

Über die Abhängigkeit der Zersetzungstemperatur und Zersetzungszeit von der Erhitzungsgeschwindigkeit

2. Mitteilung

Von

Alfred Dobrowsky

Aus der Technischen Hochschule in Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingelangt am 20. August 1956)

In der 1. Mitteilung wurde unter anderem die Zersetzungszeit t^* bei konstanter Temperatur berechnet, in der vorliegenden 2. Mitteilung werden Zersetzungszeit ϑ^* und Zersetzungstemperatur Θ^* bei allmählicher Erwärmung bestimmt.

Vor kurzem¹ wurde folgende Vorstellung entwickelt: Die Amplituden der thermischen Schwingungen der Moleküle im Kristallgitter² verteilen sich nach dem *Boltzmannschen e-Satz*. Es werden also schon unterhalb des Schmelz- oder Zersetzungspunktes gelegentlich Amplituden vorkommen, die zur Zerstörung des Gitters führen. Bei Substanzen, die ohne Zersetzung schmelzen, heilen diese beschränkten Gitterzerstörungen wieder aus, wenn die Amplituden auf den der Temperatur entsprechenden Mittelwert gesunken sind. Bei den unter Zersetzung schmelzenden Stoffen bleiben aber die zerstörten Bereiche bestehen und nehmen bei hinlänglicher Dauer der Erwärmung ein solches Ausmaß ein, daß schließlich der ganze Kristall zusammenbricht. Das Wesentliche dieser Vorstellung ist, daß die Gitterzerstörungen bei unzersetzt schmelzenden Stoffen reversibel, bei u. Zers. schmelzenden Stoffen irreversibel sind.

¹ 1. Mitteilung: *A. Dobrowsky*, Mh. Chem. **87**, 574 (1956).

² Dies entspricht der *Lindemannschen* Vorstellung, die auch noch *A. Einstein* in seiner Theorie der Atomwärmen voraussetzte. Nach *Debye* schwingt in Kristallen mit zusammengesetzten Gittern ein Gitter als Ganzes gegen das andere.

Die Abhängigkeit des Zersp. von der Erhitzungsgeschwindigkeit beweist, daß es beim Zersp. auf die Vorgeschichte ankommt. Wenn es aber auf die Vorgeschichte ankommt, so müssen irreversible Änderungen stattgefunden haben. In diesem Fall darf es aber auf die zeitliche Folge, in der diese Änderungen verursacht wurden, nicht ankommen.

Die PAS³ zersetzt sich, auf 119,0° erwärmt, nach 570 Sek. Nach den obigen Überlegungen müßte es nun gleich sein, ob ich die PAS ununterbrochen 570 Sek. lang auf 119,0° erhitze oder in Abständen mit dazwischenliegender Abkühlung. Macht man den Versuch, so findet man dies bestätigt:

Taucht man ein mit PAS gefülltes Schmp.-Röhrchen 360 Sek. lang in ein auf 119,0° vorgewärmtes Bad und kühlt man es 12 Min. lang durch Wasser auf Raumtemperatur, so hat sich die PAS äußerlich nicht verändert. Bringt man nun das Röhrchen wieder in das Heizbad von 119,0° ein, so tritt nach 203 Sek. plötzlich Zersetzung unter Aufschäumen ein. An Stelle der 570 Sek. bei ununterbrochenem Erhitzen wurden beim Erwärmen in Absätzen $360 + 203 = 563$ Sek. gebraucht, also praktisch die gleiche Zeit.

Damit ist unsere Vorstellung direkt bewiesen: Hat die Summe der irreversiblen Zerstörungen ein gewisses, für den Stoff charakteristisches Maß erreicht, so kommt es zum Zusammenbruch des Kristalls. Es ist dabei gleichgültig, wie die Vermehrung der bleibenden Zerstörungen zustande kommt.

Wir können sogleich eine Erweiterung vornehmen. Wenn sich die auf 119,0° erhitzte PAS nach 570 Sek. zersetzt und bei 135,0° nach 122 Sek., so muß es nach den oben dargelegten Anschauungen bei 119,0° nach $570 : 2 = 285$ Sek. zur halben, zur Zersetzung notwendigen Gitterzerstörung kommen. Dann aber müßte nach Abkühlung und neuerlichem Erhitzen in einem auf 135,0° vorgeheizten Bad die zur Zersetzung fehlende zweite Hälfte der Gitterzerstörung nach $122 : 2 = 61$ Sek. bewirkt werden. Macht man den Versuch, so braucht man nach 12 Min. Abkühlen auf Raumtemperatur beim neuerlichen Anheizen auf 135,0° 72 Sek.

Bisher betrachteten wir die Zersetzung eines Stoffes, der auf eine höhere *konstante* Temperatur gebracht wurde.

Die nächste Frage ist: Wann und bei welcher Temperatur wird sich eine *allmählich* erwärmte Substanz zersetzen?

Zur Beantwortung müssen wir die bis zum Zersp. vorliegenden Verhältnisse, also den Erhitzungsvorgang, kennen.

Zur Berechnung führen wir den Begriff des Zerstörungsgrades ζ ein. Definitionsgemäß soll ζ alle Werte zwischen 0 (bei tiefer Temperatur eben abgeschiedener Kristall) und 1 (beim Zersp.) annehmen können.

³ p-Amino-salicylsäure.

Von früher⁴ wissen wir, daß $t^* = f(T)$, also die Zersetzungszeit bei konstanter Temperatur durch die Gleichung

$$\log t^* = \frac{K_1}{T} + K_2 \tag{1}$$

gegeben ist.

Wenn die zersetzliche Substanz längs der Kurve $T = f(t)$, Abb. 1, allmählich erhitzt wird, so wird bei der Temperatur T während der Zeit dt der Zerstörungsgrad ζ um

$$d\zeta = \frac{dt}{t^*} \tag{2}$$

zunehmen.

Die Zunahme des Zerstörungsgrades ζ zeigt uns Abb. 2, zu deren Erklärung ein Beispiel angeführt sei. Durch einen Versuch oder durch

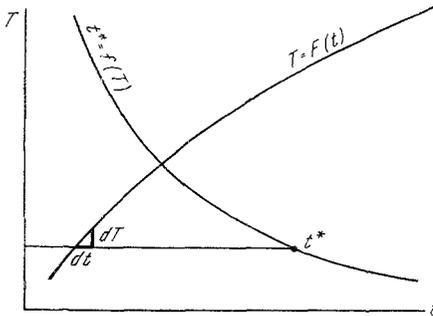


Abb. 1. Zur Definition des irreversiblen Zerstörungsgrades ζ des Kristalls. $d\zeta = dt : t^*$

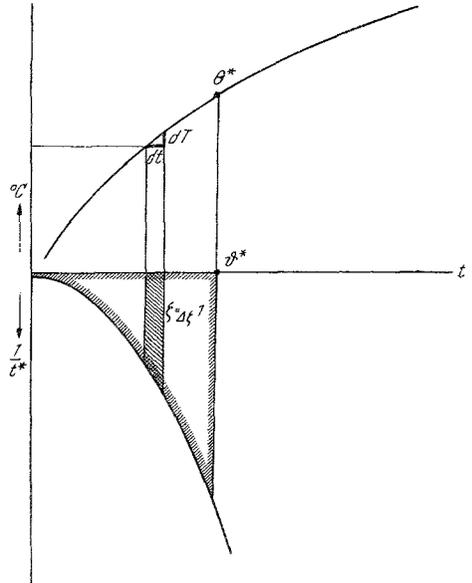


Abb. 2. Der Zerstörungsgrad als Fläche dargestellt

die aus mehreren Versuchen abgeleitete Formel (1) ist bekannt, daß sich die PAS bei 125° nach $t^* = 323$ Sek. zersetzt. Verweilt sie also während des Anheizens 1 Sek. lang in diesem Temperaturbereich, so wird der Zerstörungsgrad um $\Delta\zeta = \frac{1}{323}$ zunehmen. Wenn wir auf Formel (2) zurückgreifen, so wird die Zunahme des Zerstörungsgrades durch die Fläche

$$\Delta\zeta = \frac{1}{t^*} \cdot \Delta t \tag{3}$$

dargestellt. Wir brauchen also nur unterhalb der Zeitachse den für jede Temperatur geltenden Wert von $\frac{1}{t^*}$ auftragen und zusehen, nach welcher Zeit die Fläche $\zeta = 1$ erreicht, also

$$\int_0^{\theta^*} d\zeta = \int_0^{\theta^*} \frac{dt}{t^*} = 1 \tag{4}$$

⁴ I. Mitteilung, loc. cit.

wird. In diesem Sinne soll die schematische Abb. 2 und die maßstäbliche Abb. 3 gelesen werden.

Zur graphischen Integration müssen zuerst die Erhitzungskurven, Abb. 3, oberer Teil, aufgenommen werden.

Soll zum Beispiel der Zersp. der PAS unter Vorschaltung eines Glühlampenwiderstandes von 160 W bestimmt werden, so zeichnen wir die den Temperaturen entsprechenden $\frac{1}{t^*}$ -Werte nach unten auf. Für die PAS gilt nach (1)

$T = 100^\circ$	$t^* = 4732 \text{ Sek.}$	$\frac{1}{t^*} = 2,11 \cdot 10^{-4} \text{ Sek.}^{-1}$
110	1560	6,42
115	909	$1,10 \cdot 10^{-3}$
120	538	1,86
125	323	3,10
130	196	5,11
135	120,4	8,31
140	78,4	$1,34 \cdot 10^{-2}$
145	47,1	2,12
150	29,1	3,34
155	19,2	5,20

Wir beginnen bei der PAS mit Temperaturen von 100° an, bei tieferen Temperaturen wird die Zersetzungszeit t^* so groß, daß ihr Kehrwert nichts zur ζ -Fläche beiträgt.

In Abb. 3 nimmt 1 Sek. auf der Zeitachse 0,125 mm ein und 0,01 auf der $1/t^*$ -Achse 12,5 mm, die Fläche $\zeta = 1$ wird daher durch $0,125 \cdot 12,5 \cdot 100 \text{ mm}^2 = \zeta = 1,5625 \text{ cm}^2$ dargestellt.

In der im vierfachen linearen Maßstab gezeichneten Originalzeichnung mißt die Fläche $\zeta = 1$ das 16fache, nämlich 25 cm^2 .

Wie die Flächenmessung mit einem Planimeter — oder fast ebenso genau eine Wägung der durchgepausten und ausgeschnittenen Papierfläche — zeigte, wurde die Fläche von 25 cm^2 bei der 160-W-Kurve bei der Abszisse von $\vartheta^* = 235 \text{ Sek.}$ erreicht, die hier errichtete Ordinate schneidet die 160-W-Kurve bei der graphisch gefundenen Zersetzungstemperatur $\Theta^* = 141,6^\circ$. In dieser Art wurden in der Originalzeichnung durch graphische Integration folgende Zersetzungszeiten ϑ^* und Zersetzungstemperaturen Θ^* bei allmählichem Erwärmen bestimmt:

	Graphisch bestimmt		Beobachtet	
100 W	$\vartheta^* = 740 \text{ Sek.}$	$\Theta^* = 123,3^\circ$	$\vartheta^* = 846 \text{ Sek.}$	$\Theta^* = 124,0^\circ$
115	558	129,1	585	129,6
125	432	132,6	460	133,2
160	235	141,6	244	142,6
255	92	151,4	100	155,0

Wie man leicht erkennt, bringen Abweichungen vom theoretischen Wert des Integrals nur geringe Änderungen in der aus $\zeta = 1$ abgeleiteten Zersetzungstemperatur mit sich. Diese Unempfindlichkeit rührt daher.

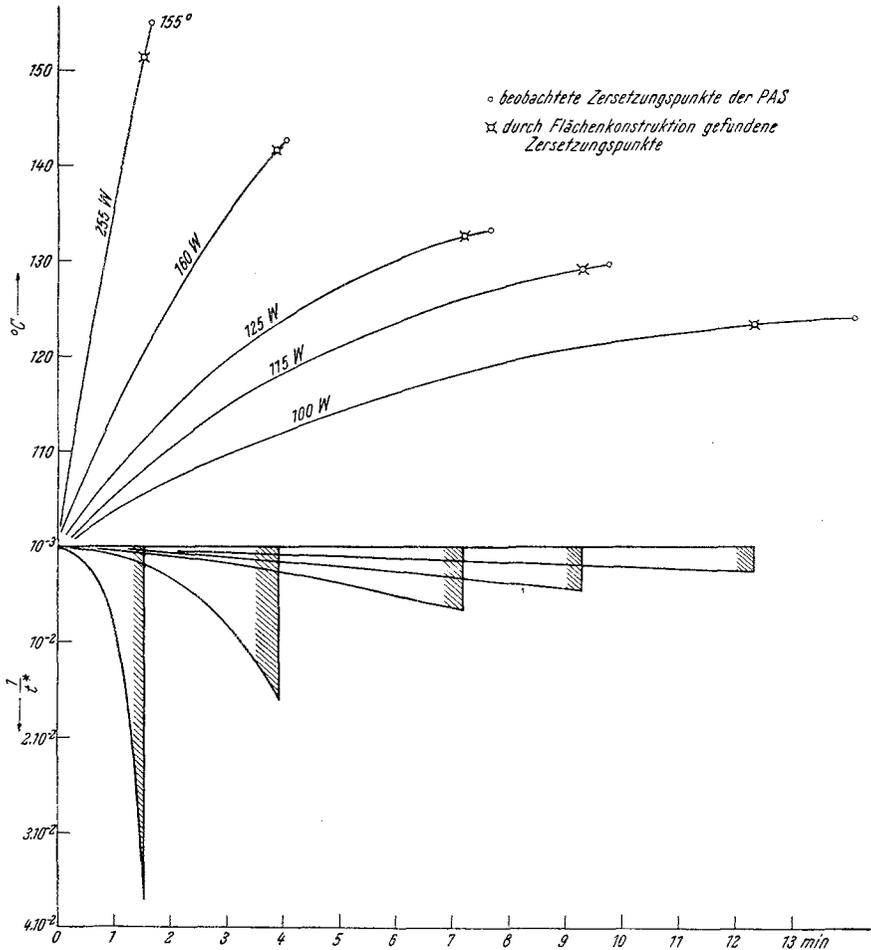


Abb. 3. Graphische Bestimmung von Zersetzungstemperatur und Zersetzungszeit

daß bei niedrigen Zersetzungspunkten die Temperaturkurve so flach verläuft, daß große Änderungen der Fläche nur kleine Temperaturänderungen zur Folge haben. Bei hohen Zersetzungspunkten wird $1/t^*$ so groß, daß die Fläche schon durch eine geringe Ordinatenverschiebung eine bedeutende Änderung erfährt, so daß die Projektion auf die steiler verlaufende Temperaturkurve nicht viel ausmacht.

Nach dem Sprachgebrauch des Organikers verbindet man mit dem Zersp. die Vorstellung eines Schmp. unter Aufschäumen, also unter Gasentwicklung, die mit dem Entweichen von Kristallwasser, Abspaltung von Kohlendioxyd oder Stickstoff, von Jod usw. verbunden sein kann. Es ist aber denkbar, daß eine Zersetzung, das heißt eine allmähliche irreversible Umwandlung eines Kristalls bei höherer Temperatur ohne eine stoffliche Änderung vor sich gehen kann. So wäre der allmähliche Übergang eines metastabilen Kristallgitters in die stabile Form in unserem Sinne eine Zersetzung und die Umwandlung des Gitters müßte von der Vorgeschichte, also von der Art des Erhitzens abhängen, *wenn* bei der Umwandlung die beiden Formen kein Gleichgewicht bilden. Es ist zu erwarten, daß auch solche Umwandlungen vorkommen.

Rein rechnerisch kann man Zersetzungszeit und Dauer bestimmen, wenn $T = f(t)$ gegeben ist, was bei dem einfachen Fall der elektrischen Beheizung mit konstanter Stromstärke zutrifft.

Die dem Schmelzpunktsapparat zugeführte Leistung W in Watt beträgt bei der Klemmenspannung ε und der Stromstärke i

$$W = 0,24 \cdot i \cdot \varepsilon \text{ cal} \cdot \text{sec}^{-1}. \quad (5)$$

Bei vollkommener Wärmeisolierung würde der aus n Stoffen der Masse p und spez. Wärme c_p und unendlicher Wärmeleitfähigkeit bestehende Schmelzpunktsapparat eine Temperaturzunahme von

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_1 = \frac{0,24 \cdot i^2 R}{\sum_n p_n \cdot c_{p_n}} \text{ grad} \cdot \text{sec}^{-1} \quad (6)$$

erfahren. Den Widerstand R der Heizwicklung nehmen wir in unserem Temperaturintervall als konstant an. Nach Abschalten des Stromes würde bei Wärmeisolierung die Temperatur konstant bleiben, ohne Wärmeisolierung sinkt sie nach dem *Newtonschen* Abkühlungsgesetz um

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_2 = -K (T - T_0) \text{ grad} \cdot \text{sec}^{-1}. \quad (7)$$

Wird der nicht isolierte Apparat beheizt, so wird

$$\frac{dT}{dt} = \left(\frac{dT}{dt}\right)_1 + \left(\frac{dT}{dt}\right)_2 = \frac{0,24 \cdot i^2 R}{\sum_n p_n \cdot c_{p_n}} - K (T - T_0), \quad (8)$$

woraus nach leichter Rechnung, wenn T_0 die Anfangs- oder Raumtemperatur ist und wir zur Abkürzung

$$\frac{0,24 R}{K \sum_n p_n \cdot c_{p_n}} = g \quad (9)$$

setzen,

$$T = T_0 + (1 - e^{-Kt}) g i^2 \quad (10)$$

folgt. Beheizt man den Schmelzpunktsapparat wie üblich mit der Netzspannung E über einen Vorschaltwiderstand, z. B. über parallel geschaltete

Glühlampen der Nennleistungen W_1, W_2, \dots, W_n Watt, so ist die Heizstromstärke

$$i = \frac{E}{R + \frac{E^2}{\sum_n W_n}} \tag{11}$$

Dann wird

$$g_1 i^2 = \frac{0,24 R}{\sum_n p_n \cdot c_{p_n}} \cdot \frac{E^2}{\left(R + \frac{E^2}{\sum_n W_n}\right)^2} \tag{12}$$

Nach (8) ist

$$dt = \frac{dT}{g_1 i^2 + K T_0 - K T} \tag{13}$$

und nach (1)

$$\log t^* = \frac{K_1}{T} + K_2.$$

Danach wird die Bedingungsgleichung für den Zersp.

$$\int d\zeta = 1 = \int_0^{\Theta^*} \frac{dT}{(g_1 i^2 + K T_0 - K T) e^{2,30 \left(\frac{K_1}{T} + K_2\right)}} \tag{14}$$

Θ^* gibt die Temperatur an, bei der Zersetzung eintritt, wenn die allmähliche Temperatursteigerung nach den Gl. (8) bis (11) mit konstanter Stromstärke erfolgt.

Um die Variable aus dem Nenner des Exponenten wegzuschaffen, setzen wir

$$\frac{K_1}{T} + K_2 = z, \quad -\frac{K_1}{T^2} dT = dz, \quad T = \frac{K_1}{z - K_2}, \tag{15}$$

so daß wir schließlich das Integral

$$1 = \int_{z^* = \frac{1}{\Theta^*}}^{z = \frac{1}{T_0}} \frac{K_1 \cdot dz}{(z - K_2) [(z - K_2) g_1 i^2 + K T_0 - K_1] e^{2,30 z}} \tag{16}$$

erhalten, das nicht ausgewertet werden kann. Wenn wir aber die Potenz, wenigstens im physikalisch interessanten Gebiet, durch eine (höhere) Parabel ersetzen, so wird das Integral lösbar.

In unserem Fall ist mit genügender Annäherung

$$e^{2,30 \cdot z} \simeq -758 \cdot z + 368 \cdot z^2,$$

womit wir im Integral als Nenner ein Polynom 4. Grades

$$\int \frac{K_1 \cdot dz}{(z - K_2) [(z - K_2) g_1 i^2 + K T_0 - K_1] (-758 z + 368 z^2)}$$

678 Dobrowsky: Abhängigkeit der Zersetzungstemperatur u. Zersetzungszeit

erhalten. Einsetzen von Θ^* in (10) gibt die Zersetzungszeit

$$\vartheta^* = -\frac{1}{K} \ln \left(1 + \frac{T_0 - \Theta^*}{g_1 \cdot i^2} \right). \quad (17)$$

Hätten wir nicht T als Variable genommen, sondern t , also $\int d\zeta = f(t)$ berechnen wollen, so wären wir, wie nicht weiter ausgeführt werden soll, ebenfalls zu einem nicht auswertbaren Integral gekommen, das aber durch einen analogen Kunstgriff lösbar wird.