



Kinetics of Chemical Reactions

Das vorliegende Buch wurde von zwei Autoren geschrieben, die unterschiedlichen Schulen entstammen: Prof. Marin wurde in der Tradition der niederländischen Schulen der Thermodynamik und Kinetik als auch der amerikanischen Schule (Prof. Boudart) ausgebildet. Dagegen hatte Prof. Yablonski seine Ausbildung in der sowjetischen Schule für Katalyse (Prof. Mikhail Slin'kom und Prof. Georgij Boreskov). Er war auch einer der Organisatoren der russischen chemo-mathematischen Gruppe (Alexander Gorban, Valerij Bykov, Vladimir Elokhnin und Mark Lazman).

Die unterschiedlichen Werdegänge der Autoren fließen in das Buch ein. Besonders verdienstvoll ist die Einbeziehung der Ergebnisse der sowjetischen Wissenschaft, die nicht allgemein bekannt sind.

Das Buch gliedert sich in zwölf Kapitel. Das erste Kapitel beschreibt die verwendete Herangehensweise. Drei Typen chemischer Kinetik werden untersucht: angewandte Kinetik, detaillierte Kinetik und mathematische Kinetik. Das Ziel der angewandten Kinetik ist die Ermittlung kinetischer Beziehungen für die Auslegung effizienter katalytischer Prozesse und Reaktoren. Die Untersuchung der detaillierten Kinetik zielt auf die Rekonstruktion des detaillierten Mechanismus einer Reaktion, basierend auf kinetischen und nichtkinetischen (Adsorption, Desorption, Spektrometrie) Daten. (Für Analysen dieser Art ist auch die Bezeichnung Mikrokinetik üblich). Quantenchemische Methoden werden nicht benutzt. Die mathematische Kinetik befasst sich mit der Analyse verschiedener mathematischer, meist deterministischer Modelle, die in der chemischen Kinetik benutzt werden. Das Buch behandelt insbesondere den Zusammenhang zwischen beobachtetem kinetischem Verhalten und den „verdeckten“ detaillierten Mechanismen, was als Hauptproblem der chemischen Kinetik dargestellt wird. Das Kapitel schließt mit einem kurzen Rückblick der Geschichte der Kinetik.

Das zweite Kapitel führt grundlegende Definitionen ein, wie Elementarreaktionen, homogene Ausdrücke und den Unterschied zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit. Eine Referenz auf das *IUPAC Gold Book* wird gegeben.

Das dritte Kapitel stellt die Material- und Wärmebilanzen von Standardtypen chemischer Reaktoren dar, gefolgt von einer Analyse einiger wichtiger Typen von Reaktionsschemata, die in diesen Reaktoren ablaufen. Insbesondere wird die Unterscheidung zwischen Parallel- und Folgereaktionen anhand von zeitlichen Verläufen der Konzentrationen vorgenommen. Ob es möglich ist,

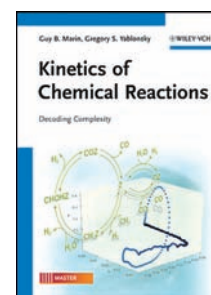
Werte kinetischer Daten ohne Annahmen über das kinetische Modell zu erhalten, wird in einem Unterabschnitt behandelt. Die Untersuchung komplexer kinetischer Experimente schließt das Kapitel ab.

Methoden der linearen Algebra in der chemischen Kinetik werden im vierten Kapitel besprochen, das vier Hauptmatrizen für die Beschreibung komplexer chemischer Transformationen darstellt, nämlich molekulare und stöchiometrische, sowie einer Matrix der Horiuti-Zahlen. Einige mathematische Methoden der linearen Algebra, z. B. die Lösung linearer Gleichungssysteme, werden ebenfalls im vierten Kapitel diskutiert. Die Verfahren werden dann auf das Finden von Schlüsselkomponenten und Schlüsselreaktionen angewandt, ebenso weitere Techniken wie die der Horiuti-Zahlen.

Graphentheoretische Methoden als Werkzeuge für die mathematische Lösung theoretisch-kinetischer Probleme werden im fünften Kapitel eingeführt. Komplexe Reaktionsnetzwerke können durch ursprüngliche graphentheoretische Methoden dargestellt werden, die eine fortgeschrittene Modifikation bekannter Graphenmethoden (King-Altman, Volkenshtein-Gol'dshein und Horiuti-Temkin) mit einem Fokus auf „Kinetik-Mechanismus“-Relationen ist. Besonders nützlich sind einige Beispiele, wie man Reaktionsgeschwindigkeiten für einen komplexen Mechanismus findet. Das berühmte Horiuti-Boreskov-Problem, wie man die Geschwindigkeitsgleichung für die Rückreaktion findet, wenn man den Ausdruck für die Vorwärtsreaktion und die Gleichgewichtskonstante der Gesamtreaktion kennt, wird erklärt und für den allgemeinen Fall linearer Mechanismen gelöst.

Die „Gray-Box“-Methode für die Ermittlung komplexer Reaktionsmechanismen wird in Kapitel sechs dargestellt. Im Rahmen der „Gray-Box“-Methode wird eine allgemeine strukturierte Form der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung komplexer Reaktionen unter stationären Bedingungen beschrieben. Diese Methode basiert auf fundierten thermodynamischen Grundlagen und garantiert thermodynamisch konsistente kinetische Modelle. Ein Unterabschnitt, der beschreibt, wie man aus kinetischen Daten, die unter stationären Betriebsbedingungen gewonnen wurden, einen Reaktionsmechanismus gewinnt, ist besonders nützlich für Experimentatoren, da dies in der chemietechnischen Literatur meistens nicht diskutiert wird. Einige Beispiele erklären die Methode.

Zeitabhängige kinetische Gleichungen werden im Kapitel sieben betrachtet. Das Relaxationsverhalten von Systemen linearer Gleichungen und deren Stabilität werden untersucht, gefolgt von Konzepten der lokalen Stabilität und der Analyse der globalen Dynamik. Approximationsmethoden und ihre Grenzen werden diskutiert, z. B. der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und die quasi-stationäre Approximation.



Kinetics of Chemical Reactions
Decoding Complexity. Von
Guy B. Marin und Gregory S.
Yablonsky. Wiley-VCH, Wein-
heim, 2011. 428 S., geb.,
79.00 €, ISBN 978-
3527317639

Das Kapitel acht setzt die Untersuchungen zeitabhängiger Probleme fort. Phänomene im Zusammenhang mit nichtlinearen Mechanismen, wie selbsterregte Oszillationen der Reaktionsgeschwindigkeit bei heterogenkatalytischen Reaktionen, Multiplizitäten und langsame Relaxationen. Die Lotka-Volterra-Gleichungen, das Turner-Sales-Maple-Modell, CO-Oxidationen auf Pt(110) und der Horn-Jackson-Feinberg-Mechanismus dienen als erläuternde Beispiele. Eine detaillierte Analyse des dreistufigen Adsorptionsmechanismus (Langmuir-Hinshelwood) wird gegeben, ohne Annahmen über Gleichgewichte der Adsorptionsschritte zu machen. Bereits Mitte der siebziger Jahre haben die russischen Wissenschaftler Yablonsky und Bykov gezeigt, dass dieser Mechanismus der einfachste ist, der eine Multiplizität der Zustände erlaubt. Später wurden dieser und ähnliche Mechanismen sehr populär, um kritische Phänomene in der Kinetik zu erklären.

Im Kapitel neun führt das ursprünglich von Lazman und Yablonsky vorgeschlagene Konzept des kinetischen Polynoms ein, das eine implizite Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit ist. Das kinetische Polynom ist die allgemeinste Form der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen komplexer Reaktionen. Es ist für die Beschreibung der Kinetik verschiedener katalytischer Mechanismen geeignet, sowohl linearer als auch nichtlinearer. Die gemeinhin benutzten Langmuir-Hinshelwood- und Hougén-Watson-Gleichungen sind besondere Fälle des kinetischen Polynoms. Es werden mehrere Beispiele des kinetischen Polynoms angegeben, insbesondere die CO-Oxidation und die Wassergasreaktion. Die Lösung des Horiuti-Boreskov-Problems ist für einige nichtlineare Fälle angegeben.

Das zehnte Kapitel gibt eine umfangreiche Übersicht der fortgeschrittenen Puls-Antwort-Methode für die nichtstationäre Katalysatorcharakterisierung wie sie von Gleaves im Jahre 1988 vorgeschlagen wurde. Diese „Temporal Analysis of Products“ (TAP)-Methode wird als ein vielseitiges Werkzeug für die Analyse komplexer Kinetiken heterogenkatalytischer Reaktionen angesehen. Kürzliche Fortschritte in der Theorie und Anwendung des TAP werden diskutiert. Diese Methode kann als „dritte kinetische Strategie“ angesehen werden neben den traditionellen Experimenten in kontinuierlichen Rührreaktoren oder Strömungsrohrreaktoren und oberflächenwissenschaftlichen Experimenten. Verschiedene Strategien für die Auswertung der kinetischen Experimente werden gegeben, einschließlich eines umfangreichen Diagramms der „interrogativen Kinetik“. Es werden Prozeduren für die Ermittlung kinetischer Daten angegeben, die auf den Dreizonen-TAP-Reaktoren basieren.

Die beiden letzten Kapitel beschreiben die Geschichte der chemischen Kinetik und erwartete zukünftige Entwicklungen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass dies das erste Buch ist, das einen Überblick über die Dekodierung von Reaktionsmechanismen auf der Basis kinetischer Daten gibt. Dekodierung von Komplexität wird als inhärente Eigenschaft der chemischen Kinetik dargestellt. Es bietet eine einzigartige Kombination von Entwicklungen der Kinetik im Westen und der früheren Sowjetunion. Die letzteren werden weitgehend ignoriert. Viele der dargestellten Methoden können für die Auswertung experimenteller Ergebnisse nützlich sein. Wie die Autoren in ihrer Einleitung erwähnen, ist das Buch keine Enzyklopädie oder ein Lehrbuch der chemischen Kinetik, aber es kann als ergänzendes Buch im Masterstudium für Chemieingenieure und Chemiker in Kursen über chemische Kinetik dienen. Der Text ist verständlich geschrieben und übersichtlich angeordnet.

Frerich J. Keil

Technische Universität Hamburg

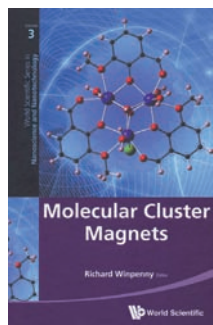
DOI: 10.1002/ange.201203510

Molecular Cluster Magnets

Im April 2012 wurde von Jeffrey Mervis publiziert, dass von Menschen jedes Jahr ungefähr 1.2 Zettabyte (1.2×10^{21}) elektronische Daten erzeugt werden.^[1] Die

Menschheit wird bald große Probleme haben, diese riesige Datenmenge, die unaufhaltsam zunimmt, zu speichern. Aus diesem Grund beschäftigt sich die Forschung weltweit intensiv mit der Synthese von Magnetsystemen im Nanometerbereich, mit dem langfristigen Ziel, die Größe der magnetischen Einheiten, die in Magnetspeichern für die Informationen kodieren, zu reduzieren. Verschiedene Ansätze wurden entwickelt, um Eindomänenteilchen zu erhalten. Als Anfang der 1990er Jahre Einzelmolekülmagnete („single-molecule magnets“, SMMs) entdeckt wurden, hoffte man, dass Informationen in einzelnen Molekülen gespeichert werden könnten. In den folgenden 20 Jahren wurden zahlreiche SMMs und verwandte molekülbasierte Magnete hergestellt, und eine breite Forschergemeinde arbeitet derzeit an neuen Systemen mit verbesserten magnetischen Eigenschaften. Dante Gatteschi, Roberta Sessoli und Jacques Villain veröffentlichten 2006 das erste Buch über die Chemie und die Physik dieser Nanomagnete: *Molecular Nanomagnets* (Oxford University Press).

R. Winpenny beabsichtigt nicht, mit *Molecular Cluster Magnets* eine neue umfassende Monographie herauszubringen. Er hat vielmehr aktuelle



Molecular Cluster Magnets
Herausgegeben von Richard Winpenny. World Scientific Books, Singapur 2011.
312 S., geb., 95.00 \$.—ISBN 978-9814322942