen Reaktionsbedingungen (Nitrit-Überschuß etc.) die resultierenden Punkte S/M nahe dem Quellpunkt 1. Ordnung liegen. Sowohl Reaktionstyp als auch die Brutto-Aktivierungsenergien sind wegen der annähernden 1. Ordnung weitgehend von der Heizrate unabhängig (Fig. 6b).

Für nicht zu hohe thermische Rückkopplung ist die maximale gemessene Temperaturdifferenz der DTA-Kurve der Reaktanden-Konzentration proportional^[19], im vorliegenden Fall also der Konzentration des für die Diazotierung verwendeten Anilins (Fig. 6c), da die Diazotierung praktisch quantitativ verläuft.

Die Anfangstemperatur T_0 der DTA-Kurve wie auch die relative Signalthöhe $(\theta_m/[A]_0)$ erweisen sich, wie zu fordern, als unabhängig von der Anfangskonzentration, während T_0 für eine Geschwindigkeitskurve mit der Heizrate wegen der Temperaturabhängigkeit des Anfangs-Geschwindigkeitskoeffizienten [Gl. (10)] monoton ansteigt:

$$T_0 = m t_0 \approx \frac{E}{R(\ln k_\infty - \ln k_0)} \quad (20)$$

$$= \frac{E}{R[\ln k_\infty + (1 - \ln \chi) + \ln(u_m m) - \ln m]}$$

Für die Peaktemperatur T_m gilt dieselbe Beziehung, aber ohne den Term $(1 - \ln \chi)$ im Nenner; die spezifische Temperaturdifferenz $(u_m m)$ ist praktisch unabhängig von der Heizrate und beträgt für die Zersetzungsreaktion etwa 7.8 K. Für DTA-Kurven ergeben sich kompliziertere, aber formal ähnliche Ausdrücke für die typischen Temperaturen^[19]. Trotzdem läßt sich aber der beobachtete Einfluß der Heizrate auch für die DTA durch Anpassung der Empfindlichkeitsgrenze χ bereits durch Gl. (20) befriedigend beschreiben (Fig. 6d).

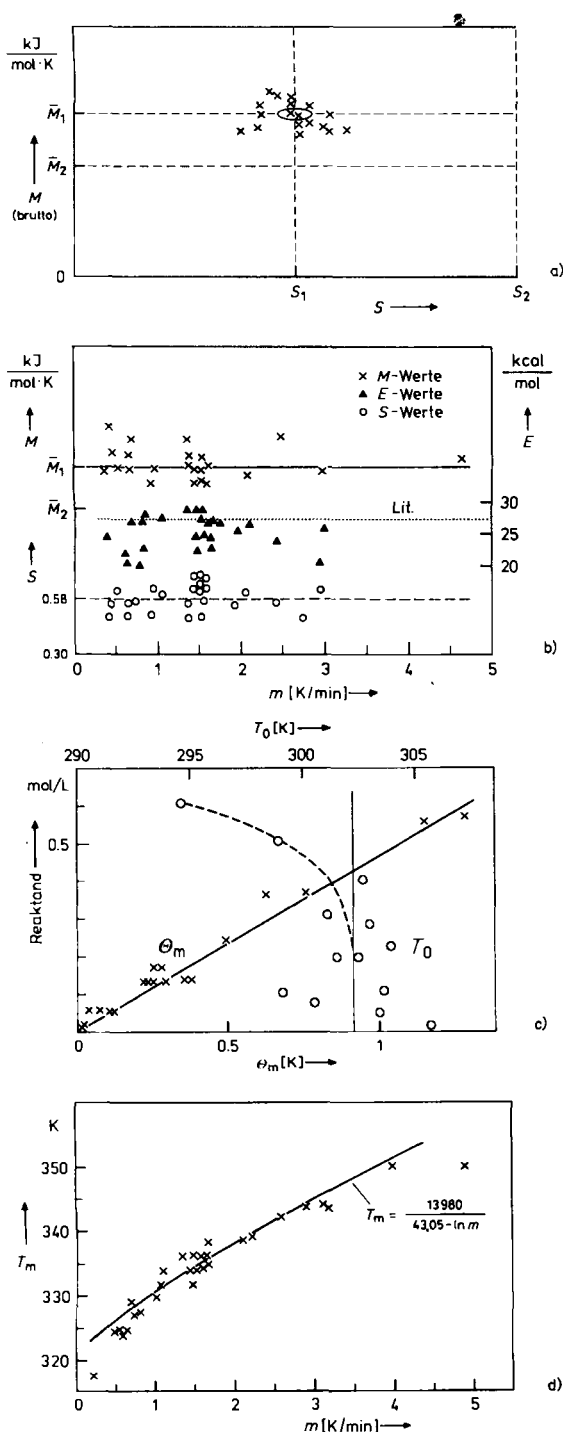


Fig. 6. Verschiedene Korrelationen für die Zersetzung von Benzoldiazoniumsulfat in schwefelsaurer Lösung: a) Mechanistische Koordinaten (M und S); b) M -Index, Formfaktor S und Aktivierungsenergie E gegen Heizrate m ; c) relative Signalhöhe θ_m/c_0 und Anfangstemperatur T_0 gegen Konzentration c_0 ; d) Peaktemperatur T_m gegen Heizrate m .

Signalkurven von rein zweiter Ordnung wurden nur selten beobachtet; weitaus häufiger genügten die Befunde nicht exakt den strengen nichtisothermen Kriterien einer bimolekularen Reaktion vom Typ EP2, was auf Nebenreaktionen hinweist^[47,50]. Aus dem Massenwirkungsgesetz geht hervor, daß die Voraussetzungen für den quantitativen Ablauf einer bimolekularen Reaktion für ein 1:1-Verhältnis der Komponenten am schlechtesten sind; in diesem Fall werden mögliche Konkurrenzprozesse von 1. Ordnung am stärksten bevorzugt.

Die quantitativen Beziehungen ähneln denen von elementaren Signalkurven erster Ordnung. Jedoch geht in einige Größen die Anfangskonzentration des Reaktanden ein, z. B. in die Halbwertsbreite und in die mechanistischen Koordinaten (siehe auch Fig. 8a; vgl. ^[37,47]). Dann wirkt sich eine Erhöhung der Konzentration wie eine Erhöhung des A -Faktors aus, und die charakteristischen Temperaturen verschieben sich zu tieferen Werten.

6.2. Bimolekulare Prozesse

Eine kinetische Voruntersuchung bimolekularer Prozesse ist für die Optimierung organisch-präparativer Arbeitsvorschriften sehr nützlich, denn eine beobachtete kinetische Komplexität bedeutet, daß sich das gewünschte Präparat nicht mit 100% Ausbeute herstellen läßt. Besonders interessant sind Ergebnisse mit nicht-äquivalenten Konzentrationen (AB-Typ)^[47,50], weil vor allem bei Tieftemperaturreaktionen aus Löslichkeitsgründen das Arbeiten mit hohem Überschuß einer Komponente oft nicht realisierbar ist.

Die mechanistischen Koordinaten von Experimenten mit zwei Reaktanden unterschiedlicher Konzentrationen (Fig. 8b/c) gehören meist in die Gebiete C oder A, seltener E oder andere, während die Verwendung der auf 1:1 korrigierten Koordinaten vorwiegend zu einer Gruppierung nahe der Horizontalen $M = \bar{M}_2 = 0.013 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ führt. Da nur ein kleiner Anteil der Experimente den einer Reaktion 2. Ordnung entsprechenden korrigierten S -Wert von 1.15 aufweist, muß ein großer Teil komplex verlaufen. Dies zeigt sich auch in den Brutto- A -Faktoren, die vor allem dann über der realistischen oberen Grenze ($\lg A = 17$) liegen, wenn M von \bar{M}_2 stärker abweicht.

Für sehr hohe Anfangskonzentrationen ist eine starke thermische Rückkopplung über die Reaktionswärme zu erwarten, was zu Störungen der Auswertung durch Inhomogenitäten in den Lösungen, im Extremfall zu einer Explosion führen kann. Deshalb nehmen für große Peakhöhen die Korrelationskoeffizienten für die optimal angepaßten Arrhenius-Geraden ab (Fig. 7).

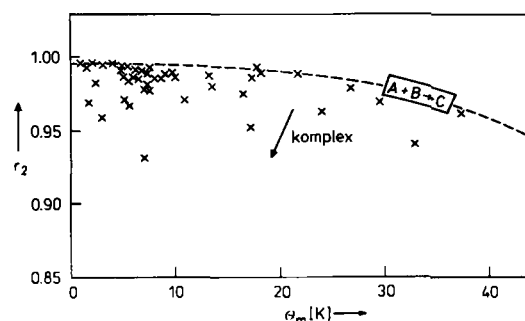


Fig. 7. Korrelationskoeffizient für erwartete bimolekulare Prozesse als Funktion der DTA-Peakhöhe θ_m .

6.3. Komplexe Prozesse

Die Möglichkeit, komplizierte Reaktionen nach Auswertung der Signalkurven durch zwei von der Ordnung abhängige Parameter zu beschreiben, bietet einen fundamentalen Zugang zur Frage der scheinbaren Elementarität einer Re-

aktion und damit des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes (vgl. Abschnitte 5.3.4/5).

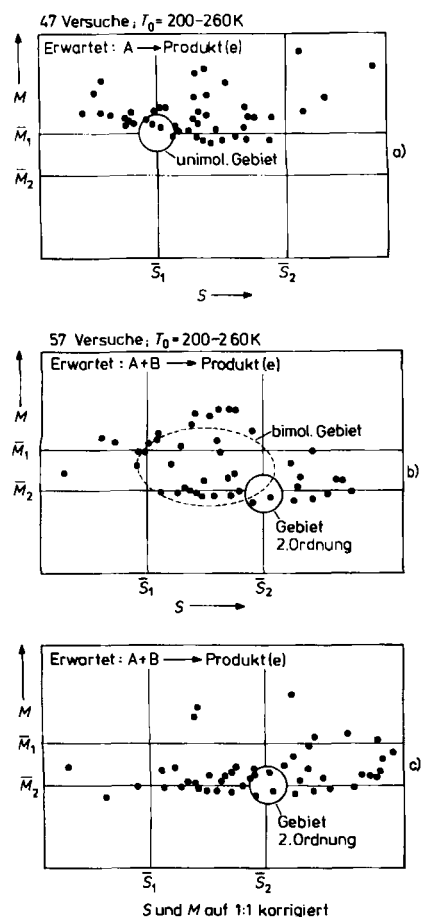


Fig. 8. Brutto- M/S -Charakteristik für Reaktionen von verschiedenem Typ: a) erwartete Unimolekularität; b) erwartete Bimolekularität; c) wie b), aber nach Umrechnung auf Molverhältnis 1:1.

Figur 8 zeigt die Ergebnisse von etwa 50 Versuchen mit Anfangstemperaturen von 200 bis 260 K. Zur Wahl des richtigen Typs der Referenzreaktion wurden entweder die Konzentration eines Reaktanden oder die Konzentrationen zweier Reaktanden berücksichtigt. Von den Versuchen mit erwarteter Unimolekularität (Fig. 8a) entspricht nur ein kleiner Teil wirklich einer unimolekularen Bruttoreaktion; nur hier sind die ermittelten Brutto-Aktivierungsparameter repräsentativ für eine Reaktion. In den meisten anderen Fällen entspricht lediglich der M -Index dem erwarteten Typ EP1 ($M \approx 0.019$), während der Rest der Fälle überwiegend im Gebiet autokatalytischer Reaktionen oder konkurrierender Folgereaktionen^[20, 21, 45] ($M > \bar{M}_1 = 0.019$) zu finden ist. Die Zahl der Punkte in der Nähe der Kurve für Reaktionen n -ter Ordnung ist gering^[40] (vgl. Fig. 9a/b).

Für die Beispiele erwarteter Bimolekularität ist das Resultat ähnlich: Der M -Index zeigt den erwarteten Schwerpunkt im A-Gebiet oder nahe der Horizontalen $M = \bar{M}_2 = 0.013 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Fig. 8b), die nach Umrechnung auf das Molverhältnis 1:1 ($[A]_0 = [B]_0$) noch stärker bevorzugt wird (Fig. 8c). Der S -Faktor entspricht jedoch auch nach dieser Umrechnung selten genau der 2. Ordnung. Weitaus die meisten Versuche sind dann im Gebiet

$S > S_1$; $\bar{M}_2 < M \leq \bar{M}_1$ zu finden. Reaktionsabläufe mit $M < \bar{M}_2$ oder von rein n -ter Ordnung sind wiederum rar.

Legt man anstelle der Brutto- M -Indices die Anfangs- M -Indices zugrunde, so resultiert eine typische Gegenverschiebung: Für Versuche erwarteter Unimolekularität sinken die M -Werte für die „nicht passenden“ Fälle von \bar{M}_1 zum Teil bis \bar{M}_2 ab, für erwartete Bimolekularität steigen sie hingegen von \bar{M}_2 bis weit über \bar{M}_1 an. Die Initial- M -Werte scheinen spezifischer als die brutto-bezogenen Werte zu sein; ihre uneingeschränkte Verwendung wird bisher durch starke Streuungen erschwert, die in der Regel noch etwa $\pm 10\%$ betragen. Auch sind selbst bei Experimenten unter praktisch identischen Bedingungen unterschiedliche Anteile an Komplexität kaum ganz auszuschließen. Die Streuungen lassen sich daher häufig durch einen Effekt kinetischer Verstärkung minimaler Schwankungen der Anfangsbedingungen des Systems erklären, der typisch für den betreffenden Reaktionsmechanismus ist. Große kinetische Verstärkungseffekte zeigen z. B. Mechanismen mit rückgekoppelten Reaktionen, wo im Falle einer „Auslösbarkeit“ eine minimale Änderung der Anfangsbedingungen plötzlich einen gehemmten Reaktionsablauf freigeben kann^[23, 86]. Solche Phänomene zeigten sich in den Varianzen diverser Parameter, die für die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion^[81, 83, 87] in Versuchsreihen mit variiert Reaktandenkonzentration oder Heizrate bestimmt wurden.

Welche der im mechanistischen Diagramm auftretenden Reaktionstypen liefern nun im Arrhenius-Diagramm eine befriedigende Gerade und welche nicht? Die Erfahrung zeigt, daß Fälle, die auch nach der Korrektur auf das Reaktandenverhältnis 1:1 weder ein „elementares“ M noch S zeigen, nie exakt eine solche Gerade ergeben; d. h. solche Reaktionen müssen formalkinetisch durch mindestens zwei Elementarprozesse beschrieben werden. Greift man jedoch nur die Fälle erwarteter Unimolekularität mit $S \approx S_1$ heraus, so zeigt sich, daß nur für $M \approx \bar{M}_1 = 0.019 \pm 12\%$ der erwartete hohe Korrelationskoeffizient von über 0.99 vorliegt. Sobald M stärker von \bar{M}_1 abweicht, wird die Übereinstimmung mit der Geraden merklich schlechter. Umgekehrt darf aber für die Fälle mit $M \approx \bar{M}_1$ der Formfaktor in einem etwas weiteren Bereich um $S_1 = 0.56$ variieren (um etwa $\pm 20\%$), ohne daß die Geradenanpassung unbefriedigender wird. Bei Versuchen mit erwarteter Bimolekularität liegt die obere Schranke für die zulässigen M -Werte für die Fälle $S \approx S_2$ um 20% oberhalb \bar{M}_2 .

Eine lineare Beziehung von $\ln k$ und $1/T$ ist also – abgesehen von einer hier ausgeschlossenen Temperaturabhängigkeit des Frequenzfaktors – kein experimentell ausreichendes Kriterium für das Vorliegen eines Elementarprozesses. So würde z. B. ein bimolekularer autokatalytischer Prozeß (Gebiet 1a in Fig. 9a; $A + B = 2B$) bei geringer Konzentration von B einen mechanistischen Punkt ergeben, der oberhalb vom Elementarpunkt 2 liegt. Unter Annahme eines Elementarprozesses 2. Ordnung würde die Auswertung zwar zu einer Arrhenius-Geraden mit guter Korrelation ($r > 0.994$), aber zu unrealistisch hohen Aktivierungsparametern führen, weil das Signal für einen solchen Prozeß viel zu schmal wäre.

Die kinetische Analyse eines reagierenden Systems ist nun viel selektiver möglich, wenn auch der Einfluß der An-

fangskonzentration eines Reaktanden auf die nach Abschnitt 5.3.1 zu erhaltenden Parameter untersucht wird (Tabelle 6). Computer-Simulationen zeigten für viele Parameter je nach Mechanismus Konzentration/Parameter-Korrelationen mit einer oder mehreren Perioden mit Konstanz bzw. Asymptoten; dies konnten wir an Konzentrationsreihen für 20 verschiedene Systeme auch experimentell bestätigen^[3, 107]. Ein Parameter sollte dann besonders selektiv für die Festlegung des Reaktionsmechanismus sein, wenn er *möglichst viele solcher konstanter Abschnitte* zeigt, denn jeder Abschnitt sollte einem *geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt* im Reaktionsmechanismus entsprechen.

Nun ergab eine statistische Untersuchung unserer bisherigen Ergebnisse unter diesem Aspekt, daß von allen Größen der Tabelle 6 die beiden Reaktionstypindices und der Formfaktor die meisten Konstantperioden aufweisen^[107]. Die „mechanistischen Koordinaten“ sind daher in der Tat als fundamentale kinetische Interpretations-Parameter anzusehen. Bereits für die Zwei-Reaktionen-Modelle zeigen sie ein für den Mechanismus charakteristisches elementares Grenzverhalten für sehr hohe oder tiefe Konzentrationen sowie Heizraten^[19, 20, 40].

wenn photochemisch oder strahlenchemisch bei tiefen Temperaturen erzeugte Spezies auf ihr weiteres Verhalten untersucht werden sollen^[48]. So kann man nach Bestrahlung von Stickstoffwasserstoffsäure bei 20 K in Methanol DTA-Kurven mit mehreren Peaks aufnehmen, die thermischen Reaktionen von Primärprodukten wie Nitren und H-Atomen entsprechen^[105].

Die quantitative Auswertung solcher Signale ist jedoch schwierig, denn die kinetischen Bedingungen bei Feststoffreaktionen^[21, 89, 90] sind mit denen der Homogenkinetik nur schlecht zu vergleichen. Anstelle der Konzentration wurde eine formale Umsatzvariable x (fractional conversion) eingeführt, die während der Reaktion von 0 bis 1 läuft:

$$x = \frac{[A_i]_0 - [A_i]}{[A_i]_0} \tag{21}$$

Meist verwendet man für das Zeitgesetz dieser durchweg komplexen Prozesse nicht Summenterme im Sinne von Gl. (1)^[24, 63, 89–100], sondern nimmt nur *eine* Geschwindigkeitskonstante an, so daß Folgereaktionen oder Parallelreaktionen in mehreren Teilbereichen ausgewertet werden müssen^[24, 89, 90, 95–100]. So schlugen Sestak und Berggren^[24] ein

Tabelle 6. Konzentrationsabhängigkeit nichtisothermer Parameter und Reaktionsmechanismus. EP = Elementarprozeß, Pxx = Parallelprozesse gleicher Ordnung, Gxy = Gegenreaktionen verschiedener Ordnung, EP2 = Elementarprozeß 2. Ordnung etc. Die Bewertungszahl entspricht dem Anteil an Konstantabschnitten (vgl. Text).

Parameter	Bewertung	Verhalten und Interpretation der Konzentrationsabhängigkeit $f(c_0)$
Peaktemperatur T_m	0.67	ähnlich der Anfangstemperatur; für durch Rückkopplung inhibierte Prozesse jedoch Anstieg bei kleinen Konzentrationen
Anfangs-Aktivierungsenergie E_0	0.70	charakterisiert Anfangsreaktion: konstant \rightarrow EP, Gxx, Gxy oder Pxx fallend \rightarrow einfacher autokatalytischer Prozeß Stufe(n) \rightarrow Pxy
Brutto-Aktivierungsenergie E	0.71	beschreibt optimale Bruttoreaktion; genauer zu bestimmen als E_0 , fast äquivalente Information über Mechanismus
Spezieller Index I_{mech} [18, 37]	0.76	$I_{\text{mech}} = 1 \Rightarrow$ formale Bruttoreaktion n -ter Ordnung
Relative Signalthöhe θ_m/c_0	0.80	typisch für Ordnungen vorausgehender Verzweigungen: Pxy oder EP, Pxx oder gar keine Vorreaktion (vgl. Tabelle 1)
Anfangstemperatur T_0	0.81	charakterisiert zugeordneten Reaktionstyp: konstant \rightarrow EP1, P11 fallend \rightarrow EP2 oder P22 Stufe(n) \rightarrow Pxy steigend \rightarrow Inhibierung In überlappenden Peaks wird die Anfangsreaktion charakterisiert
Brutto-Frequenzfaktor k_∞	0.81	$k_\infty(c_0)$ ist ähnlich zu interpretieren wie $E(c_0)$; $> 10^{16} \Rightarrow$ komplexe Reaktion
Anfangs-Reaktionstypindex M_0	0.84	konstant \Rightarrow EP oder spezielle Mechanismustypen variant \Rightarrow Stufen oder Asymptoten entsprechen ggf. EPs
Formfaktor S	0.92	Elementaritätsbereiche wie für M_0 oder M , aber andersartige Trendkurven $S = f(c_0)$; die Kurve $M_0 = f(S)$ ist mechanismustypisch
Brutto-Reaktionstypindex M	0.94	wie M_0 , aber Funktionen $M = f(S)$ verschoben oder andersartig

7. Heterogene Mechanismen im mechanistischen Diagramm

7.1. Probleme der kinetischen Analyse von Feststoffreaktionen

Die Vorteile von Messungen bei ansteigender Temperatur zeigen sich auch für Feststoffreaktionen^[89, 90], selbst

allgemeines Zeitgesetz vor, das den größten Teil der bekannten Heterogenmechanismen umfaßt (Tabelle 7):

$$\frac{dx}{dt} = kx^m(1-x)^n[-\ln(1-x)]^p \tag{22}$$

Für $m=p=0$, $n \neq 0$ geht Gl. (22) in das Zeitgesetz n -ter Ordnung über; die Fälle $m>0$, $n=0$, $p=0$ (power law)

Tabelle 7. Wichtigste Zeitgesetze heterogener Reaktionen in fester Phase.

Kürzel	m	n [Gl. (22)]	p	Name/Bemerkungen
Phasengrenzen-kontrollierte Mechanismen				
R1	0	0	0	Polanyi-Wigner: Eindimensionale Bewegung der Phasengrenze
R2	0	1/2	0	Zweidimensionale Bewegung der Phasengrenze
R3	0	2/3	0	Hume-Colvin: Dreidimensionale Bewegung der Phasengrenze (contracting sphere mechanism)
Diffusions-bestimmte Mechanismen				
D1	-1	0	0	Parabelgesetz: Eindimensionale Diffusion
D2	0	0	-2	Zweidimensionale Diffusion
D3	0	1/3	-1	Jander: Dreidimensionale Diffusion
Keimbildungs-kontrollierte Mechanismen				
NP1/2 usw.	≤ 1	0	0	„nucleation power law“: $m = 1/4, 1/3, 1/2, 1$
A2	0	1	1/2	Avrami: Zweidimensionales Umfangsgrößen-Wachstum
A3	0	1	2/3	Avrami-Erofe'ev: Dreidimensionales Umfangsgrößen-Wachstum
NPT	1	1	0	Prout-Tompkins-Mechanismus
N2H	0	1	0.63	Heterogene bimolekulare Reaktion
Keimbildung/lineares Wachstum der Keime				
NLX	< -1	0	0	Explosive Reaktionen/Verzweigungen
NLZ	> 1	< 1	0	Spätere Stadien während des Wachsens
NLD	m	n	0	Wachsen sphärischer Partikel in diffusionsbestimmter Region

und $m=0$, $n=0$, $p>0$ entsprechen einem stark autokatalytischen Charakter in der Homogenkinetik.

Zu den schon erwähnten Schwierigkeiten bei der kinetischen Auswertung (Temperatur- und Konzentrationsinhomogenitäten, Beschränkung auf nur einen Geschwindigkeitskoeffizienten) kommen weitere^[25, 95, 101]. Gravierend ist die Frage nach der Bedeutung einer „Aktivierungsenergie“ in fester Phase^[24, 25, 57, 102]. Die Arrhenius-Gleichung wird in der Homogenkinetik über eine statistische Energieverteilung in den vorhandenen Reaktand-Molekülen erklärt. In fester Phase kann aber ein Molekül wegen fehlender Translation keine große Überschußenergie von seinen nächsten Nachbarn empfangen. Viele Feststoffreaktionen lassen sich in ihrem zeitlichen Verlauf nur mit relativ hohen Aktivierungsenergien beschreiben, so daß diese Größe hier eine andere Bedeutung haben muß.

Ein zweites Problem betrifft die Kausalität zwischen noch vorhandenem Reaktanden und Reaktionsgeschwindigkeit, die in der Homogenkinetik aufgrund der Massenwirkung immer vorhanden ist. In den meisten der in Tabelle 7 aufgeführten Mechanismen beruht aber die Beziehung zwischen „fractional conversion“ und Reaktionsgeschwindigkeit auf speziellen topochemischen Modellen. Es ist schwer vorstellbar, wie z. B. in einer Oberflächenreaktion (Typen R1, R2, R3) die Reaktionsgeschwindigkeit vom Anteil noch unzersetzter Moleküle, die weit von der Oberfläche entfernt sind, abhängig sein soll. Hier muß man wohl die bereits vielfach angewendeten Zeitgesetze mehr als formal von geometrischen Konzepten abgeleitet als aus Sicht eines zur Reaktion befähigten aktivierten Moleküls begründet sehen.

Noch schwieriger ist bei der festen Phase die Deutung des Frequenzfaktors, für die bereits zahlreiche Konzepte entwickelt wurden (vgl. ^[24, 102]).

Trotz dieser Interpretationsprobleme hat sich (vor allem in thermogravimetrischen Messungen) gezeigt, daß viele Feststoffreaktionen durch Gl. (22) befriedigend beschrieben werden können, obgleich die Koeffizienten m , n und p eine gewisse Unschärfe zeigen und damit der Schluß auf

eindeutige Mechanismen meist nicht möglich ist^[21, 96, 97, 103].

7.2. Wahl der Referenzreaktion und theoretische Studien

Für die homogenkinetische Theorie konnte der Reaktionsstypindex entweder auf eine Reaktion 1. oder 2. Ordnung bezogen werden. Für eine formale Initiationsreaktion n -ter Ordnung hängt die aus dem Anfang einer komplexen differentiellen Umsatzkurve berechnete Anfangs-Aktivierungsenergie von der Ordnung praktisch nicht ab; in Gl. (18) wird dann das Teilintegral klein gegenüber dem Gesamtintegral, und man erhält nach Einführung der Umsatzvariablen x

$$k(t) = \frac{\dot{x}(t)}{\left(1 - \int_{t_0}^t \dot{x} dt\right)^n} \xrightarrow{\lim t \rightarrow t_0} \dot{x}(t) \quad (23)$$

Nun sollte Unabhängigkeit des A -Faktors der Bezugsreaktion von den Anfangskonzentrationen der Reaktanden angestrebt werden; daher ist die Reaktion 1. Ordnung der geeignetste Kandidat, um homogene und heterogene Mechanismen in einem erweiterten mechanistischen Diagramm zu vergleichen^[3].

Durch Berechnung und Rück-Auswertung von Umsatzkurven mit verschiedenen angenommenen Aktivierungsparametern lassen sich die mechanistischen Koordinaten für alle Mechanismen von Tabelle 7 leicht bestimmen; dabei kann M

- einmal auf die für die Berechnung der Modellkurven gewählten Aktivierungsdaten (theoretischer M -Index^[20]; hier nicht abgebildet),
- mit dem auf Gl. (18) oder auf der Borchardt-Daniels-Gleichung basierenden DTA-Programm auf die aus dem Anfangsverlauf für angenommene 1. Ordnung erhaltenen Aktivierungsparameter (Initial- M ; Fig. 9a) oder

- auf die analog aus der Gesamtkurve erhaltenen Aktivierungsparameter (Brutto- M ; Fig. 9b)

bezogen werden.

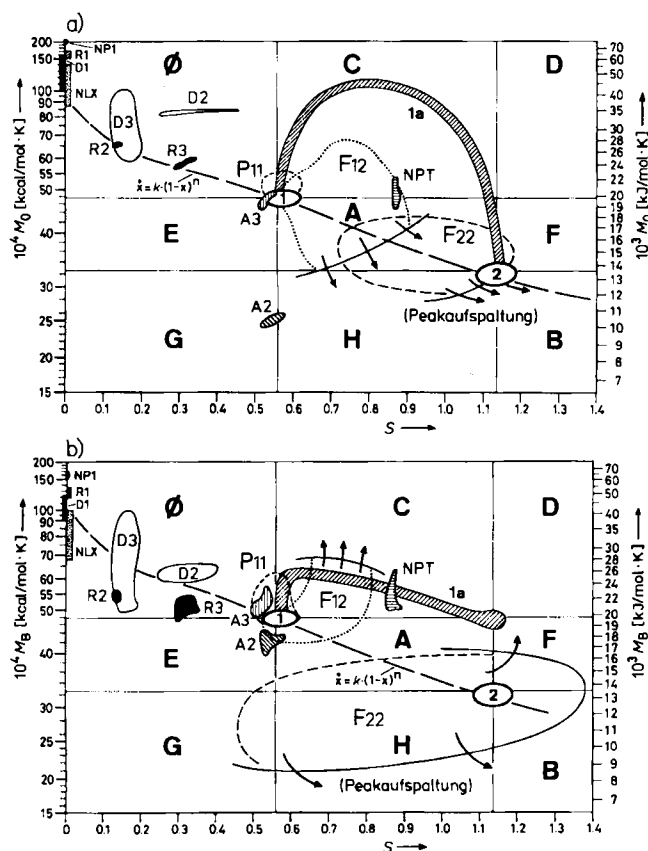


Fig. 9. Mechanistisches Diagramm mit den wichtigsten heterogenen und einigen homogenen Reaktionsmechanismen [3, 20] (vgl. Abschnitt 4.1 und Tabelle 7; Heizraten 1.5–5 K/min; A -Faktor 10^6 – 10^{14} s $^{-1}$): a) mit Initial- M -Werten; b) mit Brutto- M -Werten.

Die so entstehenden mechanistischen Diagramme unterscheiden sich nur bezüglich der Ordinaten; da die theoretischen M -Indices von geringem praktischem Nutzen sind, vergleichen wir hier nur die „rückausgewerteten“ Initial- und Brutto-Werte. Zum Vergleich sind auch einige homogenkinetische Gebiete^[3] eingezeichnet; während sich diese immer um die Elementarpunkte 1. oder 2. Ordnung gruppieren und bis in die Gebiete H und B (hohe S -, kleine M -Werte) ausdehnen, sind die meisten heterogenkinetischen Mechanismen im Gebiet \emptyset (kleines S , großes M) zu finden, häufig in der Nähe der S/M -Kurve für die n -te Ordnung. Die oberflächenbestimmten Mechanismen (R) sind zum Teil leicht mit den diffusionsbestimmten (D) zu wechseln, so D1 mit R1 oder D3 mit R2^[97,98,103]. Ebenso liefern die Avrami-Gleichungen (A) im Initial-Diagramm Funktionen, die sich nur wenig von einer Reaktion 1. Ordnung unterscheiden. Hingegen lassen sich Prout-Tompkins-Kinetik (NPT) und die Keimwachstums-Mechanismen (NP) relativ leicht identifizieren.

Ein günstiger Fall liegt z. B. bei der thermischen Zersetzung von Nickeloxalat vor, für den ein Ablauf nach dem Prout-Tompkins-Mechanismus ($m=1$, $n=1$, $p=0$ in Tabelle 7) durch thermogravimetrische und isotherme Messungen sichergestellt wurde^[104]. Erzeugt man die theoretischen Signalkurven für die angegebenen kinetischen Daten ($E=100.5$ kJ mol $^{-1}$, $k_\infty=1.4 \cdot 10^{10}$ s $^{-1}$) und berechnet die

mechanistischen Koordinaten über eine Wiederauswertung mit angenommener Startreaktion 1. Ordnung für den gesamten Reaktionsablauf, so ergibt sich für das Initial- M und für die gewählte Heizrate von 5 K/min tatsächlich ein Punkt im theoretisch ermittelten Prout-Tompkins-Gebiet (Fig. 9a).

Diese Art der Charakterisierung heterogener Reaktionen, die nach Gl. (22) zu beschreiben sind, sollte sich selbst zur Identifizierung von Mechanismen benutzen lassen, die sehr ähnliche Umsatzkurven zeigen. So wird in einer thermogravimetrischen Arbeit von Criado und Morales^[103] die Kinetik von diffusions- und phasengrenzkontrollierten Mechanismen miteinander verglichen mit dem Schluß, daß sich die Typen R1 und D1 sowie R3 und D3 in Tabelle 7 nicht unterscheiden lassen. Figur 9 zeigt aber, daß R3 und D3 in beiden mechanistischen Koordinaten deutlich differieren. Für die diskutierte Zersetzung von CaCO $_3$ ergeben sich für den Mechanismus D3 (dreidimensionale Diffusion) die Koordinaten $S=0.142$, $M_0=0.0485$, für den Mechanismus R3 (dreidimensionale Bewegung der Phasengrenzfläche) $S=0.318$, $M_0=0.02406$. Wegen des besser passenden M -Werts ist daher R3 der wahrscheinlichere Mechanismus.

Jedoch scheint eine so detaillierte Eingrenzung der Reaktionsmechanismen wie in der Homogenkinetik nicht möglich, weil das für die praktische Reaktionskinetik so wichtige Kriterium der Konzentrationsabhängigkeit der Phänomene nur unter Schwierigkeiten (z. B. Verdünnen der Probe mit inertem Material nach Pulverisieren) angewendet werden kann. Da außerdem der Mechanismus im Verlauf der Umsetzungen oft wechselt, daher die Einführung mehrerer Geschwindigkeitskonstanten erforderlich ist, wird die Meßkurve in den seltensten Fällen durch einen Ansatz mit additiver Kombination wie in Gl. (1), aber auch nicht immer durch Gl. (22) zu beschreiben sein.

8. Ausblick

Die Reaktionsanalyse mit zeitlinearer Temperaturführung, deren erste Erfolge sich bei der Untersuchung der Chemie instabiler, nur durch Tieftemperatur-Photosynthese zugänglicher Verbindungen zeigten^[48], erscheint von der Theorie her als eine breit anwendbare vorwiegend kinetische Methode, die vor allem zur Klärung von Reaktionsmechanismen über einen weiten Temperaturbereich geeignet ist. DTA-Versuche, UV-Messungen und der Literatur entnommene thermogravimetrische Befunde dienen zur Prüfung der unter Hinzunahme von Computerrechnungen entwickelten Modelle. Unsere Ergebnisse bestätigen, daß „langsame“ chemische Lösungsreaktionen meist komplex verlaufen, aber nach dem neuen Konzept in einem weiten Temperaturbereich kinetisch klassifiziert werden können. Für elementare Reaktionen wurden stets dieselben Aktivierungsparameter wie durch isotherme Messungen erhalten^[69–71]; in vielen Fällen komplizierter Reaktionen war eine Aufspaltung in Elementarprozesse möglich. Die Indikation durch UV-Messungen erscheint für die Zukunft als eine erfolversprechende Ergänzung, weil so die kinetische Untersuchung über die gewählte Wellenlänge auf Teilstrukturen der partizipierenden Spezies konzentriert werden kann^[53].

Dank dieser Möglichkeiten gelingt es mit dem neuen Konzept häufig, einen Reaktionsmechanismus und die Parameter seiner Einzelschritte zu ermitteln. Den besten Nachweis seiner Brauchbarkeit liefert eine abschließende Reproduktion willkürlich herausgesuchter experimenteller Signalkurven unter Verwendung univarianter Daten für alle Elementarschritte.

Auch schnelle Folgeschritte werden durch nichtisotherme Messungen oft indiziert. Gegebenenfalls führen sie direkt zu einer Abweichung des M -Werts; falls sie mit anderen konkurrieren, beeinflussen sie entweder die Indikationsparameter [vgl. Gl. (1)] vorlaufender, langsamer Reaktionen oder, nach einer Verzweigung, die A -Faktoren von langsamen Folgeschritten^[21]. Selbst schnelle Startprozesse (k_{298} bis ca. 10^{11} s^{-1}) mit Aktivierungsenergien von ca. 10–20 kJ/mol, die bisher nur durch Relaxations- und Puls-Techniken erfaßbar sind, sollten durch Tieftemperaturmessungen in geeigneten Lösungsmitteln direkt verfolgt werden können – falls notwendig durch Anwendung sehr hoher Heizraten^[9, 13].

Somit sind, unter Einbeziehung der Simulationsmöglichkeiten, auch Gebiete wie Diffusionskinetik, Oszillationskinetik oder photochemische Kinetik teilweise der Untersuchung zugänglich. Es sollte sich lohnen, den hier aufgezeigten Weg der nichtisothermen Reaktionsanalyse weiter zu beschreiten, um kinetische Phänomene in der Chemie noch effektiver als bisher zu untersuchen und einzuordnen.

Mein besonderer Dank gilt den Coautoren der zitierten eigenen Arbeiten, meinen Mitarbeitern, den Herren B. Stilkerieg, G. Lindner und Frau G. Mummerz sowie der Computerteilung des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, besonders den Herren K. Boll und H. D. Schmitz. Für wertvolle Ratschläge zur Fertigstellung des Manuskripts danke ich Prof. Dr. O. E. Polansky, Dr. H. Hermann und Dr. P. Potzinger.

Eingegangen am 4. Mai 1981,
in veränderter Form am 18. Oktober 1982 [A 439]

- [1] M. Eigen, R. Winkler: *Das Spiel – Naturgesetze steuern den Zufall*, Piper, München 1975.
- [2] H. Kuhn, J. Waser, *Angew. Chem.* 93 (1981) 495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 500.
- [3] E. Koch, *Thermochim. Acta* 56 (1982) 1.
- [4] M. Mesarovic, E. Pestel: *Menschheit am Wendepunkt*, Deutsche Verlags-Anstalt, Stuttgart 1974; *Multilevel Computer Model of World Development Model*, Extract of the Proceedings Laxenburg (Austria) 29. 4.–3. 5. 1974, I IASA-SP-74-06.
- [5] D. Edelson, *J. Chem. Educ.* 52 (1975) 642.
- [6] R. M. Noyes, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 2315.
- [7] M. B. Carver, A. W. Boyd, *Int. J. Chem. Kinet.* 11 (1979) 1097.
- [8] K. H. Ebert, P. Deuflhard, W. Jäger: *Modelling of Chemical Reaction Systems*, Springer Series in Chemical Physics 18 (1981) 216–225.
- [9] H. Jüntgen, K. H. van Heek, *Fortschr. Chem. Forsch.* 13 (1970) 601.
- [10] P. D. Garn: *Thermoanalytical Methods of Investigation*, Academic Press, New York 1965.
- [11] J. H. Flynn, L. A. Wall, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A 70* (1966) 487.
- [12] B. Carroll, E. P. Manche, *Thermochim. Acta* 3 (1972) 449.
- [13] E. Koch: *Non-Isothermal Reaction Analysis*, Academic Press, New York 1977.
- [14] A. G. Merzhanov, V. V. Barzykin, A. S. Shteinberg, V. T. Gonhovskaya, *Thermochim. Acta* 21 (1977) 301.
- [15] R. Chen, *J. Mater. Sci.* 11 (1976) 1521.
- [16] G. Lombardi (Secretary ICTA): *For better Thermal Analysis*, Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Roma 1978.
- [17] R. C. Mackenzie, *Talanta* 16 (1969) 1229; *J. Therm. Anal.* 4 (1972) 343; *Thermochim. Acta* 8 (1975) 197; 28 (1979) 1.
- [18] E. Koch, *J. Therm. Anal.* 6 (1974) 483.
- [19] Vgl. [13], S. 280–292.
- [20] E. Koch, *Angew. Chem.* 85 (1973) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 381.
- [21] Vgl. [13], S. 160–171.
- [22] R. M. Noyes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) 295; A. M. Zhabotinsky, *ibid.* 84 (1980) 303; P. Gray, *ibid.* 84 (1980) 309; E. Wicke, P. Kummern, W. Keil, J. Schiefler, *ibid.* 84 (1980) 315; E. D. Gilles, *ibid.* 84 (1980) 323; U. F. Franck, *ibid.* 84 (1980) 334; P. Müller, *ibid.* 84 (1980) 341; B. Hess, A. Boiteux, *ibid.* 84 (1980) 346; F. Schlögl, *ibid.* 84 (1980) 351; vgl. auch *ibid.* 84 (1980) 358–418.
- [23] U. F. Franck, *Angew. Chem.* 90 (1978) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 1.
- [24] J. Sestak, G. Berggren, *Thermochim. Acta* 3 (1971) 1.
- [25] P. D. Garn, *J. Therm. Anal.* 10 (1976) 99.
- [26] T. Ozawa, *J. Therm. Anal.* 2 (1970) 301.
- [27] M. Selvaratnam, P. D. Garn, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1976) 376.
- [28] J. H. Flynn, L. A. Wall, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A 70* (1966) 2060.
- [29] J. H. Sharp, S. A. Wentworth, *Anal. Chem.* 41 (1969) 2060.
- [30] E. S. Freeman, B. Carroll, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 394.
- [31] F. Skvara, J. Sestak, V. Sestak'ova, *Therm. Anal. Int. Conf. (4th) Budapest 1* (1975) 105.
- [32] A. W. Coats, J. P. Redfern, *Analyst (London)* 88 (1963) 906.
- [33] Vgl. [13], S. 401–410.
- [34] J. Sestak, *Talanta* 13 (1966) 567; *Thermochim. Acta* 3 (1971) 150.
- [35] G. Gyulai, E. J. Greenhow, *Thermochim. Acta* 6 (1973) 239.
- [36] A. van Tets, *Thermochim. Acta* 17 (1976) 372.
- [37] Vgl. [13], S. 90–117, 124–125.
- [38] E. Madelung: *Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers*, 6. Aufl., Springer, Berlin 1957, S. 56, 62, 123.
- [39] G. Gyulai, E. J. Greenhow, *Thermochim. Acta* 5 (1972) 481.
- [40] E. Koch „Strategien zur nicht-isothermen Untersuchung von Lösungsreaktionen: Theorie und Experiment“, Plenarvortrag bei der Verleihung des Netzsch-Gesta-Preises in Rapperswil am 20. April 1979; in E. Marti, H. R. Oswald, H. G. Wiedemann: *Angewandte chemische Thermodynamik und Thermoanalytik*, Birkhäuser, Basel 1980, S. 141–147.
- [41] E. Koch, *Chem. Ing. Tech.* 44 (1972) 111.
- [42] H. Anderson, D. Haberland, E. Witte, *Z. Chem.* 18 (1978) 153.
- [43] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702.
- [44] E. Koch, B. Stilkerieg, *Thermochim. Acta* 17 (1976) 1.
- [45] Vgl. [13], S. 133–135, 252–268.
- [46] J. H. Flynn, *Thermochim. Acta* 37 (1980) 225.
- [47] E. Koch, B. Stilkerieg, *Thermochim. Acta* 27 (1978) 69.
- [48] E. Koch, *Angew. Chem.* 82 (1970) 306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 288.
- [49] K. H. Ebert, H. J. Ederer, G. Isbarn, *Angew. Chem.* 92 (1980) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 333.
- [50] E. Koch, B. Stilkerieg, *J. Therm. Anal.* 17 (1979) 395.
- [51] B. Meyer: *Low Temperature Spectroscopy*, American Elsevier, New York 1971; R. Huisgen, *Angew. Chem.* 82 (1970) 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 751.
- [52] H. E. Hallam, *Annu. Rep. Prog. Chem.* 67 (1970) 117; *Phys. Bl.* 28 (1972) 555.
- [53] H. E. Hallam: *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species*, Wiley, New York 1973.
- [54] H. Mauser, *Z. Naturforsch. B 23* (1968) 1021, 1030.
- [55] E. Koch, B. Stilkerieg in E. Marti, H. R. Oswald, H. G. Wiedemann: *Angewandte chemische Thermodynamik und Thermoanalytik*, Birkhäuser, Basel 1980, S. 210–215.
- [56] J. Bitter, J. Leitich, H. Partale, O. E. Polansky, W. Riemer, U. Ritter-Thomas, B. Schlamann, B. Stilkerieg, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1020.
- [57] J. Sharp in [61], Vol. 2, S. 47–77.
- [58] Vgl. [13], S. 196–197, 201–203, 209.
- [59] F. Becker, *Chem. Ing. Tech.* 40 (1968) 933.
- [60] E. Koch, *Chem. Ing. Tech.* 37 (1965) 1004.
- [61] R. C. Mackenzie: *Differential Thermal Analysis. Vol. 1 „Fundamental Aspects“* (1970), Vol. 2 „Applications“ (1972), Academic Press, New York.
- [62] D. Schultze: *Differentialthermoanalyse*, Verlag Chemie, Weinheim 1969; M. I. Pope, M. D. Judd: *Differential Thermal Analysis*, Heyden, London 1977.
- [63] L. Battezzati, A. Lucci, G. Riontino, *Thermochim. Acta* 23 (1978) 213.
- [64] G. O. Piloyan, I. D. Ryabchikov, O. S. Novikova, *Nature (London)* 212 (1966) 1229.
- [65] P. D. Garn, *Thermochim. Acta* 28 (1979) 185.
- [66] P. K. Gallagher, D. W. Johnson Jr., *Thermochim. Acta* 6 (1973) 67.
- [67] W. Hemminger, G. Höhne: *Grundlagen der Kalorimetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- [68] H. J. Borchardt, F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 41.
- [69] E. Koch, B. Stilkerieg, L. Carlsen, *Thermochim. Acta* 33 (1979) 387.
- [70] E. Koch, B. Stilkerieg, L. Carlsen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83 (1979) 1238.
- [71] Vgl. [13], S. 340–400.
- [72] Vgl. [13], S. 332–333, 340–374.
- [73] R. W. Murray, M. L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 537; 91 (1969) 5358.

- [74] E. Koch, *Anal. Chem.* 45 (1973) 2120.
 [75] D. D. Warner, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 2329.
 [76] E. Koch, *Tetrahedron* 26 (1970) 3503.
 [77] C. W. Gear: *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Prentice Hall, Englewood Cliffs 1971. – Wir danken Prof. R. J. Field für eine moderne Version eines Gear-Programms.
 [78] E. Koch, B. Stilkerieg, *Thermochim. Acta* 29 (1979) 205.
 [79] R. J. Field, R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 1877.
 [80] E. Körös, *Nature (London)* 251 (1974) 703.
 [81] E. Koch, B. Stilkerieg, *Therm. Anal. Int. Conf. (6th) Bayreuth* 1 (1980) 75.
 [82] A. Skrabal, S. R. Weberitsch, *Monatsh. Chem.* 36 (1915) 211.
 [83] R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8649.
 [84] D. Edelson, R. M. Noyes, R. J. Field, *Int. J. Chem. Kinet.* 11 (1979) 155.
 [85] R. C. Reed, L. Weber, B. S. Gottfried, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 4 (1965) 38.
 [86] R. J. Field, R. M. Noyes, *Symp. Faraday Soc.* 9 (1974) 21.
 [87] E. Koch, B. Stilkerieg, unveröffentlicht.
 [88] L. Carlsen, A. Holm, E. Koch, B. Stilkerieg, *Acta Chem. Scand. B* 31 (1977) 679.
 [89] D. A. Young: *Decomposition of Solids*, Pergamon Press, Oxford 1966.
 [90] J. M. Criado, *Thermochim. Acta* 28 (1979) 307.
 [91] J. H. Sharp, G. W. Brindley, B. N. N. Achar, *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1966) 379.
 [92] L. F. Jones, D. Dollimore, T. Nicklin, *Thermochim. Acta* 13 (1975) 240.
 [93] K. Heide, W. Höland, *Thermochim. Acta* 13 (1975) 365.
 [94] S. Boy, K. Böhme, *Thermochim. Acta* 20 (1977) 195.
 [95] P. D. Garn, *J. Therm. Anal.* 13 (1977) 581; Dupont-Award-Address on ICTA 5th Int. Conf., Kyoto 1977.
 [96] P. D. Garn, *Thermochim. Acta* 5 (1973) 485.
 [97] P. S. Nolan, H. E. Lemay Jr., *Thermochim. Acta* 6 (1973) 179.
 [98] P. D. Garn, *J. Therm. Anal.* 7 (1975) 475.
 [99] D. Dollimore, P. F. Rodgers, *Thermochim. Acta* 30 (1979) 273; D. Dollimore, G. R. Heat, B. W. Krupay, *ibid.* 24 (1978) 293.
 [100] R. R. Baker, *Thermochim. Acta* 28 (1979) 45.
 [101] P. D. Garn, persönliche Mitteilung.
 [102] H. F. Cordes, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 2185.
 [103] J. M. Criado, J. Morales, *Thermochim. Acta* 19 (1977) 305.
 [104] J. M. Criado, F. Gonzales, J. Morales, *Thermochim. Acta* 12 (1975) 337.
 [105] E. Koch, unveröffentlicht.
 [106] E. Körös, E. Koch, unveröffentlicht.
 [107] E. Koch, *Thermochim. Acta* 49 (1981) 25.

Die vielseitige Chemie der 1,4-Diazine: Organische, anorganische und biochemische Aspekte

Von Wolfgang Kaim*

Das Interesse der chemischen Forschung richtet sich zunehmend auf zusammengesetzte, „komplexe“ Systeme mit speziellen Eigenschaften und Funktionen. Als Komponenten solcher Systeme finden 1,4-Diazine wachsende Beachtung. Unter 1,4-Diazinen sollen hier Pyrazin und seine Derivate sowie Verbindungen mit Pyrazin-Teilstruktur verstanden werden; Beispiele sind Chinoxalin, Phenazin, Pteridin, Flavin und deren Derivate. Alle diese Verbindungen zeichnen sich durch ein niedrig liegendes unbesetztes π -Molekülorbital und durch die Fähigkeit zur Brücken-Koordination aus. Die Kombination dieser beiden Eigenschaften bedingt eine spezifische Reaktivität der 1,4-Diazine und insbesondere der Stammverbindung Pyrazin. 1,4-Diazine eignen sich ausgezeichnet für Untersuchungen zum inter- und intramolekularen Elektron-Transfer bei organischen, anorganischen und biochemischen Reaktionen. Im Redoxsystem der 1,4-Diazine ist die paramagnetische 7π -Elektronen-Zwischenstufe außerordentlich stabil, während die 1,4-Dihydro-1,4-diazine mit 8 π -Elektronen im sechsgliedrigen Ring aufgrund der potentiellen Antiaromatizität und des hohen Elektronenüberschusses nicht generell zugänglich sind. Die inhärente Difunktionalität und das niedrig liegende unbesetzte Molekülorbital des Pyrazins ermöglichen die Bildung von Koordinationspolymeren mit ungewöhnlichen elektrischen und magnetischen Eigenschaften. Die an Pyrazinen beobachteten Phänomene lassen sich schließlich zur Interpretation der Reaktivität natürlich vorkommender 1,4-Diazine heranziehen; diskutiert werden Flavine und biolumineszierende Naturstoffe.

„Wer nur (an)organische Chemie versteht, versteht auch die nicht recht.“

(Frei nach Lichtenberg)

azine läßt sich unterteilen in ein „konventionelles“, das weitgehend demjenigen anderer aromatischer Heterocyclen entspricht^[1], und in eines, das nur bei diesem System beobachtet wird.

1. Einleitung

1,4-Diazine enthalten als Strukturelement das Ringsystem des Pyrazins **1**. Das Reaktionsverhalten der 1,4-Di-



1

Ziel der vorliegenden Übersicht ist es, die besondere Reaktivität der 1,4-Diazine an ausgewählten Beispielen darzustellen, anhand von Modellvorstellungen zu interpretieren und das sich bereits abzeichnende Anwendungspoten-

[*] Dr. W. Kaim
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50