

DTA-UNTERSUCHUNG UND COMPUTER-AUSWERTUNG BIMOLEKULARER ORGANISCHER LÖSUNGSREAKTIONEN

E. KOCH und B. STILKERIEG

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Stiftstrasse 34–36
D-4330 Mülheim a. d. Ruhr B.R.D.

(Eingegangen am 2. Januar 1978)

For the study of experimental DTA curves, analytical relationships and FORTRAN IV programmes were developed which make possible calculation of overall and initial activation parameters and other important quantities, determination of half-width and shape index referred to an infinitely high cell constant and, finally, simultaneous projection of the experimental and the theoretical DTA curve on a terminal. Some bimolecular reactions were studied in order to recognize concurrent or consecutive reactions and to estimate the activation parameters.

Die kinetische Auswertung der DTA-Kurven stößt für Feststoffreaktionen auf grundsätzliche Schwierigkeiten, weil wegen der Reaktionswärme Temperaturgradienten in der Probe auftreten, die durch das lineare Aufheizen noch verstärkt werden. Zur Prüfung der Frage, welche Beiträge eine nichtisotherme Methode wie die DTA zur chemischen Reaktionskinetik leisten kann, sind daher temperaturhomogene Materialien wie gerührte Lösungen das geeignete Objekt [1].

Wir wollen deshalb hier über Methoden der Auswertung von DTA-Kurven organischer Lösungsreaktionen berichten, die in einer entsprechend konstruierten Apparatur gemessen wurden [2, 3]. Wegen ihrer präparativen Bedeutung sollen dabei bimolekulare Prozesse im Vordergrund stehen.

Theorie

Für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k aus der DTA-Kurve einer Lösungsreaktion erwies sich ein von Borchardt und Daniels [4] gewählter Ansatz über die allgemeine Kalorimetergleichung als geeignet. Im Falle einer bimolekularen Reaktion mit nicht-äquimolekularen Komponenten führt dieser zu folgender Gleichung für k :

$$k = \frac{V \Delta H}{C_p} \cdot \frac{c \cdot \Theta + \dot{\Theta}}{\left(c \int_t^{\infty} \Theta dt - \Theta \right) \cdot \left[([B]_0 - [A]_0) \cdot \frac{V \cdot \Delta H}{C_p} + c \int_t^{\infty} \Theta dt - \Theta \right]} \quad (1)$$

(V = Volumen ΔH = Reaktionsenthalpie)

c = kinetische Zellenkonstante C_p = Wärmekapazität

Θ = Temperaturdifferenz zwischen Probe- und Vergleichslösung),

die auch die Grenzfälle 1. und 2. Ordnung einschließt. Im Fall einer linearen Temperaturerhöhung wird

$$T = m \cdot t + \Theta \quad (2)$$

T = absolute Temperatur, K m = Aufheizgeschwindigkeit, K/min

Daher lassen sich die Aktivierungsdaten über die Arrhenius-Gleichung aus $k(T)$ berechnen:

$$\ln k = \ln k_{\infty} - E/RT \quad (3)$$

(E = Aktivierungsenergie, k_{∞} = Frequenzfaktor)

Gleichung (1) wurde für eine Reaktion abgeleitet; für *komplexe* Reaktionen führt ihre Anwendung nur zu scheinbaren Aktivierungsdaten, deren Bedeutung vom Mechanismus abhängt, oder es ergeben sich in Teilbereichen von t negative k -Werte.

Zur Vorprüfung einer DTA-Kurve auf Vorliegen einer Elementarreaktion können der Formfaktor S [5] und der Reaktionstypindex M [6] dienen. Die Bedeutung der zweiten Größe läßt sich am besten an einer bei linear ansteigender Temperatur aufgenommenen Reaktionsgeschwindigkeitskurve (v -Kurve) einer Elementarreaktion (anstelle der komplizierteren DTA-Kurve) erläutern.

Für die Halbwertsbreite einer solchen Kurve gilt annähernd [1, 7]

$$h_v = um \ln k_2/k_1 \quad (4)$$

k_1 und k_2 sind die Geschwindigkeitskonstanten am ersten und zweiten Halbwertspunkt der Kurve ($\ln k_2/k_1 = 2,25$ für 1. Ordnung; 3,2 für 2. Ordnung), während die Größe u (= spez. Zeitdifferenz) aus den Aktivierungsparametern zu berechnen ist:

$$u(t) = \frac{RT^2}{mE} = \frac{E}{Rm(\ln k_{\infty} - \ln \hat{k})^2} \quad (5)$$

Für eine Reaktion 1. Ordnung ist

$$\ln \hat{k} = \frac{1}{u(t)} \quad (6)$$

für eine Reaktion 2. Ordnung

$$\ln \hat{k} = \frac{1}{2[A]_0 u(t)} \quad (7)$$

Nach Einsetzen von $\ln \hat{k}$ in Gl. (5) kann diese Gleichung in beiden Fällen rekursiv nach $u(t)$ aufgelöst werden. Im Falle einer bimolekularen Reaktion mit nicht äquimolekularen Komponenten ($[B]_0 > [A]_0$) kann man so vorgehen, daß man zunächst $u_m (= u(t))$ für 1. Ordnung) berechnet und dann aus der Gleichung

$$\ln \hat{k} = -\ln u_m - 0.19 \ln [A]_0 - 0.75 \ln [B]_0 + 0.14 \quad (8)$$

$\ln \hat{k}$ erhält, das dann in Gl. (5) eingesetzt unmittelbar $u(t)$ und u_{AB} ergibt (= AB -Fall).

Die Konstanten in Gleichung (8) haben wir aus computersimulierten theoretischen Kurven berechnet [8].

Der Reaktionstypindex M ist definiert als

$$M = \frac{Rmu}{(\lg e)^2 \cdot h_v} = \frac{R}{(\lg e)^2 \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}} \quad (9)$$

Es ist für eine Reaktion 1. Ordnung $M = 0.020 \text{ kJ/Mol} \cdot K$
für eine Reaktion 2. Ordnung $M = 0.013 \text{ kJ/Mol} \cdot K$

daher ist die Halbwertsbreite einer elementaren v -Kurve für die Ordnung 1 nur von u , d.h. von den Aktivierungsparametern abhängig. Für andere Ordnungen gehen noch die Anfangskonzentrationen von Reaktanten ein (vergl. Gl. (7), (8)).

Auch der Formfaktor ist eine universelle Größe:

Für eine v -Kurve 1. Ordnung ist $S = 0.56$, für
2. Ordnung ist $S = 1.15$ (vergl. [7])

Für bimolekulare Reaktionen mit nicht äquimolekularen Komponenten lassen sich M und S mit Hilfe folgender Gleichungen auf die 2. Ordnung umrechnen:

$$M_2 = M_{AB} \cdot \frac{3.2 - w}{3.2} \quad (10)$$

$$S_2 = S_{AB} (1 + w) \quad (11)$$

mit dem Konzentrationsparameter

$$w = \ln \frac{e \left(\frac{[B]_0}{[A]_0} - 1 \right) + 1.6}{\frac{[B]_0}{[A]_0} + 0.6} \quad (12)$$

Bei der Simulation von v -Kurven n -ter Ordnung ($0.6 < n < 5$) ergab sich folgende Beziehung zwischen M und S (vgl. [7, 8])

$$23.9M \approx \frac{1}{1 + 2S} \quad (13)$$

d.h. der Koeffizient

$$I_{\text{mech}} = 23.9 \cdot M \cdot (1 + 2S) \quad (14)$$

wird dann etwa 1, wenn eine formale Elementarreaktion n -ter Ordnung vorliegt.

DTA-Kurven von Elementarprozessen

DTA-Kurven von Lösungsreaktionen unterscheiden sich von v -Kurven u.a. dadurch, daß Formfaktor und Halbwertsbreite von der kinetischen Zellenkonstante c (vgl. Gl. (1)) abhängig werden. Wir fanden heraus, daß man diese

den experimentellen Kurven entnommenen Größen auf die der entsprechenden v -Kurven mit gleichen Aktivierungsdaten umrechnen kann ([7, 8]). Man benötigt dazu die spezifische Zeitdifferenz u , die aus den Aktivierungsdaten zugänglich ist, die mittlere Zellenkonstante c und die maximale Temperaturdifferenz Θ_m und erhält folgende korrigierte Größen

1. Ordnung

$$h_{\infty 1} = \frac{h_{\text{exp}} + \left(h_{\text{exp}} - \frac{m}{c} \ln 2 \right) (0.36 + 0.02 \ln(uc)) \cdot \frac{\Theta_m}{u}}{1 + \frac{3.45}{(u + 11) \cdot uc}} \quad (15)$$

$$S_{\infty 1} = \frac{(uc)^{1.25} \cdot S_{\text{exp}}}{[(uc)^{1.25} + 0.44] \cdot [1 + (0.18 + 0.069 uc)] \frac{\Theta_m}{u}} \quad (16)$$

2. Ordnung

$$h_{\infty 2} = \frac{\left(h_{\text{exp}} - \frac{m}{c} \ln 2 \right) \cdot \frac{0.7}{2.3 + u} \Theta_m + h_{\text{exp}}}{1 + 0.19 (uc)^{-1.1}} \quad (17)$$

$$S_{\infty 2} = \frac{S_{\text{exp}}}{1 + \frac{0.071}{u} \Theta_m} \cdot \frac{(uc)^2}{(uc)^2 + (0.0375 - 0.00138 u) u} \quad (18)$$

Für DTA-Kurven vom AB -Typ können $h_{\infty AB}$ und $S_{\infty AB}$ mit Hilfe der Größe w (Gl. (12)) durch lineare Superposition der Gleichungen (15) und (17) bzw. (16) und (18) erhalten werden.

Analytische Computerprogramme

Die kinetische Auswertung einer DTA-Kurve erfordert, wenn sie zu den Aktivierungsdaten aller beteiligten Prozesse führen soll, die Berechnung theoretischer DTA-Kurven (vgl. [9]) von einem angenommenen Modell-Mechanismus aus und deren Anpassung an die experimentelle Kurve. Da solche Simulationen aber relativ große Rechenzeiten benötigen, sollte man möglichst viele Informationen über den Mechanismus aus Vorversuchen unter Anwendung weniger rechenintensiver Auswertemethoden sammeln. Dies erreicht man durch

1. Vorauswertung durch Anwendung von Gl. (1)
2. Ermittlung und Korrektur der mechanistischen Koordinaten M und S zur Diskussion des Reaktionstyps
3. Anwendung der Maßnahmen 1. und 2. auf weitere Experimente, die bei anderen Konzentrationen und/oder anderen Aufheizraten durchgeführt werden [6, 10].

Wir entwickelten daher zunächst ein analytisches FORTRAN IV-Programm, das aus beliebig vielen eingegebenen Kurvenpunkten mit äquidistanten Zeitintervallen maximale Signalhöhe, Halbwertsbreite, Formfaktor, Reaktionsenthalpie, Anfangs- und Peaktemperatur etc. sowie über Gl. (1) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für alle Punkte berechnet. Die Temperaturabhängigkeiten von Zellkonstante und ggf. auch Wärmekapazität werden dabei über fünf in der Apparatur bestimmbare lösungsmittel-spezifische Parameter berücksichtigt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der k -Werte werden dann vier Sätze von kinetischen Parametern (Aktivierungsenergien, Frequenzfaktoren, u -Parameter und Korrelationskoeffizienten nach gewichteter Geradenanpassung $\ln k$ gegen $1/T$) berechnet, und zwar

- a) für den Anfangsteil der Kurve (25%) und für die Gesamtkurve
- b) unter Annahme einer Reaktion 1. Ordnung und einer Reaktion 2. Ordnung (bzw. einer Reaktion vom AB -Typ). Von der Berechnung von Aktivierungsdaten für andere, ggf. gebrochene Ordnungen wurde abgesehen, weil ein Initiations-schritt im allgemeinen nur unimolekular oder bimolekular sein kann. Auch die Aktivierungsdaten einer brutto-angepaßten Reaktion von nicht 1. oder 2. Ordnung haben dann keine direkte Relevanz, so daß eine genauere mechanistische Untersuchung erforderlich wird.

Im Falle eines elementaren Prozesses sind die Brutto-Aktivierungsdaten als Endergebnis anzusehen; auch für komplexe Reaktionen werden sie jedoch gebraucht, nämlich zur Korrektur der mechanistischen Koordinaten nach den Gleichungen (15)–(18), in denen die Brutto- u -Werte eingehen. Während hier für den Formfaktor S nur *ein korrigierter* Wert resultiert, sind für den M -Index mindestens *zwei* Werte zu erwarten, weil dieser Index auf eine Initialreaktion 1. oder 2. Ordnung bezogen werden kann. Außerdem könnte man ihn auch auf die optimal angepaßte Brutto-Reaktion beziehen statt auf die – nicht so genau erfaßbare – Initialreaktion, was im Fall komplexer Prozesse zu veränderten Gebieten im S/M -Diagramm führen würde [6]. Da wir in den Beispielen dieser Arbeit nur 35–60 Kurvenpunkte ausgenutzt haben, beschränken wir uns hier auf die Bruttogrößen.

Simulationsprogramme

Zur Erstellung theoretischer v - oder DTA-Kurven für beliebige Reaktionsmechanismen mit bis zu 10 korrespondierenden Produkten schrieben wir in Zusammenarbeit mit Dr. B. Weimann ein Programm, das über eine Taylor-Entwicklung die kinetischen Differentialgleichungen schrittweise integriert und die erzeugte Kurve auf einem graphischen Terminal (VT 55 mit Kopierer von Digital Equipment Corp., Mass., USA) projiziert. Bei zu großen Ungenauigkeiten in der Konzentrationsbilanz wird die Schrittweite automatisch verkleinert. Solche Programme verwenden wir kooperativ mit dem analytischen Programm:

Die dort abgespeicherten experimentellen Kurvenordinaten wurden zusammen mit den berechneten Aktivierungsdaten, Enthalpien und anderen Parametern in das synthetische Programm überspeichert. Für Elementarprozesse werden die ermittelten Bruttodaten, für komplexe Prozesse die Initiationsdaten (als Startreaktion) für die Erzeugung der theoretischen Kurve verwendet; weitere Prozesse werden je nach Ergebnis der mechanistischen Vordiagnose hinzugefügt und ihre Aktivierungsdaten und Enthalpien bis zur Übereinstimmung von experimenteller und theoretischer Kurve gezielt verändert. Zur Begrenzung des Zeitaufwandes enthält das Programm zahlreiche Wiederholungsroutinen; z.B. für

1. Zusätzliche Eingabe einer Reaktion mit Durchschnittsdaten in beliebiger Verknüpfung
2. Änderung von E , $\lg k_{\infty}$ oder/und ΔH für irgendeine Reaktion
3. Änderung der Kurvenbreite ohne Änderung der Höhe
4. Umprogrammierung des Mechanismus
5. Überspeichern einer anderen DTA-Kurve (z.B. aus einer Testreihe) ohne Änderung des Simulationsmechanismus und der angenommenen Daten
6. Vorzeitiger Abbruch zur Zeitersparnis vor erneuter verbesserter Simulation u.a. . . .

Ergebnisse

Zur Kontrolle unserer Programme wurden zunächst die theoretischen DTA- und v -Kurven verschiedener angenommener Reaktionen 1. und 2. Ordnung mit dem Simulationsprogramm erstellt und mit dem analytischen Programm ausgewertet. Dabei zeigte sich, wie auch an experimentellen Kurven, daß diese Wiederauswertung zwar zu denselben Aktivierungsenergien, jedoch zu einem um etwa 0.15 erhöhten $\ln k_{\infty}$ gegenüber der direkten Anpassung durch eine theoretische Kurve führt. Der Unterschied beruht darauf, daß die Integration bei der analytischen Auswertung erst mit der ersten deutlichen Abweichung von der Nulllinie (Temperatur T_0), für die synthetische Kurve jedoch bereits bei viel tieferer Temperatur ($\approx 0.6 T_0$) beginnt.

Die DTA-Untersuchung einer 0.082 molaren Lösung von Phenylthiazol in Brombenzol [11] ergab für angenommene 1. Ordnung eine fast lineare Abhängigkeit von $\ln k$ gegen $1/T$ (Abb. 1a), aber die theoretische Kurve (ausgezogene Linie in Abb. 1b) stimmt vor dem Maximum nur dann befriedigend mit der experimentellen überein, wenn $\lg k_{\infty} = 12.24$ (statt 12.39) gewählt wird. Im zweiten Teil der Kurve treten starke Abweichungen auf, obwohl I_{mech} mit 0.95 praktisch einer formal elementaren Reaktion entspricht; die aus dem S -Index berechnete Ordnung beträgt jedoch 0.75, während sich aus dem M -Index 0.73 ergibt. Die Reaktion muß daher komplex verlaufen; z. B. könnte das nach der Stickstoffabspaltung zurückbleibende Bruchstück den Zerfall weiterer Substanz beschleunigen.

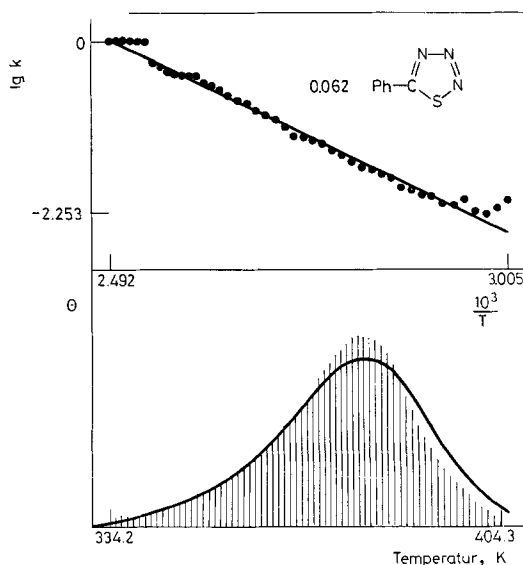


Abb. 1. 0.082 Phenylthiazotriazol in Bromobenzol [10]

$E = 95.8 \text{ kJ/mol}$
 Korr. koef. 0.99575

$\lg k_{\infty} = 12.39 \text{ (12.24)}$

Init. rk. 1. Ordnung?

$\Delta H = -338.3 \text{ kJ/mol}$

$S = 0.36 \text{ statt } 0.56$

$M = 0.0232 \text{ statt } 0.020$

$I_{\text{mech}} = 0.95 \quad n = 0.74$

In Abb. 2 sind $\ln k$ -Werte und DTA-Kurve für die bimolekulare Diels–Adler-Reaktion von trans-Cyclooctenon-2 mit Cyclopentadien [8, 12] bei fast äquimolekularem Komponentenverhältnis wiedergegeben. Auch hier erhält man eine befriedigende Gerade, und $\lg k_{\infty}$ muß für eine optimale Simulation mit einer Reaktion vom AB-Typ um 0.13 tiefer gewählt werden; jedoch ist die Anpassung der theoretischen Kurve im zweiten Teil wesentlich besser als im ersten Beispiel. Während der auf das 1 : 1-Verhältnis umgerechnete M -Index dem idealen für die 2. Ordnung sehr nahekommt, ist der analog korrigierte S -Wert mit 0.85 zu tief, so daß auch I_{mech} mit 0.87 zu tief liegt. Es ist daher anzunehmen, daß gegen Ende der Reaktion Nebenreaktionen ins Spiel kommen.

Im dritten Beispiel, der Reduktionsreaktion eines ozonidartigen Furanperoxids mit Triphenylphosphan (Abb. 3), ist $\ln k$ gegen $1/T$ wiederum nahezu linear, aber gegen Ende der Reaktion treten sehr starke Streuungen im Arrhenius-Diagramm auf. Im Verlauf der Reaktion nimmt nämlich der Einfluß der chemischen Kinetik auf die DTA-Kurve monoton ab, während der Einfluß der Wärmeleitungsphänomene stark zunimmt (vgl. [7] und die Gleichungen (15) bis (18)), so daß der letzte Teil der Kurve fast nur noch von der kinetischen Zellenkonstante c bestimmt wird. Dieser Sachverhalt wird im Computerprogramm durch das mit dem Reaktionsfortschritt abnehmende Gewicht der $\ln k$ -Werte für die Bestimmung von E und k_{∞} berücksichtigt. Die Modellkurve zeigt eine gute Übereinstimmung

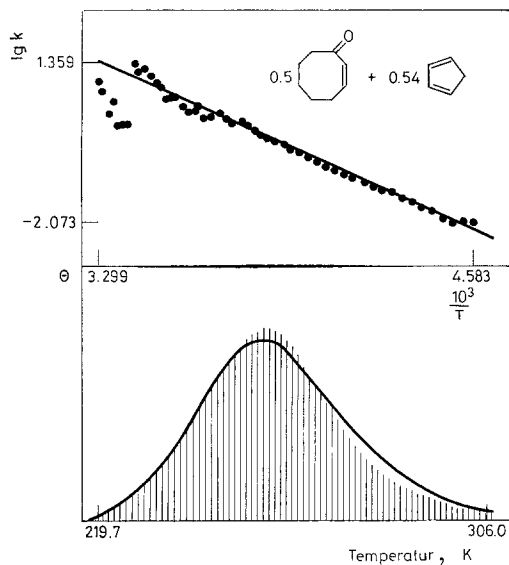


Abb. 2. 0.5 Trans-Cyclooctenon(3) + 0.54 Cyclopentadien in Methylcyclohexan [11]
 $E = 47.0$ kJ/mol $\lg k_{\infty} = 9.18$ (9.05) $\Delta H = -91.3$ kJ/mol
 Korr. koef. 0.99660 $S = 0.79$ $S_2 = 0.85$ statt 1.15
 Init. rk. AB-Typ? $M_{AB} = 0.0141$ $M_2 = 0.0137$ statt 0.013
 $I_{\text{mech}} = 0.86$

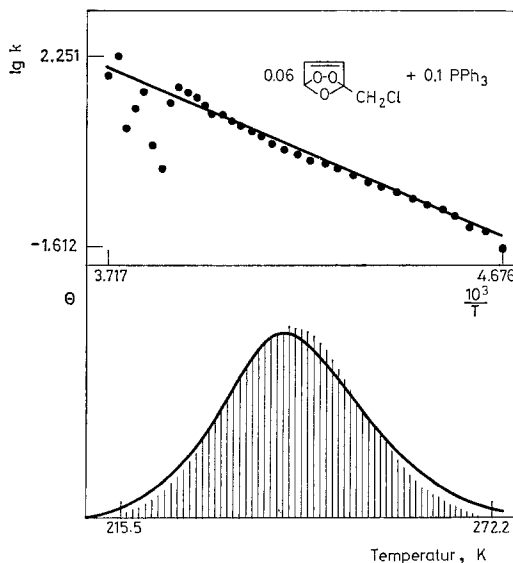


Abb. 3. 0.06 2,5-Epidioxy-5-chlormethyl-dehydrofuran + 0.1 Triphenylphosphan in THF
 $E = 66.7$ kJ/mol $\lg k_{\infty} = 14.83$ (14.68) $\Delta H = -376.7$ kJ/mol
 Korr. koef. 0.99603 $S = 0.94$ $S_2 = 1.05$ statt 1.15
 Init. rk. AB-Typ? $M_{AB} = 0.0125$ $M_2 = 0.0121$ statt 0.013
 $I_{\text{mech}} = 0.87$ ($n = 1.61$)

mit der experimentellen Kurve selbst noch hinter dem Maximum, und *M*- und *S*-Index entsprechen nach der Umrechnung auf reine 2. Ordnung fast den Idealwerten.

Die Reduktion des Grundkörpers, des 2,5-Epidioxy-Dihydrofurans [3, 13], die wegen des äquimolekular gewählten Komponentenverhältnisses nach 2. Ordnung verlaufen sollte, liefert im Arrhenius-Diagramm (Abb. 4a) keine befriedigende Gerade mehr. Entsprechend ist die Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller Kurve bereits vor dem Maximum schlecht (Abb. 4b), und der Formindex ist mit 0.69 viel zu tief. Da der *M*-Wert jedoch fast der 2. Ordnung entspricht, ist auch I_{mech} viel kleiner als 1; die Reaktion verläuft kom-

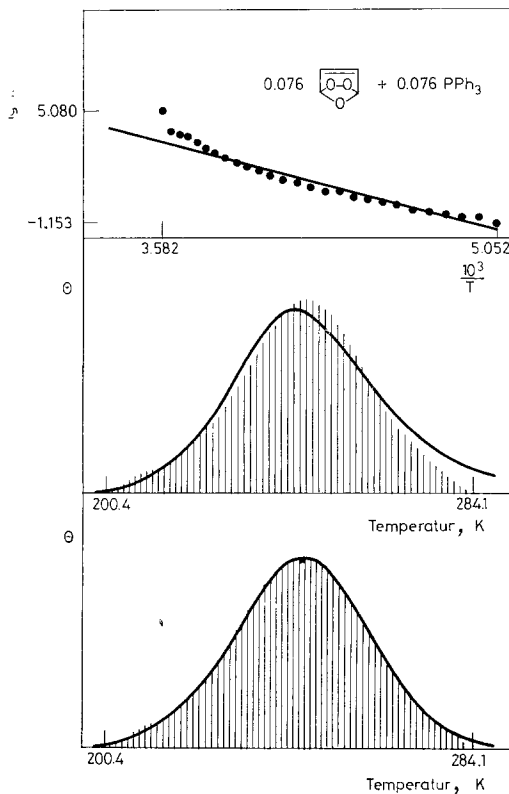
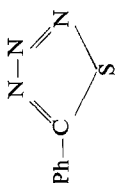
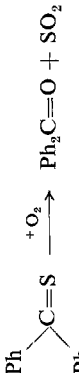

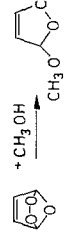
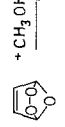
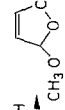






Abb. 4. 0.076 2,5-Epidioxy-dihydrofuran + 0.076 Triphenylphosphan in THF [3, 12]

$E = 45.2 \text{ kJ/mol}$	$\lg k_{\infty} = 10.51 (10.21)$	$\Delta H = -461.3 \text{ kJ/mol}$
Korr. Koeff. 0.98621		$S = 0.69 \text{ statt } 1.15$
	Init. rk. 2. Ordnung?	$M = 0.0126 \text{ statt } 0.013$
Annäherung durch 2 Parallelreaktionen:		$I_{\text{mech}} = 0.702$
Rk. 2. Ordnung, $E = 41.9$	$\lg k_{\infty} = 9.35$	$\Delta H = -508.1 \text{ kJ/mol}$
Rk. 1. Ordnung, $E = 83.2$	$\lg k_{\infty} = 16.25$	$\Delta H = -263.7 \text{ kJ/mol}$

$m \approx 1.5 \text{ K/min}$ für alle Versuche; k_{∞} in min^{-1} bzw. $L \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Tabelle 1
Kinetische Daten einiger weiterer Reaktionssysteme

Untersuchtes System Konzentration + Lösungsmittel	E	lg k _∞	S _{korr}	10 ⁴ M	t _{mech}	Bemerkungen
 Zersetzung in } 0.02 Brombenzol } 0.08	99.6 95.4	12.9 12.4	0.47 0.36	23.44 23.18	1.09 0.95	Reaktion formal 0.75-ter Ordnung
 0.115 in Diphenylmethan	255.3	30.7	0.81	14.48	0.91	komplex
 $C_2H_5O-C_6H_4-N=N \rightarrow C_8H_9N_3 + N_2$	91.7	16.4	0.48	21.80	1.02	Elementar; Typ: unimolekular
 0.135 in Pentan	90.0					
 + CH ₃ OH →  + H ₂ O						
 0.17 in Methylalkohol		12.8	0.66	19.75	1.10	Typ: pseudounimolekular
 Oxidation mit 0.3 (C ₆ H ₅ O) ₃ PO ₃	39.4	7.2	0.74	23.85	1.42	annähernd bimolekular
 2.1 in Dichlormethan						
 Di-Isopropyläthertroxid, Zersetzung 0.066 in Isopropyläther	67.0	11.6	0.57	21.79	1.11	fast elementar Typ; unimolekular ungenauer Korrelationskoeffizient
1. Ordnung (Elementarschritt)			0.56	19.87	1.00	
2. Ordnung (Elementarschritt)			1.10	13.18	1.00	

plex. Durch Berücksichtigung der parallelen unimolekularen Zersetzungsreaktion des Ozonids, die wir auch allein verfolgt haben, läßt sich aber eine gute Anpassung erzielen (Abb. 4c). Allerdings lassen sich für konkurrierende Prozesse die Daten der Reaktion mit der höheren Aktivierungsenergie nur ungenau bestimmen [vgl. 14, 15].

Tabelle 1 zeigt die kinetischen Daten und mechanistischen Koordinaten für einige weitere als uni- und bimolekular vermutete Prozesse. In den meisten Fällen zeigen sich deutliche Abweichungen von den erwarteten *S*- und *M*-Werten, was die Anwesenheit von Störreaktionen anzeigt [3, 16].

Diskussion und Ausblick

Beim Studium der graphischen Ergebnisse fällt auf, daß auch in Beispielen, in denen man eine befriedigende Arrhenius-Gerade beobachtet, die theoretische DTA-Kurve oft noch erheblich von der experimentellen abweicht. Da aber Simulations- oder Auswertefehler ausgeschlossen wurden, besagt dies, daß auch eine lineare Abhängigkeit von $\ln k$ von $1/T$ noch keine ausreichende Bedingung für das Vorliegen einer (mindestens formalen) Elementarreaktion ist. Wohl aber zeigt in solchen Fällen *mindestens eine* der mechanistischen Koordinaten deutliche Abweichungen von den Idealwerten, die für die entsprechende Elementarreaktion zu erwarten sind. Da die Bestimmung dieser Größen einen viel geringeren Rechenaufwand erfordert als die Totalsimulation der Kurven, dürften sie eine wertvolle Entscheidungshilfe für die Wahl eines passenden Reaktionsmechanismus darstellen. Dies gilt besonders für Versuchsreihen, da dann die Trends dieser Größen mit Konzentration, Aufheizgeschwindigkeit, Lösungsmittel dgl. im mechanistischen Diagramm [6, 10] studiert werden können.

Wir haben über 300 weitere Einzelversuche, davon über 100 mit zwei gelösten Reaktanten, mit den Programmen ausgewertet und kamen zu ganz analogen Schlüssen. Auch zeigte sich, daß bimolekulare Reaktionen bei äquimolekularem Verhältnis der Komponenten meist uneinheitlich ablaufen, weil dann wegen der Massenwirkung Störreaktionen am stärksten bevorzugt sind. Mit steigendem Überschuß einer Komponente wurde in vielen Fällen eine Abnahme der Komplexität des Reaktionsablaufs beobachtet (vgl. [8]). Wegen der Computersimulationen scheint jedoch die Brauchbarkeit des *M*-Index als reaktionart-spezifischer Größe auch für bimolekulare Reaktionen erwiesen. Es dürfte jedoch schwierig sein, vollkommene Beispiele auch für den äquimolekularen Fall zu finden, da die *M*- und *S*-Werte sehr empfindliche Größen sind. Dies sollte aber eher als Vorteil gesehen werden, denn wegen der Existenz dieser beiden Größen scheint das Konzept der nicht-isothermen Reaktionsanalyse, das stöchiometrische und kinetische Aspekte einschließt und in der DTA seine universellste Realisierung findet, optimal für die Untersuchung von Lösungsreaktionen zu sein [1].

Wir planen daher, mit einer größeren Datenmenge (über 200 Punkte pro Signal) zu arbeiten, was wir mit der Umstellung auf einen on-line-Computerbetrieb

kombinieren wollen. Erst dann lassen sich auch die Initial-Aktivierungsdaten mit befriedigender Genauigkeit bestimmen und das Problem der brutto- und anfangsbezogenen Reaktionsdaten effektiver untersuchen.

*

Wir danken den Herren Dr. L. Carlsen und Dr. J. Leitich für die Überlassung von Substanzen und für Anregungen, der Computerabteilung des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung (PDP10-Rechenanlage) für die Hilfe bei Programmierungsproblemen sowie Herrn G. Lindner für die Durchführung der Experimente.

Literatur

1. E. KOCH, *Non-Isothermal Reaction Analysis*, Academic Press, London, 1977.
2. E. KOCH, *Chemie Ing. Tech.*, 37 (1965) 1004.
3. E. KOCH, *J. Thermal Anal.*, 6 (1974) 483.
4. H. J. BORCHARDT und F. DANIELS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 41.
5. H. E. KISSINGER, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1702.
6. E. KOCH, *Angew. Chem.*, 85 381; *Int. Edn.*, 12 (1973) 381.
7. E. KOCH und B. STILKERIEG, *Thermochim. Acta*, 17 (1976) 1.
8. E. KOCH und B. STILKERIEG, *Thermochim. Acta*, 27 (1978) 69.
9. R. L. REED, L. WEBER und B. S. GOTTFRIED, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 4 (1965) 38.
10. Siehe Zitat 1, insbes. Kap. 4, 6 und 7.
11. Herrn Dr. L. Carlsen danken wir für die Überlassung einer Probe.
12. Herrn Dr. J. Leitich danken wir für die Überlassung von Proben.
13. E. KOCH, *Angew. Chem.*, 82, 306; *Int. Edn.* 9, (1970) 288.
14. H. JÜNTGEN und K. H. VAN HECK, *Fortsch. Chem. Forsch.*, 13 (1970) 601.
15. J. H. FLYNN und L. A. WALL, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 70A (1966) 487.
16. L. CARLSEN, A. HOLM, E. KOCH und B. STILKERIEG, *Acta Chem. Scand.*, B 31 (1977) 679.

RÉSUMÉ — On a développé, pour l'étude des courbes ATD obtenues par voie d'expériences, des relations et des programmes FORTRAN IV qui permettent de calculer les paramètres d'activation généraux et initiaux et d'autres grandeurs importantes, comme l'estimation de la demi-largeur et le facteur de forme corrigé pour une constante de cellule infiniment élevée et enfin, la projection simultanée des données d'expériences et théoriques de la courbe d'ATD sur un terminal. On a étudié quelques réactions bimoléculaires afin de reconnaître les réactions concurrentes et consécutives et d'estimer les paramètres d'activation.

ZUSAMMENFASSUNG — Zur Untersuchung experimenteller DTA-Kurven homogener Lösungsreaktionen wurden analytische Beziehungen und FORTRAN IV-Programme entwickelt, die eine Berechnung von Brutto- und Anfangs-Aktivierungsdaten und aller anderen signifikanten Größen, eine Bestimmung von Halbwertsbreite und Formfaktor und deren Korrektur auf unendlich hohe Zellenkonstante und schließlich die simultane Projektion der experimentellen und der theoretischen DTA-Kurve auf einem Terminal ermöglichen. Einige bimolekulare Reaktionen wurden auf Anwesenheit von Neben- oder Folgereaktionen geprüft und ihre Aktivierungsdaten abgeschätzt.

Резюме — Для изучения экспериментальных кривых ДТА, были разработаны аналитические взаимосвязи и программы Фортран IV, которые позволили проводить вычисления предельных и начальных активационных параметров и других важных показателей, опре-

деление полуширины и индекс формы, относящийся к бесконечной высоко-ячеечной константе и, конечно, для одновременного показа на термине экспериментальной и теоретической кривой ДТА. Были изучены некоторые бимолекулярные реакции с целью установления конкурентных и последовательных реакций и для определения активационных параметров.