

## SUMMARY

Using a flash photolysis apparatus, described in a previous paper, the kinetics of triplet decay and delayed fluorescence of anthracene in glycerol solutions in the temperature range of  $-20^{\circ}\text{C}$  to  $+90^{\circ}\text{C}$  have been investigated. By statistical analysis of the kinetic curves the triplet decay kinetics in viscous solvents is shown to consist of competing first and second order reactions. The first order contribution originates from a temperature independent first order decay and a pseudo first order quenching process, the latter having an energy of activation less than that of viscous flow. The second order contribution is produced by the triplet-triplet annihilation process  $T + T \rightarrow S^* + S$ , which is diffusion controlled with an energy of activation equal to that of viscous flow, the frequency factor being in good agreement with DEBYE's formula. The kinetics of delayed fluorescence are discussed in terms of the kinetic equations of PARKER's scheme for *P*-type delayed fluorescence. Experimentally the delayed fluorescence is shown to be consistent with the observed kinetics of the triplet decay using PARKER's treatment.

Laboratorium für Physikalische Chemie  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] U. WILD & HS. H. GÜNTARD, *Helv.* **48**, 1061 (1965).
- [2] C. A. PARKER & C. G. HATCHARD, *Proc. Roy. Soc. A* **269**, 574 (1962).
- [3] G. PORTER & M. R. WRIGHT, *Discuss. Faraday Soc.* **27**, 18 (1959).
- [4] G. JACKSON, R. LIVINGSTON & A. C. PUGH, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 1635 (1960).
- [5] R. LIVINGSTON & W. R. WARE, *J. chem. Physics* **39**, 2593 (1963).
- [6] G. E. HEPPELL, *Photochem. Photobiol.* **4**, 7 (1965).
- [7] C. A. PARKER & C. G. HATCHARD, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1894 (1961).
- [8] B. STEVENS & M. S. WALKER, *Proc. chem. Soc.* **1963**, 181.
- [9] H. LINSCHITZ, C. STEEL & J. A. BELL, *J. physic. Chemistry* **66**, 2574 (1962).
- [10] R. ZURMÜHL, *Praktische Mathematik*, Springer Verlag 1963.
- [11] G. PORTER & M. W. WINDSOR, *Discuss. Faraday Soc.* **17**, 178 (1954).
- [12] G. PORTER & M. W. WINDSOR, *Proc. Roy. Soc. A* **245**, 238 (1958).
- [13] G. JACKSON & R. LIVINGSTON, *J. chem. Physics* **35**, 2182 (1961).

## 200. Über die Reaktionskinetik von Wüstit mit Kohlenmonoxid und mit Wasserstoff

von **Herbert Karl Kohl** und **Borut Marincek**

(11. IX. 65)

*Einleitung.* Der Sauerstoffabbau aus einem Oxidkristall durch ein Reduktionsgas in die Gasphase verläuft als Heterogenreaktion, bei der das Gas ( $\text{H}_2$  oder  $\text{CO}$ ) an der Phasengrenzfläche adsorbiert und nach erfolgter Reaktion als Wasserdampf oder Kohlendioxid wieder desorbiert wird. Findet an der Phasengrenze Oxid/Gas keine Veränderung der Ausgangskonzentration des Reduktionsgases durch das gasförmige Reaktionsprodukt ( $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ ) statt, so kann der auf die Flächeneinheit bezogene

Sauerstoffabbau  $j$  in  $[g\text{-At O/cm}^2\text{ s}]$  als Reaktion 1. Ordnung in bezug auf das Reduktionsgas formuliert werden,

$$-j = k \cdot c, \quad (1)$$

wobei  $k$  die Geschwindigkeitskonstante in  $[cm/s]$  und  $c$  die Konzentration des gasförmigen Reduktionsmittels in  $[Mol/cm^3]$  darstellt.  $k$  kann als Temperaturfunktion angesetzt werden:

$$k = k_0 \cdot \exp(-A/RT) \quad (2)$$

( $k_0$  = Häufigkeitsfaktor,  $A$  = Aktivierungsenergie)

Um  $k$  nach Gleichung (1) zahlenmässig zu bestimmen, muss man neben dem Sauerstoffabbau pro Zeiteinheit  $[g\text{-At O/s}]$  und der Gaskonzentration  $c$   $[Mol/cm^3]$  noch die Reaktionsfläche kennen. Während von Metallen, z. B. bei der Bestimmung der Oxydationskinetik, verhältnismässig einfach Proben von geometrischer Form (Platte, Würfel, Zylinder, Kugel) mit polierten Oberflächen hergestellt werden können, deren geometrische Oberfläche der Reaktionsfläche gleichgesetzt werden kann, ist die Herstellung dichter Oxidproben, bei denen ebenfalls die geometrische Oberfläche als Reaktionsfläche angenommen werden kann, schwierig. Durch den Sauerstoffabbau und die Metallausscheidung treten, wenn auch von genau bekannten Oberflächen ausgegangen wird, Änderungen in der Reaktionsfläche ein.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion Oxid/Gas eignen sich noch am ehesten durch Oxydation der reinen Metalle hergestellte plattenförmige Proben, die bei grosser Dichte und annähernd geometrisch einfacher Form verhältnismässig genau bestimmbare Reaktionsflächen ergeben. Nach erfolgter Metallkeimbildung und Metallausscheidung muss für die Reaktionsfläche eine Annahme getroffen werden, da zumindest ein Teil der Oxidoberfläche durch das Metall, im betrachteten Fall durch Eisen, abgedeckt wird. Verläuft die Phasengrenze Oxid/Metall annähernd parallel zur äusseren Oberfläche, so kann die Reaktionsfläche der halben äusseren Oberfläche gleichgesetzt werden, da die Porosität des Eisenschwammes rund 50% beträgt. Da aber meist nicht in allen Teilen einer Probe eine regelmässige Eisenschwammbildung erfolgt, ist diese Annahme nur bedingt zutreffend.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Reaktionsfläche beruht auf der Ermittlung der adsorbierenden Oberfläche durch Tieftemperatur-Gasadsorptions-Messungen, wobei aber bei oxydischen, stückischen Proben die innere Oberfläche um einen Faktor von etwa  $10^3$  grösser sein muss als die äussere Oberfläche, damit sie noch erfasst werden kann. An diesen Proben ist aber vielfach bei der Reduktion nicht mehr der Umsatz an der Phasengrenze, sondern sind Transportvorgänge in der Gasphase durch Poren für die Geschwindigkeit massgebend. Das gasförmige Reaktionsprodukt muss bei volumenbeständigen Reaktionen durch Porendiffusion aus dem Inneren der Probe zum freien Gasraum hin abtransportiert und das Reduktionsgas ebenfalls durch Gasdiffusion nachgeliefert werden. Die Konzentration des Reduktionsgases ( $c_{H_2}$  oder  $c_{CO}$ ) kann an der Phasengrenze Oxid/Gas durch Anreicherung von Wasserdampf bzw. Kohlendioxid bis zum Gleichgewichtswert herabgesetzt werden. Hierbei wird das Reduktionsgas in dem Mass an der Phasengrenzfläche umgesetzt, in dem es durch Diffusion nachgeliefert wird. Dadurch bestimmt der Stofftransport in der Gasphase die

Reduktionsgeschwindigkeit [1]. Der Diffusionsstrom  $j$  in [Mol/cm<sup>2</sup> s], auf die Flächeneinheit des Diffusionsquerschnittes bezogen, ist nach dem 1. FICK'schen Gesetz

$$-j = D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

$D$  in [cm<sup>2</sup>/s] stellt den Diffusionskoeffizienten von Wasserdampf in Wasserstoff oder Kohlendioxid in Kohlenmonoxid und  $dc/dx$  den Konzentrationsgradienten des entsprechenden Gases in der Richtung senkrecht zum Diffusionsquerschnitt dar. Die Gaskonzentration wird in [Mol/cm<sup>3</sup>] und der Diffusionsweg  $x$  in [cm] gemessen.

Gleichung (3) gilt auch in den Fällen, in denen die gesamte Oxidoberfläche von einer dichten Eisenschicht abgedeckt wird [2]. Dabei bestimmt der Diffusionsstrom des im Eisen gelösten Sauerstoffs die Sauerstoffabbaugeschwindigkeit.

Bei hoher Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion Oxid/Gas besteht die Möglichkeit, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird durch Gasdiffusion durch eine äussere hydrodynamische Grenzschicht, die sich in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Reduktionsgases an der Probe ausbildet. Auch in diesem Falle wird die Reduktionsgeschwindigkeit durch das erste FICK'sche Gesetz nach Gleichung (3) beschrieben.

Bei porösen Proben, mit Gasdiffusion in den Poren, muss man für die Berechnung des Diffusionsstromes den Diffusionsquerschnitt kennen. Er kann aus der geometrischen Oberfläche und der Porosität  $\varepsilon < 1$  errechnet werden. Der spezifische Diffusionswiderstand des Porensystems wird durch den Labyrinthfaktor  $\xi \leq 1$  charakterisiert. Da das Porensystem in Abhängigkeit von Reduktionsgrad und Reduktionstemperatur Veränderungen erfährt [3], müssen diese bei der theoretischen Berechnung berücksichtigt werden. Der Konzentrationsgradient in der Gasphase innerhalb der Poren ist einer Messung nicht zugänglich. Um den Diffusionsstrom bei veränderlichem Konzentrationsgradienten zu bestimmen, setzt man die Konzentrationsänderung in der Gasphase pro Zeiteinheit nach dem 2. FICK'schen Gesetz gleich der durch die Phasengrenzreaktion entstehenden Konzentrationsänderung

$$D \frac{d^2c}{dx^2} = k^* \cdot c, \quad (4)$$

wobei in der Geschwindigkeitskonstanten  $k^*$  in [s<sup>-1</sup>] das Verhältnis von Porenoberfläche zu Porenvolumen enthalten ist. Bei Diffusion des Reaktionsgases in einer Pore in das Innere ändert sich die Ausgangskonzentration in dem Mass, in dem das Gas an der Porenwand umgesetzt wird. Bei plattenförmigen Proben mit einer Porenlänge  $L$  in [cm] erhält man für volumenbeständige Reaktionen 1. Ordnung aus der obigen Gleichung für das Verhältnis der Gaskonzentration zur Ausgangskonzentration

$$\frac{c(x)}{c_0} = \frac{\cos h[\lambda(1-x/L)]}{\cos h \lambda}, \quad \lambda = L \sqrt{\frac{k^*}{D}}, \quad (5)$$

wobei  $\lambda$  die dimensionslose Katalysatorkennzahl darstellt [4]. Der Diffusionsstrom an der Porenmündung ist gleich

$$-j_{x=0} = D \left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = k^* \cdot c \cdot \eta \cdot L, \quad \eta = \frac{\operatorname{tgh} \lambda}{\lambda}, \quad (6)$$

und ist gleich der Sauerstoffabbaugeschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion Oxid/Gas wurde bei Reduktion mit Wasserstoff von verschiedenen Autoren in mehreren Arbeiten bestimmt, deren Absolutwerte um fast zwei Grössenordnungen auseinander liegen, deren Temperaturabhängigkeiten aber weitgehend übereinstimmen [5]. In der vorliegenden Arbeit soll die Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion von Wüstit mit Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Wasserstoff-Kohlenmonoxid-Gemischen bestimmt werden. In der Phasengrenzreaktion sind die Teilschritte der Gasadsorption und Desorption an der Oxidoberfläche mit enthalten.

*Probenmaterial und Versuchsdurchführung.* Die Wüstitproben ( $\text{Fe}_{0,9}\text{O}$ ) wurden durch Oxydation von Blechstreifen ( $150 \times 15 \times 1,4 \text{ mm}^3$ ) aus ARMCO-Reineisen (0,02% C, 0,035% Mn, 0,015% P, 0,025% S, 0,002% Si) in einem Kohlendioxid/Kohlenmonoxid-Gasstrom mit 70 Vol.-%  $\text{CO}_2$  bei  $1200^\circ$  hergestellt. Durch Wägen der Streifen vor und nach der Oxydation wurde das Verhältnis  $\text{Fe}/\text{O}$  in den Oxidproben überprüft. Von den Oxidstreifen wurden durch Abschleifen der Ränder Oxidproben der Grösse von rund  $30 \times 15 \times 1,0 \text{ mm}^3$  abgetrennt. Ihre mittlere Kristallitgrösse beträgt etwa 1 mm, die Proben stellen somit eine einkristalline Oxidschicht dar. Auf der Innenseite der grobkristallinen Oxidschicht kann es bei der Oxydation zur Ausbildung einer feinkristallinen, verschieden stark haftenden Schicht kommen. Diese wurde vor dem Reduktionsversuch, soweit sie sich abtrennen liess, entfernt. Die Oxidproben sind infolge des Oxydationsvorganges nicht völlig homogen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Phasengrenze Oxid/Metall, in Verbindung mit Mikrosondenmessungen an teiloxydierten Eisenproben verschiedener Reinheit, wie ARMCO-Eisen, Elektrolyt-Eisen und zonengeschmolzenem Reineisen, die in Wasserdampf/Wasserstoffgemischen bei Temperaturen zwischen  $700$  und  $1100^\circ$  oxydiert wurden, haben ein klares Bild vom Ablauf der Oxydation unter der Wirkung der Restverunreinigungen ergeben [6]. Während der Oxydation wandern zweiwertige Eisen-Ionen  $\text{Fe}^{2+}$  über Leerstellen von der Phasengrenze Oxid/Metall zur Phasengrenze Gas/Oxid nach aussen und Leerstellen und Defektelektronen nach innen. Durch Abfliessen des Metalles entstehen im Oxid und im Metall Spannungen, die zur Verformung des Metalles und Oxides führen können, wie das durch die Verzerrung der benachbarten Gitter und durch die Entstehung von Versetzungen nachgewiesen wurde. Nichtmetallische Ausscheidungen, die durch innere Oxydation gebildet werden und das Wandern der Versetzungen beeinflussen, können auf die Verformung des Metalles Einfluss haben. Die durchgeführten Untersuchungen ergaben für Elektrolyteisen, das in einem Wasserdampf/Wasserstoffgemisch mit  $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 2,2$  zwei Stunden bei  $880^\circ$  oxydiert wurde, das in Fig. 1 dargestellte Strukturschema der Phasengrenze.

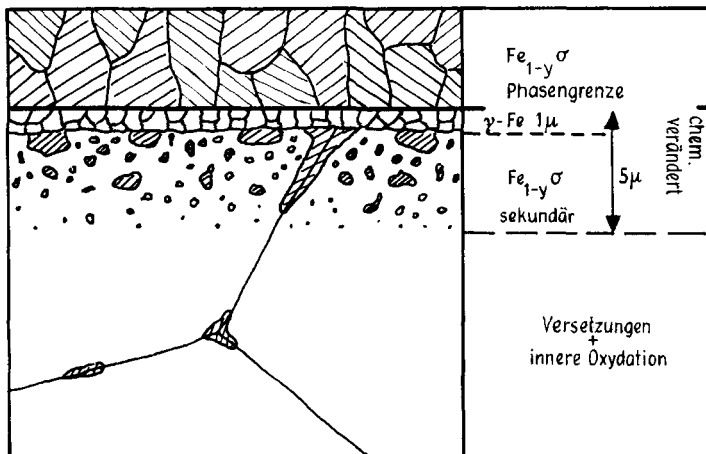


Fig. 1. Strukturschema der Phasengrenze von teiloxydiertem Elektrolyteisen nach MALDY [6]  
Oxydationsbedingungen:  $880^\circ$ , 2 Stunden,  $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 2,2$

Unterhalb der Phasengrenze befindet sich in einigen  $\mu$  Tiefe die chemisch veränderte Zone, die Versetzungen und Ausscheidungen infolge innerer Oxydation enthält. Die chemisch veränderte Zone besitzt eine zusammengesetzte Struktur. In unmittelbarer Nähe der Phasengrenze, in einer Tiefe von etwa  $1 \mu$  ist eine feinkristalline Zwischenschicht von  $\gamma$ -Eisen vorhanden, die vom übrigen Metall deutlich getrennt ist. Für das Zustandekommen dieser Schicht dürften die schwerer oxydierbaren Gamma-Bildner wie Nickel und Kupfer verantwortlich gemacht werden, die sich hier anreichern. Unterhalb der Zwischenschicht entstehen Ausscheidungen durch innere Oxydation der leichter oxydierbaren Verunreinigungen und des Eisens, wobei Sauerstoff über die Korngrenzen der Zwischenschicht diffundiert. Dieser Oxydationsmechanismus führt dazu, dass die Oxidproben bei vollständiger Oxydation in der chemischen Zusammensetzung inhomogen sind [2], was wiederum eine verschiedene Ausbildung der Metallphase bei nachfolgender Reduktion bewirkt, die man an metallographischen Schliften sehr gut erkennen kann. An der Aussenseite (bei der Oxydation dem Gas zugewandt) entsteht ein feinporiger Eisenschwamm, und auf der anderen Seite ist eine leichte Porenbildung im Oxid und weitgehende Abdeckung der Oxidoberfläche durch metallisches Eisen festzustellen (s. auch Fig. 6).

Der zeitliche Sauerstoffabbau während des Versuches wurde gravimetrisch verfolgt. Dazu diente eine Analysenwaage mit einer Durchführung durch die Grundplatte, an der die Probe befestigt wurde. Die Waage war mit einem Registrieraufsatz versehen, mit Hilfe dessen die Gewichtsänderung laufend auf einem Schreiber mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  mg registriert wurde. Bei einem Probengewicht von 2 g ergibt das eine Unsicherheit von 0,1%. In Fig. 2 ist das Schema der Versuchsanordnung dargestellt. Vor Beginn des Versuches wird die Glasapparatur evakuiert. Die Oxidprobe befindet sich in einem Rohr aus Quarzglas (lichter Durchmesser 30 mm). Nach dem Evakuieren wird über das Nadelventil NV 1 Stickstoff in die Apparatur eingeströmt. Der nachgereinigte Stickstoff wurde zur Entfernung von Restsauerstoff über einen reduzierten BTS-Katalysator (1) und zur Trocknung durch eine Gefrierfalle mit flüssiger Luft (2) geleitet. Der wider-

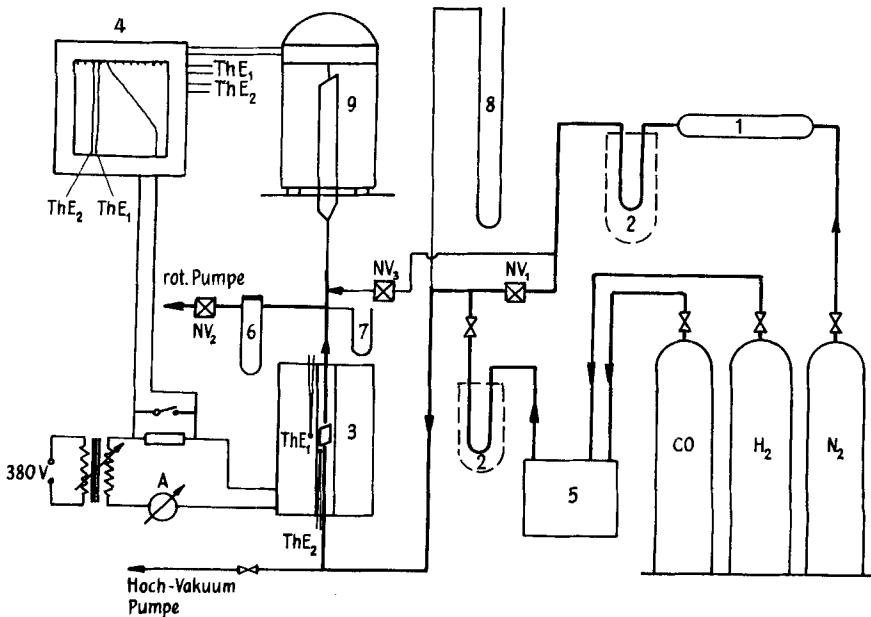


Fig. 2. Versuchsanordnung zur Bestimmung der Reduktionskinetik von Wüstit mit Wasserstoff und mit Kohlenmonoxid

- |                         |                      |  |
|-------------------------|----------------------|--|
| 1 = BTS-Katalysator     | 5 = Grasmischpumpe   | 9 = Analysenwaage  |
| 2 = Gefrierfalle        | 6 = Kapillar-Str. M. | ThE <sub>1</sub> , ThE <sub>2</sub> = Thermoem.              |
| 3 = Röhrenofen          | 7 = Ölmanometer      | NV <sub>1</sub> , NV <sub>2</sub> , NV <sub>3</sub> = Nadel- |
| 4 = Speedomax Schreiber | 8 = Hg-Manometer     | ventile  |

standsbeheizte Röhrenofen (3) wird bei strömendem Stickstoff auf Reaktionstemperatur gebracht. Die Temperatur des Ofens wird durch Zu- und Abschalten eines Widerstandes, der den Heizstrom um rund 10% variiert, auf  $\pm 2^\circ$  konstant gehalten. Die Regelung erfolgt über einen SPEEDOMAX-Schreiber (4), der sowohl die Temperatur des Rogcithermoelementes  $\text{ThE}_1$  als auch die Proben-temperatur über Thermoelement  $\text{ThE}_2$  registriert. Der Versuch wird begonnen durch Umschalten von Stickstoff auf Wasserstoff oder Kohlenmonoxid, bzw. Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Gemische, die über die Gasmischungspumpe (5) und zur Trocknung durch eine Gefrierfalle mit flüssiger Luft von unten in das Reaktionsrohr eingeleitet werden. Die Förderleistung der Pumpe beträgt für alle Zusammensetzungen 36 l/h und die Fehlertoleranz des Mischungsverhältnisses 0,2%. Damit das Reduktionsgas, das während der Reaktion nur zu einem geringen Prozentsatz zu Wasserdampf, bzw. Kohlendioxid umgesetzt wird, nicht durch die Bohrung für die Probenaufhängung ausströmt, wird es unter dieser über den Kapillarströmungsmesser (6) und das Nadelventil NV 2 mittels einer rotierenden Pumpe abgesaugt. Damit ein Ansaugen von Luft durch die Bohrung für die Tiegelaufhängung vermieden wird, wird durch Einströmen von Stickstoff durch das Nadelventil NV 3 an der Absaugstelle ein leichter Überdruck von etwa 1 Torr erzeugt, der am Ölmanometer (7) angezeigt wird. Die Reduktionsversuche wurden bei konstantem Gesamtdruck ( $726 \pm 10$  Torr), der am Quecksilbermanometer (8) abgelesen wurde, durchgeführt.

*Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der Gaszusammensetzung.* Trägt man den abgebauten Sauerstoff, bezogen auf die Reaktionsfläche [ $\text{mg O}/\text{cm}^2$ ], über der Versuchszeit auf, so erhält man über ein weites Gebiet lineare Kurven mit in Ab-

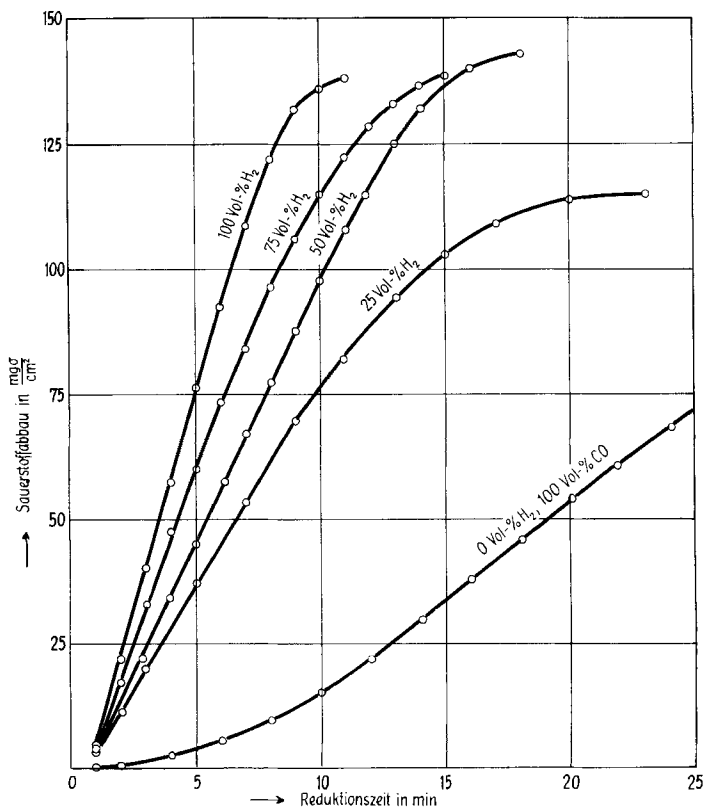


Fig. 3. Sauerstoffabbaukurven des Wüstits in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung  
Reduktionstemperatur:  $1100^\circ$ ,  $p_{\text{H}_2} + p_{\text{CO}} = 726 \pm 10$  Torr

hängigkeit von der Gaszusammensetzung verschiedenen grossen Steigungen (Fig. 3). Als Bezugsfläche wurde die halbe geometrische Fläche in Rechnung gestellt, unter der Annahme, dass bei Eisenschwammabbildung die halbe Oberfläche durch Eisen abgedeckt wird. Die Reduktionskurve von Kohlenmonoxid zeigt eine Anlaufzeit von einigen Minuten. Bei den Reduktionsversuchen mit Gemischen von CO und H<sub>2</sub> und mit Wasserstoff allein verlaufen die Abbaukurven von Anfang an bis zu hohen Reduktionsgraden von rund 80% linear. In Vorversuchen wurde durch Variation des Gasstromes festgestellt, dass bei einer sekundlichen Gasmenge, die der Förderleistung der Gasmischpumpe entspricht, die Reduktionsgeschwindigkeit nicht von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases abhängt, dass also Transportvorgänge in der Gasphase zur Oxidprobe keinen Einfluss auf die Reduktionsgeschwindigkeit haben. Der lineare Sauerstoffabbau lässt auf die Phasengrenzreaktion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt schliessen, da die Reduktionskurven im Falle von geschwindigkeitsbestimmender Gasdiffusion durch die Poren des Eisenschwammes gekrümmt sein müssten. Die Krümmung im letzten Teil der Kurve ist auf die Abnahme der Reaktionsfläche bei hohen Reduktionsgraden zurückzuführen, die bei über 90% Reduktion schnell Null wird und womit die Reaktion zum Stillstand kommt. Für den Vergleich der Reduktionsgeschwindigkeiten wurde ein Reduktionsgrad von 30% gewählt, der einem Sauerstoffabbau von 40 mg O/cm<sup>2</sup> entspricht. Die über den ganzen Konzentrationsbereich mit 0, 25, 50, 75 und 100 Vol.-% Wasserstoff, Rest Kohlenmonoxid, bei einem Gesamtdruck von 726 ± 10 Torr durchgeführten Versuche ergaben die in Fig. 4 dar-

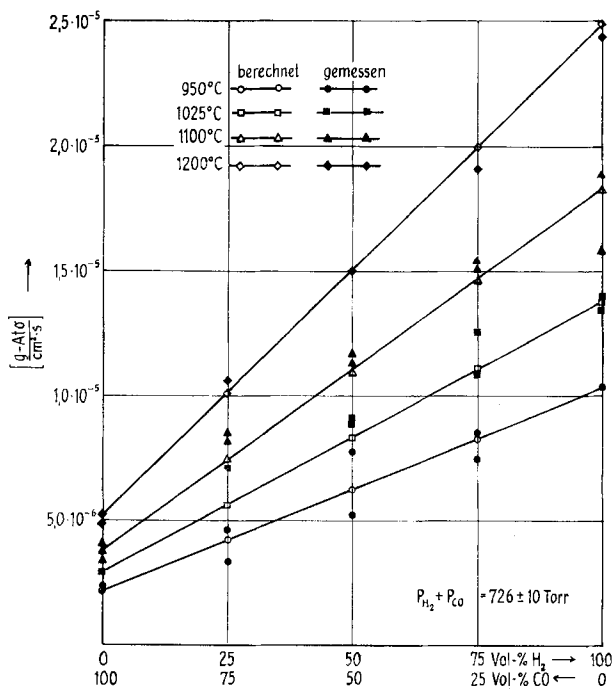


Fig. 4. Abhängigkeit der Sauerstoffabbau­geschwindigkeit von der Gaszusammensetzung bei einem Reduktionsgrad von 30%

gestellte lineare Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der Gaszusammensetzung.

*Temperaturabhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit.* Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  in  $[\text{cm/s}]$  wurde nach Gleichung 1 aus dem Sauerstoffabbau  $[\text{g-At O/cm}^2 \text{ s}]$  und aus der Gaskonzentration in  $[\text{Mol/cm}^3]$  errechnet. Die Auftragung von  $k$  über  $10^4/T$  (Fig. 5) ergibt eine Gerade, deren Steigung nach Gleichung (2) die experimentelle Aktivierungsenergie der Phasengrenzreaktion darstellt; man erhält für die Reduktion mit Wasserstoff oder mit Kohlenmonoxid innerhalb der Messgenauigkeit den selben Wert von  $15,3 \pm 1,0 \text{ Kcal/Mol}$ . Aus der Literatur [5] ist für die Heterogenreaktion Wüstit/Wasserstoff eine Aktivierungsenergie von  $15,2 \text{ Kcal/Mol}$  (KNACKE) und eine Aktivierungsenthalpie von  $15,3 \text{ Kcal/Mol}$  (MCKEYAN) bekannt. Die auf die hier vorliegenden Bedingungen umgerechneten Werte beider Autoren sind ebenfalls in Fig. 5 dargestellt. Ihre Absolutwerte ( $k$ ) liegen im einen Fall tiefer und im anderen be-

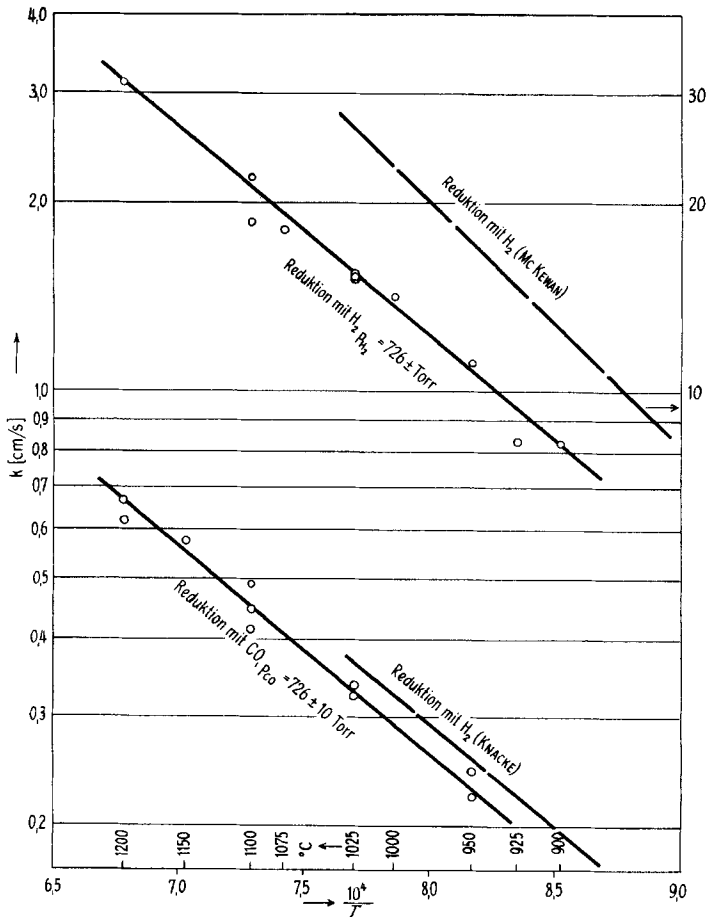
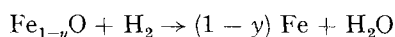


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei Reduktion mit Wasserstoff und mit Kohlenmonoxid



trächtlich höher als die in dieser Arbeit ermittelten. Die tieferen Werte wurden bei niederen Gasdrücken (0,1 Torr) an Wüstitproben gewonnen, die durch Teiloxydation von Eisenblech hergestellt wurden, während die höheren Werte an nicht vollständig dichten Hämatitpellets gefunden wurden. Dabei liegt die Vermutung nahe, dass die zur Wirkung kommende Reaktionsfläche erheblich grösser war als die in Rechnung gesetzte. Die Streuung der eigenen Werte ist darauf zurückzuführen, dass sich Unterschiede in der Reaktionsfläche in den einzelnen Proben ergeben. Fig. 6 zeigt eine mit Kohlenmonoxid bei 1100° teilreduzierte Wüstitplatte. Die Phasengrenze Eisen/Wüstit verläuft über die ganze Probe parallel zur äusseren Oberfläche. Um an beiden Proben-seiten porigen Eisenschwamm zu erhalten, wurden auch Wüstitproben reduziert, die nach vollständiger Oxydation nicht getrennt wurden und bei denen die Metallausscheidung auf beiden Seiten als Eisenschwamm erfolgte.

Die Reduktionsgeschwindigkeit von Wüstit mit Wasserstoff



ist nach eigenen Versuchen

$$-j_{(\text{H}_2)} = k_{(\text{H}_2)} \cdot c_{\text{H}_2} = 588 \cdot \exp\left(-\frac{15300}{RT}\right) \cdot c_{\text{H}_2} \left[\frac{\text{g-AtO}}{\text{cm}^2 \text{ s}}\right] \quad (7)$$

und mit Kohlenmonoxid

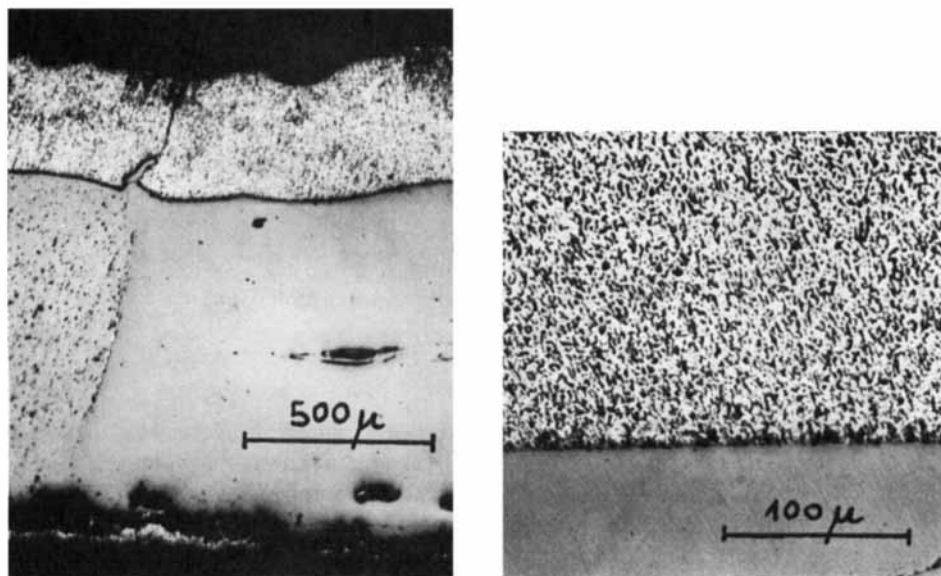
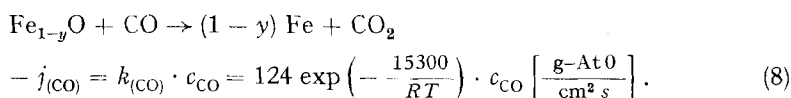


Fig. 6. Durch CO ( $p_{\text{CO}} = 726$  Torr) teilreduzierte Wüstitplatte  
Reduktionstemperatur: 1100°; Reduktionszeit: 29 Min. (Probe ungeätzt 50:1 und 250:1)

Bei Reduktion mit Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Gemischen verhält sich die Reduktionsgeschwindigkeit additiv entsprechend den Partialdrücken der beiden Komponenten

$$\begin{aligned} -j_{(\text{H}_2, \text{CO})} &= k_{(\text{H}_2)} \cdot c_{\text{H}_2} + k_{(\text{CO})} \cdot c_{\text{CO}} \\ &= 588 \exp\left(-\frac{15300}{RT}\right) c_{\text{H}_2} + 124 \exp\left(-\frac{15300}{RT}\right) c_{\text{CO}} \left[\frac{\text{g-At}}{\text{cm}^2 \text{s}}\right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Die nach Gleichung (9) errechneten Werte sind in Fig. 4 eingetragen.

Bei Reduktion von Zinkoxid [7] mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxid erhält man für die Aktivierungsenergie in beiden Fällen einen ähnlichen Wert, und auch die  $k_0$ -Werte unterscheiden sich in derselben Weise wie bei der Reduktion von Wüstit.

Die Geschwindigkeit einer Heterogenreaktion 1. Ordnung kann nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit unter der Voraussetzung, dass die Oberfläche mit einer dünnen Adsorptionsschicht bedeckt ist und  $c_s$ , die Konzentration der Adsorptionszentren in [Plätze/cm<sup>2</sup>] konstant und gleich der Anzahl der Plätze pro cm<sup>2</sup> der völlig unbedeckten Oberfläche ist, in folgender Weise geschrieben werden [8]:

$$-j = c_s \cdot \frac{\sigma}{\sigma^*} \cdot \frac{h^4}{8\pi^2 J (2\pi m k T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\Lambda}{RT}\right) c_g \left[\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^2 \text{s}}\right]. \quad (10)$$

$c_s = 1,08 \cdot 10^{15}$  ist die Anzahl der aktiven Zentren und wird der Anzahl der O<sup>2-</sup>-Ionen an der Wüstioberfläche gleichgesetzt. Weiter wird angenommen, dass eine Gasmolekel jeweils nur ein Adsorptionszentrum bedeckt.  $\sigma/\sigma^*$  bedeutet das Verhältnis der Symmetriezahlen von Gasmolekel und aktiviertem Komplex und wird gleich 2 gesetzt.  $h = 6,623 \cdot 10^{-27}$  erg · s ist die PLANCK'sche und  $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$  erg · grad<sup>-1</sup> die BOLTZMANN'sche Konstante.  $J$  in [cm<sup>2</sup> g] bedeutet das Trägheitsmoment und  $m$  in [g] die Masse der reagierenden Gasmolekel. Setzt man die Werte von Wasserstoff und Kohlenmonoxid in die obige Gleichung ein, so erhält man für 1000° für den Frequenzfaktor vor dem Exponentialausdruck für Wasserstoff den Wert  $1,6 \cdot 10^2$  und für Kohlenmonoxid  $1,0 \cdot 10^{-1}$ . Vergleicht man diese Werte mit denjenigen in Gleichung (9), so wird für Wasserstoff eine relativ gute Übereinstimmung gefunden. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass der Frequenzfaktor temperaturabhängig,  $k_0$  in Gleichung (9) hingegen temperaturunabhängig ist.

Die Untersuchungen wurden durchgeführt aus Mitteln des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Reduktionsgeschwindigkeit von Wüstit mit Wasserstoff, Kohlenmonoxid und mit Wasserstoff-Kohlenmonoxid-Gemischen wurde gravimetrisch gemessen. Mittels der zur Untersuchung gelangenden Oxidproben konnte unter den gewählten Reduktionsbedingungen (900 bis 1200°, 726 ± 10 Torr) die Umsetzungsgeschwindigkeit an der Phasengrenze Oxid/Gas bestimmt werden. Für die Geschwindigkeitskonstante bei Reduktion mit Wasserstoff bzw. Kohlenmonoxid wurde dieselbe Temperaturabhängigkeit gefunden. Die Reduktionsgeschwindigkeit mit Gasgemischen ergibt sich als Summe aus den Teilreduktionsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten. Die bei

Reduktion mit Wasserstoff gefundene Temperaturabhängigkeit stimmt mit älteren Ergebnissen gut überein.

Institut für Metallurgie, Giessereikunde und metallische Werkstoffe  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] KAWASAKI *et al.*, A. I. Ch. E. Journal *8*, 48 (1962); B. B. L. SETH & M. U. ROSS, Trans. Met. Soc. AIME *233*, 180 (1965).  
 [2] H. K. KOHL & H. J. ENGELL, Arch. Eisenhüttenwes. *34*, 411 (1963).  
 [3] H. SCHENCK, Stahl und Eisen *75*, 682 (1955); L. v. BOGDANDY & W. JANKE, Z. Elektrochem. *61*, 1146 (1957); L. v. BOGDANDY & H. G. RIETER, Arch. Eisenhüttenwes. *29*, 603 (1958); L. v. BOGDANDY, *ibid.* *32*, 275 (1961); H. SCHENCK & H. P. SCHULZ, *ibid.* *31*, 691 (1960).  
 [4] E. W. THIELE, Ind. Engng. Chemistry *31*, 916 (1939); E. WICKE, Z. Elektrochem. *60*, 774 (1956).  
 [5] O. KNACKE, Arch. Eisenhüttenwes. *30*, 581 (1959); W. M. MCKEWAN, Trans. Met. Soc. AIME *218*, 2 (1960); *221*, 140 (1961); J. MOREAU *et al.*, Rev. Métall. *48*, 436 (1951).  
 [6] J. MALDY, Mém. scient. Rev. Métall. *62*, 379 (1965).  
 [7] J. GERLACH & O. KNACKE, Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. *8*, 275 (1955).  
 [8] K. J. LAIDLER, S. GLASSTONE & M. EYRING, J. chem. Physics *8*, 659 (1940).

## 201. Über eine neue allgemeine Synthese von 3,3-disubstituierten 2,3,4,5-Tetrahydro-1*H*-(benzo[*b*]1,4-diazepin)-2-onen durch Ringerweiterung 3,3-disubstituierter 1-(*o*-Aminophenyl)-azetidin-2-one

von Bruno J. R. Nicolaus, Elvio Bellasio, Giuseppe Pagani,  
Luigi Mariani und Emilio Testa

(13. IX. 65)

**Einleitung.** – Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen über die viergliedrigen Heterocyclen [1] haben wir vor kurzem eine neue allgemeine Synthese der 1-Alkyl- und 1-Aryl-azetidin-2-one [2] beschrieben. In Fortsetzung dieser Arbeit haben wir nun das chemische Verhalten der 3,3-disubstituierten 1-(*o*-Nitrophenyl)-azetidin-2-one sowie der daraus durch Reduktion erhältlichen 1-(*o*-Aminophenyl)-azetidin-2-one näher untersucht und sind dabei auf eine interessante Ringerweiterung der letzteren gestossen, welche bei den *o*-Aminophenylderivaten stattfindet und zu 3,3-disubstituierten 2,3,4,5-Tetrahydro-1*H*-(benzo[*b*]1,4-diazepin)-2-onen (VII) führt. Die 3,3-disubstituierten 2,3,4,5-Tetrahydro-1*H*-(benzo[*b*]1,4-diazepin)-2-one (VII) werden an dieser Stelle zum erstenmal beschrieben, während der Grundkörper dieser Reihe, das 2,3,4,5-Tetrahydro-1*H*-(benzo[*b*]1,4-diazepin)-2-on, bereits von BACHMANN & HEISEY [3] in einer eindeutigen Reaktion durch Kondensation von *o*-Phenylendiamin und Acrylsäure erhalten wurde.

