

SIGNALHÖHEN UND CHARAKTERISTISCHE TEMPERATUREN VON DIFFERENTIELLEN THERMOANALYTISCHEN KURVEN VON EINSTUFENPROZESSEN

Dr. Erhard Koch
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
D-4330 Mülheim/Ruhr

ZUSAMMENFASSUNG

Die Lage derivativer thermoanalytischer Signale bimolekularer Prozesse auf der Zeit- bzw. Temperaturachse und ihre Höhe ergeben sich aus der "Theorie der Charakteristischen Reaktionsgeschwindigkeits-Koeffizienten" über die spezifische Zeit, die aus Aktivierungsparameterm und Heizrate berechnet werden kann. Analytische Ausdrücke, die auf DTA in einem "all-liquid"-System zu erweitern sind, werden vorgestellt; diese sind sowohl zur Vorplanung thermoanalytischer Experimente als auch für die Interpretation der Ergebnisse nützlich.

EINFÜHRUNG

Die Anwendung der thermischen Analyse auf reaktionskinetische Probleme in Lösung erfordert eine plausible und zuverlässig anwendbare Theorie für die Behandlung bimolekularer Reaktionen, die als unverzichtbare Grundbausteine komplexer Reaktionsmechanismen anzusehen sind. Während für lineare Temperaturerhöhung die Signale von Elementarprozessen erster und zweiter Ordnung (Molverhältnis (1:1)) inzwischen quantitativ zu beschreiben sind, existierte für bimolekulare Prozesse mit ungleichen Konzentrationen der Komponenten noch eine Lücke in der Theorie /1-3/.

Eine Möglichkeit, Lage und Form von Ratenkurven auch ohne explizite zeitliche Integration der Konzentration direkt zu beschreiben, beruht auf einem Näherungsansatz, den man wegen seiner Konsequenzen auch "Theorie der charakteristischen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten" nennen könnte. Sie basiert auf der Geschwindigkeitskonstanten am Maximum der Zeit/Raten-Kurve, die aus Reaktandenkonzentrationen A_0 und B_0 , Aktivierungsparametern E und k_∞ und Heizrate m zu berechnen ist. Das Resultat ist, daß man die Geschwindigkeitskoeffizienten für alle charakteristischen Stellen der Ratenkurve, wie Peakstart, Halbwerte, Maximum, Wendepunkte und Ende, sehr einfach über die spezifische Zeit der Reaktion berechnen kann, die durch Heizrate und Aktivierungsparameter definiert ist:

$$u_m = \frac{E}{m \cdot R \cdot (\ln k_\infty + \ln u_m)^2} \quad (1)$$

In der isothermen Kinetik kann man analog dem Produkt von Versuchszeit mit der Geschwindigkeitskonstante univariante Werte zuordnen; für eine Reaktion 1. Ordnung ist dies in Tab.1 gezeigt.

	Anfang	1.HW-Punkt	Maximum	2.HW-Punkt	Ende
$k(t - t_0) =$	0	$\ln 2$	0	-	$-\ln \chi$
$u k_0 =$	χ/e	≈ 0.25	1	≈ 2.8	$\approx 2.9 - \ln \chi$

Tab. 1. Univariante Produkte uk für eine Reaktion 1. Ordnung; $e=2.718$; χ =relative minimale Rate

Für die Signalhöhe am Maximum der Glockenkurve ergibt sich

$$\text{Nicht-isotherm: } v_m = -\frac{dA}{dt} = A_0 / (u_m \cdot e) \quad (2a); \quad \text{Isotherm: } v_m = v_0 = A_0 k \quad (2b)$$

CHARAKTERISTISCHE TEMPERATUREN FÜR BIMOLEKULARE REAKTIONEN

Für einen bimolekularen Prozess, der ja die Reaktionen 1. Ordnung (pseudounimolekular) und 2. Ordnung als Grenzfälle enthält, ergibt sich nach Integration des Zeitgesetzes für die Geschwindigkeitskonstante am Maximum ($=k_m$) schließlich /4/

$$(uk)_m = \frac{1}{B_0 - A_0} \cdot \frac{\frac{B_0}{A_0} Z_m - 1}{\frac{B_0}{A_0} Z_m + 1} \quad (3)$$

$$\text{mit } Z_m = \exp [(A_0 - B_0) \cdot (uk)_m] \quad (3a)$$

Diese Iterationsformel gibt bereits nach 5-6 Durchläufen genügend genaue Werte für $(uk)_m$. Im weiteren erhält man die entsprechenden k -Werte am Anfang des Peaks mit $\chi = v_0/v_m$:

$$k_0 = \chi \cdot k_m \frac{A_m}{A_0} \cdot \frac{B_0 - A_0 + A_m}{B_0} \quad (4)$$

mit

$$A_m = A_0 \frac{(B_0 - A_0) \cdot Z_m}{B_0 - A_0 \cdot Z_m} \quad (4a)$$

sowie am Ende über die zweite Iterationsformel, in der Z_e über Gl.(3a) analog wie Z_m definiert ist:

$$(uk)_e = (uk)_m + \frac{1}{A_o - B_o} \cdot [\ln (uk)_m - \ln (uk)_e + \ln \chi + \ln Y^2] \quad (5)$$

mit

$$Y = \frac{A_o Z_e - B_o}{A_o Z_m - B_o} \quad (5a)$$

Mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung lassen sich nun die entsprechenden charakteristischen Temperaturen T_o , T_m und T_e bzw. Zeiten leicht aus den Aktivierungsparametern berechnen.

Wir haben die Beziehungen an 29 verschiedenen Lösungsreaktionen sowohl durch "all-liquid DTA" als auch durch temperatur-programmierte UV-Reaktionsspektroskopie geprüft. Sofern die mechanistischen Koordinaten (Formfaktor S und Reaktionstypindex M) mit einem bimolekularem Prozess kompatibel sind, ergibt sich innerhalb der doppelten Standardabweichung eine befriedigende Übereinstimmung der experimentellen Temperaturen mit den vorausgerechneten /4/.

SIGNALHOEHEN DER RATENKURVEN BIMOLEKULARER PROZESSE

Für das Raten-Maximum einer bimolekularen Reaktion ergibt sich

$$v_m = k_m \cdot A_m \cdot (A_o - B_o + A_m) \quad (6)$$

Durch teilweises Einsetzen der Konzentration am Maximum nach Gl.(4a) erhält man schließlich

$$v_m = k_m \cdot A_m \cdot \left[\frac{B_o - A_o}{B_o - A_o Z_m} \right]^2 \cdot Z_m \quad (7)$$

Die Tabellen 2 und 3 zeigen die Übereinstimmung der Gl.(7) mit Ergebnissen für einige UV- und DTA-Experimente; bei letzteren wurde die Ratenkurve über die TIAN-Gleichung

$$v_t = \frac{C_p}{V|\Delta H|} \cdot c \cdot \theta + \frac{d\theta}{dt} \quad (8)$$

punktweise aus den DTA-Kurven berechnet.

DTA-SIGNALHÖHEN BEI BIMOLEKULAREN PROZESSEN

Während man für Ratenkurven im Rahmen der Näherung $u(t)=\text{const.}=u_m$ eine exakte Formel für die Signalhöhe erhält, ist dies für die DTA nicht möglich; wohl ließ sich aber für eine Reaktion 1.Ordnung von den physikalisch-chemischen Grundlagen her ein plausibler empirischer Näherungsausdruck entwickeln ("uc-Theorie" /5/):

$$\theta_m = \frac{a \cdot F}{(u_m c)^n} \quad (9)$$

mit $n \approx 0.65$, $a \approx 0.40$, $F = V|\Delta H| \cdot A_0 / C_p$ (c =kinetische Zellenkonstante, V =Volumen, ΔH =Reaktionsenthalpie, C_p = Wärmekapazität des Systems). Setzt man voraus, daß die maximale Temperaturdifferenz eine inverse Korrelation zur Breite, insbes. Halbwertsbreite ($=h_{AB}$) zeigt, so sollte dieser Ausdruck im Rahmen der uc-Theorie für bimolekulare Reaktionen wie folgt zu erweitern sein:

$$\theta_{m(AB)} = \frac{a \cdot F}{(u_m c)^n} \cdot \frac{2.25 \cdot \mu_m}{h_{AB}(c)} \quad (10)$$

Während die Halbwertsbreite einer Ratenkurve für eine Reaktion 1.Ordnung $2.25\mu_m$ beträgt, hängt sie für die DTA-Kurve einer bimolekularen Reaktion außer von den Reaktanden-Anfangskonzentrationen auch von der Zellenkonstanten c ab; je nach dem Molverhältnis, setzen wir sie additiv aus einem Anteil h_{1c} für die 1.Ordnung ($B_0 \gg A_0$) und einem Anteil h_{2c} für die zweite Ordnung ($B_0 = A_0$) zusammen /3,4/:

Tab.2 Ratenmaximum für bimolekulare Prozesse aus
derivativen Extinktionsmessungen im UV

Molarität/Komponenten	Lösungsm.		Rks.-typ	Molare Ext. änder.	Maximale Rate (10^5) ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$)			
	E	Lg A			Gl. (7)	Expt.	Simul.	
<u>EINSTUFEN-REAKTIONEN</u>								
.00023Ce(SO ₄) ₂ +.0011MA	21.9	17.2	1.25mH ₂ SO ₄	bimol.	4620	1.82	1.12	1.11
.0005Ce(SO ₄) ₂ +.0038MA	18.4	15.2	1.25mH ₂ SO ₄	bimol.	4385	3.71	1.92	2.96
.0011IBI +.19DME	10.1	7.3	THF	bimol.	440	4.72	4.50	4.40
.00025Ce(SO ₄) ₂ +.00225TA	40.0	30.6	1.25mH ₂ SO ₄	fast bimol.	1700	2.51	2.40	2.41
<u>KOMPLEXE REAKTIONEN</u>								
.17Diacetyl +.094 H ₂ O ₂	54.2	42.3	Wasser	komplex	42	1660	3083	3111
.14Diacetyl +.096 H ₂ O ₂	21.8	16.0	Wasser	Nachpeak	20	632	1034	740
.00025Ce(SO ₄) ₂ +.003GLY	20.9	17.4	1.25mH ₂ SO ₄	komplex	3472	1.60	0.88	0.77

Heizrate: ca. 1.5 K/min

E=Aktivierungsenergie (kcal/mol); GLY=Glyoxylsäure; A-Faktor ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$)
MA = Malonsäure; TA = Tartronsäure; IBI = Isobutyriden-indandion-(1,4);
DME = 1,1'-Dimethoxyethen; THF = Tetrahydrofuran

$$h_{AB(c)} = h_{1c} f_{AB} + h_{2c} (1 - f_{AB}) \cdot q_{AB} \quad (\text{empirisch}) \quad (11)$$

mit

$$f_{AB} = \ln \frac{e \left(\frac{B_0}{A_0} - 1 \right) + 1 + \xi}{\frac{B_0}{A_0} + \xi} \quad (\text{empirisch}) \quad (12)$$

($\xi \approx 0.6$) und

$$q_{AB} = \left[\frac{\lg k_{\infty} + \lg u_m}{\lg k_{\infty} + \lg u_m - \lg(uk)_m} \right]^2 \quad (13)$$

(exakt; vgl. Definition des Reaktionstyp-Index/1/). Dieser Faktor q_{AB} berücksichtigt, daß die Halbwertsbreite einer Reaktion 2. Ordnung (Molverhältnis 1:1, d.h. $f_{AB} = 0$) mit sinkender Startkonzentration der Reaktanden wegen der Arrhenius-Gleichung zunimmt in dem Maße, wie $\ln(uk)$ im Vergleich zu $\ln k_{\infty}$ ansteigt /1-3/. Ferner konnten wir mit dem Material unserer DTA-Datenbank (vgl./5/) den Gültigkeitsbereich der Gl.(9) und (10) durch Entwicklung eines besseren Ausdrucks für den Exponenten n erweitern:

$$n = 0.85 - 0.022A_0 |\Delta H| + (0.27 - 0.028A_0 |\Delta H|) \ln(u_m c) \approx 0.65 \quad (14)$$

Tab.3 zeigt, dass sich auch die DTA-Signalhöhen bimolekularer Reaktionen mit den Gleichungen (10) bis (14) vorausberechnen lassen, sofern neben den Aktivierungsdaten und der Reaktionswärme auch die Zellenkonstante der Apparatur für die Peaktemperatur bekannt ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein Weg zur direkten Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für das Ratenmaximum einer bimolekularen Reaktion aus den Aktivierungsparametern wird aufgezeigt. Diese Größe besitzt eine Schlüsselfunktion zur Berechnung folgender weiterer Daten eines

Tab.3 Maxima von Rate und Temperaturdifferenz aus
DTA-Messungen bimolekularer Prozesse

Mol/Komponenten Lösungsmittel	S (Theorie)	M · 10 ⁵ 10 ⁴ · max. Rate				θ _m [K]	
		Gl. (7) Expt. Simul.		Gl. (10) Expt.			
c Cp -ΔH							
.025Ce(SO ₄) ₂ + 0.025 MA	0.93	298	7.5	6.5	8.0	0.45	0.62
verd.H ₂ SO ₄	0.11 4.43 107	(1.14 306)					
.12CPD	0.96	255	43	38	44	0.47	0.39
CH ₂ Cl ₂	0.21 3.00 13.2	(1.14 284)					
.1 MSA + .1 Furan	1.49	358	38	49	38	0.06	0.06
Toluol	0.19 2.96 1.8	(1.14 284)					
.36 PO ₃ + .457 TME	0.71	331	172	316	255	5.93	7.40
CH ₂ Cl ₂	0.14 2.89 28.5	(1.02 309)					
.05 PO ₃ + .13 TTE	0.98	475	26	34	25	0.75	1.05
CH ₂ Cl ₂	0.16 2.90 38.5	(1.02 374)					
.015Ce(SO ₄) ₂ + .025 MA	0.61	301	8.6	8.0	7.8	0.11	0.14
verd.H ₂ SO ₄	0.10 3.91 17	(0.91 337)					
.1 Br ₂ + .25 Furan	0.95	449	22	25	21	0.32	0.38 [*])
CH ₂ Cl ₂ ^{***)}	0.14 2.90 16.5	(0.80 371)					
.055 PO ₃ + .11 CHD	0.60	378	38	41	31	3.11	2.98
CH ₂ Cl ₂	0.19 2.92 95.1	(0.99 371)					
.08 NaJO ₃ + .58 H ₂ O ₂	0.42	432	48	93	80	3.64	3.59
H ₂ O	0.12 5.56 112	(0.65 428)					
.005 NaBrO ₃ + 0.025Ce(SO ₄) ₂	2.99	715	2.0	2.0	1.6	0.57	0.55
verd.H ₂ SO ₄ ^{*)}	0.09 3.84 232	(0.66 427)					
.04 O ₃ + .83 DIP	0.55	410	29	20	21	0.26	0.24
CH ₂ Cl ₂	0.27 3.41 22.3	(0.60 452)					

Vgl. Tab.2; Heizrate: ca. 1.5 oder ^{*}) 0.8 K/Min; TME=Trimethylethen;
TTE=Tetramethylethen; CPD=Cyclopentadien-(1,3); CHD=Cyclohexadien-(1,3);
DIP=Diisopropyläther; c=Zellenkonstante (Min⁻¹); Cp=Wärmekapazität;
ΔH= Reaktionsenthalpie (kcal. mol⁻¹)

Zur Kontrolle des elementaren Verlaufs der Reaktionen dienen die mecha-
nistischen Koordinaten: S=Formfaktor; M=Reaktionstypindex (kcal·mol⁻¹ K⁻¹)

^{**)} 1.25 m; Zusatz von 0.025 m NaBr + 0.375 MA

^{***)} + 10 % Äthanol

derivativen TA-Signals: Maximale Rate, Geschwindigkeitskonstanten und Raten am Anfang und Ende, Temperaturen (am Anfang, Maximum und Ende sowie für Halbwerte und Wendepunkte), und Halbwerts- und Gesamtbreite des Signals. Für DTA-Kurven lassen sich maximale Temperaturdifferenz, Anfangs- und Endtemperatur, Halbwertsbreite und Formfaktor annähernd vorausberechnen.

Damit ergeben sich Form und Position solcher Signale auf der Temperatur- und Zeitachse direkt aus den Aktivierungsparametern und der Gesamtänderung der physikalischen Meßgröße für die gewählte TA-Methode, sofern die Änderungen des Messignals proportional zu der Summe der jeweiligen gewichteten kinetischen Flüsse in den Teilschritten angenommen werden können, wie in der TG, EGA, DSC, Reaktionsspektroskopie /6/. Wie wir gezeigt haben, sind diese Erkenntnisse auch auf die DTA zu übertragen. Die Anwendung von Computern kann also, unter Nutzung des neuen Gebiets "Artificial Intelligence", zur gezielten Vorausplanung thermoanalytischer Experimente mit beliebigen thermischen Reaktionen (Temperatur- und Messbereich?) und zu neuen Wegen zur Klärung komplexer organischer und anorganischer Reaktionen führen.

LITERATUR

- 1 E. Koch, Non-isothermal Reaction Analysis, Academic Press, London, 1977, S. 90-126, 401-513
- 2 E. Koch und B. Stilkerieg, Thermochim. Acta 17 (1976) 1
- 3 E. Koch und B. Stilkerieg, Thermochim. Acta 27 (1978) 69; J. thermal. Anal. 17 (1979) 395
- 4 E. Koch, J. thermal Anal., in Vorbereitung
- 5 E. Koch, Thermochim. Acta 82 (1984) 293; Thermochim. Acta 94 (1985) 43
- 6 W. W. Wendlandt, Thermal Methods of Analysis, Wiley-Interscience, New York, 1964