

ERFAHRUNGEN MIT VIER SOFTWAREPAKETEN FÜR KINETISCHE AUSWERTUNGEN IN DER THERMISCHEN ANALYSE

H. L. Anderson, A. Kemmler und R. Strey

Institut für Phys. Chemie, Soldtmannstr. 23, D-17489 Greifswald, Deutschland

Abstract

Four computer programs as well as one demo-version for non-linear evaluation of kinetic data in thermal analysis and calorimetry, were presented. The multi-task program TA-kin meets all mathematical requirements for solving the numerical assignments. It is shown that the so-called compensation effect is due to the mathematical structure of the Arrhenius equation. Several applications of TA-kin to a lot of DSC- and TG-measurements and isoperibolic batch experiments as well as adiabatic semi batch experiments realized by precision calorimetry have been discussed.

Keywords: compensation effect, DSC, kinetics, TG

Einleitung

Aufgrund der bei den Autoren gegebenen Voraussetzungen, nichtlineare Methoden der Ausgleichsrechnung in umfassender Weise auf kalorimetrische Messungen von hohem Niveau einzusetzen, eröffnen sich vielfältige Möglichkeiten für die Untersuchung physikalisch-chemischer Prozesse. Von besonderem Interesse in der Thermischen Analyse ist in zunehmendem Maße die Aufklärung der Kinetik chemischer Reaktionen. Sowohl Umsetzungen in fester Phase als auch Flüssigphasenreaktionen sind von erheblicher praktischer Bedeutung.

Die Ermittlung von Aktivierungsparametern auf Grundlage der Arrhenius-Gleichung aus TA-Daten wird mit der Anwendung iterativer FQS-Minimierungsverfahren in PC-Programmen zunehmend erschlossen. Die zumeist erforderliche numerische Integration des zugrundegelegten Differentialgleichungssystems stellt in der Verbindung mit einem Verfahren der FQS-Minimierung den eigentlichen Kern der Computer-Programme dar. Der Datenimport und -export, die Datenbearbeitung sowie eine Graphikausgabe sind wichtige Forderungen an eine anwenderfreundliche Software.

Die Software-Pakete RATE (Batch Reaction Simulation Software), Kinetics-MK (Russian Scientific Center), Thermokinetic Analysis (NETZSCH), TREND und das Greifswalder Programm TA-kin besitzen die Voraussetzungen, um kinetische Parameter aus experimentellen Daten in der TA zu ermitteln.

Für die Realisierung eines kinetischen Auswerteprogrammes kalorimetrisch untersuchter Reaktionen im Batch- und Semi-Batch-Modus sowie von Experimenten der dynamischen Thermischen Analyse (TG, DSC) wurde die Computeranwendung TA-kin mittels der höheren Programmiersprache Turbo Pascal erarbeitet.

Die Struktur des Programmes ist objektorientiert angelegt worden. Für die Erstellung einer ereignisgesteuerten, fensterorientierten Anwendung hat sich dabei das Paket TURBO VISION bewährt, dessen Vorteile in der umfangreichen Unterstützung bei der Entwicklung von Programmoberflächen liegen.

Die Hierarchie wichtiger Objekte, die numerische Aufgaben in TA-kin übernehmen, wird in der Abb. 1 gezeigt. Der Objekttyp TODESolver implementiert numerische Verfahren vom RUNGE-KUTTA-Typ für die Integration von gewöhnlichen DGL erster Ordnung. Aus diesem Grunde nimmt dieses, bzw. das für kinetische Anwendungen abgeleitete Objekt TKinetik, im Programm TA-kin im Hinblick auf die kinetische Auswertung eine zentrale Position ein. Die eigentliche Modelldefinition erfolgt in den Objekten, die in der letzten Ebene des Hierarchie-Diagrammes gezeigt sind und sollten im folgenden kurz besprochen werden.

Die Typen TBatchModel und TSemiBatchModel sind für die Beschreibung von Flüssigphasenreaktionen in einem isoperibolen bzw. adiabatischen Kalorimeter vorgesehen. Der gemessene Temperaturverlauf im Reaktor $T_R(t)$ ist als Folge der Wärmefreisetzung bzw. -aufnahme durch N physikalisch-chemische Prozesse mit der Differentialgleichung (1) beschreibbar. Der Wärmeflußterm $K_R(T_R - T_U)$ ist für den idealen adiabatischen Fall gleich Null.

$$\dot{T}_R = -\frac{1}{c_R} \left[\sum_{j=1}^N \dot{q}_j + K_R(T_R - T_U) \right] \quad (1)$$

T_U - Thermostattemperatur, c_R - Wärmekapazität des Reaktors, K_R - Wärmeaustauschkonstante, q_j - Wärmeproduktionen

Für chemische Reaktionen sollen Änderungen von c_R und K_R vernachlässigbar sein. Die Konzentrationen der Reaktanten und die Abweichung der Temperatur T_R von deren Anfangswert dürfen daher nicht zu groß sein. Aufgrund der thermischen Trägheit des Temperatursensors wird nicht die Reaktortemperatur $T_R(t)$, sondern die gestörte Funktion $T_s(t)$ durch die Messung registriert, was mit dem Differentialgleichungsansatz (2) berücksichtigt werden kann.

$$\dot{T}_s = \frac{1}{\tau_s}(T_R - T_U) \quad (2)$$

T_s - Sensortemperatur, τ_s - Zeitkonstante des Sensors.

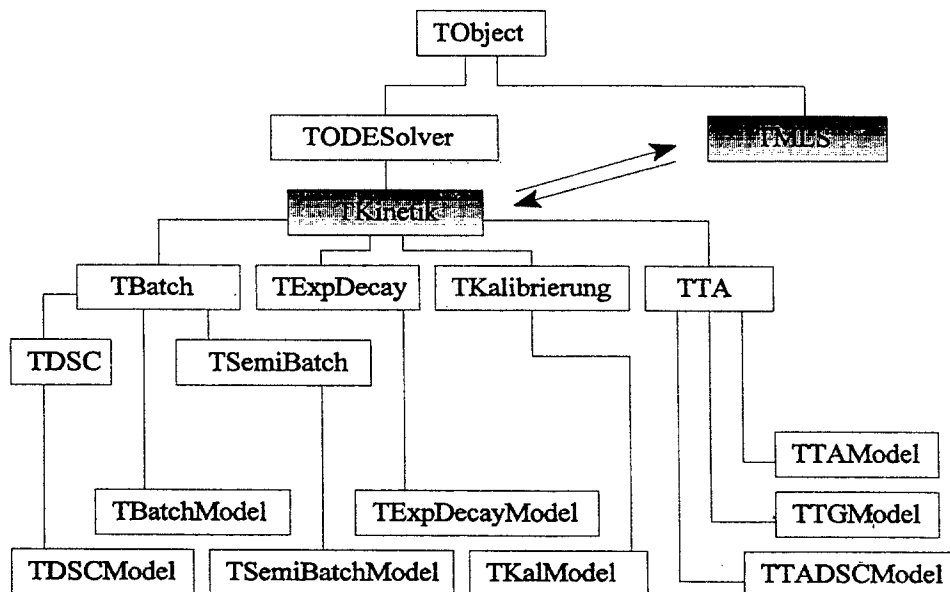


Abb. 1 Objekthierarchie in TA-kin; Der Objekttyp TODESolver realisiert die numerische Integration von DGL-Systemen mit Verfahren vom Runge-Kutta-Typ vierter und fünfter Ordnung. Die Anpassung der Schrittweite nach dem Prinzip des 'step doubling' folgt den Vorschlägen in [7]. Die eigentliche Deklaration des DGL-Systems erfolgt in von TODESolver abgeleiteten Objekten. TMLS übernimmt bei kinetischen Auswertungen die FQS-Minimierung bezüglich der Aktivierungsparameter, Reaktionsordnungen und gegebenenfalls der Reaktionsenthalpien in den von TKinetik abstammenden Objekten

Bei komplexen Reaktionen ist die Geschwindigkeit der j -ten Reaktion dx_j/dt ihrer Wärmeproduktion dq_j/dt proportional, Gln. (3a), wenn das Reaktionsvolumen und die Reaktionsenthalpien während der kalorimetrischen Untersuchung nicht verändert werden.

$$\dot{q}_j = V\Delta H_j \dot{x}_j \quad (3a)$$

V – Reaktionsvolumen, ΔH_j – Reaktionsenthalpie der j -ten Reaktion, dx_j/dt – Umsatzgeschwindigkeit, ($dx = dc_j/v_j$).

Für die Batch-Technik wird somit die Modelldefinition durch die zu spezifizierenden kinetischen Zeitgesetze (4a) der beteiligten chemischen Reaktionen komplettiert.

$$\dot{x}_j = k_j(T_R) \prod c_i^{\beta_{j,i}} \quad \text{mit} \quad c_i = c_{i,0} + \sum_{j=1}^N \nu_{j,i} x_j \quad (4a)$$

k_j – Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der j -ten Reaktion, c_i – Konzentration der i -ten Komponente, $\beta_{j,i}$ – Reaktionsteilordnung der i -ten Komponente in der j -ten Reaktion, $v_{j,i}$ – Stöchiometrischer Koeffizient von Komponente i in Reaktion j .

In einem Semi-Batch-Experiment werden eine oder mehrere Reaktionskomponenten mit einem Zulaufstrom dv_{zu}/dt in den Reaktor eingebracht, so daß während der Zulaufzeit die Zunahme des Reaktorvolumens V zu berücksichtigen ist. Zweckmäßig definieren wir nun die Reaktionsgeschwindigkeit der j -ten Reaktion mit $d\xi_j/dt$, wobei die Reaktionslaufzahl ξ den stoffmengenbezogenen Fortschritt einer Reaktion beschreibt, $d\xi = dn_i/v_i$.

$$\dot{q}_j = \Delta H_j \dot{\xi}_j \quad (3b)$$

Im kinetischen Zeitgesetz (4a) werden dann die Konzentrationen c_i durch die entsprechenden Stoffmengen n_i der Komponenten unter Beachtung des Zulaufes ersetzt.

$$\dot{\xi}_j = V k_j(T_R) \Pi \left(\frac{n_i + c_{i,zu} \dot{V}_{zu} t}{V} \right)^{\beta_{j,i}} \quad \text{mit } n_i = n_{i,o} + \sum_{j=1}^N v_{j,i} \frac{\xi_j}{V} \quad (4b)$$

$c_{i,zu}$ – Konzentration der i -ten Komponente im Zulauf, dv_{zu}/dt – konstante Zulaufgeschwindigkeit.

Für die Auswertung von Semi-Batch-Experimenten ist damit das DGL-Modell durch die Formeln (1), (2), (3b) und (4b) gegeben. Die Zunahme der Reaktorwärmekapazität c_R durch den Zulauf erfordert hierbei die Modifizierung der DGL (1) im Sinne der Erweiterung $c_R = c_R(t)$. In erster Näherung soll die Abhängigkeit der Reaktorwärmekapazität vom zugegebenen Volumen linear sein. Im Programm ist dem Nutzer die Berücksichtigung der Sensorträgheit (2) freigestellt.

Der vom Objekttyp TBatch abgeleitete Typ TDSCModel definiert ein DGL-Modell, mit dem DSC-Untersuchungen in flüssiger Phase beschrieben werden können. Die Kombination der Wärmeproduktionen (3a) bei konstantem Volumen mit den kinetischen Zeitgesetzen der betrachteten chemischen Reaktionen (4a) stellt die mathematische Grundlage dar, wobei eine konstante Aufheizgeschwindigkeit $\beta = dT_R/dt$ vorgesehen ist.

Zur Untersuchung von Festkörperreaktionen mit der Thermogravimetrie und der DSC wurden mit dem Objekttyp TTA die wichtigsten kinetischen Modellvorstellungen von Prozessen im festen Körper deklariert. Zweckmäßig wird dazu der dimensionslose Umsatz α einer einfachen Reaktion im Sinne der Gleichungen (5a) für TG- und (5b) für DSC-Messungen definiert.

$$\alpha(t) = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_\infty} \quad (5a)$$

$$\alpha(t) = \frac{\Delta q_t}{\Delta q_\infty} \quad (5b)$$

Im Gegensatz zu homogenen Reaktionen in Gasen und Flüssigkeiten besitzen chemische Reaktionen in fester Phase die Besonderheit, daß die Reaktionsgeschwindigkeit $d\alpha/dt$ anisotrop sowie heteromorph im Raum verteilt ist. Das Auftreten lokaler Konzentrationsgradienten erschwert prinzipiell die mathematische Beschreibung der Kinetik einer Festkörperreaktion. Die nachfolgend angeführten Teilprozesse können mehr oder weniger stark ausgeprägt im Verlaufe der Reaktion auftreten und die Geschwindigkeit des Umsatzes $d\alpha/dt$ beeinflussen:

- Keimbildung und gestörtes oder ungestörtes Keimwachstum
- Diffusion im Festkörper
- Diffusion durch die Phasengrenzfläche (Phasengrenzreaktion)
- Chemische Reaktion

Im ungünstigen Falle verlaufen die homogen gedachten Prozesse in ähnlichen Geschwindigkeitsbereichen und erschweren wesentlich die mathematische Beschreibung. Der vereinfachte Ansatz (6) ist der Homogenkinetik entnommen.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)F(\alpha) \quad (6)$$

Die reaktionsspezifische Umsatzfunktion $f(\alpha)$ beschreibt dabei den dominierenden Mechanismus, z.B. die Diffusionsgeschwindigkeit. Für die Temperaturabhängigkeit der Prozeßgeschwindigkeitskonstanten $k(T)$ wird zumeist eine Gleichung vom Arrhenius-Typ angenommen.

$$k(T) = k_o \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (7)$$

In der Tabelle 1 sind die kinetischen Funktionen $f(\alpha)$, welche eine Reihe von vereinfachenden Annahmen implizieren, zusammengefaßt.

Das Objekt TMLS besitzt die Aufgabe, die FQS bezüglich auszuwählender Parameter zu minimieren. TMLS beinhaltet eine Kollektion von Objekten die von TKinetik abstammen. In einer FQS-Minimierung erfragt TMLS für den aktuellen Parametervektor von den ausgewählten kinetischen Modellen in dieser Sammlung den Residuenvektor und die Fehlerquadratsumme. Die besondere wechselseitige Beziehung zwischen TKinetik und TMLS wurde in der Abb. 1 mit einem Doppelpfeil symbolisiert. Die Prozeduren und Funktionen, die eine FQS-Minimierung nach Marquardt und Levenberg ermöglichen, wurden von V. Tiller übernommen.

Tabelle 1 Kinetische Funktionen $f(\alpha)$ zur Beschreibung des Mechanismus' von Festkörperreaktionen

Kinetik	Beschreibung	Symbol	$f(\alpha)$
Formal	Reaktion n -ter Ordnung	F_n	$(1 - \alpha)^n$
Diffusion	eindimensional, parabolische Wachstumsgesetz	D1	$\frac{1}{2\alpha}$
	zweidimensional	D2	$-\frac{[\ln(1 - \alpha)]^{-1}}{3(1 - \alpha)^{1/3}}$
	dreidimensional, JANDER-Typ	D3	$\frac{3}{2} \frac{1}{(1 - \alpha)^{-1/3} - 1}$
	dreidimensional, GINSTLING- BROUNSHTEIN-Typ	D4	$\frac{3}{2} \frac{1}{(1 - \alpha)^{-1/3} - 1}$
	Phasengrenz- reaktion	Planare Symmetrie	R1
	Zylindersymmetrie	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$
	Kugelsymmetrie	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$
Keimbildung und Keimwachstum	AVRAMI-EROFEEV- Gleichung	A_n	$n(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{n-1/n}$

Merkmale der Kinetik-Programme

TA-kin (DOS-protected-Mode Programm) [1]

- Modelldefinitionen für Experimente der TA und kalorimetrischer isoperiboler bzw. adiabatischer Untersuchungen in der Batch- und Semi-Batch-Technik, Chemische Reaktionen: einfach, Parallel-, Folgereaktion, Autokatalyse,
- Numerische Integration des DGL-Modelles mit einem adaptiven Verfahren fünfter Ordnung vom Runge-Kutta-Typ,
- FQS-Minimierungsalgorithmus nach Marquardt und Levenberg,
- Möglichkeit der simultanen Auswertung von Datensätzen aus unterschiedlichen experimentellen Methoden, z.B. TG+DSC, bzw. bei verschiedenen Bedingungen, z.B. mehrere Aufheizraten,
- Datentransfer über ASCII-Dateien im Spaltenformat,
- Graphikausgabe auf VGA-Bildschirm bzw. in HPGL-Datei

RATE (DOS-Programm) [2]

- Modelldefinitionen für Reaktionen in Lösung mit mehreren Zuläufen und Abflüssen bei adiabatischer oder isothermer Betriebsweise, Definition tabellarischer Temperaturprofile, Chemische Reaktionen mit beliebiger Kombination von

Parallelreaktionen, Folgereaktionen, reversiblen sowie autokatalytischen Reaktionen,

- Numerische Integration des DGL-Modelles mit einem adaptiven Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung oder nach Bulirsch-Stoer,
- FQS-Minimierung mit einem Simplex-Algorithmus, beschränkt auf ein Experiment,
- Datentransfer über ASCII-Dateien und Graphikausgabe auf VGA-Bildschirm

Kinetics-MK (DOS-Programm) [3]

- Modelldefinitionen für TG, DSC, Batch-Reaktor, Chemische Reaktionen als beliebige Kombination von einfachen, Folge- und Parallelreaktionen, Autokatalyse,
- Numerische Integration des DGL-Modelles mit einem Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung oder einer BDF-Methode nach Gear,
- FQS-Minimierung mit einem modifizierten Gauss-Newton-Verfahren, Simultane Auswertung mit der Kombination TG+DSC möglich,
- Datentransfer über ASCII-Dateien und Graphikausgabe auf VGA-Bildschirm

TREND (OS/2-Programm) [4]

- Beliebige Modelldefinitionen durch den Nutzer,
- Numerische Integration des DGL-Modelles mit einer BDF-Methode nach GEAR,
- FQS-Minimierungsalgorithmus nach Marquardt und Levenberg, Simultane Auswertungen beliebiger Art,
- Datentransfer über ASCII-Dateien, Import allerdings nur aus einer Datei und mit unabhängiger Variable in erster Spalte möglich,
- Graphikausgabe auf VGA-Bildschirm bzw. in Datei mit Möglichkeit der Auswahl zwischen mehreren Grafikdateiformaten

Thermokinetic Analysis (DOS-Programm, Demo-Version) [5]

- Modelldefinitionen für Methoden der TA, Chemische Reaktionen bis zu drei Stufen als Kombination von Folge- und Parallelreaktionen,
- Numerische Integration des DGL-Modelles mit einem Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung,
- FQS-Minimierungsalgorithmus nach Marquardt und Levenberg, Simultane Auswertung von Messungen bei unterschiedlichen Bedingungen.

Eine Besonderheit besitzt das Programm TREND, das von Mathiszik in Halle entwickelt worden ist. Die Definition des DGL-Modelles ist nicht auf

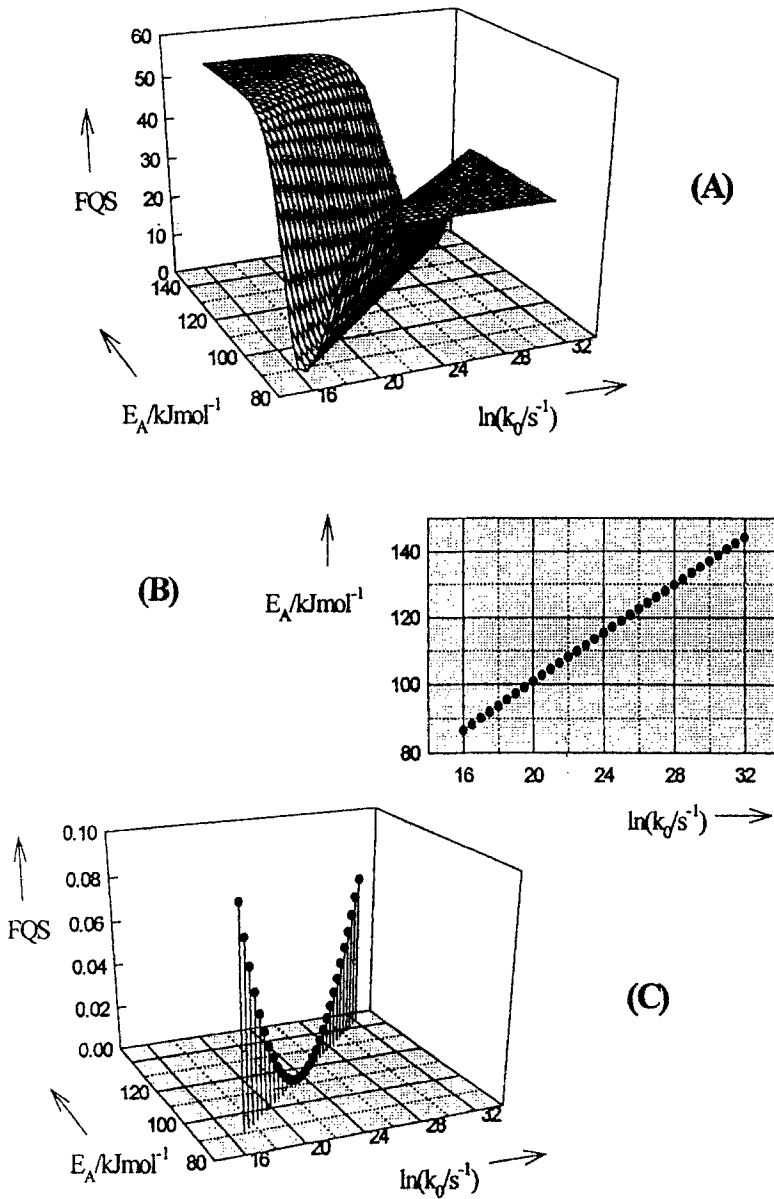


Abb. 2 Verhalten der Fehlerquadratsumme in Ausgleichsproblemen mit Aktivierungsparametern in einer Gleichung vom Arrhenius-Typ am Beispiel eines simulierten Datensatzes mit 100 Paaren (T, α) für die Parameter $\ln k_0/s^{-1} = 24.0$ und $E_A = 115.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ im formalkinetischen Modell mit $n = 1/2$.
 (A) FQS als Funktion der Aktivierungsparameter $\ln k_0$ und E_A
 (B) Ergebnisse der Parameterschätzungen von E_A bei vorgegebenem $\ln k_0$
 (C) Minima der FQS bei den in (B) erhaltenen Aktivierungsenergien E_A

bestimmte Experimente und Reaktionstypen beschränkt, sondern kann durch den Nutzer individuell vorgenommen werden. Mangelnde Laufzeitstabilität erschwerte jedoch die Arbeit mit TREND.

Nichtlineare Auswertung

Ein wichtiger Aspekt in der Anwendung nichtlinearer Auswertungen stellt die direkte Bestimmung der Parameter im erwarteten, kinetischen DGL-Modell dar. Daraus ergeben sich in der Praxis zwei wesentliche Vorteile gegenüber der kinetischen Auswertung durch eine Linearisierung des Modelles.

1. Komplexe DGL-Modelle, die nicht oder nur näherungsweise in lineare Formen überführbar sind, können angewendet werden.
2. Die in linearen Auswertungen notwendigen Transformationen der Meßdaten entfallen. Damit wird auch das Auftreten einer verzerrten Wichtung der Residuen aufgrund der ungleich bewerteten Meßfehler bei der Ermittlung des Minimums der FQS vermieden.

Lineare Auswertemethoden sind im Falle ihrer Anwendbarkeit jedoch für die Ermittlung von Startwerten geeignet.

Eine überraschende Besonderheit der kinetischen Auswertung ergibt sich aus der hohen Korrelation zwischen den Aktivierungsparametern in der Arrhenius-Gleichung. Die stark ausgeprägte Abhängigkeit von $\ln k_0$ und E_A ist in der TA als scheinbarer Kompensationseffekt beschrieben. Dieser ist jedoch nicht physikalisch-chemischer Natur, sondern allein auf die mathematische Struktur der Arrhenius-Gleichung zurückzuführen.

In der Auswertung experimenteller Datensätze mit einem einfachen kinetischen Modell führt die Korrelation der Aktivierungsparameter zu einem langgezogenen, steilwandigen Tal der Fehlerquadratsummen, wenn diese als Funktion der beiden Parameter $\ln k_0$ und E_A im Raum dargestellt werden [6]. In der Abbildung 2 ist für einen simulierten Datensatz mit 100 Paaren (T, α) zu erkennen, daß dieses Tal scharf in ein Plateau eingeschnitten ist, wobei die Sohle linear im Raum ausgerichtet ist, wie deren Projektion in die $\ln k_0$ - E_A -Ebene im Teil (B) der Abbildung 2 zeigt. Die Aktivierungsenergien wurden dabei jeweils durch eine Parameterschätzung bei vorgegebenem $\ln k_0$ -Wert ermittelt. Die zugehörigen Minima der FQS sind im Teil (C) der Abb. 2 in Abhängigkeit der beiden Parameter aufgetragen und stellen den Schnitt entlang der im Teil (A) sichtbaren Talsohle dar, deren Richtung durch die Gln. (8) formulierbar ist.

$$E_A = A \ln k_0 + B \quad (8)$$

Als Konsequenz daraus treten bedauerlicherweise relativ leicht Verschiebungen des flachen Minimums der FQS in der kinetischen Auswertung auf, wenn

Meßdaten mit geringfügig veränderten systematischen bzw. zufälligen Störungen behaftet sind.

In einer Diskussion der aus dem Experiment ermittelten Aktivierungsparameter ist daher immer deren Abhängigkeit voneinander zu beachten. Der Vergleich von Aktivierungsenergien auf der Grundlage einer Gleichung vom Arrhenius-Typ ist nur dann zuverlässig, wenn systematische Fehler des Experimentes durch entsprechende Aufwendungen gering gehalten werden.

Nichtlineare kinetische Auswertungen wurden im Zusammenhang mit dem europäischen Ringexperiment "Thermische Zersetzung von Calciumoxalat-Monohydrat" (Arbeitskreis Kinetik innerhalb der deutschen Gesellschaft für Thermische Analyse) mit zwölf beteiligten Laboratorien anhand einer Vielzahl von TG- und DSC-Meßdaten vorgenommen. Die von den Labors bereitgestellten ASCII-Dateien experimenteller Datensätze wurden dazu in ein einheitliches Format umgewandelt und nach einem speziellen Nummerncode benannt. Bei der Zersetzung des kristallinen $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das für alle Labors aus der gleichen Charge entnommen wurde, sind in Abhängigkeit von der Temperatur drei Reaktionsstufen zu beobachten.

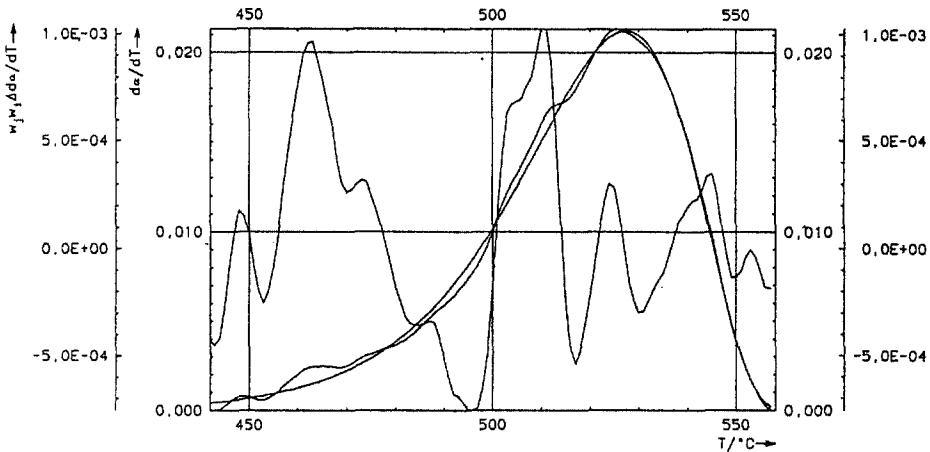
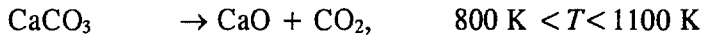
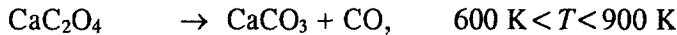
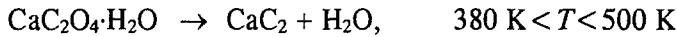


Abb. 3 Kinetische Auswertung der thermogravimetrisch untersuchten Zersetzung von CaCO_3 innerhalb des Ringexperimentes. Die Aktivierungsparameter und die formale Reaktionsordnung wurden durch Parameterschätzung im formalkinetischen Modell ermittelt. Graphisch dargestellt sind Meß- und Simulationskurven $m(T)$ sowie deren ungewichteter Differenzverlauf $\Delta m = m_{\text{Mess.}} - m_{\text{Sim.}}$ in Abhängigkeit der Proben temperatur

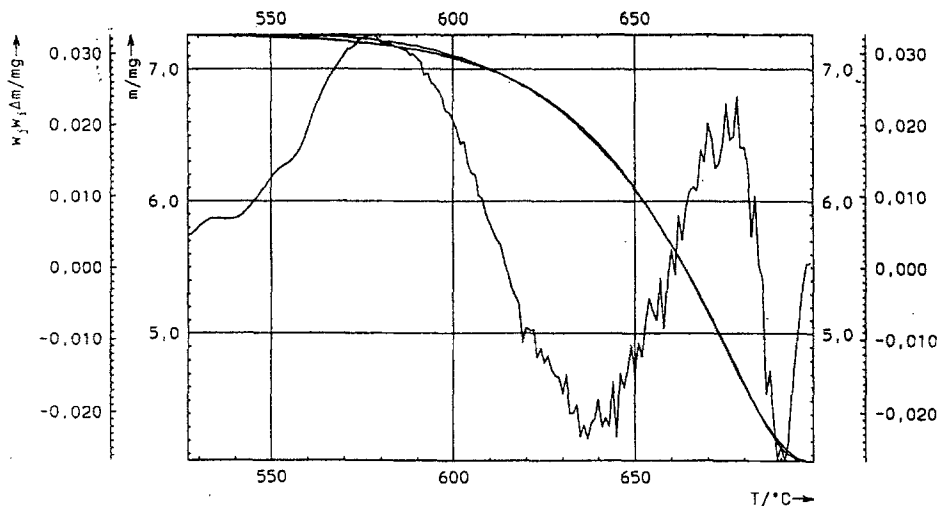


Abb. 4 Kinetische Auswertung einer DSC-Messung der Zersetzung von CaC_2O_4 innerhalb eines Ringexperimentes unter Annahme des formalkinetischen Modelles. Die Aktivierungsparameter und die formale Reaktionsordnung wurden in freier Anpassung an die Meßdaten durch die direkte Parameterschätzung im DGL-Modell ermittelt

In den Abbildungen 3 und 4 sowie der Tabelle 2 sind kinetische Auswertungen dargelegt.

Für DSC-Untersuchungen sind die Aktivierungsparameter bei Anwendung des formalkinetischen Modelles nach Tabelle 1 mit $n=1/2$ auf zwei Wegen ermittelt worden. Zum einen wurde der aus dem DSC-Experiment bei einer einfachen Reaktion direkt bestimmbare Datensatz der Umsatzgeschwindigkeiten α/dt integriert. Mit dem experimentellen Umsatz $\alpha(T)$ ist dann die Anwendung expliziter nichtlinearer Regression möglich, das bedeutet, die Integration der DGL entfällt. Zum anderen wurde die direkte Parameterschätzung im kinetischen Zeitgesetz vorgenommen. Allein die Anwendung dieser beiden nichtlinearen Auswerteverfahren auf eine Messung zeigt eine Verschiebung der Parameter, die größer ist als die jeweils ermittelten Konfidenzintervalle für 95% statistische Sicherheit erwarten lassen.

Kinetik der Thiosulfat-Oxidation zu Trithionat

Die kinetische Auswertung eines Semi-Batch-Experimentes (Titration) soll am Beispiel der Oxidation von Natriumthiosulfat mit Wasserstoffperoxid in wäßriger Lösung demonstriert werden. Bei Temperaturen unterhalb 30°C wird dabei ausschließlich Trithionat gebildet.

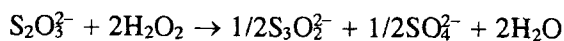


Tabelle 2 Vergleich von nichtlinearen Auswertungen der ersten Stufe der thermischen Zersetzung von Calciumoxalat-Monohydrat, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, die durch DSC-Messungen in dem Ringexperiment untersucht wurde. Zugrundegelegt wurde das formalkinetische Modell mit der formalen Ordnung $n=1/2$

Exp.- Nr.	$\beta/$ K min^{-1}	Atm.	Nichtlineare Regression		Parameterschätzung in gewöhnlichen DGL	
			$\ln k_0/$ s^{-1}	$E_A/$ kJ mol^{-1}	$\ln k_0/$ s^{-1}	$E_A/$ kJ mol^{-1}
1	10	N ₂	21.62	100.6	20.06	94.76
2/1	1	Ar	30.69	138.8	28.52	130.9
	3		27.29	129.3	24.35	118.0
	10		24.11	123.9	23.69	122.1
2/2	1	Ar	25.09	124.1	21.95	112.3
	3		22.39	116.1	18.78	101.7
	10		18.99	107.8	18.43	105.3
4	1	Ar	19.59	98.2	16.78	88.1
	3		19.11	91.5	19.19	91.77
	10		17.48	88.5	18.48	92.36
6/1	1	N ₂	27.79	118.5	28.69	121.4
	10		26.39	124.2	24.73	117.8
6/2	1	N ₂	23.69	109.2	23.30	108.0
8	1	N ₂	25.79	123.1	20.21	102.4
	3		24.99	124.6	21.21	109.8

Die stark exotherme Reaktion wäre in Batch-Arbeitsweise mit $t_{\text{zu}} \rightarrow 0$ aufgrund des schnellen Temperaturanstieges adiabatisch schwer nachführbar, da eine augenblickliche Nachregelung der Thermostattemperatur T_U bei starken Temperaturänderungen dT/dt im Reaktor notwendig wäre, um den Wärmefluß in die Umgebung T_U auszuschließen. Derartige Probleme können in einem adiabatischen Semi-Batch-Experiment vermieden werden. Der durch die Dosierung einer Komponente limitierte Temperaturanstieg bewirkt zudem einen geringeren Einfluß der Sensorzeitkonstante, so daß deren Wert eine abgeschwächte Wirkung auf die kinetische Auswertung zeigt.

Als Zulaufkomponente wurde in den Versuchen stets Wasserstoffperoxid eingesetzt, das insgesamt mit einem Überschuß von 17%, bezogen auf stöchiometrische Verhältnisse, zugeführt wurde. Die Abbildung 5 demonstriert die kinetische Auswertung einer Meßkurve, die im adiabatischen Präzisionskalorimeter ACTRON 5 aufgenommen wurde.

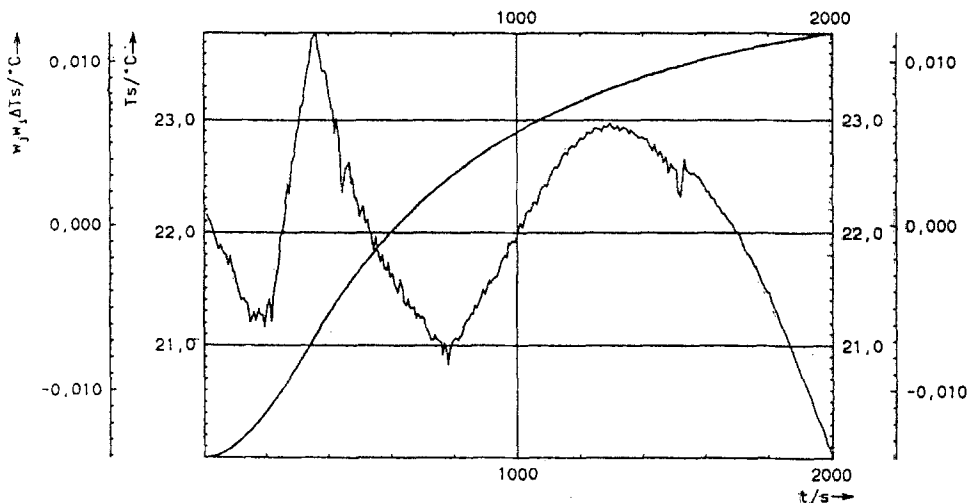
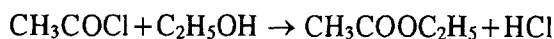


Abb. 5 Kinetische Auswertung eines adiabatischen Semi-Batch-Experimentes der Oxidation von Thiosulfat mit Wasserstoffperoxid in wäßriger Lösung. Zu einer Thiosulfatlösung wurde über den Zeitraum von 360 s Wasserstoffperoxid mit konstanter Zulaufgeschwindigkeit gegeben. $\Delta T(t) = T_{\text{Mess}} - T_{\text{Sim}}$ ist die ungewichtete Residuendarstellung ($w_j=1$, $w_i=1$). In freier Anpassung wurden die Aktivierungsparameter $1nk_0$ und E_A sowie die Reaktionsenthalpie ΔH ermittelt

Alkoholyse von Säurechloriden

Die mit einem isoperibolen Kalorimeter experimentell untersuchte Reaktion von Acetylchlorid mit Ethanol in Aceton wurde in der Batch-Technik durchgeführt.



Die Abbildung 6 zeigt die kinetische Auswertung einer Messung mit der Starttemperatur $T_0=20^\circ\text{C}$. Die kalorimetrischen Untersuchungen der Alkoholyse von Acetylchlorid weisen oftmals einen Temperaturabfall während der etwa drei Sekunden dauernden Zugabe des Acetylchlorids in acetonischer Lösung zum vorgelegten Ethanol/Aceton-Gemisch in Abhängigkeit von der Thermostattemperatur T_U und den Konzentrationen der beiden Komponenten auf. Die Mischungswärmeproduktion stellt eine gewisse Störung bei der Ermittlung kinetischer Parameter dar. In erster Näherung wird eine konstante Wärme- produktion dq_M/dt für die Zeit der Zusammenführung der Reaktanten angenommen. In der Differentialgleichung (1) muß der Mischungseffekt neben der Reaktion im Anfangsbereich als weiterer wärmeproduzierender Vorgang berücksichtigt werden.

$$\dot{T}_R = -\frac{1}{C_R} \left[v \Delta H \dot{x} + \frac{\Delta q_M}{\Delta t} + K_R (T_R - T_U) \right], \quad t \leq t_{zu} \quad (9)$$

Die Dauer der Vermischung t_{zu} ist im Experiment relativ sicher feststellbar. Die in dieser Zeit aufgetretene Mischungswärme Δq_M ist allerdings nur durch 'Trial and Error' bei der Parameterschätzung Schritt für Schritt anzupassen, da die Betrachtung dieser Größe als frei variierbarer Parameter nicht möglich ist.

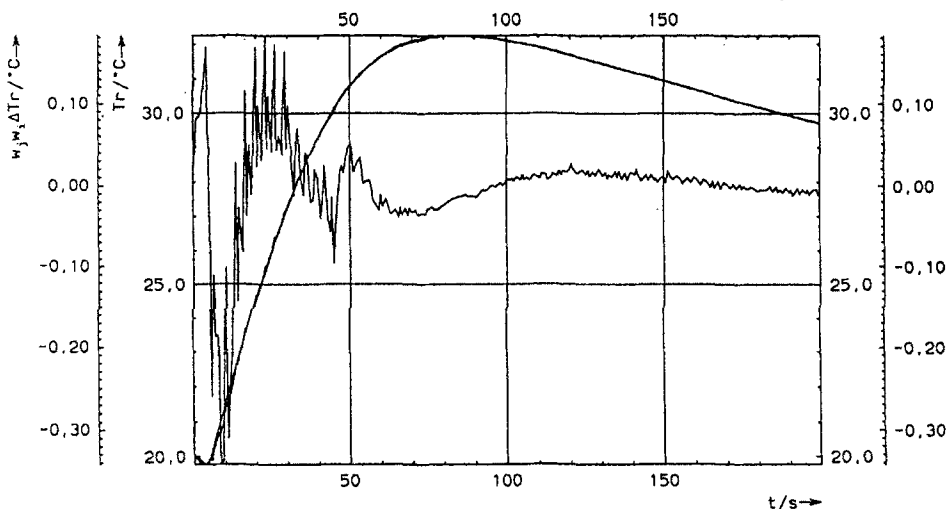


Abb. 6 Kinetische Auswertung einer isoperibolen Messung der Alkoholyse von Acetylchlorid mit Ethanol in Aceton. $w_j w_i \Delta T(t)$ ist die ungewichtete Residuendarstellung ($w_j=1$, $w_i=1$). In freier Anpassung wurden die Aktivierungsparameter $\ln k_0$ und E_A sowie die Reaktionsenthalpie ΔH ermittelt

Die Erfahrungen bei der Anwendung nichtlinearer Verfahren der Parameterschätzung in den Differentialgleichungen der kinetischen Modellabläufe haben in mehr als tausendfacher Anwendung gezeigt, daß einerseits der mathematische Apparat und seine Bewältigung durch Computerprogramme vorliegt, daß andererseits aber die Wirkung von experimentellen Störungen auf die Auswertung erhebliche Verschiebungen in den Parametersätzen hervorbringen kann.

Kurz bedeutet dies: Geräte und Experimentatoren stehen vor der schweren Aufgabe der Bereitstellung von Datensätzen mit allerhöchstem Realitätswert.

Literatur

- 1 TA-kin, A. Kemmler und H. L. Anderson, Institut für Physikalische Chemie, EMAU Greifswald, siehe Autoren.
- 2 RATE, BatchCad Ltd., Newcastle upon Tyne.
- 3 KINETICS MK, A. S. Benin und A. A. Kossay; CISP Ltd., St. Petersburg.

4 TREND, B. Mathiszik, Universität Halle.

5 TERMOKINETIC ANALYSIS – Multiple Scan, Netzsch, Selb/Bayern.

6 N. J. Eisenreich, *J. Thermal Anal.*, 19 (1980) 289.

7 W. Press, B. Flannery, S. Teukolsky und B. Vetterling, *Numerical Recipes in Pascal*, Cambridge University Press, Cambridge 1990, pp 607-614.