

## ERMITTLUNG KINETISCHER PARAMETER AUS DER KURVENFORM FÜR REAKTIONEN UNTER AUFHEIZUNG

H. ANDERSON, E. WITTE und D. HABERLAND

*Sektion Chemie der Universität Greifswald, DDR-2200 Greifswald*

(Eingegangen am 6 Januar 1981)

Form indexes for DTA or TG curves ( $S_T$  or  $S_x$ ) must be treated separately. Only for  $S_x$  can clear relations to be developed for the order of reaction  $n$ . In the rational range of  $n$  between 0.5 and 3.0 we found for linear, exponential and hyperbolic programmes these functions were found to be of the type

$$S_x = an^{0.5} + b$$

Since a low dependence on frequency factor  $k_0$  has been established, for a linear programme the simultaneous determination of  $n$  and  $k_0$  may be performed.

### Einführung des Formfaktors

Solange man sich bemüht, Kurven der thermischen Analyse (TA) auszuwerten und dabei besonders quantitative kinetische Reaktionsparameter ermitteln möchte, besteht das Problem einer rationellen Fixierung der Reaktionsordnung  $n$ . Nachdem Kissinger [1] als erster darauf gestoßen war, daß ein Zusammenhang zwischen der Form von Kurven der Differentialthermoanalyse (DTA) und der Ordnung der Reaktion besteht, haben besonders Jüntgen und Heek [2] und in neuester Zeit Koch [3] weitere Untersuchungen unternommen. Dabei wurde der von Kissinger definierte Formfaktor als Quotient der Neigungen der Wendepunkt-tangenten des aufsteigenden und abfallenden Kurvenzweiges als charakteristische Größe beibehalten, wobei Kissinger noch nicht zwischen Formfaktoren von derivativen Umsatzkurven  $S_x$  und DTA-Kurven  $S_T$  unterschied, obwohl beide Kurvenarten

$$S_x = \frac{\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)_1}{\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)_2} \quad (1)$$

$$S_T = \frac{\left(\frac{d\Delta T}{dt}\right)_1}{\left(\frac{d\Delta T}{dt}\right)_2} \quad (2)$$

nach Abb. 1 nicht gleichgesetzt werden können.

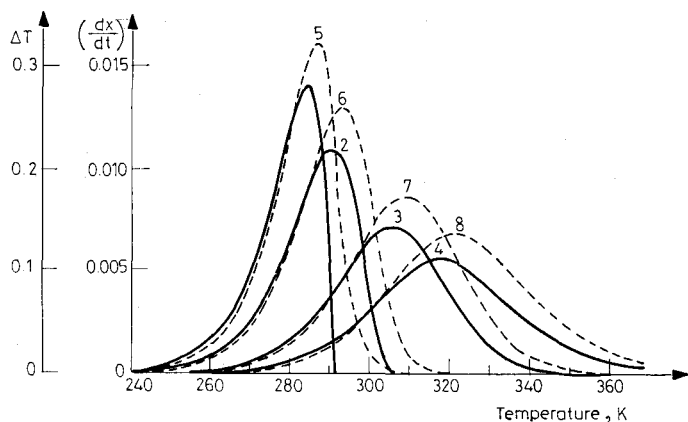


Abb. 1. Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit  $\frac{dx}{dt}$  bei linearer Temperatursteigerung während der TA. Kurven 5–8 entsprechen den dazugehörigen DTA Kurven Formfaktoranalyse 1–4:  $\frac{dx}{dt}$ , mol  $\cdot$  l $^{-1}$   $\cdot$  min $^{-1}$ . 5–8  $\Delta T$ , K; 1.5:  $n = 0.5$ ; 2.6:  $n = 0.8$ ; 3.7:  $n = 1.5$ ; 4.8:  $n = 2.0$

Er fand

$$S = -0.63 n^2 \quad (3)$$

Dagegen bezogen sich Jüntgen und Heek nur auf Umsatzkurven und empfahlen zur Ermittlung der Reaktionsordnung

$$S_x = -0.6 n \quad (4)$$

In den letzten Jahren hat Koch den Versuch unternommen, die Formfaktoren vom Typ  $S_x$  und  $S_T$  mit den kinetischen Parametern der Reaktion und den Kenngrößen der Versuchsdurchführung in Verbindung zu bringen. Er benutzte hierzu modellierte Kurven, die sowohl auf Analogrechnern als auch auf Digitalrechnern erhalten worden waren [3]. Er fand empirisch eine Formel, die außer zwei Konstanten noch den Standardformfaktor  $S_{x1}$  für  $n = 1$  enthält und zwischen  $n = 0.1$  bis 10 gültig sein soll.

Danach ist näherungsweise

$$S_x = \frac{n^2}{n^2 + a} [S_{x1}(1 + a) + b(n - 1)] \quad (5)$$

$$\text{mit } S_{x1} = 0.55; \quad a = 1.59 \quad \text{u.} \quad b = 0.21,$$

wobei die Formelwerte für  $n < 1$  unter sowie für  $n > 1$  über den Werten der Computermodelle liegen.

Für DTA-Kurven wurde eine gesonderte Beziehung aufgestellt, die neben zwei neuen Konstanten die Zellkonstante  $B$  sowie das Verhältnis  $E/QR \ln^2 k_0$  enthält.

### $S_x$ -Ermittlung über Modellkurven

Bei unseren Untersuchungen ging es um eine möglichst genaue Aussage über die Existenz von einfachen generalisierbaren Beziehungen zwischen dem Formfaktor  $S_x$  und der Reaktionsordnung bzw. anderer Reaktionsparameter wie Aktivierungsenergie  $E$ , Frequenzfaktor  $k_0$ , Ausgangskonzentration  $c_0$ , Aufheizgeschwindigkeit  $dT/dt$  und evtl. Apparateparameter  $B$ .

Es sollten nicht nur Reaktionen bei linearer Temperaturerhöhung, sondern nach Gl. 6 auch nichtlineare Aufheizverläufe berücksichtigt werden, zumal von uns Vorteile nichtlinearer Aufheizprogramme herausgefunden worden waren [4].

$$\frac{dT}{dt} = QT^b \quad \begin{array}{l} b = -1 \text{ parabolisch} \\ b = 0 \text{ linear} \\ b = 1 \text{ exponentiell} \\ b = 2 \text{ hyperbolisch} \\ b = 3 \text{ hyperbolisch} \end{array} \quad (6)$$

Für die Gewinnung exakter  $S$ -Werte kamen zunächst experimentelle Kurven wegen ihrer ungenügenden Genauigkeit nicht in Betracht. Allein mathematisch modellierte Kurven der thermischen Analyse gestatten, frei von zufälligen Störungen, eine reproduzierbare Ermittlung von  $S$ -Werten. Bei der Aufstellung der Rechnerprogramme wurde abgesichert, daß sich die Schrittweite stets automatisch solange halbierte, bis sich die Summen der nächsten beiden Halbschritte um weniger als  $10^{-5}$  relativ und absolut vom vorhergehenden unterschied [5]. Nach dem

Vorliegen des detaillierten Rechnerprotokolls der derivativen TA-Kurven  $\left( x, \frac{dx}{dt}, \Delta T \text{ gegen } t \text{ bzw. } T \right)$  war es notwendig, mit großer Sorgfalt für Gleichung 1 die Lage der Wendepunkte und die Tangentenrichtungen in diesen Punkten zu ermitteln. Hierzu wurden Interpolationspolynome herangezogen [6]. Die Güte der erhaltenen TA-Kurven wurde von uns dadurch belegt, daß eine maschinelle Ermittlung der Aktivierungsparameter mit zwei verschiedenen Programmen auf zwei unterschiedlichen Rechnern zu identischen Werten führte.

Bei Koch, der die bisher besten Untersuchungen vorgelegt hat, unterschieden sich schon die  $S$ -Werte nach Einsatz von zwei verschiedenen Rechnern deutlich [3].

Für die folgenden Aussagen standen uns eine große Zahl von digitalisierten Modellkurven  $dx/dt - t$  und  $\Delta T - t$  zur Verfügung.

### Ergebnisse für lineare Aufheizung

Aus den Kurven, die für konstante Aufheizgeschwindigkeit  $dT/dt = Q$  erhalten wurden, konnten unter Variation der Reaktionsordnung  $n$  und der anderen Reaktionsparameter einige bedeutsame Abhängigkeiten abgeleitet werden. Die wichtigste besteht in der überraschend genauen Beziehung zwischen  $S_x$  und  $n$ . Man

findet für eine Aufheizgeschwindigkeit  $Q = 2.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $k_0 = 10^{12} \text{ min}^{-1}$  ( $1 \text{ mol}^{-1})^n$ ,  $E_A = 71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $c_0 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $\Delta_R H = -83.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , eine Zellkonstante  $B = 0.7 \text{ min}^{-1}$  und einen Wärmeübertragungskoeffizienten  $K = 16.7 \text{ J} \cdot \text{min}^{-1} \text{K}^{-1}$ .

$$S_x = -1.3271 n^{1/2} + 0.7464 \quad (7)$$

Diese Form unterscheidet sich besonders dadurch von den Gleichungen 3 und 4, daß ein Achsenabschnitt für  $n = 0$  vorliegt. Der Existenzbereich sinnvoller Werte des Formfaktors  $S_x$  beginnt nach Abbildung 1 bei  $n = 0.5$ . Dem entspricht gemäß Gleichung 7 ein Formfaktor von  $-0.192$ . Dieser Grenzwert kann praktisch nie unterschritten werden, da für kleinere  $n$ -Werte ein zweiter Wendepunkt der  $dx/dt$ -Kurve nicht mehr auftritt. Tatsächlich stößt der abfallende Kurvenzweig direkt auf die  $t$ - bzw.  $T$ -Achse, ohne sich anzuschmiegen, wie aus Abb. 1 zu entnehmen ist.

In Tabelle 1 sind  $S_x$ -Werte nach den Gleichungen 3, 4, 5 und 7 gegenübergestellt und mit denjenigen verglichen, die wir aus Modellkurven unter Variation der Reaktionsordnung gewonnen haben. Man erkennt die sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen den  $S_x$ -Werten der modellierten TA-Kurven und der Funktion von  $n^{1/2}$ . Die Beziehungen von Kissinger und Jüntgen können nur in sehr begrenzten Bereichen näherungsweise genutzt werden. So ist bei geeigneter Wahl eines endlichen negativen Ordinatenabschnitts (etwa  $-0.5$ ) die Gleichung 3 im Bereich der Reaktionsordnung  $n = 0.5 - 0.9$  für Abschätzungen brauchbar. Ähnliches gilt für Gleichung 4 mit einem geringen positiven Ordinatenabschnitt im Bereich  $n = 1 - 1.5$ . In Gleichung 5 findet man eine relativ gute Anpassung der  $S_x$ -Werte. Für  $n \geq 1.5$  sind sie nur um wenige Prozente zu hoch, während für  $n \leq 1$  negative Abweichungen bis zu 15% bemerkt werden. Dies entspricht auch qualitativ den Abweichungen zwischen Modell und Gleichung 5, die Koch selbst

Tabelle 1

Vergleich der Formfaktoren nach verschiedenen Autoren.  
Eigene Werte entsprechen den Parametern der Gl. 7

$n$	$-S_x$ berechnet				$-S_x$ nach Modellkurve $\lg k_0 = 12$
	nach Gl. 3	nach Gl. 4	nach Gl. 5	nach Gl. 7	
1/2	0.158	0.300	0.179	0.192	
2/3	0.280	0.400	0.298	0.337	0.328
4/5	0.403	0.480	0.397	0.441	0.438
1.0	0.630	0.600	0.550	0.581	0.580
1.5	1.418	0.900	0.896	0.879	0.878
2.0	2.520	1.200	1.170	1.131	1.128
2.5	3.938	1.500	1.387	1.352	1.355
3.0	5.670	1.800	1.568	1.553	1.552

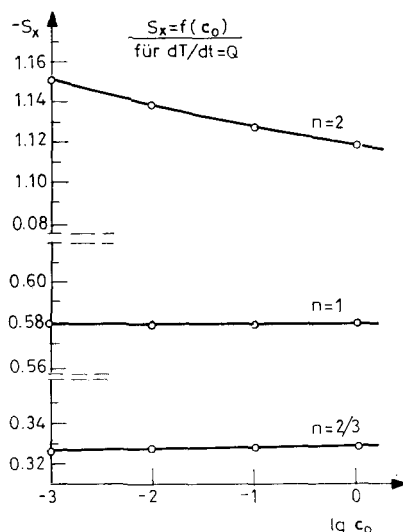


Abb. 2. Einfluß der Anfangskonzentration  $c_0$  auf den Formfaktor  $S_x$ . Bei  $n = 2$  entspricht Verzehnfachung von  $c_0$  einem  $\Delta S_x = 10^{-2}$ . Ordinate wurde unterbrochen und gespreizt

gefunden hat [3]. Demgegenüber ist Gleichung 7 für stöchiometrische Reaktionsgemische im gesamten real bedeutsamen Bereich mit hoher Genauigkeit anwendbar.

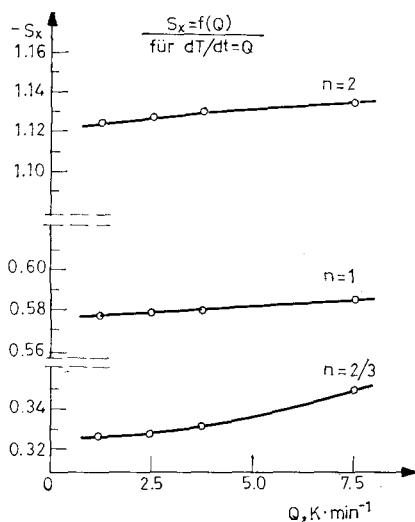
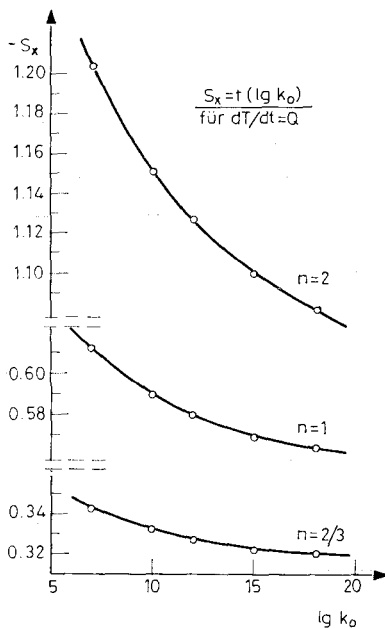
Geht man von für Gleichung 7 eingesetzten Standardbedingungen ab, dann läßt sich zeigen, daß die Größe der Reaktionsenthalpie keinen und die Aktivierungsenergie praktisch keinen Einfluß auf  $S_x$  ausüben. Lediglich im Bereich  $E < 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  kann  $S_x$  bis zu 1% über den Fixwert ansteigen.

Interessant ist die Untersuchung des Einflusses der Ausgangskonzentration  $c_0$ , der Aufheizgeschwindigkeit  $Q$  sowie des Frequenzfaktors  $k_0$ . Wie aus Abb. 2 zu entnehmen, ist für Reaktionsordnungen von 1 und darunter keine Änderung von  $S_x$  zu erwarten. Für  $n = 2$  dagegen fällt  $-S_x$  jeweils mit der Steigerung der Ausgangskonzentration auf das 10-fache um etwa 1%.

Nach Abbildung 3 ist der Zuwachs von  $-S_x$  bis  $Q = 3.75 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  für alle Ordnungen etwa gleich. Allein für höhere Aufheizgeschwindigkeiten ist das relative Wachstum für Reaktionsordnungen unter 1 zu beachten. Da  $c_0$  wie auch  $Q$  vom Experimentator bewußt vorgewählt werden, ist ihr Einfluß auf den Grundzusammenhang zwischen  $S_x$  und  $n$  zu beherrschen.

Anders ist die Lage bei Variation von  $k_0$ . Abb. 4 veranschaulicht die Bedeutung des Frequenzfaktors im Sinne der Arrheniusgleichung für den Formfaktor. Auffallend ist die gleichmäßige relative Änderung der  $S_x$ -Werte für alle Reaktionsordnungen. Da offensichtlich  $\lg k_0$  hinter der Reaktionsordnung die wichtigste Variable für  $S_x$  ist, wurde versucht, diese in Gleichung 7 aufzunehmen. Dabei erweist sich  $\lg k_0$  gegenüber  $n$  etwa um den Faktor  $10^{-2}$  untergeordnet.

In Abb. 5 wird geprüft, ob der Zusammenhang zwischen  $S_x$  und  $n^{1/2}$  bei Variation von  $\lg k_0$  erhalten bleibt. Als wichtigste Tatsache vermerkt man für jeweils

Abb. 3. Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit  $Q$  auf den Formfaktor  $-S_x$ Abb. 4. Die Abhängigkeit des Formfaktors vom Frequenzfaktor für verschiedene  $n$ -Werte

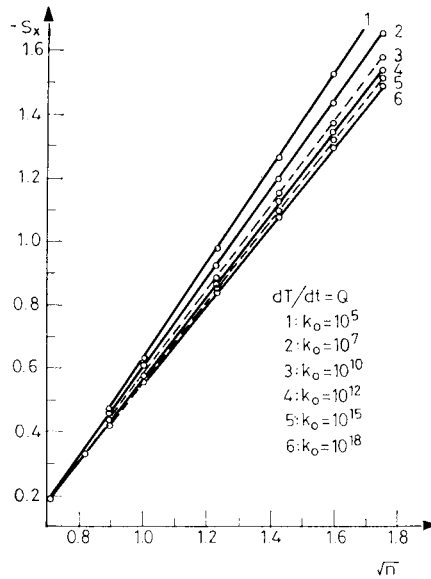


Abb. 5. Geradendarstellung  $S_x$  gegen  $n^{1/2}$  für  $k_0$  als Scharparameter als Grundlage der Gl. 11

konstanten Frequenzfaktor eine lineare Beziehung. Dabei ändert sich die Neigung der Geraden in einer stetigen Abfolge. Genauso wichtig ist der Fakt, daß alle Geraden einen gemeinsamen Schnittpunkt an der Stelle besitzen, wo ihre Existenz beginnt, nämlich für  $n = 0.5$  und  $S_x = -0.192$ . Die Gerade 4 entspricht für  $\lg k_0 = 12$  den obigen Betrachtungen von Tabelle 1. Aus dem gemeinsamen Ursprung aller Geraden in Abb. 5 ergibt sich die Möglichkeit einer gemeinsamen mathematischen Beschreibung nach Gleichung 8

$$S_x = pn^{1/2} + q \quad (8)$$

$$S_x + 0.192 = p(n^{0.5} - 0.5^{0.5}) \quad (9)$$

Durch Einsetzen der in linearer Regression für jeden  $\lg k_0$ -Wert erhaltenen Koeffizienten  $p$  und  $q$  in einen Potenzansatz

$$p = a_1 + b_1 \lg k_0 + c_1 \lg^2 k_0 \quad (10a)$$

$$q = a_2 + b_2 \lg k_0 + c_2 \lg^2 k_0 \quad (10b)$$

wird die Abhängigkeit recht gut erfüllt. Die Ausgleichsrechnung liefert dann

$$S_x = p(\text{calc}) n^{1/2} + q(\text{calc}) \quad (11)$$

$$p(\text{calc}) = -1.653 + 3.904 \cdot 10^{-2} \lg k_0 - 9.92 \cdot 10^{-4} \lg^2 k_0 \quad (12)$$

$$q(\text{calc}) = 0.9771 - 2.761 \cdot 10^{-2} \lg k_0 + 7.01 \cdot 10^{-4} \lg^2 k_0 \quad (13)$$

Tabelle 2

Vergleich der Formfaktoren- $S_x$  zwischen Modellkurven und Gleichung 11

$n$	für $\lg k_0 = 7$		für $\lg k_0 = 15$		für $\lg k_0 = 18$	
	Modell	Gl. 11	Modell	Gl. 11	Modell	Gl. 11
1/2		0.192		0.192		0.192
2/3	0.343	0.348	0.323	0.333	0.340	0.331
4/5	0.461	0.460	0.430	0.434	0.425	0.430
1.0	0.614	0.610	0.569	0.570	0.563	0.570
1.5	0.934	0.931	0.860	0.860	0.848	0.850
2.0	1.204	1.202	1.104	1.105	1.082	1.091
2.5	1.443	1.441	1.324	1.320	1.299	1.304
3.0	1.657	1.656	1.523	1.515	1.498	1.496

In Tabelle 2 ist eine Reihe von  $S_x$ -Werten aus Modellkurven mit denen nach den Gleichungen 11–13 verglichen. Danach ist die Übereinstimmung für alle  $S_x$ -Werte, die einer Reaktionsordnung  $\geq 0.8$  entsprechen, 1% oder besser. Bei  $n = 0.666$  beträgt die Abweichung 2 bis 3%, was etwa einer Verfälschung der Reaktionsordnung um  $\Delta n = 0.02$  entspricht. Gleichung 11 gibt demnach die Realität sehr befriedigend wieder und kann somit zur gleichzeitigen Ermittlung von  $n$  und  $\lg k_0$  empfohlen werden. Die Umformung von Gl. 11 im Sinne einer Eliminierung von  $n^{1/2}$  kann zur Erleichterung bei der Anwendung führen.

$$n^{1/2} = uS_x + v \quad (14)$$

$$n^{1/2} - 0.5^{1/2} = u(S_x + 0.192) \quad (15)$$

Die Ausgleichsrechnung liefert wie in Gleichung 11 bei einem quadratischen Ansatz

$$n^{1/2} = u(\text{calc}) S_x + v(\text{calc}) \quad (16)$$

mit

$$u(\text{calc}) = -0.5862 - 1.95 \cdot 10^{-2} \lg k_0 + 4.64 \cdot 10^{-4} \lg^2 k_0 \quad (17)$$

$$v(\text{calc}) = +0.5946 - 3.74 \cdot 10^{-3} \lg k_0 + 8.9 \cdot 10^{-5} \lg^2 k_0 \quad (18)$$

### Anwendung der Gleichungen 7 bzw. 11 und 16

Bei allen quantitativen kinetischen Auswertungen von Kurven der thermischen Analyse ist die Reaktionsordnung erforderlich. Sie wird meist durch die Methode "Versuch und Irrtum" ermittelt. Gerade bei Festkörperreaktionen, die heute vorrangig mit hochentwickelten, aufwendigen kommerziellen Geräten (Thermogravimetrie, Differentialthermoanalyse, Kombinationen mit Massenspektrometrie u. a.)



untersucht werden, steht häufig auch die Frage nach gebrochenen Reaktionsordnungen. Besonders aber bei der Erforschung der Kinetik von homogenen Reaktionen in flüssiger Phase, z. B. mittels DTA, ist die Reaktionsordnung bislang durch Probieren ermittelt worden [7, 8], was mit erheblichem Zeitaufwand verbunden ist.

Nunmehr kann man im Bereich der Reaktionsordnung zwischen 0.5 und 3 bei Gültigkeit der Arrhenius-Gleichung aus dem Formfaktor der Reaktionsgeschwindigkeitskurve  $S_x$  nach Gleichung 7 bzw. 11 oder 16 die Reaktionsordnung ermitteln. Besonders vorteilhaft ist Gleichung 7 dann anzuwenden, wenn nur zwischen wenigen Möglichkeiten von  $n$  zu unterscheiden ist. Dann haben auftretende Ungenauigkeiten der experimentellen Kurven keine störende Auswirkung. Die Berechnung von  $n$  aus dem Quotienten der Wendetangenten führt mittels der von uns gefundenen Beziehung zu eindeutigen Werten.

#### *Anwendungsbeispiel*

Als Beispiel sei eine Reaktion in flüssiger Phase erwähnt, die von uns mit Hilfe der Reaktions-DTA untersucht worden ist [8, 9]. Bei der Verfolgung des kinetischen Ablaufes der Sulfamidbildung aus Anilinderivaten und Benzolsulfochlorid in einem Lösungsmittelgemisch aus Aceton und Dimethylformamid werden in einer speziellen DTA-Anordnung [10] für niedere Temperaturen DTA-Kurven erhalten, die nach Borchardt und Daniels [11] ausgewertet, eine  $dx/dt - T$ -Kurve ergeben. Der Formfaktor für die Reaktion von *p*-Chloranilin mit Benzolsulfochlorid betrug  $S_x = -1.23$ . Setzt man diesen Wert in die Gleichung 7 ein, die bekanntlich für  $\lg k_0 = 12$  abgeleitet wurde, dann erhält man  $n = 2.22 \approx 2$ .

Aus Gleichung 7 ist bei der Erwartung einer ganzzahligen Ordnung eindeutig die Entscheidung für  $n = 2$  möglich. Die obige Abweichung ergibt sich aus der Voraussetzung bezüglich  $\lg k_0$ .

Geht man davon aus, daß die wesentliche Ursache für die Abweichung von der Ganzzahligkeit neben der Ungenauigkeit des Experimentes in der tatsächlichen Größe von  $\lg k_0 \neq 12$  zu suchen ist, muß man Gleichung 11 bzw. 16 nach  $\lg k_0$  auflösen und zugleich die ganzzahlige Reaktionsordnung  $n = 2.0$  einsetzen. Man erhält durch Auflösung der quadratischen Gleichung für obiges Beispiel

$$\lg k_0 = 6.0$$

während die ausführliche kinetische Auswertung des Experiments  $\lg k_0 = 7.3$  liefert [8, 9].

Die gefundene Differenz ist nicht groß, wenn man bedenkt, daß aus einem einzigen DTA-Experiment die Reaktionsenthalpien, Reaktionsordnung, Frequenzfaktor und Aktivierungsenergie abgeleitet werden. Wengleich die Bestimmung von  $\lg k_0$  durch ausführliche Berechnung genauer ist, so ist doch die rasche Aussage zum Frequenzfaktor neben der Feststellung der Reaktionsordnung sehr wichtig für praktische Untersuchungen.

### Ergebnisse für nichtlineare Aufheizung

Nachdem einige theoretische Vorteile erkennbar wurden, die sich bei der Auswertung von Experimenten der thermischen Analyse mit nichtlinearer Aufheizung ergeben [4, 12], sind von uns auch Untersuchungen der dazugehörigen Formfaktoren durchgeführt worden. Es ist zu erwarten, daß  $S_x$  sich unter derartigen Bedingungen gegenüber linearer Temperaturänderung schrittweise verschiebt. An dieser Stelle sei ausschließlich über die Ergebnisse für exponentielles bzw. hyperbolisches Aufheizregime berichtet.

#### Exponentielle Temperaturführung

Wird die Temperaturerhöhung nach Gleichung 6 so geregelt, daß

$$dT/dt = QT \quad \text{und} \quad T = T_0 \exp QT, \quad (6a)$$

dann spricht man von exponentieller Aufheizung. Zu dieser Temperaturführung gehörende Kurven der thermischen Analyse wurden von uns in großer Zahl mit hoher Genauigkeit am Rechner Robotron 300 modelliert und mit allen notwendigen Zwischenergebnissen protokolliert.

Ausgehend von den bei Gleichung 7 genannten Standardparametern (außer  $Q = 0.78294 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) wurden Variationen vorgenommen.

So erkennt man in Abbildung 6 den Einfluß der Ausgangskonzentration  $c_0$ . Er ist offensichtlich nicht nur für Reaktionsordnungen kleiner oder gleich 1 zu

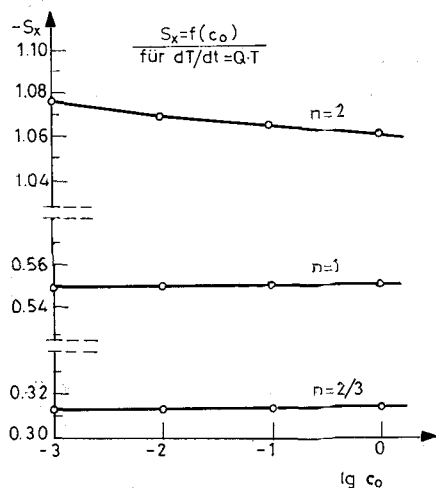


Abb. 6. Abhängigkeit zwischen  $S_x$  und Ausgangskonzentration  $c_0$  für exponentielle Temperaturerhöhung

vernachlässigen, sondern ist auch für  $n = 2$  kleiner als 0.5% bei Änderung des Logarithmus  $c_0$  um eins. Hieran zeigt sich der Vorteil gegenüber linearer Aufheizung.

Eine weitere Untersuchung zeigt, daß die Variation des  $Q$ -Wertes bei exponentieller Heizung für alle Reaktionsordnungen ohne bemerkenswerten Einfluß bleibt.

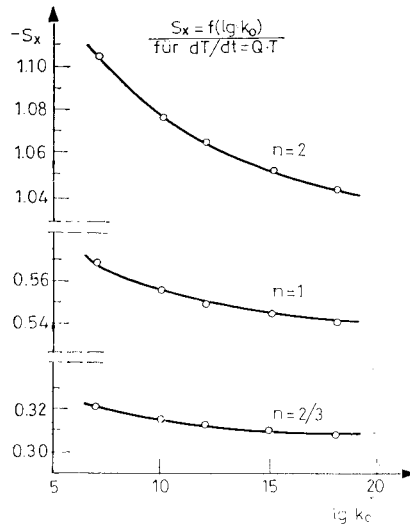


Abb. 7. Einfluß des Frequenzfaktors  $k_0$  auf  $S_x$  bei exponentieller Aufheizung

Eine Darstellung mit der üblichen gespreizten  $S_x$ -Ordinate würde nur für  $n = 2$  einen sehr schwachen Anstieg (0.1%) mit Verdreifachung von  $Q$  ergeben.

Deutliche Veränderungen für  $S_x$  werden auch bei exponentiellem Aufheizen durch  $\lg k_0$  ausgelöst. Abbildung 7 weist aber aus, daß die Effekte wesentlich geringer sind als bei linearer Heizung in Abbildung 4.

Damit ist auch die Möglichkeit der Anwendung einer  $S_x$ -Beziehung für einen mittleren  $\lg k_0$ -Wert (= 12) belegt, die durch Gleichung 19 repräsentiert wird.

$$S_x = -1.261 n^{1/2} + 0.714 \quad (19)$$

Die Abhängigkeit von  $n^{1/2}$  bleibt überraschenderweise bei der Veränderung des Aufheizregimes erhalten. Tabelle 3 enthält einige  $S_x$ -Werte nach Gleichung 19, die mit den Werten von Modellkurven verglichen werden. Wie in Tabelle 1 sind die  $S_x$ -Werte auf  $\lg k_0 = 12$  bezogen. Als wesentlicher Unterschied zwischen beiden Tabellen ist der Befund zu werten, wonach  $S_x$  etwa um 5–6% kleiner ist als bei linearer Heizung.

Bei Zusammenfassung der Ergebnisse für geänderte Frequenzfaktoren ergibt sich Abbildung 8. Angeregt durch die exakte Linearität im  $S_x - n^{1/2}$ -Diagramm

Tabelle 3

Vergleich der Formfaktoren zwischen Modellkurven und Gl. 20 für exponentielle Temperaturführung mit  $\lg k_0 = 12$ ;  $Q = 7.8294 \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$  sowie Gl. 24 für hyperbolische Temperaturführung mit  $\lg k_0 = 7$  bis 18  $Q = 2.78 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1} \text{min}^{-1}$

n	-S <sub>x</sub>		-S <sub>x</sub>	
	Modell	Gl. 20	Modell	Gl. 24
1/2		0.178		0.171
2/3	0.313	0.316	0.299	0.300
1.0	0.550	0.547	0.522	0.517
2.0	1.065	1.069	1.000	1.006
3.0	1.470	1.470	1.385	1.382

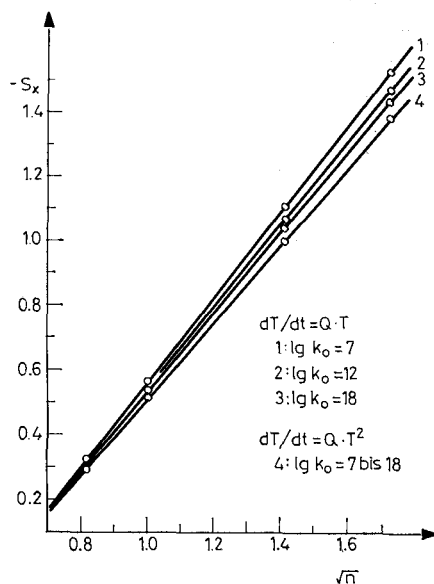


Abb. 8. Geradendarstellung  $S_x$  gegen  $n^{1/2}$  für exponentielle und hyperbolische Temperaturführung als Grundlage der Gleichungen 20 und 24

wurde eine generalisierte Beziehung für den Formfaktor durch Ausgleichsrechnung gewonnen, die dem Bereich zwischen den Kurven 1 und 3 entspricht.

$$S_x = p(\text{calc}) n^{1/2} + q(\text{calc}) \quad (20)$$

$$p(\text{calc}) = -1.4273 + 1.966 \cdot 10^{-2} \lg k_0 - 4.858 \cdot 10^{-4} \lg^2 k_0 \quad (21)$$

$$q(\text{calc}) = +0.8313 - 1.3902 \cdot 10^{-2} \lg k_0 + 3.435 \cdot 10^{-4} \lg^2 k_0 \quad (22)$$

Weitere Abhängigkeiten z. B. von  $E$  und  $\Delta H$  sind nicht zu beobachten. Die Anwendung der Gleichungen 19 und 20 auf praktische Probleme ist wegen des Fehlens von exakten Messungen bei exponentieller Aufheizung noch nicht möglich. Da der Einfluß von  $\lg k_0$  wesentlich geringer als bei linearer Heizung ist, wird die Ermittlung der Reaktionsordnung genauer sowohl mit Gleichung 19 als auch 20, wobei die Bestimmung von  $\lg k_0$  verständlicherweise weniger sicher verläuft, d. h. noch stärker von der Genauigkeit des experimentellen  $S_x$ -Wertes abhängt.

### *Hyperbolische Temperaturführung*

Wird die Temperaturerhöhung nach Gleichung 6 so geregelt, daß

$$dT/dt = QT^2 \quad \text{und} \quad 1/T = 1/T_0 - Qt, \quad (6b)$$

dann ist der Temperaturverlauf hyperbolisch und gekennzeichnet durch eine Polstelle bei  $1/T_0 = Qt$ . Für die Ermittlung der Aktivierungsenergie der unter dieser Temperaturführung verlaufenden Reaktion ist ein geschlossenes Auswerteverfahren anwendbar [4], das keinerlei Korrektur erfordert.

Werden in ähnlicher Weise wie oben gezeigt, Untersuchungen des Formfaktors  $S_x$  an Modellkurven durchgeführt ( $Q = 2.78 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ), dann gewinnt man auffallend einfache Relationen. Es existieren keine Einflüsse von  $\Delta_R H$ ,  $E$ ,  $\lg k_0$ ,  $Q$  sowie  $c_0$  auf die Größe von  $S_x$ . Der Formfaktor ist ausschließlich als Funktion der Reaktionsordnung darstellbar, wobei das Diagramm  $S_x$  gegen  $n^{1/2}$  wiederum linear verläuft.

$$S_x = -1.181 n^{1/2} + 0.664 \quad (23)$$

Die Kurve 4 in Abbildung 8 entspricht der Gleichung 23. Man sieht, wie durch hyperbolische Heizung des Reaktionsgemisches die Formfaktoren gegenüber exponentieller Heizung weiter herabgesetzt werden, d. h. der abfallende Zweig in der Kurve der thermischen Analyse (vgl. mit Abb. 1) wird noch steiler. Einige  $S_x$ -Werte sind rechts in Tabelle 3 aufgeführt. Auffallend ist der Wert 1.000 für die Reaktionsordnung  $n = 2$ . Es gibt demnach einen Fall, in dem die Wendetangenten der TA-Kurve exakt ein gleichschenkliges Dreieck bilden.

Diese Ausführungen zeigen zwar, wie stark sich die kinetische Auswertung von Reaktionen unter solchen Versuchsbedingungen vereinfachen muß, aber trotzdem kann noch kein Beispiel aus der Praxis angeführt werden. Dies ist besonders auf die bislang bestehenden experimentellen Schwierigkeiten bei der Realisierung von Temperaturprogrammen nach Gleichung 6b zurückzuführen.

Diese Darlegung verfolgt daher unter anderem auch das Ziel, endlich die experimentelle Scheu vor nichtlinearen Temperaturprogrammen durch Einsatz moderner Hilfsmittel, wie digital programmierte Temperaturregelung, z. B. durch Einsatz von Mikroprozessoren, zu überwinden. Andere Untersuchungen, über die noch nicht berichtet wurde, zeigen uns nämlich, daß auf diesem Wege auch zur Lösung weiterer Probleme beigetragen werden kann.

### Konsequenzen für die thermische Analyse

1. Die dargelegten Ergebnisse haben bewiesen, welche große Bedeutung der Untersuchung der Kurvenform von TA-Kurven zukommt. Bei der Verwendung der herkömmlichen linearen Aufheizprogramme für solche Meßmethoden wie Thermogravimetrie (TG und DTG), Differentialthermoanalyse, Emissionsgasanalyse, Reaktionsdifferentialmanometrie und gekoppelter Technik mit der Massenspektroskopie und andere, also bei allen Untersuchungsverfahren, die direkt oder durch Umrechnung die aktuelle Reaktionsgeschwindigkeit  $dx/dt$  als Funktion der Zeit liefern, ist die Ausnutzung des Formfaktors  $S_x$  sehr zu empfehlen.

Dabei gestattet die Gleichung 7 erstmals einen exakten Zusammenhang zwischen dem Formfaktor  $S_x$  und der Reaktionsordnung  $n$  für einen mittleren Wert von  $\lg k_0 = 12$ . Bei der Anwendung von Gleichung 7 zur Ermittlung der Reaktionsordnung treten Abweichungen bis etwa +4% und -10% auf, wenn der Betrag von  $\lg k_0$  im Bereich  $12 \pm 6$  liegt. Daher ist diese Methode zur Auswahl einer Reaktionsordnung unter mehreren möglichen sehr geeignet.

2. Mit Gleichung 11 ist eine Beziehung gegeben worden, die den Einfluß des Frequenzfaktors  $k_0$  auf die lineare Relation  $S_x$  gegen  $n^{1/2}$  sehr genau wiedergibt. Man kann also diese Gleichung benutzen, um nach Festlegung der Reaktionsordnung auch den Betrag des Frequenzfaktors aus der Größe des Formfaktors abzuleiten.

Es ist sehr bemerkenswert, daß dabei die unterschiedlichen Aktivierungsenergien keinerlei Störung auslösen. Am Beispiel der Sulfamidbildung ist die gute Übereinstimmung zwischen den auf diesem Wege und nach ausführlicher kinetischer Auswertung erhaltenen  $k_0$ -Werte belegt.

3. Eine exponentielle Temperaturführung liefert TA-Kurven, deren Formfaktoren wesentlich weniger vom Frequenzfaktor abhängig sind. Eine Variation der  $\lg k_0$ -Werte um  $\pm 6$  überträgt sich nur mit +2% bzw. -4% auf den Formfaktor. Die Anwendung von Gleichung 19 ist daher in allen Fällen eine sichere Methode zur Ermittlung der Reaktionsordnung. Vom Einsatz der Gleichung 20 unter Berücksichtigung der  $\lg k_0$ -Abhängigkeit kann in fast allen praktischen Applikationen abgesehen werden.

4. Durch ein hyperbolisches Temperaturregime gewinnt man für die kinetische Auswertung von TA-Kurven die größten Vorteile. Es gelingt nicht nur eine korrekturfreie Ermittlung der Aktivierungsenergie [4], sondern auch unter beliebigen Bedingungen eine eindeutige, exakte Zuordnung zwischen Formfaktor  $S_x$  und der Reaktionsordnung. Gleichung 23 wird durch keinerlei Parameter der Reaktion bzw. der Meßanordnung beeinflusst. Es liegen bezüglich der Auswertung optimale Verhältnisse vor.

5. Es ist unbedingt notwendig, die Arbeitsweise von Temperaturregelungen so zu entwickeln, daß die hier herausgearbeiteten Vorteile in der Praxis der thermischen Analyse genutzt werden können. Der Weg zur sicheren technischen Beherrschung nichtlinearer Temperaturprogramme kann nur über Mikroprozessoren gehen.

6. Alle Aussagen sind entweder an eigenen Experimenten bzw. durch gezielt modellierte TA-Kurven bestätigt worden.

7. Die direkte Nutzung von Formfaktoren  $S_T$  von DTA-Kurven nach Gleichung 2 ist nur in Sonderfällen möglich, da der Zusammenhang zwischen  $S_T$  und  $t$  bzw.  $T$  sehr komplex ist. Insbesondere entfällt die untere Grenze für die Existenz des Formfaktors  $S_T$ , die bei  $S_x$  mit  $n = 0.5$  gefunden wird.

### Literatur

1. H. E. KISSINGER, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1702.
2. H. JÜNTGEN und K. H. HECK, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 72 (1968) 1223.
3. E. KOCH und B. STYLKERIEG, *Thermochim. Acta*, 17 (1976) 1.
4. H. ANDERSON, D. HABERLAND und E. WITTE, *J. Thermal Anal.*, 17 (1979) 409.
5. H. ANDERSON, D. HABERLAND und E. WITTE, *Z. Chem.*, 18 (1978) 153.
6. E. WITTE, Dissertation Greifswald, 1979.
7. E. KOCH, *Chemie Ing. Techn.*, 37 (1965) 1004.
8. H. ANDERSON, U. HOFFMANN und D. HABERLAND, *Z. f. Phys. Chem.*, 261 (1980) 639.
9. H. ANDERSON, *Methoden chemisch-kinetischer Berechnungen*, Kapitel 10, Leipzig, 1979.
10. W. BESCH, Dissertation Greifswald, 1975.
11. H. ANDERSON, E. WITTE und D. HABERLAND, *Wiss. Z. EMA-Univ. Greifswald*, XXVII (1978) 163.
12. J. ZSAKÓ, *J. Thermal Anal.*, 2 (1970) 459.

RÉSUMÉ — Les facteurs de forme des courbes ATD et TG ( $S_T$  et  $S_x$ ) doivent être traités nécessairement séparément. Des relations claires pour l'ordre de réaction  $n$ , n'ont pu être développées que pour  $S_x$ . Dans l'intervalle rationnel de  $n$  entre 0.5 et 3 on trouve, pour des variations linéaires exponentielles et hyperboliques de la température, les fonctions suivantes:

$$S_x = an^{0.5} + b$$

Etant donné qu'avec un programme linéaire de température on obtient une dépendance faible du facteur de fréquence  $k_0$ ,  $n$  et  $k_0$  peuvent être déterminés simultanément par analyse de facteurs de forme.

ZUSAMMENFASSUNG — Formfaktoren für DTA- und TG-Kurven ( $S_T$  und  $S_x$ ) müssen unbedingt getrennt behandelt werden. Nur für  $S_x$  kann man überschaubare Beziehungen zur Reaktionsordnung  $n$  gewinnen. Im rationellen Bereich von  $n$  zwischen 0.5 und 3 werden bei linearer, exponentielle und hyperbolischer Temperaturführung folgende Funktionen gefunden

$$S_x = an^{0.5} + b$$

Da bei linearem Temperaturprogramm eine geringe Abhängigkeit vom Frequenzfaktor  $k_0$  festgestellt wird, können durch Formfaktoranalyse sowohl  $n$  als auch  $k_0$  ermittelt werden.

Резюме — Форма индексов ДТА- или ТГ-кривых ( $S_T$  или  $S_x$ ) должны обрабатываться раздельно. Только для  $S_x$  установлены ясные соотношения для определения порядка реакции  $n$ . Для  $n$  в области 0.5 и 3 в случае линейной, экспоненциальной и гиперболической программ температуры была установлена зависимость:

$$S_x = an^{0.5} + b$$

Поскольку в случае линейной программы была установлена малая зависимость частотного фактора, представилась возможность одновременного определения  $n$  и  $k_0$ .