

DIE BESTIMMUNG KINETISCHER PARAMETER ENDOTHERMER ZERSETZUNGSREAKTIONEN UNTER NICHT-ISOTHERMEN BEDINGUNGEN

K. HEIDE UND W. HÖLAND

Otto-Schott Institut, Chemie Sektion, Universität Jena, Jena (D.D.R.)

H. GÖLKER

VVB Technisches Glas, Ilmenau (D.D.R.)

K. SEYFARTH

Rechenzentrum der Universität Jena, Jena (D.D.R.)

B. MÜLLER

WB Oberflächenchemie der Sektion Chemie, Universität Jena, Jena (D.D.R.)

R. SAUER

Zentralinstitut für Anorganische Chemie, Akademie der Wissenschaften der D.D.R., Berlin (D.D.R.)

(Eingegangen am 12. mai, 1975)

ABSTRACT

By using the kinetic parameters calculated from non-isothermal measurements according to Freeman and Carroll a computer program is given, which permits the determination of the more probable reaction mechanism by use of 17 different kinetic equations. The computer program includes the kinetic equation for chemical reaction, nucleation, phase boundary reaction and diffusion and can easily be extended to other equations. The evaluation of the experimental values by a distinct kinetic equation is quantitatively characterized by means of the correlation coefficient.

The kinetic parameters are calculated on the basis of a regression analysis. By dividing the thermogravimetric curve in different reaction intervals a differential calculation is possible.

Decomposition of CaCO_3 , MgCO_3 and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is discussed from the results of the computer calculation. It is seen that the kinetic parameters and the reaction mechanism are not constant during the reaction. Further experiments for a physical interpretation are being carried out.

ZUSAMMENFASSUNG

Unter Verwendung des Berechnungsverfahrens nach Freeman und Carroll zur Bestimmung kinetischer Parameter aus nichtisothermen Messungen wird ein Rechenprogramm beschrieben, das es erlaubt, unter Verwendung von 17 kinetischen

Modellgleichungen den wahrscheinlichsten Reaktionsmechanismus zu bestimmen. Das Programm umfasst die wichtigsten kinetischen Gleichungen für chemische Reaktionen, Keimbildung, Phasengrenzreaktionen und Diffusion und kann leicht auf weitere Modellgleichungen erweitert werden.

Die Erfahrung zeigte, dass die Beschreibung der experimentellen Werte durch eine der Modellgleichungen mit dem Korrelationskoeffizienten quantitativ charakterisiert werden kann.

Die Berechnung der kinetischen Parameter erfolgt auf der Grundlage einer Regressionsanalyse. Durch Zerlegung in einzelne sich überlappende Reaktionsintervalle ist eine differenzierte Auswertung der Messkurven möglich.

Am Beispiel der CaCO_3 -, MgCO_3 - und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Zersetzung werden die Rechenergebnisse diskutiert. Es ergeben sich Hinweise auf Änderungen der Aktivierungsenergie und des Reaktionsmechanismus während des gesamten Reaktionsablaufes. Zu einer physikalischen Interpretation und zu Aussagen über die „Güte“ der bestimmten kinetischen Parameter werden weitere Untersuchungen durchgeführt.

ERLEITUNG

Zur Bestimmung kinetischer Parameter bei nicht-isothermer Versuchsführung sind verschiedentlich in der Literatur Rechenprogramme beschrieben worden¹⁻⁵. Wenn in dieser Arbeit erneut zu dieser Problematik Stellung genommen wird, so folgt dies aus der Tatsache, dass die bekannt gewordenen Methoden mehr oder weniger streng an ein bestimmtes reaktionskinetisches Modell gebunden sind. Der Vergleich zwischen verschiedenen Modellen ist nur teilweise und in beschränktem Umfang mit berücksichtigt worden. Für eine allgemeine und eindeutige Bestimmung der Reaktionskinetik wurde in vorliegender Arbeit ein Rechenprogramm geschaffen, das die wesentlichen Mechanismen (Keimbildung, Diffusion, Phasengrenzflächenreaktionen und Konzentrationsabhängigkeiten) der Phasenumbildung erfasst und einen Vergleich zwischen den vorgegebenen Modellen ermöglicht.

Durch eine Untergliederung des Reaktionsablaufes in einzelne Intervalle sollte weiterhin eine Aussage über den Gültigkeitsbereich eines bestimmten kinetischen Modells sowie über die Schwankung der kinetischen Parameter in Abhängigkeit von dem Umsatz möglich gemacht werden. Mit diesem Programm sollte die Grundlage für eine automatische Datenerfassung beliebiger Umsatzreaktionen geschaffen werden.

GRUNDLAGEN DES RECHENPROGRAMMS

Auf der Grundlage eigener Erfahrungen^{1,7} und verschiedener Literaturhinweise^{1,7} wurde dem Rechenprogramm das "difference-differential"-Verfahren nach Freeman und Carroll⁶ zu Grunde gelegt. Die Anwendung dieser Methode erfordert eine hohe Messgenauigkeit, die mit einer entwickelten Analysemesstechnik unter Einbeziehung einer statistischen Datenverarbeitung zu erreichen ist.

TABELLE 1

DIE IM RECHENPROGRAMM SCHO-III VERWENDETEN KINETISCHEN GLEICHUNGEN

Nr.	Integralform	Differentialform	m	n	p	Linearisierte Ausdrücke	Mechanismus
			$\frac{d\alpha}{dt} =$				
			$k\alpha^m(1-\alpha)^n$				
			$(-\ln(1-\alpha))^p$				
1	$kt = \alpha^2$	$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{2}k\alpha^{-1}$	-1	0	0	$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dT)}{\Delta \ln \alpha} = \frac{-E/RA(1/T)}{\Delta \ln \alpha} - 1$	1-dim. Diffusion
2	$kt = \ln \alpha$	$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha$	1	0	0	$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dT)}{\Delta \ln \alpha} = \frac{-E/RA(1/T)}{\Delta \ln \alpha} + 1$	n^{te} Gesetze
3	$kt^2 = \alpha$	$\frac{d\alpha}{dt} = 2k^{1/2}\alpha^{1/2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{2\Delta \ln(d\alpha/dT)}{\Delta \ln \alpha} = \frac{-E/RA(1/T)}{\Delta \ln \alpha} + 1$	n^{te} Gesetze
4	$kt^3 = \alpha$	$\frac{d\alpha}{dt} = 3k^{1/3}\alpha^{2/3}$	$\frac{1}{3}$	0	0	$\frac{3\Delta \ln(d\alpha/dT)}{\Delta \ln \alpha} = \frac{-E/RA(1/T)}{\Delta \ln \alpha} + 2$	n^{te} Gesetze
5	$kt^4 = \alpha$	$\frac{d\alpha}{dt} = 4k^{1/4}\alpha^{3/4}$	$\frac{1}{4}$	0	0	$\frac{4\Delta \ln(d\alpha/dT)}{\Delta \ln \alpha} = \frac{-E/RA(1/T)}{\Delta \ln \alpha} + 3$	n^{te} Gesetze
6	$kt = 1 - (1-\alpha)^{2/3}$	$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{2}{3}k(1-\alpha)^{1/3}$	0	$\frac{1}{3}$	0	$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dT)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = \frac{-E/RA(1/T)}{\Delta \ln(1-\alpha)} + \frac{1}{3}$	Grenzflächenreaktionen
7	$kt = 1 - (1-\alpha)^{1/2}$	$\frac{d\alpha}{dt} = 2k(1-\alpha)^{1/2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dT)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = \frac{-E/RA(1/T)}{\Delta \ln(1-\alpha)} + \frac{1}{2}$	Grenzflächenreaktionen
8	$kt = 1 - (1-\alpha)^{1/3}$	$\frac{d\alpha}{dt} = 3k(1-\alpha)^{2/3}$	0	$\frac{1}{3}$	0	$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dT)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = \frac{-E/RA(1/T)}{\Delta \ln(1-\alpha)} + \frac{1}{3}$	Grenzflächenreaktionen

Fortsetzung siehe 368.

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Nr.	Integralform	Differentialform:	m	n	p	Linearisierte Ausdrücke	Mechanismus
			für $\frac{d\alpha}{dt} =$				
			$k\alpha^m(1-\alpha)^n$				
			$(-\ln(1-\alpha))^p$				
9	$kt = -\ln(1-\alpha)$	$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)$	0	1	0	$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dT)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = \frac{-E/RA(1/T)}{\Delta \ln(1-\alpha)} + 1$	Kinetik 1. Ordnung
10	$kt = (1-\alpha)^{-1}$	$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^2$	0	2	0	$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dT)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = \frac{-E/RA(1/T)}{\Delta \ln(1-\alpha)} + 2$	Kinetik 2. Ordnung
11	$kt = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$\frac{d\alpha}{dt} = 2k(-\ln(1-\alpha))^{1/2}(1-\alpha)$	0	1	1/2	$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dT)}{\Delta \ln[-\ln(1-\alpha)]} = \frac{-E/RA(1/T)}{\Delta \ln[-\ln(1-\alpha)]} + 1/2$	Avrami Gleichung
12	$kt = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$\frac{d\alpha}{dt} = 3k(-\ln(1-\alpha))^{2/3}(1-\alpha)$	0	1	1/3	$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dT)}{\Delta \ln[-\ln(1-\alpha)]} = \frac{-E/RA(1/T)}{\Delta \ln[-\ln(1-\alpha)]} + 1/3$	Avrami Gleichung
13	$kt = (1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$\frac{d\alpha}{dt} = 1/3 k(1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$				$\Delta \ln(d\alpha/dT) + \Delta \ln(1-(1-\alpha)^{1/3}) - 1/3 \Delta \ln(1-\alpha) = -E/RA(1/T)$	Jander- Gleichung
14	$k \ln t = (1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$\frac{d\alpha}{dt} = 1/3 k \exp(1-(1-\alpha)^{1/3})^2/k \cdot (1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$				$\Delta \ln(d\alpha/dT) + \Delta \ln(1-(1-\alpha)^{1/3}) - 1/3 \ln(1-\alpha) + \Delta \ln(1 + [1 + 6(1-(1-\alpha)^{1/3})^{1/2}(1-\alpha)^{2/3}](d\alpha/dT)^{-1})^{1/2} = -E/RA(1/T)$	Kröger Gleichung
15	$kt = 1 - 1/3 \alpha - (1-\alpha)^{1/3}$	$\frac{d\alpha}{dt} = 1/3 k((1-\alpha)^{1/3} - 1)^{-1}$				$\Delta \ln(d\alpha/dT) + \Delta \ln((1/(1-\alpha)^{1/3}) - 1) = -E/RA(1/T)$	Ginstling Brounstein Gleichung
16	$kt = (1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$	$\frac{d\alpha}{dt} = k(-\ln(1-\alpha))^{-1}$	0	0	-1	$\Delta \ln(d(1-\alpha)/dT) = -E/RA(1/T)$	2 dim.-Diff.
17	$kt = \exp(-(1-\alpha))$	$\frac{d\alpha}{dt} = k \exp(1-\alpha)$				$\Delta \ln(d\alpha/dT) - \Delta(1-\alpha) = -E/RA(1/T)$	exp. Zerfalls gesetz

Im vorliegenden Programm wurden 11 Gleichungen aufgenommen, durch die die Beschreibung von 17 kinetischen Modellreaktionen möglich ist (Vergl. Tabelle 1). Die Zahl der Gleichungen kann im Programm ohne Schwierigkeiten erweitert werden. Grundlage für die Berechnung der kinetischen Parameter ist die Linearisierung der vorgegebenen Gleichungen (Tabelle 1, Spalte 4). Im ersten Schritt der rechen-technischen Verarbeitung werden die experimentellen Werte von „Ausreißern“ befreit. Die ausgewählten statistischen Verfahren zur Datenverarbeitung wurden im Hinblick auf eine unverzerrte Wiedergabe der experimentellen Werte kritisch überprüft. Zwei Operationen bewährten sich bei den durchgeführten Berechnungen:

1. Berechnung der Temperatur für alle Messungen des Gewichtes nach

$$T_i = T_{i-1} + \Delta T \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$$n = \text{Zahl der äquidistanten Messwerte}$$

T_i = Temperatur des i -ten Messpunktes des Gewichtes

T_0 = Temperatur des Reaktionsbeginns (wird experimentell bestimmt)

T_n = Temperatur des Reaktionsendes

$$\Delta T = \frac{T_n - T_0}{n - 1}$$

2. Datenverarbeitung der Gewichtsmessungen durch eine „Glättungs-Prozedur“. Da ein theoretisches Kurvenprofil für die TG-Kurven nicht allgemein angegeben werden kann, erfolgte die Glättung „punktweise“ nach den auf Abb. 1 zu sehenden Schema. Das Prinzip des „Glättens“ besteht darin, dass von den drei

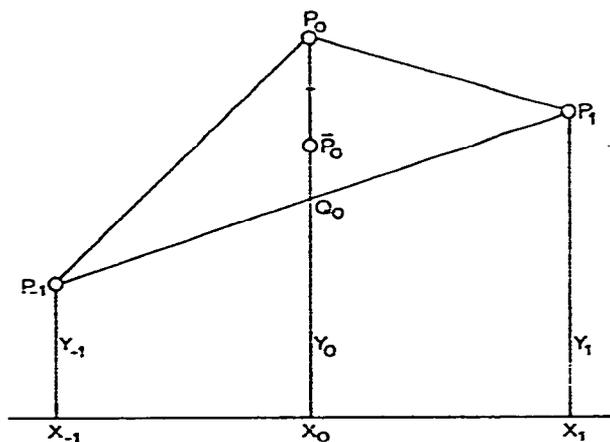


Abb. 1. Prinzip der „Glättungs“-Prozedur.

Ordinatenwerten P_{-1} , P_0 und P_1 der mittlere Messpunkt (P_0) in den Schwerpunkt des Dreieckes zu \bar{P}_0 verschoben wird. \bar{P}_0 ist der „geglättete“ Ordinatenwert. In der Prozedur „Glätten“ werden 5 Messpunkte mit einer Schrittweite 1 über den gesamten Kurvenverlauf verschoben. Diese Prozedur kann beliebig oft wiederholt werden. Im Interesse der Rechenökonomie und zur Vermeidung nicht realer Ver-

zerrungen der experimentellen Werte ist eine optimale Zahl der vorzunehmenden "Glättungen" zu bestimmen.

Der Einfluss der Glättung auf die experimentellen Werte wird in Abb. 2 am Beispiel der CaCO_3 -Zersetzung deutlich. Während nach fünfmaliger Glättung die erste Ableitung einen "glatten" Kurvenverlauf ergibt, zeigen sich in der 2. Ableitung noch deutliche Schwankungen um den realen Kurvenverlauf. Nach zwanzigmaller Wiederholung der Prozedur wird auch für die 2. Ableitung ein "glatter" Kurvenverlauf erhalten.

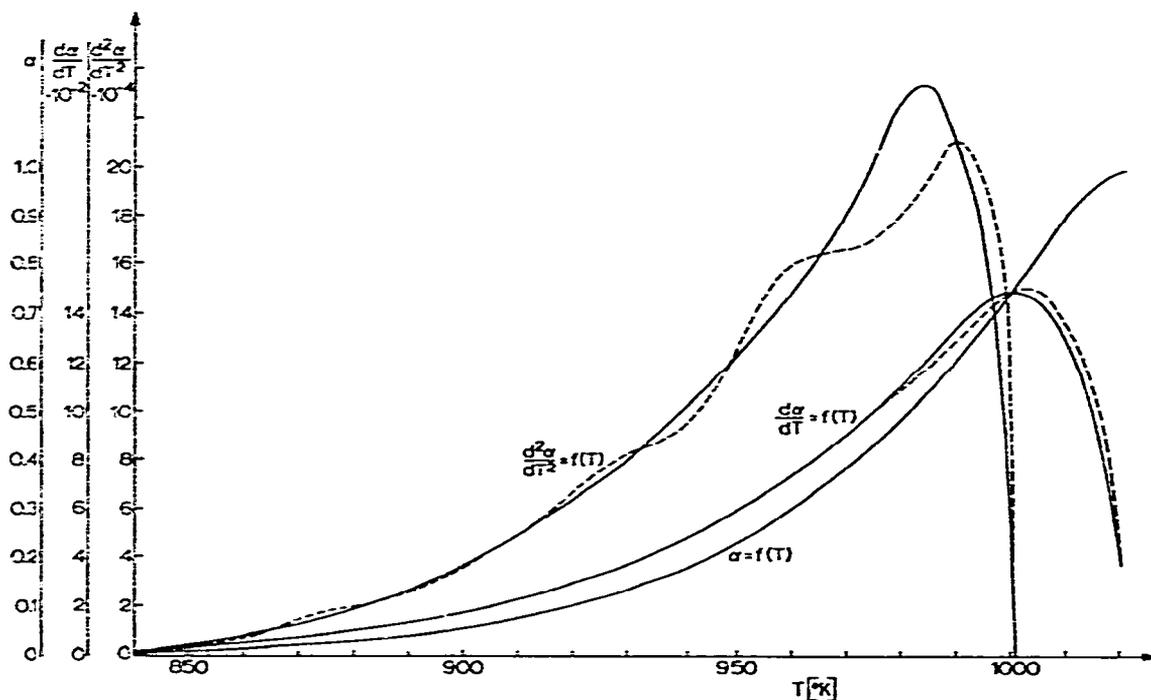


Abb. 2. Beeinflussung der experimentelle Messwerte durch die Prozedur „Glätten“ ---, 5 × Glätten; — 20 × Glätten.

Im Rahmen der bisher durchgeführten Rechnungen zeigte sich, dass eine 8 bis 12-malige Glättung der experimentellen Werte zu guten Rechenergebnissen führt und der Rechenaufwand noch vertretbar ist.

Unabhängig von diesen beiden Operationen liegen den Rechnungen weitere generelle Voraussetzungen zu Grunde: die Gültigkeit der Arrhenius-Beziehung und die stetige Änderung des Gewichtes.

Die Anpassung der experimentellen Werte an die vorgegebenen Gleichungen wird durch einen Korrelationskoeffizienten charakterisiert. Durch eine lineare Regressionsanalyse werden die kinetischen Parameter bestimmt.

Die Berechnung der kinetischen Parameter erfolgt unabhängig voneinander in bestimmten Umsatzbereichen. Dazu wird der Reaktionsablauf in verschiedene

„Intervalle“ und „Teilintervalle“ (vergl. Abb. 3) zerlegt. Die Intervall-Länge umfasst zunächst 10 Messpunkte (Intervall 1). Dieses Intervall wird mit der Schrittweite 3 über den gesamten Umsatzbereich verschoben (Teilintervalle). Nach Berechnung der kinetischen Parameter und der Korrelationskoeffizienten wird die Prozedur bei Erweiterung auf 20 Messpunkte (Intervall 2) wiederholt. Diese Prozedur wiederholt sich mit wachsender Intervall-Länge um je 10 Messpunkte, solange bis der ganze Umsatzbereich durch ein Intervall erfasst wird.

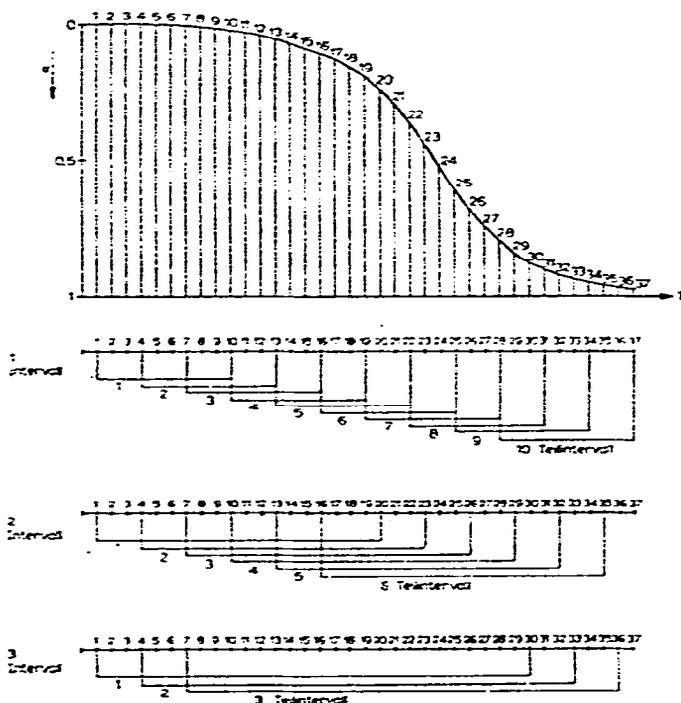


Abb. 3. Einteilung der Messkurve in unterschiedliche „Intervalle“ und „Teilintervalle“.

DAS RECHENPROGRAMM

Das Rechenprogramm wurde einem Rechner mittlerer Leistungsfähigkeit angepasst (Robotron 300). Spezielle Probleme, die sich aus der relativ geringen Speicherkapazität ergeben, beeinträchtigen die allgemeinen Grundlagen des Rechenprogramms nicht. Die Programmierung erfolgte in ALGOL 60. Zusatzprogramme für die Auswertung von Massenspektren, Fehlerrechnungen u.a. stehen für die Auswertung zur Verfügung.

Aus dem Flussdiagramm in Abb. 4 ist der gesamte Ablauf der Rechnungen und Datenausgabe zu ersehen.

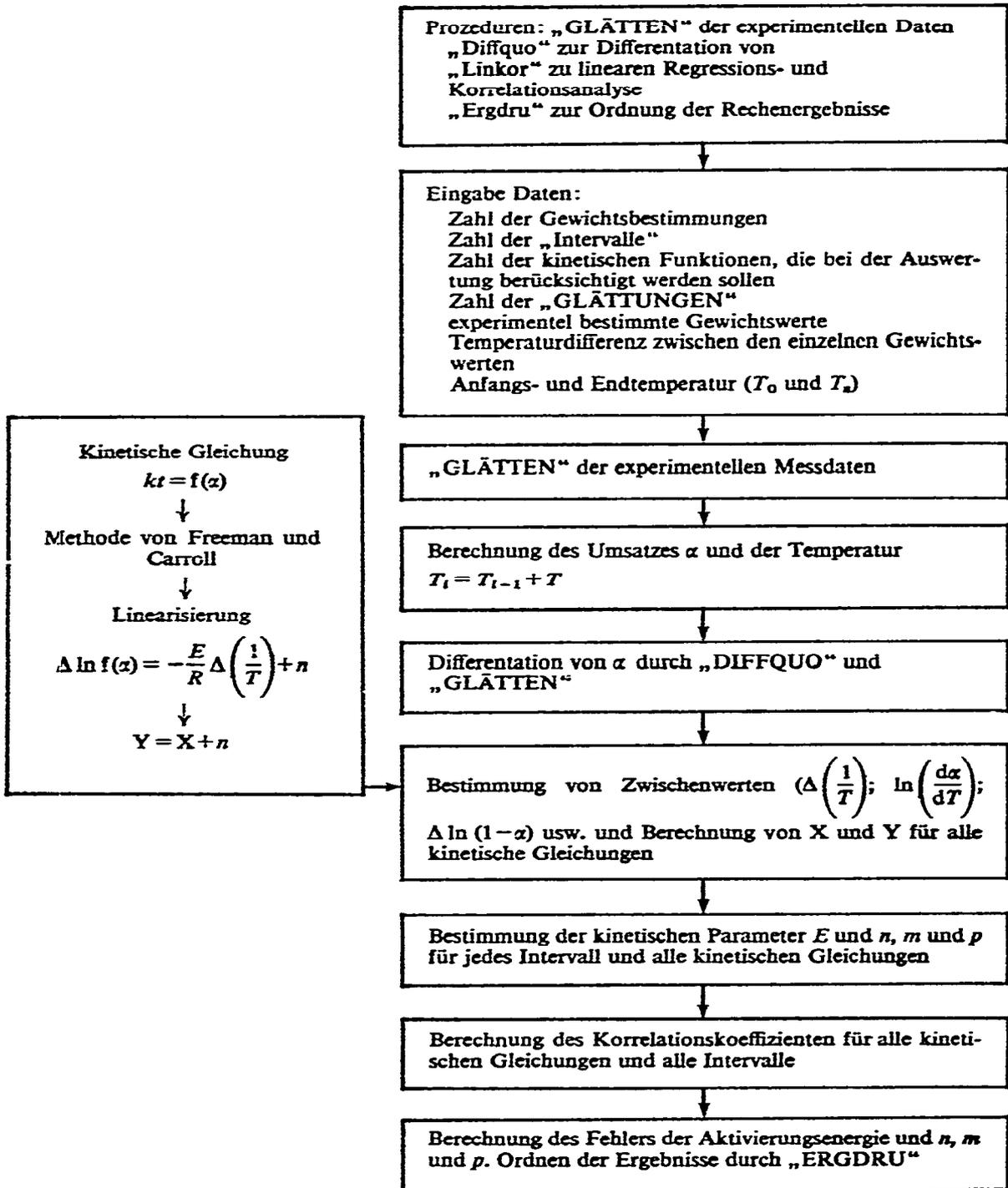
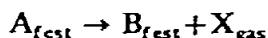


Abb. 4. Flussdiagramm für die Berechnung kinetischer Parameter mit dem Rechenprogramm SCHÖ-III.

RECHENERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zur Prüfung des Rechenprogramms wurden für einige relativ gut bekannte Zersetzungsreaktionen vom Typ:



die kinetischen Parameter und der "wahrscheinlichste" Reaktionsmechanismus bestimmt.

Durch die Einbeziehung eines möglichst grossen Analysenmaterials sollen die Möglichkeiten und Grenzen einer formalen Beschreibung der Zersetzungskinetik unter nicht-isothermen Bedingungen abgesteckt werden. Aus der grossen Zahl der vorliegenden Berechnungen können in diesem Zusammenhang nur einige typische Fälle herausgegriffen werden, die die Leistungsfähigkeit des Rechenprogramms gegenüber bisherigen Rechnungen verdeutlichen.

Bei den Experimenten wurden folgende Bedingungen eingehalten: Aufheizgeschwindigkeit: $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ bzw. $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$; Atmosphäre: Ar 8 l h^{-1} ; Einwaage: bezogen auf 10 mg Gewichtsverlust; Probehälter: Platinbecher; Referenzmaterial: Al_2O_3 ; Temperaturmessung: in der Probe mit Pt/PtRh-Thermoelement; Analysesubstanz: Kornfraktionen, lose geschüttet; Analysengerät: Thermoanalyzer TA 1 Mettler Instr. AG.

In Tabelle 2 sind die kinetischen Parameter für die endotherme Zersetzung von CaCO_3 bei unterschiedlichen Umsätzen zusammengestellt. Von den 11 Gleichungen werden in dieser Tabelle nur die zwei Gleichungen mit dem höchsten Korrelationskoeffizienten mit einander verglichen. Es ergibt sich, dass sich für einen Kalk (Isländischer Doppelspat) mit einer Korngrösse von $100\text{--}120\ \mu\text{m}$ und bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ der Reaktionsablauf in einem Umsatzbereich von 0,02–90% durch eine kinetische Gleichung vom Typ

$$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$$

beschreiben lässt. In diesem Umsatzbereich erreicht diese Gleichung einen Korrelationskoeffizienten von $<99\%$. Es zeigt sich aber auch, dass in bestimmten Bereichen auch andere Gleichungen (besonders Diffusionsgleichungen) den Reaktionsablauf mit 98 und 99%-iger Korrelation beschreiben.

Wie die graphische Darstellung (Abb. 5) zeigt, treten Abweichungen von der Modellgleichung besonders bei sehr kleinen und sehr grossen Umsätzen auf. Unter den gewählten Analysenbedingungen liegen die Messwerte bis zu 0,1% an der unteren Messgrenze des Analysensystems. Die Einbeziehung dieser Werte führt zu einer Erniedrigung des Korrelationskoeffizienten. Die berechnete Aktivierungsenergie erreicht in diesen kleinen Umsatzbereichen extrem hohe Werte. Auch ohne Berücksichtigung der Anfangswerte ist die Aktivierungsenergie für die verschiedenen Umsatzbereiche nicht konstant.

Vergleiche mit anderen Zersetzungsreaktionen zeigen bei gleichem Zufallsfehler der Messungen, dass diese Änderung der Aktivierungsenergie für die Kalzitzerzersetzung

TABELLE 2
BERECHNUNG DER KINETISCHEN PARAMETER UND BESTIMMUNG DES KINETISCHEN MECHANISMUS BEI
DER ZERSETZUNG VON CaCO_3 (Doppelspat, Island, Korngröße 100–120 μm , Aufheizgeschwindigkeit 1°C min^{-1} ,
Ar-Atmosphäre 8 l h^{-1}) MIT DEM RECHENPROGRAMM SCHO-III

Inter- vall	Umsatz (%)	Korrelations- koeffizient (%)	Kinetische Gleichung	Aktivierungs- energie, E (kcal mol^{-1})	"n" "p"	Korrelations- koeffizient (%)	Kinetische Gleichung	Aktivierungs- energie, E (kcal mol^{-1})	"n"
1	0,02–0,8	97,5	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	128	256	91,1	$kt = (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$	1654	—
2	0,02–5	96,3	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	110	0,5	84,7	$kt = (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$	761	—
3	0,02–23	96,0	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	104	59	82,4	$kt = \alpha^2$	499	—
1	0,1–1,5	99,4	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	58,1	15,3	98,8	r^n -Gesetze	40	0,1
2	0,1–8	99,6	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	55,6	0,3	96,7	r^n -Gesetze	30,9	0,3
3	0,1–33	99,6	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	54,7	3,9	94,9	$kt = \alpha^2$	279	—
1	0,3–2,7	99,98	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	50,4	1,7	99,4	$kt = \alpha^2$	307	—
2	0,3–13	99,98	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	50,5	0,4	98,9	$kt = (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$	249	—
3	0,3–48	99,98	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	50,0	1,0	95,4	$kt = (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$	177	—
1	0,8–4,6	99,98	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	52,1	3,3	99,92	$kt = \alpha^2$	277	—
2	0,8–20	99,9	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	50,5	0,6	99,1	$kt = (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$	216	—
3	0,8–68	99,9	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	49,5	0,7	93,7	$kt = (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$	137	—
1	1,5–7,4	99,9	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	50,7	2,2	98,8	$kt = \alpha^2$	235	—
2	1,5–29	99,99	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	48,7	0,7	99,3	$kt = (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$	194	—
3	1,5–90	99,7	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	47,1	0,09	79,5	$kt = (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$	172	—

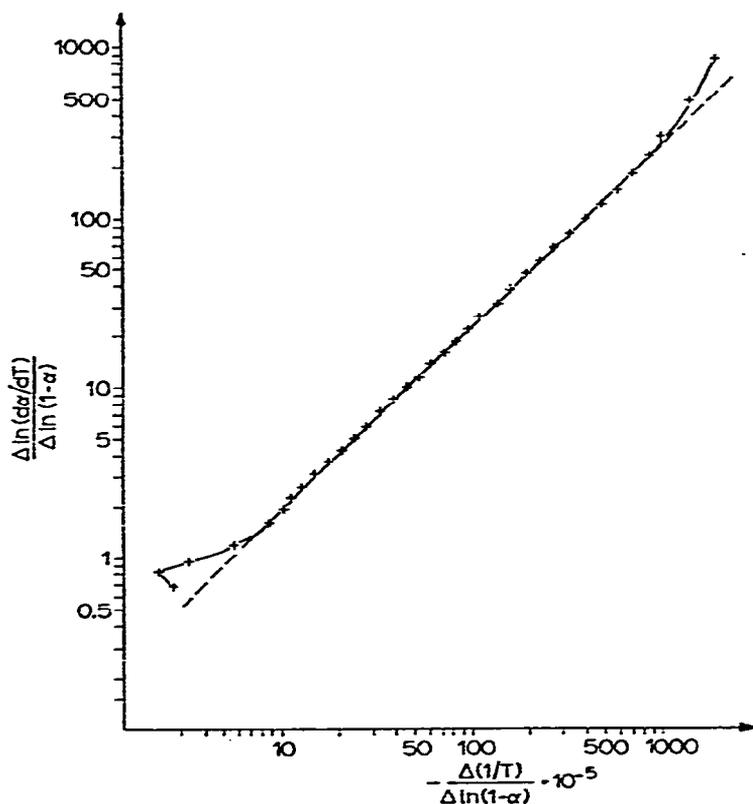


Abb. 5. Die Zersetzung von CaCO_3 nach der Gleichung $kt = 1 - (1 - \alpha)^n$ dargestellt als $\ln Y$ gegen $\ln X$ (s. Text).

charakteristisch ist. Es muss durch weitere Untersuchungen bestätigt werden, ob bei dem Vorliegen einer Phasengrenzreaktion in dem Induktionsbereich mit solch hohen Aktivierungsenergien gerechnet werden kann.

Beschränkt man sich bei der Beschreibung der Zersetzungskinetik auf einen Umsatz von 1,5–90 %, so lässt sich die Zeit der Zersetzung für Isländischen Doppelspat in der Korngrösse von 100–120 μm und bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 1°C min^{-1} in strömender CO_2 -freier Atmosphäre durch folgenden Ausdruck beschreiben:

$$t = \frac{1 - (1 - \alpha)^{0,09}}{Z \cdot \exp(-47,1/RT)}$$

Dieser Ausdruck steht in guter Übereinstimmung mit verschiedenen Literaturangaben^{8,9}.

Bei einer Analyse kleinerer Reaktionsbereiche ergibt sich jedoch deutlich, dass die oben angeführte Aktivierungsenergie von $47,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ nur als eine „mittlere“ Grösse verstanden werden kann. Für das Intervall „2“ fällt die Aktivierungsenergie ab 0,3% linear bis auf einen Wert von 38 kcal mol^{-1} ab. Die Fehler für die Be-

TABELLE 3

BERECHNUNG DER KINETISCHEN PARAMETERN BEI UNTERSCHIEDLICHEN ANALYSEBEDINGUNGEN

		1°C min^{-1}							
Umsatz (%)	Korrelationskoeffizient	Kinetische Gleichung	Aktivierungsenergie, E (kcal mol $^{-1}$)	"n"	1°C min^{-1}				
					Umsatz (%) für kinetische Gleichn	Korrelationskoeffizient	Kinetische Gleichung	Aktivierungsenergie, E (kcal mol $^{-1}$)	"n"
0,5-21	99,94	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	45,6	0,7	0,8-20	99,9	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	50,5	0,6
1-33	99,94	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	45,5	0,6	1,5-29	99,99	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	48,7	0,7
0,5-82	99,91	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	45,2	0,05	1,5-90	99,7	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	47,1	0,09

		1°C min^{-1}							
Umsatz (%)	Korngroße (μm)	"n"	E (kcal mol $^{-1}$)	"n"	E (kcal mol $^{-1}$)	"n"			
							100-200	150-200	200-300
0,5-21	45,6	0,7	50,9	2,0	51,1	3,8	46,4	1,6	—
2-49	46,2	0,6	42,3	0,9	43,8	0,4	42,7	0,5	—
0,5-82	45,2	0,05	49,1	0,06	52,1	2,3	154 (2-dim. diff. korrr. 98,1%)	—	—

		1°C min^{-1} ($kt = 1 - (1 - \alpha)^n$)						
Umsatz (%)	Korngroße (μm)	"n"	E (kcal mol $^{-1}$)	"n"	E (kcal mol $^{-1}$)	"n"		
							100-200	150-200
0,4-48	50,1	1,0	52,7	—	53,7	51,3	51,3	64,4
0,8-68	49,6	0,6	49,3	—	51,7	46,3	46,3	52,7
1,5-90	47,1	0,09	51,8	1,0	—	50,5	50,5	46,2

rechnung von E liegen bei $\pm 0,7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Eine physikalische Interpretation dieser Ergebnisse erfordert weitere Untersuchungen. Die Problematik einer „formalen“ kinetischen Beschreibung eines Reaktionsablaufes durch *eine* Reaktionsgleichung für den gesamten Umsatz wird jedoch durch diese Ergebnisse besonders deutlich.

Ähnliche Probleme ergeben sich bei der Berechnung der Potenzen n , m und p . Die errechneten Zahlenwerte stehen teilweise in guter Übereinstimmung mit bestimmten Modell-Funktionen, teilweise sind es jedoch physikalisch „sinnlose“ Zahlen. Die starke Abhängigkeit der Zahlenwerte vom Umsatzbereich lässt für bestimmte Bereiche in der Regel die Beschreibung durch ein bestimmtes Modell zu. Ohne zusätzliche Untersuchungen zum Mechanismus der Umwandlungen bleiben solche Interpretationen äusserst problematische Spekulationen.

Nachdrücklich unterstreichen diese Ergebnisse, dass die formale Beschreibung nur als Hinweis und nicht als Beweis für den einen oder anderen Reaktionsmechanismus herangezogen werden kann.

Der Präexponentialfaktor Z liegt bei diesen Rechnungen bei ca. 10^7 sec^{-1} .

Der Einfluss der Analysenparameter auf die formale Beschreibung der Zersetzungskinetik wird durch die Beispiele in Tabelle 3 verdeutlicht.

Die Abhängigkeit der formalen kinetischen Parameter vom Umsatzbereich tritt nicht bei allen Zersetzungsreaktionen so deutlich auf. Bei der Zersetzung des Magnesits (MgCO_3) liegen diese Schwankungen im Bereich der Fehlergrenze und in guter Übereinstimmung mit Literaturangaben (vergl. Tabelle 4). Am Beispiel der Zersetzung des Gipses ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) war ein direkter Vergleich des Rechenprogramms mit den Rechenergebnissen von Varuska und Voboril² bzw. Šesták et al.⁵ möglich.

TABELLE 4

BERECHNUNG DER KINETISCHEN PARAMETER UND BESTIMMUNG DES REAKTIONSMCHANISMUS FÜR DIE ZERSETZUNG VON MgCO_3 (100–200 μm , AUFHEIZGESCHWINDIGKEIT 1°C min , Ar ATMOSPHERE 8 l h^{-1})

Umsatz (%)	Korrelationskoeffizient für Gleichung	Kinetische Gleichung	Aktivierungsenergie, E (kcal mol^{-1})	„n“
0,1–25	99,5	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	$30,8 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,4$
0,1–89	99,6	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	$30,7 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,4$
0,1–99	99,4	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$	$30,9 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,4$

In Tabelle 5 sind die Werte zusammengestellt. Spalte 3 wurde berechnet unter Verwendung der Umsatzkurve bei (2). Spalte 4 ergibt sich aus eigenen Messungen der Zersetzung eines Einkristalls (36,3 mg) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 1°C min^{-1} in einer Argonatmosphäre (8 l h^{-1}).

Die angeführten Rechenbeispiele belegen die Leistungsfähigkeit des Rechenprogramms im Vergleich zu entsprechenden Literaturangaben. Die Auswertung des

experimentellen Materials führt zu Grundproblemen der Kinetik von Zersetzungsreaktionen unter nicht-isothermen Bedingungen. Die weitere Diskussion macht die Einbeziehung eines grossen experimentellen Materials und den Ausbau ergänzender Methoden notwendig.

TABELLE 5

BERECHNUNG DER KINETISCHEN PARAMETER FÜR
DIE ZERSETZUNG VON $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	Vachuska ²	Šesták ¹	SCHO-III mit Messdaten ²	SCHO-III Einkristall 36,4 mg
Kinetische Gleichung	$kt = 1 - (1 - \alpha)^n$			
Umsatz (%)	22,6–90	22,6–90	22,6–79,6	0,6–68
Korrelations- koeffizient	100	—	99,78	99,76
E (kcal mol ⁻¹)	26,8	26,8	24,6	28,5
Fehler in E	±0,034	±1,2	±0,48	±0,46
"n"	1,00	0,93	0,55	1,07
Z	$5,7 \cdot 10^{11}$	$5,7 \cdot 10^{11}$	$4,4 \cdot 10^{10}$	$6,8 \cdot 10^{12}$

Unabhängig von der Klärung des physikalischen Sachverhaltes der Analyseergebnisse bietet die formale Beschreibung der Reaktionskinetik nach der beschriebenen Prozedur die Möglichkeit eines direkten Vergleiches verschiedener Reaktionsabläufe z.B. bei Variation der Analysenbedingungen. Erste Ergebnisse an technischen Teilsystemen ermutigen zu einer weiteren Bearbeitung von Prozessabläufen in dieser Richtung.

LITERATUR

- 1 J. Šesták, V. Šatava und W. Wendlandt, *Thermochim. Acta*, 7 (1973) 333.
- 2 J. Vachuska und M. Voboril, *Thermochim. Acta*, 2 (1971) 379.
- 3 J. M. Schempff, F. E. Fre Berg, D. I. Royer und F. M. Augeloris, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 521.
- 4 M. D. Judd und M. J. Pope, *J. Therm. Anal.*, 4 (1972) 31.
- 5 J. Šesták, V. Šatava und V. Rihak, *Silikaty*, 11 (1967) 315.
- 6 E. S. Freeman und B. Carroil, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 394.
- 7 P. D. Garn, *Thermoanalytical Methods of Investigation*, Academic Press, New York, 1965.
- 8 H. Jüntgen und K. H. van Heck, *Reaktionsabläufe unter nicht-isothermen Bedingungen*, *Fortschr. Chem. Forsch.*, Springer Verlag, 1971.
- 9 A. W. Coats und J. P. Redfern, *Nature*, 201 (1964) 4.