

Experimentelle Bestimmung kinetischer Größen der Entwässerung von Lanthanhydroxid - Thermogravimetrie unter isothermen oder dynamischen Bedingungen?

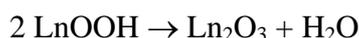
Dirk Walter^{1,2}

¹Institut und Poliklinik für Arbeits- und Sozialmedizin der Justus-Liebig-Universität, Aulweg 129, 35392 Gießen

²Institut für Chemie der Technischen Universität, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin

Die Zielsetzung kinetischer Untersuchungen von Festkörperreaktionen liegt fast ausschließlich in der Bestimmung ihrer Aktivierungsenergien. Diese werden meist aus thermogravimetrischen Experimenten unter isothermen Bedingungen gewonnen, indem zunächst aus dem Umsatzgrad über eine je nach Teilchengometrie modifizierte Jander-Gleichung die Geschwindigkeitskonstante abgeleitet wird. Die Jander-Gleichung gilt jedoch nur für Reaktionen, die nach einem Diffusionsprozess ablaufen. Das bedeutet mit der Einführung der Jander-Gleichung wird über den Reaktionsmechanismus zugleich eine Reaktionsordnung vorgegeben. Ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der zu untersuchenden Reaktion nicht diffusionskontrolliert führt die Auswertung der unter isothermen Bedingungen gewonnenen Messwerte aufgrund der zusammenhängenden Größen Aktivierungsenergie, Präexponentialfaktor und Reaktionsordnung („kinetisches Triplett“) zu nicht korrekten Werten für die zu ermittelnde Aktivierungsenergie.

Am Beispiel der zweistufigen Entwässerung von Lanthanhydroxid zu Lanthanoxid [1, 2]



konnte gezeigt werden, dass mit einem vergleichsweise geringen experimentellen Aufwand durch thermogravimetrische Untersuchungen mit unterschiedlichen Heizraten und einer anschließenden kinetischen Analyse (nichtlineare Regression) das „kinetische Triplett“ bestimmt werden kann. Die erhaltenen Werte für die Reaktionsordnung von 0,52 und 0,63 für die erste bzw. zweite Entwässerungsstufe deuten auf Phasengrenzprozesse als geschwindigkeitsbestimmende Schritte hin [3]. Dementsprechend weichen die erhaltenen Werte für die Aktivierungsenergien von 140 kJ mol^{-1} bzw. 163 kJ mol^{-1} erheblich von den unter isothermen Bedingungen bestimmten Werten (91 kJ mol^{-1} bzw. 180 kJ mol^{-1}) ab.

[1] D. Walter, A. Neumann, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2006**, 24, 31

[2] A. Neumann, D. Walter, *Thermochim. Acta* **2006**, 445(2), 200

[3] D. Walter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2165