

THERMISCHE ZERSETZUNG DES YTTRIUMSALZES DER HYDROXOAPFELSÄURE. BERECHNUNG DER KINETISCHEN PARAMETER

E.KÁLALOVÁ^a, J.EDEROVÁ^b und A.BEČVÁŘOVÁ^a

^a *Institut für anorganische Chemie,*

^b *Abteilung für thermische Analysen,*

Technische Hochschule für Chemie, 166 28 Prag 6

Eingegangen am 19. Mai 1974

Es wurde die thermische Zersetzung des Yttriumsalzes der Hydroxoapfelsäure $Y(OH)(C_4H_5O_5)_2 \cdot 3 H_2O$ in der festen Phase thermogravimetrisch untersucht. Mit Hilfe von DTA und der Infrarotspektroskopie wurde die Zersetzungstöchiometrie ermittelt. Zur Berechnung der Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktion gelangte die Aufzeichnung der thermogravimetrischen Analyse zur Anwendung.

Zur Berechnung der kinetischen Parameter aus der nichtisothermen thermogravimetrischen Kurve wurde eine Reihe von Methoden vorgeschlagen¹⁻⁶. Für unseren Fall der Kurvenauswertung wurden zwei Verfahren gewählt, und zwar die Kurvenauswertung nach Freeman und Caroll¹, die später von Soulen⁷ modifiziert wurde, und das Verfahren nach Šatava⁶, auf Grund dessen von Škvára⁸ das Programm für die Berechnung mittels automatischen Rechners ausgearbeitet wurde. Hierbei ermöglicht die Soulensche Methode eine relativ präzisere mathematische Auswertung als die von Freeman und Caroll.

Bei der Berechnung der Aktivierungsenergie nach Šatava⁶ geht man von einigen Typen der kinetischen Gleichungen aus, in welche die aus der thermogravimetrischen Kurve gewonnenen Daten eingesetzt werden. Die thermogravimetrische, einem heterogenen Prozeß entsprechende Kurve, die bei konstanter Temperaturerhöhung verläuft, kann durch eine Funktion, welche die Ermittlung des wahrscheinlichsten Reaktionsmechanismus ermöglicht, beschrieben werden.

In dieser die thermische Zersetzung des Yttriumsalzes der Hydroxoapfelsäure beschreibenden Arbeit wurde auch versucht, die die Dehydratation der angeführten Substanz betreffenden Parameter zu berechnen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate

Zu den Präparationen dienten reine Apfelsäure und Yttriumoxid *p.a.* (Lachema, Brno). Von diesem Oxid wurde bei der Herstellung des Yttriumchlorids ausgegangen. Desweiteren wurde razemisches, rekristallisiertes, laboratoriumsmäßig hergestelltes Hydrogensalz der Ammoniumapfelsäure gemessen.

Die Pulverröntgenogramme wurden mittels des Apparates „Mikrometa“ (Chirana) gewonnen. Es kam CuK_α -Strahlung $1,54 \text{ \AA}$, Ni-Filter mit Kammerdurchmesser $114,7 \text{ mm}$, Agfa-Laue-Film zur Anwendung. Die Infrarotabsorptionsspektren wurden mit Hilfe des Perkin-Elmer-Spektrophotometers 325 mit KBr-Technik im Bereich von $200\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ gemessen.

Herstellung des Yttriumsalzes der Hydroxoapfelsäure $\text{Y(OH)(C}_4\text{H}_5\text{O}_5)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$

Das Yttriumsalz der Hydroxoapfelsäure scheidet sich aus wäßrigen Lösungen des Yttriumchlorids und des Ammoniumhydrogensalzes der Apfelsäure in kristalliner Form aus. Die Verbindung ist in Wasser wenig löslich. Die Stammlösung enthielt beide Ausgangssubstanzen im Molverhältnis $1 : 2$ (siehe⁹).

Analytische Methoden

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt in den Proben wurde in den Laboratorien für organische Analysen der hiesigen Hochschule bestimmt. Der Yttriumgehalt wurde gravimetrisch ermittelt¹⁰.

Die Probe des Yttriumsalzes der Hydroxoapfelsäure wurde in dynamischer Stickstoffatmosphäre erhitzt und die entstehenden gasförmigen Produkte wurden quantitativ auf Wasser- und Kohlendioxidgehalt analysiert. Der Wasserdampf wurde aus den gasförmigen Reaktionsprodukten ausgefroren, der Wassergehalt wurde mittels des Fischerschen Reagens titrimetrisch bestimmt¹¹. Das Kohlendioxid wurde im wasserfreies Calciumchlorid und Askarit enthaltenden Absorptionssystem aufgefangen. Die festen Reaktionsrückstände wurden der Elementar- und röntgenographischen Analyse unterzogen.

Thermische Analyse

Die gravimetrische Thermoanalyse wurde gleichzeitig mit der Differentialthermoanalyse aus ein und derselben Probe in Luftatmosphäre durchgeführt. Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrug $8 \pm 1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; als Thermoelement für die Temperaturmessungen diente PtRh 10% Pt. Das Bezugsthermoelement beim DTA befand sich im Luftraum des Ofens. Die Konstruktion der Waage wurde publiziert¹⁴.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Thermische Zersetzung des Yttriumsalzes der Hydroxoapfelsäure

Die Probe des Yttriumsalztrihydrats der Hydroxoapfelsäure, dessen röntgenographischen Charakteristiken in Tabelle I angeführt sind, wurde in Temperaturintervallen von $20\text{--}710^\circ\text{C}$ in Luftatmosphäre erhitzt. Dieser Bereich genügt vollauf zur vollständigen Zersetzung der Substanz. Sein Gesamtverlauf ist in Thermogrammen erfaßt (Abb. 1). Auf der thermogravimetrischen Kurve können drei aneinander anschließende Zersetzungsphasen, denen markante Endo- und Exo-Effekte auf der Aufzeichnung der Differentialthermoanalyse entsprechen, beobachtet werden.

Die erste in Betracht kommende Zersetzungsreaktion bezieht sich auf den Temperaturintervall von $125\text{--}192^\circ\text{C}$. Dies ist der Bereich der rapiden Gewichtsabnahme, die sich bei der Temperatur von ungefähr 160°C stabilisiert. Diese Abnahme stellt

TABELLE I

Debyeogramm des Yttriumsalzes der Hydroxoapfelsäure

Y(OH) (C ₄ H ₅ O ₅) ₂ · 3 H ₂ O				Y(OH) (C ₄ H ₅ O ₅) ₂	
<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> Å
100	8,11	10	2,77	10	9,82
100	7,37	10	2,71	80	8,04
80	5,37	10	2,65	90	5,40
80	5,09	10	2,52	100	4,48
60	4,64	15	2,46	100	4,04
20	4,19	10	2,39	50	3,67
20	4,02	10	2,32	10	3,30
5	3,70	10	2,24	30	2,95
10	3,56	20	2,17	20	2,76
30	3,36	20	2,09	5	2,56
20	3,18	15	2,02	10	2,42
40	2,93	10	1,93	20	2,30
10	2,84	10	1,90	5	2,17
				10	2,07
				10	2,00
				10	1,92
				20	1,88

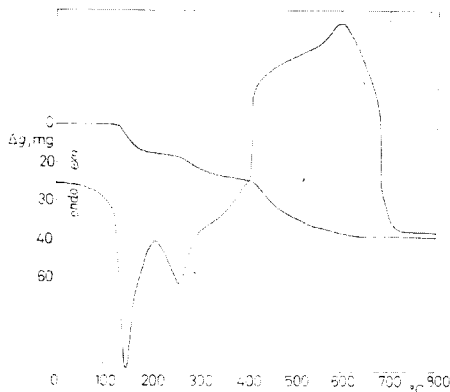


ABB. I

Thermogramm des Y(OH) (C₄H₅O₅)₂ · 3 H₂O
 Aufzeichnung von GTA und DTA.
 Einwaage 80 mg, Gesamtabnahme 56,90 mg
 (71,35%), theoretische Abnahme 57,4 mg
 (71,77%).

13,12% der Einwaage vor, entspricht also drei Mol des Kristallwassers unter Entstehen der Verbindung Y(OH) (C₄H₅O₅)₂ (Analysen der chemischen und röntgenographischen Analysen, s. Tab. I, II und III). Die DTA-Kurve zeigt im Bereich der endothermen Prozesse das Minimum bei 150°C.

Die zweite Zersetzungsphase verläuft im Temperaturintervall von 192–395°C unter sukzessivem Gewichtsabsinken. Die Abnahme entspricht weiteren 14% der Einwaage und wird, wie qualitativ festgestellt wurde, wieder durch Wasserverlust hervorgerufen (Tab. II und III). Der Dehydratationsprozeß schreitet hier durch Abnahme weiterer drei Mol H₂O fort. Auf der DTA-Kurve zeigt sich das Minimum bei der Temperatur von 258°C.

Der letzte erwogene, auf den Temperaturbereich von 395–710°C sich beziehende Abschnitt stellt die abschließende Zersetzungsphase des Yttriumsalzes der Hydroxo-

TABELLE II

Chemische Zusammensetzung der Ausgangsverbindung Y(OH)(C₄H₅O₅)₂ · 3 H₂O und der Produkte ihrer thermischen Zersetzung

Substanz	Temperaturintervall des Entstehens, °C	Molgewicht	% Y		% C		% H	
			ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Y(OH)(C ₄ H ₅ O ₅) ₂ · 3 H ₂ O	20–120	426,1	20,86	20,00	22,54	22,79	4,02	4,24
Y(OH)(C ₄ H ₅ O ₅) ₂	120–210	372,1	23,89	23,54	25,79	25,45	2,95	2,82
YC ₈ O ₈ H ₅	210–400	318,0	27,96	29,10	30,21	29,96	1,57	1,59
Y ₂ O ₃	t > 600	225,8	78,75	78,75	—	—	—	—

TABELLE III

Menge des freigewordenen Wassers während der thermischen Zersetzung des Y(OH)(C₄H₅O₅)₂ · 3 H₂O

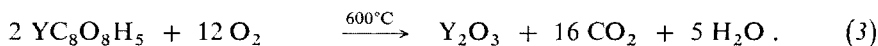
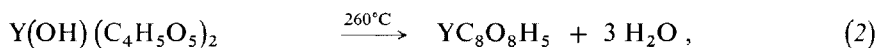
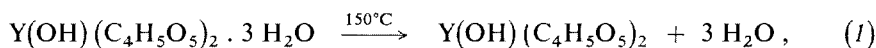
Produkt, existierend im Temperaturintervall	% H ₂ O			
	berechnet	gefunden ^a	gefunden ^b	gefunden ^c
A				
125–192°C	12,68	13,12	12,75	12,84
B ^d				
192–395°C	14,51	14,80	14,59	14,15

^a Gef. Wassergehalt, bestimmt aus der GTA-Kurve, ^b gef. Wassergehalt, gravimetrisch bestimmt, ^c gef. Wassergehalt, titrimetrisch bestimmt, ^d Wassergehalt, berechnet mit Bezug auf die dehydratisierte Verbindung aus der ersten Zersetzungsphase.

apfelsäure zu Yttriumoxid dar, das röntgenographisch identifiziert wurde¹³. Die Abnahme entspricht 44,23% der Einwaage. Auf der DTA-Kurve zeigt sich im Bereich der exothermen Reaktionen mit einem Anstieg bei 340°C und einem Gipfelpunkt bei 600°C ein markantes, breites Maximum. Die Substanzzerersetzung wurde von Kohlendioxidentwicklung begleitet, dessen Gehalt in den gasförmigen Produkten analysiert und in den gasförmigen Zersetzungsprodukten bis in diesem letzten Temperaturbereich nachgewiesen wurde.

Stöchiometrie der thermischen Zersetzung

Nach Bewertung der erzielten Ergebnisse gelangten wir zur Endformulierung der Stöchiometrie der bei der Zersetzung beobachteten Reaktionen der untersuchten Verbindungen. Die Zersetzung des Yttriumsalzes der Hydroxoapfelsäure kann im wesentlichen durch drei einander folgende Reaktionen charakterisiert werden. Bei den ersten zwei Reaktionen ist als bestimmender Vorgang die Dehydratation, bei der dritten die Decarboxylierung in die hohe Stufe der dehydratisierten Substanz und die Zersetzung zum Metalloxid anzusehen.



Das feste Reaktionsprodukt der zweiten Zersetzungsphase wurde neben der Elementaranalyse (Tab. II) zwecks Erhöhung der Identifizierungsexaktheit auch der Spektralanalyse im Infrarotbereich unterzogen.

Im Infrarotabsorptionsspektrum des Reaktionsrückstandes (Abb. 2), das durch Erhitzen der ursprünglichen Probe des Yttriumsalzes der Hydroxoapfelsäure im Aluminiumblock bei der Temperatur von 260°C gewonnen wurde, findet sich noch ein durch Schwingung der Hydroxylgruppe $\nu(\text{OH})$ bei 3400 cm^{-1} hervorgerufenes Band und ein Absorptionsband der $\nu(\text{C—H})$ -Schwingung bei 2920 cm^{-1} . Im Spektrum zeigen sich auch ausgeprägte, zur Carboxylgruppe gehörende Absorptionsmaxima, und zwar $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ bei 1560 cm^{-1} und $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ bei 1400 cm^{-1} . Im Spektrum zeigt sich weiter ein für konjugierte $\delta(\text{—HC=CH—})$ -Systeme bei 980 cm^{-1} charakteristisches Band. Das Band bei 660 cm^{-1} kann der Metall-Sauerstoffschwingung zugesprochen werden.

Auf Grund der Spektralanalysenergebnisse kann also in Erwägung gezogen werden, daß bei der Temperatur von 260°C die ursprüngliche, nur für die höhere Stufe dehydratisierte Verbindung unzersetzt bleibt.

TABELLE IV

Berechnete Werte der Aktivierungsenergie E ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und der Reaktionsordnung n für die Dehydratation: $\text{Y}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Y}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

E			n	
nach ¹	nach ⁷	nach ^{6,8}	nach ¹	nach ⁷
52,3	50,6	51,5	1,20	1,15

Berechnung der kinetischen Parameter

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie und der Reaktionsordnung eignete sich lediglich die erste Phase des Zersetzungsprozesses des Yttriumsalzes der Hydroxoapfelsäure (Dehydratation), die sich auf der thermogravimetrischen Kurve als markanten und scharfen Knick äußert. Die Werte wurden auf Grund von 27 Angaben von bei den entsprechenden Temperaturen abgelesenen Gewichtsänderungen berechnet.

In Tabelle IV sind die Werte der Aktivierungsenergie angeführt, die mittels der beschriebenen Methoden^{1,7} berechnet und mit den mittels des automatischen Rechners gewonnenen Ergebnissen^{6,8} verglichen wurden. Wie aus den angeführten Werten ersichtlich ist, geben die verwendeten Methoden Ergebnisse, die in guter gegenseitiger Übereinstimmung stehen.

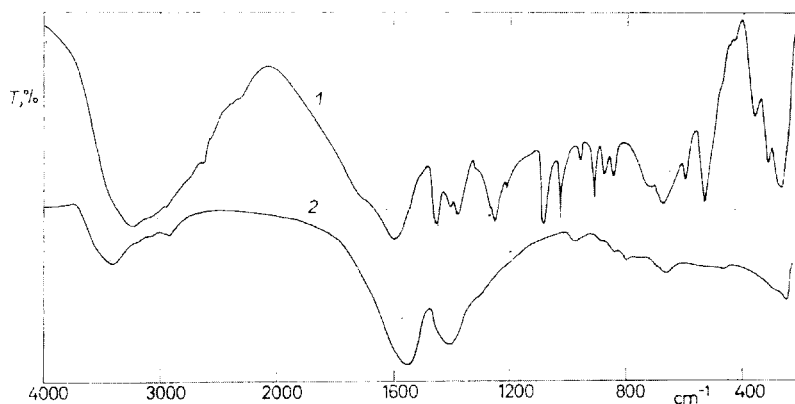


ABB. 2

Infrarotabsorptionsspektren

1 $\text{Y}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 2 $\text{YC}_8\text{O}_8\text{H}_5$, die bei 250°C aus dem Yttriumsalz der Hydroxoapfelsäure gewonnene Verbindung.

Die Methode nach Šatava⁶ bot darüberhinaus noch eine Vorstellung hinsichtlich des wahrscheinlichsten Reaktionsmechanismus der Prozesse. Auf Grund der Wahl der geeignetsten $g(\alpha)$ -Funktionen, die durch die Geschwindigkeit der Leitprozesse gegeben ist, wird die erste Stufe, die Dehydratation des Yttriumsalzes der Hydroxo-äpfelsäure, durch den mit D_4 bezeichneten Diffusionsmechanismus gelenkt, für den die kinetische Gleichung

$$(1 - 2/3\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \quad (A)$$

gilt, wo t die Zeit und k die durch die Arrheniusgleichung $k = A \cdot e^{-E/RT}$ gegebene Geschwindigkeitskonstante bedeutet.

LITERATUR

1. Freeman E. S., Caroll B.: J. Phys. Chem. 62, 394 (1958).
2. Doyle C. D.: J. Appl. Polymer Sci. 5, 286 (1964).
3. Coats A. W., Redfern J. P.: Nature 201, 68 (1964).
4. Zsako J.: J. Phys. Chem. 72, 2406 (1968).
5. Šesták J.: Silikáty XI, 153 (1967).
6. Šatava V.: Termochim. Acta 2, 423 (1971).
7. Soulen J. R.: Anal. Chem. 34, 136 (1962).
8. Škvára F.: Silikáty XVII 109 (1973).
9. Kálalová E., Kohoutová A., Radová Z.: Sborník Vysoké školy chemicko-technologické, Praha B-18, 81 (1974).
10. Hillebrand W. F., Lundell G. E. F., Bright H. A., Hoffman J. I.: Vybrané metody anorganické analyzy, S. 484. Herausgegeben von SNTL, Prag 1958.
11. Mitchell J., Smith D. M.: Aquametry, S. 68, (russische Übersetzung). Izd. Inostr. Lit., Moskau 1952.
12. Horváth I., Nikolová B.: Termanal 1973 (Zborník prednášok a rozšírených súhrnov VI. Celosťátnej konferencie o termickej analýze) S-3, Vysoké Tatry.
13. Kitajgorodskij A. J.: Rentgenostrukturnyj Analiz Melkokristalličeskich i Amorfnych Tel, S. 452. Gostechizdat, Moskau 1953.
14. Blažek A., Haloušek J.: Silikáty VI, 100 (1962).

Übersetzt von K. Grundfest.