

Zur Reaktionskinetik nichtisotherm ablaufender Zersetzungsreaktionen

H. Jüntgen, Essen^{1*}

Physikalisch-chemisches Colloquium der Universität Heidelberg, am 20. Juni 1966

Für die nichtisothermen chemischen Reaktionen in Natur und Technik ist der Temperaturverlauf als Funktion der Zeit eine neue Einflußgröße. Zur Vereinfachung beschränkt man sich auf Untersuchungen von Reaktionen bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit; für diesen Fall sind allgemein gültige Gleichungen abgeleitet worden. Speziell für die auf die Temperatureinheit bezogene Reaktionsgeschwindigkeit der Gasbildung dV/dT (V = Volumen des bis zur Temperatur T gebildeten Gases) bei thermischen Zersetzungsreaktionen als Funktion der Temperatur T ergibt sich für eine Reaktionsordnung $n = 1$:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k_0 V_0}{m} \exp\left(-\frac{E}{RT} - \frac{k_0 R}{m E} T^2 e^{-\frac{E}{RT}}\right),$$

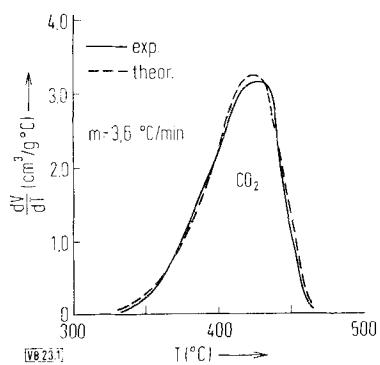
und für $n \neq 1$:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k_0}{m} e^{-\frac{E}{RT}} \left[V_0^{-(n-1)} + (n-1) \frac{k_0 R}{m E} T^2 e^{-\frac{E}{RT}} \right]^{-\frac{1}{n-1}}.$$

Form und Lage des Maximums dieser Funktionen sind von den Parametern Aufheizgeschwindigkeit $m = dT/dt$, Reaktionsordnung n , Aktivierungsenergie E und Häufigkeitsfaktor k_0 abhängig, während die Größe V_0 (entwickeltes Gasvolumen bei $t = \infty$) als Proportionalitätsfaktor die Kurven nur parallel verschiebt. Durch eine Regressionsanalyse lassen sich unter Verwendung einer elektronischen Rechenmaschine aus der experimentell gemessenen Gasbildung bei gegebener Aufheizgeschwindigkeit m die Größen E und k_0 bestimmen, wenn n als bekannt vorausgesetzt wird. Ob n richtig gewählt worden ist, kann aus der Größe von Bestimmtheitsmaß und Reststreuung abgeschätzt werden.

Die Methode wird an drei experimentellen Beispielen erläutert, wobei jeweils fein verteilte Probemengen, von Helium durchströmt, in einem exakt regelbaren Ofen unter konstanter Aufheizgeschwindigkeit zersetzt worden sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Gasbildung ermittelt man aus der gemessenen konstanten Strömungsgeschwindigkeit des Spül-gases und durch kontinuierliche massenspektrometrische Konzentrationsmessung.

An der Zersetzung von basischem Magnesiumcarbonat ist die Reproduzierbarkeit der Methode geprüft worden. Die Abbildung zeigt, daß gemessene und berechnete Verläufe der Zersetzungsgeschwindigkeit gut übereinstimmen. Die Akti-



[*] K. H. van Heek, H. Jüntgen u. W. Peters, Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck; K. H. van Heek, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1965.

vierungsenergie beträgt $42,6 \pm 1,4$ kcal/mol, der Häufigkeitsfaktor $(37 \pm 5) \cdot 10^{11}$ min⁻¹ unter einer Annahme von $n = 1$. Am $4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ läßt sich sehr gut der technisch bedeutsame Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit zeigen: während bei niedrigen Aufheizgeschwindigkeiten ($m < 10$ °C/min) das basische Carbonat zwischen 400 und 450 °C unmittelbar CO_2 abgibt, geht es bei großen Aufheizgeschwindigkeiten ($m > 100$ °C/min) zunächst in Magnesit über und zerfällt erst oberhalb 600 °C zum MgO.

Ebenfalls als Reaktion 1. Ordnung läßt sich die für neue Rauchgasentschwefelungsverfahren wichtige pseudomonomolekulare Reduktion von Schwefelsäure zu SO_2 an Adsorptionskoks darstellen. Man findet eine Aktivierungsenergie von 17 kcal/mol und einen Häufigkeitsfaktor von 5×10^5 min⁻¹. Für die nach 1. Ordnung ablaufende Decarboxylierung von Ferulasäure, die bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5,6 °C/min studiert wurde, ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 27,7 kcal/mol und ein Häufigkeitsfaktor von $3,6 \times 10^{11}$ min⁻¹.

[VB 23]

Reaktionen stark elektropositiver Metalle mit Graphit und mit Metalldichalkogeniden

W. Rüidorff, Tübingen

Chemisches Colloquium, am 23. Juni 1966 in Hannover

Graphit reagiert mit den in flüssigem NH_3 gelösten Alkalien und Erdalkalimetallen unter Bildung von Metallammingraphitverbindungen. Mit Europium oder Ytterbium entstehen je nach der Konzentration des Metalls die Verbindungen $([\text{C}_{16-18}]\text{M}(\text{NH}_3)_3)_n$ (2. Stufe) und $([\text{C}_8]\text{M}(\text{NH}_3)_2)_n$ (1. Stufe)^[1]. Blaue Ammoniaklösungen von Be, Mg, Al, La, Ce und Sm, die elektrolytisch mit einer Anode aus dem betreffenden Metall dargestellt werden können, geben mit Graphit Metallgraphitverbindungen wie $([\text{C}_{30}]\text{Mg}(\text{NH}_3)_{2-3})_n$ (4. Stufe) oder $([\text{C}_{18}]\text{Sm}(\text{NH}_3)_3)_n$ (2. Stufe). Auch lassen sich Verbindungen mit zwei Metallen in geordneter Schichtenfolge darstellen, z.B. aus einer 4. Stufe Magnesiumgraphit mit Kalium eine 1. Stufe $([\text{C}_{30}]\text{MgK}_2(\text{NH}_3))_n$ oder aus einer 5. Stufe Berylliumgraphit eine 1. Stufe $([\text{C}_{10}]\text{BeK}_{0,62}(\text{NH}_3))_n$ mit $I_c = 31$ Å^[2]. Die Elektrolyse mit einer Urananode in Gegenwart von KJ führt zu einer Uran und Kalium enthaltenden Graphitverbindung $([\text{C}_{18}]\text{UK}_{0,18}(\text{NH}_3)_3)_n$.

Aus magnetischen Messungen folgt, daß im Ytterbium- und Samariumgraphit M^{2+} - und M^{3+} -Ionen vorliegen, wobei der Anteil der M^{3+} -Ionen mit der Temperatur zunimmt, während Europiumgraphit nur Eu^{2+} -Ionen enthält. Europiumgraphit 1. Stufe zeigt wie das Metall bei tiefen Temperaturen stark feldstärkenabhängige Suszeptibilitäten.

Auch die in Schichtengittern kristallisierenden Sulfide wie MoS_2 , WS_2 , ReS_2 und TiS_2 sowie die entsprechenden Selenide reagieren mit Metallen, die in flüssigem NH_3 gelöst sind. Es bilden sich Verbindungen wie $\text{K}_{0,5}\text{WS}_2$, $\text{K}_{0,8}\text{TiS}_2$ oder NaTiSe_2 , in denen Metallschichten zwischen die MX_2 -Schichten eingelagert sind. Die Eigenschaften der Verbindungen (pyrophorer Charakter, Reaktion mit Wasser unter H_2 -Entwicklung, magnetisches Verhalten) deuten darauf hin, daß es sich um überwiegend intermetallische Verbindungen handelt. An der isostrukturellen Reihe $\text{Na}_{0,8}\text{TiS}_2-\text{NaVS}_2-\text{NaCrS}_2$ läßt sich der Übergang zu den ionischen Thiometallaten verfolgen. (NaVS_2 , aus Na_2S und V_2S_3 unter Luftabschluß bei 800 °C dargestellt, hat folgende Eigenschaften: schwarz, wird durch Wasser langsam ohne Gasentwicklung zersetzt; Gitterkonstanten: $a = 3,57$ Å, $c = 19,68$ Å; spez. Leitfähigkeit 5,9 $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$; magnetisches Moment $\mu_{\text{eff.}} = 2,1$ B.M. (293 °K)).

[VB 15]

[1] In der ersten Stufe besetzt der Reaktionspartner jede basis-parallele Schichtenlücke des Graphitgitters, in der zweiten Stufe jede zweite usw.

[2] I_c = Identitätsperiode in Richtung der c-Achse.