

ÜBER DIE KINETIK DER THERMISCHEN ZERSETZUNG EINIGER PIKOLINKOMPLEXE DES NICKEL(II)BROMIDS

N. HURDUC, L. ODOCHIAN und I. A. SCHNEIDER

Lehrstuhl für Phys. Chemie der "Al. I. Cuza"-Universität, Iassy, Rumänien

(Eingegangen am 19. Februar 1972)

The thermal decomposition of nickel bromide-picoline complexes has been studied under dynamic conditions, using constant heating rate. A comparison with the results reported in an earlier paper for the corresponding chloride complexes shows the effect of the halogen on the mechanism of thermal decomposition.

Als Fortsetzung unserer kinetischen Untersuchungen über den thermischen Abbau von NiX_2L_4 -Komplexen [1] werden in vorliegender Arbeit die Untersuchungsergebnisse über Nickelbromid-Pikolin-Komplexe besprochen.

Als Untersuchungsmethode wurde auch diesmal die dynamische Thermogravimetrie bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit gewählt, wobei ein Derivatograph MOM-Budapest verwendet wurde. Die kinetischen Parameter wurden nach Freeman – Carroll [2] und Flynn – Wall [3] berechnet.

Experimenteller Teil

Untersucht wurden $\text{NiBr}_2(\beta\text{-Pikolin})_4$ und $\text{NiBr}_2(\gamma\text{-Pikolin})_4$, die nach der an anderer Stelle bereits beschriebenen Methode aus NiBr_2 und den entsprechenden Pikolinen hergestellt wurden [4]. Die fein pulverisierten Proben von 20 mg wurden im Derivatographen in einem Platintiegel dem thermischen Abbau in Luft unterworfen. Dabei wurden Aufheizgeschwindigkeiten von 1.3 bis 20°/Min verwendet.

Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit denen des thermischen Abbaues der entsprechenden Chloridkomplexe verglichen, um den Einfluß der Halogenkomponente auf den Abbaumechanismus verfolgen zu können. Hierzu möchten wir bemerken, daß beim thermischen Abbau der Chloridkomplexe ein Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit festgestellt wurde [1].

Ergebnisse und Diskussion

Die thermische Zersetzung von $\text{NiBr}_2(\beta\text{-Pik})_4$ erfolgt in vier Stufen, wie aus den in Abb. 1 wiedergegebenen thermischen Kurven hervorgeht.

Unter Anwendung der Berechnungsmethode von Freeman – Carroll, wurden für den Abbau bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten die in Tabelle 1 dargestellten kinetischen Parameter erhalten.

Es sei bemerkt, daß die Freemansche Berechnungsmethode nicht für alle Abbaustufen angewendet werden konnte, da einerseits die Auftrennung der verschiedenen Abbaustufen untereinander nicht so eindeutig wie im Falle des Chloridkomplexes (für den die Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengestellt sind) ist und andererseits der Temperaturbereich für eine Anwendung der erwähnten Methode zu eng war.

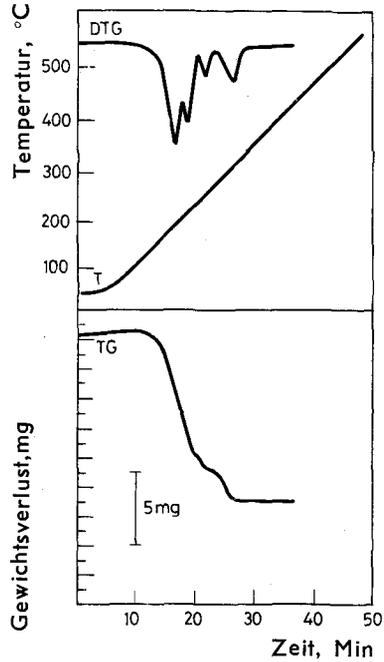


Abb. 1. TG- und DTG-Kurven des $\text{NiBr}_2(\beta\text{-Pik})_4$; in Luftatmosphäre; Probenmenge 20 mg, Aufheizgeschwindigkeit $12.4^\circ/\text{Min}$

Tabelle 1

Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die nach Freeman—Carroll berechneten kinetischen Werte des thermischen Abbaues von $\text{NiBr}_2(\beta\text{-Pik})_4$

| Aufheizgeschwindigkeit $^\circ/\text{Min}$ | Abbaustufe | | | | | | | |
|---|------------|-------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|
| | I | | II | | III | | IV | |
| | <i>n</i> | E_a kcal/Mol | <i>n</i> | E_a kcal/Mol | <i>n</i> | E_a kcal/Mol | <i>n</i> | E_a kcal/Mol |
| 1.3 | 0 | 23 | 0.6 | 77.2 | — | — | 0.6 | 53 |
| 12.4 | 0.5 | 21.6 | — | — | 1 | 98 | 1 | 65.5 |
| 20 | 0.75 | 20.7 | — | — | 1 | 92 | 1 | 82 |

Tabelle 2

Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die nach Freeman—Carroll berechneten kinetischen Werte des thermischen Abbaues von $NiCl_2(\beta-Pik)_4$

| Aufheizgeschwindigkeit °/Min | Abbaustufe | | | | | | | |
|---------------------------------|------------|-------------------|------|-------------------|-----|-------------------|----|-------------------|
| | I | | II | | III | | IV | |
| | n | E_a kcal/Mol | n | E_a kcal/Mol | n | E_a kcal/Mol | n | E_a kcal/Mol |
| 1.3 | 0.5 | 18.8 | 0.65 | 20.6 | 1 | 39.6 | 1 | 39.6 |
| 2.4 | 0.2 | 19.0 | 0.4 | 32.2 | 1 | 52.0 | 1 | 36.8 |
| 12.4 | 0.5 | 18.8 | 0.65 | 20.6 | 0.7 | 60.4 | 1 | 37 |
| 20 | 0.5 | 19.3 | 0.6 | 32.2 | 1 | 64.4 | 1 | 41 |

Wie ersichtlich, ändert sich in beiden Fällen sowohl die Aktivierungsenergie, als auch die Reaktionsordnung, wobei vor allem bei den Chloridkomplexen bei den höheren Abbaustufen auch ein Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit beobachtbar ist. Im Falle der Bromidkomplexe sind die Ergebnisse zu wenig sicher, um zu ähnlicher Schlußfolgerung gelangen zu können. Der Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit deutet auf eine Änderung im Abbaumechanismus hin. Diese Annahme wird von den Analysenergebnissen (Elementaranalyse und Röntgenspektren) der entsprechenden Zwischenprodukte bekräftigt [1]. Um näher auf diese Beobachtung eingehen zu können, wurde in beiden Fällen auch die Flynn—Wallsche Methode angewendet, die einen Einfluß des Umsatzgrades auf die Aktivierungsenergie zu berücksichtigen erlaubt.

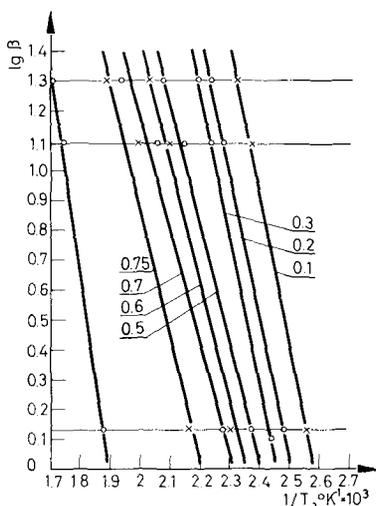
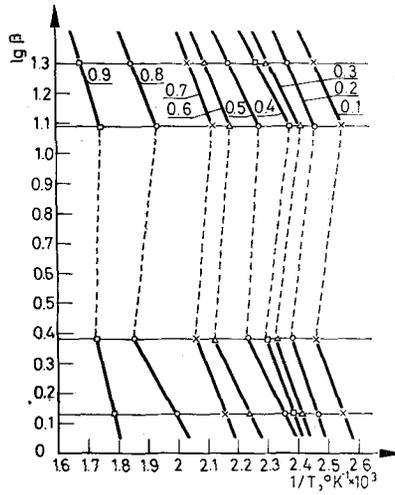
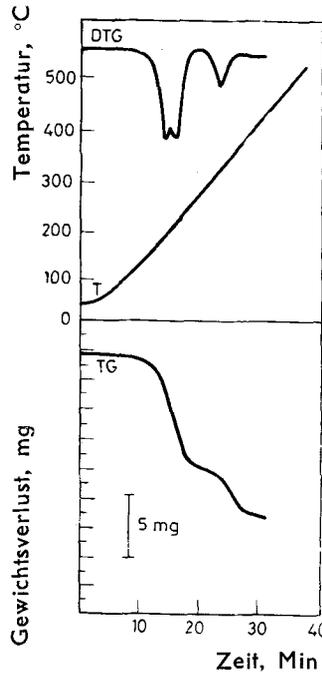


Abb. 2. Flynn—Wallsche Darstellung für $NiBr_2(\beta-Pik)_4$; Aufheizgeschwindigkeit β in °/Min.

Abb. 3. Flynn–Wallsche Darstellung für $\text{NiCl}_2(\beta\text{-Pik})_4$ Abb. 4. TG- und DTG-Kurven des $\text{NiBr}_2(\gamma\text{-Pik})_4$; in Luftatmosphäre; Probenmenge 20 mg
Aufheizgeschwindigkeit $12.4^\circ/\text{Min}$

Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abb. 2 und 3 wiedergegeben. Wie ersichtlich, verlaufen die den verschiedenen Zersetzungsbereichen des Bromidkomplexes entsprechenden Geraden parallel, was auf einen einheitlichen, von der jeweiligen Aufheizgeschwindigkeit unbeeinflussten Abbaumechanismus hindeutet.

Im Gegensatz dazu scheint sich beim entsprechenden Chloridkomplex der Abbau-mechanismus mit der Aufheizgeschwindigkeit zu ändern, da die Flynn – Wallschen Geraden diskontinuierlich sind, was mit den analytischen Untersuchungsergebnissen in Einklang steht [1]. Soweit aufgrund der erhaltenen Ergebnisse dieser Schluß zulässig ist, bleiben die Geraden in den verschiedenen Zersetzungsbereichen bei niedrigen bzw. höheren Aufheizgeschwindigkeiten auch weiterhin parallel, so daß angenommen werden kann, daß der Abbau des Chloridkomplexes wahr-scheinlich in parallel verlaufenden Reaktionen erfolgt, die von der Aufheizgeschwin-digkeit bzw. dem entsprechenden Temperaturbereich, in dem der Abbau erfolgt, verschieden beeinflusst werden, da ja bekanntlich der thermische Zersetzungsbereich einer Abbaustufe sich mit der Aufheizgeschwindigkeit ändert.

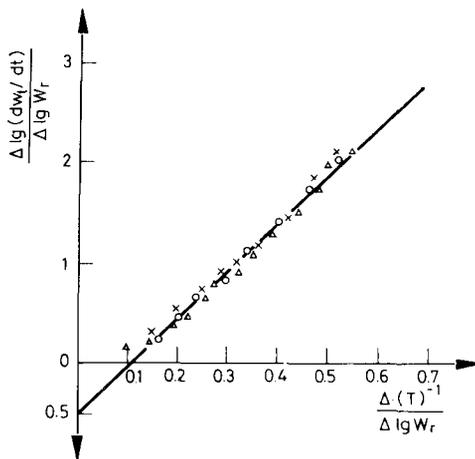
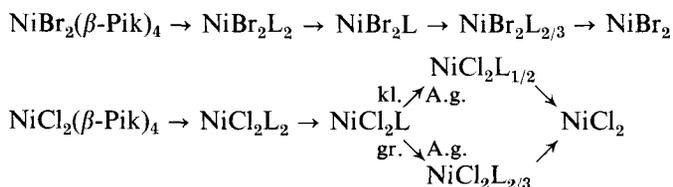


Abb. 5. Freeman–Carrollsche Darstellung für $\text{NiBr}_2(\gamma\text{-Pik})_4$; Aufheizgeschwindigkeit in $^\circ/\text{Min}$: \times – 1.35; \circ – 12.4 und \triangle – 20

Aufgrund der angeführten Untersuchungsergebnisse und der analytischen und röntgenographischen Meßresultate der gebildeten Zwischenprodukte [1] kann für den thermischen Abbau der besprochenen Komplexe folgender Abbau-mechanismus angenommen werden:



Eine ähnliche thermogravimetrische Untersuchung zeigte, daß der $\text{NiBr}_2(\gamma\text{-Pik})_4$ -Komplex nur drei Abbaustufen aufweist (Abb. 4).

Auch diesmal ermöglichte es die ungenügende Auftrennung nicht, die kinetischen Parameter nach Freeman–Carroll auch für die höheren Abbaustufen zu berechnen. Aus der in Abb. 5 dargestellten Freeman–Carroll'schen Geraden ergibt sich, daß in der ersten Abbaustufe kein Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit besteht, d. h. daß der Abbau nach einem einheitlichen Mechanismus erfolgt, den die folgenden kinetischen Größen kennzeichnen:

$$n = 0.5 \quad \text{und} \quad E_a = 20.7 \text{ kcal/Mol}$$

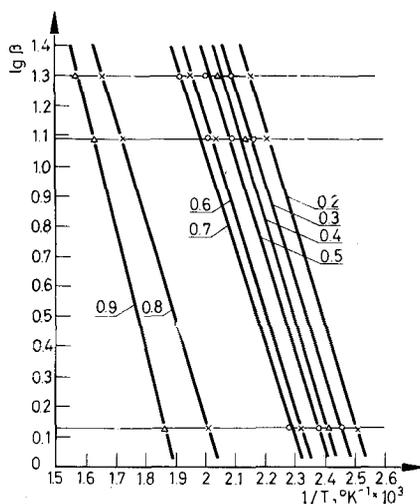


Abb. 6. Flynn–Wallsche Darstellung für $\text{NiBr}_2(\gamma\text{-Pik})_4$

Tabelle 3

Die nach Flynn–Wall berechneten E_a -Werte für verschiedene Umsätze von $\text{NiBr}_2(\gamma\text{-Pik})_4$

| Umsatzgrad | E_a , kcal/Mol |
|------------|------------------|
| 0.2 | 15 |
| 0.4 | 15 |
| 0.5 | 15 |
| 0.6 | 15 |
| 0.7 | 14.7 |
| 0.8 | 14.7 |
| 0.9 | 17.4 |

Nach Flynn–Wall ergeben sich diesmal für den ganzen Zersetzungsbereich und für alle untersuchten Aufheizgeschwindigkeiten parallele Geraden (Abb. 6), die zu den in Tabelle 3 wiedergegebenen E_a -Werten führen.

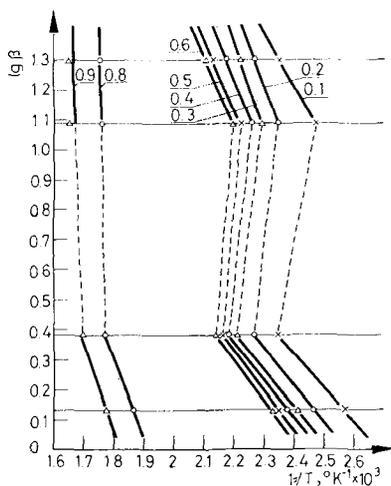


Abb. 7. Flynn–Wallsche Darstellung für $NiCl_2(\gamma\text{-Pik})_4$

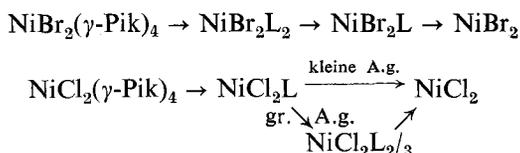
Dagegen zeigt sich beim entsprechenden γ -Pikolinchloridkomplex wieder ein Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die nach Freeman–Carroll berechneten kinetischen Werte (Tabelle 4), und die Flynn–Wallschen Geraden (Abb. 7) zeigen dieselbe Unstetigkeit im mittleren Aufheizgeschwindigkeitsbereich, wie bei den β -Pikolinchloridkomplexen.

Tabelle 4

Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die nach Freeman–Carroll berechneten kinetischen Werte des thermischen Abbaues von $NiCl_2(\gamma\text{-Pik})_4$

| Aufheizgeschwindigkeit %/Min | Abbaustufe | | | | | |
|---------------------------------|------------|-------------------|----------|-------------------|------------------------|-------------------|
| | I | | II | | III | |
| | <i>n</i> | E_a kcal/Mol | <i>n</i> | E_a kcal/Mol | <i>n</i> | E_a kcal/Mol |
| 1.35 | 0.3 | 18.4 | 1 | 41.4 | — | — |
| 2.4 | 0.3 | 20.2 | 1 | 46.9 | — | — |
| 12.4 | 0.3 | 14.6 | 0.4 | 43.6 | 1 | 45.7 |
| 20 | 0.5 | 20 | 1 | 43.7 | Auftrennung ungenügend | |

Somit scheint derselbe Schluß zulässig zu sein, namentlich, daß sich der Abbaumechanismus bei niedrigeren und höheren Aufheizgeschwindigkeiten infolge verschiedener Begünstigung von parallel verlaufenden Reaktionen unterscheidet. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse läßt sich für die untersuchten γ -Pikolinkomplexe, unter dynamisch-thermogravimetrischen Bedingungen, folgender thermischer Abbaumechanismus formulieren:



Ein Vergleich der oben angeführten Abbaumechanismen für Pikolinkomplexe deutet gleichzeitig auch auf einen Einfluß des Liganden hin. Zusätzlich wäre zu erwähnen, daß nach den gefundenen Werten hinsichtlich der Aktivierungsenergie der ersten thermischen Abbaustufe (die gleichzeitig auch die sichersten sind), die Bromidkomplexe stabiler zu sein scheinen als die entsprechenden Chloridkomplexe. Dasselbe gilt auch für die β -Pikolinkomplexe im Vergleich zu den γ -Pikolinkomplexen.

Aufgrund der vorgenommenen kinetischen Untersuchungen des thermischen Abbaues von Nickelhalogenpikolinkomplexen NiX_2L_4 unter dynamischen thermogravimetrischen Bedingungen ergeben sich die folgenden wichtigsten Schlüsse: Der Abbaumechanismus hängt sowohl von der Natur des Halogens, als auch der des Liganden (Pikolin) der erwähnten Komplexe ab, wobei der Abbau der Chloridkomplexe komplizierter ist, da er z. T. in parallel verlaufenden Reaktionen abläuft, die infolge der Temperaturverschiebung unterschiedlich von der Aufheizgeschwindigkeit begünstigt werden.

Dadurch besteht auch ein Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die kinetischen Größen, der sich auch in einem Umsatzeinfluß in der Flynn – Wallschen Methode widerspiegelt.

Somit ergibt sich aber, daß unter dynamischen thermogravimetrischen Bedingungen nur ein komplexes Studium des Einflusses von Umsatz- und Aufheizgeschwindigkeit auf die kinetischen Größen der Abbaureaktion sichere Aussagen ermöglicht, wie dies auch im Falle von Polymerabbaureaktionen beobachtet wurde [5 – 7].

Literatur

1. N. HURDUC, L. ODOCHIAN, E. SEGAL und I. A. SCHNEIDER, Z. Physik. Chem., 90 (1968) 237.
2. E. S. FREEMAN und B. CARROLL, J. Phys. Chem., 62 (1958) 394.
3. A. J. FLYNN und L. A. WALL, Polymer Letters, 4 (1966) 323.
4. N. HURDUC, L. ODOCHIAN, I. A. SCHNEIDER und E. SEGAL, Rev. Roumaine Chim., 11 (1966) 1453.
5. D. FURNICA und I. A. SCHNEIDER, Makromol. Chem., 108 (1967) 182.
6. I. A. SCHNEIDER, Makromol. Chem., 125 (1969) 201.
7. I. A. SCHNEIDER, Rev. Roumaine Chim., 17 (1972) 291.

RÉSUMÉ — On a étudié la décomposition thermique des complexes bromure de nickel-picoline, en régime dynamique, avec une vitesse d'échauffement constante. La comparaison avec les résultats publiés dans une communication antérieure sur les complexes des chlorures correspondants montre l'effet des halogènes sur le mécanisme de la décomposition thermique.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wurde der thermische Abbau von Nickelbromid-Pikolin-Komplexen unter dynamischen Bedingungen bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit untersucht. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der entsprechenden Chloridkomplexe, die in einer vorhergehenden Arbeit veröffentlicht worden sind, kann auf den Einfluß des Halogens auf den Abbau-mechanismus geschlossen werden.

Резюме — Изучен термораспад бромид-пиколиновых комплексов никкеля в динамических условиях с использованием постоянной скорости нагрева. Сравнение результатов с описанными ранее для соответствующих комплексов хлоридов показывает влияние галогена на механизм термораспада.