

## Kapitel 5

# Zusammengesetzte Reaktionen, Reaktionsmechanismen und komplexe kinetische Systeme

Ziel dieses Kapitels ist der Einblick in die Vielfalt der Kinetik zusammengesetzter Reaktionen, Kinetik wie sie sich zum Beispiel in der Atmosphäre oder während des Verbrennungsprozesses in Motoren, in einem Industriereaktor oder in einer lebenden Zelle abspielt. Um derart komplexe kinetische Systeme analysieren zu können, versucht man sie auf *elementare Prozesse* zurückzuführen. Es stellen sich dabei zwei Aufgaben: (i) Zunächst muss man einen Mechanismus aus Elementarreaktionen zusammensetzen, welcher das vorgegebene Reaktionssystem korrekt beschreibt. (ii) Sodann muss man das zu diesem Mechanismus gehörende System von Differentialgleichungen lösen.

Wir werden zunächst eine spezielle Klasse von Mechanismen behandeln, für die sich mit Hilfe der Methoden der linearen Algebra eine allgemeine Lösung der auftretenden Differentialgleichungen für die Konzentrationen aller beteiligten Stoffe angeben lässt: Die verallgemeinerte Kinetik erster Ordnung. Eine der einfachsten Anwendungen dieser Lösungen betrifft den Lindemann Mechanismus unimolekularer Reaktionen, für den wir sowohl die exakte Lösung als auch eine Näherungslösung im Rahmen der Bodenstein-Chapmanschen Quasistationaritätsannahme angeben werden.

Im Anschluss hieran werden wir einige Beispiele zusammengesetzter Reaktionen höherer Ordnung untersuchen. Kettenreaktionen führen uns zu einer weiteren wichtigen allgemeinen Klasse von Mechanismen. Das Kapitel schliesst mit einem Überblick über das methodische Vorgehen bei

der Untersuchung und quantitativen Behandlung der Kinetik zusammengesetzter Reaktionen.

## 5.1 Verallgemeinerte Kinetik erster Ordnung

Die verallgemeinerte Kinetik erster Ordnung hat folgende wichtige Anwendungen:

- statistische Mechanik
- Theorie unimolekularer Reaktionen
- spezielle Reaktionssysteme von Folgereaktionen
- Relaxationskinetik, insbesondere auch komplexer biochemischer Reaktionssysteme

### 5.1.1 Allgemeine Behandlung und Matrixschreibweise

Die verallgemeinerte Kinetik erster Ordnung ergibt sich, wenn  $N$  Stoffe  $A_L$  ( $L = 1, \dots, N$ , z.B.  $N$  Isomere) durch Reaktionen erster Ordnung miteinander verknüpft sind. Die Elementarreaktionen sind alle vom Typ:



$(-k_{ML})$  ist die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion *von*  $A_L$  *nach*  $A_M$ . Die scheinbar ungewöhnliche Reihenfolge der Indices hängt mit der Definition der Indices von Matrixelementen in der linearen Algebra zusammen.  $k_{ML}$  ist hier negativ definiert, also ist  $(-k_{ML})$  positiv. Setzt man alle diese Elementarreaktionen zusammen, so erhält man ein System von  $N$  gekoppelten Differentialgleichungen erster Ordnung:

$$\begin{aligned} -\frac{dc_1}{dt} &= k_{11}c_1 + k_{12}c_2 + \dots + k_{1L}c_L + \dots + k_{1N}c_N \\ -\frac{dc_2}{dt} &= k_{21}c_1 + k_{22}c_2 + \dots + k_{2L}c_L + \dots + k_{2N}c_N \\ &\vdots \\ -\frac{dc_M}{dt} &= k_{M1}c_1 + k_{M2}c_2 + \dots + k_{ML}c_L + \dots + k_{MN}c_N \\ &\vdots \\ -\frac{dc_N}{dt} &= k_{N1}c_1 + k_{N2}c_2 + \dots + k_{NL}c_L + \dots + k_{NN}c_N \end{aligned} \quad (5.2)$$

Die noch zusätzlich eingeführten positiven Konstanten  $k_{LL}$  entsprechen den Summen von Geschwindigkeitskonstanten für Prozesse, die zum Verschwinden der Stoffe  $L$  führen. Ein derartiges Gleichungssystem kann als Matrixgleichung aufgeschrieben werden. Matrizen werden im folgenden in fetten Buchstaben geschrieben.

$$-\frac{d\mathbf{c}(t)}{dt} = \mathbf{K} \mathbf{c}(t) \quad (5.3)$$

wobei  $\mathbf{K}$  die (quadratische) Matrix der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ML}$  ist und  $\mathbf{c}(t)$  der Konzentrationsvektor der  $c_L$  (Spaltenmatrix).

Explizit ausgeschrieben wird Gleichung (5.3):

$$\begin{pmatrix} -\frac{dc_1}{dt} \\ -\frac{dc_2}{dt} \\ \vdots \\ -\frac{dc_M}{dt} \\ \vdots \\ -\frac{dc_N}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_{11} & \dots & k_{1L} & \dots & k_{1N} \\ k_{21} & \dots & k_{2L} & \dots & k_{2N} \\ \vdots & & & & \vdots \\ k_{M1} & \dots & k_{ML} & \dots & k_{MN} \\ \vdots & & & & \vdots \\ k_{N1} & \dots & k_{NL} & \dots & k_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_M \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

Die Matrixdifferentialgleichung (5.3) bzw. (5.4) ist offenbar identisch mit dem System (5.2), wie man durch Ausmultiplizieren von Gl. (5.4) verifizieren kann. Die Lösung der Matrixdifferentialgleichung (5.3) erhält man ganz ähnlich wie die Lösung der einfachen Kinetik erster Ordnung, wobei man nur darauf achten muss, dass in der linearen Algebra das Produkt zweier Matrizen im allgemeinen nicht kommutativ ist:

$$\mathbf{c}(t) = \exp(-\mathbf{K}t) \mathbf{c}_0 \quad (5.5)$$

Wir haben hiermit eine Vielzahl von Differentialgleichungen (möglicherweise tausende) auf eine einzige Matrixdifferentialgleichung mit einer einzeiligen Lösung reduziert. Durch Einsetzen dieser Lösung in die Differentialgleichung verifiziert man deren Richtigkeit, wobei die Exponentialfunktion durch ihre Reihenentwicklung dargestellt wird. Das wollen wir hier ausführen. Für eine allgemeine Matrix  $\mathbf{Z}$  erhält man die Exponentialfunktion durch die Reihenentwicklung in der folgenden Gleichung

$$\exp(\mathbf{Z}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mathbf{Z}^n}{n!} \quad (5.6)$$

Diese Reihenentwicklung konvergiert für alle  $\mathbf{Z}$ . Hiermit erhält man

$$\exp(-\mathbf{K}t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\mathbf{K}t)^n}{n!} \quad (5.7)$$

Also

$$\frac{d\mathbf{c}(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \left[ \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\mathbf{K}t)^n}{n!} \right\} \right] \mathbf{c}_0 \quad (5.8)$$

und durch gliedweises Ableiten folgt (mit  $n' = n - 1$ )

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{c}(t)}{dt} &= \left[ \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{nt^{n-1} \mathbf{K}^n}{n!} \right] \mathbf{c}_0 = (-1) \mathbf{K} \left[ \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} \mathbf{K}^{n-1} \right] \mathbf{c}_0 \\ &= -\mathbf{K} \left[ \sum_{n'=0}^{\infty} (-1)^{n'} \frac{\mathbf{K}^{n'} t^{n'}}{n'!} \right] \mathbf{c}_0 = -\mathbf{K} \left[ \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{(-\mathbf{K}t)^{n'}}{n'!} \right] \mathbf{c}_0 \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$= -\mathbf{K} \exp(-\mathbf{K}t) \mathbf{c}_0 = -\mathbf{K} \mathbf{c}(t) \quad \text{q.e.d.} \quad (5.10)$$

Die praktische Berechnung der Exponentialfunktion erfolgt entweder durch ihre Reihenentwicklung oder mit anderen Verfahren, z.B. durch Diagonalisierung der Matrix  $\mathbf{K}$ . Die erstgenannte Methode funktioniert *immer*, da die Reihenentwicklung stets konvergiert, während die Transformation der  $\mathbf{K}$ -Matrix auf die gewünschte Diagonalform nicht immer durchführbar ist. Trotzdem wird die Transformationsmethode oft angewandt, nicht zuletzt wegen der Computerfreundlichkeit des Problems. Es sei hier kurz die allgemeine Lösungsmethode zusammenfasst.

1. Man beginnt mit der Ähnlichkeitstransformation der  $\mathbf{K}$ -Matrix auf Diagonalform:

$$\mathbf{X}^{-1} \mathbf{K} \mathbf{X} = \mathbf{Diago}(\lambda_J) \quad (5.11)$$

mit

$$\mathbf{Diago}(\lambda_J) = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & \ddots & & & \\ 0 & & & & \lambda_J & & \\ \vdots & & & & & \ddots & \vdots \\ 0 & & & & & \dots & \lambda_N \end{pmatrix} \quad (5.12)$$

$\mathbf{X}$  ist die Matrix der Eigenvektoren von  $\mathbf{K}$  (jede Spalte von  $\mathbf{X}$  ist ein Eigenvektor). Die  $\lambda_J$  sind die Eigenwerte von  $\mathbf{K}$ . Physikalisch entsprechen sie verallgemeinerten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Relaxation des kinetischen Systems ins Gleichgewicht, wobei der Sonderfall  $\lambda_1 = 0$  dem Gleichgewichtszustand selbst entspricht. Die konkrete Bedeutung der einzelnen  $\lambda_J$  ergibt sich aus der genauen Analyse des betrachteten kinetischen Systems, wie später noch an einigen Beispielen erläutert wird.

2. Es folgt die Berechnung der Exponentialfunktion mit Hilfe der Transformationsmatrix  $\mathbf{X}$ . Ein Satz aus der linearen Algebra besagt nämlich, dass gilt:

$$\mathbf{X}^{-1} f(\mathbf{K}) \mathbf{X} = \mathbf{Diago}(f(\lambda_J)) \quad (5.13)$$

mit

$$\mathbf{Diago}(f(\lambda_j)) = \begin{pmatrix} f(\lambda_1) & 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ 0 & f(\lambda_2) & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & \ddots & & & \\ 0 & & & & f(\lambda_j) & & \\ \vdots & & & & & \ddots & \vdots \\ 0 & & & & & \dots & f(\lambda_N) \end{pmatrix} \quad (5.14)$$

also gilt auch:

$$\mathbf{X}^{-1} \exp(-\mathbf{K}t) \mathbf{X} = \mathbf{Diago}(\exp\{-\lambda_j t\}) \quad (5.15)$$

Multipliziert man Gl. (5.15) von links mit  $\mathbf{X}$  und von rechts mit  $\mathbf{X}^{-1}$ , so folgt:

$$\exp(-\mathbf{K}t) = \mathbf{X} \mathbf{Diago}(\exp\{-\lambda_j t\}) \mathbf{X}^{-1} \quad (5.16)$$

da  $\mathbf{X}^{-1} \mathbf{X} = \mathbf{X} \mathbf{X}^{-1} = 1$  ist. Schliesslich findet man durch Einsetzen in Gl. (5.5) eine explizite Lösung der Differentialgleichung (5.3)

$$\mathbf{c}(t) = \mathbf{X} \mathbf{Diago}(\exp\{-\lambda_j t\}) \mathbf{X}^{-1} \mathbf{c}_0 \quad (5.17)$$

Wenn man die Eigenvektoren und Eigenwerte der Matrix  $\mathbf{K}$  der Geschwindigkeitskoeffizienten kennt, so erhält man also die Lösung des Systems (5.2) von gekoppelten Differentialgleichungen durch einfache Matrixmultiplikationen. In der Praxis gibt es eine Vielzahl von Computerprogrammen, die eine effiziente Berechnung von Eigenvektoren und Eigenwerten von Matrizen erlauben. Auf diesem Wege lassen sich gekoppelte Differentialgleichungen dieses Typs mit hundertern und tausenden von Reaktionen relativ problemlos lösen.

### Beispiele

Für eine einfache Kinetik erster Ordnung ( $N = 1$ , offenes System) gilt

$$-\frac{d\mathbf{c}(t)}{dt} = -\frac{dc_1}{dt} = K_{11} c_1 \quad (5.18a)$$

$$\mathbf{c}(t) = \exp(-\lambda_1 t) \mathbf{c}_0 = \exp(-K_{11} t) \mathbf{c}_0 \quad (5.18b)$$

Für die Kinetik 1. Ordnung mit Rückreaktion ( $N = 2$ , geschlossenes System), gilt

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_a c_A - k_b c_B \quad (5.19a)$$

$$-\frac{dc_B}{dt} = -k_a c_A + k_b c_B \quad (5.19b)$$

$$-\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_a & -k_b \\ -k_a & k_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} \quad (5.19c)$$

Die Eigenwerte erhält man durch "Nullsetzen" der Determinante

$$\begin{vmatrix} (k_a - \lambda) & -k_b \\ -k_a & (k_b - \lambda) \end{vmatrix} = 0 \quad (5.20)$$

also ist

$$(k_a - \lambda)(k_b - \lambda) - k_a k_b = 0 \quad (5.21)$$

und offensichtlich sind die Lösungen dieser quadratischen Gleichung

$$\lambda_1 = 0 \quad (5.22)$$

$$\lambda_2 = k_a + k_b = \tau_R^{-1} \quad (5.23)$$

wie man durch Einsetzen dieser Lösungen in Gl. (5.21) verifiziert. Dieses Ergebnis wurde schon im Kapitel 2.2 gefunden. Der Wert  $\lambda_1 = 0$  entspricht dem Gleichgewichtszustand für  $t \rightarrow \infty$ , während  $\lambda_2 = \tau_R^{-1}$  der Kehrwert der Relaxationszeit oder die effektive Geschwindigkeitskonstante für die Relaxation ins Gleichgewicht ist.

*Anmerkungen:*

- (i) Bisweilen werden in geschlossenen Systemen eine oder mehrere Rückreaktionen vernachlässigt.

Dies entspricht nicht der physikalischen Realität und ist oft nicht zu empfehlen. Meist führt das auch nicht wirklich zu Vereinfachungen, da die oben genannten Sätze für quasisymmetrische Matrizen nicht zur Anwendung kommen können.

- (ii) Manchmal kann man zu Gl. (5.3) eine Funktion  $\mathbf{f}(t)$  addieren, um komplexere offene Systeme zu modellieren

$$-\frac{d\mathbf{c}(t)}{dt} = \mathbf{K}\mathbf{c}(t) + \mathbf{f}(t) \quad (5.24)$$

Dies führt auf ein System von inhomogenen Differentialgleichungen erster Ordnung.

### Sonderfall des geschlossenen Reaktionssystems

Wenn für alle Reaktionen die Rückreaktionen berücksichtigt werden und die Gesamtstoffmenge erhalten bleibt, spricht man von einem *geschlossenen System* (sonst von einem *offenen System*).

Wegen des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität und des detaillierten Gleichgewichts Gl. (4.125) für Elementarreaktionen gilt dann mit den Gleichgewichtskonzentrationen  $c_I^{\text{eq}}$ ,  $c_J^{\text{eq}}$ :

$$\frac{K_{IJ}}{K_{JI}} = \frac{c_I^{\text{eq}}}{c_J^{\text{eq}}} \quad (5.25)$$

$\mathbf{K}$  ist in diesem Falle einer symmetrischen Matrix  $\mathbf{K}_s$  ähnlich, mit der Ähnlichkeitstransformation:

$$\mathbf{D}^{-1}\mathbf{K}\mathbf{D} = \mathbf{K}_s \quad (5.26)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{Diago} \left( \sqrt{c_I^{\text{eq}}} \right) \quad (5.27)$$

Man sagt auch  $\mathbf{K}$  sei "quasisymmetrisch".  $\mathbf{K}$  kann dann stets gemäss Gleichung (5.11) diagonalisiert werden. Die Spaltensummen von  $\mathbf{K}$  sind in dem betrachteten Sonderfall gleich Null, was physikalisch einem Erhaltungssatz für die Gesamtstoffmenge entspricht:

$$\sum_M K_{ML} = K_{LL} + \sum_{M \neq L} K_{ML} = 0 \quad (5.28)$$

oder für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Abreaktion des Stoffes  $A_L$ :

$$K_{LL} = - \sum_{M \neq L} K_{ML} \quad (5.29)$$

Alle  $K_{ML}$  sind negativ ( $M \neq L$ ). Wenn alle Stoffe  $M$  durch irgendeinen Reaktionsweg verknüpft sind, lässt sich zeigen, dass genau ein Eigenwert  $\lambda_I$  von  $\mathbf{K}$  gleich null ist (der Rang der Matrix ist dann  $N - 1$ ). Die Elemente  $X_{MI}$  des normalisierten Eigenvektors zu diesem Eigenwert entsprechen den normalisierten Gleichgewichtskonzentrationen  $c_M^{\text{eq}} / \sum_I c_I^{\text{eq}}$ . Alle anderen Eigenwerte  $\lambda_K$  sind positiv (reell). Hieraus folgt, dass gemäss Gleichung (5.17) alle Konzentrationen für  $t \rightarrow \infty$  dem Gleichgewichtswert  $c_I^{\text{eq}}$  zustreben. Man kann zeigen, dass die  $c_I(t)$  nur endlich viele Maxima und Minima durchlaufen können (gedämpfte Oszillation). Diese Überlegungen bleiben gültig, wenn das Reaktionssystem nicht aus Elementarreaktionen besteht. Dann braucht Gl. (5.25) nicht zu gelten. Solange nur  $K_{IJ}/K_{JI} > 0$ , bleiben die Überlegungen mit einer anderen Transformationsmatrix  $\mathbf{D}$  dieselben.

### 5.1.2 Lindemann Mechanismus unimolekularer Reaktionen ohne Rückreaktion

#### Vollständige Lösung

Wir betrachten den Mechanismus einer unimolekularen Reaktion mit grossem Überschuss des inerten Stosspartners M



Wir verwenden effektive Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (5.30) und (5.31) von scheinbar erster Ordnung

$$k_1 = k_a [M] \quad (5.33a)$$

$$k_2 = k_d [M] \quad (5.33b)$$

Da die Rückreaktion  $P \rightarrow X^*$  vernachlässigt wird, kann man dieses Reaktionssystem als offenes System mit einem Konzentrationsvektor der zwei Komponenten  $c_1 = [X_Z]$  und  $c_2 = [X^*]$  behandeln. Der Mechanismus geht auf [Lindemann 1922] zurück und ist wegen der genannten Vernachlässigung keine vollständige Beschreibung der unimolekularen Reaktion. Die Differentialgleichungen lauten:

$$-\frac{dc_1}{dt} = k_1 c_1 - k_2 c_2 \quad (5.34a)$$

$$-\frac{dc_2}{dt} = -k_1 c_1 + (k_2 + k_3) c_2 \quad (5.34b)$$

**K**-Matrix:

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} k_1 & -k_2 \\ -k_1 & (k_2 + k_3) \end{pmatrix} \quad (5.35)$$

Weil es sich um ein offenes System handelt, stellt sich *kein Gleichgewicht* innerhalb dieses so definierten Systems ein, deshalb ist kein Eigenwert der **K**-Matrix Null (der Rang der Matrix ist 2). Die Eigenwerte von **K** werden durch Nullsetzen der Determinante analog zur Gl. (5.20) berechnet. Dies führt wiederum auf eine quadratische Gleichung der Form  $\lambda^2 + p\lambda + q = 0$  und die Lösungen

$$\lambda_{1,2} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \quad (5.36a)$$

also für dieses Beispiel

$$\lambda_{1,2} = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4}(k_1 + k_2 + k_3)^2 - k_1 k_3} \quad (5.36b)$$

$$\lambda_{1,2} \geq 0 \quad (5.37)$$

Die Beziehung (5.37) ergibt sich aus der Forderung nach reellen Eigenwerten (Argument der Wurzel  $\geq 0$ ). Das Gleichheitszeichen ist für den betrachteten Fall physikalisch irrelevant (Bedingung:  $k_3 = 0$  oder  $k_1 = 0$ ). Für den Fall  $k_2 = 0$  mit  $k_1 = k_3$  erhält man einen entarteten Eigenwert  $\lambda_{1,2} = k_1$ , was hier dem einfachen exponentiellen Zerfall von  $X_Z$  entspricht.

Für den wichtigen Sonderfall, dass  $\lambda_1 \ll \lambda_2$  ist, erhält man eine Näherungsformel für  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ : Die Wurzel in Gl. (5.36b) kann durch eine nach dem 2. Glied abgebrochene Reihenentwicklung approximiert werden ( $x \ll y^2$ ):

$$\sqrt{y^2 + x} \simeq y + \frac{x}{2y} + \dots \quad (5.38)$$

Damit erhält man für  $\lambda_{1,2}$  näherungsweise den Ausdruck

$$\lambda_{1,2} \simeq \frac{k_1 + k_2 + k_3}{2} \pm \left\{ \frac{k_1 + k_2 + k_3}{2} - \frac{k_1 k_3}{k_1 + k_2 + k_3} \right\} \quad (5.39)$$

Also

$$\lambda_2 = k_1 + k_2 + k_3 - \frac{k_1 k_3}{k_1 + k_2 + k_3} \quad (5.40)$$

$$\lambda_1 = \frac{k_1 k_3}{k_1 + k_2 + k_3} \quad (5.41)$$

### Quasistationarität (I), mathematisch saubere Herleitung

Die abklingenden Lösungen, welche die Relaxation des gesamten Systems in den Zustand bei  $t \rightarrow \infty$  beschreiben, sind durch folgende Matrix gegeben:

$$\begin{pmatrix} \exp(-\lambda_1 t) & 0 \\ 0 & \exp(-\lambda_2 t) \end{pmatrix} \quad (5.42)$$

Wenn nun  $\lambda_1 \ll \lambda_2$  gilt, kann für hinreichend lange Zeiten der Term  $\exp(-\lambda_2 t)$  vernachlässigt werden, also effektiv  $\exp(-\lambda_2 t) \simeq 0$ :

$$\exp(-\mathbf{K}t) = \mathbf{X} \begin{pmatrix} \exp(-\lambda_1 t) & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \mathbf{X}^{-1} \quad (5.43)$$

Damit wird der *quasistationäre Zustand* beschrieben. Die Lösung hat dann folgende Form:

$$\begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix} = \exp(-\lambda_1 t) \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad (5.44)$$

$$a = \frac{k_2 + k_3}{k_1 + k_2 + k_3} c_1(0) + \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3} c_2(0) \quad (5.45a)$$

$$b = \frac{k_1(1 + k_3/k_2)}{k_1 + k_2 + k_3} c_1(0) + \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} c_2(0) \quad (5.45b)$$

Wir können nun das effektive Geschwindigkeitsgesetz für die Abnahme der Gesamtkonzentration  $c = c_1 + c_2$  des Reaktanden und die effektive Geschwindigkeitskonstante ermitteln

$$-\frac{dc}{dt} \stackrel{\text{def}}{=} k_{\text{eff}} c \quad (5.46a)$$

$$\text{also} \quad -\frac{d \ln c}{dt} = k_{\text{eff}} \quad (5.46b)$$

Einsetzen der Werte von  $c_1$  und  $c_2$  aus Gl. (5.44) ergibt

$$-\frac{d \ln(c_1 + c_2)}{dt} = \lambda_1 = k_{\text{eff}} = \frac{k_1 k_3}{k_1 + k_2 + k_3} \quad (5.46c)$$

Das Verhältnis  $a/b$  beschreibt die relativen Besetzungen  $c_1(t)/c_2(t)$  im quasistationären Zustand. Dieses ist offenbar keine Funktion der Zeit, was die Begründung für den Namen "quasistationär" ist. Die mathematischen Bedingungen für diesen quasistationären Zustand lauten wegen  $\lambda_1 \ll \lambda_2$ :

$$k_1 k_3 \ll \frac{1}{4} (k_1 + k_2 + k_3)^2 \quad (5.47)$$

Diese Bedingung kann beispielsweise durch

$$k_1 \ll k_2 \quad (5.48)$$

erfüllt werden, wobei also die Aktivierung viel langsamer als die Deaktivierung ist. Vom rein mathematischen Standpunkt aus sind andere Konstellationen denkbar, welche aber von physikalisch geringerer Bedeutung sind. Das betrachtete Reaktionsschema entspricht offenbar dem in Kap. 4.4 unter der vereinfachenden Annahme des thermischen Gleichgewichtes behandelten Schema. Im Gleichgewicht gilt wegen des Boltzmanngesetzes

$$\left( \frac{[X^*]}{[X_Z]} \right)_{\text{eq}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{g(X^*)}{g(X_Z)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (5.49)$$

Ausserdem kann man zeigen, dass mit  $c = [X] = [X^*] + [X_Z] = c_1 + c_2$  gilt

$$\left( \frac{[X^*]}{[X]} \right)_{\text{quasistationär}} \leq \left( \frac{[X^*]}{[X]} \right)_{\text{eq}} \quad (5.50)$$

$\Delta E$  ist in den meisten Fällen viel grösser als  $k_B T$  und  $g(X^*) \simeq g(X_Z)$ , also ist im quasistationären Zustand  $[X^*] \ll [X_Z]$  bzw.  $k_1 \ll k_2$ . Die Gleichgewichtskonzentration der reaktiven Teilchen  $X^*$  ist immer klein gegenüber der Konzentration der anderen beteiligten Teilchen. Die Teilchen  $X^*$  spielen dann quasi die Rolle eines "Flaschenhalses" in der allgemeinen Formulierung aus Kap. 4.3.1, auch wenn wir hier nicht von der Theorie des Übergangszustandes sprechen. Setzt man dieses wichtigste Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten, eben  $k_1 \ll k_2$ , in den approximativ geltenden Ausdruck für  $\lambda_1$  ein, so erhält man für  $k_{\text{eff}}$ :

$$k_{\text{eff}} = \lambda_1 \simeq \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} \quad (5.51)$$

### Quasistationarität (II), vereinfachte Herleitung nach Bodenstein-Chapman

Die folgende Bedingung gelte stets:

$$[X_Z] \gg [X^*] \quad (5.52)$$

also gilt für das Verhältnis

$$\frac{[X^*]}{[X_Z]} \approx \text{const} \ll 1 \quad (5.53)$$

Man betrachte nun die gemeinsame zeitliche Abnahme von  $X_Z$  und  $X^*$  gleichzeitig, also die Summe

$$\frac{d([X_Z] + [X^*])}{dt} = \frac{d[X]}{dt} \quad (5.54)$$

In dieser Summe darf man die Näherung machen:

$$\frac{d[X^*]}{dt} \approx 0 \quad (5.55)$$

Natürlich gilt dies *nicht absolut*, sonst gäbe es ja keine Reaktion. Genau genommen bedeutet Gl. (5.54), dass  $d[X^*]/dt \ll d[X_Z]/dt$  angenommen wird. Also gilt näherungsweise:

$$\frac{d[X^*]}{dt} = k_1 [X_Z] - (k_2 + k_3) [X^*] = 0 \quad (5.56)$$

Mit Hilfe von Gleichung (5.56) hat man also eine Differentialgleichung in dem gekoppelten System durch eine einfache algebraische Gleichung ersetzt, mit

$$[X^*] = \frac{k_1 [X_Z]}{k_2 + k_3} \quad (5.57)$$

Durch Einsetzen erhält man für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3 [X^*] = \frac{k_1 k_3 [X_Z]}{k_2 + k_3} \quad (5.58)$$

und mit Verwendung von Gl. (5.51):

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{\text{eff}} [X] \quad (5.59)$$

Für  $k_{\text{eff}}$  erhält man also genau wie im Abschnitt Quasistationarität (I) den Ausdruck

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} \quad (5.60)$$

Das Bodenstein-Chapmansche Quasistationaritätsprinzip kann analog auch bei gekoppelten Reaktionssystemen höherer Ordnung eingesetzt werden. Allerdings ist dann eine saubere mathematische Begründung wie im Abschnitt Quasistationarität (I) dargestellt nicht immer so leicht möglich. Man muss mit Vorsicht vorgehen.

Es besteht ein prinzipieller Unterschied in der Vorgehensweise von Quasistationarität (I) im Vergleich zu Quasistationarität (II). Bei (I) wird zunächst eine exakte Lösung, mit Gl. (5.36b), der Differentialgleichungen (5.34) gefunden und sodann in dieser *Lösung* eine oder schrittweise mehrere Näherungen gemacht, die zu Gl. (5.39), (5.46c) und schliesslich (5.51) führen. Demgegenüber wird bei der Methode (II) nach Bodenstein-Chapman zunächst eine Näherung in den Differentialgleichungen (5.34) gemacht, und diese Näherungsgleichungen dann integriert. Auf

den prinzipiellen Unterschied in der Vorgehensweise bei solchen Näherungslösungen von Differentialgleichungen haben wir schon früher in Kap. 2.3.3 in anderem Zusammenhang hingewiesen. Beim Verfahren (I) kann man darauf vertrauen, eine gültige Näherungslösung zu erhalten, wenn die Voraussetzungen für die Näherung erfüllt sind. Demgegenüber besteht beim Verfahren (II) immer die Gefahr, dass ein scheinbar kleiner Fehler in der Näherung an die Differentialgleichung nach Integration zu einem grossen Fehler in der Näherungslösung der Differentialgleichung führt. Man muss diese Möglichkeit stets im Auge behalten, wenn man das Bodensteinsche Quasistationaritätsprinzip verwendet. Trotz dieses Problems ist dieses Näherungsverfahren in der Praxis wegen seiner Einfachheit ausserordentlich nützlich.

### Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen

$k_1$  und  $k_2$  sind effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, proportional zu  $[M]$ . Damit ergibt sich aus Gl. (5.60):

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_3 k_a [M]}{k_d [M] + k_3} = \frac{k_3 k_a}{k_d + k_3 / [M]} \quad (5.61)$$

Durch Inversion dieses Ausdruckes erhält man die bequeme lineare Darstellung:

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{k_d + k_3 [M]^{-1}}{k_3 k_a} = \frac{k_d}{k_3 k_a} + \frac{1}{[M] k_a} \quad (5.62)$$

Aus der Steigung der linearen Auftragung von  $1/k_{\text{eff}}$  als Funktion von  $1/[M]$  könnte man dann  $1/k_a$  bestimmen, sowie aus dem Achsenabschnitt  $k_d/(k_3 k_a)$ , wobei  $(k_a/k_d)$  der Gleichgewichtskonstanten zwischen angeregten und nicht angeregten Molekülen entspricht. Man kann also effektiv noch  $k_3$  und damit alle Geschwindigkeitskonstanten des Lindemann Mechanismus aus diesem Diagramm ablesen. Bild 5.1 zeigt das Ergebnis einer realen Messung in dieser Auftragung. Die Darstellung ist nicht linear.

Warum findet der Experimentator keine Gerade? Die Antwort ist klar, das Modell ist zu einfach. In Wahrheit müsste man mit vielen verschiedenen Zuständen X und X\* rechnen, was zu einer verallgemeinerten Kinetik erster Ordnung grosser Dimension führt. Darum bevorzugt man häufig eine andere Darstellung, in der Grenzwerte für kleine und grosse Konzentrationen von M ermittelt werden können. Das ist in Bild 5.2 dargestellt. Aus der Steigung in der doppelt logarithmischen Darstellung von  $\ln k$  als Funktion von  $\ln[M]$  ergibt sich die Reaktionsordnung  $m_M$  bezüglich  $[M]$ , sowie die Gesamtordnung  $m = m_M + 1$ .

Man findet

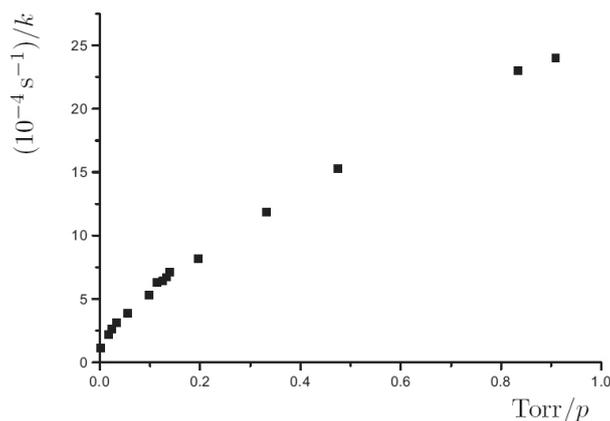


Abbildung 5.1: Thermische Isomerisierung von Methylisocyanid bei 230.4 °C (nach [Schneider, Rabinovitch 1962]).

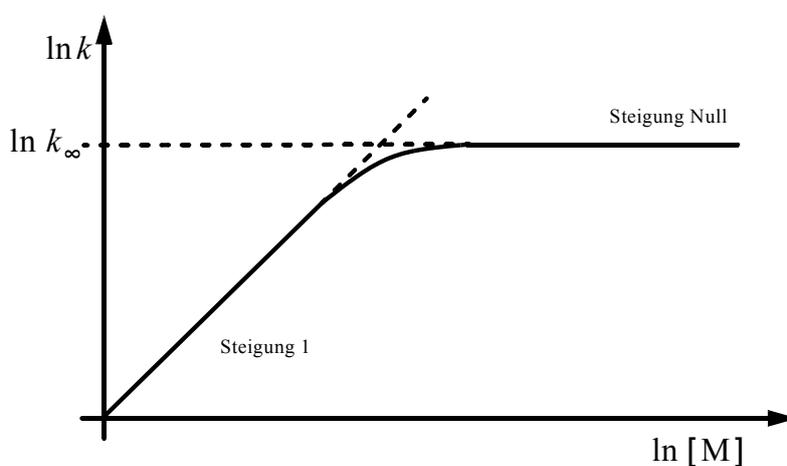


Abbildung 5.2: Lindemann Mechanismus unimolekularer Reaktionen, Grenzwertbestimmung.

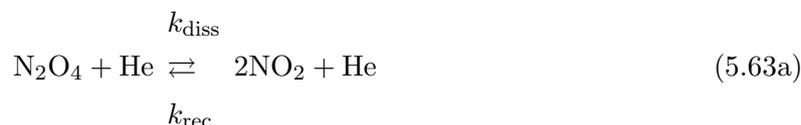
- für kleine  $[M]$ : Steigung 1; Niederdruckgeschwindigkeitskonstante  $k_0 \propto [M]$ , Reaktion scheinbar 1. Ordnung (real 2. Ordnung)
- für grosse  $[M]$ : Steigung 0; ( $k_\infty = \text{const} \neq f([M])$ ), Reaktion 1. Ordnung, Hochdruckgeschwindigkeitskonstante  $k_\infty$ .

Tabelle 5.1 fasst die verschiedenen Fälle zusammen.

[M]	$k_{\text{eff}}$	eff. Ordnung insgesamt
klein (Niederdruckbereich)	$k_0 = k_{\text{eff}} = k_a [\text{M}]$	2. Ordnung (scheinbar 1. Ordnung)
Mitte des Übergangsbereichs	$k_{1/2} = \frac{1}{2} k_\infty$	zwischen 1. und 2. Ordnung
gross (Hochdruckbereich)	$k_\infty = k_{\text{eff}} = \frac{k_3 k_a}{k_d}$	1. Ordnung

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Grenzwerte der Geschwindigkeitskonstanten des Lindemann-Mechanismus.

Völlig analoge Überlegungen ergeben sich für bimolekulare Rekombinationsreaktionen als Umkehr einer unimolekularen Dissoziation. Oft sind nicht alle Druckbereiche experimentell vollständig zugänglich. Dann ist man darauf angewiesen, mit theoretischen Modellen eine Extrapolation durchzuführen. Das ist in Bild 5.3 für das Beispiel der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{rec}} = f([\text{He}])$  in der Reaktion



gezeigt.  $k_{\text{rec}}$  wurde in  $T$ -Sprung Relaxationsexperimenten bei 255 K und He-Drücken zwischen 300 mbar und 200 bar von [Markwalder et al. 1992] aus der Relaxationszeit  $\tau_{\text{R}}$  (siehe Kap. 3) nach

$$k_{\text{rec}} = \tau_{\text{R}}^{-1} / (K_c + 4[\text{NO}_2]) \quad (5.63b)$$

bestimmt.  $K_c$  ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion Gl. (5.63a). Selbst der relativ hohe experimentelle Grenzdruck von 200 bar ist hier ungenügend, um den Hochdruckgrenzwert direkt zu erhalten. Der angegebene Grenzwert in Bild 5.2 ergab sich aus der theoretischen Extrapolation der gemessenen Werte.

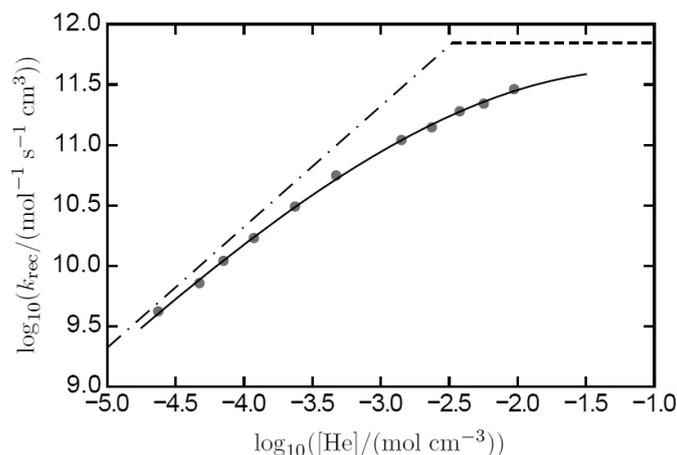


Abbildung 5.3: Übergangsbereich der Rekombinationsreaktion als Umkehrung einer unimolekularen Reaktion Gl. (5.63a) [Markwalder et al. 1992]. Die Punkte sind gemessene Werte, die Linie eine theoretische Anpassung.  $[\text{He}]$  entspricht Drücken zwischen 0.3 bar und 200 bar. Die gestrichelten Linien entsprechen einer Extrapolation zu den Niederdruckgrenzwerten (Steigung 1, mit  $k_{\text{rec},0} = (2.1 \pm 0.2) \times 10^{14} [\text{He}] \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) und den Hochdruckgrenzwerten (Steigung 0, mit  $k_{\text{rec},\infty} = (7.0 \pm 0.7) \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) alles für 255 K.

### Temperaturabhängigkeit der unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten

Wir haben in Kap. 4 die Temperaturabhängigkeit der effektiven Geschwindigkeitskonstanten für den Fall einer Gleichgewichtsannahme zwischen  $X_Z$  und  $X^*$  diskutiert. Dies entspricht dem Hochdruckbereich der unimolekularen Reaktion, wo nach Gl. (5.62) und (5.60) folgt, dass gilt:

$$k_{\infty} = k_{\text{eff}} \simeq \frac{k_1}{k_2} k_3 = K_c k_3 \quad (5.64a)$$

Gemäss den dort getroffenen Annahmen gilt weiterhin:

$$\frac{d \ln k_{\infty}}{d(1/T)} = -\frac{E_A}{R} = \frac{d \ln K_c}{d(1/T)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (5.64b)$$

da  $k_3 \neq f(T)$  und  $K_c \propto \exp(-\Delta E/RT)$ , also  $A$  und  $E_A$  temperaturunabhängig sind. Im Hochdruckbereich der unimolekularen Reaktion können wir weiterhin die Quasigleichgewichtsannahmen der Theorie des Übergangszustandes als erfüllt ansehen, so dass diese Theorie gemäss Gl. (4.97) angewendet werden darf. Im Niederdruckbereich der unimolekularen Reaktion darf die Theorie des Übergangszustandes in dieser Form nicht angewendet werden. Vielmehr ist die effektive Geschwindigkeitskonstante völlig bestimmt durch die Geschwindigkeit der Aktivierung, gemäss Gl. (5.61) für kleine  $[\text{M}]$ :

$$k_0 = k_{\text{eff}} = k_a [\text{M}] = k_1 \quad (5.65)$$

Um hier eine Temperaturabhängigkeit abzuschätzen, müsste man etwas über die Temperaturabhängigkeit des mittleren Stossquerschnittes für die Stossaktivierung  $\sigma_a$  wissen:

$$k_a = \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \langle \sigma_a \rangle \quad (5.66)$$

Ein möglicher Grenzfall wäre  $\langle \sigma_a \rangle \simeq \text{const} \neq f(T)$ . Dann wäre  $E_A = RT/2$ , wie sich aus der Ableitung  $d \ln k_a / d(1/T)$  ergibt. Diese Annahme wäre wohl nur plausibel wenn  $\Delta E \ll k_B T$  gilt. Im anderen Grenzfall  $\Delta E \gg k_B T$  könnte man annehmen, dass der Desaktivierungsquerschnitt  $\sigma_d$  ungefähr konstant ist.

$$k_d = \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \langle \sigma_d \rangle \quad (5.67)$$

Verwendet man

$$K_c = \frac{k_a}{k_d} = \frac{g^*}{g_Z} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (5.68)$$

so findet man

$$k_a = k_d K_c = \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \langle \sigma_d \rangle \frac{g^*}{g_Z} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (5.69)$$

hieraus folgt

$$-\frac{d \ln k_a}{d(1/T)} = \frac{E_A(T)}{R} = \frac{\Delta E}{R} + \frac{1}{2}RT \quad (5.70a)$$

oder

$$E_A(T) = \Delta E + \frac{1}{2}RT \quad (5.70b)$$

also eine schwache Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie nach Arrhenius. In Wahrheit muss man jedoch noch andere Ursachen dieser Temperaturabhängigkeit in Betracht ziehen. So ist zum Beispiel  $k_3$  nicht unabhängig von der Anregungsenergie, und man müsste viele angeregte Zustände mit einem energieabhängigen  $k_3(E)$  berücksichtigen. Dieser und weitere Effekte werden in einer allgemeineren Theorie nach Lindemann-Hinshelwood-Rice-Ramsperger-Kassel-Markus (LH-RRKM oder einfach RRKM) behandelt. In der Praxis findet man in der Regel, dass die Arrhenius Aktivierungsenergie im Hochdruckbereich nahe bei der Schwellenenergie  $E_0$  ( $\Delta E$ ) liegt, während sie im Niederdruckbereich oft wesentlich kleiner als  $E_0$  ist.

### 5.1.3 Relaxationskinetik

Ein allgemeines, geschlossenes Vielschrittreaktionssystem *beliebiger Ordnung* mit  $n+1$  Zuständen kann bei *kleiner Auslenkung* aus dem Gleichgewicht auf  $n$  gekoppelte Differentialgleichungen 1. Ordnung in den Auslenkungsvariablen

$$x_i = \frac{C_i - C_i^{\text{eq}}}{\nu_i} \quad (5.71)$$

reduziert werden. Für grosse Auslenkungen kann das Gleichungssystem im Allgemeinen nicht mehr linearisiert werden.

Die Matrixdifferentialgleichung für die Auslenkungsvariablen lautet:

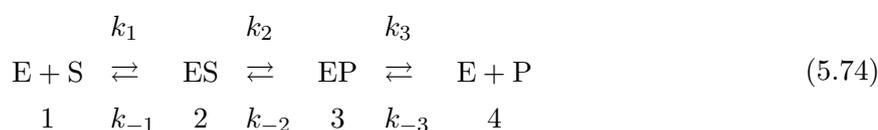
$$-\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{K} \mathbf{x} \quad (5.72)$$

Die Diagonalisierung von  $\mathbf{K}$  ergibt  $n$ , möglicherweise zusammenfallende Eigenwerte  $\lambda_i$ , welche die Kehrwerte der Relaxationszeiten sind:

$$\lambda_i = 1/\tau_i \quad (5.73)$$

In den Relaxationsexperimenten werden diese Relaxationszeiten  $\tau_i$  gemessen, nicht einzelne Geschwindigkeitskonstanten.

Ein praktisches Beispiel ist die enzymkatalysierte Reaktion



E ist das Enzym, S das Substrat, ES bezeichnet den Enzym-Substratkomplex während EP für den Enzym-Produktkomplex steht, der anschliessend in das Enzym und das Produkt zerfällt. In diesem System findet man also vier Zustände mit den Auslenkungsvariablen  $x_i$  und demzufolge drei Relaxationszeiten  $\tau_i$ . Aus diesen drei Relaxationszeiten können mit Hilfe der drei Gleichgewichtskonstanten die sechs Geschwindigkeitskonstanten prinzipiell ermittelt werden. Tabelle 5.2 zeigt einen Überblick über die "Zustände" und die effektive  $\mathbf{K}$ -Matrix.

Zustand	1	2	3	4
1	$k_{11}$	$k_{12}$	$k_{13}$	$k_{14}$
2	$k_{21}$	$k_{22}$	$k_{23}$	$k_{24}$
3	$k_{31}$	$k_{32}$	$k_{33}$	$k_{34}$
4	$k_{41}$	$k_{42}$	$k_{43}$	$k_{44}$

Tabelle 5.2: "Zustände" gemäss Gl. (5.74) des allgemeinen kinetischen Systems.

Die effektiven Konzentrationsvariablen sind hier also  $C_E - C_E^{\text{eq}}$  etc. Die effektive Geschwindigkeitskonstantenmatrix  $k_{ij}$  lässt sich gemäss den in Kap. 3.4 diskutierten Vorgehensweisen ermitteln. Schliesslich muss dann zur Ermittlung der gemessenen Relaxationszeiten die effektive  $\mathbf{K}$ -Matrix auf Diagonalform gebracht werden, in welcher die  $\lambda_i$  explizit erscheinen.

Solche komplexen Relaxationssysteme sind Gegenstand spezieller Abhandlungen und sollen hier nicht weiterverfolgt werden. Es sei hier auf [Castellan 1963], [Bernasconi 1976, Hammes 1978, Quack 1984] verwiesen.

## 5.2 Zusammengesetzte Reaktionen höherer Ordnung

Da in der Natur eine grosse Vielfalt solcher Reaktionen zu finden sind, sollen sie hier anhand von einigen Beispielen behandelt werden. Hierbei werden wir auch einige weitere Konzepte kennenlernen. Zum Einen werden wir sehen, wie die effektive Produktbildungsgeschwindigkeit in einer *Bruttoreaktion*, die sich aus mehreren Reaktionen in einem Mechanismus ergibt, zu formulieren ist. Wir werden das Prinzip der Quasistationarität auf Reaktionssysteme anwenden, die Reaktionen höherer Ordnung enthalten, wobei die strenge Begründung, die im Fall der verallgemeinerten Kinetik erster Ordnung möglich war, allerdings wegfällt. Die betreffende Näherung ist hier also unter Umständen problematisch (siehe Kapitel über Kettenreaktionen). Wir werden weiterhin den Sonderfall der Quasistationaritätsannahme kennenlernen, der sich bei Annahme eines schnellen Vorgleichgewichts in einer Reaktion ergibt.

Neben diesen einfachen Konzepten in der Behandlung einfacher Mechanismen der Kinetik werden wir einige chemisch bedeutsame Reaktionssysteme als Beispiele diskutieren. Die erste Klasse von Reaktionen sind die nukleophilen Substitutionsreaktionen, die in der organischen Chemie wichtig sind. Uns werden hier allerdings in erster Linie die mechanistisch kinetischen Aspekte interessieren.

### 5.2.1 Nukleophile Substitutionsreaktionen ( $S_N$ -Mechanismus)

**Nukleophile Substitution ( $S_N1$ ), Dissoziations- Assoziationsmechanismus: Quasistationarität**

Als Beispiel betrachten wir das Reaktionsschema



Die Bruttoreaktion ist die Summe der beiden Gleichungen (5.75a) und (5.75b):



Das Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von RY ergibt sich aus Gl. (5.75b)

$$\frac{d[\text{RY}]}{dt} = k_3 [\text{Y}^-] [\text{R}^+] \quad (5.77)$$

Die Quasistationaritätsannahme für das wenig stabile Carbokation  $[R^+]$  ergibt:

$$\left(\frac{d[R^+]}{dt}\right)_{\text{QS}} \simeq 0 = k_1 [RX] - k_2 [R^+]_{\text{QS}} [X^-] - k_3 [R^+]_{\text{QS}} [Y^-] \quad (5.78)$$

Hieraus ergibt sich die quasistationäre Konzentration von  $[R^+]_{\text{QS}}$  zu

$$[R^+]_{\text{QS}} = \frac{k_1 [RX]}{k_2 [X^-] + k_3 [Y^-]} \quad (5.79)$$

Wiederum wird eine Differentialgleichung für  $[R^+]$  durch eine algebraische Gleichung (5.79) ersetzt. Es gilt hiermit durch Einsetzen von  $[R^+]$  in Gl. (5.77)

$$\frac{d[R^+]}{dt} = k_3 [Y^-] \frac{k_1 [RX]}{k_2 [X^-] + k_3 [Y^-]} \quad (5.80)$$

Das Zeitgesetz ist nicht von der einfachen Form Gl. (1.23), es gibt also keine Reaktionsordnung. Falls jedoch die Bedingung

$$k_3 [Y^-] \gg k_2 [X^-] \quad (5.81)$$

erfüllt ist, finden wir ein Zeitgesetz effektiv 1. Ordnung, nämlich

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_1 [RX] \quad (5.82)$$

Dieser Fall entspricht der für die  $S_N1$ -Reaktion üblichen Annahme, dass der Schritt (5.75a) langsam ist, während (5.75b) schnell ist. Gilt aber das Umgekehrte, also  $k_3 [Y^-] \ll k_2 [X^-]$ , wird das Verschwinden des Reaktanden durch folgenden Ausdruck approximiert:

$$\frac{d[R^+]}{dt} = -\frac{d[RX]}{dt} = \frac{k_3 k_1}{k_2} \frac{[RX] [Y^-]}{[X^-]} = k_{\text{eff}} \frac{[RX] [Y^-]}{[X^-]} \quad (5.83)$$

Die Reaktion hat die Ordnung  $-1$  bezüglich  $X^-$ , wird also durch  $X^-$  inhibiert. Die Gesamtordnung der Reaktion ist immer noch 1.

### Nukleophile Substitution ( $S_N1$ ) und schnelles Vorgleichgewicht

Gl. (5.83) lässt sich auch direkt aus der Annahme eines schnellen Vorgleichgewichts in Gl. (5.75a) verstehen, also ohne die Quasistationaritätsannahme in der ursprünglichen Form zu machen. Wenn wir annehmen, dass  $R^+$  und  $X^-$  im Gleichgewicht mit  $RX$  ist, so gilt

$$K_c = \frac{[R^+] [X^-]}{[RX]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (5.84a)$$

$$[R^+] = K_c \frac{[RX]}{[X^-]} \quad (5.84b)$$

Setzt man diesen Ausdruck für  $[R^+]$  in Gl. (5.77) ein, so folgt direkt Gl. (5.83). Die Annahme von schnellen Teilgleichgewichten kann als eine besondere Form der Quasistationaritätsannahme aufgefasst werden, die auch häufig angewandt wird.

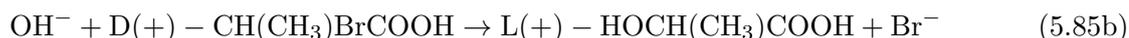
**Nukleophile bimolekulare Substitution (S<sub>N</sub>2)**

Die Reaktion der nukleophilen Substitution nach dem Mechanismus S<sub>N</sub>2 verläuft *bimolekular* (daher S<sub>N</sub>2), also gilt

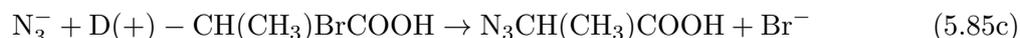


Dieser "Mechanismus" entspricht also einer Elementarreaktion. Es gibt jedoch auch noch etwas kompliziertere Fälle, die als S<sub>N</sub>2 bezeichnet werden.

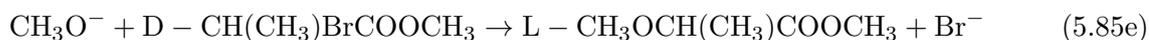
Hinweise auf einen bimolekularen S<sub>N</sub>2-Mechanismus erhält man oft aus dem stereochemischen Verlauf der Reaktion. Bei einem direkten S<sub>N</sub>2-Mechanismus findet man nämlich bei chiralen, am zentralen C-Atom asymmetrisch substituierten Molekülen eine nach dem Entdecker Walden benannte "Walden-Umkehr" der Konfiguration. Dies deutet man leicht geometrisch so, dass das Reagens Y<sup>-</sup> von der Rückseite am C-Atom des R angreift und beim Abgang von X<sup>-</sup> dann eine Inversion am C-Atom eintritt. So entsteht durch alkalische Hydrolyse von D(+)-Brompropionsäure die L(+)-Milchsäure



Weiterhin entsteht bei der Umsetzung mit Natriumazid (Na<sup>+</sup>N<sub>3</sub><sup>-</sup>) mit Waldenumkehr und anschließender Reduktion der entstandenen L-α-Azidopropionsäure, die unter Retention der Konfiguration erfolgt, die bekannte chirale Aminosäure L-Alanin.



Ein weiterer Hinweis auf die bimolekulare Natur der Reaktion kann die Reaktionsordnung sein. So findet man bei der Umsetzung von D-Methyl-α-Brompropionat mit Natriummethanolat Substitution von Br mit Waldenumkehr [Cowdry et al. 1937]



und ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung

$$-\frac{d[CH_3O^-]}{dt} = k_2 [CH_3O^-] [D - \text{Methyl} - \alpha - \text{Brompropionat}] \quad (5.85f)$$

Allerdings ist die Reaktionsordnung nicht immer ein eindeutiger Hinweis und bei achiralen Molekülen gibt auch die Stereochemie keine Auskunft. So findet die Hydrolyse von Methylchlorid

nach einem Zeitgesetz (scheinbar) erster Ordnung statt, wird aber dennoch als bimolekulare  $S_N2$ -Reaktion interpretiert.



mit der Bruttoreaktion



und dem Geschwindigkeitsgesetz

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{Cl}]}{dt} = k_{\text{eff}} [\text{CH}_3\text{Cl}] \quad (5.85j)$$

Hier schliesst man aus der negativen Aktivierungsentropie auf den bimolekularen Mechanismus, da im Übergangszustand Translationsfreiheitsgrade des  $\text{H}_2\text{O}$  verloren gehen, während man für einen  $S_N1$ -Reaktionsmechanismus mit primärer unimolekularer Dissoziation von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  eine positive Aktivierungsentropie erwarten würde (siehe [Heppollette, Robertson 1959]). Allerdings beweisen solche Betrachtungen den Mechanismus nicht.

### Assoziations-Substitutionsmechanismus ( $S_N2$ )

Wir betrachten als Beispiel die Reaktion von Benzoesäure mit Methanol, die in Abb. 5.4 dargestellt ist.

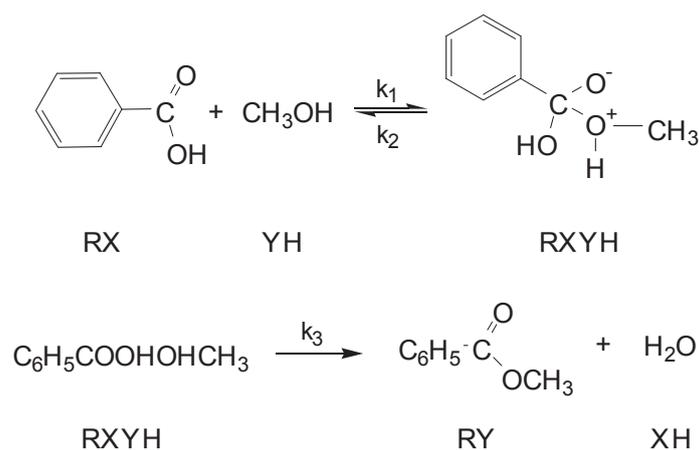


Abbildung 5.4:  $S_N2$  Reaktion von Benzoesäure (RX) und Methanol (YH).

Der Mechanismus lässt sich mit den angegebenen Abkürzungen schreiben als



Für die Bruttoreaktion ergibt sich



Hier verläuft die Reaktion also nicht direkt bimolekular, sondern über eine reaktive Zwischenstufe RXYH. Die Quasistationaritätsannahme für [RXYH] ergibt

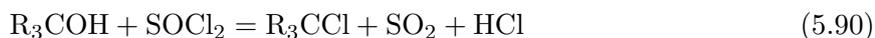
$$[\text{RXYH}]_{\text{QS}} = \frac{k_1}{k_2 + k_3} [\text{RX}] [\text{YH}] \quad (5.88)$$

$$v_c = \frac{d[\text{RY}]}{dt} = k_3 [\text{RXYH}] = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} [\text{RX}] [\text{YH}] \quad (5.89)$$

Man erhält ein Zeitgesetz zweiter Ordnung. Das ist ein gutes Beispiel dafür, dass man von der Reaktionsordnung nicht auf den Mechanismus schliessen darf. Im vorliegenden Fall kann man durch Untersuchung weiterer Reaktionen derselben Substanzen oder spektroskopische Beobachtung der Zwischenstufe RXYH prüfen, nach welchem Mechanismus die Reaktion abläuft.

### **S<sub>N</sub>i Mechanismus**

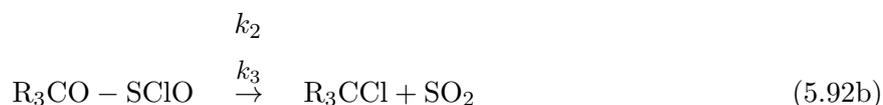
Der bimolekulare S<sub>N</sub>2 Mechanismus führt normalerweise zur Konfigurationsumkehr am Kohlenstoffatom. Gelegentlich werden Substitutionsreaktionen 2. Ordnung beobachtet, die unter Konfigurationserhaltung verlaufen. Ein Beispiel ist die Substitution von OH durch Cl mit Hilfe von Thionylchlorid SOCl<sub>2</sub> nach



Man findet das Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{d[\text{R}_3\text{CCl}]}{dt} = k_{\text{eff}} [\text{R}_3\text{COH}] [\text{SOCl}_2] \quad (5.91)$$

Es wird hierfür ein 2-Schritt Mechanismus postuliert:



Im zweiten entscheidenden Schritt findet man effektiv eine unimolekulare Eliminierung von  $\text{SO}_2$ , die aber moleküldynamisch einem  $\text{S}_{\text{N}}2$  ähnlichen nukleophilen Angriff des Cl-Atoms am C-Atom unter intramolekularer Substitution des O-Atoms entspricht. Der Mechanismus scheint noch nicht definitiv bewiesen zu sein, aber Alkylchlorsulfite vom Typus der postulierten Zwischenstufe  $\text{R}_3\text{CO-SClO}$  lassen sich isolieren und zeigen dann die geforderte unimolekulare Eliminierung von  $\text{SO}_2$ . Man bezeichnet diesen Mechanismus auch als  $\text{S}_{\text{N}}\text{i}$  Reaktion (für "innere" nukleophile Substitution).

### 5.2.2 Elektrophile Substitution ( $\text{E}_2$ )

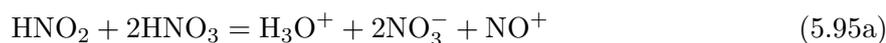
Genau dasselbe Schema wie für den Assoziations-Substitutionsmechanismus kann man auch im Fall der elektrophilen Substitution ( $\text{E}_2$ ) anwenden, wie das folgende Beispiel zeigt



Hier gilt dann völlig analog

$$v_c = \frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} [\text{C}_6\text{H}_6] [\text{NO}_2^+] \quad (5.94)$$

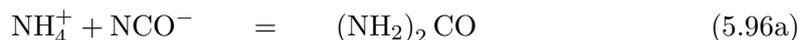
Prinzipiell gibt es auch noch weitere Möglichkeiten in der chemischen Trickkiste. Bei der Nitrierung von Phenol wird die Rolle des Nitrosyliums nach folgendem Schema diskutiert



Das zunächst entstehende Nitrosophenol wird durch Salpetersäure schnell zu Nitrophenol oxidiert unter gleichzeitiger Bildung von salpetriger Säure, welche wiederum in die Umsetzung eingreift. Die einfache Nitrierung von Phenol nach diesem Mechanismus findet bereits in verdünnter Salpetersäure statt. Dem Chemiker ist die Nitrierung von Phenol in konzentrierter Salpetersäure zu Trinitrophenol oder Pikrinsäure ( $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_3)_3\text{OH}$ ) bekannt, und die Erzeugung des analogen Trinitrotoluols (TNT,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3(\text{NO}_2)_3$ ) ist von gewisser technischer Bedeutung.

### 5.2.3 Harnstoffsynthese

Dieses Beispiel dient in der Hauptsache dazu, die Problematik des Rückschlusses vom Geschwindigkeitsgesetz auf den Mechanismus zu beleuchten. Die Harnstoffsynthese gelang Wöhler 1828 und galt als "einfachste" synthetisch-biochemische Reaktion. Doch der Mechanismus dieser Reaktion ist bis heute nicht endgültig aufgeklärt. Die Stöchiometrie der Harnstoffsynthese ist gegeben durch:



Das experimentell bestimmte Geschwindigkeitsgesetz lautet

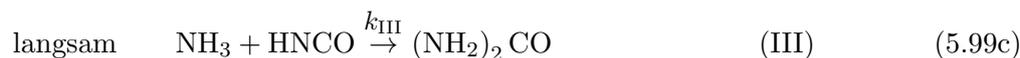
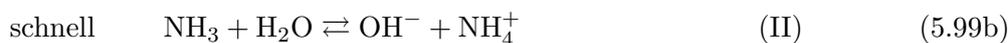
$$v_c = k [\text{NH}_4^+] [\text{NCO}^-] \quad (5.97)$$

Zwei mögliche Mechanismen sind:

$\alpha$ ) Elementarer, bimolekularer Ionenmechanismus, der unmittelbar zum Gesetz in Gl. (5.97) führt



$\beta$ ) Komplexer, zusammengesetzter Mechanismus

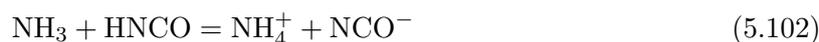


Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (I) und (II) lauten

$$K_{\text{I}} = \frac{[\text{NCO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HNCO}]_{\text{eq}}} \quad (5.100)$$

$$K_{\text{II}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} [\text{OH}^-]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}} \quad (5.101)$$

Man betrachte nun das Gleichgewicht



mit der Gleichgewichtskonstanten  $K$

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} [\text{NCO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}} [\text{HNCO}]_{\text{eq}}} \quad (5.103)$$

Durch Erweitern mit der Wasserkonstanten

$$K_W = [\text{H}^+]_{\text{eq}} [\text{OH}^-]_{\text{eq}} / [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} \quad (5.104)$$

ergibt sich

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} [\text{OH}^-]_{\text{eq}} [\text{NCO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}^+]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} [\text{HNCO}]_{\text{eq}} K_W} = \frac{K_I K_{II}}{K_W} \quad (5.105)$$

Das Geschwindigkeitsgesetz lautet schliesslich mit  $k_{III}$  nach Reaktion III und Einsetzen von  $[\text{NH}_3]$   $[\text{HNCO}]$  aus Gl. (5.105)

$$\begin{aligned} v_c &= \frac{d[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]}{dt} = k_{III} [\text{NH}_3] [\text{HNCO}] = k_{III} \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{NCO}^-]}{K} \\ &= \frac{k_{III} K_W}{K_{II} K_I} [\text{NH}_4^+] [\text{NCO}^-] = k_{\text{eff}} [\text{NH}_4^+] [\text{NCO}^-] \end{aligned} \quad (5.106)$$

Dies stimmt ebenfalls mit dem empirischen Gesetz in Gl. (5.97) überein, aber mit einer ganz anderen Interpretation der effektiven Geschwindigkeitskonstanten.

### 5.3 Kettenreaktionen

Man unterscheidet *offene* und *geschlossene* Folgen. Einen konsekutiven Reaktionsmechanismus ohne Kette nennt man eine offene Folge:



Besitzt der Reaktionsmechanismus jedoch eine Kette, so spricht man von einer geschlossenen Folge oder auch von Kettenreaktionen, welche Gegenstand dieses Kapitels sind. Eine solche geschlossene Folge kann schematisch folgendermassen skizziert werden (s. Abb. 5.5):

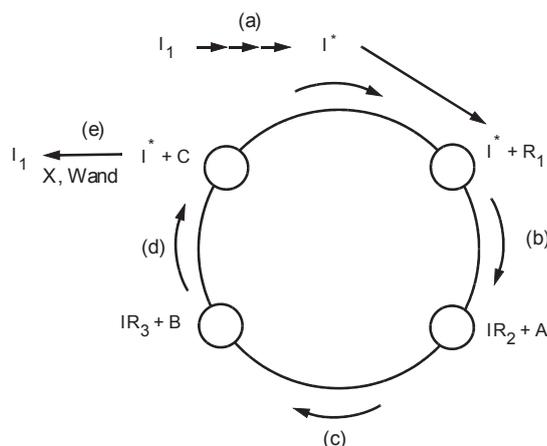
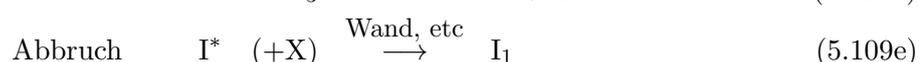


Abbildung 5.5: Geschlossene Folge, Reaktionskette.

$I_1$  wird in einem Einleitungsschritt aktiviert,  $I^*$  stellt ein reaktives Teilchen dar, welches im ersten Schritt, dem Start der Kette, in den Zyklus eingespeist wird. Der Zyklus selber besitzt beliebig viele Stufen, aber am Schluss wird  $I^*$  wieder in den Zyklus zurückgeführt.  $I^*$  ist also ein Katalysator, der viele Male den Kreislauf durchläuft, bis ihn einmal eine Abbruchreaktion aus dem Zyklus entfernt, zum Beispiel



In der gewöhnlichen linearen Weise als Mechanismus geschrieben, sieht das Reaktionsschema in Bild 5.5 wie folgt aus:

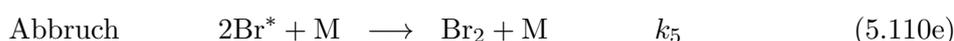
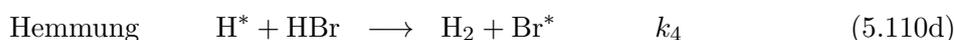


In dem Kreislauf wird der Reaktand  $R_1$  verbraucht, während verschiedene Produkte A, B, C gebildet werden. Wenn sich die Zahl der Kettenträger  $I^*$  während eines Kreislauf *nicht erhöht*, so handelt es sich um eine *lineare* Kette. Besitzt jedoch eine Kette *Verzweigungen*, so können sich die Kettenträger während eines Umlaufs *vermehren*. Die Reaktion kann gewaltig beschleunigt werden und zur *Explosion* führen. Da Kettenreaktionen zu den wichtigsten Reaktions-mechanismen zählen, werden sie hier anhand einiger Beispiele erläutert.

### 5.3.1 HBr-Bildung aus den Elementen

Bei der HBr-Bildung aus den Elementen (nach Bodenstein) bei 200 bis 300 °C handelt es sich um eine lineare Kette. Wir betrachten ein Reaktionsschema, wobei wir alle Teilchen, die wir als

Kettenträger I\* betrachten, wieder mit einem Stern markieren:



Die Bruttoreaktion erhält man aus der Kettenfortpflanzung nach Gl. (5.110b,c) in Form der stöchiometrischen Gleichung



Die letzten beiden Abbruchreaktionen mit  $k_6$  und  $k_7$  sind allerdings nicht so wichtig, da die Wasserstoffatomkonzentration sehr viel kleiner ist als die Bromatomkonzentration. Man beachte, dass im allgemeinen Schema die chemische Natur des Kettenträgers nicht von Bedeutung ist. Für die Bromwasserstoffkonzentration gilt:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] \quad (5.112)$$

Zunächst trifft man die Quasistationaritätsannahme für [H]:

$$\left(\frac{d[\text{H}]}{dt}\right)_{\text{QS}} \approx 0 = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}]_{\text{QS}}[\text{Br}_2] - k_4[\text{H}]_{\text{QS}}[\text{HBr}] \quad (5.113)$$

Aus Gln. (5.112) und (5.113) ergibt sich

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2k_3[\text{H}]_{\text{QS}}[\text{Br}_2] \quad (5.114)$$

Ferner ist auch die Konzentration der Bromatome klein gegenüber den Konzentrationen der Nichtradikale, also können wir die Quasistationaritätsannahme für [Br] machen

$$\left(\frac{d[\text{Br}]}{dt}\right)_{\text{QS}} \approx 0 = 2k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}]_{\text{QS}}[\text{H}_2] + k_3[\text{H}]_{\text{QS}}[\text{Br}_2] + k_4[\text{H}]_{\text{QS}}[\text{HBr}] - 2k_5[\text{Br}_2]^2 \quad (5.115)$$

Die Summe der Gleichungen (5.113) und (5.115) ergibt

$$2k_1[\text{Br}_2] - 2k_5[\text{Br}]_{\text{QS}}^2 = 0 \quad (5.116)$$

oder nach der Bromatomkonzentration aufgelöst

$$[\text{Br}]_{\text{QS}} = \left( \frac{k_1[\text{Br}_2]}{k_5} \right)^{1/2} \quad (5.117)$$

Setzt man nun Gl. (5.117) in die Gl. (5.113) ein und löst nach  $[\text{H}]_{\text{QS}}$  auf, so findet man für die Wasserstoffatomkonzentration

$$[\text{H}]_{\text{QS}} = \frac{k_2[\text{Br}]_{\text{QS}}[\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} = \left( \frac{k_1[\text{Br}_2]}{k_5} \right)^{1/2} \frac{k_2[\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \quad (5.118)$$

Setzt man diesen Ausdruck für  $[\text{H}]_{\text{QS}}$  in Gl. (5.114) ein, so ergibt sich dann für  $d[\text{HBr}]/dt$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2(k_1/k_5)^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2]}} \quad (5.119)$$

In diesem Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit tauchen nur noch die Konzentrationen der stabilen Reaktanden und Produkte neben den Geschwindigkeitskonstanten auf. Ein Geschwindigkeitsgesetz dieser Form wird experimentell gefunden (Bodenstein 1906/7).

*Anmerkung:* Die Übereinstimmung des postulierten Mechanismus mit dem experimentell gefundenen Gesetz *beweist* eben diesen Mechanismus *nicht*. Man kann aber heute, dank der fortgeschrittenen experimentellen Technik, alle einzelnen Elementarreaktionen messen, diese dann entsprechend zusammensetzen und das Ergebnis alsdann überprüfen.

### 5.3.2 Rice-Herzfeld-Mechanismus für den Acetaldehydzerfall

Der Rice-Herzfeld-Mechanismus für den Acetaldehydzerfall ist ein weiteres Beispiel für eine lineare Kette. Die Stöchiometrie der beobachtbaren Bruttoreaktion lautet:



Ein mögliches, aber nicht bewiesenes Reaktionsschema lautet



Man vernachlässigt (ohne guten Grund) die Rolle von CHO. Die Bruttoreaktion Gl. (5.120) ergibt sich wiederum durch Addition der beiden Reaktionen (5.121b) und (5.121c) innerhalb der

Kette. Für die Radikale  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CO}$  wird Quasistationarität angenommen. Die korrekte Durchführung der Algebra (vgl. Kap. 5.3.1) ergibt als Resultat für den Zerfall der Aldehydkonzentration:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = \left( k_2 \left( \frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2} + k_1 \right) [\text{CH}_3\text{CHO}] \quad (5.122)$$

Falls  $k_1$  viel kleiner ist als der andere Summand in der Klammer, gilt:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} \approx k_2 \left( \frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad (5.123)$$

Ein Gesetz dieser Form wird auch experimentell gefunden

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_{\text{eff}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad (5.124)$$

Den effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten entsprechen auch effektive Arrheniusparameter:

$$k_{\text{eff}} = A_{\text{eff}} \exp \left( - \frac{E_{A,\text{eff}}}{RT} \right) \quad (5.125)$$

Für das oben diskutierte Beispiel kann man für  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_4$  jeweils Arrheniusgleichungen mit den entsprechenden  $A_i$  und  $E_{A_i}$  ansetzen. Hieraus folgt:

$$k_{\text{eff}} = A_2 \exp \left( - \frac{E_{A_2}}{RT} \right) \left[ \frac{A_1 \exp \left( - \frac{E_{A_1}}{RT} \right)}{2A_4 \exp \left( - \frac{E_{A_4}}{RT} \right)} \right]^{1/2} \quad (5.126)$$

und für die Parameter  $A_{\text{eff}}$  und  $E_{A,\text{eff}}$

$$A_{\text{eff}} = A_2 \left( \frac{A_1}{2A_4} \right)^{1/2} \quad (5.127)$$

$$E_{A,\text{eff}} = E_{A_2} + \frac{1}{2}(E_{A_1} - E_{A_4}) \quad (5.128)$$

Es gibt noch einige Beobachtungen, die nicht mit dem einfachen Rice-Herzfeld Mechanismus vereinbar sind (erweiterte Mechanismen werden diskutiert in [Lin, Laidler 1968] und [Laidler, Lin 1967]).

### 5.3.3 Alkanpyrolyse, einfach und kompliziert, ein Vergleich

Der Zerfall von Chlorethan erfolgt nach der Stöchiometrie



Es handelt sich um eine Elementarreaktion mit einer Aktivierungsenergie von etwa  $240 \text{ kJ mol}^{-1}$



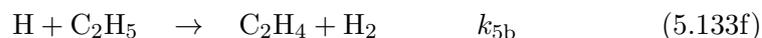
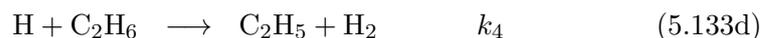
Die Pyrolyse von Ethan verläuft *scheinbar* ähnlich nach der Stöchiometrie



Man könnte nun eine Elementarreaktion vorschlagen



Dabei nimmt man zur Bildung des Übergangszustandes eine konzertierte Reaktion an. Es wäre eine Aktivierungsenergie von etwa  $400 \text{ kJ mol}^{-1}$  nötig. Dies ist sicher eine Möglichkeit, doch da die Natur immer den günstigsten Reaktionsweg aussucht, ist es *nicht die wahrscheinlichste*. Eine Radikalkettenreaktion verläuft hier nämlich wesentlich schneller und mit einer geringeren effektiven Aktivierungsenergie. Ein vorgeschlagener Mechanismus lautet



Wiederum wird die Quasistationarität für die Teilchen, die in geringer Konzentration vorliegen, also die Radikale, angenommen. Nimmt man für den Kettenabbruch die Summe der Reaktionen (5.133e) und (5.133f)  $k_5$ , so ergibt sich:

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = \left( \frac{k_1 k_3 k_4}{k_5} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6] \quad (5.134)$$

Der Kinetiker findet ein Zeitgesetz 1. Ordnung für Ethan, wie er es bei der Annahme des elementaren Prozesses schnell aufgeschrieben hätte. Die effektive Geschwindigkeitskonstante ist aber *nicht* die Konstante  $k$  für die Elementarreaktion Gl. (5.132). Doch der Abbruch nach dem Schema (5.133e-f) ist weniger wahrscheinlich als derjenige nach dem Weg (5.133h-i). Das Zeitgesetz unter der Annahme eines Kettenabbruchs nach (5.133h-i) lautet:

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_3 \left( \frac{k_1}{k_{6a} + k_{6b}} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2} \quad (5.135)$$

Man findet eine gebrochene Reaktionsordnung! Die experimentelle Untersuchung der Ethanpyrolyse in reinem Ethan bei ca. 6.6 kPa und 900 K ergibt ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung in der Ethankonzentration. Hierfür gibt es zwei Erklärungen:

1. Reaktion (5.133h-i) im Hochdruckbereich mit  $k_{6(\infty)}$ , Reaktion (5.133c) im Hochdruckbereich mit  $k_{3(\infty)}$  und Reaktion (5.133a) im Niederdruckbereich mit  $k_{1(0)}$

$$k_{\text{eff}} = k_{3(\infty)} \left( \frac{k_{1(0)}}{k_{6(\infty)}} \right)^{1/2} \quad (5.136)$$

Es ergibt sich dann eine effektive Aktivierungsenergie

$$E_{A,\text{eff}} = E_{A_3}^\infty + \frac{1}{2}(E_{A_1}^0 - E_{A_6}^\infty) \quad (5.137)$$

2. Reaktion (5.133h-i) im Hochdruckbereich mit  $k_{6(\infty)}$ , Reaktion (5.133a) im Hochdruckbereich mit  $k_{1(\infty)}$  und Reaktion (5.133c) im Übergangsbereich (etwa in der Mitte) mit  $k_{3(\text{üb})}$

Da  $k_{3(\text{üb})}$  in der Mitte des Übergangsbereiches proportional zu  $[\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}$  ist, ergibt sich in der Tat ein Geschwindigkeitsgesetz effektiv erster Ordnung in  $[\text{C}_2\text{H}_6]$

$$v_c = k_{\text{eff}}[\text{C}_2\text{H}_6] \quad (5.138)$$

mit

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_{3(\text{üb})}}{[\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}} \left( \frac{k_{1(\infty)}}{k_{6(\infty)}} \right)^{1/2} \quad (5.139)$$

und  $k_{3(\text{üb})}/[\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2} \approx \text{const}$  über kleine Druckbereiche. Nach neuesten Untersuchungen erscheint diese letzte Deutung richtig. Der endgültige Beweis durch die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für alle Elementarreaktionen steht aber noch aus (siehe [Corbel et al. 1981], [Quinn 1963a], [Quinn 1963b] und [Pacey, Wimalasena 1978]).

*Anmerkungen:* Von allen verschiedenen, möglichen Reaktionswegen ist der *schnellste* am wichtigsten. Die Gesamtgeschwindigkeit ergibt sich aus der Summe aller Parallelreaktionen.

Auf diesem schnellsten Weg ist der *langsamste* der hintereinander geschalteten Schritte der entscheidende, *geschwindigkeitsbestimmende* Schritt.

### 5.3.4 Kettenverzweigung, Explosion, Deflagration und Detonation

#### Stabilitätsanalyse

Kettenreaktionen existieren in denen nicht nur das ursprüngliche aktivierte Teilchen zurückgebildet wird, sondern in denen auch die Kettenträger vermehrt und innerhalb des Zyklus neu gebildet

werden.



Die Verwendung des Doppelpfeiles  $\rightarrow \rightarrow$  symbolisiert eine Folge mehrerer Elementarreaktionen. Wir betrachten nun folgende Reaktionsgeschwindigkeiten, wobei wir gestrichene Konstanten  $k'$  schreiben für nicht notwendigerweise einfache oder elementare Reaktionen, die wir in geeigneter Weise zusammenfassen. Anders als bei Elementarreaktionen machen wir hier den Ansatz für die Differentialgleichungen nur modellhaft, andere Ansätze wären denkbar.

$$\frac{d[\text{I}^*]}{dt} = v_1 + (k'_3(\alpha - 1) - k'_4)[\text{I}^*] = v_1 + \phi [\text{I}^*] \quad (5.141)$$

Die Grösse  $\phi$  bezeichnet den Nettoverzweigungsgrad:

$$\phi = k'_3(\alpha - 1) - k'_4 \quad (5.142)$$

Die Geschwindigkeit  $v_1$  für die Einleitung ( Gl. (5.140a))

$$v_1 = \left( \frac{d[\text{I}^*]}{dt} \right)_{(5.140a)} \quad (5.143)$$

folgt definitionsgemäss aus der Stöchiometrie, für die Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeit  $v_3$  (Verzweigung) machen wir den Ansatz

$$v_3 = \frac{1}{\alpha - 1} \left( \frac{d[\text{I}^*]}{dt} \right)_{(5.140c)} = k'_3 [\text{I}^*] \quad (5.144)$$

und schliesslich schreiben wir für die Abbruchreaktion (5.140d)

$$v_4 = k'_4 [\text{I}^*] \quad (5.145)$$

Wir verwenden nun formal denselben Ansatz wie bei der Quasistationaritätsannahme für  $[\text{I}^*]$ .

$$\frac{d[\text{I}^*]}{dt} = v_1 + \phi [\text{I}^*] \stackrel{?}{=} 0 \quad (5.146)$$

Wir stellen uns hier aber neu die Frage, ob diese Gleichung überhaupt erfüllt werden kann, und unter welchen Voraussetzungen das gilt. Dies bezeichnet man als Stabilitätsanalyse. Die Quasistationaritätsbedingung wird für negative Werte von  $\phi$  erfüllt, dann gilt

$$[\text{I}^*] = -v_1/\phi \quad (5.147)$$

In diesem Fall besitzt das System das Stabilitätsverhalten eines linearen Kettensystems. Den allgemeinen Fall untersuchen wir durch Integration des Geschwindigkeitsgesetzes Gl. (5.141), das sich formal durch eine Substitution integrieren lässt:

$$\frac{d[\text{I}^*]}{dt} = y = v_1 + \phi [\text{I}^*] \quad (5.148)$$

mit der Annahme, dass sowohl  $v_1$  als auch  $\phi$  zeitunabhängige Konstanten sind. Schreibt man

$$dy = \phi d[\text{I}^*] \quad (5.149)$$

dann erhält man

$$\frac{d[\text{I}^*]}{dt} = \frac{1}{\phi} \frac{dy}{dt} = y \quad (5.150)$$

Trennung der Veränderlichen ergibt

$$\frac{dy}{y} = \phi dt \quad (5.151)$$

mit der bestimmten Integration zwischen  $t = 0$  und  $t$  erhält man

$$\ln \left( \frac{y(t)}{y(0)} \right) = \phi t \quad (5.152)$$

oder

$$\ln \left( \frac{v_1 + \phi [\text{I}^*]_t}{v_1 + \phi [\text{I}^*]_0} \right) = \phi t \quad (5.153)$$

Setzen wir die Anfangskonzentration  $[\text{I}^*]_0 = 0$ , finden wir

$$\ln \left( 1 + \frac{\phi}{v_1} [\text{I}^*] \right) = \phi t \quad (5.154)$$

oder

$$[\text{I}^*] = \frac{v_1}{\phi} (e^{\phi t} - 1) \quad (5.155)$$

Wenn  $\phi$  positiv ist, wird die Lösung *instabil*, die Reaktionsgeschwindigkeit wächst exponentiell an, wobei das Wachstum nur durch den Materialverbrauch begrenzt wird. Man hat nämlich für die Geschwindigkeit der Produktbildung gemäss Reaktion (5.140b) die Gleichung:

$$v_c = k_2' [\text{I}^*] = \frac{v_1 k_2'}{\phi} (e^{\phi t} - 1) \quad (5.156)$$

Das Ergebnis für  $v_c$  für verschiedene Werte von  $\phi$  ist in Bild 5.6 schematisch dargestellt.

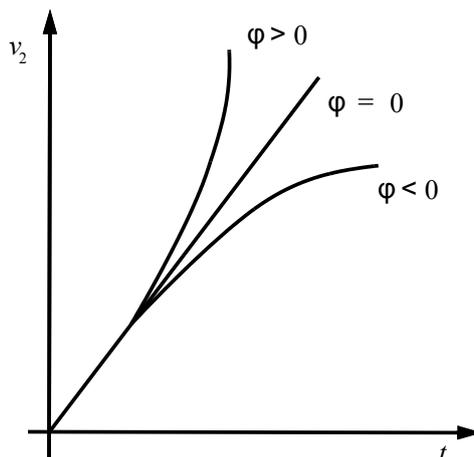


Abbildung 5.6: Nichtlineare Ketten, Produktbildungsgeschwindigkeit für verschiedene Verzweigungsgrade  $\phi$ .

### Beispiel: $\text{H}_2/\text{O}_2$ -System (Knallgasreaktion)

Für einen vollständigen Mechanismus vergleiche man [Bamford, Tippers]. Die Tabelle 5.3 enthält zur Illustration einige Geschwindigkeitskonstanten für dieses Reaktionssystem.

Einleitung	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \rightarrow 2 \text{OH}$ oder $\text{H} + \text{HO}_2$	$k_1$	(5.157a)
Kette	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$k_2$	(5.157b)
Verzweigung	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	$k_3$	(5.157c)
	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$k_4$	(5.157d)
Abbruch	$\text{H} + \text{O}_2 \xrightleftharpoons{[\text{M}]} \text{HO}_2$	$k_5, k_{-5}$	(5.157e)
	$\text{H} + \text{H} \xrightarrow{[\text{M}]} \text{H}_2$	$k_6$	(5.157f)
	$\text{OH} + \text{H} \xrightarrow{[\text{M}]} \text{H}_2\text{O}$	$k_7$	(5.157g)
	$\text{O} + \text{O} \xrightarrow{[\text{M}]} \text{O}_2$	$k_8$	(5.157h)
Hemmung	$\text{OH} + \text{OH} \xrightarrow{[\text{M}]} \text{H}_2\text{O}_2$	$k_{9a}$	(5.157i)
	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$k_{9b}$	(5.157j)
“Wandabbruch“	$\text{H} \rightarrow \text{Wand}$	$k_{10a}$	(5.157k)
	$\text{OH} \rightarrow \text{Wand}$	$k_{10b}$	(5.157l)
	$\text{HO}_2 \rightarrow \text{Wand}$	$k_{10c}$	(5.157m)

Die Reaktion (5.157e) ist eine wichtige Abbruchreaktion, da das HO<sub>2</sub>-Radikal nicht sehr reaktiv ist. Die Abbruchreaktionen (5.157f) bis (5.157j) sind vermutlich weniger wichtig.

Reaktion	$A/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$b$	$E/(\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1.2 \times 10^9$	1.3	15.2
$\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$	$4.5 \times 10^9$	1.3	78.7
$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$2.2 \times 10^{14}$	0	70.4
$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$1.0 \times 10^{13}$	0	0
$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$1.8 \times 10^{10}$	1.0	37.3
$\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2$	$8.3 \times 10^9$	1.0	29.1
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$1.5 \times 10^9$	1.14	0
$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$1.6 \times 10^{10}$	1.14	72.4
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$1.5 \times 10^{14}$	0	4.2
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2.5 \times 10^{13}$	0	2.9
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$1.5 \times 10^{13}$	0	0
$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$2.0 \times 10^{13}$	0	0
Reaktion	$A/(\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1})$	$b$	$E/(\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	$9.0 \times 10^{16}$	-0.6	0
$\text{O} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$2.2 \times 10^{22}$	-2.0	0
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$2.3 \times 10^{18}$	-0.8	0

Tabelle 5.3: Geschwindigkeitskonstanten für die Knallgasreaktionen. Die Konstanten werden hier durch folgenden empirischen Ausdruck definiert:  $k(T) = A (T/K)^b \exp(-E/(RT))$  [Warnatz 1979].

### Explosion, Deflagration, Detonation

Alle Abbruchreaktionen sind sehr stark *druckabhängig*. Das ist bei der Stabilitätsanalyse zu berücksichtigen. Das Verhalten ist im Bild 5.7 halbquantitativ gezeigt. Die Trennlinie im  $p/T$ -Diagramm zeigt die stabilen Bereiche der Kettenreaktion ohne Explosion getrennt von dem Bereich, in dem eine Explosion auftritt. Zur Veranschaulichung des Druckeinflusses bei gegebener Temperatur folge man der gestrichelten Linie bei ca. 777 K. Bei geringem Druck ist die mittlere freie Weglänge der Radikale gross, so dass sie leicht zur Gefässwand gelangen (Wandabbruchreaktionen (5.157k-m) sind wichtig). Es tritt keine Explosion ein. Erhöht man den Druck, so werden die Reaktionen (5.157k-m) gehemmt, so dass  $\phi$  positiv wird. Das ist der Bereich der schnellen, instabilen Kettenreaktionen mit Explosion. Erhöht man den Druck weiter, so werden die druckabhängigen Radikalrekombinationsreaktionen (5.157e) bis (5.157j) schneller,  $\phi$

wird wieder negativ und man hat wieder eine stabile Kettenreaktion ohne Explosion. Bei hohem Druck kommt ein neues Phänomen hinzu. Die Wärmeproduktion durch die Reaktion wird so gross, dass eine isotherme Reaktionsführung nicht mehr möglich ist. Die Temperatur erhöht sich ständig und beschleunigt die Reaktion. Es kommt zur Wärmeexplosion. Die Stabilitätsanalyse für die Wärmeexplosion ist in Bild 5.8 erläutert.

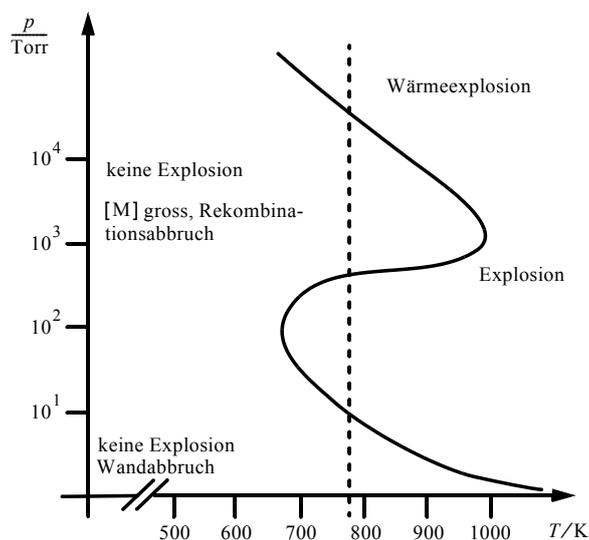


Abbildung 5.7: Stabilitäts- und Explosionsbedingungen im  $p/T$ -Diagramm.

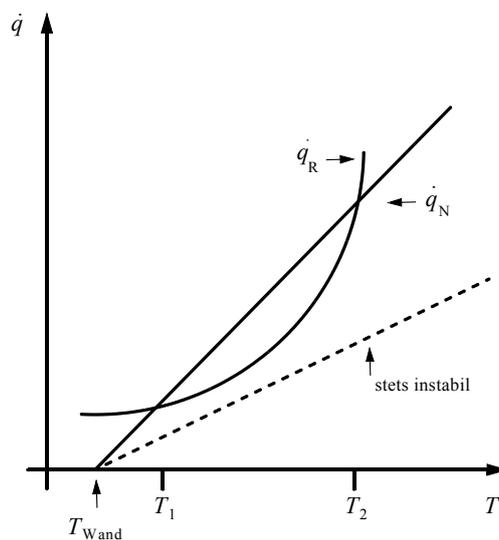


Abbildung 5.8: Stabilitätsanalyse für die Wärmeexplosion.

Die Abkühlung nach dem Newton'schen Gesetz ist linear (Wärmeabfuhr)

$$\frac{dq_N}{dt} = \dot{q}_N = a(T - T_W) = a \Delta T \quad (5.158)$$

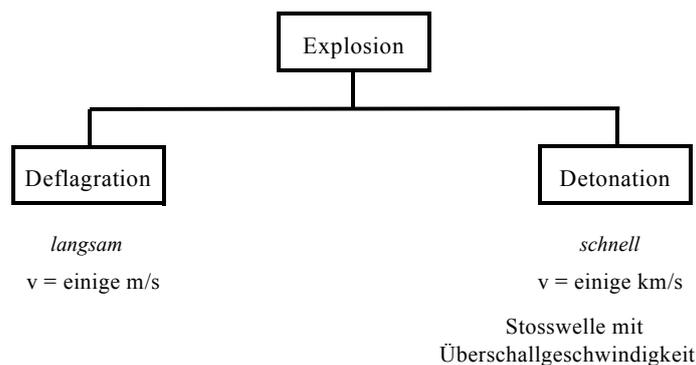
während die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Wärmeproduktion durch Reaktion  $\dot{q}_R$  exponentiell von der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  abhängt.  $T_W$  ist die Temperatur der Wand. Man entwickelt den Exponenten des Arrhenius-Gesetzes nach Taylor für kleine  $\Delta T = T - T_W$  gemäss:

$$-\frac{E_A}{RT} \approx -\frac{E_A}{RT_W} + \frac{E_A}{RT_W^2} \Delta T \quad (5.159)$$

also

$$\dot{q}_R = x A \exp(-E_A/RT) \approx a \exp(b\Delta T) \quad (5.160)$$

Bei  $T_1$  ist das System stabil, ab  $T_2$  ist hingegen die Abkühlung kleiner als die Erwärmung, das System wird instabil. Zusätzlich zur Frage der Stabilität und Reaktionsgeschwindigkeit kommt noch die Frage nach der Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Explosion. Man hat zwei sehr unterschiedliche Bereiche mit folgenden Namen:



Vor einer Deflagration kann man noch davonrennen (und in Deckung gehen), während man sich bei einer Detonation schon eines Überschalljägers zur Flucht bedienen müsste. Eine Besprechung von Verbrennungs- und Explosionsprozessen sollte nicht ohne einen warnenden Hinweis schliessen. Explosionen gehören zum Leben eines Laborchemikers. Detonationen und Explosionen kleiner Mengen bekanntermassen hochbrisanter Stoffe sind vergleichsweise ungefährlich, wenn man sich durch geeignete vorbeugende Massnahmen schützt. Hierzu gehören auch Hinweise für Laborkollegen und -kolleginnen, die nicht wissen, dass ihr Freund in einer Kühlfalle kristallines Ozon aufbewahrt! Eine grössere Gefahr bilden Unfälle, bei denen plötzlich explosive Gasmische gebildet werden (Lösungsmittel/Luft etc.). Hier gilt:

1. Jede Massnahme vermeiden, die zur Zündung des Gemisches führen könnte (*keine elektrischen Geräte betätigen - auch nicht angeblich funkensichere Schalter zum Abschalten von Heizungen oder Geräten*).

2. Personen schützen (Alle Anwesenden warnen, Raum verlassen, in Deckung gehen).
3. Erst wenn sicher ist, dass Personen nicht mehr durch Explosionen bedroht sind, weitere Massnahmen einleiten (Feuerlöschen, Feuermelder etc.). Nur ein *lebender Chemiker* kann den Feuerlöscher betätigen.

## 5.4 Übersicht über das Vorgehen bei der Beschreibung zusammengesetzter Reaktionen

Es soll hier zum Abschluss das allgemeine Vorgehen bei der theoretischen Behandlung zusammengesetzter Reaktionen besprochen werden, gewissermassen als Rezept. Man geht in mehreren Schritten vor.

### 1. Schritt:

Man stellt einen Mechanismus aus *Elementarreaktionen* auf (Hypothese). Beispiele finden Sie in Kapitel 5.2. Dieser Schritt ist der wichtigste und erfordert die Phantasie und Kreativität des Kinetikers. Die folgenden Schritte sind teilweise mühsam, aber fast automatisch. Bei der Formulierung des Mechanismus berücksichtige man wenn möglich stets Hin- und Rückreaktion, ausser wenn man ein sehr einfaches Modell entwerfen will. Man vermeide soweit als möglich unphysikalische Annahmen (z.B.  $A \rightarrow A + B$  ist stöchiometrisch unmöglich!). Theoretische Überlegungen, wie im Kapitel 4 kurz erwähnt und im zweiten Teil des Skriptes weiter ausgeführt, können helfen, die wichtigsten Reaktionswege auszuwählen (vgl. auch [Benson 1976]).

### 2. Schritt

Es folgt die Niederschrift der Differentialgleichungen für alle beteiligten Moleküle.

$$\frac{dc_i}{dt} = f(c_k) \quad (5.161)$$

Man beachte, dass sich der Differentialquotient  $dc_i/dt$  aus der Summe der Beiträge aus allen Elementarreaktionen  $J$  ergibt

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_J \frac{dc_i^{(J)}}{dt} \quad (5.162)$$

und

$$k = f([M_i] \dots) \quad (5.163)$$

Diese ergeben sich aus angenommenen Elementarreaktionen eindeutig, wobei die Druckabhängigkeit im Rahmen eines unimolekularen Mechanismus zunächst am besten in die effektive Geschwindigkeitskonstante einbezogen wird. Diese Druckabhängigkeit ist *nicht* einfach (Kap. 5.1.2).

### 3. Schritt:

Man löst das System von gekoppelten Differentialgleichungen. Bei der Suche nach Lösungen sind folgende Hinweise nützlich:

1. Das System ist eine verallgemeinerte Kinetik erster Ordnung: Lösung gemäss Kapitel 5.1.
2. Das System lässt sich auf effektiv 1. Ordnung wie unter Punkt 1 durch eine Variablentransformation zurückführen. In der Nähe des Gleichgewichtes ist auch eine Transformation wie im Kapitel 5.1.3 gezeigt möglich. Es gibt diverse weitere solche Transformationen.
3. Das System ist höherer Ordnung und lässt sich durch Substitution (Elimination einiger Konzentrationen) auf eine nichtlineare Differentialgleichung höherer Ordnung zurückführen: Tabellen für Lösungen findet man im Literaturverzeichnis unter Kap. 5.2.  
Hinweis: Wenn man die Lösung nicht schnell findet, sollte man zu 4. fortschreiten.
4. Oft kann man für die kleinen Konzentrationen reaktiver Teilchen die Bodensteinsche Quasistationaritätsannahme machen und alle Differentialgleichungen bis auf eine durch algebraische Gleichungen ersetzen. Ein System von algebraischen Gleichungen lässt sich bekanntlich leicht lösen (Beispiele: Kapitel 5.1.2, 5.2, und 5.3)
5. Ein Sonderfall der Quasistationarität liegt vor, wenn sich für einige Reaktionen ein schnelles *Gleichgewicht* einstellt  $\rightarrow$  algebraische Gleichungen für die Gleichgewichtskonzentrationen (Beispiel: Kapitel 5.2.1).
6. Man prüfe durch Stabilitätsanalyse, ob die Quasistationaritätsannahme überhaupt sinnvoll sein kann (Kapitel 5.3.4).
7. Man integriere das System von gekoppelten Differentialgleichungen mit Hilfe von numerischen Verfahren (vgl. z. B. [Gear 1971], die dort beschriebenen Verfahren liegen in den meisten Rechenzentren als Standardcomputerprogramme vor, siehe auch [Ebert et al. 1981]). So kann man prüfen, ob geschlossene Lösungen, die man gemäss 1., 2., 3., 4. und 5. erhalten hat, eventuell einen Rechenfehler (3.) oder unangemessene Annahmen (4., 5.) enthalten.

### 4. Schritt:

Man vergleiche das Ergebnis mit dem Experiment und prüfe insbesondere, ob für die Gesamtreaktion ein einfaches Geschwindigkeitsgesetz mit Reaktionsordnung gilt und ob die gemessene Geschwindigkeitskonstante für die Bruttoreaktion (Arrheniusparameter!) mit der aus dem Mechanismus aus Elementarreaktionen berechneten Konstanten übereinstimmt.

### 5. Schritt

Man suche nach alternativen Mechanismen und beginne bei Schritt 1.

Wenn man findet, dass ein empirisches Geschwindigkeitsgesetz mit dem theoretischen Mechanismus und Geschwindigkeitsgesetz und einem Satz vermuteter Geschwindigkeitskonstanten für die Elementarreaktionen übereinstimmt, so ist dies keinerlei Beweis für die Gültigkeit des Mechanismus. Man sollte auch prüfen, ob die "passenden" Geschwindigkeitskonstanten für die Elementarreaktionen mit vernünftigen theoretischen Annahmen (Kapitel 4) im Einklang sind. Wenn nicht, so zeigt das, dass der vermutete Mechanismus sicher *falsch* ist. Wenn andererseits alle Geschwindigkeitskonstanten für die *Elementarreaktionen* des Mechanismus genau bekannt sind und Experiment und Theorie in der *Form* des Geschwindigkeitsgesetzes und in dem *Wert* der Geschwindigkeitskonstanten und ihrer Temperaturabhängigkeit übereinstimmen, so kann dies als *Beweis* dafür genommen werden, dass die beobachtete Reaktion hauptsächlich nach dem vorgeschlagenen Mechanismus abläuft (andere Mechanismen können ja dann nur wenig zur Reaktionsgeschwindigkeit beitragen). In diesem Sinne ist der häufig zu findende Satz, man könne einen Mechanismus nicht beweisen, falsch. Wir sprechen hier allerdings von einem "Beweis" im naturwissenschaftlichen Sinne, der eher einem Beweis im täglichen Leben etwa bei einem Gerichtsverfahren ähnelt als einem mathematischen Beweis.

Man erkennt auch die grosse Bedeutung einer quantitativen Erfassung der Elementarreaktionen. Wenn ein gegebener Mechanismus eine Reaktion unter gewissen Bedingungen von Temperatur, Druck, Anfangskonzentration etc. quantitativ richtig beschreibt, so heisst das nicht, das dies auch unter anderen Bedingungen gilt. Bei grösseren Änderungen der Randbedingungen, eventuell auch bei sehr kleinen Änderungen der Konzentrationen von Fremdstoffen, die als Katalysatoren wirken, können ganz andere Mechanismen bedeutsam werden.

