

## **ÜBER DEN UNTERSCHIED IM THERMISCHEN VERHALTEN VON GEWÖHNLICHEN UND DEUTERIERTEN HYDRATEN ANORGANISCHER VERBINDUNGEN I.**

*M. Maneva, M. Georgiev, D. Nikolova, D. Rusova, V. Koleva, P. Kovandschiev, N. Petrov and G. Liptay\**

HIGHER INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY, SOFIA, BULGARIA  
\*TECHNICAL UNIVERSITY OF BUDAPEST, BUDAPEST H-1521, HUNGARY

In the present work the isotope effect has been studied by DTA and DSC technique not only in the thermal dehydration process but also in the thermal decomposition of water-free compounds formed from normal and deuterated hydrates. The differences in the thermal stability of the hydrates were characterized by  $T_{Deh}$ ,  $T_{Ph}$ ,  $\Delta H_{Deh}$  and kinetic parameters ( $E^*$  and  $A$ ). The degree of crystallinity and particle size of the oxides formed as products of thermal decomposition of normal and deuterated hydrates of nitrates have been determined by electron microscopy.

Der Isotopeneffekt als Einflußfaktor und auf die thermische Dehydratation von anorganischen Hydraten ist ein Problem, das in den letzten Jahren sehr oft durch die Möglichkeiten der DTA- und DSC-Methoden untersucht wird. Auch Arbeiten früheren Datums liegen vor [1-6], sie betreffen aber überwiegend den Unterschied zwischen den Hydraten. Eine Reihe von Forschungsarbeiten aus jüngster Vergangenheit erbringen vor allem Tanaka u. Mitarb. [7-13]. Sie behandeln die Einwirkung des Isotopeneffekts auf Enthalpieänderungen und vor allem die Kinetik der Thermischen Dehydratation. Diese Parameter bestimmen die "thermische Stabilität" eines Hydrats, deren Grad durch die Temperatur des jeweiligen, nach den entsprechenden DTA- oder DSC-Kurven abgelesenen Phasenübergangs festgelegt wird.

Die Literaturquellenanalyse weist darauf hin, daß Ausmaß und Richtung des Isotopeneffekts bei den bisher erforschten Verbindungen variieren.

Unsere Untersuchungen sollen zur Problemlösung beitragen, indem sie sich auf folgende Frage konzentrieren:

1. Aufklärung des Isotopeneffekts als Einflußfaktor nicht nur beim thermischen Dehydratationsprozeß, sondern auch beim Zersetzungs Vorgang der

aus gewöhnlichen oder deuterierten Hydraten erhaltenen wasserfreien Verbindungen. Diese Unterschiede in der thermischen Stabilität der Hydrate werden durch Kenngrößen wie  $T_{\text{Deh}}$ ,  $T_{\text{Phasenübergang}}$ ,  $\Delta H$  (Enthalpieänderung) und kinetische Parameter ( $E^*$  und  $A$ ) charakterisiert.

2. Analyse und Vergleich von Unterschieden in den DSC-Kurven gewöhnlichen und deuterierter Hydrate.

3. Gegenüberstellung von Unterschieden in der Kristallinität und Dispersität des Endprodukts aus der thermischen Dehydratation und Zersetzung des gewöhnlichen und deuterierten Hydrats.

### Experimenteller Teil

Alle in der Untersuchung inbegriffenen gewöhnlichen Hydrate wurden entweder nach den üblichen Methoden aus der Literatur oder nach von uns entwickelten Verfahren erhalten, während deren deuterierte Analoge durch Deuterierung niedriger Hydrate oder wasserfreier Salze gewonnen wurden. Das schwere Wasser (99.9 %) beziehen wir aus der Firma MERCK. Alle Hydrate wurden unter trockenem Argon im jeweiligen Temperaturbereich ihrer Stabilität aufbewahrt. Vor jeder Untersuchung erfolgte die Identifizierung mit Hilfe quantitativer Analyseverfahren. Durch die Fischer-Methode oder thermogravimetrisch bestimmte man den Wassergehalt. Alle Proben wurden der Siebanalyse unterzogen. Das Prüfgut für die thermischen Untersuchungen wies eine gleichmäßige Partikelgröße auf.

Die Derivatogramme wurden mit einem MOM-Apparat, Budapest, aufgenommen: Aufheizgeschwindigkeit 5 grad/min, Probemasse bei einer Versuchsreihe 200 mg, bei einer anderen – 100 mg. Die DSC-Kurven wurden mit DSC-Mettler 3000 aufgenommen: Aufheizgeschwindigkeit 5 grad/min in Aluminium-Kapseln, Probemasse 100 mg.

Die Ermittlung der kinetischen Parameter aus den TG-Kurven erfolgte mit Hilfe der allgemeinen Differentialmethode, und zwar getrennt für den Dehydratations- und für den Zersetzungsprozeß.

Die EM-Bilder entstammen den Proben, bei denen das Ausgangsprodukt mit einer Geschwindigkeit von 5 grad/min erhitzt und mit ein und derselben Vergrößerung aufgenommen wurde.

## Versuchsergebnisse und Diskussion

Unsere ersten Forschungsvorhaben bezweckten die Ermittlung des Isotopeneffekts und seines Einflusses auf Phasenübergangstemperaturen je nach den DTA-Kurven bei verschiedenen Hydratgruppen. In Tabelle 1 sind die Daten von einigen Chloriden der zweiwertigen Metalle wie  $\text{SrCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 6, 2$ ) und  $\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Mn}$  und  $n = 2, 4, 6$ ) sowie von deren deuterierten Analogon zusammengefaßt. Tabelle 2 enthält dementsprechend die Daten für  $\text{MSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ). Abb. 1 vergleicht DTA-Kurven von  $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 7, 6, 4, 1$ ) mit denen von  $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{D}_2\text{O}$ .

**Tabelle 1** Einfluss des Isotopeneffekts auf  $T_{\max}$  von Phasenübergängen für  $\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  nach DTA-Kurven

Phasenübergänge	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	
	H	D
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \dots$	80 und 150	80, 160
$\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SrCl}_2 + \dots$	195	205
$\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \dots$	100	110
$\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SrCl}_2 + \dots$	150	165
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \dots$	65, 100, 155	70, 155
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \dots$	180	175
$\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiCl}_2 + \dots$	245	240
$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \dots$	90 und 120	95, 120
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiCl}_2 + \dots$	210, 235	210, 245
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \dots$	60	60
$\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \dots$	130, 155	140, 165
$\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \dots$	220	225
$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \dots$	125	130
$\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \dots$	200	210

**Tabelle 2** Einfluss des Isotopeneffekts auf  $T_{\max}$  von Phasenübergängen für  $\text{MSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ) nach DTA-Kurven

Verbindung	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$					
	$\text{MSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \dots$		$\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MSO}_4 + \dots$		$\text{MSO}_4 \rightarrow \text{MO} + \dots$	
	H	D	H	D	H	D
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30w*, 70w 100	30w, 60w 90	285	270	860	820
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	80w, 140s	70w, 120s	280, 500	265, 540	700	730
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	140m, 200s	160m, 200s	360	360	860	820

\* mit "w" wird ein schwach ausgeprägter Effekt vermerkt

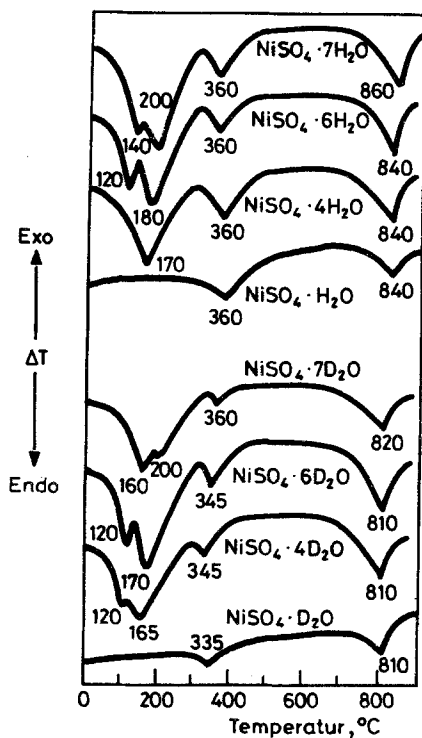


Abb. 1 Die DTA-Kurven von  $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{D}_2\text{O}$  ( $n = 7, 6, 4, 1$ )

Die Daten aus Tabellen 1 und 2 (Abschnitt 2, 3) weisen darauf hin, da bei der thermischen Dehydratation von Chlorid-Hydraten des Typs  $\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ein schwächer ausgeprägter Isotopeneffekt als bei den Sulfaten auftritt, d.h. im ersten Fall liegt er im Durchschnitt bei  $5\text{-}10^\circ$ , während er im zweiten Fall  $10\text{-}20^\circ$  erreicht, ohne aber nur in einer Richtung zustandezukommen (mit anderen Worten, bei den deuterierten Hydraten nur anzuwachsen oder abzusinken).

Diese Befunde widersprechen keineswegs dem von anderen Verfassern bereits erforschten Isotopeneffekt bei anderen Hydraten. Die von uns beobachteten Unterschiede sind aber größtmäßig bedeutender. Aus der Genenüberstellung der Daten von Tabelle 2 (Abschnitt 1 und 2) mit denen von Abb. 1 geht hervor, daß die thermische Stabilität sowohl beim gewöhnlichen als auch beim deuterierten Hydrat in der Reihenfolge  $\text{Zn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Ni}$  zunimmt. Die untersuchten Daten weisen ferner bei der thermischen Zersetzung von wasserfreiem Salz aus gewöhnlichem und deuteriertem Hydrat

wesentliche Temperaturunterschiede auf. Bei  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{D}_2\text{O}$  liegt die Temperatur um  $40^\circ$  niedriger, bei  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{D}_2\text{O}$  um  $30^\circ$  höher. Hier handelt es sich um die ersten Befunde in diesem Bereich, weswegen eine eindeutige Erklärung weder über die den Isotopeneffekt auf die thermische Zersetzung des wasserfreien Salzes auslösende Ursache, noch über den Einflußfaktor des positiven, bzw. negativen Unterschiedes noch immer nicht möglich erscheint. Da aber von den drei Hydraten des gleichen Typs  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  rhombisch,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  aber monoklin aufgebaut sind, bestand ein berechtigtes Interesse für die Erforschung des Isotopeneffekts bei isomorphen Hydraten. Zu diesem Zweck fiel die Wahl auf zwei Gruppen isomorpher Hydrate:  $\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Zn, Fe, Ni}$ ) und  $\text{M}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Cu, Sr, Ba}$ ). Die Versuchsergebnisse sind aus Tabellen 3 und 4 zu entnehmen.

**Tabelle 3** Einfluss des Isotopeneffekts auf  $T_{\text{max}}$  von Phasenübergängen für  $\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Zn, Fe, Ni}$ ) nach DTA-Kurven

Verbindungen	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$			
	$\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MSO}_4 + \dots$		$\text{MSO}_4 \rightarrow \text{MO} + \dots$	
	H	D	H	D
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	255	265	700	740
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	260, 500	220, 500	680	695
$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	360	335	840	810

**Tabelle 4** Einfluss des Isotopeneffekts auf  $T_{\text{max}}$  von Phasenübergängen für  $\text{M}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$  nach DTA-Kurven

Verbindungen	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$			
	$\text{M}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\text{IO}_3)_2 + \dots$		$\text{M}(\text{IO}_3)_2 \rightarrow \text{MO} + \dots$	
	H	D	H	D
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	200, 245	180, 230	400	400
$\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	160	145, 270	420	320
$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	110	110	460	460

Die thermischen Untersuchungsdaten von den obengenannten Verbindungen widerlegen die Annahme daß sich die Kristallsyngonie auf den Isotopeneffekt auswirkt. Trotz gleicher Syngonie aller Verbindungen kommt immer das gleiche Bild zustande, und zwar ist bei allen Verbindungen außer  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit einem Isotopeneffekt von  $10\text{-}15^\circ$  zu rechnen. In Bezug auf die Art und Weise der Kristallwasserabscheidung sei aber hervorgehoben, daß vom deuterierten Probegut eine weitaus bessere Information zu erwarten wäre. So z. B. ist bei  $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nur in der deuterierten

Probe eine Kristallwasserabscheidung in zwei Stufen registrierbar. Diese Fähigkeit tritt besonders deutlich bei den DSC-Kurven zum Vorschein.

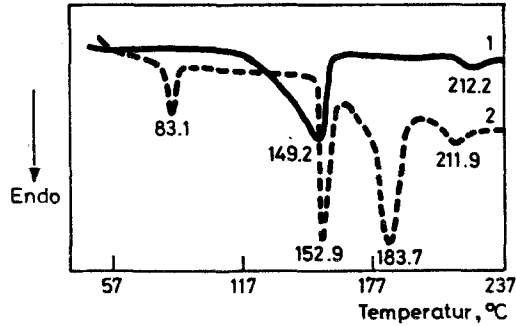


Abb. 2 Die DSC-Kurven von  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1) und  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$  (2)

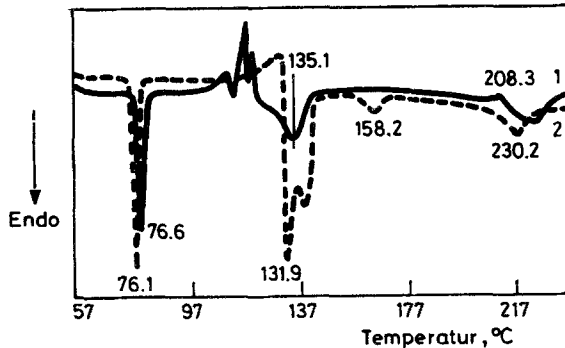


Abb. 3 Die DSC-Kurven von  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (1) und  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{D}_2\text{O}$  (2)

Hier ist der Kurvenverlauf der Paare:  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , bzw.  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{D}_2\text{O}$ ;  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bzw.  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ ;  $\text{Be(IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , bzw.  $\text{Be(IO}_3)_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ , jeweils auf Abb. 2, 3 und 4 angegeben. In der DSC-Kurve von  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird beispielsweise nur ein der Dehydratation entsprechender Endoeffekt registriert, der zweite entfällt auf die polymorphe Umwandlung. Demgegenüber wird bei der Dehydratation von  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$  der  $T_m$ -Wert (Schmelztemperatur) der Verbindung abgelesen, so daß sich der Dehydratationsprozeß sehr deutlich vom Verdampfungsprozeß des abgeschiedenen Wassers abgrenzt. Eine derartige Erscheinung tritt auch in Abb. 3 auf. Das ermöglicht die Berechnung der

veränderten, auf die Kristallwasserabscheidung zurückzuführenden Enthalpie, ohne daß die Verdampfungsenthalpie miteingeschlossen wird, d.h. es besteht dadurch die Möglichkeit zur genauen Ermittlung des Verhältnisses

$$\delta\Delta H_{\text{deh}} = \delta\Delta H_{\text{diss}} + \delta\Delta H_{\text{Verdampfung}}$$

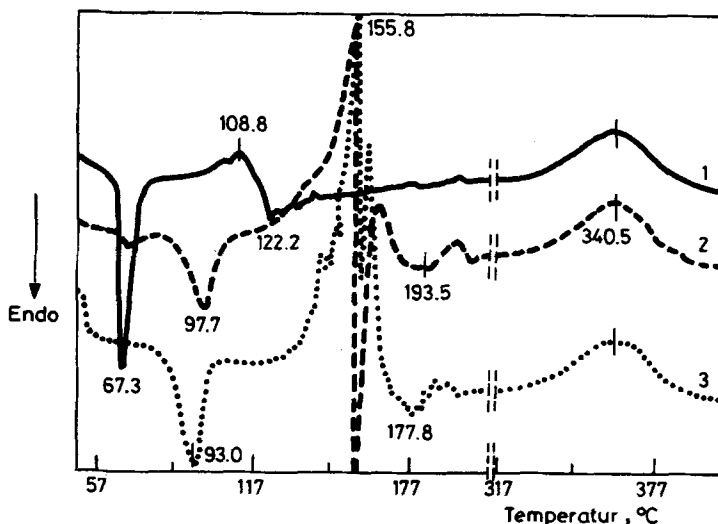


Abb. 4 DSC-Kurven von  $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1), von  $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$  (3) und von  $\text{Be}(\text{IO}_3)_2$ -teildeuterierte Probe (2)

Die vermerkte Unterschiedlichkeit ist auch in Abb. 5 und 6 ersichtlich, die für  $\text{Ba}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , bzw.  $\text{Ba}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$  und für  $\text{Ba}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bzw.  $\text{Ba}(\text{Ac})_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$  gelten. Im Vergleich zu den DTA-Kurven gestatten die DSC-Kurven für dieselbe Verbindung einen besseren Einblick in den Isotopeneffekt auch bei Fällen kleiner Dehydratationstemperaturunterschiede.

Bei näherer Betrachtung von Abb. 4 beeindruckt der wesentliche  $T_{\text{Deh}}$ -Unterschied von  $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ , der beim Deuterat um  $48^\circ$  höher liegt. Dieser Höchstwert im Isotopeneffekt unter den von uns registrierten Unterschieden läßt sich einzig und allein auf ein Netz fester Wasserstoffbindungen zurückführen, die sowohl zwischen den koordinierten Wassermolekülen in der Verbindungsstruktur als auch zwischen ihnen und dem Iodation bestehen.

Wir haben eine Untersuchungsreihe dem Isotopeneffekt einiger Hydrate als Einflußfaktor auf Dehydratationstemperatur und -enthalpie ( $T_{\text{Deh}}$ ,

$\Delta H_{\text{Deh}}$ ) gewidmet und die Ergebnisse in Tabelle 5 zusammengefaßt. Tabelle 6 gibt die Befunde einer weiteren Versuchsreihe wieder, deren Gegenstand die Dehydratations- und Zersetzungstemperatur sowie einige kritische Parameter (Aktivierungsenergie und Präexponentialfaktor) beinhaltet. Das Ziel der durchgeführten Versuche war festzustellen, ob und inwiefern diese Kenngrößen miteinander korrelieren.

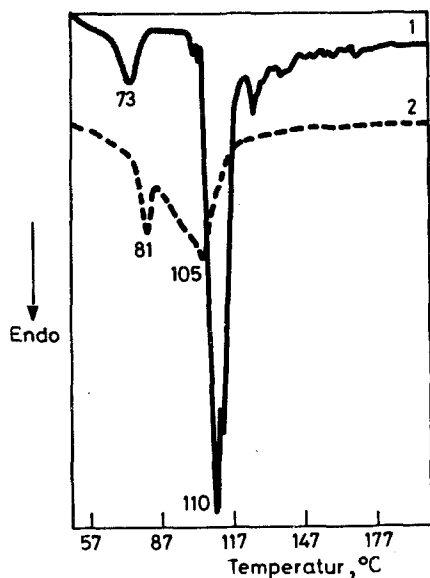


Abb. 5 DSC-Kurven von  $\text{Ba}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1) und  $\text{Ba}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$  (2)

Tabelle 5 Einfluss des Isotopeneffekts auf  $T_{\text{Deh}}$  und  $\Delta H_{\text{Deh}}$  nach DSC-Daten

Phasenübergänge	$T_{\text{Deh}}$		$\Delta H_{\text{Deh}}$	
	H	D	H	D
$\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Be}(\text{IO}_3)_2 + \dots$	76.5	93.0	41.7	20.3
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2 + \dots$	135.1	131.5	114.0	109.5
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2 + \dots$	149.2	153.5	63.7	71.9
$\text{Ba}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \dots$	110.5	106.3	79.6	49.4
$\text{Ba}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{Ac})_2 + \dots$	101	96.3	33.7	18.2

Die aus Tabellen 5 und 6 zu entnehmenden Daten zeigen, daß außer  $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bei allen anderen Verbindungen eine Korrelation zwischen Dehydratationstemperatur ( $T_{\text{Deh}}$ ) einerseits und  $\Delta H_{\text{Deh}}$  und  $E^*$  vorliegt, d.h. wenn der Isotopeneffekt eine Senkung der  $T_{\text{Deh}}$  bewirkt, sich gleich-



zeitig entsprechend niedrigere Werte bei  $\Delta H_{\text{Deh}}$  bzw.  $E^*$  einstellen. Eine solche Erscheinung tritt erwartungsmäßig auf, da  $T_{\text{Deh}}$  (die Kenngröße thermischer Stabilität eines Hydrats) bekanntlich sowohl von dessen thermodynamischer als auch von seiner kinetischen Stabilität abhängt.

Tabelle 6 Einfluss des Isotopeneffekts auf  $T_{\text{Deh}}$ ,  $T_{\text{Zersetzung}}$ ,  $E^*$  und  $A$  nach DTA- und TG-Kurven

Phasenübergang	Form	$T, E^*, A,$ °C	kJ/mol	$s^{-1}$
$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{IO}_3)_2 + \dots$	H	120	140	$2.1 \cdot 10^{16}$
	D	100	127	$3.2 \cdot 10^{16}$
$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \rightarrow \text{ZnO} + \dots$	H	540	287	$3.2 \cdot 10^{16}$
	D	560	330	$3.6 \cdot 10^{18}$
$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 + \dots$	H	190	160	$4.3 \cdot 10^{16}$
	D	170	145	$1.9 \cdot 10^{15}$
$\alpha\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \rightarrow \beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 + \dots$	H	470		
	D	420		
$\beta\text{-Ni}(\text{IO}_3)_2 \rightarrow \text{-NiO} + \dots$	H	525	364	$6.1 \cdot 10^{20}$
	D	480	305	$2.8 \cdot 10^{18}$

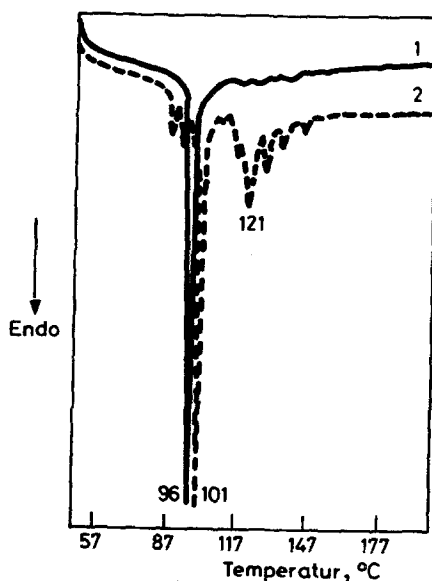


Abb. 6 DSC-Kurven von  $\text{Ba}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1) und  $\text{Ba}(\text{Ac})_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$  (2)

Tabelle 7 Einfluss des Isotopeneffekts aus  $\Delta H_{\text{Phasenübergang}}$ ,  $E^*$  und  $A$  bei der Thermischen Zersetzung von  $M(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mn, Co, Ni, Zn}$ )

Phasenübergänge	Form	$\Delta H_{\text{Phasenüb}}$ , kJ/mol	$E^*$ , kJ/mol	$A$ , s <sup>-1</sup>
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Krist.) (Schm.)	H			
	D			
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \dots$ (Schm.)	H	169	34	$6.1 \cdot 10^5$
	D	181	39	$5.6 \cdot 10^6$
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots^{**}$	H	163	239	$3.5 \cdot 10^{27}$
	D	157	224	$1.1 \cdot 10^{26}$
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Krist.) (Schm.)	H	34		
	D	26		
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \dots$ (Schm.)	H	240	29	$6.2 \cdot 10^5$
	D	255	36	$8.2 \cdot 10^5$
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}_2\text{O}_3 + \dots^{**}$	H	192	188	$5.2 \cdot 10^{18}$
	D	208	185	$6.0 \cdot 10^{18}$
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Krist.) (Schm.)	H			
	D			
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow x\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot y\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Schm.)	H	189	59	$5.8 \cdot 10^8$
	D	196	64	$3.7 \cdot 10^8$
$x\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot y\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + \dots$	H	97	127	$1.1 \cdot 10^{10}$
	D	103	138	$1.1 \cdot 10^{10}$
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Krist.) (Schm.)	H	43		
	D	32		
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \dots$	H	302	104	$4.2 \cdot 10^{10}$
	D	335	108	$1.1 \cdot 10^{10}$
$\text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + \dots$	H	154	180	$5.7 \cdot 10^{14}$
	D	157	160	$6.7 \cdot 10^{14}$

\* -  $\Delta H_{\text{(Schmelze)}}$  von  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wird wegen niedrigem  $T_m$ -Wert nicht registriert ( $T_m = 25.3^\circ\text{C}$ ); \*\* - summierte Phasenübergänge

Dieselbe Abhängigkeit tritt auch bei der thermischen Zersetzung des wasserfreien Salzes in Kraft. Auch in diesen Falle macht  $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zweifellos eine Ausnahme. Einem wertmäßig wesentlichen Unterschied zugunsten der deuterierten Probe entspricht ein niedrigerer  $\Delta H_{\text{Deh}}$ -Wert. Diese Tatsache könnte global mit dem überwiegenden Einfluß des kinetischen Faktors eine Erklärung finden.

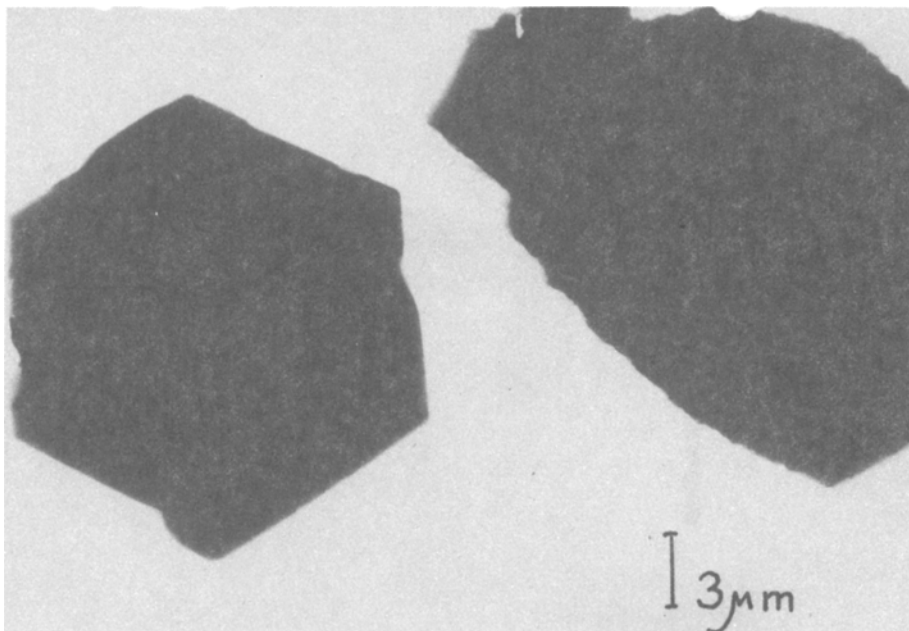


Abb. 7a Elektronmikroskopische Bildern, von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Eine weitere Hydratengruppe zeigt bei näherer Untersuchung eine Abweichung vom thermischen Verhalten der bislang erörterten Verbindungen. Nach der ersten üblichen Phase verläuft der Dehydratationvorgang bei ihnen in Begleitung einer Hydrolyse bis zur Gewinnung eines Hydroxohydratsalzes. Das Endprodukt ist ein Oxid. Dieses thermische Verhaltensmodell ist bei  $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) bzw.  $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  nachgewiesen. Aus DSC-Daten wurden die  $\Delta H_{\text{Phasenüberg.}}$  und aus den TG-Daten die kinetischen Parameter ermittelt. Tabelle 7 enthält die Versuchsergebnisse. Für einige Phasenübergänge sind die ermittelten Größen summiert dargestellt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß bei allen Phasenübergängen eine Korrelation zwischen thermodynamischem und kinetischem Parameter besteht, oder anders ausgedrückt, sind beide Werte beim Deuterat entweder höher oder niedriger im Vergleich zum gewöhnlichen Hydrat. Eine weitere Feststellung gilt den Dehydratationsübergängen, bei denen die  $\Delta H$ - und  $E^*$ -Werte einen Unterschied um eine Größenordnung aufweisen, während bei den nächsten Phasenübergängen ein kleiner Unterschied vorliegt. Im

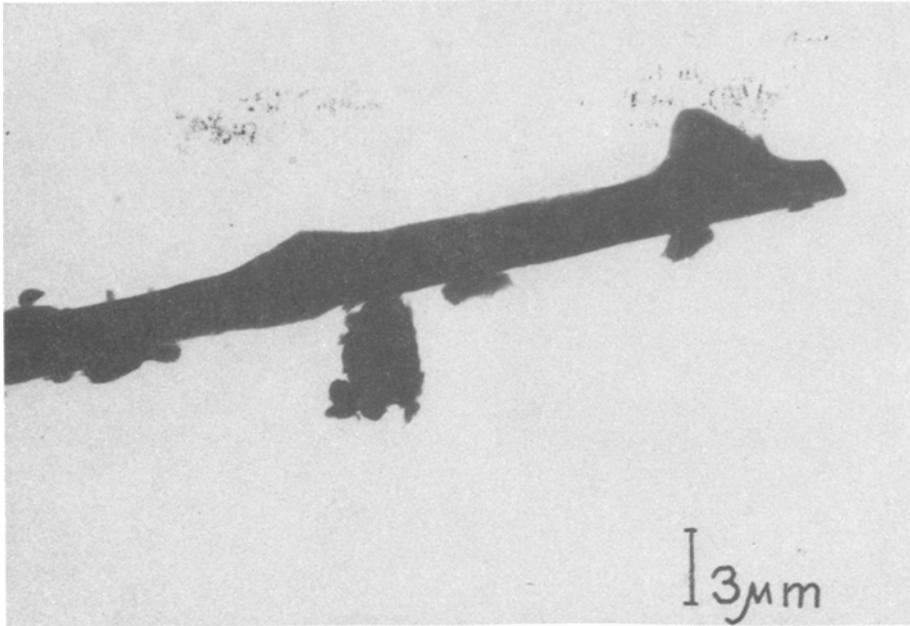


Abb. 7b Elektronmikroskopische Bilden von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$

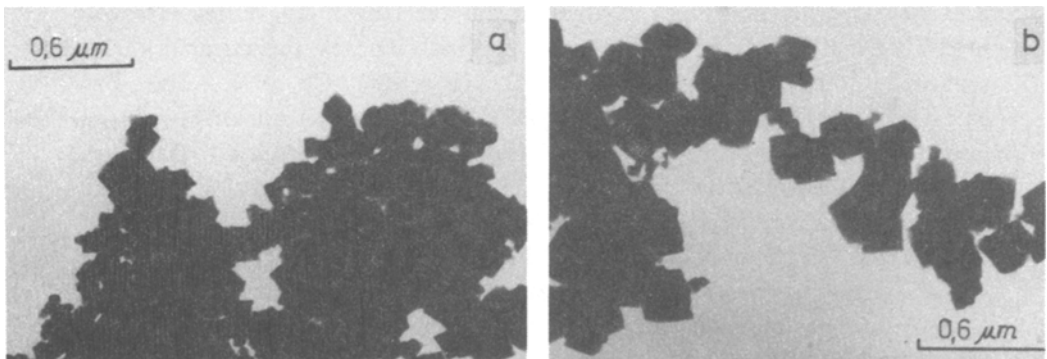


Abb. 8a-b Elektronmikroskopische Bilden; a) von  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , b) von  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$

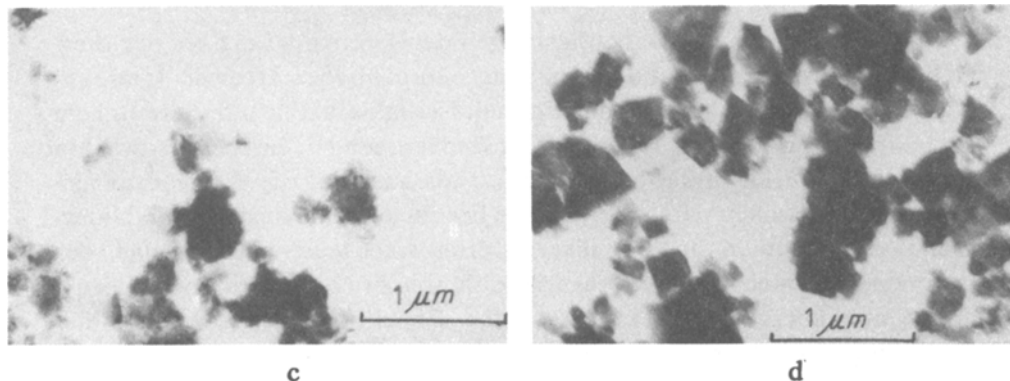


Abb. 8c-d Elektronmikroskopische Bilden; c) von  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , d) von  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$

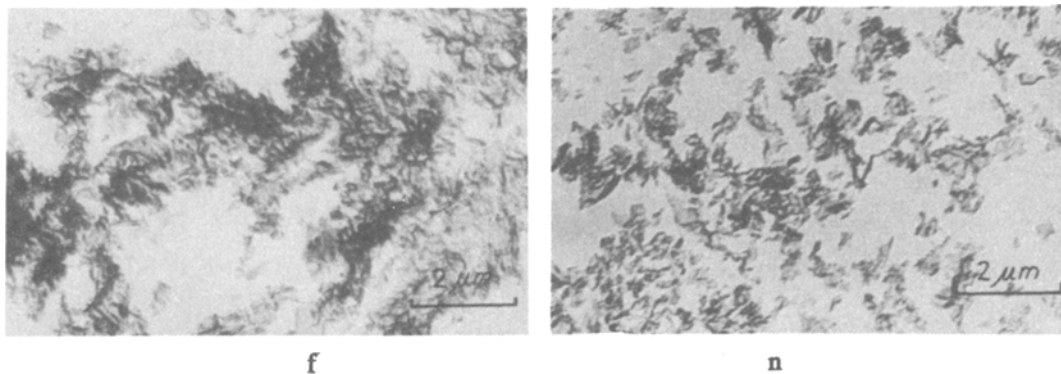


Abb. 8f-n Elektronmikroskopische Bilden; f) von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , n) von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$

Phasenübergang der teilweisen Dehydratation zeigt die deuterierte Probe bei allen untersuchten Nitraten eine wertmäßig höhere Enthalpieveränderung als die gewöhnliche Probe, was als eindeutiger Nachweis des Isotopeneffekts in Bezug auf  $\Delta H_{\text{Phasenübergang}}$  zu gelten hat.

Last not least sei auf die EM-Bilder hingewiesen. Sie zeigen die Oxide als Endprodukte thermischer Zersetzung von gewöhnlichen und deuterierten Nitrat-Hydraten. Der Unterschied im Hinblick auf Kristallinität und Partikelgröße fällt auf. Die Abb. 7 und 8 enthalten EM-Aufnahmen von folgenden Oxiden:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

## Schlusswort

Die obenangeführten Daten bestätigen den Isotopeneffekt bei der thermischen Dehydratation und Zersetzung anorganischer Hydrate (gewöhnliche und deuterierte), die sich in Formel, Kristallstruktur und thermischem Verhalten unterscheiden. Dieser Effekt findet einen Niederschlag sowohl in Bezug auf die Dehydratationstemperatur als auch auf die thermodynamischen und kinetischen Parameter, die sie bestimmen. Die angestellten Untersuchungen brachten noch einen weiteren Nachweis, nämlich daß der Isotopeneffekt nicht nur die Dehydratation, sondern auch die darauffolgenden Phasenübergänge beeinflusst. Seine Einwirkung erstreckt sich auf Parameter wie Temperatur der thermischen Zersetzung des nach der Dehydratation gewonnenen Salzes, oder Dispersität und Kristallinität des als Endprodukt erhaltenen Oxids. Im Laufe der Forschungsarbeiten traten auch die größeren Möglichkeiten zur Präzisierung von Chemismus und Mechanismus der thermischen Dehydratation und Zersetzung an den Tag, die der DSC-Einsatz bei den deuterierten Hydraten bietet.

Gleichzeitig erwachsen eine Reihe neuer Probleme, deren Entscheidungslösungen in der Zukunft liegen. Darunter sei nur folgende Frage aufgegriffen: Besteht irgendeine Korrelation zwischen dem Wert des Isotopeneffekts bei einem bestimmten Phasenübergang einerseits und der Energie von Wasserstoffbindungen andererseits, oder Isotopeneffekt und Symmetrie der Wassermoleküle in der Kristallstruktur des jeweiligen Hydrats?

## Literatur

- 1 J. Bell, J. Chem. Soc. London, (1940) 72.
- 2 J. Bell, J. Chem. Soc. London, (1937) 461.
- 3 F. Francis, T. Miles, A. Menziel, J. Am. Chem. Soc., 60 (1958) 87.
- 4 J. Day, E. Hughes, C. Ingold, C. Wilson, J. Chem. Soc. London, (1940) 1593.
- 5 E. Lange, H. Sattler, Z. physik. Chem., A 179 (1937) 427.
- 6 P. Garn, Thermal Analysis, Vol. 2, New York, (1969) 921.
- 7 H. Tanaka, Therm. Acta, 42 (1980) 43.
- 8 H. Tanaka, Therm. Acta, 46 (1981) 139.
- 9 H. Tanaka, Therm. Acta, 44 (1981) 37.
- 10 H. Tanaka, Therm. Acta, 43 (1981) 289.
- 11 H. Tanaka, H. Negita, J. Chem. Kinetics, 17 (2) (1985) 149.
- 12 H. Tanaka, Therm. Acta, 56 (1982) 65.
- 13 H. Tanaka, Therm. Acta, 92 (1985) 215.

**Zusammenfassung** — In der vorliegenden Arbeit wird der Isotopeneffekt als Einflußfaktor nicht nur beim thermischen Dehydratationsprozeß, sondern auch beim thermischen Zerset-

zungsvorgang der aus gewöhnlichen und deuterierten Hydraten erhaltenen wasserfreien Verbindungen bewiesen. Diese Untersuchungen werden mit der Hilfe der DTA- und DSC-Methode durchgeführt. Die Unterschiede in der thermischen Stabilität der Hydrate werden durch  $T_{\text{Deh}}$ ,  $T_{\text{Ph}}$ ,  $\Delta H_{\text{Deh}}$  und kinetische Parameter ( $E^*$  und  $A$ ) charakterisiert. Es werden durch EM-Aufnahmen die verschiedene Kristallinität und Partikelgröße der Oxide als Endprodukte der thermischen Zersetzung von gewöhnlichen und deuterierten Nitrat-Hydraten festgestellt.