

Beiträge zur kinetischen Behandlung von anisothermen Zersetzungsreaktionen*

Von

Béla Lengyel und Tamás Székely

Aus der Forschungsgruppe für anorganische Chemie
der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

Mit 15 Abbildungen

(Eingegangen am 22. März 1971)

The Kinetic Treatment of Anisothermal Decomposition Reactions

A new method has been developed for calculating the kinetic parameters of anisothermal decomposition reactions from thermogravimetric data, which makes use of the second derivative (*DDTG*) of the *TG* curve. By use of the method it is also possible to distinguish in a simple way between single and competitive reactions.

Zur Berechnung der kinetischen Parameter von anisothermen Zersetzungsreaktionen aus thermogravimetrischen Daten wurde eine neue Methode entwickelt, welche die zweite Ableitung (*DDTG*) der *TG*-Kurve verwendet. Die Methode ermöglicht ferner, zwischen einzelnen und kompetitiven Reaktionen in einfacher Weise zu unterscheiden.

1. Einleitung

Die kinetische Beschreibung von anisothermen Reaktionen gewinnt von Tag zu Tag an Bedeutung. Dies ist eine Folge der Entwicklung von modernen hochempfindlichen Meßmethoden, welche ermöglichen, die chemischen Reaktionen im Mikromaßstabe zu verfolgen. Sorgt man für eine genaue Registrierung der momentanen Temperatur der Reaktionsmischung in Funktion der Zeit, und verhindert man die Ausbildung von Temperatur- und Konzentrationsgradienten innerhalb des Systems, so kann die Reaktion zu jedem Zeitpunkt im Zustand eines Quasi-Gleichgewichtes betrachtet werden. Als experimentelle Vorbedingungen hiefür gelten: eine Mikroeinwaage (einige mg) der Reaktionssubstanz, eine programmierte Aufheizgeschwindigkeit, zweckmäßig ein streng lineares Wärmeprogramm, ein entsprechendes ständig aufrechterhaltenes Hoch-

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

vakuum von 10^{-5} bis 10^{-6} Torr. Durch diese Maßnahmen kann gesichert werden, daß die Geschwindigkeit des Wärme- und Stofftransportes stets größer wird als die der chemischen Reaktion.

Ein großer Vorteil der anisothermen Messung gegenüber der isothermen besteht darin, daß die Unsicherheiten vermieden werden können, welche durch die zeitbeanspruchende Aufheizung auf die (isotherme) Versuchstemperatur zustande kommen. Die Reaktion beginnt ja schon während der Aufheizperiode, und da diese kinetisch schlecht definiert ist, bleibt auch der Anfangszeitpunkt der isothermen Reaktion unsicher.

Die Kinetik von anisothermen Reaktionen wurde schon vielfach behandelt (zusammenfassende Berichte^{1, 2}). Wir halten es aber doch für nützlich, in der vorliegenden Arbeit die Aufmerksamkeit auf einige Fragen zu lenken, welche in der Literatur bisher nicht genügend berücksichtigt worden waren.

Es ist unbestreitbar, daß die Aufklärung des Mechanismus auf formalkinetischem Wege im allgemeinen nicht eindeutig erzielt werden kann. Trotzdem scheint es aussichtsreich, uns mit den Feststellungen der Formalkinetik eingehender zu befassen, da infolge der Computertechnik und der Entwicklung der Meßmethoden gewissermaßen eine neue Lage geschaffen wurde. Es sind dadurch Auswertungsverfahren möglich geworden, welche früher wegen der ungenügenden Genauigkeit der Meßdaten und der äußerst mühsamen Berechnungen keinen Erfolg erwarten ließen. Die exaktere Behandlung der Formalkinetik kann nach unserer Meinung zu wertvollen Informationen bezüglich der Einzelheiten des chemischen Geschehens führen.

Als Grundlage zu den nachfolgenden Betrachtungen sollen dynamische, mit einem linearen Wärmeprogramm durchgeführte thermogravimetrische (TG)-Messungen dienen, da diese Methode am meisten verbreitet ist.

2. Zusammenhang zwischen den kinetischen Parametern und dem Ablauf der Reaktion

Zur Kennzeichnung der Reaktionsgeschwindigkeit kann die Ableitung nach der Zeit irgendeiner intensiven Größe verwendet werden, welche mit der chemischen Beschaffenheit des Systems in einem eindeutigen Zusammenhang steht, folglich als Reaktionskoordinate benützt werden kann. Der Wert dieser Größe ist in jedem Zeitpunkt der Konversion proportional. Im Falle von Gas- und Lösungsreaktionen kommt üblicherweise die Konzentration einer Schlüsselkomponente zur Verwendung. Hingegen kann für feste Zersetzungsreaktionen mit entweichenden gasförmigen Produkten, wo die Gewichtsänderung verfolgt wird, der Gewichtsquotient des unzersetzten Stoffes

$$w = \frac{g_t - g_\infty}{g_0 - g_\infty} \quad (1)$$

gewählt werden, wobei g_0 , g_t und g_∞ die Gewichte bei $t = 0$, t und t_∞ (völliger Ablauf) der untersuchten Probe bedeuten. Die kinetische Gleichung der Zersetzungsreaktion kann im allgemeinen, wie folgt angegeben werden:

$$-\frac{dw}{dt} = C \cdot f(w) \quad (2)$$

Es ist üblich, in Analogie mit der Gaskinetik anzunehmen, daß

$$f(w) = w^n \quad (3)$$

ist und es hat sich vielfach herausgestellt, daß die Anwendung einer Potenzfunktion zu befriedigenden Resultaten führt, wobei aber der Exponent im allgemeinen nicht mit der Reaktionsordnung identisch ist. In Spezialfällen kann diese scheinbare Reaktionsordnung mit einem, in der kondensierten Phase sich abspielendem Mechanismus in Zusammenhang gebracht werden; praktisch finden wir aber selten solche Zersetzungs Vorgänge.

Obwohl die Gültigkeit der *Arrheniusschen* Gleichung für Zersetzungsreaktionen nicht unbedingt feststeht, kann die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante formal mit einer ähnlichen Gleichung beschrieben werden:

$$C = \alpha \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad (4)$$

wobei α nicht der Frequenzfaktor selbst ist, aber denselben enthält. Daraus folgt, daß man für den Wert von α , sogar für die Größenordnung desselben, keinerlei a priori-Erwägungen machen kann und umgekehrt, die experimentell bestimmten Zahlen keine unmittelbare Information über die Reaktionsordnung ergeben. Hingegen kann bewiesen werden, daß E^* tatsächlich die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges bedeutet, welche bei endothermen Zersetzungsreaktionen annähernd der Dissoziationsenergie der sich spaltenden Bindung entspricht.

Es erhebt sich die Frage, in welcher Weise die drei kinetischen Parameter, welche in der aus Gl. (2), (3), (4) folgenden Gl. (5):

$$-\frac{dw}{dt} = \alpha e^{-\frac{E^*}{RT}} w^n \quad (5)$$

enthalten sind, den Ablauf der entsprechenden anisothermen Zersetzung beeinflussen. Zu diesem Zwecke muß Gl. (5) integriert werden.

Die Integrierung der e -Potenz kann in geschlossener Form nicht durchgeführt werden, man kommt aber zu einer guten Annäherung, wenn man das Problem nach Doyle³ auf das bekannte exponentielle Integral Ei zurückführt:

$$-\int_{w_0}^w \frac{dw}{w^n} = \frac{\alpha E^*}{BR} \left(\frac{e^{-x}}{x} - \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du \right) \equiv \frac{\alpha E^*}{BR} p(x) \quad (6)$$

$$\text{worin } x \equiv \frac{E^*}{RT} \quad \text{und} \quad B = \frac{dT}{dt}.$$

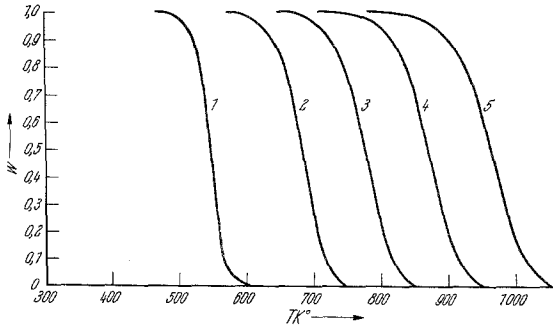


Abb. 1

- | | |
|---|--|
| 1 | $\alpha = 10^{10}$, $E^* = 3,0 \cdot 10^4$, $n = 1, 2$ |
| 2 | $\alpha = 10^{10}$, $E^* = 3,5 \cdot 10^4$, $n = 1, 2$ |
| 3 | $\alpha = 10^{10}$, $E^* = 4,0 \cdot 10^4$, $n = 1, 2$ |
| 4 | $\alpha = 10^{10}$, $E^* = 4,5 \cdot 10^4$, $n = 1, 2$ |
| 5 | $\alpha = 10^{10}$, $E^* = 5,0 \cdot 10^4$, $n = 1, 2$ |

Diese Gl. kann zur numerischen Berechnung gut verwendet werden, da Ei in Reihe entwickelt werden kann, und man gelangt zu einer befriedigenden Genauigkeit, wenn man nur die ersten vier Glieder der Reihe in Betracht zieht.

$$\int_w^{w_0} \frac{dw}{w^n} = \frac{1 - w^{1-n}}{1-n} = \frac{\alpha E^*}{BR} \left\{ \frac{e^{-x}}{x} - \left[e^{-x} \left(\frac{1}{x} - \frac{1!}{x^2} + \frac{2!}{x^3} - \frac{3!}{x^4} \right) \right] \right\} \quad (7)$$

Da diese Gleichung zur zahlenmäßigen Berechnung sehr unbequem ist, haben Doyle et al. die Werte von $p(x)$ in dem praktisch interessanten Intervall für einzelne diskrete Punkte tabelliert^{3, 4}.

Die Berechnung von vollständigen Konversionskurven — mit Hilfe von willkürlichen kinetischen Parametern — ist aber auf diese Weise noch immer ziemlich umständlich. Wir haben daher Gl. (7) entsprechend programmiert, und die Rechnung mit Hilfe eines Hewlett-Packard 9100 A-Calculators durchgeführt. Die Resultate sind unter systematischer Änderung der Parameter α , n und E^* in den Abb. 1—4 veranschaulicht.

Abb. 1 zeigt den Einfluß von E^* bei unverändertem α , Abb. 2 dasselbe, aber bei einem erhöhten α . Wie ersichtlich, resultiert aus der Veränderung von α um 5 Größenordnungen eine Verschiebung der unteren Grenze des

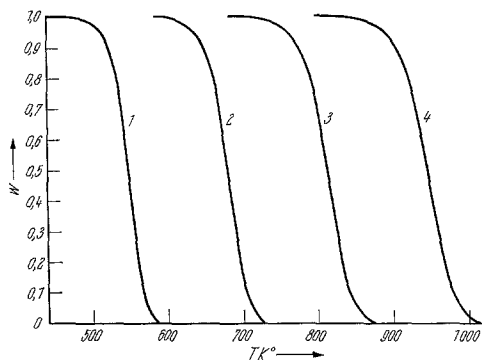


Abb. 2

- | | |
|---|--|
| 1 | $\alpha = 10^{15}$, $E^* = 4,0 \cdot 10^4$, $n = 1, 2$ |
| 2 | $\alpha = 10^{15}$, $E^* = 5,0 \cdot 10^4$, $n = 1, 2$ |
| 3 | $\alpha = 10^{15}$, $E^* = 6,0 \cdot 10^4$, $n = 1, 2$ |
| 4 | $\alpha = 10^{15}$, $E^* = 7,0 \cdot 10^4$, $n = 1, 2$ |

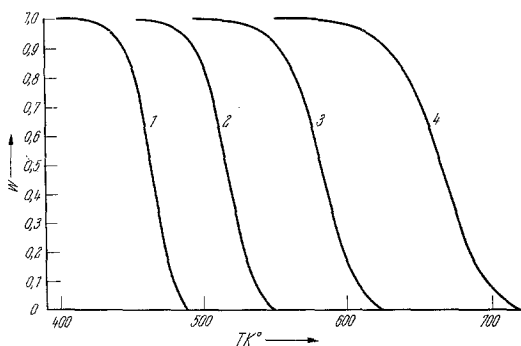


Abb. 3

- | | |
|---|--|
| 1 | $\alpha = 10^{18}$, $E^* = 4,0 \cdot 10^4$, $n = 1, 2$ |
| 2 | $\alpha = 10^{16}$, $E^* = 4,0 \cdot 10^4$, $n = 1, 2$ |
| 3 | $\alpha = 10^{14}$, $E^* = 4,0 \cdot 10^4$, $n = 1, 2$ |
| 4 | $\alpha = 10^{12}$, $E^* = 4,0 \cdot 10^4$, $n = 1, 2$ |

Aktivierungsenergieintervalls von 10 kcal, der oberen Grenze von 20 kcal. Die einzelnen Glieder der Kurvenschar verlaufen einander ähnlich und die Zunahme von E^* führt zu einer einfachen Verschiebung in Richtung der Temperaturachse. Aus Abb. 3 ist zu entnehmen, daß die Verminderung von α eine ähnliche Verschiebung verursacht wie die Ver-

größerung von E^* . Schließlich veranschaulicht die Abb. 4, daß zwischen den praktisch sinnvollen Grenzen n die Gestalt der Kurve bzw. das Temperaturintervall der Zersetzung bestimmt, die Temperatur des Beginns der Reaktion jedoch unverändert bleibt.

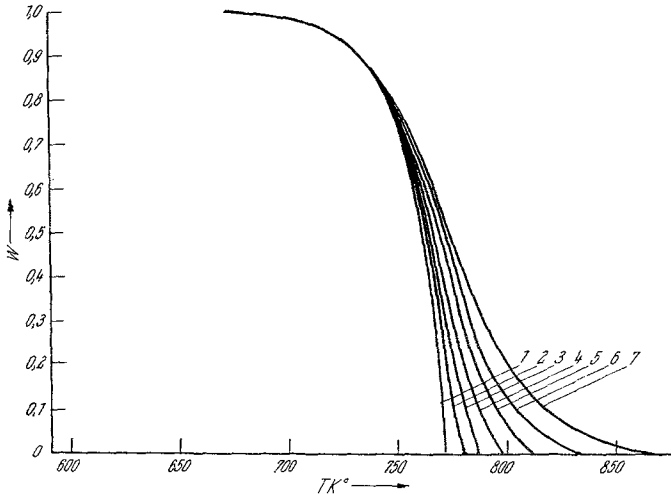


Abb. 4

1	$\alpha = 10^{16}$, $E^* = 6,0 \cdot 10^4$, $n = 0$
2	$\alpha = 10^{16}$, $E^* = 6,0 \cdot 10^4$, $n = 0,3$
3	$\alpha = 10^{16}$, $E^* = 6,0 \cdot 10^4$, $n = 0,6$
4	$\alpha = 10^{16}$, $E^* = 6,0 \cdot 10^4$, $n = 0,9$
5	$\alpha = 10^{16}$, $E^* = 6,0 \cdot 10^4$, $n = 1,2$
6	$\alpha = 10^{16}$, $E^* = 6,0 \cdot 10^4$, $n = 1,5$
7	$\alpha = 10^{16}$, $E^* = 6,0 \cdot 10^4$, $n = 2,0$

3. Kritische Übersicht über die Methoden zur Berechnung von kinetischen Parametern aus Versuchsdaten

Zur Berechnung der kinetischen Parametern sollte die Messung an einer einzelnen Probe genügende Information liefern, da durch die Vermehrung der für die Rechnung herangezogenen Meßpunkte beliebig viele Resultate gewonnen werden können. Trotzdem ist es üblich geworden, bei der Aufarbeitung der Versuchsdaten für einige Parameter — auf Grund gewisser Erwägungen — bestimmte willkürliche Werte anzunehmen oder die Daten mehrerer anisothermer Messungen gleichzeitig zu verwenden. Obwohl diese Verfahren gegebenenfalls zu annehmbaren Resultaten führen können, sind sie keineswegs als eine allgemeine Lösung des Problems zu betrachten. So scheint z. B. auf Grund der Natur von festen Zersetzungsreaktionen die Annahme gerechtfertigt zu sein, daß

dieselben unimolekular verlaufen und dementsprechend $n = 1$ ist. Da aber der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt auch in Einkomponentphasen ziemlich kompliziert sein kann und n nur die Bedeutung einer scheinbaren Reaktionsordnung hat, wird diese Annahme in vielen Fällen nicht bestätigt. Es müssen dann weitere Annahmen gemacht werden und man kommt durch „trial and error“ mit großem Arbeitsaufwand nur auf langwierigem Wege ungenau zum Ziel.

Es finden sich in der Literatur Methoden mehrerer Autoren, welche zur Berechnung der kinetischen Parameter Messungen mit verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten zugrunde legten^{5, 6}.

Der gemeinsame Fehler dieser Verfahren ist jedoch die gemachte Annahme, daß die Kinetik und der Mechanismus der Reaktion im untersuchten Gebiet vom Wärmeprogramm unabhängig ist. Diese Voraussetzung ist deshalb nicht annehmbar, da die Bedingung des schon erwähnten Quasi-Gleichgewichtes höchstens ein Wärmeprogramm von ungefähr 2°/Min. zuläßt — dies wurde auch durch eigene Erfahrung bestätigt — und somit das praktisch verwirklichtbare Variationsintervall sich auf 0,5—2°/Min. beschränkt. In einer so schmalen Spanne ist aber der Verlauf der Kurven so wenig voneinander verschieden, daß diese Methode bei weitem nicht zu guten Resultaten führen kann. *Anderson* und Mitarb.⁶ haben ein breites (6—18°/Min.) Intervall verwendet. Es ist hier die kleinste Aufheizgeschwindigkeit etwa das Dreifache der zulässigen; durchaus verständlich ist daher, daß diese Autoren nicht zu reellen Resultaten gelangten.

Es wurde von mehreren Autoren der Versuch gemacht, die scheinbare Reaktionsordnung aus einem charakteristischen Punkt (Referenzpunkt) der *TG*- bzw. *DTG*-Kurve zu bestimmen und dieselbe für den gesamten Prozeß als gültig zu betrachten. So haben z. B. *Reich* und Mitarb.⁷, sowie *Fuoss* und Mitarb.⁸ unter Benützung des Inflexionspunktes der *TG*-Kurve Berechnungen durchgeführt. Der gemeinsame Fehler dieser Referenzmethoden besteht darin, daß dieselben von einem einzigen Punkt der Versuchskurve ausgehen und voraussetzen, daß der gewählte Referenzpunkt für die gesamte Reaktion kennzeichnend ist. Eine weitere wesentliche Unsicherheit kommt dadurch zustande, daß der Meßfehler des zugrunde gelegten Beobachtungsergebnisses auf die ganze Berechnung übertragen wird. Es ist übrigens der Inflexionspunkt und dessen Umgebung für die kinetischen Parameter — wie dies später noch gezeigt wird — am wenigsten charakteristisch.

Doyle hat die von ihm abgeleitete Gleichung⁶ ebenfalls unter willkürlicher Annahme bzw. Heranziehung eines einzigen Referenzpunktes zur Berechnung von kinetischen Parametern verwendet. Ähnliche Verfahren haben ferner *Ozawa*⁹ und *Papkov*⁴ mitgeteilt, welche aber wieder mit den schon erwähnten Fehlern belastet sind.

Die obigen Schwierigkeiten scheinen durch die am meisten angewendete Methode von *Freeman* und *Carroll*¹⁰ umgangen zu werden. Nach dieser Methode wird die logarithmische Form der Gl. (5) an zwei nacheinander folgenden Punkten der *TG*- und *DTG*-Kurven angewendet und die beiden Gleichungen werden subtrahiert:

$$\Delta \ln w' = n \Delta \ln w - \frac{E^*}{R} \Delta \frac{1}{T}, \quad (8)$$

wobei Δ die entsprechende Differenzbildung bedeutet. Wählt man die Versuchspunkte in $1/T$ auf äquidistante Weise aus, so können aus Gl. (8) E^* und n auf graphischem Wege bestimmt werden. Ein Vorteil dieser Methode besteht darin, daß sie keine Durchschnittswerte für den gesamten Reaktionsverlauf liefert (was für den Fall, wenn der Mechanismus während der Reaktion sich ändert, sicher unzulässig wäre), sondern von Schritt zu Schritt ein „Abtasten“ der Kinetik ermöglicht. Trotz dieses verlockenden Vorzugs konnte die Methode sich nicht bewähren, weil zu den Rechnungen eigentlich der Quotient der experimentellen Daten herangezogen werden muß, deren Streuung zu einer untragbaren Ungenauigkeit führt.

4. Eine neue Methode zur Berechnung der kinetischen Parameter

In einer früheren Arbeit haben wir die Anwendung der zweiten Ableitung der thermogravimetrischen Kurve ($DDTG$) zu kinetischen Berechnungen vorgeschlagen¹¹. Differenziert man nämlich Gl. (5) noch einmal, so erhält man:

$$-\frac{d^2 w}{dt^2} = -\frac{dw}{dt} \left(\frac{E^* B}{RT^2} + \frac{n}{w} \frac{dw}{dt} \right) \quad (9)$$

Nach Einführung der aus den Versuchsdaten erhältlichen Veränderungen

$$\frac{d^2 w/dt^2}{dw/dt} \cdot T^2 \equiv I, \quad \frac{dw/dt}{w} T^2 \equiv K \quad (10)$$

kommt man zu den folgenden Gleichungen:

$$I = Kn + \frac{E^* B}{R} \quad (11)$$

bzw.

$$\frac{IR}{B} \equiv J = \frac{KR}{B} n + E^* = Ln + E^* \quad (12)$$

Wird die Reaktion nach Gl. (11) oder (12) in einem I — K - bzw. J — L -Koordinatensystem dargestellt, so ergeben sämtliche anisothermen Reaktionen, welche mit den eingeführten Bedingungen konsistent sind, eine Gerade, deren Achsenabschnitt bzw. Richtungstangente die Aktivierungsenergie bzw. die scheinbare Reaktionsordnung liefert.

Die obigen einfachen linearen Zusammenhänge sind nicht nur aus Rechnungsgründen vorteilhaft, sondern auch weil sie eine leicht übersichtliche Repräsentation der anisothermen Reaktionen darstellen. Falls nämlich die I — K - bzw. J — L -Diagramme keine Geraden sind, so sind die Ausgangsbedingungen für den gegebenen Fall nicht erfüllt, oder aber kann der gesamte Verlauf des Vorganges nicht mit einem einzigen

Parametersystem (α , E^* , n) gekennzeichnet werden. In den Gl. (11) und (12) kommt α nicht vor. Die Änderung dieser Größe wirkt sich nur insofern aus, als bei einer gegebenen Konversion oder Temperatur der entsprechende Punkt an verschiedenen Stellen der Geraden liegen wird.

Es soll betont werden, daß die Brauchbarkeit dieser Methode von einer genauen *DDTG*-Kurve abhängt. Die Bedingung hierfür ist eine hohe Präzision in der Meßtechnik (kleine Streuung der Meßpunkte), da ansonsten bei der Berechnung der zweiten Ableitung ein zu großer Fehler begangen wird. Ferner scheint es unbedingt notwendig, den Berechnungen eine große Anzahl von Versuchsdaten zugrunde zu legen, da eine entsprechende Darstellung der zweiten Ableitung nur durch Anwendung von mathematisch-statistischen Methoden verwirklicht werden kann, worüber wir schon berichtet haben¹².

5. Prüfung des kinetisch signifikanten Charakters der Konversionskurven

Im Abschnitt 2 haben wir die Wirkung der kinetischen Parameter auf die *TG*-Kurve analysiert. Es erhebt sich die Frage, ob die Versuchsdaten nur mit einem einzigen Parameter-System in Einklang gebracht werden können. Die Antwort auf diese Frage ist mathematisch trivial, da bei Kenntnis der drei Konstanten Gl. (5) eindeutig wird. Es erscheint trotzdem begründet, numerisch zu untersuchen, ob — innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen — nicht zwei *TG*-Kurven miteinander praktisch zur Deckung gebracht werden können, welche durch zwei verschiedene Parameter-Systeme gekennzeichnet sind. Der Gedanke liegt auf der Hand: wir haben ja gezeigt, daß die Zunahme von E^* und die Abnahme von α denselben Effekt haben, und es ist vorstellbar, daß durch die Änderung der beiden Größen in dieselbe Richtung die Lage der Kurve praktisch unverändert bleibt.

Zur Untersuchung dieses Problems ist die Betrachtung von solchen Kurvenscharen am zweckmäßigsten, in welchen die 50proz. Konversion (Mittelpunkt) bei einer bestimmten Temperatur liegt. Wenn nämlich der Anfangs- oder der Endpunkt der Kurven „zusammengeschoben“ wird, werden dieselben mit der Entfernung an der Temperaturachse mehr und mehr divergieren.

Da die Steilheit der Kurven im mittleren Gebiet am größten ist, besteht dann die größte Unsicherheit, wenn sich die Kurven hier schneiden. Eine so berechnete Kurvenschar mit stark veränderten Parametern ist in Abb. 5 zu sehen. Wie ersichtlich, kommen die Kurven, besonders 1 und 4, im Gebiet 50proz. Konversion nahezu zur Deckung. In Richtung höherer Temperatur verlaufen sie verschieden, während die Kurven 1 und 3, welche hier nebeneinander laufen, bei niedrigen Temperaturen einen stark verschiedenen Gang zeigen. Aus Abb. 5 ergibt sich, daß

besonders im mittleren Teil, wo die Konversionsgeschwindigkeit am größten ist, die größte Gefahr einer falschen Beurteilung der kinetischen Parameter besteht. Infolgedessen müssen jene Referenzmethoden, welche eben diesen Kurventeil benützen, mit Kritik angesehen werden. Auf Grund der Kurven 1 und 5 in Abb. 5 kann auch darauf hingewiesen werden, daß eine Änderung der Aktivierungsenergien um 10 kcal im

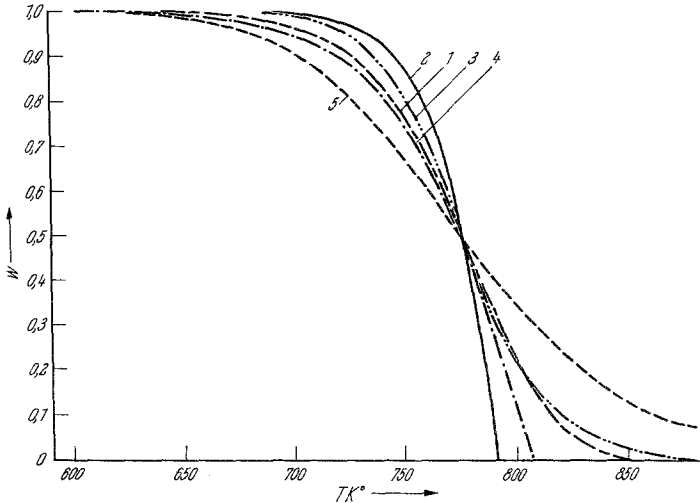


Abb. 5

1	$\alpha = 10^{10}$,	$E^* = 4 \cdot 10^4$,	$n = 1, 2$
2	$\alpha = 4,5 \cdot 10^{15}$,	$E^* = 6 \cdot 10^4$,	$n = 0, 2$
3	$\alpha = 8,5 \cdot 10^{15}$,	$E^* = 6 \cdot 10^4$,	$n = 2, 0$
4	$\alpha = 8,3 \cdot 10^6$,	$E^* = 3 \cdot 10^4$,	$n = 0, 2$
5	$\alpha = 1,6 \cdot 10^7$,	$E^* = 3 \cdot 10^4$,	$n = 2, 0$

Falle einer Einwaage von 10 mg bei 700° K nur eine Abweichung von 0,1—0,5 mg verursacht; die Streuung der Gewichtsmessung kann daher nicht 0,05 mg überschreiten. Da die aus der Literatur bekannten *TG*-Messungen größtenteils einen wesentlich höheren Fehler aufweisen, können die Resultate — abgesehen von dem prinzipiellen Fehler der Rechenmethode — nicht als kennzeichnend betrachtet werden.

6. Kompetitive Reaktionen

Obwohl einfache Reaktionen in der Repräsentation nach Gl. (11) und (12) zu einer Geraden führen, erhebt sich die Frage, ob dies tatsächlich einen hinreichenden Beweis für die Konsistenz der Reaktion liefert. Zur Prüfung dieser Frage wollen wir den Verlauf einer anisothermen Zersetzung untersuchen, wenn parallel zwei Reaktionen ablaufen, wobei

die Geschwindigkeit beider Vorgänge von denselben Schlüsselkomponenten abhängt, mit anderen Worten, Gl. (5) gesondert angewendet werden kann. Man erhält so für die Geschwindigkeit und für die zweite Ableitung die folgenden Gleichungen:

$$-\frac{dw}{dt} = \left(-\frac{dw}{dt}\right)_1 + \left(-\frac{dw}{dt}\right)_2 = \alpha_1 e^{-E_1^*/RT} w^{n_1} + \alpha_2 e^{-E_2^*/RT} w^{n_2} \quad (13)$$

und

$$\begin{aligned} -\frac{d^2 w}{dt^2} = & \left(-\frac{d^2 w}{dt^2}\right)_1 + \left(-\frac{d^2 w}{dt^2}\right)_2 = \left(-\frac{dw}{dt}\right)_1 \left[\frac{E_1^* B}{RT_2} + \frac{n_1}{w} \left(\frac{dw}{dt}\right)_1 \right] + \\ & + \left(-\frac{dw}{dt}\right)_2 \left[\frac{E_2^* B}{RT_2} + \frac{n_2}{w} \left(\frac{dw}{dt}\right)_2 \right] \end{aligned} \quad (14)$$

Die auf Gl. (14) beruhende Modellberechnung haben wir durch die numerische Integration von der Gl. (13) mit einem entsprechenden Programm auf unserem Calculator durchgeführt.

Auf Grund unserer Modellberechnungen kann der Verlauf von einfachen und kompetitiven Reaktionen sowohl in den TG — DTG — als auch in den I — K — bzw. J — L —Diagrammen veranschaulicht werden. Abb. 6 zeigt I — K —Diagramme von zwei einzelnen Reaktionen mit Aktivierungsenergien von 60 bzw. 30 kcal und der gleichen scheinbaren Reaktionsordnung ($n = 2$) sowie den gleichzeitigen Ablauf derselben. Die Größen von α wurden so gewählt, daß sich die TG —Kurven bei einer Konversion von 0,5 schneiden (vgl. Kurven 3 und 5 in Abb. 5). Die Kurve der kompetitiven Reaktion hat flache S-Gestalt und ist naturgemäß nirgends streng linear, kann aber im mittleren Abschnitt entsprechend einer Konversion von 10—50% innerhalb der experimentellen Fehlergrenze durch eine Gerade ersetzt werden. In Abb. 7 wird ein weiterer Fall veranschaulicht, mit dem Unterschied jedoch, daß die Reaktionsordnung wesentlich kleiner ($n = 0,2$) ist. Die Kurve hat einen ähnlichen Verlauf, besitzt aber einen längeren quasi-linearen Abschnitt. Es ist von Interesse, die TG — und DTG —Kurven zu betrachten, welche wir unter Benützung derselben Parameter mit Hilfe der *Doyleschen* Gleichung und für die kompetitive Reaktion auf dem oben geschilderten Weg berechnet haben. Die Kurven der Abb. 8 entsprechen jenen der Abb. 6, die der Abb. 9 jenen der Abb. 7. Es ist leicht zu sehen, daß die Kurve der kompetitiven Reaktion am Anfang zusammen mit der der (früher beginnenden) Reaktion kleinerer Aktivierungsenergie läuft, während sie sich am Ende der Kurve der Reaktion mit der größeren Aktivierungsenergie nähert.

Die Kurven verlaufen gewissermaßen verschieden, wenn nicht nur die Aktivierungsenergie, sondern auch die Reaktionsordnung verändert

wird. Ist der größeren Aktivierungsenergie eine größere Reaktionsordnung zugeordnet, dann schneiden sich im $J-L$ -Diagramm die Kurven der Einzelreaktionen (Abb. 10). Die Kurve der kompetitiven Reaktion,

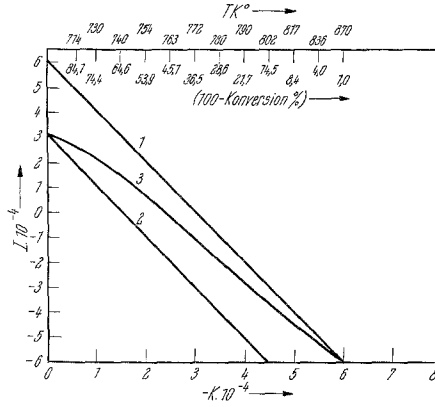


Abb. 6

- 1 $\alpha = 8,5 \cdot 10^{15}$, $E^* = 6,0 \cdot 10^4$, $n = 2$
- 2 $\alpha = 1,6 \cdot 10^7$, $E^* = 3,0 \cdot 10^4$, $n = 2$
- 3 $1 + 2$

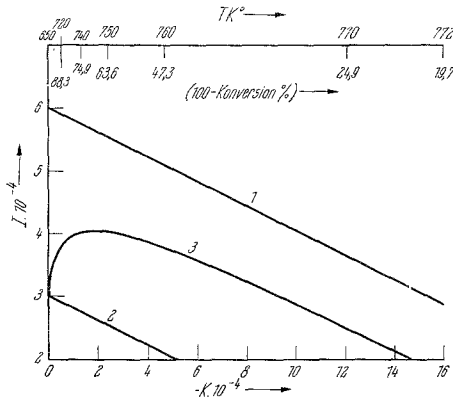


Abb. 7

- 1 $\alpha = 4,5 \cdot 10^{15}$, $E^* = 6,0 \cdot 10^4$, $n = 0, 2$
- 2 $\alpha = 8,3 \cdot 10^6$, $E^* = 3,0 \cdot 10^4$, $n = 0, 2$
- 3 $1 + 2$

welche den Schnittpunkt ebenfalls durchläuft, ist in dessen Umgebung, und in der Endphase nahezu eine Gerade. Abb. 11 zeigt die entsprechenden TG - und DTG -Kurven. Die Kurven 3 und 4 der Abb. 10 stellen dieselben kompetitiven Reaktionen mit einem verschiedenen Wärme-

programm ($B = 1$ bzw. 2) dar. Die beiden Kurven sind voneinander verschieden. Da die Geraden der einzelnen Reaktionen in der $J-L$ -Dar-

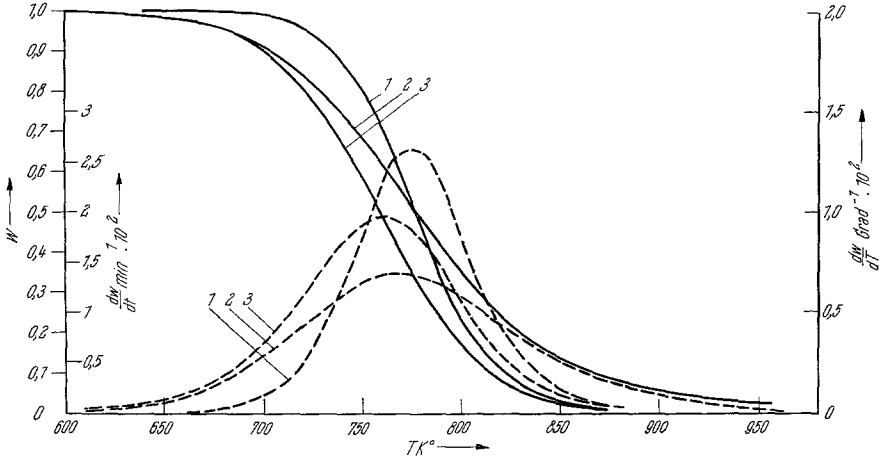


Abb. 8

- 1 $\alpha = 8,5 \cdot 10^{15}$, $E^* = 6,0 \cdot 10^4$, $n = 2$
 2 $\alpha = 1,6 \cdot 10^7$, $E^* = 3,0 \cdot 10^4$, $n = 2$
 3 1 + 2

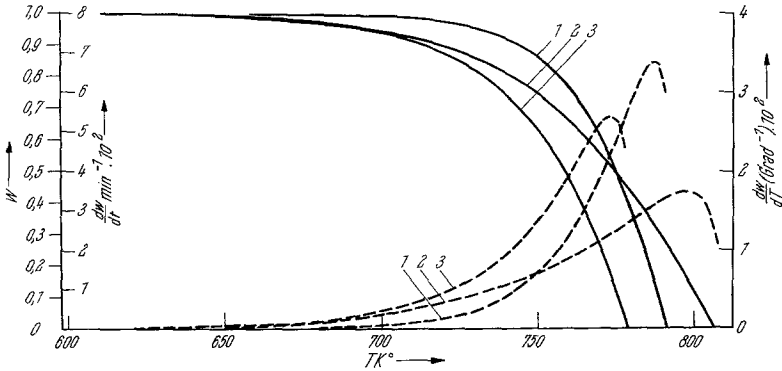


Abb. 9

- 1 $\alpha = 4,5 \cdot 10^{15}$, $E^* = 6,0 \cdot 10^4$, $n = 0,2$
 2 $\alpha = 8,3 \cdot 10^6$, $E^* = 3,0 \cdot 10^4$, $n = 0,2$
 3 1 + 2

stellung von der Aufheizgeschwindigkeit nicht abhängen, ergibt sich die Möglichkeit, zwischen einer kompetitiven und einer einzelnen Reaktion zu unterscheiden. Es sei bemerkt, daß zu diesem Zwecke eine so geringe

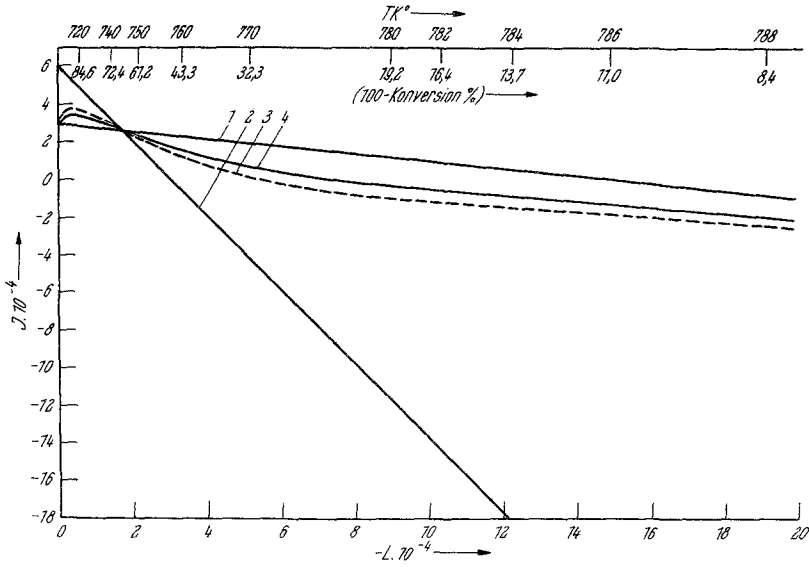


Abb. 10

- 1 $\alpha = 8,3 \cdot 10^6$, $E^* = 3,0 \cdot 10^4$, $n = 0, 2$
- 2 $\alpha = 8,5 \cdot 10^{15}$, $E^* = 6,0 \cdot 10^4$, $n = 2, 0$
- 3 1 + 2, $B = 2^\circ/\text{Min.}$
- 4 1 + 2, $B = 1^\circ/\text{Min.}$

Temperatur- und Konversionsdaten für 4

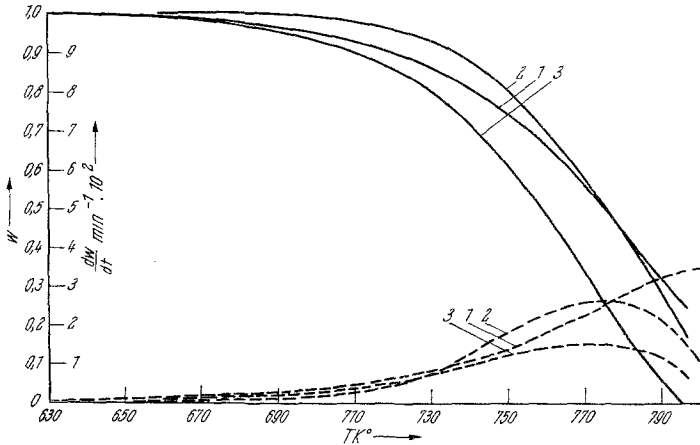


Abb. 11

- 1 $\alpha = 8,3 \cdot 10^6$, $E^* = 3,0 \cdot 10^4$, $n = 0, 2$
- 2 $\alpha = 8,5 \cdot 10^{15}$, $E^* = 6,0 \cdot 10^4$, $n = 2, 0$
- 3 1 + 2, $B = 2^\circ/\text{Min.}$

Änderung des Wärmeprogramms genügt, daß sie die Natur der Reaktion nicht beeinträchtigt.

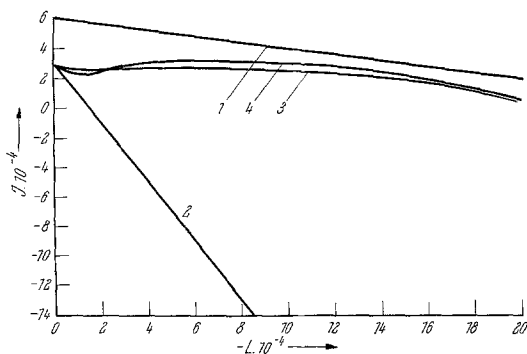


Abb. 12

- 1 $\alpha = 4,5 \cdot 10^{15}$, $E^* = 6,0 \cdot 10^4$, $n = 0, 2$
- 2 $\alpha = 1,6 \cdot 10^6$, $E^* = 3,0 \cdot 10^4$, $n = 2, 0$
- 3 1 + 2, $B = 2^\circ/\text{Min.}$
- 4 1 + 2, $B = 1^\circ/\text{Min.}$

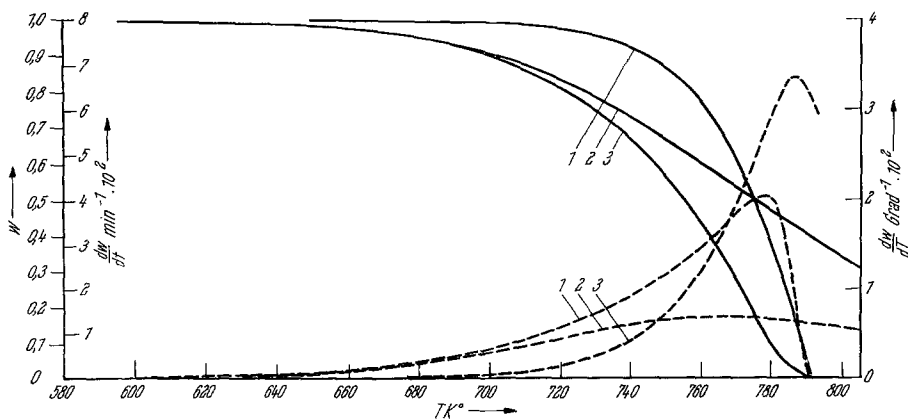


Abb. 13

- 1 $\alpha = 4,5 \cdot 10^{15}$, $E^* = 6,0 \cdot 10^4$, $n = 0, 2$
- 2 $\alpha = 1,6 \cdot 10^7$, $E^* = 6,0 \cdot 10^4$, $n = 2, 0$
- 3 1 + 2, $B = 2^\circ/\text{Min.}$

In Abb. 12 ist die Präsentation der kompetitiven Reaktion bei „divergenten“ Teilvorgängen (die Geraden des $J-L$ -Diagramms divergieren) zu sehen, wo also der Teilvorgang, der die größere Aktivierungsenergie besitzt, die kleinere Reaktionsordnung aufweist. Die entsprechenden TG - und DTG -Kurven sind aus Abb. 13 zu entnehmen.

Diese Kurven scheinen im mittleren Teil (und gerade hier ist der Vorgang am besten meßbar und am ehesten untersucht) durch die einfache Gl. (5) beschreibbar zu sein. Mit den bekannten Rechenmethoden erhält man tatsächlich mit mehr oder weniger Genauigkeit die phänomenologischen Parameter, die aber an sich täuschend sind, da sie vom eigentlichen Wesen des Vorganges unmittelbar nichts verraten.

Es ist von Interesse darauf hinzuweisen, daß für eine kompetitive Reaktion die $I-K-(J-L)$ -Kurven am anfänglichen Kurventeil eine zunehmende Tendenz zeigen, während im Falle einer einzelnen Reaktion I/J stets abnimmt.

7. Die Brauchbarkeit der vorgeschlagenen Repräsentation und einige Folgerungen

Die obigen Modellberechnungen zeigen in klarer Weise, daß weder aus den TG - noch aus den DTG -Kurven durch bloße Besichtigung auf den einfachen konsistenten Charakter geschlossen werden kann. Hingegen wird bei Repräsentation nach Gl. (11) und (12) auf den ersten Blick sofort verraten, ob der Vorgang mit einem einzigen Parameter-System beschrieben werden kann oder nicht.

Wenn ein Verdacht auf kompetitive Reaktionen besteht, sollen jedenfalls solche experimentelle Methoden gewählt werden, welche nicht den Fortschritt des Bruttovorganges messen, sondern einen Teilvorgang, gegebenenfalls mehrere Teilvorgänge verraten. Solche Möglichkeiten bieten z. B. die Massenspektrometrie, die Gaschromatographie usw.

Es ist schließlich nützlich zu betrachten, inwiefern eine „Gefahr“ der Verwechselbarkeit von einfachen und zusammengesetzten Reaktionen besteht. Um dies zu prüfen, wurden weitere Modellberechnungen durchgeführt, deren Resultate in Abb. 14 und 15 veranschaulicht sind. In Abb. 14 repräsentieren die Kurven 1 und 21—24 einfache Vorgänge; die letzteren wurden mit 1 kombiniert. Diese Kombinationen resultieren in die Kurven a—d, welche kompetitiven Reaktionen entsprechen. Dieselben Fälle sind in Abb. 15 in Form eines $I-K$ -Diagramms wiedergegeben.

Aus Abb. 14 kann entnommen werden, daß die kombinierten Kurven bei niedrigen Temperaturen sich dem Verlauf der einzelnen Reaktion anschmiegen, daß also wenn die Reaktionswege wesentlich verschieden sind, der Vorgang mit guter Annäherung als ein einfacher betrachtet werden kann. Die Berechtigung dieses Vorgehens kann aus dem $I-K$ -Diagramm der Abb. 15 abgelesen werden (d und a). Da die Kennzeichnung von zwei unabhängigen Zersetzungsreaktionen durch voneinander wenig verschiedene Parametersysteme unwahrscheinlich ist, scheint die Anwendung von Gl. (5) und die Berechnung mit Hilfe der Gl. (10) in vielen Fällen begründet zu sein.

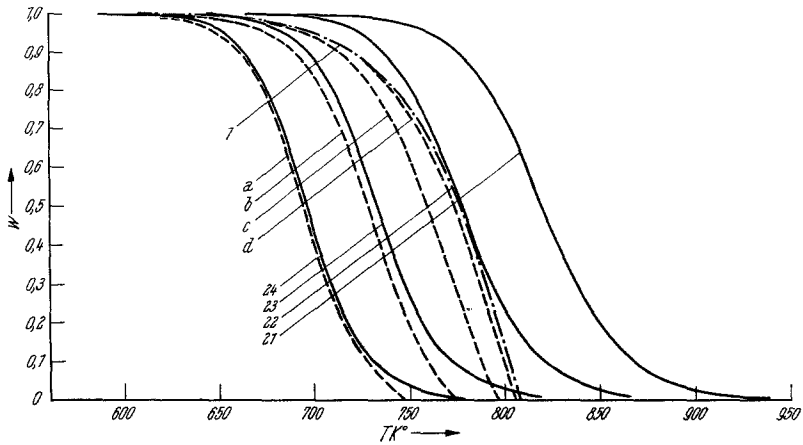


Abb. 14

$$1 \quad \alpha = 8,3 \cdot 10^6, \quad E^* = 3,0 \cdot 10^4, \quad n = 0,2$$

$$21 \quad \alpha = 1,0 \cdot 10^{15}, \quad E^* = 6,0 \cdot 10^4, \quad n = 2,0$$

$$22 \quad \alpha = 8,5 \cdot 10^{15}, \quad E^* = 6,0 \cdot 10^4, \quad n = 2,0$$

$$23 \quad \alpha = 1,0 \cdot 10^{17}, \quad E^* = 6,0 \cdot 10^4, \quad n = 2,0$$

$$24 \quad \alpha = 1,0 \cdot 10^{18}, \quad E^* = 6,0 \cdot 10^4, \quad n = 2,0$$

$$a = 1 + 21, \quad b = 1 + 22, \quad c = 1 + 23, \quad d = 1 + 24$$

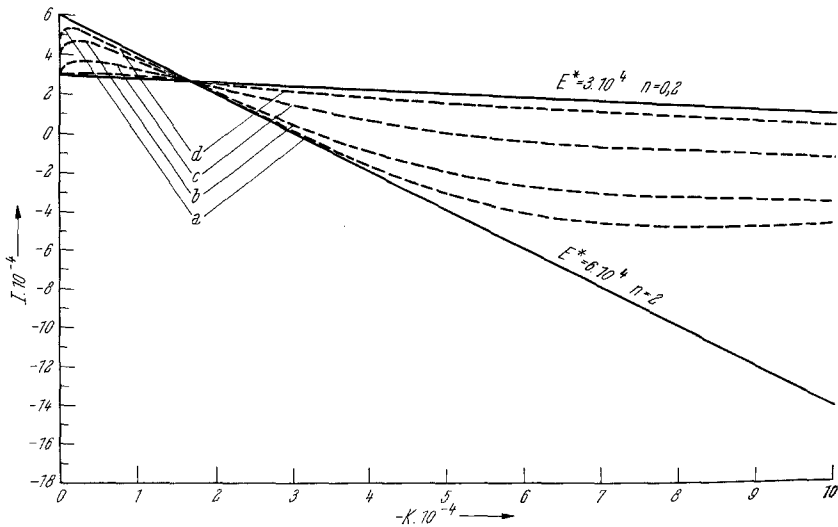


Abb. 15

Der Vorteil der von uns vorgeschlagenen Methode gegenüber den bisherigen besteht darin, daß sie nicht mit den Fehlern der letzteren behaftet ist, zu verlässlichen kinetischen Parametern führt, und eine sehr

einfache Entscheidung darüber ergibt, ob es sich um einen einfachen, mit Gl. (5) beschreibbaren oder einen aus kompetitiven Reaktionen zusammengesetzten Zersetzungsvorgang handelt.

Literatur

- ¹ *H. Jüntgen* und *K. H. van Heek*, Fortschr. Chem. **1970**, 601; *T. Ozawa*, J. Thermal Anal. **2**, 301 (1970).
- ² *J. H. Flynn* und *L. A. Wall*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **70 A**, 487 (1966).
- ³ *C. D. Doyle*, J. Appl. Polym. Sci. **5**, 285 (1961).
- ⁴ *V. S. Papkov* und *G. L. Slonimskii*, Polim. Sci. USSR **8**, 80 (1966).
- ⁵ *D. W. Levi*, *L. Reich* und *H. T. Lee*, Polymer Eng. Sci. **5**, 135 (1965).
- ⁶ *H. C. Anderson*, J. Polym. Sci. B **2**, 115 (1964).
- ⁷ *L. Reich*, *H. T. Lee* und *D. W. Levi*, J. Polym. Sci. B **1**, 535 (1963).
- ⁸ *R. M. Fuoss*, *I. O. Salyer* und *H. S. Wilson*, J. Polym. Sci. A **2**, 3147 (1964).
- ⁹ *T. Ozawa*, Bull. Chem. Soc. Japan **38**, 1881 (1965).
- ¹⁰ *E. S. Freeman* und *B. Carroll*, J. Physic. Chem. **62**, 394 (1958).
- ¹¹ *B. Lengyel*, Kém. Közl. [ung.] **36**, 271 (1968).
- ¹² *T. Székely*, Chim. Ind. **104**, 945 (1971).