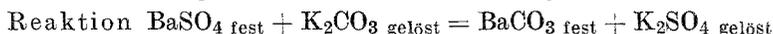


Umsetzungen fester Stoffe in Lösungen, 1. Mitt.:



Von

Svetozar Milićev und **Jože Šiftar**

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Universität Ljubljana

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Februar 1965)

Die Reaktionsgeschwindigkeit der im Titel genannten Umsetzung wurde bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen gemessen. In beiden Fällen konnte man die Gleichungen von *Jander* und von *Ginstling* für die Diffusions-Reaktionskinetik anwenden. Die Aktivierungsenergie ist 26 ± 2 kcal/gMol. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst exponentiell mit der K_2CO_3 -Konzentration. Die spezif. Oberfläche der festen Phase verkleinert sich etwas nach verschiedenen Reaktionszeiten, BaSO_4 selbst zeigt aber eine stärkere Verkleinerung seiner Oberfläche während der Reaktion.

The reaction rate has been measured at various temperatures and concentrations. It has been shown that in both cases the equations of diffusion reaction kinetics of *Jander* and of *Ginstling* can be applied. Activation energy was determined 26 ± 2 kcal/g-mol. The reaction rate has been found to be exponentially proportional to the concentration of K_2CO_3 . Surface measurements of the solid phase following successive reaction times show a gentle decrease, whereas BaSO_4 alone displays a strong decrease of surface as a function of the degree of conversion.

Durch Untersuchungen der Synthese des Bleichromates aus Bleioxyd und der Lösung des Chrom-(VI)-oxides, die in unserem Laboratorium *Brčić*¹ durchgeführt hatte, wurde ein ausführliches Studium der heterogenen Reaktionen dieses Typs angeregt. Solche Reaktionen findet man auch in der *Hüttigschen* Klassifikation² der heterogenen Reaktionen. Aus dieser Literatur und aus einigen wenigen neuen Daten ist ersichtlich,

¹ B. S. Brčić, Dissertat. Acad. Ljubljana (3A) 6, 1 (1954).

² G. F. Hüttig in Schwab, Handb. Katalyse, Bd. VI, 573, Wien 1943.

daß die Kinetik dieser Reaktionen wenig untersucht ist. Die Untersuchungen sind hauptsächlich auf die Diskussion des möglichen Mechanismus begrenzt. Man sieht im allgemeinen die Transportgeschwindigkeit des flüssigen oder festen Reaktanten durch die Schicht des Reaktionsproduktes als maßgebend für den Zeitverlauf der Reaktion an, wobei die Struktur der Schicht eine große, manchmal entscheidende Rolle spielt.

Im ersten Teil dieser Untersuchungen wurde die Umsetzung zwischen BaSO_4 - und K_2CO_3 -Lösung gewählt, weil es wünschenswert ist, von homodispersen Ausgangsstoffen auszugehen, und weil uns die Arbeit *Andreasens*³ über die Herstellung des homodispersen BaSO_4 bekannt war. Außerdem ist auch der Quotient der Molvolumina des BaCO_3 und BaSO_4 (0,859) und die Ähnlichkeit der Kristallstruktur (beide sind orthorhombisch, dipyramidal) sehr günstig. Die Ähnlichkeit (Epitaxie) von Baryt und Witherit⁴ ist auch in der Natur oft beobachtet worden.

Experimenteller Teil

Alle verwendeten Chemikalien hatten eine Reinheit pro analysi. Um ein homodisperses BaSO_4 vorzubereiten, bemühten wir uns, die Versuche von *Andreasens*³ zu reproduzieren. Von den verschiedenen Möglichkeiten haben wir die Fällung bei 20° C aus zwei Lösungen ausgewählt. Die erste Lösung enthielt 15 ml $\frac{1}{6}m$ - BaCl_2 , 7,5 ml 10*m*-HCl und 2,5 ml H_2O , die zweite Lösung aber 15 ml $\frac{1}{6}m$ - H_2SO_4 , 7,5 ml 10*m*-HCl und 2,5 ml H_2O . Leider gelang es uns nicht, *Andreasens* Feststellungen zu reproduzieren, besonders für die Größe der Sphärrokristalle. Wir haben stets Teilchengrößen von 15 μ bekommen, also fünfmal größer als der gen. Autor. Dasselbe war auch der Fall bei der Herstellung größerer Mengen BaSO_4 , das aus 2 Liter $\frac{1}{6}m$ - BaCl_2 und entsprechenden Mengen anderer Lösungen gefällt war. Die Lösung wurde mechanisch gerührt, weil sonst Sphärrokristalle weder bei kleinen noch bei großen Mengen entstanden.

Die Fällung mit großen Mengen wurde 6mal wiederholt. Die Teilchengröße veränderte sich etwas bei verschiedenen Versuchen. Jeder Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 50° C getrocknet. Es wurde aber die Mischung aller Fällungen verwendet. Mittels der Aufschlammung einer Einwaage in Wasser und mittels mikroskopischer Untersuchungen wurde festgestellt, daß es bei der Filtration und bei der Trocknung nicht zu einer Agglomeration der Teilchen gekommen ist. So wurden für diese Arbeit 500 g BaSO_4 mit einer Teilchengröße von rund 15 μ bereitet.

Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit wurden in einem weithalsigen Rundkolben (1 l) durchgeführt. Ein Liter K_2CO_3 -Lösung der gewünschten Konzentration wurde in den Kolben eingewogen und auf die gewünschte Temp. thermostatiert. In die mittels eines *Wittschen* Rührers (unten offene Form)⁵ mit 780 U/min gerührte Lösung wurde eine Einwaage

³ A. H. M. *Andreasens*, Kolloid-Z. **104**, 181 (1943).

⁴ C. *Palache*, H. *Berman* und C. *Frondel*, The System of Mineralogy, 7th Ed., Vol. II, S. 194—96 und 408—415. Wiley: New York, 1944.

⁵ O. N. *Witt*, Ber. dt. chem. Ges. **26**, 1696 (1893).

des BaSO_4 (0,05 g-mol) geschüttet. Nach gewissen Reaktionszeiten wurde 25 ml der Lösung mit einer Pipette aus dem Reaktionskolben genommen, nachdem sich die feste Phase abgeschieden hatte (in ca. 1 min). In dieser Probe wurde dann die Konzentration des Sulfat-Ions nach der gravimetrischen Standard-Methode⁶ bestimmt. Nach der Analyse wurde im Reaktionskolben die entnommene Probe durch Zugabe von K_2CO_3 - und K_2SO_4 -Lösung und H_2O ersetzt. Um bei kürzeren Reaktionszeiten größere Fehler zu vermeiden, wurden für diese Zeiten mehrere parallele Versuche durchgeführt.

Außer mikroskopischen Untersuchungen wurde auch die Messung der Oberfläche der Reaktionsprodukte nach der BET-Methode in einer volumetrischen Apparatur mit der Messung der Adsorption des Stickstoffs bei dessen Siedepunkt verwendet.

Resultate

Die Abb. 1 gibt die Zeitabhängigkeit der umgesetzten Menge des BaSO_4 mit 1m- K_2CO_3 -Lösung bei verschiedenen Temperaturen wieder.

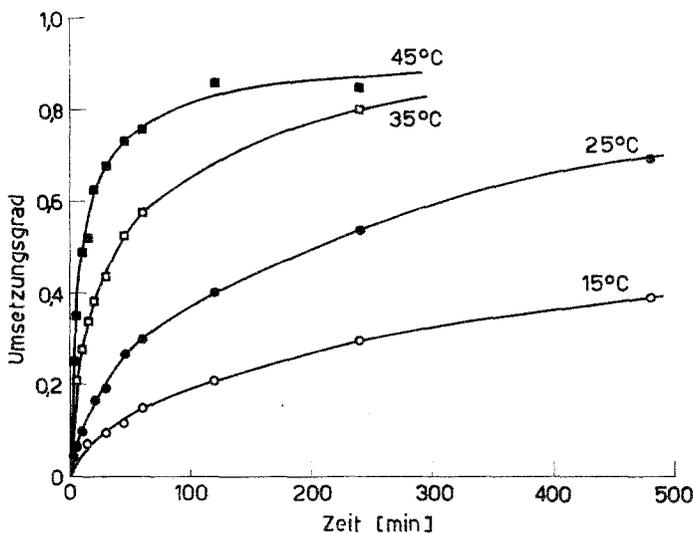


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Umsetzung zwischen 0,05 g-mol BaSO_4 und 11 1m- K_2CO_3 bei verschiedenen Temperaturen

Im bezug auf den Verlauf der Kurven bzw. auf den Verlauf der Reaktion wurden zwei bekannte Gleichungen für die Diffusions-Reaktionskinetik, in der Form nach *Budnikov* und *Ginstling*⁷ angewendet. K_J ist aus der *Janderschen*⁸ Gleichung:

$$1 + (1 - G)^2 - 2(1 - G)^{3/2} = K_J \tau$$

⁶ W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, H. A. Bright und J. I. Hoffman, Appl. Inorgan. Analysis, 2nd Ed., S. 720. Wiley: New York, 1953.

⁷ P. P. Budnikov und A. M. Ginstling, Reakcii v smesjah tverdyh veščestv, S. 209. Gosstrojizdat: Moskva, 1961.

⁸ W. Jander, Z. anorg. allgem. Chem. 163, 1 (1927).

K_G aber aus der *Ginstling—Brounštejnschen*⁹ Gleichung berechnet:

$$1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{\frac{2}{3}} = K_G \tau$$

In beiden Gleichungen ist G der Umsetzungsgrad und τ die Zeit. Die Tab. 1 gibt beide Konstanten für die Reaktion mit 1*m*-K₂CO₃-Lösung bei verschiedenen Temperaturen wieder.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten K_J und K_G für die Umsetzung von 0,05 g-mol BaSO₄ in 1 l 1*m*-K₂CO₃ bei verschiedenen Temperaturen

Zeit, min	G	$K_J \cdot 10^{-5}$ 15° C	$K_G \cdot 10^{-5}$	G	$K_J \cdot 10^{-4}$ 25° C	$K_G \cdot 10^{-4}$
5	—	—	—	0,063	1,0	0,8
15	0,074	4,3	4,2	—	—	—
30	0,095	3,7	3,3	0,194	1,6	1,5
45	0,116	3,5	3,3	0,267	2,1	2,0
60	0,151	4,7	4,5	0,294	2,0	1,8
120	0,210	4,7	4,5	0,404	2,1	1,9
240	0,295	5,0	4,7	0,539	2,1	1,8
480	0,392	4,8	4,4	0,688	2,1	1,7
960	0,535	5,3	4,5	0,814	1,9	1,4
1920	0,660	4,7	3,8	0,899	1,5	0,9

Zeit, min	G	$K_J \cdot 10^{-3}$ 35° C	$K_G \cdot 10^{-3}$	G	$K_J \cdot 10^{-3}$ 45° C	$K_G \cdot 10^{-3}$
5	0,208	1,1	1,1	0,350	3,6	3,3
15	0,341	1,1	1,0	0,523	3,2	2,7
30	0,441	1,0	0,9	0,678	3,3	2,6
45	0,529	1,1	0,9	0,734	2,9	2,3
60	0,576	1,0	0,9	0,797	2,8	2,0

Aus den Werten der Tab. 1 wurde die Aktivierungsenergie für diese Reaktion nach der bekannten *Arrhenius*-Gleichung berechnet:

$$\log K = -\frac{E}{2,3 R} \cdot \frac{1}{T} + \log A$$

Die Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit $-\log K_G$ von $1/T$.

Die Aktivierungsenergie beträgt 26 ± 2 kcal/g-mol und wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

Abb. 3 zeigt den Einfluß der Konzentration der K₂CO₃-Lösung in Abhängigkeit von der Zeit für eine konstante Menge BaSO₄ (0,05 g-mol). Wie schon bei Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen beobachtet wurde, kann man auch hier den Reaktionsverlauf mit den schon erwähnten

⁹ A. M. *Ginstling* und B. I. *Brounštejn*, J. priklad. himii **23**, 1249 (1950).

Gleichungen für die Diffusions-Reaktionskinetik wiedergeben. Die Abhängigkeit von K_G von der Konzentration zeigt Abb.4. Den Verlauf

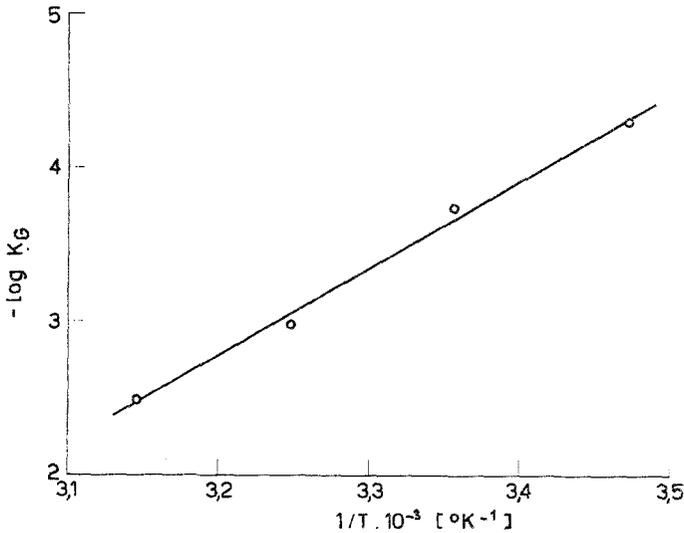


Abb. 2. Logarithmische Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstante K_G und $1/T$

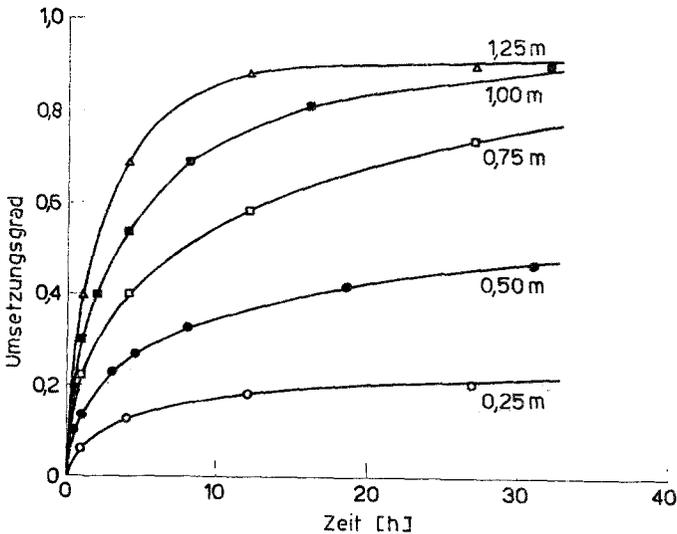


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Umsetzung zwischen 0,05 g-mol BaSO_4 und 1 l K_2CO_3 -Lösung verschiedener Konzentrationen bei 25°C

dieser Abhängigkeit gibt die Gleichung (nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet):

$$K_G = 2 \cdot 10^{-4} C^{2,5} \text{ wieder,}$$

wobei C die molare Konzentration der K_2CO_3 -Lösung ist.

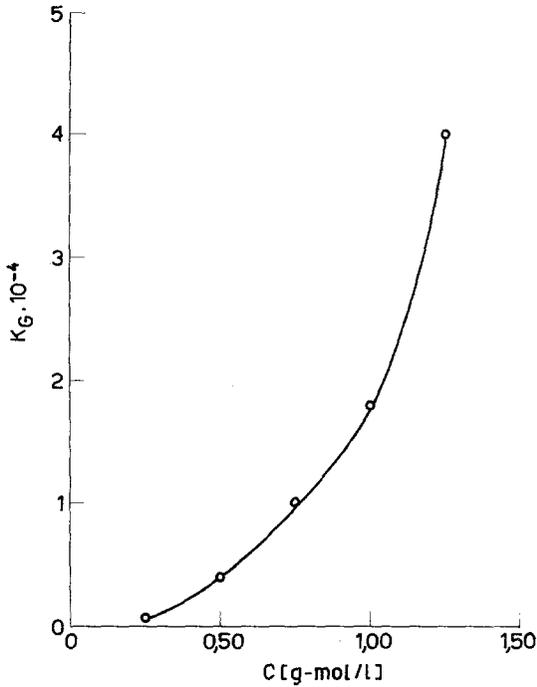


Abb. 4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante K_G von der Konzentration der K_2CO_3 -Lösung bei 25°C

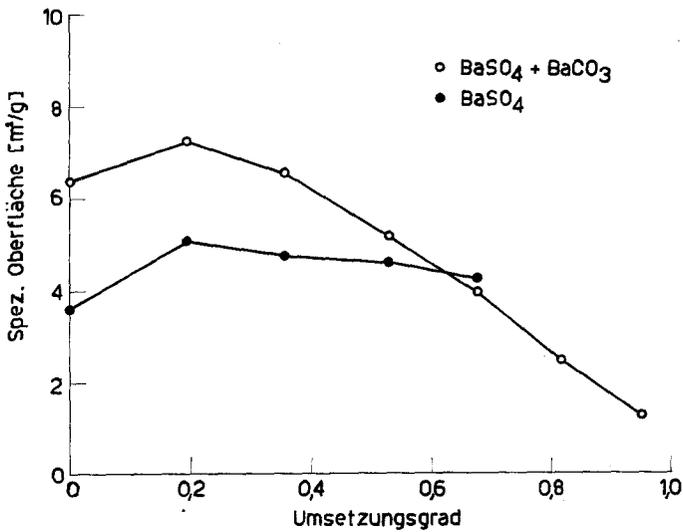


Abb. 5. Spezif. Oberfläche der Reaktionsprodukte bzw. des $BaSO_4$ bei verschiedenen Umsetzungsgraden ($1M-K_2CO_3$, 25°C)

Nach verschiedenen Reaktionszeiten wurde auch die Oberfläche der Reaktionsprodukte gemessen. Zu diesem Zweck wurde eine Versuchsreihe mit 0,05 g-mol BaSO_4 und 1 l 1m- K_2CO_3 -Lösung durchgeführt. Außerdem wurde für uns auch die Oberfläche des BaSO_4 interessant, an dessen Körnchen das entstandene BaCO_3 mit 0,1m-HCl gelöst wurde. Bei dieser Operation verändert sich zwar etwas die Oberfläche in bezug auf das Ausgangspräparat, was aber ohne Einfluß auf den Verlauf der Veränderung der Oberfläche ist. Abb. 5 gibt die Veränderung der spezifischen Oberfläche mit der Menge des umgesetzten BaSO_4 für das Gemenge und für das BaSO_4 wieder, welches durch Lösung in HCl-Lösung erhalten wurde. Die Abb. 6 zeigt die Oberfläche des ganzen BaSO_4 in Abhängigkeit von der umgesetzten BaSO_4 -Menge.

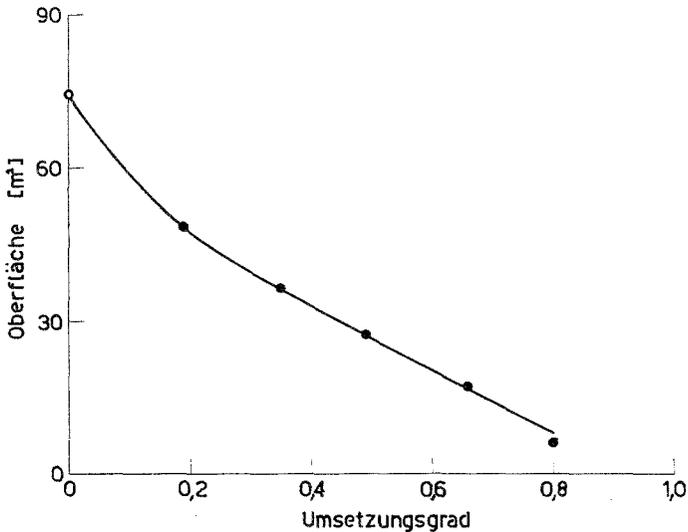


Abb. 6. Oberfläche des 0,05 g-mol Ausgangs-Bariumsulfates bei verschiedenen Umsetzungsgraden (1m- K_2CO_3 , 25° C)

Diskussion

Die Untersuchungen der Kinetik solcher Reaktionen, besonders bei dispersen Stoffen, sind erst am Anfang, deshalb möchten wir uns in der folgenden Diskussion auf einige wichtige Punkte beschränken.

Nach *Andreasen*³ ist es möglich, homodisperse Sphärokristalle von BaSO_4 herzustellen. Wir konnten das nicht befriedigend reproduzieren und die Messungen der Oberfläche zeigten, daß die Teilchen zwar dicht, doch agglomeriert sind. So verfügten wir bei unserer Arbeit nicht über Teilchen mit einer idealen Geometrie.

Trotzdem ist aus der Tab. 1 ersichtlich, daß man für die Wiedergabe des Zeitverlaufs der Reaktion die Gleichungen von *Jander* und *Ginstling*

anwenden kann, was auf den Diffusionscharakter der Reaktion hinweist. Wie bekannt¹⁰, ist der Unterschied zwischen den beiden Konstanten für niedrigere Umsetzungsgrade klein, höhere kommen aber bei dieser Reaktion nicht in die Frage, teils weil sich die Reaktion dem Gleichgewicht nähert, teils wegen der größeren Teilchen.

Der Wert für die Aktivierungsenergie, 26 ± 2 kcal/g-mol, ist hoch für die Diffusion in der Lösung, was wahrscheinlich von dem schon beschriebenen möglichen Mechanismus, daß heißt von der Diffusion durch die Schicht des festen Reaktionsproduktes verursacht wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt stark von der Konzentration der K_2CO_3 -Lösung ab. Die Abhängigkeit ist exponentiell, wie aus der Abb. 4 und aus der Gleichung $K_G = 2 \cdot 10^{-4} C^{2,5}$ ersichtlich ist.

Die Oberfläche des Reaktionsproduktes in Abhängigkeit von der Menge des umgesetzten $BaSO_4$ hat ein kleines Maximum, ebenso kann man ein solches Maximum beobachten, wenn das entstandene $BaCO_3$ in 0,1*m*-HCl gelöst wurde. Dieses Maximum kann man mit der Unregelmäßigkeit der neuen Phase am Anfang, oder mit dem unregelmäßigen Wachstum der neuen Phase in die $BaSO_4$ -Teilchen erklären. Die Verkleinerung der Oberfläche bei längerer Reaktionsdauer ist wahrscheinlich die Folge der Rekristallisationsprozesse, die man auch mit dem Elektronenmikroskop verfolgen konnte. Abb. 6 zeigt die konstante Verkleinerung der Oberfläche der ganzen anwesenden $BaSO_4$ -Menge, was weniger anschaulich auch aus der entsprechenden Kurve der Abb. 5 ersichtlich ist. Wegen der Geometrie der Ausgangsteilchen des $BaSO_4$ haben zwar alle diese Kurven nur eine qualitative Bedeutung, immerhin illustrieren sie auch den vorausgesetzten Reaktionsverlauf.

Herrn Professor Dr. Ing. B. Brčić danken wir für sein stets förderndes Interesse. Dem Fonds „Boris Kidrič“ sei für die Unterstützung der Arbeit gedankt.

¹⁰ l. c. 7, 210.