

BEITRAG ZUR KINETIK VON FESTKÖRPERREAKTIONEN UNTER NICHT-ISOTHERMEN BEDINGUNGEN

S. BOY UND K. BÖHME

VEB Mansfeld Kombinat "Wilhelm Pieck", Forschungsinstitut für NE-Metalle, Freiberg (D.D.R.)
(Eingegangen am 7. September 1976)

ABSTRACT

On the basis of the method developed by Coats and Redfern for determining kinetic parameters from non-isothermal measurements, a computing programme is described which enables us to find the most probable reaction mechanism from 11 kinetic equations by using a statistic test method. This mechanism can be due to diffusion, nucleation, chemical reactions and phase boundary reactions. First, theoretical studies were carried out to prove the validity of the model equations for the whole TG-curve.

The kinetic parameters were calculated with the help of linear regression. The dispersion of the TG-values caused by automatic data acquisition is compensated by weighting each value. The residual dispersion was used as a distinguishing feature for the different kinetic models.

The dehydration of kaolin shows the efficiency of the programme and illustrates the selection of the most probable kinetic model. The representation of more results obtained by the described programme makes it possible to compare them with known values from other publications.

ZUSAMMENFASSUNG

Auf der Grundlage des von Coats und Redfern entwickelten Berechnungsverfahrens zur Bestimmung kinetischer Parameter aus nichtisothermen Messungen wird ein Rechenprogramm beschrieben, das es ermöglicht, aus 11 kinetischen Gleichungen mittels statistischer Testverfahren den wahrscheinlichsten Reaktionsmechanismus zu bestimmen. Dabei kommen sowohl die Diffusion und die Keimbildung als auch chemische Reaktionen und Phasengrenzreaktionen in Betracht. Als Ausgangspunkt wurden theoretische Untersuchungen der Modellgleichungen in Bezug auf ihre Gültigkeit für die gesamte TG-Kurve durchgeführt.

Die Berechnung der kinetischen Parameter erfolgt mittels linearer Regression, wobei durch Wichtung der einzelnen Werte eine durch die maschinelle Datenerfassung bedingte Streuung der TG-Werte ausgeglichen wird. Als Unterscheidungskriterium der einzelnen kinetischen Modelle dient die Reststreuung.

Am Beispiel der Entwässerung von Kaolin wird die Leistungsfähigkeit des Programms verdeutlicht und die Auswahl des wahrscheinlichsten kinetischen Modells veranschaulicht. Die Angabe weiterer mit dem beschriebenen Programm erhaltener Ergebnisse ermöglicht einen Vergleich mit bekannten Literaturwerten.

I. EINLEITUNG

Auf die wirtschaftliche Bedeutung der wissenschaftlichen Nutzung experimentell ermittelter reaktionskinetischer Parameter ist bereits hingewiesen worden¹. Die Kenntnis des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschrittes ist eine wichtige Voraussetzung zur optimalen Steuerung von technischen Prozessen. Dabei kommen sowohl die Diffusion und die Keimbildung als auch chemische Reaktionen und Phasengrenzreaktionen in Betracht.

Für die Bestimmung kinetischer Parameter unter dynamischen Bedingungen sind in der Literatur zahlreiche Methoden beschrieben worden, wobei die auf thermogravimetrischen Untersuchungen beruhenden Methoden in der letzten Zeit eine zentrale Stellung eingenommen haben²⁻⁹. Eine Bewertung der verschiedenen Verfahren soll hier nicht vorgenommen werden³. Ausgehend von der Zielstellung der vorliegenden Arbeit, ein Rechenprogramm für die Ermittlung des wahrscheinlichsten reaktionskinetischen Modells einer Festkörperreaktion aus TG-Experimenten zu schaffen, wurde die Integralmethode nach Coats-Redfern benutzt⁷. Unter Verwendung der formalkinetischen Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (1)$$

(für eine Reaktion der Form $aA_{(s)} \rightarrow bB_{(s)} + cC_{(g)}$) sowie der Arrhenius-Beziehung

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (2)$$

ergibt sich:

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot (1 - \alpha)^n$$

für Grenzflächenreaktionen und Kinetik 1. und 2. Ordnung. Bezieht man Diffusion und Keimbildung mit ein, so gilt allgemein für alle in Frage kommenden Mechanismen

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

mit k_0 : Frequenzfaktor (min^{-1}); E : Aktivierungsenergie (kJ mol^{-1}); R : $8,3128 \text{ J grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; n : Reaktionsordnung. Die Anwendung des Integralverfahrens auf verschiedene reaktionskinetische Modelle setzt theoretische Untersuchungen voraus, die Aufschluss darüber geben, welche der von Heide et al.¹⁰ zusammengestellten Zeitgesetze für die kinetische Auswertung von TG-Kurven anwendbar sind.

Als Entscheidungskriterium für die Gültigkeit eines oder mehrerer die Festkörperreaktion beschreibenden Modells bzw. Modelle wird der Vergleich der Reststreuungen mittels *F*-Test herangezogen.

An verschiedenen Beispielen, insbesondere der Entwässerung von Kaolinit, wird die Zuverlässigkeit des Rechenprogramms nachgewiesen. Das Programm ist für den automatischen Datentransfer und off-line-Rechnerbetrieb als auch für die manuelle Auswertung von TG-Kurven anwendbar.

2. THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN DER KINETISCHEN GESETZE

Geht man davon aus, dass als Grundlage für die kinetische Auswertung die Gewichtskurve dient, die monoton fallend ist und gegen einen endlichen Grenzwert > 0 konvergiert, und setzt man weiter voraus, dass die gesamte Gewichtskurve einer kinetischen Gleichung genügen soll, so lassen sich nicht alle zur Charakterisierung von Festkörperreaktionen dienenden Zeitgesetze¹⁰ für diese Auswertung verwenden.

Eine Auswahl lässt sich durch theoretische Untersuchungen der Ausgangsdifferentialgleichungen treffen bzw. durch theoretische Berechnungen der TG- und DTG-Kurven aus vorgegebenen E , k_0 und m -Werten. Betrachtet wurde im folgenden das Grenzwertverhalten für $T \rightarrow 0$ und $T \rightarrow \infty$ von $\alpha(T)$ und $\alpha'(T)$ für die unterschiedlichen Modelle sowie die Existenz eines Wendepunktes von $\alpha(T)$ und eines Extremwertes von $\alpha'(T)$.

Für Grenzflächenreaktionen und Kinetik 1. und 2. Ordnung gilt

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_0}{m} (1 - \alpha)^n e^{-E/RT}$$

mit m : Aufheizgeschwindigkeit in $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Für $n > 0$ existiert für die berechneten TG-Kurven ein Wendepunkt in T , in dem die DTG ein Extremum hat. Es lässt sich kein T finden, für das $\alpha'(T) = 0$ erfüllt ist, d.h. die TG-Kurve hat kein Extremum. Hieraus ergibt sich, dass sich entsprechend dem Kurvenverlauf die einfachen kinetischen Gesetze mit $0 < n \geq 2$ (> 2) zur Auswertung von Gewichtskurven eignen. Für $n < 1$ ist die Randbedingung der Ausgangsdifferentialgleichung $\alpha(T_{\text{END}}) = 1$ verletzt, es ergibt sich ein nicht definiertes α für $T \rightarrow \infty$ und damit eine nicht definierte TG-Kurve, jedoch lässt sich eine Auswertung nach diesen Gesetzen für eine vorgegebene Gewichtskurve durchführen, da dadurch $\alpha \leq 1$ vorgegeben ist.

Bei gleichem E , k_0 und m ist das Minimum der DTG-Kurve unabhängig von der Reaktionsordnung. Mit zunehmender Reaktionsordnung verläuft die DTG-Kurve flacher, die TG-Kurve fällt langsamer (Abb. 1).

Mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit wird das Minimum der DTG-Kurve zu grösseren T -Werten hin verschoben, der Betrag des maximalen DTG-Wertes nimmt ab.

Trägt man die DTG-Werte über die Zeit auf, d.h. betrachtet man $d\alpha/dt$, dann ergibt sich Abb. 2.

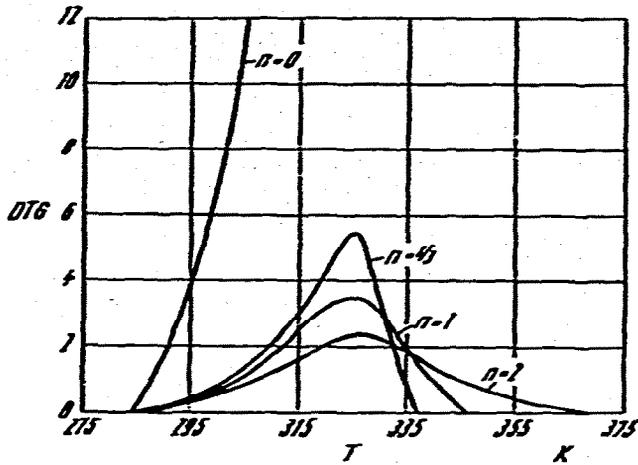


Abb. 1. DTG-Kurven in Abhängigkeit von der Reaktionsordnung. $E = 83,7 \text{ kJ mol}^{-1}$; $k_0 = 10^{13} \text{ min}^{-1}$; $m = 4^\circ\text{C min}^{-1}$.

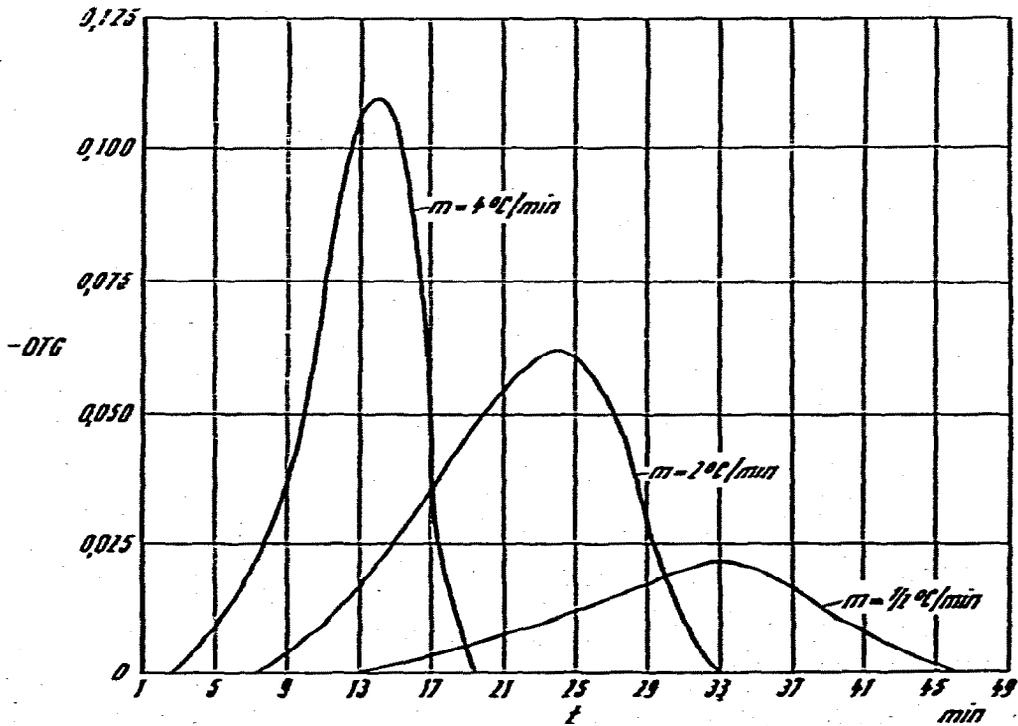


Abb. 2. Abhängigkeit Peaklage von der Aufheizgeschwindigkeit. $n = 1$; $E = 83,7 \text{ kJ mol}^{-1}$; $k_0 = 10^{13} \text{ min}^{-1}$.

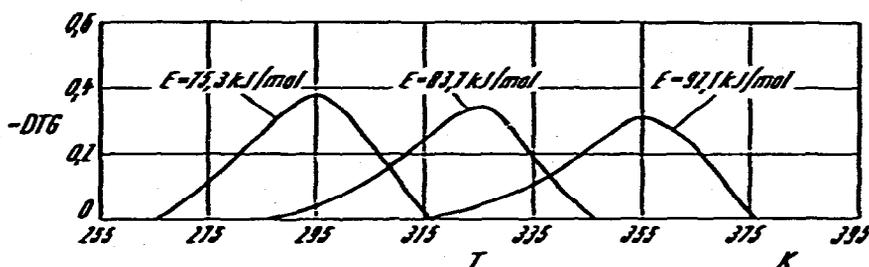


Abb. 3. Abhängigkeit der Peaklage von der Aktivierungsenergie. $n = 1$; $k_0 = 10^{13} \text{ min}^{-1}$; $m = 4^\circ\text{C min}^{-1}$.

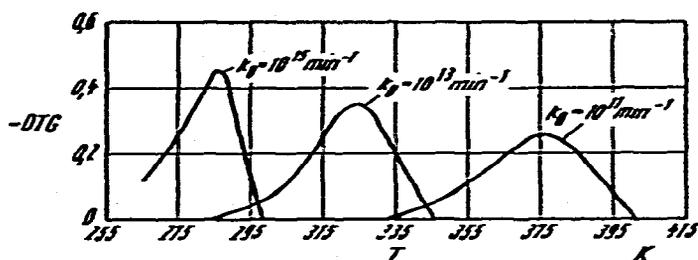


Abb. 4. Abhängigkeit der Peaklage von k_0 . $n = 1$; $E = 83,7 \text{ kJ mol}^{-1}$; $m = 4^\circ\text{C min}^{-1}$.

Für verschiedene E - und k_0 -Werte bei jeweils konstanten anderen Vorgabewerten ergeben sich die in Abb. 3 und 4 gezeigten Abhängigkeiten.

Geht man von der Ausgangsgleichung der t^n -Gesetze

$$\frac{dx}{dT} = (kx)^n$$

aus, so ergibt sich $0 \leq x < \infty$ für $0 < T < \infty$. Aus der Ableitung dieser Gleichung folgt, dass die Gleichung

$$\frac{E}{RT^2} = -\frac{nk_0}{m} e^{-E/RT}$$

erfüllt sein muss, wenn die TG-Kurve einen Wendepunkt und die DTG-Kurve ein Extremum haben soll. Da die linke Seite der Gleichung stets positiv, die rechte jedoch auf Grund der Definition der einzelnen Größen negativ ist, gibt es kein T , das dieser Gleichung genügt.

Daraus ergibt sich, dass die nach den t^n -Gesetzen berechneten TG-Kurven streng fallend und nicht begrenzt sind, d.h. der Gewichtsverlust nimmt ständig zu. Die DTG-Kurve geht gegen $-\infty$, sie besitzt kein Minimum (Abb. 5).

Die t^n -Gesetze sind auf Grund der eingangs gemachten Voraussetzungen, dass die kinetischen Gesetze die gesamte TG-Kurve widerspiegeln sollen, nicht sinnvoll für die Auswertung von Gewichtskurven.

Bei der theoretischen Untersuchung der eindimensionalen Diffusion ergeben

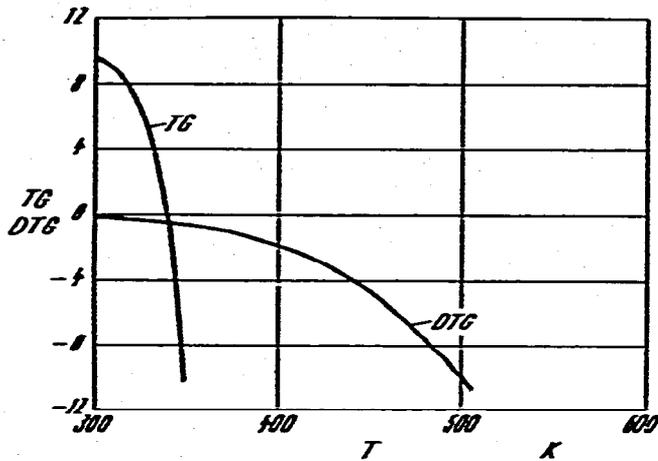


Abb. 5. Theoretisch berechnete TG- und DTG-Kurven nach den r^n -Gesetzen. $E = 41,86 \text{ kJ mol}^{-1}$; $m = 4^\circ\text{C min}^{-1}$; $k_0 = 100 \text{ min}^{-1}$; $n = 1/4$.

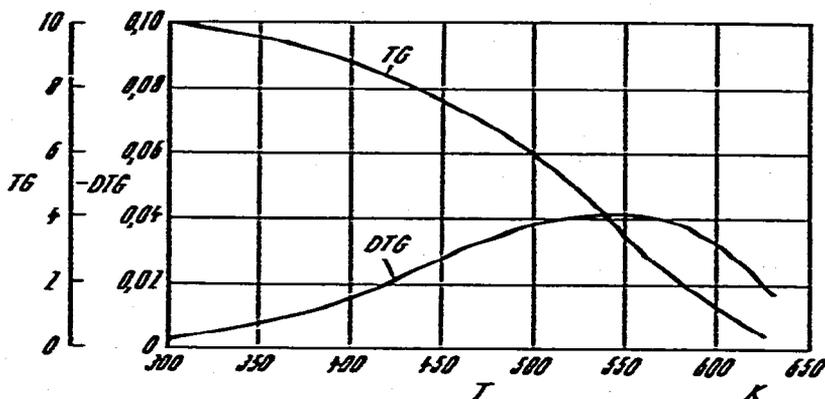


Abb. 6. Theoretisch berechnete Werte nach der Ginstling-Brounstein-Gleichung. $E = 41,86 \text{ kJ mol}^{-1}$; $k_0 = 100 \text{ min}^{-1}$; $m = 1^\circ\text{C min}^{-1}$.

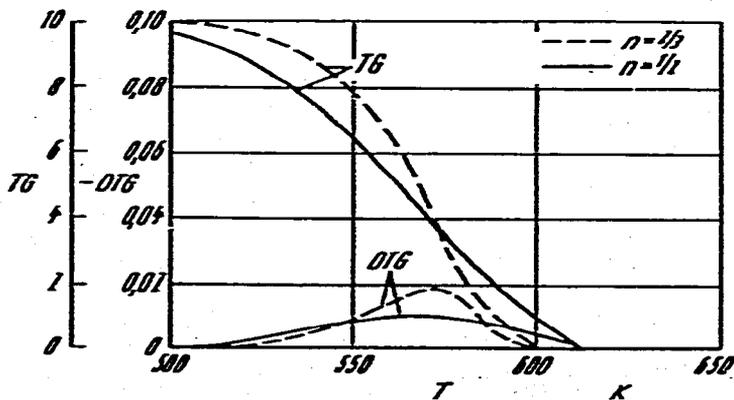


Abb. 7. Theoretisch berechnete Werte nach den Avrami-Gleichungen. $E = 41,86 \text{ kJ mol}^{-1}$; $k_0 = 100 \text{ min}^{-1}$; $m = 1^\circ\text{C min}^{-1}$.

sich die gleichen Aussagen wie für die t^n -Gesetze, wobei die TG-Kurve nicht so stark fällt, sondern annähernd linear verläuft, und die DTG-Kurve demzufolge für bestimmte Temperaturbereiche als konstant angenommen werden kann.

Für die zweidimensionale Diffusion, die Jander-Gleichung und die Ginstling-Brounstein-Gleichung ergeben sich Kurvenbilder, die sich als eine Gewichtskurve interpretieren lassen (Abb. 6).

Analog gelten diese Aussagen für die Avrami-Gleichungen (Abb. 7).

Für das exponentielle Zerfallsgesetz ergibt sich aus $\alpha'(T) = 0$

$$\frac{k_0}{m} \left(I(T) - \frac{RT^2}{E} e^{-E/RT} \right) = e^{-1}$$

Der Klammerausdruck ist der bei der Anwendung der Näherungsformel entstehende Fehler, der zwischen 10^{-19} und 10^{-5} liegt. Bei geeigneter Wahl von k_0 lässt sich stets ein T finden, das die obige Gleichung erfüllt. Jedoch muss k_0 auf Grund der Grössenordnung des Fehlers sehr gross gewählt werden, so dass $\alpha > 1$ wird, da

$$\alpha = 1 + \ln \left(\frac{k_0}{m} i(T) + e^{-1} \right) \text{ gilt.}$$

D.h. $\alpha(T)$ besitzt einen Wendepunkt, $\alpha'(T)$ demzufolge einen Extremwert, jedoch nur für Wertekombinationen k_0 , E und T , für die $\alpha > 1$ ist. Daraus folgt, dass das exponentielle Zerfallsgesetz für das im folgenden beschriebene Auswertverfahren nicht anwendbar ist.

Aus den mathematischen Untersuchungen der einzelnen Gleichungen für die verschiedenen kinetischen Gesetze sowie der theoretischen Berechnung von TG- und DTG-Kurven ergibt sich, dass nur folgende kinetischen Modellgleichungen eine Gewichtskurve in deren Gesamtheit charakterisieren können: Kinetik 1. und 2. Ordnung, Phasengrenzreaktionen, 2-dimensionale Diffusion, Jander-Gleichung, Ginstling-Brounstein-Gleichung, und Avrami-Gleichungen.

3. RECHENPROGRAMM

3.1. Allgemeine Grundlagen

Analog zu dem von Coats und Redfern⁷ angegebenen Lösungsweg ergibt sich ausgehend von (3) und unter Ausnutzung der Linearität der Aufheizgeschwindigkeit

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_0}{m} e^{-E/RT} f(\alpha)$$

Durch Umformung und Integration erhält man

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{m} \int_0^T e^{-E/RT} dT = \frac{k_0}{m} J(T) \quad (4)$$

TABELLE 1

KINETISCHE GLEICHUNGEN FÜR DAS RECHENPROGRAMM

Nr.	Ausgangsdiff. Gleichung	Integrierte Form	Linearisierter Ausdruck	Mechanismus
1	$\frac{da}{dt} = k(1-a)^{1/2}$	$a = 1 - \left(1 - \frac{2k_0}{3m} I(T)\right)^{3/2}$	$\ln(1 - \sqrt[3]{(1-a)^3}) - \ln 2/3 - 2 \ln T = y$	Grenzflächenreaktion
2	$\frac{da}{dt} = k(1-a)^{1/2}$	$a = 1 - \left(1 - \frac{k_0}{2m} I(T)\right)^2$	$\ln(1 - \sqrt{1-a}) - \ln \frac{1}{2} - 2 \ln T = y$	Grenzflächenreaktion
3	$\frac{da}{dt} = k(1-a)^{2/3}$	$a = 1 - \left(1 - \frac{k_0}{3m} I(T)\right)^3$	$\ln(1 - \sqrt[3]{1-a}) - \ln \frac{1}{3} - 2 \ln T = y$	Grenzflächenreaktion
4	$\frac{da}{dt} = k(1-a)$	$a = 1 - \exp\left(-\frac{k_0}{m} I(T)\right)$	$\ln(-\ln(1-a)) - 2 \ln T = y$	Kinetik 1. Ordnung
5	$\frac{da}{dt} = k(1-a)^{2/3}$	$a = 1 - \left(1 + \frac{k_0}{2m} I(T)\right)^{-2}$	$\ln((1-a)^{-1/2} - 1) - \ln \frac{1}{2} - 2 \ln T = y$	Grenzflächenreaktion
6	$\frac{da}{dt} = k(1-a)^2$	$a = 1 - \left(1 + \frac{k_0}{m} I(T)\right)^{-1}$	$\ln((1-a)^{-1} - 1) - 2 \ln T = y$	Kinetik 2. Ordnung
7	$\frac{da}{dt} = k(1 - (1-a)^{1/2})^{-1}(1-a)^{3/2}$	$a = 1 - \left(1 - \sqrt{\frac{k_0}{m} I(T)}\right)^2$	$\ln\left(\frac{3}{2}(1-a)^{1/2} - 3(1-a)^{3/2} + \frac{3}{2}\right) - 2 \ln T = y$	Diffusion Jander Gleichung

- 8 $\frac{da}{dt} = k((1-a)^{-1/3} - 1)^{-1}$ $\frac{3}{2} - \frac{3}{2}(1-a)^{2/3} - a = \frac{k_0}{m} I(T)$ $\ln\left(\frac{3}{2} - \frac{3}{2}(1-a)^{2/3} - a\right)$ **Ginstling-Brounstein-Gleichung**
 $- 2 \ln T = y$
- 9 $\frac{da}{dt} = k(-\ln(1-a))^{-1}$ $(1-a)\ln(1-a) + a = \frac{k_0}{m} I(T)$ $\ln(a + (1-a)\ln(1-a)) - 2 \ln T = y$ **2-dim. Diffusion**
- 10 $\frac{da}{dt} = k(-\ln(1-a))^{1/2}(1-a)$ $a = 1 - \exp\left(-\frac{k_0}{2m} I(T)\right)$ $\ln(2\sqrt{1-\ln(1-a)}) - 2 \ln T = y$ **Keimbildung Avrami-Gleichung**
 $n = 1/2$
- 11 $\frac{da}{dt} = k(-\ln(1-a))^{2/3}(1-a)$ $a = 1 - \exp\left(-\frac{k_0}{3m} I(T)\right)$ $\ln(3\sqrt[3]{1-\ln(1-a)}) - 2 \ln T = y$ **Avrami-Gleichung**
 $n = 2/3$

$$y = \ln \frac{k_0}{m} + \ln \frac{R}{E} - \frac{E}{RT}$$

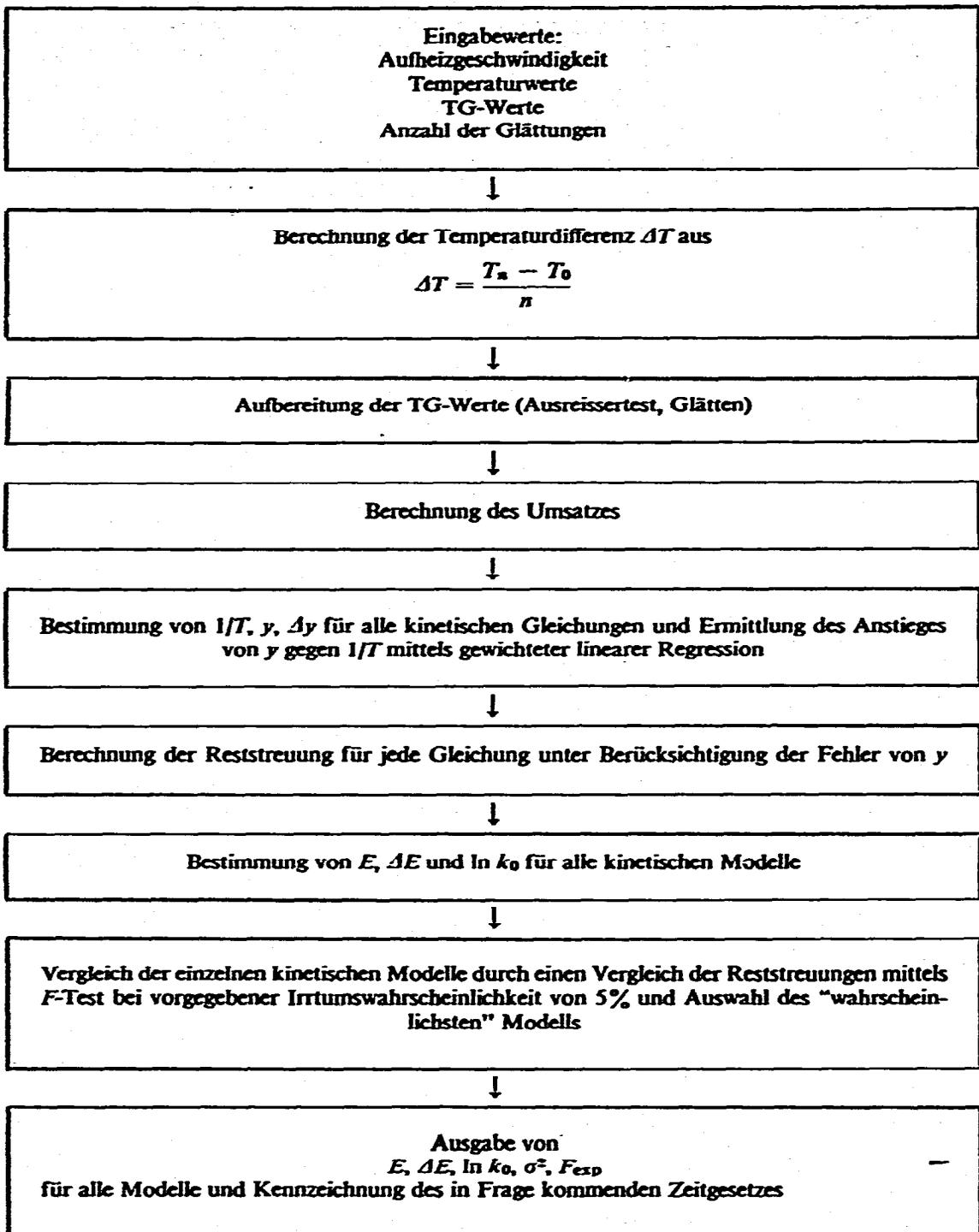


Abb. 8. Schematischer Überblick zum Rechenprogramm.

Nach Šesták¹¹ und Jüntgen, von Heck⁸ lässt sich $i(T)$ approximieren durch

$$i(T) = \frac{RT^2}{E} e^{-E/RT}$$

Setzt man $g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)}$, dann ergibt sich aus Gleichung (4)

$$g(x) = \frac{k_0}{m} \frac{RT^2}{E} e^{-E/RT}$$

Durch Logarithmieren und Umformen erhält man die folgende Geradengleichung

$$\ln(g(x)) - 2 \ln T = \ln \frac{k_0}{m} + \ln \frac{R}{E} - E/RT \quad (5)$$

Bezeichnet man

$$\ln(g(x)) - 2 \ln T \text{ mit } y, 1/T \text{ mit } x \text{ und } \ln \frac{k_0}{m} + \ln \frac{R}{E} \text{ mit } b,$$

dann lässt sich (5) in folgender Form schreiben:

$$y = -\frac{E}{R}x + b$$

Trägt man die linke Seite dieser Gleichung gegen x auf, ergibt sich aus dem Anstieg der Geraden E und aus dem Absolutglied k_0 bzw. $\ln k_0$.

In Tabelle 1 sind für die einzelnen kinetischen Modelle die Geradengleichungen angegeben, die als Grundlage für das Rechenprogramm dienen.

3.2. Übersicht und Erläuterungen zum Rechenprogramm

Abb. 8 stellt einen schematischen Überblick zum Ablauf der Rechnungen dar. Auf einige dort angegebene Schritte soll im folgenden näher eingegangen werden. Während bei der manuellen Auswertung der Thermogramme die TG- und Temperaturwerte abgelesen werden, erfolgt bei automatischem Datentransfer die Temperaturberechnung nach:

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

$n = \text{Anzahl der Werte}$

mit

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

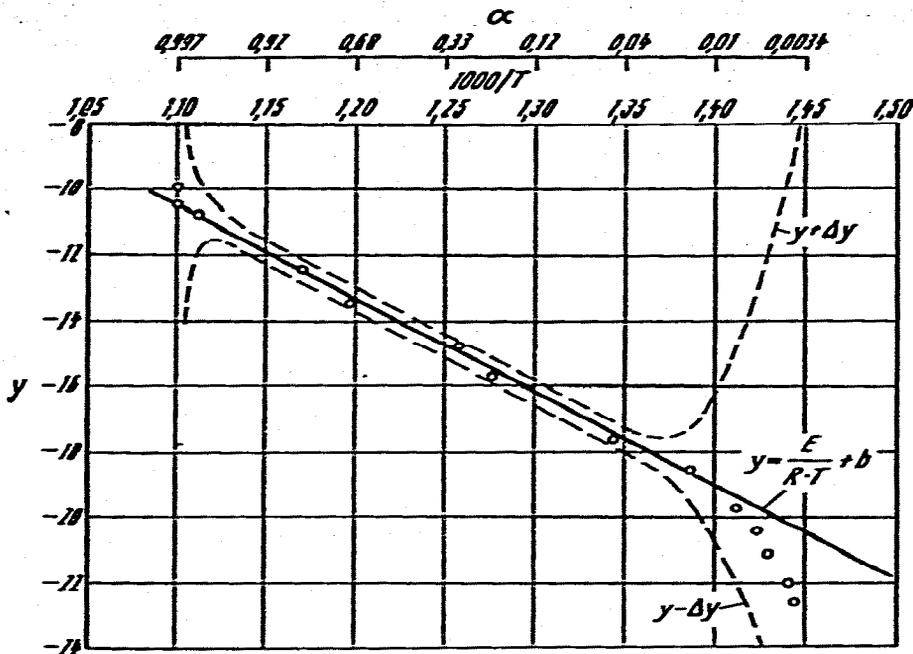


Abb. 9. Darstellung des Fehlerbereiches von y für einen vorgegebenen Ablesefehler $\Delta TG = 0,05$ für Kinetik 1. Ordnung.

Die Glättung der TG-Werte erfolgt ausgehend von einer ungeraden Anzahl von Werten durch ein Ausgleichspolynom 3. Grades, das nach der Methode der kleinsten Quadrate konstruiert wird. Ziel ist es, eine TG-Kurve zu erhalten, für die gilt

$$TG_1 > TG_2 > \dots > TG_n$$

Die Anzahl der Glättungen ist abhängig von der Streuung der TG-Werte. Ist die Datenmenge gross genug, kann man auf eine Glättung verzichten und alle Wertepaare (T, α) eliminieren, für die $\alpha < 0$ oder $\alpha > 1$ gilt.

Durch Ablesefehler (bzw. Streuung der TG-Werte bei maschineller Datenerfassung) sind die y -Werte mit Fehlern behaftet, die für kleine α -Werte auf Grund der Logarithmierung erheblich sind. (siehe Abb. 9).

Für jede kinetische Gleichung lässt sich Δy nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnen nach

$$\Delta y_i = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial \alpha_i} \Delta \alpha_i\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial T_i} \Delta T_i\right)^2}$$

wobei der Ausdruck $\partial y / \partial T_i \Delta T_i = 2/T \Delta T_i$ für alle kinetischen Gesetze auf Grund seiner Grössenordnung vernachlässigt werden kann. Es ergibt sich für jedes y ein anderer Fehler, und damit ist die Methode der kleinsten Quadrate nicht mehr anwendbar. Das lässt sich umgehen durch eine Wichtung der einzelnen Werte mit

$$w_i = \frac{1}{\Delta^2 y_i}$$

Die aus der gewichteten Regression erhaltenen Modellgleichungen sind über ihre Reststreuungen vergleichbar. Als Testgrösse gilt

$$F_{\text{exp}} = \frac{\sigma_i^2}{\sigma_j^2} (> 1 \text{ o.B.d.A.})$$

Alle kinetischen Gleichungen mit der Reststreuung σ_i^2 , für die

$$F_{\text{exp}} > F_{\text{tab}} \text{ gilt,}$$

können als nicht zutreffend eliminiert werden, da sich ihre Reststreuungen signifikant von σ_j^2 unterscheiden und die Gleichungen die vorgegebene TG-Kurve schlechter widerspiegeln als das kinetische Gesetz mit der Reststreuung σ_j^2 . Zweckmässigerweise wählt man

$$\sigma_j^2 = \min_i \sigma_i^2 \quad i = 1, \dots, 11$$

F_{tab} ist der Tabellenwert der F-Verteilung mit den Freiheitsgraden $f_1 = f_2 = n - 2$ und mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit¹² von 5%.

3.3. Anwendung des Rechenprogramms

Das im vorigen Abschnitt beschriebene Programm wurde an verschiedenen praktischen Beispielen erprobt. Aus der Vielzahl der Untersuchungen wurden einige Beispiele ausgewählt, die einerseits die Leistungsfähigkeit des Rechenprogramms nachweisen und andererseits einen Vergleich mit bekannten Literaturwerten gestatten.

Bei den Versuchen wurden nachstehende Bedingungen eingehalten: Aufheizgeschwindigkeit, 4°C min^{-1} ; Atmosphäre, Luft $5\text{--}8 \text{ l h}^{-1}$; Tiegelträger, Mikro Pt/PtRh; Tiegel, Sinterkorund; Referenzmaterial, Al_2O_3 ; Analysesubstanz, gemörsert, lose geschüttet; Analysengerät, Mettler. Thermoanalyser TA 1.

TABELLE 2

REAKTIONSPARAMETER UND MECHANISMUS AUSGEWÄHLTER BEISPIELE

Substanz	$E(\text{kJ mol}^{-1})$	$\ln k_0$	Mechanismus
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$39,8 \pm 1,3$	6,04	Grenzflächenreaktion $n = 1/2$
CaCO_3	$194,0 \pm 1,7$	18,89	Grenzflächenreaktion $n = 1/3$
MgCO_3	$160,8 \pm 1,3$	25,08	Kinetik 1. Ordnung
KMnO_4	$243,5 \pm 5,0$	53,28	Kinetik 1. Ordnung
Kaolin	$215,6 \pm 0,9$	30,44	Kinetik 2. Ordnung

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Berechnung der kinetischen Parameter und der Bestimmung des Reaktionsmechanismus für einige Beispiele zusammengefasst.

Am Beispiel der Entwässerung von Kaolin soll das Rechenprogramm, insbesondere die Unterscheidung der einzelnen Modelle, verdeutlicht werden. In Tabelle 3 sind die kinetischen Parameter angegeben (Umsatzbereich 0,8–99,5%).

Für die Reststreuung der einzelnen kinetischen Gleichungen ergibt sich als minimaler Wert 0,13 für Gl. (6). Alle anderen Modelle unterscheiden sich in ihren Reststreuungen signifikant von 0,13, so dass diese Gleichungen als nicht zutreffend bezeichnet werden können. Der zum Vergleich notwendige Tabellenwert der F -Verteilung beträgt im konkreten Fall bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% und 105 Freiheitsgraden 1,4. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, gilt für die anderen Gleichungen $F_{exp} > F_{tab}$. Ungeachtet der experimentellen Einflussfaktoren ist damit die Signifikanz des durch Gl. (6) beschriebenen Modells statistisch gesichert.

Die kinetische Auswertung von TG-Kurven unter nichtisothermen Bedingungen auf der Grundlage des beschriebenen Rechenprogramms ist mit einem Kleinrechner möglich. Ein Grossrechner mit komfortabler Peripherie ist nicht erforderlich. Im vorliegenden Fall erfolgte die Auswertung auf einem Rechner mit einer Speicherkapazität von 16K.

TABELLE 3

KINETISCHE PARAMETER FÜR DIE ENTWÄSSERUNG VON KAOLIN

Gl. Nr.	$E(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta E(\text{kJ mol}^{-1})$	$\ln k_0$	σ^2	F_{exp}
1	62,96	3,14	5,75	15,72	120,92
2	80,31	3,18	8,62	10,87	83,62
3	97,79	3,1	11,47	7,24	64,07
4	131,75	2,5	16,95	2,82	21,69
5	176,14	1,25	24,1	0,38	2,92
6	215,64	0,88	30,44	0,13	1,0
7	209,33	6,28	26,58	7,16	55,08
8	158,12	6,28	18,55	13,1	100,77
9	128,67	6,28	15,03	18,1	139,23
10	59,0	1,3	6,18	2,9	22,31
11	34,69	0,88	2,49	3,0	23,08

LITERATUR

- 1 K. Heide, *Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ., Jena*, 20 (1971) 39.
- 2 V. Šatava, *Silikaty*, 5 (1961) 68.
- 3 J. Šesták, *Talanta*, 13 (1966) 567.
- 4 V. Šatava und J. Šesták, *Silikaty*, 8 (1964) 134.
- 5 E. S. Freeman und B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 394.
- 6 H. J. Borchardt und F. I. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 41.
- 7 A. W. Coats und J. P. Redfern, *Nature*, 201 (1964) 68.
- 8 K. H. van Heek und H. Jüntgen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 72 (1968) 1233.

- 9 H. H. Horowitz, G. Metzger, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1464.
- 10 K. Heide, W. Höland, H. Gölker, K. Seyfarth, B. Müller und R. Sauer, *Thermochim. Acta*, 13 (1975) 365.
- 11 J. Šesták, V. Šatava und W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta*, 7 (1973) 333.
- 12 Müller, Neumann, Storm, *Tafeln der mathematischen Statistik*, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1973, S. 135 ff.
- 13 J. Vincze, *Mathematische Statistik mit industriellen Anwendungen*, Akademiai Kiado, Budapest, 1971, S. 278 ff.