

DIE ANWENDUNG DER ARRHENIUS-GLEICHUNG AUF FESTSTOFF-REAKTIONEN*

DETLEF KRUG

Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen (B.R.D.)

ABSTRACT

With solid state reactions it turns out more and more, that it is possible to accept the classical Arrhenius equation in heterogeneous kinetics. For that purpose the contents of the most important terms preexponential factor, energy of activation and the reactions exponent had to be formulated anew.

In the second part of the lecture it will be introduced to the evaluation of kinetic measurements with progressive guidance of temperature, especially by use of smaller table computers. With this, the new "Gitty"-method is presented, with which the kinetic dates can be obtained with the help of a plotter.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei Untersuchungen an Festkörper-Reaktionen zeigt sich immer mehr, dass die klassische Arrhenius-Gleichung auch in die Heterogenkinetik übernommen werden darf. Dazu sind die Inhalte der wichtigsten Begriffe Präexponentialfaktor, Aktivierungsenergie und Reaktionsexponent neu zu formulieren.

Im zweiten Teil des Vortrags wird auf die praktische Auswertung kinetischer Messungen bei progressiver Temperaturführung insbesondere unter Benützung kleinerer Tischcomputer eingegangen. Dabei wird ein neues Verfahren, die "Gitty"-Methode, zur raschen Ermittlung der kinetischen Daten mit Hilfe eines Plotters vorgestellt.

EINLEITUNG

Im Jahre 1889 stellte Arrhenius seine bekannte Gleichung auf, mit der die Abhängigkeit der Reaktionsrate v als

$$v = \frac{d[P]}{dt} = A e^{-E/RT} \cdot [P]^n, \quad (1)$$

* Vorgetragen am 2. Symposium der Gesellschaft für Thermische Analyse an der Universität Konstanz am 5.–6. Juli, 1976.

hier ist der einfachste Fall einer unimolekularen Reaktion gewählt, von einem Präexponentialfaktor A , der Aktivierungsenergie E , der Temperatur T , der Konzentration an P, also der Stoffmenge, die noch für die Reaktion zur Verfügung steht, und einem Exponenten n , der sog. Ordnung, der den Einfluss dieser Restmenge auf die Rate festlegt, beschrieben wird.

In der Homogenkinetik sind Begriffe wie Aktivierungsenergie, Konzentration, Reaktionsordnung klar definiert und nur um den Begriff des Präexponentialfaktors A ist noch diskutiert worden. Ist $n = 1$, so erhält A die Dimension 1/Zeit und es wird aus diesem Grunde auch als Frequenzfaktor bezeichnet. Andere Interpretationen, auf die hier jedoch nicht weiter eingegangen werden soll, sind die als sterischer, Ausbeute- oder Häufigkeitsfaktor und die vielleicht bedeutungsvollste Verknüpfung ist die mit der Entropie in der Form von

$$A = \frac{k T}{h} e^{\Delta S^{\ddagger} / R}, \quad (2)$$

wo ΔS^{\ddagger} die Aktivierungsentropie ist.

Die Auswertung der klassischen Arrhenius-Gleichung erfolgt in der Homogenkinetik in den meisten Fällen bei konstanter Temperatur und man erhält deshalb Reaktionsraten, die, da der Ausdruck $A e^{-E/RT}$ konstant ist und $[P]^n$ laufend abnimmt, stetig fallen.

DIE ARRHENIUS-GLEICHUNG IN DER HETEROGENKINETIK

Es hat sich gezeigt, dass die ursprünglich für die Homogenkinetik ausgearbeitete Konzeption der Arrhenius-Gleichung auch auf die Heterogenkinetik, also beispielsweise den Zerfall eines festen Stoffes, übertragbar ist und dass sie dabei mehr als nur ein mathematisches Modell bedeutet. Verständlicherweise müssen bei der Übernahme einige Begriffe neu definiert werden und es scheint sich momentan zu zeigen, dass Interpretierungsversuche, wie sie früher in der Homogenkinetik unter den Stichworten "Stosstheorie" und "Theorie des aktiven Übergangszustandes" erfolgt sind, in der Heterogenkinetik noch weit vom Abschluss entfernt stehen. Hier soll deshalb der Versuch unternommen werden, zu erläutern, welchen Inhalt diese Konzeption in der Heterogenkinetik besitzen könnte und weiter soll über praktische Erfahrungen berichtet werden, wie die betreffenden Grössen experimentell ermittelt werden können.

Zunächst einmal darf der in der Homogenkinetik gebräuchliche Ausdruck "Konzentration" nicht in die Heterogenkinetik übernommen werden, da er bei reinen festen Stoffen seinen Sinn verliert; man darf jedoch "Konzentration" einfach durch "Menge" ersetzen.

Weiter werden Festkörper-Reaktionen heute in den wenigsten Fällen mit isothermen Methoden, sondern fast ausschliesslich bei linear gesteigerter Temperatur, also progressiv, untersucht. Dies macht man einmal aus methodischen Gründen, hier sei an die Differenzthermoanalyse erinnert, zum anderen, weil es sich gezeigt hat, dass die Auswertung dadurch erheblich vereinfacht wird, insbesondere dann, wenn es

gelingt, die momentane Reaktionsrate direkt und kontinuierlich zu messen. Hier ist vor allem an die Differentialthermogravimetrie oder an die gasanalytischen Methoden zu denken. Führt man in die Arrhenius-Gleichung die Aufheizrate

$$m = dT/dt \quad (3)$$

ein, so wird aus ihr zunächst

$$v = \frac{d[P]}{dT} = \frac{A}{m} e^{-E/RT^*} \cdot [P]^n, \quad (1^*)$$

wobei T^* die linear ansteigende Temperatur ist.

Man kann leicht zeigen, dass sich durch diese Änderung an der Dimension des Präexponentialfaktors A nichts ändert. Bei $n = 1$ besitzt er also wieder die Dimension einer Schwingung. Darunter ist etwa jene Schwingung vorstellbar, die das abzuspaltende Teilchen ausführt und deren Amplitude bei weiterer Energiezufuhr irgendwann einen kritischen Wert erreicht, der dann zum Bruch der Bindung führt. Diese Betrachtung ist formal nur für $n = 1$ streng gültig. Es zeigt sich jedoch, dass man bei Heterogenreaktionen sehr häufig Werte für n findet, die kleiner als eins sind. Um hier nicht unnötig in Schwierigkeiten zu geraten, sollte man in der Festkörperkinetik einfach den unverfänglichen Ausdruck Präexponentialfaktor verwenden.

Unter E ist auch in der Heterogenkinetik eine Aktivierungsenergie zu verstehen, wobei man jedoch berücksichtigen muss, dass sie unter Umständen komplex aus mehreren Einzelaktivierungsenergien zusammengesetzt sein kann, die nicht konstant sein müssen und deren Verhältnis zueinander auch nicht konstant zu sein braucht. Hier sei nur an Diffusionsvorgänge erinnert, wo man eine Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion und eine für die innere Diffusion kennt, deren relativer Einfluss auf den Gesamtvorgang temperaturabhängig ist. Weiterhin ist die ebenfalls temperaturabhängige Zahl der Fehlorderungen von entscheidendem Einfluss auf den Ablauf von Festkörperreaktionen.

Es bleibt schliesslich noch die Grösse n zu interpretieren. Die Reaktionsordnung beschreibt, wie bereits ausgeführt, die verschiedene Abhängigkeit der Rate von der Restkonzentration, hier also von der Restmenge.

In der klassischen Festkörperchemie existieren Anlauf- und Zundergesetze, bei denen man verschiedene Abhängigkeiten für die Schichtdicken Δd , also des Umsatzes, von der Zeit t kennt¹. So gibt es ein

logarithmisches Zeitgesetz	$\Delta d \sim \log t$
invers logarithmisches Zeitgesetz	$\Delta d \sim \text{const.} - \log t$
lineares Zeitgesetz	$\Delta d \sim t$
parabolisches Zeitgesetz	$\Delta d \sim t^{1/2}$ und ein
kubisches Zeitgesetz	$\Delta d \sim t^{1/3}$.

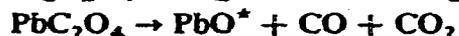
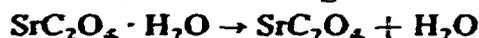
Hinter diesen verschiedenen Zeitgesetzen verbergen sich ganz bestimmte Mechanismen, wobei bekannt ist, dass die hier angegebenen Beziehungen nur im Sinne von Grenzfällen Bedeutung haben können.

Eine direkte, formale Verknüpfung der genannten Zeitgesetze mit der Arrhenius-Gleichung ist nicht möglich, da bei den einen der Umsatz und im letzteren Fall

die restmengenabhängige Rate mit der Zeit in Zusammenhang gebracht wird. Aber auch bei der in die Festkörperchemie übernommenen Arrhenius-Gleichung kann man den verschiedenen Werten von n einen ganz bestimmten Typ von Reaktionsmechanismus als physikalisch sinnvoll unterlegen.

Ist $n = 1$, so bedeutet dies, dass die noch vorhandene Menge $[P]$ des Stoffes vollständig für die Reaktion zur Verfügung steht, so wie dies etwa beim radioaktiven Zerfall gegeben ist. Für die Festkörperchemie heisst das, die Substanz kann bei Aufbringung der Aktivierungsenergie auch aus dem Innern heraus reagieren, bzw. zerfallen. Das heisst weiter, dass bei diesem Reaktionstyp der An- und Abtransport der flüchtigen Reaktionskomponenten die eigentliche Reaktion nicht beeinflusst.

Nach eigenen Untersuchungen² findet man den Wert $n = 1$ bei einigen Dehydratisierungsreaktionen, bei der Zersetzung bestimmter Metalloxalate, wenn Kohlenmonoxid und -dioxid in einem gemeinsamen Schritt abgegeben werden und bei der Reduktion einiger Metalloxide durch Wasserstoff, etwa

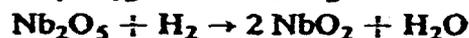
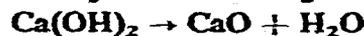
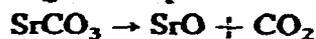


Relativ leicht zu erklären wäre auch der Fall $n = 0$, der in dieser extremen Form bei eigenen Untersuchungen nicht aufgefunden worden ist. Bei $n = 0$ übt die Menge der Substanz in keiner Weise einen Einfluss auf die Reaktionsrate aus, die demnach anderweitig limitiert sein muss. Man kann einen derartigen Vorgang jedoch experimentell simulieren: oxydiert man beispielsweise Niob-Metallpulver im Sauerstoff-Strom in einem Tiegel, der durch einen mit einem sehr feinen Loch versehenem Deckel verschlossen ist, so beobachtet man einen Verlauf der Reaktionsrate, der mit den berechneten Modell-Vorstellungen völlig übereinstimmt. Der limitierende Schritt ist hier der Durchtritt des Sauerstoffs durch die kleine Öffnung und der ist natürlich völlig unabhängig von der Substanzmenge.

Physikalisch sinnvoll ist auch die Annahme, dass eine Reaktion nur von der Oberfläche des Stoffes aus möglich ist. Da zwischen der Oberfläche O und der Molzahl mol bei konstanter Teilchenzahl die Beziehung

$$O \sim \text{mol}^{2/3} \quad (4)$$

besteht², wäre der Reaktionsexponent für derartige, nur von der Oberfläche aus verlaufenden Reaktionen $n = 2/3$. Tatsächlich findet man bei der experimentellen Bestimmung des Reaktionsexponenten häufig Werte, die ganz in der Nähe von $2/3$ liegen. Beispiele sind etwa die Reaktionen²



* Ein Teil des Bleioxids wird durch das Kohlenmonoxid zum Metall reduziert.

Im Gegensatz zu den Beispielen mit $n = 1$ sind bei diesen Reaktionen also die Diffusionsprozesse des Reaktionsproduktes, Kohlendioxid oder Wasser, bzw. des Reaktionspartners Wasserstoff im Innern der Substanz bei den Temperaturen der Zerfalls- oder Reduktionsreaktion sehr stark gehemmt.

Im Falle des Manganoxides ist also nach diesen Vorstellungen der Wasserstoff schon vor der Reduktion in das Innere des Oxids eindiffundiert. In der Literatur findet man Belege für einen derartigen Mechanismus. Beispielsweise ist bei der thermogravimetrischen Untersuchung der Reduktion von Molybdän(VI)-oxid durch Wasserstoff beobachtbar, dass das Gewicht der Probe zunächst zunimmt³. Das ist nur durch eine Wasserstoff-Aufnahme ohne gleichzeitige Reduktion zu erklären.

Selbstverständlich spielen bei Reaktionen von der Oberfläche aus die Korngrösse und die Korngrössenverteilung eine wichtige Rolle. Es ist auch nicht ohne Einfluss, wenn die Körner bei der Reaktion zerplatzen und dadurch neue Oberfläche geschaffen wird oder wenn die Reaktionsprodukte die Oberfläche blockieren und dadurch neue Diffusionsschranken entstehen. Systematische Untersuchungen zu derartigen Phänomenen sind zur Zeit im gange.

Genau so wie die Zeitgesetze der Zunder- und Anlaufvorgänge nur als Grenzvorstellungen zu betrachten sind, sind die hier vorgebrachten drei Modelle für $n = 0$, $= 2/3$ und $= 1$ nur als Extremfälle zu werten. Bei Überlagerung der Modelle werden auch Zwischenwerte für n auftreten. Beispielsweise wird bei der Kombination einer Oberflächenreaktion mit einer zusätzlichen Diffusion durch die Reaktionsprodukte hindurch ein Wert zwischen $2/3$ und 0 zu erwarten sein. Dagegen wird bei der Kombination mit einem Mechanismus, bei dem der Reaktionspartner auch in gewissem Umfange in das Innere eindiffundieren kann, ein Wert zwischen $2/3$ und 1 auftreten. Dabei sind keine Aussagen darüber gemacht, ob dieser Zwischenwert konstant bleibt oder ob er sich im Verlaufe der Umsetzung ändert. Modelluntersuchungen zu diesem Problemkreis sind hier in Angriff genommen. Reaktionsexponenten mit $n > 1$ dürften, da mit Ausnahme von katalytischen Effekten ein überdimensionaler Einfluss der Substanzmenge nicht denkbar ist, in der Praxis nicht vorkommen. Nach den vorliegenden Untersuchungen scheint es auch tatsächlich so zu sein, dass alle derartigen Ergebnisse durch komplexe Mehrschritt-Reaktionen vorgetäuscht werden.

PRAKTISCHE AUSWERTUNG DER ARRHENIUS-GLEICHUNG

Wie bereits erwähnt, arbeitet man heute fast ausschliesslich mit progressiver Temperaturführung und anstelle der klassischen Arrhenius-Gleichung erhält man dann^{2, 4} für $n = 1$:

$$v_1 = \frac{d[P]}{dT} = \frac{A}{m} [P] \times \exp \left(\frac{-E}{RT} - \frac{AR}{mE} T^2 e^{-E/RT} \right) \text{ und} \quad (5)$$

für $n \neq 1$:

$$v_n = \frac{d[P]}{dT} = \frac{A}{m} e^{-E/RT} \left[[P]^{-(n-1)} + (n-1) \frac{AR}{mE} T^2 e^{-E/RT} \right]^{-n/(n-1)} \quad (6)$$

Diese beiden Gleichungen sind sehr gut geeignet, um einzelne Werte der Rate v bei beliebigen Temperaturen zu berechnen, da $[P]$ hier die Ausgangsmenge ist. Will man jedoch komplette Reaktionsabläufe mit Hilfe kleinerer, programmierbarer Tischcomputer berechnen oder direkt plotten, so erweist sich die Verwendung der modifizierten Gleichung (1*) als günstiger: die klassische Gleichung ist im Programmablauf einfacher und schneller, man kann für alle Reaktionsexponenten das gleiche Programm benutzen und sie enthält nicht die einschränkende Bestimmung, dass $2RT \ll E$ sein muss. Diese Bedingung kommt durch ein nicht lösbares Integral in die progressiven Gleichungen (5) und (6). Die Genauigkeit, die man bei schrittweisem, numerischem Auswerten mit ständig erhöhtem T erhält, ist bei entsprechend kleinen Schritten, und das ist etwa 1 K, völlig ausreichend.

Der durch ein Maximum gehende Verlauf der Rate v bei progressiver Temperaturführung und der Zusammenhang dieser differentiellen Darstellung mit integralen Kurven (z.B. Thermogravimetrie) ist in der einschlägigen Literatur beschrieben⁵.

Wie kann man nun die kinetisch interessierenden Grössen Aktivierungsenergie, Präexponentialfaktor und Reaktionsexponent aus einer solchen thermoanalytischen Messung erhalten?

Ganz am Anfang dieser Bemühungen muss die Bestimmung des Reaktionsexponenten n stehen und dies ist, wie sich in der Praxis zeigt, der schwierigste und zugleich kritischste Teil der Aufgabe.

ERMITTLUNG DES REAKTIONSEXONENTEN n

Zunächst muss einmal festgestellt werden, dass alle in der Homogenkinetik bewährten Methoden zur Bestimmung der n . oder $1/n$. Ordnung dann nicht brauchbar sind, wenn n aus methodischen Gründen eine ganze Zahl sein muss. Im Experiment zeigt sich, dass n bei Festkörperreaktionen fast ausschliesslich nicht ganzzahlig ist. Von den Methoden, die für beliebige Werte von n anwendbar sind, dürfte das Kissingersche "shape-index"-Verfahren das bekannteste sein^{6, 7}, dass zudem den grossen Vorteil aufweist, dass hierbei die Grösse n explizit erscheint. Die Praxis zeigt die Grenzen des Verfahrens: die Wendetangenten sind nicht immer ganz eindeutig zu finden und entsprechend unsicher werden die Werte für S und n .

Eine weitere sehr nützliche Methode leitet sich aus der logarithmierten Form der Arrhenius-Gleichung ab, die zunächst umgeformt wird zu

$$\frac{v/[P]^n}{A} = e^{-E/RT}, \text{ woraus dann wird}$$

$$\ln(v/[P]^n) = -E/RT + \ln A \quad (7)$$

Man erhält also bei der graphischen Darstellung von $\ln(v/[P]^n)$ gegen $1/T$ dann eine Gerade, wenn n richtig gewählt wurde. Der Ausdruck $v/[P]^n$ ist im Falle einer Kombination TG/DTG-Messung besonders leicht zu bestimmen: er ist nichts anderes als die Momentanrate v dividiert durch die Restmenge an P; der eine Wert, v , kann

bequem aus der DTG-, der andere, P, aus der TG-Kurve entnommen werden. Ein gewisser Nachteil ist die nichtexplizite Darstellung des Reaktionsexponenten. Die Speicherung der Messdaten auf Band ist hier bei den unter Umständen öfters zu wiederholenden Berechnung eine grosse Hilfe.

Ausser den beiden genannten Methoden ist hier noch auf zwei Verfahren aufmerksam zu machen, durch die man Hinweise, und zwar sehr brauchbare Hinweise, auf die ungefähre Grösse des Reaktionsexponenten erhält. Einmal ist hier zu nennen die Abhängigkeit der Temperatur der maximalen Reaktionsrate von der Anfangsmenge.

Der Reaktionsexponent $n = 1$ zeichnet sich dadurch aus, dass die Temperaturlage der maximalen Reaktionsrate unabhängig ist von der eingesetzten Substanzmenge. Findet man bei zwei Messungen mit unterschiedlichen Einwaagen die selbe Maximumtemperatur, so ist $n = 1$. Ist $n < 1$, so verschieben sich die Maximalagen mit steigender Einwaage nach höheren Temperaturen und bei $n > 1$, dem bei Festkörperreaktionen vermutlich nur theoretischen Fall, nach tieferen Temperaturen. Man kann also mit Hilfe von zwei Messungen mit verschiedenen Einwaagen sofort sagen, ob n gleich, kleiner oder eventuell grösser eins ist. Einen weiteren Hinweis auf n erhält man schliesslich noch bei der Anwendung der "Gitty"-Methode, auf die noch eingegangen wird.

AKTIVIERUNGSENERGIE UND PRÄEXPONENTIALFAKTOR

Die beiden anderen wichtigen Grössen der Kinetik, die Aktivierungsenergie E und den Präexponentialfaktor A wird man wie bei den isothermen Untersuchungen auch bei den progressiven Verfahren stets gemeinsam ermitteln. Der Einfluss dieser beiden Grössen auf die Lage der Rate/Temperatur-Kurve ist nun in ganz charak-

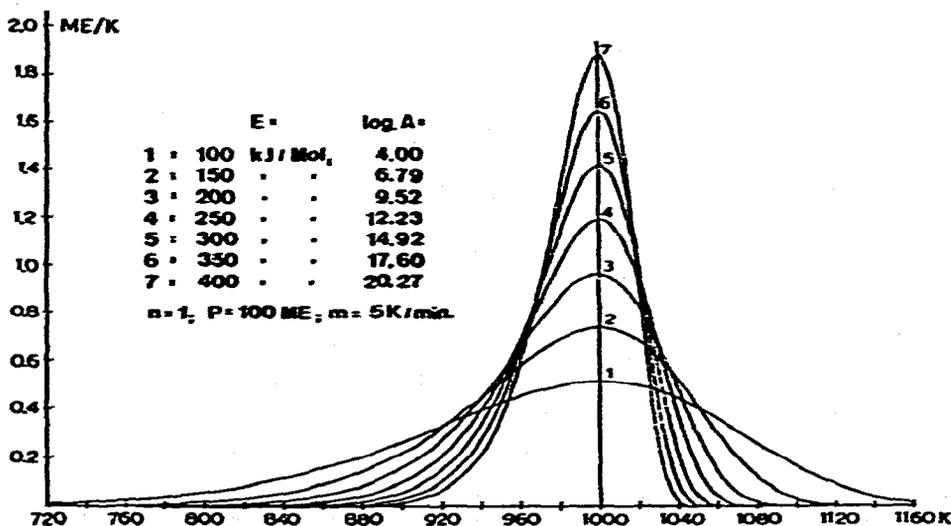


Fig. 1. Verschiedene E/A -Kombinationen mit identischem T_{max} bei $n = 1$.

teristischer Weise der folgende^{2, 4}: je höher die Aktivierungsenergie ist, um so weiter ist der gesamte Reaktionsverlauf nach höheren Temperaturen verschoben; ein grösser werdender Präexponentialfaktor verschiebt die Reaktionskurve dagegen nach tieferen Temperaturen. Die beiden Effekte sind also gegenläufig und man kann durch geeignete Kombination der beiden Werte beliebig viele Kurven erhalten, deren Maxima bei der selben Temperatur liegen, so wie dies in Fig. 1 dargestellt ist. Die einzelnen Kurven unterscheiden sich, wie man sieht, sehr deutlich voneinander. Im Falle von $n = 1$ kann man die richtige Wertekombination relativ einfach mit Hilfe der Beziehung

$$A = \frac{m E}{RT_{\max}^2} e^{+E/RT_{\max}} \quad (8)$$

ermitteln. T_{\max} , die Temperatur der maximalen Rate, ist bekannt und man plottet einfach zwei oder drei Kurven mit variiertem E durch und kann dann davon Gebrauch machen, dass innerhalb nicht zu weit gewählter Grenzen die Differenz der Peakhöhen proportional ist der Differenz der Aktivierungsenergien. Die ohne zu grossen Zeitaufwand erreichbare Genauigkeit dürfte in der Gegend von 2–5 kJ liegen. Ob eine exaktere Bestimmung der Aktivierungsenergie überhaupt sinnvoll ist, kann in an betracht ihrer komplexen Natur bezweifelt werden.

Im Falle von $n = 1$ ist die Ermittlung von E und A also ziemlich einfach. Leider existiert für $n \neq 1$ kein (8) entsprechender Ausdruck. Deshalb wurde im hiesigen Institut versucht, eine ähnlich einfache Methode zu finden, die für alle Werte von n anwendbar ist.

DIE "GITY"-METHODE

Beim Plotten von Reaktionsläufen fällt auf, dass es bestimmte Kurvenscharen gibt, die nach der Art der isosbestischen Punkte bei Extinktionskurven, alle durch einen gemeinsamen Punkt laufen. Solch eine Schar ist in Fig. 2 dargestellt. Dieser gemeinsame Schnittpunkt, an dem alle Reaktionsabläufe die gleiche Rate, die gleiche Geschwindigkeit aufweisen, wurde "isotachider Punkt" genannt. Die Bedingung, die die unterschiedlichen E/A -Kombinationen erfüllen müssen, damit sich ein isotachider Punkt ergibt, kann wie folgt abgeleitet werden:

Ein Reaktionsablauf 1 erreicht bei der Temperatur T_1 des isotachiden Punktes eine Rate v_1 , die durch folgende drei Faktoren bestimmt ist:

$$A \times e^{-E_1/RT_1} \times [P_1]^n = v_1, \quad (9)$$

wobei $[P_1]$ die bei diesem Lauf bis zur Temperatur T_1 noch verbliebene Restmenge an P bedeutet.

Der Lauf 2 wird durch eine neue Aktivierungsenergie E_2 , ausserdem durch eine neue Restmenge $[P_2]$, die sich jedoch in diesem Stadium des Ablaufes nur unbedeutend von $[P_1]$ unterscheidet, bestimmt. Damit nun $v_2 = v_1 = v_i$ wird,

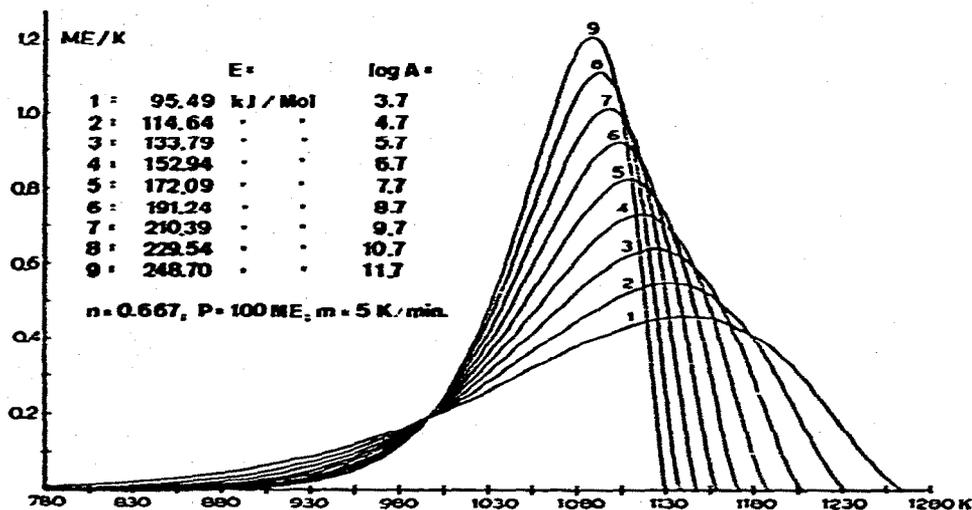


Fig. 2. Reaktionskurvenschar mit "isotachidem Punkt".

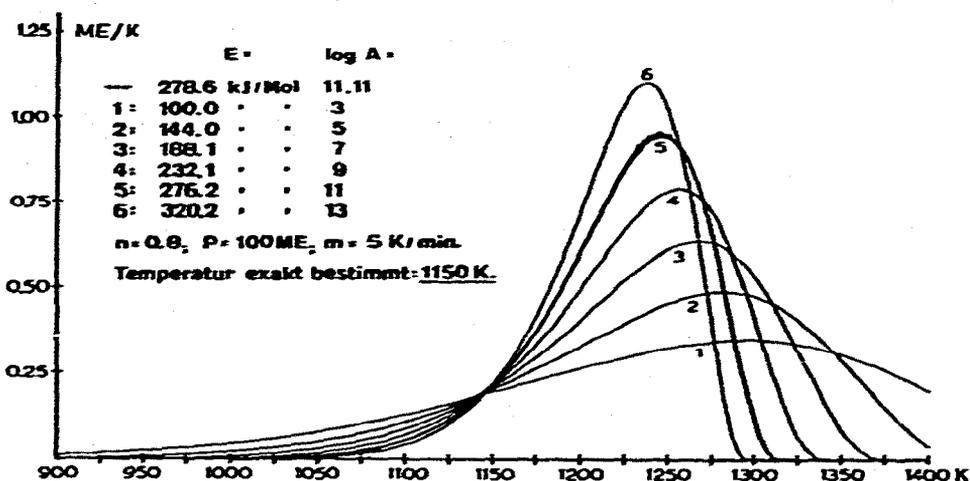


Fig. 3. Anwendungsbeispiel für die "Gitty"-Methode.

braucht man also nur den Beitrag des geänderten Wertes E_2 durch eine entsprechende Änderung des Präexponentialfaktors aufzufangen: aus A wird dann $(A + \Delta A)$:

$$(A + \Delta A) \times e^{-E_2/RT_i} \times [P_2]^n = v_2 = v_1 = v_i \quad (10)$$

Durch einfaches Logarithmieren und Umstellen kommt man schliesslich zu den beiden folgenden Gleichungen, die sehr bequem auswertbar sind:

$$E_2 = E_1 + RT_i \times \ln[A + \Delta A]/A \text{ und} \quad (11)$$

$$\ln(A + \Delta A) = (E_2 - E_1)/RT_i + \ln A \quad (12)$$

Erhöht man beispielsweise den Präexponentialfaktor jeweils um eine Zehnerpotenz, so ist E_2 um $2,303 RT_i$ grösser als E_1 .

Auf dieser Grundlage lässt sich nun ein Verfahren zur Ermittlung der kinetischen Daten gründen, das hier der Kürze halber "Gitty"-Methode genannt werden soll (Gebrauch isotachider Punkte zur kinetischen Analyse).

Die Ermittlung läuft nun wie folgt ab: Ist in Fig. 3 der kreispunktierte Kurvenzug der gemessene Reaktionsverlauf, so sucht man dazu eine beliebige Kurve 1, die die gemessene Kurve lediglich am Anfang irgendwo zu schneiden braucht. Der Schnittpunkt liefert die Temperatur T_i . Man erhöht jetzt den Präexponentialfaktor A der 1. Näherungskurve nach Gleichung (11) so lange bis Deckung eintritt. Macht man von der Tatsache Gebrauch, dass die Unterschiede in den Peakhöhen der einzelnen Näherungskurven in recht gutem Masse proportional $\Delta \log A$ ist, so lässt sich das Verfahren erheblich abkürzen. In der Fig. 3 ist die 5. Näherungskurve mit der zu ermittelnden absichtlich nicht ganz zur Deckung gebracht, um die erreichbare Genauigkeit zu demonstrieren.

STÖRANFÄLLIGKEIT DER "GITTY"-METHODE

Die Anwendbarkeit eines Verfahrens leidet nun in der Praxis sehr häufig darunter, dass dabei Größen eingesetzt werden müssen, die aus irgendwelchen Gründen kritisch sind. Zur Illustration sei das folgende Beispiel gebracht. Ausgehend von der alten Faustregel, dass sich eine Reaktionsrate bei Erhöhung der Temperatur um 10 K verdoppelt, was streng bei einer bestimmten Aktivierungsenergie nur für eine genau festgelegte Temperatur zutrifft, könnte die Aktivierungsenergie sehr bequem auf folgender Basis bestimmt werden:

Für die Reaktionsrate bei der Temperatur T gilt

$$v_T = A \times e^{-E/RT} \times [P_T]^n \quad (13)$$

und für die Rate bei um 10 K erhöhter Temperatur

$$v_{T+10} = A \times e^{-E/R(T+10)} \times [P_{T+10}]^n, \quad (14)$$

wobei die zweite Rate entsprechend

$$v_{T+10}/v_T = f \quad (15)$$

um den Faktor f höher ist als die erste.

Da $[P_T]^n$ sich von $[P_{T+10}]^n$ nur sehr wenig unterscheidet, gilt die Beziehung $f \times \exp(-E/RT) = \exp(-E/R(T+10))$,

daraus

$$\log f = \frac{E}{2,303 R} (1/T - 1/T + 10)$$

und weiter

$$E = \frac{2,303 R \log f}{1/T - 1/T + 10} \quad (16)$$

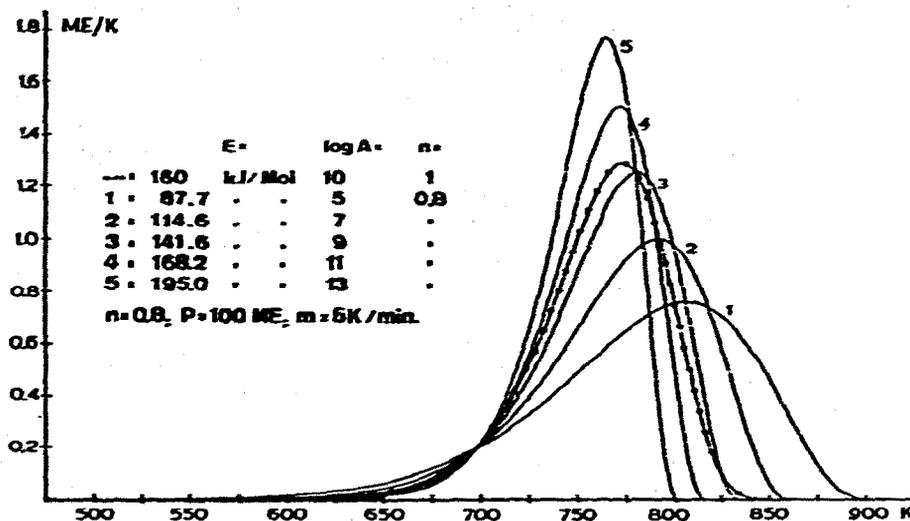


Fig. 4. Auswirkung eines falschen Reaktionsexponenten auf die "Gitty"-Methode.

Demnach braucht man also nur das Verhältnis der Reaktionsraten bei den Temperaturen T and $T + 10$ zu bestimmen und kann dann sehr einfach nach Gleichung (16) die Aktivierungsenergie berechnen. Es zeigt sich jedoch, dass dazu die Temperaturen mit kaum zu erreichender Genauigkeit bestimmt werden müssen.

Aus dieser Erfahrung heraus wurde die "Gitty"-Methode auf ihr Verhalten gegenüber fehlerhaften Temperaturbestimmungen geprüft. Es zeigt sich, dass bei zu hoher Bestimmung der Temperatur der isotachide Punkt deutlich nach höheren Temperaturen verschoben neben der gemessenen Kurve liegt und umgekehrt. Die fehlerhafte Bestimmung macht sich also sofort bemerkbar und kann entsprechend korrigiert werden.

Eine andere kritische Grösse ist der Reaktionsexponent n . Der Einfluss dieses Exponenten auf die Kurvenform ist in der Literatur mehrfach beschrieben worden^{6, 8}. In der letzten Fig. 4 ist die Auswirkung eines falsch bestimmten Reaktionsexponenten auf die "Gitty"-Methode gezeigt. Auch hier wird der Fehler sofort erkennbar, insbesondere am Kurvenausklang, und darüber hinaus ist auch die Richtung der notwendigen Korrektur klar zu sehen.

DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie bin ich für die Gewährung von Forschungsmitteln zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 H. Schmalzried, *Festkörperreaktionen—Chemie des festen Zustandes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1971.
- 2 D. Krug, *Kinetische Untersuchung der Reaktionen von und an festen Stoffen*, Habilitationsschrift, Tübingen, 1971.

- 3 D. Dollimore und G. Rickett, *Therm. Anal.*, 2 (1972) 43.
- 4 K. H. van Heck, H. Jüntgen und W. Peters, *Ber. Bunsenges.*, 71 (1966) 113.
- 5 D. Krug, *Chem.-Ing. Techn.*, 46 (1974) 839.
- 6 H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1702.
- 7 D. Krug, *Thermochim. Acta*, 10 (1974) 217.
- 8 K. H. van Heck und H. Jüntgen, *Ber. Bunsenges.*, 72 (1968) 1223.