

Die Kinetik des thermischen Zerfalls von Calciumcarbonat¹⁾

Von Prof. Dr. GUSTAV F. HÜTTIG und Dipl.-Ing. HEINZ KAPPEL, Prag

Institut f. anorgan. u. analyt. Chemie d. Deutschen Technischen Hochschule

Die Kinetik des Reaktionstyps $AB_{\text{fest}} \rightleftharpoons A_{\text{fest}} + B_{\text{gas}}$ (also z. B.: $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$) ist Gegenstand einer ausgedehnten Literatur. Die folgenden Namen mögen die Forschungsrichtungen kennzeichnen: Blumenthal, Bradley, Budnikow, Centnerszwer, Colvin, Fischbeck, Garner u. Tanner, Hackspill u. Kieffer, Otto Hahn, Hume, Roginsky, Skramovsky, Slonim, Topley, Volmer, Zawadzki u. a.²⁾. Die Problematik dieses Gebietes ist zunächst dadurch gegeben, daß die Gesetze für die Geschwindigkeit des Zerfalls andere sind als für die entgegengesetzte Reaktionsrichtung, und daß ferner die Kinetik in entscheidender Weise beeinflußt werden kann durch instabile Zwischenzustände innerhalb und auch außerhalb der Phasengrenzflächen. Aber auch bei einer Anordnung, welche die Gegenreaktion des Zerfallsvorganges ausschließt (also wenn der Zerfall im Vakuum vorgenommen wird) und welche für eine möglichst geringe und überhaupt nicht mehr in Betracht kommende Lebensdauer der instabilen Zwischenzustände sorgt (also wenn die Reaktion bei höheren Temperaturen abläuft), bleibt doch die Zerfallskinetik noch eine Funktion der räumlichen Lage des betrachteten Bezirks innerhalb des der Zersetzungreaktion zugeführten Gesamtkörpers. Diese Funktion mit ihren Konstanten und Variablen an dem thermischen Zerfall des Calciumcarbonats aufzuklären, war die Aufgabe des vorliegenden zusammenfassenden Berichtes³⁾.

Sämtliche Versuche gingen von dem in großer Menge vorhandenen gut durchmischten Präparat „Calcium carbonicum praecipitatum pro analysi“ von E. Merck aus; dieses Präparat enthält mindestens 99,7% CaCO_3 . Die Einwaage erfolgte in ein parallelolopipedisch geformtes Schiffchen von genau bekannten Dimensionen des lichten Raumes; bei den nachfolgend besprochenen Versuchen war das Schiffchen bzw. die Einlage aus Gold. Die „Einlage“ bestand aus einem Goldstreifen, der in das Schiffchen so eingelegt werden konnte, daß er sich von innen eng an die beiden Stirnwandungen und den Boden anpaßte; auf diese Weise war es möglich, durch Füllen des Schiffchens mit CaCO_3 und nachheriges Herausheben der Einlage auch Körper zu untersuchen, die an den langen Seitenflächen gegen die Wärmestrahlung offen lagen. Der innere Querschnitt des Schiffchens betrug $5,00 \times 1,00 \text{ cm}$. Die Einwaage erfolgte durch Einsieben des Pulvers.

Das Schiffchen wurde in einem horizontalen Jenaer Supremax-Glasrohr mittels 2 Platindrähten auf dem Schutzrohr des Thermoelementes (Platin/Rhodium) so aufgehängt, wie in Abb. 1 gezeichnet.

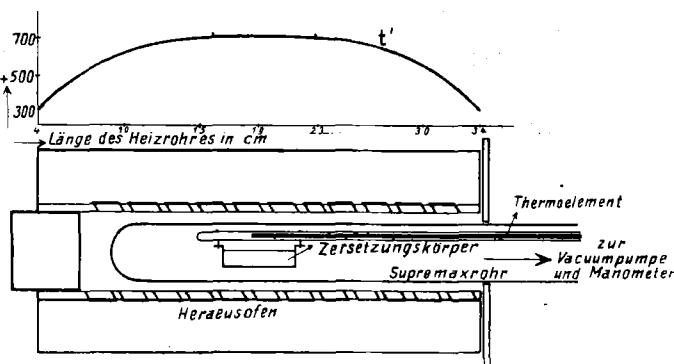


Abb. 1.

Hierauf wurde das Supremax-Glasrohr evakuiert und die ganze Anordnung mit trockenem CO_2 -Gas von 600 mm Druck gefüllt. Dann wurde der vorgeheizte Heraeus-Ofen so über das Supremax-Glasrohr geschoben, daß sich das Schiffchen in der Zone der Temperaturkonstanz befand; über die Temperaturverteilung im Ofen unterrichtet Kurve t' . Nachdem das Thermoelement die gewünschte

¹⁾ Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe, 119. Mitt. Vgl. 116. Mitt.: G. F. Hüttig u. G. Markus, Kolloid-Z. 88, 274 [1939].

²⁾ In unserer Abhandlungsreihe sind die 13., 45., 54., 71., 76., 79., 93 und 100. Mitteilung gleichfalls diesen Fragen gewidmet.

³⁾ Die umfangreichen Voruntersuchungen, die schließlich in dieser Fragestellung mündeten, wurden ausgeführt von H. Schneiser (in der automatisch registrierenden Anordnung von S. Skramovsky), A. Zörner u. F. Oweeny.

konstante Temperatur anzeigte, wurde noch etwa 15 min gewartet und dann der Hahn zur Vakuumpumpe geöffnet und so mit dem Zersetzungsvorgang begonnen. Nach der Versuchsdauer τ wurde unter weiterem Evakuieren der Ofen wieder von dem Supremax-Glasrohr weggeschoben und für eine rasche Kühlung mittels Ventilator gesorgt. Sobald die Temperatur auf etwa 300° gesunken war, wurde die Anordnung mit trockener, CO_2 -freier Luft gefüllt.

Nachdem der gesamte Gewichtsverlust durch Wägung ermittelt war, wurde der Körper mit Hilfe einer Schneidevorrichtung in parallele Schichten geteilt und von jeder Schicht der Glühverlust für sich bestimmt. Alle diese Verrichtungen sind unter möglichst weitgehender Fernhaltung eines Einflusses der atmosphärischen Luft erfolgt. Abb. 2a zeigt einen mit den Schrauben S_1 und S_2 verstellbaren

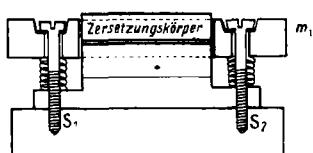


Abb. 2a.



Abb. 2b.

massiven Messingrahmen m_1 , der einen Metallblock von der Größe des Zersetzungskörpers so einschließt, daß etwa $1/2$ mm Spielraum zwischen Block und Rahmen ist. Durch Herausschrauben des Rahmens wird ein Hohlräum frei, in den unser Zersetzungskörper paßt. Durch entsprechendes Herunterschrauben ragt eine Schicht gewünschter Höhe über den Rahmen und kann mit dem Rasiermesser sehr genau abgehoben werden. Abb. 2b zeigt die Anordnung, um Querschnitte machen zu können.

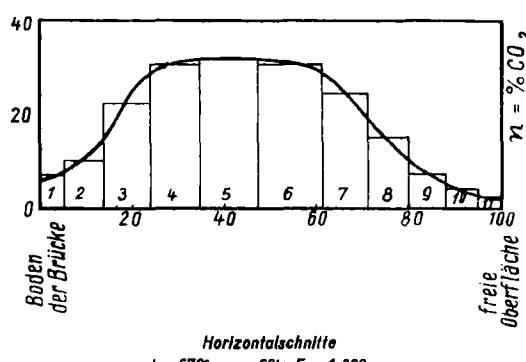


Abb. 3. Graphische Darstellung und Auswertung der Schichtenanalyse.

Ein Beispiel für die graphische Darstellung der Ergebnisse ist in Abb. 3 gegeben. Diese Abbildung bezieht sich auf eine Zersetzung, welche mit einer Einwaage von 1,8000 g CaCO_3 mit ungedeckten Seitenflächen bei 670° in 60 min durchgeführt wurde, wobei insgesamt 0,660 g CO_2 abgegeben wurden. Der resultierende Körper wurde parallel zur Bodenfläche in 11 Schichten geteilt; die Gewichte dieser Schnitte sind in der Reihenfolge, wie sie von unten nach oben lagen, auf der Abszisse von links nach rechts aneinander gereiht, wobei das Gesamtgewicht des Körpers = 100 gesetzt ist. Auf der Ordinate ist die Anzahl Prozent CO_2 angegeben, welche in der betreffenden Schicht nach Beendigung des Zersetzungsvoranges noch vorhanden war, wobei die Menge CO_2 , die vorhanden wäre, wenn die Schicht noch aus reinem, völlig unzersettem CaCO_3 bestände, gleich 100 gesetzt wurde. Es ist somit jeder einer Schicht entsprechende Abschnitt auf der Abszisse nach oben durch eine der CO_2 -Gehalt dieser Schicht bezeichnende horizontale begrenzt. Die kontinuierliche Kurve für die Abhängigkeit des CO_2 -Gehaltes der Horizontalschnitte von deren Abstand von dem Schiffchenboden (Abszisse) ist in Abb. 3 stark voll ausgezogen; sie ist so konstruiert, daß jedes zu einer bestimmten Schicht gehörende Flächenstück (begrenzt durch den betreffenden Abschnitt auf der Abszisse, die in den Begrenzungspunkten errichteten Ordinaten und den oberen horizontalen Abschluß) flächengleich ist mit dem gleichen, jedoch nach oben zu durch das zugehörige Kurvenstück begrenzten Streifen.

Während in Abb. 3 die Höhenverteilung des CO_2 nach einer Zersetzungsdauer von 60 min angegeben ist, sind in Abb. 4 die

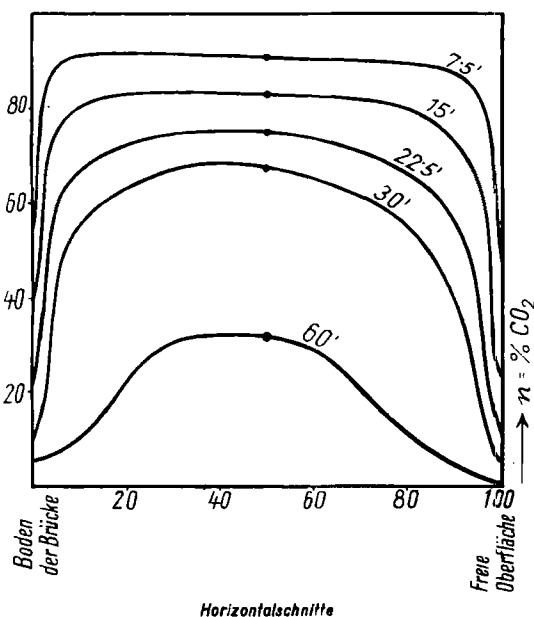


Abb. 4. Die Verteilung des CO_2 -Gehaltes auf die Horizontalebenen zu verschiedenen Zeiten.

gleichen Daten für die Zersetzungsdauern von 7,5 min (0,0845 g), 15 min (0,1834 g), 22,5 min (0,2738 g), 30 min (0,3678 g) und 60 min (0,6600 g) angegeben; die den Zersetzungsdauern in Klammern beigefügten Zahlen geben an, wieviel Gramm CO_2 aus dem festen Bodenkörper insgesamt ausgetrieben wurden.

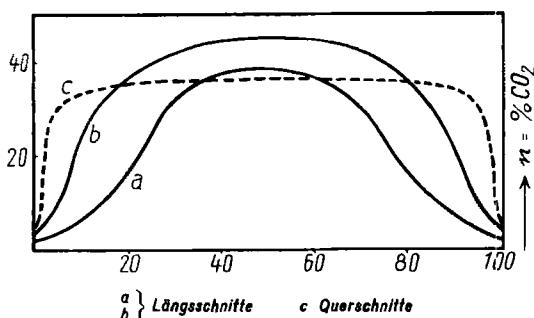


Abb. 5. Die Verteilung des CO_2 -Gehaltes auf die Vertikalebenen im Längs- bzw. Querschnitt.

Abb. 5 bezieht sich auf die Zersetzung, welche mit einer Einwaage von 1,800 g CaCO_3 bei 670° in 60 min durchgeführt wurde. Die Kurven a und b geben in der gleichen Weise wie die vorherigen Abbildungen den CO_2 -Gehalt in den einzelnen Längsschnitten an, die man sich also auf der Abscisse etwa von links nach rechts aufgereiht vorstellen muß. Hierbei bezieht sich Kurve b (gesamte ausgetriebene Menge $\text{CO}_2 = 0,540$ g) auf den Versuch mit einem Schiffchen, in welchem nur die nach oben gekehrte Begrenzungsfäche des Körpers frei war, die übrigen Flächen hingegen von den Goldwandungen umgeben waren. Kurve a (gesamte ausgetriebene Menge $\text{CO}_2 = 0,640$ g) bezieht sich auf einen Versuch, bei welchem unter sonst unveränderten Umständen die beiden Längswandungen des Schiffchens fehlten. Kurve c ist bei einem Versuch entstanden, der in der gleichen Weise wie der auf Kurve b bezügliche Versuch ausgeführt wurde, nur daß hier die Analyse der Querschichten (also Vertikalschnitte parallel zu den Stirnwandungen) durchgeführt wurde.

Abb. 3, 4 und 5 entnimmt man, daß der Zerfall des CaCO_3 an verschiedenen Stellen mit verschiedener Geschwindigkeit vor sich geht. Die Zerfallsgeschwindigkeit der an der Oberfläche des Gesamt-körpers liegenden Moleküle ist am größten; sie nimmt mit der Entfernung der Moleküle von der Oberfläche ab. Von einer bestimmten, nicht allzu großen Entfernung von der Oberfläche an wird dieser Einfluß der räumlichen Lagerung gering; innerhalb eines inneren, räumlich zunächst verhältnismäßig ausgedehnten Kernes verhalten sich die Moleküle in bezug auf die Zerfallsreaktion untereinander gleich. Der Bereich, in welchem dieses untereinander gleichartige

Verhalten der Innenmoleküle zutrifft, erfährt in dem Maße, wie der Gesamtzerfall fortschreitet, eine in der Richtung von der Oberfläche gegen die Mitte zunehmende Verkleinerung. (Vgl. z. B. in Abb. 4 die Verkleinerung des angenähert horizontalen Mittelstücks der Kurven mit der fortschreitenden Reaktionsdauer.)

Bei einer solchen Sachlage wäre es irrig, die kinetischen Gesetzmäßigkeiten an Hand von Analysen, welche den Gesamt-körper zum Gegenstand haben, feststellen zu wollen. Es ist zumindest notwendig, einen Unterschied zwischen den in der oder nahe an der Oberfläche liegenden Molekülen einerseits und den im Kern liegenden Molekülen andererseits zu machen. An Hand der Abb. 4 stellt man fest, daß für die bei 670° aus geführten Versuchsreihen für die oberste Schicht (= freie, nach oben gekehrte Oberfläche) nach einer Zerfallsdauer

$$= \tau = 7,5 \quad 15,0 \quad 22,5 \quad \text{und} \quad 30,0 \text{ min}$$

der Prozentgehalt des noch vorhandenen CO_2

$$= n = 48 \quad 23 \quad 10 \quad \text{und} \quad 3$$

ist, wobei der ursprüngliche, also zur Zeit $\tau = 0$ vorhandene CO_2 -Gehalt $= n_0 = 100$ gesetzt ist.

Je nach der Reaktionsordnung, nach welcher der Zerfalls vorgang abläuft, ist zwischen τ und n eine der folgenden Reaktionen zuständig:

$$\text{für die 0. Ordnung: } \tau = \frac{1}{k_0} \cdot (n_0 - n)$$

$$\text{für die } \frac{1}{3} \text{ Ordnung: } \tau = \frac{3}{2k'} \cdot (n_0^{\frac{1}{3}} - n^{\frac{1}{3}})$$

$$\text{für die } \frac{2}{3} \text{ Ordnung: } \tau = \frac{3}{k''} \cdot (n_0^{\frac{1}{3}} - n^{\frac{1}{3}}) \text{ und}$$

$$\text{für die 1. Ordnung: } \tau = \frac{2,3026}{k_1} \cdot (\log n_0 - \log n)$$

Hierbei bedeuten k_0 bzw. k' , k'' , k_1 die zugehörigen „Geschwindigkeitskonstanten“.

Zwecks Feststellung der zuständigen Reaktionsordnung sind in dem oberen mittleren Feld der Abb. 6 auf der Abscisse die seit Reaktionsbeginn verstrichene Zeit τ (sec) aufgetragen, auf der Ordinate die Werte $(n_0 - n)$; auf diese Weise ergibt sich die stark gestrichelte mit O bezeichnete, nach oben gekrümmte Kurve. Trägt man auf der Ordinate in einem für einen Vergleich geeigneten Maßstab (in der Figur nicht eingezeichnet) die Werte $(n_0^{\frac{1}{3}} - n^{\frac{1}{3}})$ bzw. $(n_0^{\frac{2}{3}} - n^{\frac{2}{3}})$ bzw. $(\log n_0 - \log n)$ auf, so erhält man die schwach voll ausgezogene, bzw. schwach gestrichelte mit $\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{2}{3}$ und die stark voll ausgezogene, mit 1 bezeichnete Kurve. Nur die letztere zeigt eine gute Anpassung an einen geradlinigen Verlauf; demnach

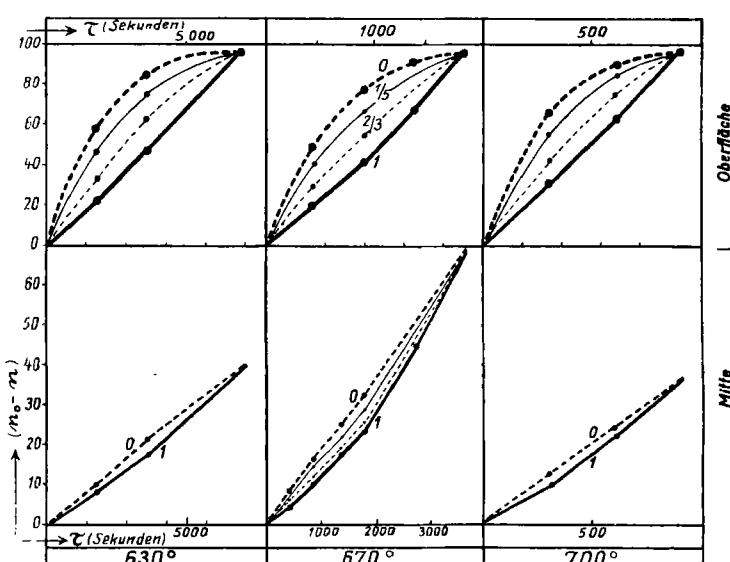


Abb. 6. Prüfung der Oberflächen- (oben) und der Kernmoleküle (unten) auf die Reaktionsordnung ihres Zerfalles bei 630° , 670° und 700° .

gibt nur die für die erste Reaktionsordnung zuständige Gleichung den Zerfallsverlauf der in der Oberfläche liegenden Moleküle richtig wieder; das gleiche Ergebnis ist dem linken Feld oben für eine Zerfallstemperatur von 630° und dem rechten Feld oben für eine solche von 700° zu entnehmen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in bezug auf die im Kern des Körpers liegenden Moleküle, deren Verhalten in den drei unteren Feldern der Abb. 6 dargestellt ist. Man sieht, daß nur eine Gleichung entsprechend der nullten Reaktionsordnung den Zerfallsverlauf der Kernmoleküle bei allen untersuchten Temperaturen richtig wiedergibt.

Drückt man die Zeit (τ) in Sekunden aus, so wird der nach der ersten Ordnung erfolgende Zerfall der Oberflächenmoleküle bei den Temperaturen

$$t = 630^\circ \quad 670^\circ \quad \text{und} \quad 700^\circ$$

richtig wiedergegeben durch die Geschwindigkeitskonstanten

$$k_1 = 5,42 \cdot 10^{-4}, 19,05 \cdot 10^{-4} \text{ und } 40,82 \cdot 10^{-4};$$

die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten für den nach einer nullten Ordnung erfolgenden Zerfall der Kernmoleküle sind:

$$k_0 = 5,69 \cdot 10^{-3}, 19,03 \cdot 10^{-3} \text{ und } 40,56 \cdot 10^{-3}.$$

In Abb. 7 sind die Logarithmen dieser Geschwindigkeitskonstanten auf der Ordinate und die reziproken Werke der zugehörigen Temperaturen (absol.) auf der Abscisse aufgetragen.

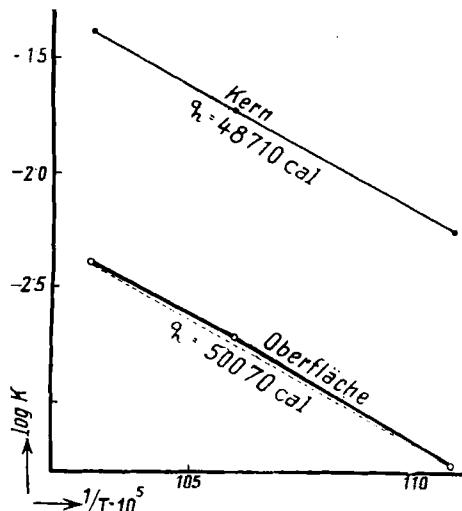


Abb. 7. Die Geschwindigkeitskonstanten in dem Arrheniuschen Diagramm.

Sowohl für die auf die Oberflächenmoleküle (untere Kurve) als auch auf die Kernmoleküle (obere Kurve) bezüglichen Größen liegen die Werte recht genau auf einer Geraden, so wie es die Arrheniusche Gleichung fordert. Die Neigung der letzteren Kurve würde einer Aktivierungsgröße von 50 070 cal, diejenige der ersten einer solchen von 48 710 cal entsprechen. Die Bildungswärme des CaCO_3 aus CaO und CO_2 beträgt bei Zimmertemperatur 40 000 cal⁴) und dürfte mit steigender Temperatur etwas ansteigen.

Der Zerfall des CaCO_3 setzt sich aus einer Reihe aufeinanderfolgender Teilvorgänge zusammen. Nach einer bekannten Regel soll der langsamste Teilvorgang die Geschwindigkeit des Gesamtverlaufs bestimmen. Bei den Vorgängen in der Oberflächenschicht sind die Teilvorgänge der Wärmezufuhr und des Abtransports des Kohlendioxys so widerstandslos, daß nicht diese, sondern die eigentliche chemische Zerfallsreaktion die Geschwindigkeit des gemessenen Gesamtverlaufs bestimmt. Hierbei bleibt es in diesem Zusammenhang ohne Interesse, ob als Einheit des Zerfalls das Molekül oder das Primärteilchen anzusetzen ist.

Anders ist es bei den langsamer und nach einer anderen Reaktionsordnung verlaufenden Zerfallsvorgängen im Kern des Körpers. Die vergleichsweise Verlangsamung kann bei den bei unseren CaCO_3 -Körpern eingehaltenen Dimensionen im wesentlichen nicht durch Diffusionsvorgänge verursacht sein; die Kurven der Abb. 4 sind näherungsweise symmetrisch, trotzdem die in diesem Diagramm auf der äußersten linken Seite dargestellten Schichten den längsten, die auf der äußersten

rechten Seite dargestellte Schicht überhaupt keinen Diffusionsweg bei dem Abtransport des CO_2 zurückzulegen hat. Einen Hinweis auf die eigentliche Ursache dieser andersartigen Kinetik im Kern des Körpers geben die folgenden Versuche: Es wurden verschiedene große Einwaagen (= E), die jedoch durch Pressen immer auf das gleiche Volumen gebracht wurden, während 22,5 min immer in der gleichen Weise auf der Temperatur $t = 672^\circ$ gehalten; wenn die hierbei insgesamt abgegebene CO_2 -Menge mit a bezeichnet wird, so waren die Ergebnisse die folgenden:

		$t = 672^\circ$	$\tau = 22,5 \text{ min}$
E	a		
1,8000 g	0,2928 g		
2,2157 g	0,2968 g		
3,3501 g	0,3281 g		
3,6758 g	0,3376 g		

Obwohl in der Einwaage Unterschiede bis zu dem doppelten Betrag vorliegen, ändert sich die abgegebene Menge CO_2 nur wenig. Also muß es die pro Zeiteinheit zugeführte Wärmemenge sein, welche unabhängig von der Größe der Einwaage die in der Zeiteinheit sich insgesamt zersetzende CaCO_3 -Menge bestimmt. Dies erklärt auch die Gültigkeit der nullten Reaktionsordnung, hingegen aber nicht die Gültigkeit des Arrheniuschen Gesetzes.

Zusammenfassung.

Für die isotherme Zersetzung eines aus pulverförmigem CaCO_3 bestehenden Körpers ergibt sich also das folgende Bild:

1. In den Oberflächenschichten, wo gewissermaßen ein Überschuss an Wärme vorhanden ist, erfolgt eine rasche, nach der ersten Reaktionsordnung verlaufende Zersetzung, für welche der eigentliche chemische Vorgang der Zersetzung die Geschwindigkeit bestimmt.

2. Für die nicht zu nahe an der Oberfläche liegenden Schichten, die Kernschichten, erfolgt eine langsamer Zersetzung nach einer Reaktion nullter Ordnung; die Geschwindigkeit bleibt auch innerhalb verhältnismäßig großer, durch einen verschiedenen Abstand von der Oberfläche gekennzeichneten Gebiete die gleiche; somit ist dieser Vorgang in der Hauptsache nicht von der Wärmeleitfähigkeit und auch nicht von der Diffusion, sondern von der pro Zeiteinheit zugeführten Wärmemenge abhängig.

3. Zwischen den Oberflächenschichten und den Kernschichten gibt es eine „Übergangszone“. Die Vorgänge in dieser Übergangszone lassen sich durch eine gebrochene Reaktionsordnung (z. B. $1/2$, $2/3$) darstellen, ohne daß aber hier eine andere Deutung als die einer Superposition der ersten mit der nullten Ordnung in Betracht käme. In dem Maße, wie der Zerfall fortschreitet, bewegt sich dieses Übergangsgebiet in der Richtung von der Oberfläche gegen das Innere.

4. Es läßt sich voraussehen, daß bei Schichten, welche sehr weit von der Oberfläche entfernt liegen, die Diffusionsvorgänge oder die Wärmeleitfähigkeit und das damit verbundene, von der Oberfläche gegen das Innere absinkende Temperaturgefälle eine geschwindigkeitsbestimmende Rolle erhalten müssen. Bei unseren Versuchen war das Verhältnis zwischen der Ofenkapazität und den Dimensionen des CaCO_3 -Körpers offenbar ein solches, daß von dieser Seite irgendwelche maßgebenden Einflüsse nicht festgestellt werden konnten.

5. Werden die kinetischen Gesetze auf Grund der Analysen des Gesamtkörpers aufgestellt, so wird es i. allg. ausreichend sein, diejenige Reaktionsordnung als zuständig zu betrachten, welche ihrer Kapazität nach bei den Zerfallsvorgängen vorherrscht; oder es wird sich eine Funktion ergeben, welche in erster Linie von der räumlichen Form und der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher sich die „Übergangszone“ von der Oberfläche gegen das Innere verschiebt. Unsere Gesamtanalysen lassen sich innerhalb weiter Gebiete durch eine nullte Reaktionsordnung darstellen. Dies schließt aber keineswegs aus, daß z. B. bei anders geformten oder gelagerten Körpern insgesamt eine andere Reaktionsordnung zur Beobachtung gelangt.

Eingeg. 9. September 1939. [A. 80.]

⁴⁾ Bäckström, J. Amer. chem. Soc. 47, 2444 [1925].