

KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR NICHTISOTHERMEN ZERSETZUNG VON FESTKÖRPERN IM HOCHVAKUUM AM BEISPIEL VON KOBALT-PYRIDIN-KOMPLEXEN

D. FASSLER, B. KIRCHHOF und J. KIRCHHOF

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, D.D.R.

(Eingegangen am 19. Juni 1972; in revidierter Form am 2. Mai 1973)

On the example of the non-isothermal decomposition of pyridine complexes of Co(II)Cl_2 under high-vacuum conditions, a method is demonstrated for determining kinetic parameters without assumptions concerning the dependence of the rate of reaction on the concentration. There are significant differences between decomposition under high-vacuum and atmospheric conditions. Experimental results can be described quantitatively assuming a rate-controlling desorption of surface-bound pyridine molecules in equilibrium with molecules in the interior of the crystallites.

1. Einführung

Für die Charakterisierung von Komplexverbindungen und ihrer Abbaureaktionen werden thermische Meßmethoden in großem Umfang eingesetzt. Bei neueren Entwicklungen wird eine Kopplung von DTA- und TG-Untersuchungen mit einer Analyse der gasförmigen Abbauprodukte (z. B. durch Gaschromatographie oder Massenspektrometrie) bzw. einer spektrometrischen Charakterisierung der Probe (vorwiegend über deren Remission) angestrebt. Die Mehrheit dieser Untersuchungen erfolgt in Luft oder Inertgasatmosphäre [1, 2].

Für die spezifischen Anforderungen oberflächenchemischer Untersuchungen hat sich die Desorptometrie als geeignet erwiesen, bei der ein Festkörper mit Gasen oder Dämpfen belegt wird und die entstandenen Oberflächenverbindungen durch programmiertes Aufheizen im Hochvakuum (HV) zersetzt bzw. die sorbierten Gase desorbiert werden. Die Zerfallsgeschwindigkeit wird als zeitlicher Verlauf des Drucks gemessen; die Analyse der gasförmigen Produkte erfolgt am günstigsten massenspektrometrisch [3]. Die Desorptometrie als nichtisotherme Untersuchungsmethode erlaubt unter bestimmten Bedingungen die Gewinnung von kinetischen Daten wie Reaktionsordnungen und Aktivierungsenergien. Ihr Einsatz zum Studium von Festkörperzersetzungsreaktionen sollte besonders den Einfluß der Festkörperoberfläche erkennen lassen, da die Sauberkeit der Oberfläche des Festkörpers und der Ausschluß von Fremdgasen in ausreichender Weise gewährleistet ist.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Methode der Desorptometrie zur Untersuchung der Bildung und Zersetzung von Festkörpern am Beispiel von

CoCl₂-Pyridin-Komplexen einzusetzen, um den Einfluß der veränderten äußeren Bedingungen zu untersuchen.

Die Zersetzung von CoCl₂-Pyridin-Komplexen wurde schon von mehreren Autoren mit verschiedenen thermischen Methoden (DTA, TG, dynamische Reflexionsspektrometrie) untersucht [4–10]. Dabei wurden die in Lösung hergestellten Komplexe an Luft oder unter Stickstoff zersetzt und mehrere Zwischenverbindungen nachgewiesen. Kinetische Parameter sind von Murgulescu und Mitarbeitern [8] angegeben worden.

2. Experimentelles

2.1. Substanzen

Die Ausgangssubstanz CoCl₂ · 6H₂O (mehrmals umkristallisiert) wurde mit NaCl p.a. auf eine definierte Korngrößenverteilung ($d \sim 10 \mu$) in einer Kugelmühle vermahlen (5 Mol% Co). Die Verdünnung mit NaCl ist eine Vorbedingung für die Aufnahme der Remissionsspektren und erleichtert außerdem die Handhabung der für die thermischen Untersuchungen notwendigen kleinen Substanzmengen. NaCl ist dabei ohne störenden Einfluß.

Pyridin wurde über KOH getrocknet und destillativ gereinigt.

2.2. Thermische Untersuchungen

Die Entgasung und Entwässerung der CoCl₂ · 6H₂O/NaCl-Mischung, die Herstellung der Komplexverbindungen durch Reaktion von gasförmigem Pyridin mit dem wasserfreien Kobaltchlorid und die thermische Zersetzung der Komplexe erfolgten hintereinander in einem Quarzofen. Dieser war über eine mit flüssigem Stickstoff beschickte Kühlfalle mit einer Hochvakuumöldiffusionspumpe sowie mit einer Dosiereinrichtung für Gase und einem Quadrupolmassenspektrometer "MAS 5" (maximales Auflösungsvermögen $\frac{M}{\Delta M} = 200$, Massenbereich $M = 1 \dots 110 aME$) verbunden (s. Abb. 1) [11]. 70 mg der nach 2.1. vorbereiteten

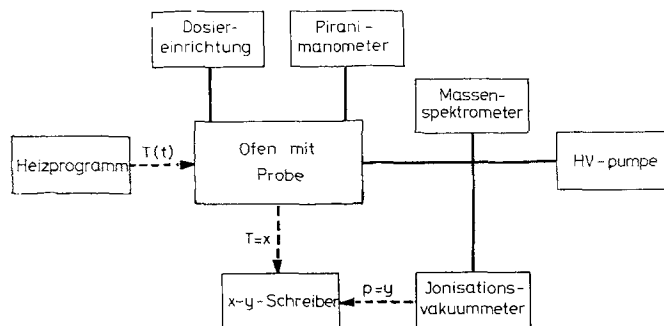


Abb. 1. Blockscheema der Apparatur für die nichtisotherme Zersetzung von Festkörpern im Hochvakuum

Mischung wurden unter ständigem Pumpen bei 10^{-5} Torr mit einem linearen Temperaturprogramm bis 470 K geheizt (Heizgeschwindigkeit 20 K min^{-1} ; Thermoelement in unmittelbarer Nähe der Probe; die Temperaturhomogenität innerhalb der Probe wurde experimentell gesichert). Die massenspektrometrische Verfolgung der Entwässerung der Mischung zeigte, daß bei 470 K das Hydratwasser vollständig entfernt und noch keine weitere Zersetzung eingetreten war (erste Zersetzungsprodukte konnten etwa ab 520 K nachgewiesen werden). Nach dem Abkühlen des Ofens wurde eine manometrisch dosierte Pyridinmenge zugegeben. Die Mengen wurden in einem weiten Bereich variiert, sie reichten von Bruchteilen der zur Bildung des Hexapyridinats notwendigen Menge bis zu Überschußmengen. Der Anfangsdruck im Ofen lag in Abhängigkeit von der Gasmenge zwischen 0.05 und 14 Torr. Die Dauer der Einwirkung betrug in jedem Fall 5 min. Während der Gasaufnahme konnte die Farbänderung der Probe visuell beobachtet und die Druckabnahme mit einem Piranimanometer qualitativ verfolgt werden. Anschließend wurde 5 min – bis zum Erreichen von etwa 10^{-5} Torr – evakuiert und die thermische Zersetzung der gebildeten Pyridin-Komplexe in gleicher Weise wie die Entwässerung durchgeführt. Der Druck während der Zersetzung lag im allgemeinen zwischen $5 \cdot 10^{-6}$ und $5 \cdot 10^{-4}$ Torr, er wurde mit einem Ionisationsvakuummeter gemessen und als Funktion der Temperatur mit einem x - y -Schreiber aufgezeichnet. Da die charakteristische Pumpzeit der Apparatur (0.3 s) wesentlich kleiner war als die mittlere Zeit der Gasabgabe, war der gemessene Druck der Reaktionsgeschwindigkeit (d.h. der Geschwindigkeit der Gasabgabe) proportional [12].

2.3. Remissionsspektrometrische Untersuchungen

Zur spektrometrischen Verfolgung der Probenveränderung im thermischen Prozeß diente das Universalspektrometer VSU 1 mit dem Remissionszusatz $^{45}\text{R}_0$ von VEB CZ Jena.

Die Ausgangsmischung $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ wurde dazu in eine ausheizbare Quarzküvette gefüllt, die an eine Hochvakuumapparatur (HV-Öldiffusionspumpe, Kühlfalle, Dosiereinrichtung, Penning Pirani-Manometer) angeschlossen wurde. Auf diese Weise war es möglich, die Substanzen unter ähnlichen Bedingungen wie 2.2. zu entgasen, zu entwässern, mit Pyridin zu belegen und die gebildeten Komplexe thermisch zu zersetzen. Zur thermischen Behandlung wurde ein Ofen über die Quarzküvette geschoben und die Lufttemperatur am Küvettenfenster gemessen. Der Temperaturgradient wurde berücksichtigt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur; dazu wurde die Küvette an verschiedenen Punkten des thermischen Prozesses abgekühlt und am Spektrometer vermessen.

Als Vergleichsstandard diente NaCl-Pulver in einer gleichen Quarzküvette. Die Darstellung der Remissionsspektren erfolgt als relatives Reflexionsvermögen über der Wellenlänge, was für einen qualitativen Vergleich der Lage der Absorptionsbanden bei konstantem Streukoeffizienten (durch die NaCl-Verdünnung gegeben) ausreichend ist [13].

3. Ergebnisse

3.1. Qualitative Auswertung

Bei Zugabe einer Überschußmenge gasförmigen Pyridins zu der entwässerten Substanz konnten während der Gasaufnahme folgende Farbänderungen der Probe beobachtet werden: Die hellblaue Ausgangssubstanz (Abb. 2a) färbte sich unter starker Erwärmung sofort dunkler, nach etwa 2 min war das Pulver kräftig blau gefärbt, danach verblaßte die Farbe unter Rosafärbung wieder. Die durch

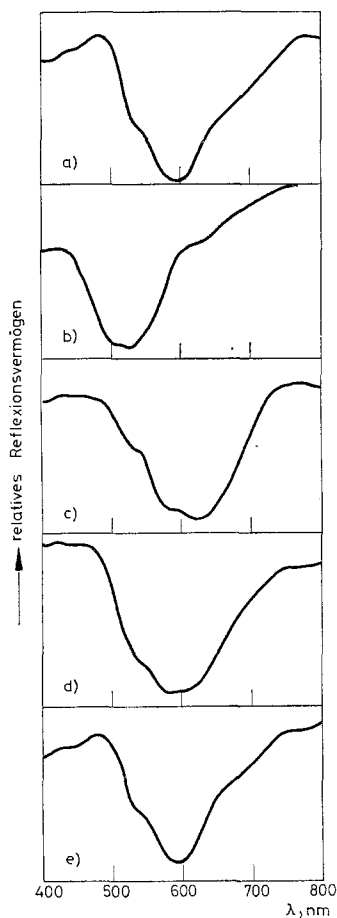


Abb. 2. Remissionsspektren der untersuchten Kobalt-Pyridin-Komplexe: a) Nach Aufheizen der CoCl_2 aq/NaCl-Mischung bis 500 K im Hochvakuum: CoCl_2 ; b) Nach Zugabe einer Überschußmenge Pyridin zu CoCl_2 /NaCl: CoCl_2py_4 und CoCl_2py_6 ; c) Nach Auspumpen bei 10^{-5} Torr und 300 K: β - CoCl_2py_2 (Spektrum ist gegenüber a, b, d, e gestaucht); d) Nach Heizen im Vakuum bis 400 K: CoCl_2py ; e) Nach Heizen im Vakuum bis 500 K: CoCl_2

ihre Remissionsspektren der rosa Form zugeordneten oktaedrischen Pyridin-Komplexe (CoCl_2py_4 bzw. CoCl_2py_6) (Abb. 2b) wurden beim Evakuieren des Ofens zerstört und nach dem Erreichen von etwa 10^{-5} Torr lag wieder eine kräftig blaue Verbindung vor, die aufgrund ihres Remissionsspektrums als das tetraedrisch koordinierte $\beta\text{-Co(py)}_2\text{Cl}_2$ [4–6, 14] identifiziert wurde (Abb. 2c).

Bei Zugabe kleiner Pyridinmengen die nicht zum vollen Umsatz ausreichen, wurde nur eine Blau-, aber keine Rosafärbung beobachtet, die Geschwindigkeit der Pyridinaufnahme verlief ebenso wie bei der Zugabe größerer Mengen sehr schnell.

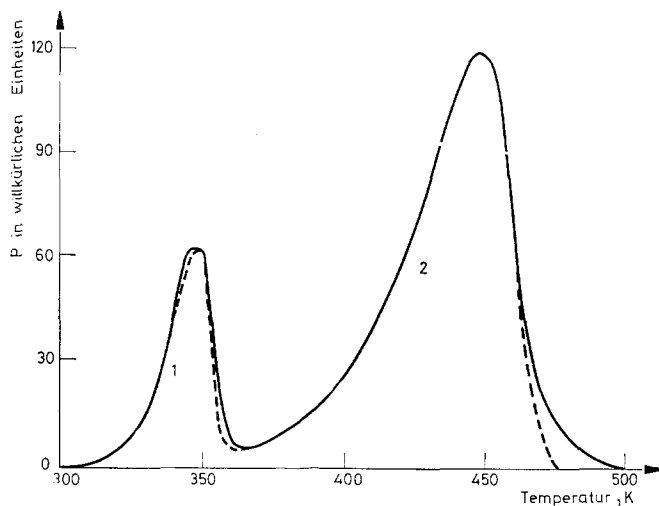


Abb. 3. Druck-Temperatur-Verlauf der Zersetzung von $\beta\text{-CoCl}_2\text{py}_2$ (--- experimentelle Kurve, — — — — theoretischer Verlauf nach Gl.8 und Tab. 1)

Beim Aufheizen der blauen Ausgangssubstanz erschienen im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 700 K zwei Druckmaxima. Das Maximum des ersten Peaks lag in Abhängigkeit von der Dosiermenge zwischen 315 und 340 K, das Maximum des zweiten zwischen 380 und 460 K. Die Maxima erschienen für größere Pyridinmengen bei höheren Temperaturen. Die Flächen unter den beiden Peaks waren bei Überschußdosierung etwa gleich groß. Bei der Dosierung kleinerer Mengen verkleinerte sich vorwiegend der erste Peak.

Die Zugabe kleiner Pyridinmengen ergab eine unregelmäßige Gestalt der Druckkurven, diese waren abhängig von den Bedingungen der Probenvorbereitung (Feuchtigkeitsgehalt der Proben, Korngrößenverteilung). Dagegen konnten bei mittleren und höheren Dosierungen Zersetzungskurven erhalten werden, die sich sehr gut zu einer quantitativen Auswertung eigneten (s. Abb. 3).

Eine quantitative Diskussion der p/T -Diagramme, der Pyridin-Partialdruckmessungen (Massenspektren) und der Remissionsspektren der Ausgangsverbin-

dung, der Zwischenverbindung (die im Temperaturbereich zwischen den beiden Maxima vorliegt) und des Endstoffes im Zusammenhang mit der visuellen Beobachtung beim Aufheizen ergibt folgendes Ergebnis:

Als Ausgangsverbindungen der thermischen Zersetzungsreaktion liegen β -CoCl₂py₂ CoCl₂py und CoCl₂ vor, ihr Verhältnis ist abhängig von der dosierten Pyridinmenge. Die Zersetzung des Dipyridinats entspricht dem ersten Peak, sie beginnt im HV bereits schwach bei Raumtemperatur. Als Zwischenverbindung liegt oktaedrisches Monopyridinat und als Endprodukt der thermischen Zersetzung das oktaedrisch koordinierte wasserfreie CoCl₂ vor (vgl. auch Abb. 2d u. 2e).

3.2. Quantitative Auswertung

Die quantitative Auswertung wird für eine Probe beschrieben, bei der etwa 1/3 des zur vollständigen Bildung des Dipyridinats erforderlichen Pyridins zugegeben wurde.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. die Abgabe gasförmigen Pyridins, dem Druck proportional ist, gilt

$$p = f_1 \cdot Z_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + f_2 \cdot Z_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (1)$$

Index "1": Zerfall von Dipyridinat zu Monopyridinat

Index „2“ :Zerfall von Monopyridinat zu CoCl₂

E_1 E_2 = Aktivierungsenergien; Z_1 , Z_2 = präexponentielle Faktoren; f_1 , f_2 = konzentrationsabhängige Funktionen, die durch den Mechanismus der Reaktion bestimmt werden.

Weil sich beide Reaktionen kaum überlagern, können sie getrennt ausgewertet werden.

In Gleichung 1 ist noch der Einfluß von solchen Größen wie Pumpgeschwindigkeit und Probenmenge enthalten, die keine Informationen zur Reaktionskinetik liefern. Zu ihrer Eliminierung wird die normierte Konzentration Δ eingeführt. Dabei ist Δ der Bruchteil an unzersetzter Substanz (Dipyridinat Δ_1 bzw. Monopyridinat Δ_2), bezogen auf die zu Beginn der Reaktion vorliegende Menge.

$$\Delta = 1 - \frac{\int_{t_A}^t p \cdot dt}{\int_{t_A}^{t_E} p \cdot dt} = 1 - \frac{\int_{T_A}^T \frac{p}{a} \cdot dT}{\int_{T_A}^{T_E} \frac{p}{a} \cdot dT} \quad (2)$$

t = Zeit, T = Temperatur, $a = \frac{dT}{dt}$ = Heizgeschwindigkeit, A = Anfang der Reaktion, E = Ende der Reaktion.

Als normierte Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich

$$\frac{d\Delta}{dt} = - \frac{p}{\int_{t_A}^{t_E} p \cdot dt} = - \frac{p}{\int_{T_A}^{T_E} p \cdot dt} \quad (3)$$

Für jede Teilreaktion gilt

$$\frac{d\Delta}{dt} = -f(\Delta)K \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

In der Auftragung $\lg\left(-\frac{d\Delta}{dt}\right)$ über $\frac{1}{T}$ (Abb. 4) ergeben sich am Anfang der Reaktionen Geraden. Die Ursache liegt darin, daß sich am Reaktionsbeginn Δ und damit $f(\Delta)$ kaum ändert und die Reaktionsgeschwindigkeit deshalb nur durch ihre Temperaturabhängigkeit bestimmt wird. Wenn wir K so festlegen,

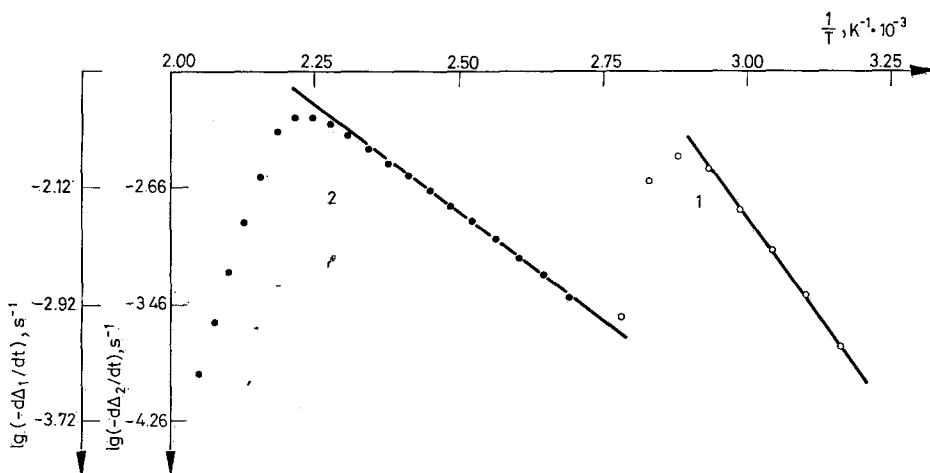


Abb. 4. $\lg\left(-\frac{d\Delta}{dt}\right)$ als Funktion von $\frac{1}{T}$

Tabelle 1

Kinetische Parameter der Zersetzungsreaktionen

	Reaktion 1	Reaktion 2
T_m	348 K	449 K
E	25.1 kcal Mol ⁻¹	13.9 kcal Mol ⁻¹
K	10 ^{17.1} s ⁻¹	10 ^{4.7} s ⁻¹
β	0.59	0.23

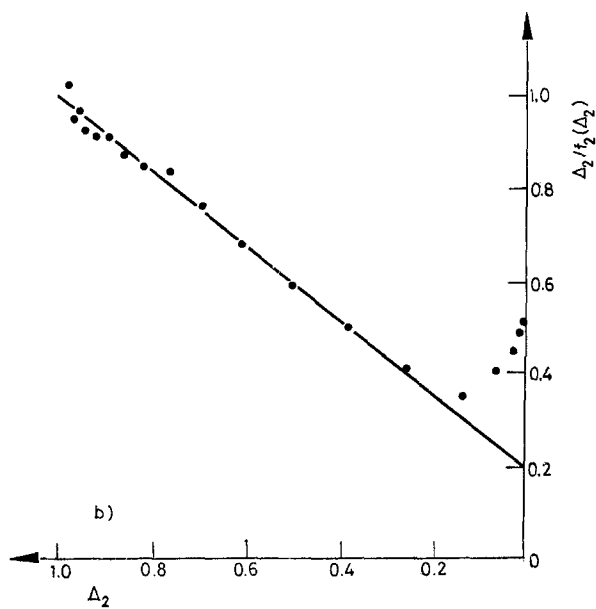
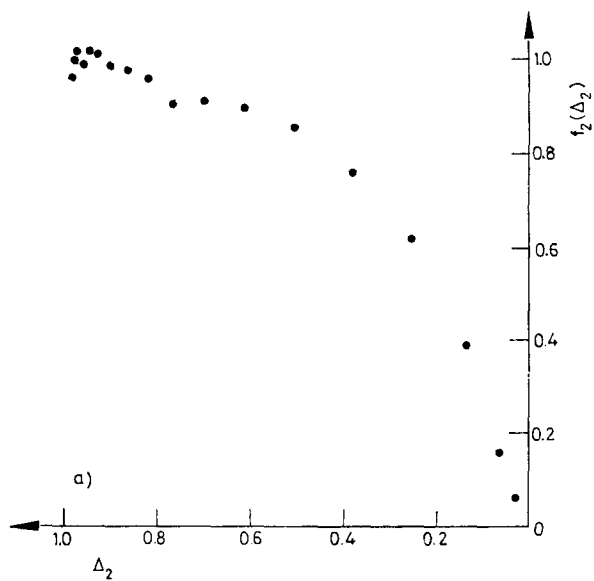


Abb.5a) $f_2(\Delta_2)$ als Funktion von Δ_2 b) $\frac{\Delta_2}{f_2(\Delta_2)}$ als Funktion von Δ_2

daß $f(\Delta)$ für $\Delta = 1$ den Wert 1 annimmt, dann kann E und K für jede Teilreaktion bestimmt werden (s. Tab. 1). $f(\Delta)$ als Funktion der Konzentration bei fortgeschrittener Reaktion läßt sich aus der Abweichung der experimentellen $\lg\left(-\frac{d\Delta}{dt}\right)$

– Werte von der Anfangsgeraden $\lg K - \frac{E}{RT}$ 0.4343 berechnen.

Abb. 5a zeigt $f_2(\Delta_2)$. Bei dem Versuch, aus $f_2(\Delta_2)$ die Reaktionsordnung x mit dem Ansatz

$$f_2(\Delta_2) = \Delta_2^x \quad (5)$$

zu bestimmen, ergibt sich, daß der Mechanismus durch eine konstante Reaktionsordnung nicht erklärt werden kann. Dagegen beschreibt die Beziehung

$$f_2(\Delta_2) = (1 + \beta_2) \frac{\Delta_2}{\beta_2 + \Delta_2} \quad (6)$$

mit ebenfalls nur einem adjustierbaren Parameter (β_2) den Verlauf von $f_2(\Delta_2)$ bis $\Delta_2 \approx 0.1$ sehr gut. Der Parameter Δ_2 wird aus der linearisierten Form

$$\frac{\Delta_2}{f_2(\Delta_2)} = \frac{1}{1 + \beta_2} (\beta_2 + \Delta_2) \quad (7)$$

ermittelt (Abb. 5b). Der Verlauf von $f_1(\Delta_1)$ wird analog Gl. 6 mit einem anderen β beschrieben.

Somit lautet die Geschwindigkeitsgleichung für jede Teilreaktion

$$\frac{d\Delta}{dt} = -(1 + \beta) \frac{\Delta}{\beta + \Delta} \cdot K \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (8)$$

Gl. 8 gibt mit den in Tab. 1 aufgeführten kinetischen Parametern den experimentell gefundenen Reaktionsverlauf gut wieder, wie der Vergleich mit den nach Gl. 8 numerisch berechneten Druck-Temperatur-Kurven zeigt. (Abb. 3).¹

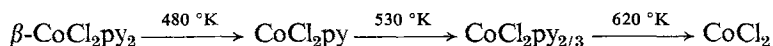
¹ Die hier verwendete Methode der kinetischen Auswertung liefert – ebenso wie die meisten bekannten Verfahren zur Auswertung nichtisothermer Reaktionen – nur eine *formale* Beschreibung der experimentellen Ergebnisse. Die Aufteilung der Reaktionsgeschwindigkeit in zwei Anteile (Konzentrationsabhängigkeit und Geschwindigkeits“konstante”) ist im Grunde willkürlich und erfolgt auf der Basis einer hypothetischen Annahme, meistens durch einen analytischen Ausdruck für $f(\Delta)$, in unserem Fall durch die Bedingung $\frac{d \lg f(\Delta)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = 0$

am Anfang der Reaktion. Auch die Möglichkeit, daß der gefundene Reaktionsverlauf durch mehrere stark überlagerte Teilreaktionen verursacht wird, ist nicht vollständig auszuschließen. Einen grundsätzlichen Ausweg bietet erst ein Verfahren, das es gestattet, kinetische Parameter unabhängig von einem Reaktionsmodell experimentell zu ermitteln. Ein solches wurde kürzlich durch einen von uns (J. K.) theoretisch begründet und an Thermodesorptionsmessungen experimentell verifiziert (“*Methode der fraktionierten Thermodesorption*” [15]). Dieses Verfahren konnte für das hier untersuchte System noch nicht eingesetzt werden.

4. Vergleich mit anderen kinetischen Daten für Kobalt-Pyridin-Komplexe

Die obigen Ergebnisse über die Zersetzungskinetik von Kobaltpyridin-Komplexen unterscheiden sich wesentlich von den Ergebnissen anderer Autoren [8].

Die Zersetzung von β -CoCl₂py₂ an der Luft oder in Stickstoffatmosphäre erfolgt nach den Literaturangaben nach folgendem Schema:



MURGULESCU [8] bestimmte die kinetischen Parameter der beiden letzten Reaktionen:

Reaktionsordnung 0.9 (1.0)

Aktivierungsenergie 57,18 (68,90) kcal Mol⁻¹

Frequenzfaktor 3,10 10²¹ (7,3 10²³) g⁻¹s⁻¹

Bei unseren Hochvakuumzersetzen tritt eine Zwischenverbindung vom Typ CoCl₂py_{2/3} nicht auf und die Zersetzungstemperaturen liegen um etwa 150 K niedriger. Die Werte der kinetischen Parameter weichen erheblich von den Werten MURGULESCUS ab. Weder die unterschiedlichen Heizgeschwindigkeiten noch die mögliche Reversibilität bei den Atmosphärenzersetzen erklären die gefundenen Differenzen. Die Unterschiede liegen ebenfalls außerhalb diskutabler systematischer Fehler der Verfahren und weisen auf einen prinzipiellen Unterschied zwischen Hochvakuum- und Atmosphärenzersetzung hin. Eine mögliche Erklärung für die niedrigeren Temperaturen und Aktivierungsenergien bei der Hochvakuumzersetzung liefert die Annahme von spezifischen Oberflächenverbindungen des Pyridins, die einen katalytischen Einfluß auf den Reaktionsablauf ausüben. Bei den Atmosphärenzersetzen wären dann die Oberflächenplätze durch Lösungsmittelreste bzw. durch atmosphärische Gase blockiert, so daß die Zersetzung nach einem anderen Mechanismus – mit den gefundenen höheren Aktivierungsenergien und höheren Zersetzungstemperaturen – abläuft.

5. Modellvorstellungen zum Zerfallsmechanismus

Angeregt durch die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen wollen wir im folgenden ein kinetisches Modell diskutieren, in dem der mögliche Einfluß von oberflächengebundenen Reaktionsprodukten auf die Zersetzung von Festkörpern berücksichtigt wird. Den Betrachtungen liegt ein einfaches Potentialschema für Moleküle am und im Festkörper zugrunde, das schon zum Verständnis der Adsorption von Stickstoff durch Niob und Tantal mit Erfolg herangezogen wurde [16]. Danach ergibt sich der Gesamtprozeß der Festkörperzersetzung als Überlagerung von fünf Teilreaktionen (Abb. 6). Wegen der energetischen Sonderstellung der Oberflächenzustände gegenüber Bindungszuständen im Festkörperinneren treten neben Adsorption (Geschwindigkeitskonstante K_A), Desorption (K_D) und Diffusion (K_{Di}) noch "innere" Adsorption (K'_A) und "innere"

Desorption (K'_D) als gesonderte Teilprozesse auf. Die Beschreibung der Prozesse im Kristallinneren durch eine pauschale "Diffusionsreaktion" wird im allgemeinen nur eine starke Vereinfachung der tatsächlichen Zersetzungsprozesse sein. Da jedoch ein Einfluß der Oberflächenzustände nur dann merklich wird, wenn

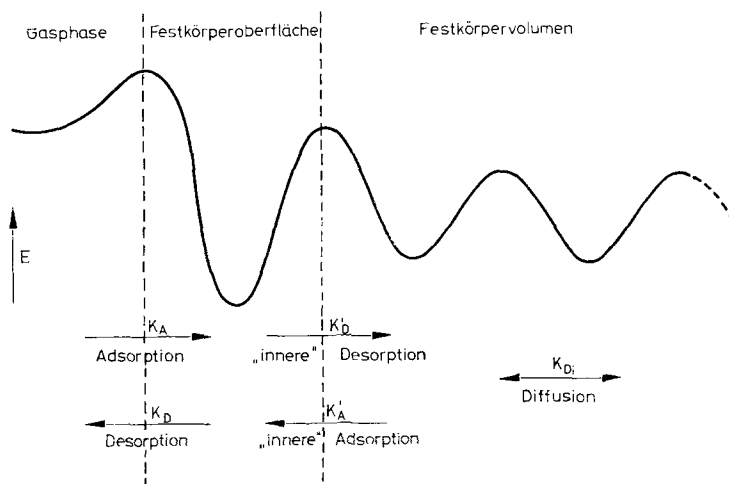


Abb. 6. Schematische Potentialkurve für Moleküle im und am Festkörper und Reaktionsschema für die Zersetzungsreaktion (K_A , K_D usw.: Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen)

die Diffusionsgeschwindigkeit so groß wird, daß eine praktisch ortsunabhängige Konzentration im Festkörperinneren existiert, ist eine weitere Spezialisierung nicht nötig. Vernachlässigt man noch die Readsorptionsgeschwindigkeit und nimmt an, daß die Bindung der Moleküle an der Oberfläche maximal zu einer Monoschicht führt, dann ergibt sich für die Oberflächenkonzentration S und die Volumenkonzentration C im Kristallinneren folgendes Gleichungssystem

$$\frac{dS}{dt} = -K_D \cdot S - K'_D \cdot S + K'_A \cdot (S_{\max} - S) \cdot C \quad (9)$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{F}{V} \cdot (K'_D \cdot S - K'_A \cdot (S_{\max} - S) \cdot C) \quad (10)$$

S_{\max} = Oberflächenkonzentration für eine Monoschicht

V = Volumen eines Festkörperkristalls

F = Oberfläche eines Festkörperkristalls.

Multipliziert man Gl. 9 mit $\frac{F}{V}$ und addiert sie zu Gl. 10, dann folgt

$$-K_D \cdot S \cdot \frac{F}{V} = \frac{dC}{dt} + \frac{F}{V} \cdot \frac{dS}{dt} \approx \frac{dC}{dt}, \quad (11)$$

da die Zahl der oberflächengebundenen Moleküle wesentlich geringer ist als die Zahl der Moleküle im Kristallinneren. Die Kombination von Gl. 11 und Gl. 10 liefert

$$S = S_{\max} \cdot \frac{C}{\frac{K_D + K'_D}{K'_A} + C} \quad (12)$$

d.h. zwischen Oberflächen- und Volumenkonzentration existiert ständig eine quasistationäre Beziehung in Form einer Langmuir-Isotherme. Die resultierende Geschwindigkeitsgleichung lautet damit

$$\frac{dC}{dt} = -K_D \cdot \frac{F}{V} \cdot S_{\max} \frac{C}{\frac{K_D + K'_D}{K'_A} + C} \quad (13)$$

oder, wenn wir die anfängliche Volumenkonzentration mit C_a bezeichnen $\left(\Delta = \frac{C}{C_a}\right)$,

$$\frac{d\Delta}{dt} = - \left(1 + \frac{K_D + K'_D}{K'_A \cdot C_a}\right) \cdot \frac{\Delta}{\frac{K_D + K'_D}{K'_A \cdot C_a} + \Delta} \cdot \frac{\frac{F}{V} \cdot \frac{S_{\max}}{C_a}}{1 + \frac{K_D + K'_D}{K'_A \cdot C_a}} \cdot K_D \quad (14)$$

Das hier entwickelte Modell kann, wie die Übereinstimmung von Gl. 8 und Gl. 14 augenfällig zeigt, den Zersetzungsverlauf der Kobalt-Pyridin-Komplexe quantitativ beschreiben, wenn man berücksichtigt, daß die Geschwindigkeitskonstante der Desorption über die Arrheniusgleichung mit der Temperatur verknüpft ist.

$$K_D = Z_D \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (15)$$

In Tab. 2 sind den empirisch ermittelten kinetischen Parametern die Modellgrößen gegenübergestellt. Die gemessene Aktivierungsenergie ist demnach als Aktivierungsenergie der Desorption der oberflächengebundenen Pyridinmoleküle in den Rezipienten zu interpretieren. Der gemessene präexponentielle Faktor unterscheidet sich vom Frequenzfaktor der Desorption im wesentlichen durch den Faktor $\frac{F}{V} \cdot \frac{S_{\max}}{C_a}$, der in der Größenordnung von 10^{-2} bis 10^{-4} liegt. Das Gleichgewicht zwischen Volumen- und Oberflächenkonzentration bestimmt den Wert von β . Aus Gl. 12 ergibt sich, daß $\frac{1}{1 + \beta}$ dem Bruchteil der am Beginn der Reaktion belegten Oberflächenplätze entspricht.

Auch die nach Gl. 14 theoretisch zu erwartende Verschiebung der Reaktionsmaxima zu tieferen Temperaturen mit abnehmender Anfangskonzentration konnte

experimentell bestätigt werden (vgl. 3.1.). Zur Erklärung der Abweichung der experimentellen Kurven von Gl. 8 bzw. Gl. 14 kann die bisher noch nicht berücksichtigte Temperaturabhängigkeit von $\frac{K_D + K'_D}{K'_A \cdot C_a} \cong \beta$ und die Tatsache,

daß das Verhältnis $\frac{F}{V}$ nicht für alle Kristallite völlig gleich ist, herangezogen

werden. Beide Effekte spielen besonders bei kleinen Pyridinkonzentrationen eine Rolle und verändern die Kurvengestalt in der experimentell beobachteten Weise.

Die vom Modell geforderte hohe Diffusionsgeschwindigkeit im Festkörperinneren steht mit der hohen Geschwindigkeit der Pyridinaufnahme bei Raumtemperatur in Übereinstimmung. (Es läßt sich abschätzen, daß der Diffusionskoeffizient von Pyridin in Kobaltchlorid gleich oder größer als $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ sein muß, um während der Reaktion eine nahezu ortsunabhängige Volumenkonzentration zu erzeugen. Dieser Wert liegt im Bereich bekannter Diffusionskoeffizienten in Festkörpern [17].) Die Annahme einer "Monoschicht" als maximale Oberflächenbedeckung stellt eine Analogie zur Anreicherung von grenzflächenaktiven gelösten Stoffen an der Oberfläche von Flüssigkeiten (z.B. von Fettsäuren in Wasser) dar, bei der auch ein Gleichgewicht in Form einer Langmuir-Isotherme auftritt [18]. CoCl_2 entspricht in der Analogie dann dem stark polaren Lösungsmittel und das Pyridin als ein Molekül mit polarer Gruppe und organischem Rest der grenzflächenaktiven Substanz.

Tabelle 2

Gegenüberstellung von experimentellen Größen und Modellgrößen

experimentelle Größe	Modellgröße
E	E_D
K	$\frac{\frac{F}{V} \cdot \frac{S_{\max}}{C_a}}{1 + \frac{K_D + K'_D}{K'_A \cdot C_a}} \cdot Z_D$
β	$\frac{K_D + K'_D}{K'_A \cdot C_a}$

Natürlich ist das vorgeschlagene Modell nur eine von vielen möglichen Hypothesen zum Zerfallsmechanismus der Kobalt-Pyridin-Komplexe. Die quantitative Behandlung dieses für Festkörperzersetzungen bisher noch nicht diskutierten Reaktionsschemas erschien uns jedoch sinnvoll, weil sie Möglichkeiten erkennen läßt, gezielte Untersuchungen zur Reaktionsaufklärung durchzuführen, und so weiterführende Experimente in dieser Richtung anregen könnte.

Literatur

1. W. W. WENDLANDT, *Thermal Methods of Analysis*, New York, Intersci. Publishers, 1964.
2. H. JÜNTGEN und K. H. VAN HECK, *Fortsch. Chem. Forsch.*, 13 (1970) 601.
3. J. EHRLICH *Advan. Catalysis*, 14 (1963) 271.
4. K. AKABORI, H. MATSUO und Y. YAMAMOTO, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33 (1971) 2593.
5. J. R. ALLAN, D. H. BROWN, R. H. NUTTALL und D. W. A. SHARP, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 1895.
6. W. W. WENDLANDT, *Chemist-Analyst*, 53 (1964) 71.
7. G. LIPTAY, K. BURGER, É. MOCSÁRI-FÜLÖP und I. PORUBSZKY, *J. Thermal Anal.*, 2 (1970) 25.
8. I. G. MURGULESCU, D. FATU und E. SEGAL, *J. Thermal Anal.*, 1 (1969) 97.
9. G. BEECH, C. T. MORTIMER und E. G. TYLER, *J. Chem. Soc.*, A (1967) 925.
10. L. R. OCONE, J. R. SOULEN und B. P. BLOCK, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 15 (1960) 76.
11. B. KNAPPE, *Dissertation*, Fr.-Schiller-Univ. Jena, 1973.
12. P. A. REDHEAD, *Vacuum* 12 (1962) 203.
13. G. KORTÜM, *Reflexionsspektroskopie*, Berlin u. a. Springer, 1969.
14. L. J. KATZIN und E. GEBERT, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 2830.
15. J. KIRCHHOF, *Dissertation*, Fr.-Schiller-Univ. Jena, 1973.
16. R. J. GRIFFITH und J. A. PRYDE, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 2522, 64; (1968) 507.
17. W. JOST, *Z. Angew. Chem.*, 64 (1964) 473.
18. K. L. WOLF, *Physik und Chemie der Grenzflächen*, Berlin u. a. Springer 1957/1959.

RÉSUMÉ — En s'appuyant sur l'exemple de la décomposition des complexes cobalt-pyridine, en conditions non-isothermes et sous vide, on présente une méthode de détermination des paramètres cinétiques sans faire appel à des relations hypothétiques entre la vitesse de réaction et la concentration.

Des différences appréciables apparaissent suivant que la décomposition s'effectue sous la pression atmosphérique ou sous vide. En supposant que la vitesse de décomposition soit déterminée par la désorption des molécules de pyridine liées superficiellement et en équilibre avec les molécules internes des cristallites, on peut décrire le processus cinétique quantitativement.

ZUSAMMENFASSUNG — Am Beispiel der nichtisothermen Zersetzung von Kobalt-Pyridin-Komplexen im Hochvakuum wird eine Methode zur Ermittlung der kinetischen Parameter angegeben, bei der keine hypothetischen Annahmen zur Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration notwendig sind.

Es ergeben sich signifikante Unterschiede zwischen Hochvakuum- und Atmosphärenzersehung. Mit der Annahme einer geschwindigkeitsbestimmenden Desorption von oberflächengebundenen Pyridinmolekülen, die sich im Gleichgewicht mit Molekülen im Inneren der Kristallite befinden, kann der kinetische Verlauf quantitativ beschrieben werden.

Резюме — На примере неизотермического разложения кобальт-пиридиновых комплексов в высоком вакууме предлагается метод определения кинетических параметров, не требующий никаких предположений о зависимости скорости реакции от концентрации.

Имеются существенные различия между разложением в высоком вакууме и при атмосферном давлении. При допущении контролирующей скоростью десорбции поверхностно-связанных молекул пиридина, находящихся в равновесии с молекулами внутри кристаллов, можно количественно описать результаты эксперимента.