

ANWENDUNG DER DYNAMISCHEN REMISSIONSSPEKTROSKOPIE
ZUR ERMITTLUNG KINETISCHER DATEN
VON REAKTIONEN DISPERSER STOFFE

D. FASSLER und G. GRANESS

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena, DDR

(Eingegangen am 24. August 1973)

A method involving Dynamic Reflectance Spectroscopy is described for the measurement of the activation energy, frequency factor and order of reaction in disperse media.

Die Kombination der Remissionsspektroskopie (Remission = Diffusreflexion + Regulärreflexion bei einer gegebenen Meßgeometrie) mit thermischen Methoden ist zur Untersuchung von Reaktionen disperser Systeme gut geeignet [1–4]. In der Literatur erfolgte die Ermittlung kinetischer Daten (Aktivierungsenergie, Reaktionsordnung, Frequenzfaktor) an dispersen Systemen bisher durch Auswertung der zeitabhängigen Abnahme des Remissionsvermögens bei einer bestimmten Wellenlänge und einer bestimmten Temperatur (Isotherme Methode), da das Remissionsvermögen mit der Konzentration des absorbierenden Stoffes verknüpft ist [1]. Während diese Methode unter Gleichgewichtsbedingungen zu exakten Ergebnissen führt, ergeben sich bei irreversiblen Zerfalls- und Umwandlungsreaktionen Schwierigkeiten. Beim Einstellen des Temperaturgleichgewichtes und der Temperaturkonstanz setzt die Zerfallsreaktion schon in unkontrollierbarer Weise ein.

Eine "dynamische Temperaturführung" (z. B. lineare Aufheizung der Probe) analog der Differentialthermoanalyse oder der Thermodesorptionsanalyse ist hier vorteilhaft, da der gesamte Temperaturbereich in kurzer Zeit erfaßt und der Einfluß von Nebenreaktionen dadurch eingeschränkt werden kann. In Ergänzung zu thermischen Untersuchungsmethoden ist besonders von Wendlandt [2] die Dynamische Remissionsspektroskopie (DRS) zur Untersuchung von Umwandlungs- und Zersetzungsreaktionen eingesetzt worden, z. B. um die Übergangstemperatur für die rote Modifikation des HgI_2 in die gelbe zu bestimmen. Auch das thermische Verhalten adsorbierter Stoffe, z. B. von Oberflächenkomplexen des Jods auf Alkalihalogeniden, wird aus DRS-Kurven sichtbar [5]. Bei Erreichen der Aktivierungsenergie der Umwandlungs- bzw. Zerfallsreaktion tritt entweder eine Phasenumwandlung ein, oder das Adsorpt geht in einer Desorptionsreaktion in die Gasphase über. Die ablaufenden Reaktionen sind mit einer Erhöhung des Remissionsvermögens an den Stellen im Spektrum verknüpft, wo die sich umwandelnde Substanz absorbiert. Bei den Wellenlängen, wo die sich bildende Sub-

stanz absorbiert, tritt eine Erniedrigung der Remissionswerte ein. Der beim Zerfall von adsorbierten Stoffen stattfindende Desorptionsvorgang kann analog wie bei der Thermodesorptionsanalyse (Ermittlung von Druck-Temperatur-Kurven bei linearer Aufheizung der Probe) beschrieben werden. Während man bei der Thermodesorptionsanalyse die Information über kinetische Daten aus der Druckänderung (d. h. der Desorptionsgeschwindigkeit) erhält [6–8], erreicht man bei einer DRS-Kurve die gleichen Aussagen durch Auswertung der temperaturabhängigen Konzentrationsänderung am Festkörper. Im folgenden wird ein neues Verfahren zur Ermittlung von Aktivierungsenergien, Reaktionsordnungen und Frequenzfaktoren mit Hilfe der DRS abgeleitet [4].

Das allgemeine Prinzip der DRS beruht darauf, daß die Remission bei einer bestimmten Wellenlänge als Funktion der Temperatur T als

$$R_{\infty} = f(T) \quad (1a)$$

aufgenommen und T nach

$$T = T_0 + \beta t \quad (1b)$$

linear mit der Zeit t erhöht wird. Es ist zweckmäßig, die Heizgeschwindigkeit β im Bereich zwischen 2 bis $3^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$ zu halten, da bei größeren Heizraten die Umwandlungs- bzw. Zerfallstemperaturen in Folge des Temperaturgradienten in der Probe nach höheren Werten verschoben sein können.

Den Remissionsänderungen bei einer bestimmten Wellenlänge entsprechen Änderungen in der Konzentration der Stoffe. Als Konzentrationsmaße können generell die Extinktion oder für bestimmte Bedingungen (die gemessene Remission entspricht ausschließlich der Diffusreflexion) die Kubelka – Munk-Funktion [1] benutzt werden

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\varepsilon_R \cdot c}{S} \quad (2)$$

ε_R ($l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) – Extinktionskoeffizient in Reflexion

c ($\text{Mol} \cdot l^{-1}$) – Konzentration des bei der Untersuchungswellenlänge absorbierenden Stoffes

S (cm^{-1}) – Streukoeffizient

Über die Berechnung der Extinktion aus R_{∞} -Werten mit statistischen Modellen der Remission ist in [1, 2] und über ein allgemeines statistisches Modell in [9] berichtet worden. Bleiben bei der Temperaturerhöhung ε_R des absorbierenden Stoffes und S konstant, so kann nach Gl. (2) vorteilhaft auch $F(R_{\infty})$ als Konzentrationsmaß verwendet werden, da dieser Wert dann der Konzentration c des absorbierenden Stoffes direkt proportional ist. Die Beziehungen für die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor werden nicht für die sonst üblichen Konzentrationsangaben des Adsorpts abgeleitet, sondern für $F(R_{\infty})$. Diese Gleichungen sind analog für Extinktionswerte aus Remissionsmessungen aufzustellen, wobei angenommen wird, daß die Veränderungen bei der ausgewählten Wellen-

länge λ mit der Temperatur nur von der Zerfalls- bzw. Ausbleichreaktion eines Stoffes verursacht werden. Das Auswerteverfahren ist generell auch für Messungen der Extinktion in Transmission als $f(T)$, d. h. für eine "dynamische Transmissionsspektroskopie" verwendbar.

Bestimmung der Aktivierungsenergie

Unter der Voraussetzung, daß die Aktivierungsenergie E des Zerfallsprozesses nicht von der Temperatur abhängt, kann mit Gl. (2) und der Arrheniusschen Gleichung die Zerfallsgeschwindigkeit einer Reaktion der Ordnung x wie folgt angegeben werden:

$$-\frac{dF(R_\infty)}{dt} = \tilde{v}_x \cdot F(R_\infty)^x \cdot \exp\left\{-\frac{E}{RT}\right\}, \quad (3)$$

mit

$$\tilde{v}_x = v_x \cdot \left(\frac{S}{\varepsilon_R}\right)^{x-1} \quad (4)$$

- v_x ($[l \cdot \text{Mol}^{-1}]^{x-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) – allgemeiner Frequenzfaktor
- \tilde{v}_x (sec^{-1}) – speziell gewählter Frequenzfaktor
- R – allgemeine Gaskonstante
- E ($\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$) – Aktivierungsenergie.

Durch Ableiten von Gl. (3) nach der Temperatur ergibt sich mit

$$\left. \frac{d^2c}{dT^2} \right|_{T=T_m} = 0$$

die Temperatur der maximalen Zerfallsgeschwindigkeit T_m , in K.

$$\frac{E}{RT_m^2} = xF(R_\infty)_m^{x-1} \frac{\tilde{v}_x}{\beta} \exp\left\{-\frac{E}{RT_m}\right\} \quad (5)$$

wobei

$$F(R_\infty)|_{T=T_m} \equiv F(R_\infty)_m \quad (6)$$

ist.

Gleichung (5) vermittelt einen Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie E und T_m . Durch ein iteratives Verfahren kann Gl. (5) gelöst werden, so daß man für einen bestimmten Frequenzfaktor \tilde{v}_x , für einen bestimmten Wert für $F(R_\infty)_m^{x-1}$ und für die Heizrate β den zur Temperatur T_m gehörenden Wert E erhält.

In Abb. 1 ist E als eine Funktion von T_m (auf °C-Werte umgerechnet) für eine Zerfallsreaktion 1. Ordnung und $\beta = 3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ aufgetragen. Für den Frequenzfaktor \tilde{v}_1 im Bereich von $10^6 \leq \tilde{v}_1 \leq 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ ergeben sich für $E = f(T_m)$ bei den angegebenen Temperaturen in guter Näherung Geraden.

Unter Verwendung von Gl. (1b) erhält man durch Integration von Gl. (3) über die Temperatur für

$$x = 1$$

$$F(R_\infty) = F(R_\infty)_0 \exp \left\{ - \frac{\tilde{\nu}_1}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left\{ - \frac{E}{RT} \right\} dT \right\}, \quad (7)$$

wobei

$$F(R_\infty) |_{T=T_0} \equiv F(R_\infty)_0$$

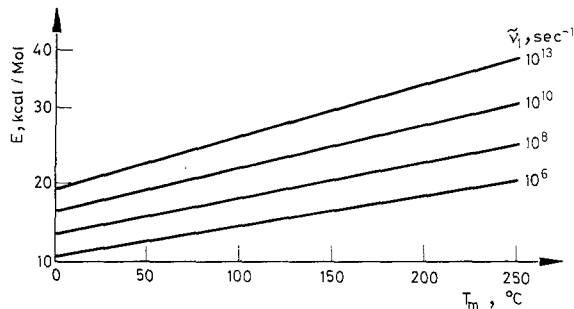


Abb. 1. Aktivierungsenergie E als Funktion der Temperatur der maximalen Zerfallsgeschwindigkeit T_m für eine Reaktion 1. Ordnung und $\beta = 3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$

ist. Mit dem Exponentialintegral

$$-Ei \left(\frac{-1}{u} \right) = \int_0^u \frac{1}{u} \exp \left\{ - \frac{1}{u} \right\} du \approx u \exp \left\{ - \frac{1}{u} \right\} \sum_{i=1}^n (-1)^i i! u^i \quad (8)$$

und durch Substitution von $\frac{1}{u} = \frac{E}{RT}$ und Abbruch der Näherung nach dem ersten Glied für kleine Werte von u ergibt sich aus Gl. (7) in gleicher Weise wie bei der Thermodesorptionsanalyse [6–8]:

$$\frac{\tilde{\nu}_1}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left\{ - \frac{E}{RT} \right\} dt = \frac{\tilde{\nu}_1 R}{\beta E} \left(T^2 \exp \left\{ - \frac{E}{RT} \right\} - T_0^2 \exp \left\{ - \frac{E}{RT} \right\} \right). \quad (9)$$

Mit Gl. (7) und (9) folgt für $T > T_0$ der Ausdruck für die Änderung der Oberflächenbedeckung mit der Temperatur:

$$F(R_\infty) = F(R_\infty)_0 \exp \left\{ - \frac{\tilde{\nu}_1 R}{\beta E} T^2 \exp \left\{ - \frac{E}{RT} \right\} \right\}. \quad (10)$$

Durch analoge Rechenschritte erhält man für die 2. Ordnung

$$x = 2$$

$$F(R_\infty) = \frac{1}{\frac{1}{F(R_\infty)_0} + \frac{\tilde{\nu}_2 R}{\beta E} T^2 \exp \left\{ -\frac{E}{RT} \right\}} \quad (11)$$

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie einer Zerfallsreaktion 1. Ordnung wird Gl. (10) verwendet. Durch Logarithmieren dieser Gleichung erhält man für 2 verschiedene Temperaturen T_1 und T_2 die Beziehung zur Berechnung von E aus der nach Gl. (2) umgerechneten $F(R_\infty)/T$ -Kurve:

$$x = 1$$

$$E = RT_1 T_2 \frac{\ln \left(\ln \frac{F(R_\infty)_0}{F(R_\infty)_2} \right) - \ln \left(\ln \frac{F(R_\infty)_0}{F(R_\infty)_1} \right) + 2 \ln \frac{T_1}{T_2}}{T_2 - T_1} \quad (12)$$

Entsprechendes gilt für eine Zerfallsreaktion 2. Ordnung mit Gl. (11):

$$x = 2$$

$$E = R_1 T_1 T_2 \frac{\ln \left(\frac{F(R_\infty)_1 (F(R_\infty)_0 - F(R_\infty)_2)}{F(R_\infty)_2 (F(R_\infty)_0 - F(R_\infty)_1)} \right) + \ln \frac{T_1}{T_2}}{T_2 - T_1} \quad (13)$$

In Abb. 2 sind berechnete DRS-Kurven für die 1. und 2. Reaktionsordnung für $E = 30 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\beta = 3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ und einem Anfangswert von $F(R_\infty)_0 = 1$ entsprechend Gl. (1a) für spezielle Frequenzfaktoren $\tilde{\nu}_x$ im Bereich zwischen 10^6 bis 10^{13} sec^{-1} dargestellt. Diese Kurven wurden aus Gl. (10) und (11) nach Umrechnung über die Kubelka – Munk-Funktion in Gl. (2) erhalten.

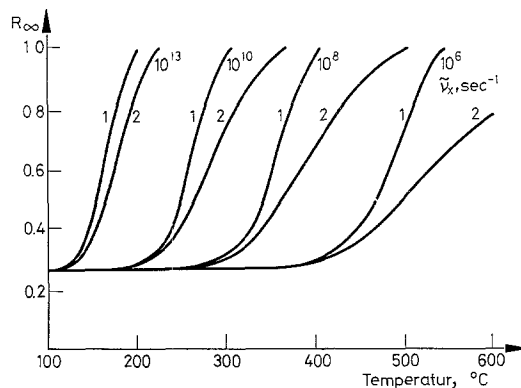


Abb. 2. Berechnete DRS-Kurven für die 1. und 2. Reaktionsordnung für verschiedene Frequenzfaktoren $\tilde{\nu}_x$ $E = 30 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$; $\beta = 3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ und $F(R)_\infty = 1$

Bei der Auswertung der DRS-Kurven müssen aus Gründen der Nichtlinearität zwischen R_∞ und der Konzentration des zu untersuchenden Stoffes die $F(R_\infty)$ -Werte verwendet werden. Abb. 3 zeigt den Verlauf der $F(R_\infty)/T$ -Kurven mit den gleichen Parametern von E , β und $F(R_\infty)_0$ wie in Abb. 2. Beim Vergleich von Abb. 2 mit Abb. 3 ist zu beobachten, daß die den Temperaturen T_m entsprechenden maximalen Zerfallsgeschwindigkeiten $d(R_\infty)_m/dT$ bzw. $dF(R_\infty)_m/dT$ auf der T -Achse verschoben sind, in Abb. 3 z. B. für $\tilde{\nu}_x = 10^6 \text{ sec}^{-1}$ um ca. 40° nach kleineren Werten. Zur Berechnung der Aktivierungsenergie nach Gl. (12) und (13) ist es günstig, die Temperaturen T_1 und T_2 für Punkte einer großen Konzentrationsänderung auszuwählen.

Bestimmung der Reaktionsordnung

Um sicher zu sein, daß die richtige Reaktionsordnung eingesetzt wurde, wird für mehrere Punkte der $F(R_\infty)_m/T$ -Kurve E berechnet. Wenn die Schwankungen bei diesem Verfahren kleiner sind als der durchschnittliche Fehler des Auswerte-

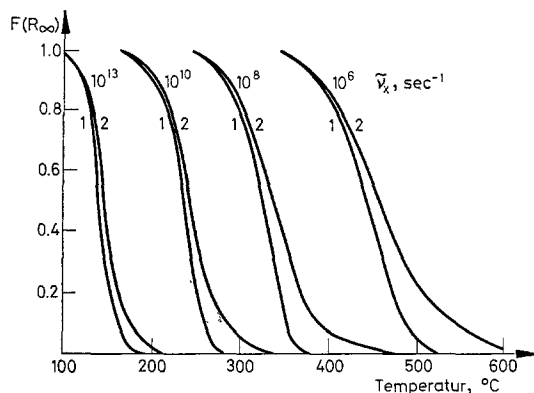


Abb. 3. Berechnete $F(R)_\infty/T$ -Kurven für die 1. und 2. Ordnung durch Umrechnung der DRS-Kurven aus Abb. 2

verfahrens (etwa $\pm 2 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$), so kann angenommen werden, daß die richtige Reaktionsordnung eingesetzt wurde; wegen der größeren Sicherheit wird jedoch ein graphisches Verfahren vorgeschlagen [10].

Durch Umstellung und Logarithmieren von Gl. (3) erhält man:

$$\lg \left(-\frac{1}{F(R_\infty)^x} \frac{dF(R_\infty)}{dT} \right) = \lg \frac{\tilde{\nu}_x}{\beta} - 0.43 \frac{E}{R} \frac{1}{T}. \quad (14)$$

Stimmt die Reaktionsordnung x mit der gemessenen Temperaturabhängigkeit überein, so erhält man beim Auftragen der linken Seite von Gl. (14) als Funktion von $1/T$ eine Gerade.

Unterzieht man die in Abb. 3 dargestellten $F(R_\infty)/T$ -Kurven einer Analyse, so ergibt sich mit den Zerfallsgeschwindigkeiten

$$\frac{dF(R_\infty)_m}{dt} \equiv \dot{F}(R_\infty)_m, \quad \frac{dF(R_\infty)}{dt} \equiv \dot{F}(R_\infty) \quad (15)$$

aus Gl. (3) durch Integration und einige Umformungen aus Gl. (9) ein der Thermodesorptionsanalyse ähnlicher Ausdruck (6) für die Zerfallsreaktion 1. Ordnung:

$$\ln \frac{\dot{F}(R_\infty)_m}{\dot{F}(R_\infty)} - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) + \left(\frac{T}{T_m} \right)^2 \exp \left\{ -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right\} - 1. \quad (16)$$

Dieser Ausdruck ist zur Temperatur T_m , die dem Wendepunkte der Verläufe in Abb. 3 entspricht, unsymmetrisch. Die $F(R_\infty)/T$ -Kurven 1. Ordnung haben eine anfangs langsame Konzentrationsabnahme, die bei höheren Temperaturen immer schneller verläuft, ähnlich den p/T -Kurven 1. Ordnung der Thermodesorptionsanalyse, die einen relativ flachen Anstieg und einen schärferen Abfall des Peaks für $T > T_m$ anzeigen.

Anders jedoch verhalten sich die $F(R_\infty)/T$ -Kurven für die 2. Ordnung. Durch eine analoge Abfolge von Rechenschritten folgt mit der Näherung $(T/T_m)^2 \rightarrow 1$:

$$\frac{\dot{F}(R_\infty)_m}{\dot{F}(R_\infty)} \approx \cos h^2 \left(-\frac{E}{2R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right). \quad (17)$$

Diese Funktion ist symmetrisch zur Temperatur T_m , d. h. bei der temperaturabhängigen Konzentrationsabnahme befindet sich der Punkt für $F(R_\infty)_m$ recht genau in der Mitte des Kurvenlaufes. Die $F(R_\infty)/T$ -Kurve ist zum Punkt $(T_m, F(R_\infty)_m)$ zentralsymmetrisch.

Berechnung des Frequenzfaktors

Die Beziehung zur Berechnung des speziell gewählten Frequenzfaktors $\tilde{\nu}_x$ erhält man durch Umstellen von Gl. (15)

$$\tilde{\nu}_x = \frac{\beta}{x(F(R_\infty)_m)^{x-1}} \frac{E}{R \cdot T_m^2} \exp \left\{ \frac{E}{RT_m} \right\}. \quad (18)$$

Durch Anwendung von Gl. (4) ergibt sich für den allgemeinen Frequenzfaktor

$$\nu_x = \frac{\beta}{x \left(F(R_\infty) \frac{S}{\varepsilon_R} \right)_{T_m}^{x-1}} \frac{E}{RT_m^2} \exp \left\{ \frac{E}{RT_m} \right\}. \quad (19)$$

Dabei ist

$$\left(F(R_\infty) \frac{S}{\varepsilon_R} \right)_m^{x-1} \equiv c_m,$$

wobei c_m die noch vorhandene Konzentration des zerfallenden Stoffes bei der Temperatur T_m ist.

Bei Kenntnis der Konzentration c_m können also mit der DRS nach dem dargelegten Verfahren auch die allgemeinen Frequenzfaktoren der jeweiligen Reaktionen berechnet werden, während für die Berechnung der Aktivierungsenergien und speziellen Frequenzfaktoren keine Konzentrationsangaben erforderlich sind.

Es ist empfehlenswert, für die DRS-Messungen die Wellenlänge der größten Änderungen des Remissionsvermögens auszuwählen (Absorptionsmaxima des sich umwandelnden Stoffes). Dabei muß vorher – am besten durch Messungen der Remissionsspektren bei verschiedenen Temperaturen – ermittelt werden, daß an diesen Stellen nicht zusätzlich durch den entstehenden Stoff eine Absorption auftritt, da dadurch Verfälschungen auftreten, bzw. entsprechende Korrekturen notwendig sind.

Literatur

1. G. KORTÜM, Reflexionsspektroskopie, Springer Verlag, 1969.
2. W. W. WENDLANDT, Modern Aspects of Reflectance Spectroscopy, Plenum Press, New York 1968.
3. D. FASSLER, Promotion B, Universität Jena 1972.
4. G. GRANESS, Promotion A, Universität Jena 1973.
5. D. FASSLER und G. GRANESS, Z. Chem. 13 (1973) 312; und 14 (1974) 111
6. P. A. REDHEAD, Vacuum, 12 (1962) 203.
7. H. JÜNTGEN und K. H. VAN HEEK, Fortschr. chem. Forsch., 13 (1969) 601.
8. M. DURM und K. STARKE, Vakuum-Technik, 20 (1971) 129.
9. D. FASSLER und R. STODOLSKI, Z. physik. Chemie, Leipzig 251 (1972) 183 und 252 (1973) 133.
10. B. FRITZ, J. Phys. Chem. Solids, 23 (1962) 375.

RÉSUMÉ — Description d'un procédé de détermination de l'énergie d'activation, de l'ordre de la réaction et du facteur de fréquence des réactions en milieux dispersés, par spectroscopie de réflexion dynamique (mesure de la réflectibilité en fonction de la température).

ZUSAMMENFASSUNG — Auf der Grundlage von Remissionsgrad-Temperatur-Kurven mit dynamischer Temperaturführung wird ein Verfahren zur Ermittlung von Aktivierungsenergien, Reaktionsordnungen und Frequenzfaktoren von Reaktionen disperser Stoffe abgeleitet.

Резюме — На основе температурных кривых диффузного отражения, полученных в условиях динамического нагрева, предложен метод определения энергии активации, частотного фактора и порядка реакций, протекающих в порошкообразных веществах.