

Heterogene Reaktionen fester Nickel(II)-Komplexe. II. Studium der Kinetik der Reaktionen des Dichloro-tetrathio- ureanickel(II)-Komplexes mit gasförmigem Ammoniak

^aE. JÓNA, ^bV. JESENÁK und ^aT. ŠRAMKO

^aInstitut für anorganische Chemie und ^bInstitut für anorganische Technologie
an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava 1

Eingegangen am 22. Dezember 1968

Die Geschwindigkeit der Reaktion des festen Dichloro-tetrathioureanickel(II)-Komplexes mit gasförmigem Ammoniak wurde isothermisch durch Untersuchung der Gewichtszunahme unter atmosphärischem Druck einem Studium unterzogen. Die erhaltenen Werte des Umsatzes entsprechen der Beziehung

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k}{t^{1/2}} (1 - \alpha)^{2/3}.$$

Es wurde der Wert der scheinbaren Aktivierungsenergie $E = -7,30$ kcal mol⁻¹ festgestellt. Anschließend folgt eine Diskussion darüber, welche Ursachen dafür bestimmend sind, daß für die scheinbare Aktivierungsenergie ein negativer Wert erhalten wird, ebenso auch über den Mechanismus der beobachteten Reaktion.

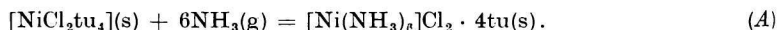
The reaction rate of the solid dichloro-tetrathioureanickel(II) complex with gaseous ammonia has been isothermally investigated. Conversion values are in agreement with the equation

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k}{t^{1/2}} (1 - \alpha)^{2/3}.$$

The value of the apparent activation energy E was found to be -7.30 kcal mol⁻¹. The negative value of the apparent activation energy and also the mechanism of the investigated reaction are discussed.

Mit dem Studium der Kinetik heterogener Reaktionen von festen Phasen befassen sich mehrere zusammenfassende Arbeiten [1–3]. Nahezu völlig fehlen jedoch Angaben über die Kinetik und den Mechanismus der Reaktionen fester Koordinationsverbindungen mit gasförmigen Stoffen. Es ist uns lediglich eine solche Arbeit bekannt geworden [4], in welcher die Reaktionen fester Ureanickel(II)-Komplexe mit gasförmigem Ammoniak untersucht werden. Die Autoren gehen hier von den Erkenntnissen der Studien der Geschwindigkeit der Bildungsreaktionen von Ammoniak aus wasserfreiem Salz und gasförmigem Ammoniak aus [5–9].

Die Reaktion des festen Dichloro-tetrathioureanickel(II)-Komplexes mit gasförmigem Ammoniak verläuft nach der folgenden stöchiometrischen Gleichung [10]:



Ziel dieser Arbeit ist sowohl das Studium der Geschwindigkeit der angeführten Reaktion als auch Informationen über deren Mechanismus zu erhalten.

Experimenteller Teil

Chemikalien und analytische Methoden

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p. a. und Thioharnstoff p. a. waren tschechoslowakische Erzeugnisse (Fa. Lachema). Der Gehalt an Thioharnstoff betrug 99,8% und wurde durch jodometrische Titration im basischen Medium bestimmt [11]. In gleicher Weise wurde der Thioharnstoffgehalt im NiCl_2tu_4 ermittelt. Nickel wurde komplexometrisch gegen Murexid bestimmt.

Herstellung der Verbindungen

Der Dichloro-tetrathioureanickel(II)-Komplex wurde durch Vermischen einer äthylalkoholischen Lösung von Nickel(II)-chlorid (7,13 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 25 ml Äthanol) mit einer alkoholischen Lösung von Thioharnstoff (9,13 g $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ in 125 ml Äthanol) hergestellt. Aus der Lösung fiel allmählich NiCl_2tu_4 aus, welches filtriert, mit Äthanol durchgewaschen und bei 80°C getrocknet wurde.

Für NiCl_2tu_4 (434,12) berechnet: 13,53% Ni, 70,15% tu; gefunden: 13,56% Ni, 70,01% tu.

Im Zusammenhang mit der Existenz eines definierten Zwischenproduktes bei der Reaktion des NiCl_2tu_4 mit gasförmigem Ammoniak wurden Proben hergestellt, deren Gewichtszunahme annähernd 1, 2, 3, 4 und 5 Mol Ammoniak auf 1 Mol NiCl_2tu_4 entspricht.

Die erhaltenen, in der Regel inhomogenen pulverförmigen Proben (I–V) wurden in kleinen Pulvergläsern dicht verschlossen und nach Stabilisierung des Gleichgewichtszustandes nach ca. 1 Woche wurde der Ni-Gehalt bestimmt sowie die Verfärbung des Produktes festgestellt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1
Nickelgehalt und Verfärbung der Proben I–V

Probe	% Ni		Färbung
	berechnet	gefunden	
I	11,31	11,43	gelb
II	11,69	11,85	gelbgrün
III	12,13	12,22	grau
IV	12,54	12,60	blau
V	13,01	13,14	violett

Apparatur

Die Kinetik der Reaktion des festen Dichloro-tetrathioureanickel(II)-Komplexes mit gasförmigem Ammoniak wurde mit einem Derivatographen des Typs OD 102 (MOM, Budapest) untersucht. Anstatt Platintiegeln mit profiliertem Boden wurden Gefäße aus Messing mit ebenem Boden benutzt, die an einem Gestell aus dem gleichen Material angebracht waren, um diffusen Hemmnissen in der Füllung vorzubeugen. Anstatt den bei diesem Gerät zur Verfügung stehenden Öfen wurde ein Öfchen eigener Konstruktion

für Temperaturen bis zu 150°C benutzt. Der Heizkörper besteht aus fünf Widerstandspiralen, die seriengeschaltet und auf einer Alundumröhre aufgewickelt sind. Die konstante Temperatur wurde mit Hilfe eines Kontaktthermometers aufrechterhalten.

Die diffraktographischen Pulveraufnahmen wurden auf einem Diffraktographen GON III (Chirana) mit automatischer Registrierung der diffraktionierten Strahlung erhalten. Es wurde die $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung angewendet. Bedingungen des Aufnahmeverfahrens: Spannung 36 kV, Strom 12 mA, Zeitkonstante des Geräts 4, Empfindlichkeit 500. Schiebungsgeschwindigkeit des Armes und des Papiers 1°/Minute, resp. 1 cm/Minute.

Die Ultrarot-Absorptionsspektren der festen Proben in Nujol wurden auf einem Doppelstrahl-Spektralphotometer UR-10 (Zeiss, Jena) im Bereich von 700–1800 cm^{-1} gemessen.

Verfahren bei der Messung

Bei der Messung wurden konstante Einwaagen von 100 mg des gefällten $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mit einer Korngröße von 0,09–0,1 mm verwendet. Die Kinetik wurde durch das isothermische Verfahren der Untersuchung der Gewichtszunahme bei Temperaturen von 24, 35, 45, 58 und 72°C unter atmosphärischem Druck einem Studium unterzogen. Vor Beginn der Messung wurde der Reaktionsraum auf die erforderliche Temperatur temperiert (~30 Minuten), die mittels eines Thermoelements kontrolliert wurde. Das Ammoniak wurde aus einer Bombe durch einen Durchflußmesser in einer Anordnung analog wie in der Arbeit [12] in den Reaktionsraum mit einer Volumengeschwindigkeit von annähernd 200 ml/Minute zugeführt. Bei dieser Volumengeschwindigkeit wurde die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr durch die Durchflußgeschwindigkeit beeinflusst.

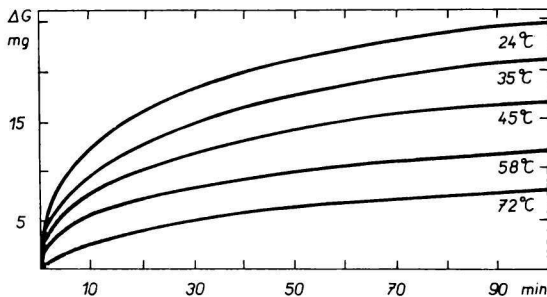


Abb. 1. Thermogravimetrische Kurven der Reaktion des festen Dichloro-tetrathiourea-nickel(II)-Komplexes mit gasförmigem Ammoniak bei konstanten Temperaturen. Einwaage 100 mg, Empfindlichkeit TG 50 mg.

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 werden die experimentell ermittelten Abhängigkeiten der Gewichtszunahme von der Reaktionsdauer reproduziert. Aus den thermogravimetrischen Kurven wurden die Werte des Umsatzes (α) der festen Ausgangskomponente berechnet, gemäß:

$$\alpha = \frac{G_t}{G_\infty}, \quad (1)$$

worin G_t die Gewichtszunahme in der Zeit t bedeutet; G_∞ entspricht der Zunahme nach Beendigung der Reaktion.

Die erhaltenen Werte α wurden gemäß der kinetischen Gleichungen (2) und (3) in Korrelation gebracht:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n, \quad (2)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k}{t^{\frac{1}{2}}}(1 - \alpha)^n, \quad (3)$$

worin $n = 1/2, 1/3$ und $2/3$.

Die beste Übereinstimmung wurde bei der Korrelation mit der Beziehung (3) beim Exponenten $n = 2/3$ erzielt. Die integrierte Gleichung bietet sich dann in folgender Form dar

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k t^{1/2}. \quad (4)$$

Die linearisierten Kurven, d. i. die Abhängigkeiten $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ von $t^{1/2}$ für die Konversion bis zu 90% werden in Abb. 2 angeführt. Aus diesen Angaben wurde der Wert der Geschwindigkeitskonstanten k für die angeführten Temperaturen berechnet.

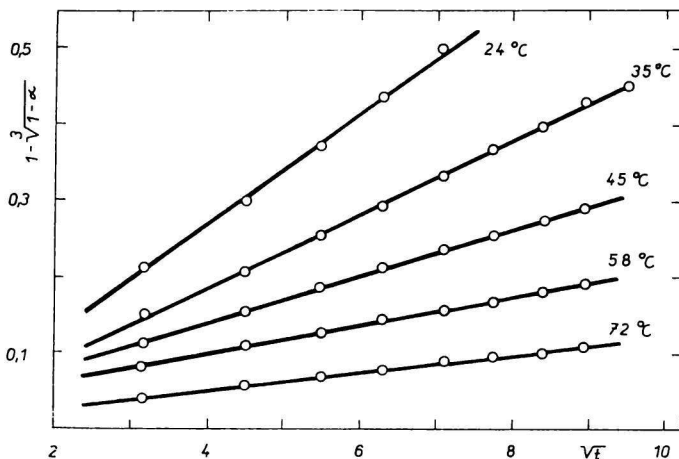


Abb. 2. Abhängigkeit $1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}$ von \sqrt{t} (α ist der Umsatz und t ist die Zeit).

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur entspricht der Arrheniusschen Gleichung, wie dies auf Abb. 3 ersichtlich ist. Gemäß der Beziehung:

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5)$$

wurde der Wert der scheinbaren Aktivierungsenergie $E = -7,30 \text{ kcal mol}^{-1}$ festgestellt.

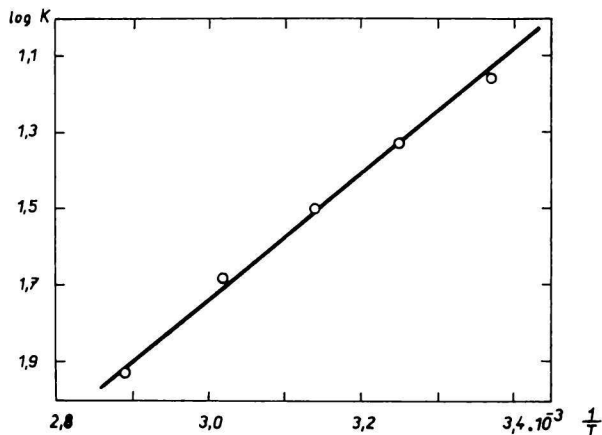
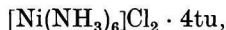


Abb. 3. Abhängigkeit des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten vom reziproken Werte der absoluten Temperatur.

Soweit das kinetische Studium auf die Untersuchung des Feinmechanismus des Prozesses ausgerichtet ist, besteht die Notwendigkeit, derartige Bedingungen des Experiments zu finden, bei denen die Prozesse des Wärme- und Massenübergangs möglichst unterdrückt werden, da bei heterogenen Reaktionen die chemische Reaktion nur einen Teilprozeß darstellt.

Wie aus der Registrierung der Temperaturen während der Reaktionen in unseren Experimenten hervorgeht, ist es offenkundig, daß — ausgenommen die Anfangsstadien der Reaktionen — die Synthesen praktisch isotherm verliefen. Analog kann man erklären, daß die Moleküldiffusion der gasförmigen Reaktionskomponente (NH_3) zur äußeren Oberfläche der festen reagierenden Körner (Außendiffusion) — ausgenommen die Anfangsphasen der Reaktion — keine Rolle spielen konnte, da die Synthesen in reinem NH_3 durchgeführt wurden, die Reaktion (A) ohne gasförmige Produkte und in niedriger Schicht (1 mm) verläuft [13].

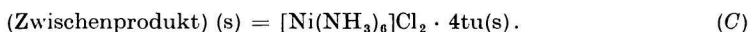
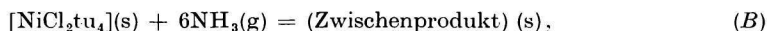
Bei Erfüllung dieser Bedingungen kann man die Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit der Differentialgleichung der formalen Kinetik (2) in dem Falle erwarten, daß der Prozeß nicht durch die Diffusion der reagierenden Komponente (NH_3) durch die Schicht der entstandenen neuen Phase, d. i.



gehemmt wird. Auf Grund der mikroskopischen Untersuchung ist zu ersehen, daß dieses Reaktionsprodukt in Form einer kompakten Schicht entsteht. Deshalb wird die Reaktion durch die Diffusion des NH_3 durch diese Schicht gehemmt werden.

Die Übereinstimmung der erhaltenen Ergebnisse mit der Beziehung (3) für $n = 2/3$ deutet darauf hin, daß die Reaktion zonal verläuft, durch den Mechanismus der Diffusion des NH_3 durch die Schicht des festen Reaktionsproduktes. Dieser Zusammenhang stellt die Approximation der Differentialgleichung für die mit der chemischen Reaktion [14] verbundenen Diffusion in das Modell eines sphärischen Festkörpers dar, bei dem sich die Phasengrenze allmählich in die Tiefe des Teilchens des Ausgangsproduktes verschiebt, wodurch sich der Diffusionsquerschnitt proportional zur Oberfläche des nichtreagierten Kerns des Teilchens verkleinert. Den erhaltenen negativen Wert der formalen Aktivierungsenergie kann man durch zwei Annahmen erläutern:

1. Die Reaktion verläuft in zwei Stufen gemäß dem Schema



Ohne vorläufige Annahmen über den Charakter und die Struktur des Zwischenproduktes kann ein solcher Mechanismus zu negativen Werten der formalen Aktivierungsenergie dann führen, falls die erste Reaktion (B) mit einer derartig großen Geschwindigkeit verlaufen wird, daß sich die in ihr auftretenden Komponenten praktisch im Gleichgewicht befinden werden, und falls die zweite Reaktionsstufe (C) recht langsam und nur in einer Richtung verläuft, so daß sie die Geschwindigkeit der Gesamtumwandlung angeben wird.

Für die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion (A) ist es hernach mit Hilfe bekannter Beziehungen aus der chemischen Thermodynamik und Kinetik möglich, folgende Beziehung abzuleiten

$$k_{(A)} = k'_{0(C)} \cdot \exp \left[- \frac{\Delta H_{(B)}^0 + E_{(C)}}{RT} \right]. \quad (6)$$

Da die Aktivierungsenergie des Elementarprozesses (C) positiv sein muß, geht aus dem angenommenen Schema hervor:

$$E_{(A)} = \Delta H_{(B)}^0 + E_{(C)} = -7,30 \text{ kcal mol}^{-1}. \quad (7)$$

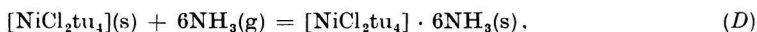
Wie aus den Gleichungen (6) und (7) zu entnehmen ist, kann man den negativen Wert der scheinbaren Aktivierungsenergie (A) dann erhalten, wenn es sich im Falle der Reaktion (B) um eine exotherme Reaktion handelt und wenn deren Wärmeeffekt größer ist als die Aktivierungsenergie der Reaktion (C) (in unserem Fall um $7,30 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Mit Hilfe der Röntgen-Beugungsaufnahmen und der Ultrarot-Absorptionsspektren untersuchten wir das System NiCl_2tu_4 -Ammoniak mit Molverhältnissen $\text{Ni(II)} : \text{NH}_3$ annähernd 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 und 1 : 5, ob ein definiertes Zwischenprodukt entsteht. Die Beugungsaufnahmen dieser Proben weisen auf das Vorhandensein von zwei Verbindungen hin, u. zw. der Ausgangsverbindung NiCl_2tu_4 und des Endproduktes $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{tu}$. Mit einem sich erhöhenden Gehalt an Ammoniak wächst auch der Gehalt des Endproduktes nach und nach an. Da die symmetrischen Deformationsschwingungen $\delta_s(\text{NH}_3)$ (950 cm^{-1}) in den Produkten I-V praktisch bei derselben Wellenzahl befindlich sind $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{tu}$ (1237 cm^{-1}),* kann

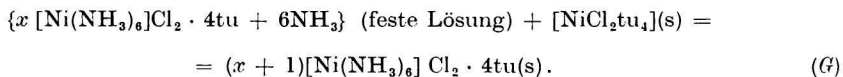
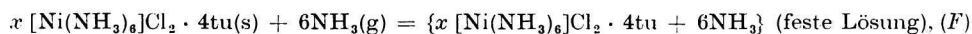
* Bei der Probe V nimmt man auch eine Bande von schwacher Intensität bei 1180 cm^{-1} wahr, die der Verbindung $\text{NiCl}_2(\text{NH}_3)_6$ entspricht.

behauptet werden, daß das Ammoniak in allen diesen Proben in dem gleichen resultierenden Produkt gebunden ist, das schon beim molaren Verhältnis $\text{Ni} : \text{NH}_3 = 1 : 1$ in Erscheinung tritt. Mit steigendem Gehalt an Ammoniak wächst die Intensität dieser Bande an, d. i. es nimmt der Gehalt des Endproduktes zu, was im Einklang mit den Ergebnissen des Studiums der Beugungsaufnahmen steht. Aus den bisher angeführten Angaben kann man nicht auf die Existenz eines Zwischenproduktes in Form einer definierten Verbindung schließen. Als Zwischenprodukt in den Gleichungen (B) und (C) könnte man z. B. jenes Ammoniak ansehen, das an der Oberfläche des Ausgangskomplexes in der Reaktionszwischenphase chemisorbiert ist, gegebenenfalls die Mischkristalle zwischen dem Ausgangsstoff und dem Zwischenprodukt (dem niedrigeren Ammokomplex), resp. zwischen dem Zwischenprodukt und dem Endprodukt, wie dies bei den Reaktionen wasserfreier Salze mit Ammoniak angenommen wurde [9]. Nachdem die Untersuchung der Beugungsaufnahmen, der Ultrarot-Absorptionsspektren, die mikroskopische Untersuchung, TGA und DTA [10] bei der dem Studium unterzogenen Reaktion (A) die Existenz eines definierten Zwischenproduktes mit einem niedrigeren Gehalt an Ammoniak als 6NH_3 ausschließen, scheinen folgende zwei Alternativen als wahrscheinlicher:

a) Das Zwischenprodukt der Reaktion ist ein Additionsprodukt der Ausgangsreaktionskomponenten, wobei die zweite Reaktionsstufe den Prozeß der Umgruppierung der Innensphäre des Komplexes nach folgendem Schema darstellt:



b) Das Zwischenprodukt in den Gleichungen (B) und (C) ist eine feste Lösung des Ammoniaks im Reaktionsprodukt, durch welches der Transport des NH_3 zur Reaktionszwischenphase verläuft. Das sich aus dieser Voraussetzung ergebende Reaktionsschema ist dann das folgende:



2. Eine zweite, grundsätzlich andere Möglichkeit der Erklärung des negativen Werts der formalen Aktivierungsenergie erscheint die Annahme, daß im untersuchten Temperaturbereich eine Rekrystallisation der Schicht des Reaktionsproduktes verläuft, durch die der Transport des NH_3 zur Reaktionszwischenphase geführt wird. Bei einer höheren Temperatur ist die Geschwindigkeit der Rekrystallisation, des Sinterns und des Wachstums der Körner höher, was mit dem „Ausheilen“ der Defekte und dem Schließen der Poren der neu entstandenen Phase im Zusammenhang steht. Da der Gesamtquerschnitt der offenen Poren, der für die Moleküldiffusion des NH_3 zur Verfügung steht, umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit der obenangeführten Prozesse ist, erhält man ein negatives Temperaturinkrement, dessen absoluter Wert in Beziehung zur formalen Aktivierungsenergie der angeführten Prozesse der Phase des Produktes steht.

Ob es zu einer Rekrystallisation der Schicht des festen Reaktionsproduktes, gegebenenfalls zur Entstehung der in Erwägung gezogenen Zwischenprodukte im Verlauf der Reaktion kommt, untersuchten wir mittels der Beugungsaufnahmen, die wir unverzüglich nach der Entnahme der Proben aus dem Reaktionssystem vorgenommen haben. Wie aus den Beugungsaufnahmen (Abb. 4) der Probe $\{\text{NiCl}_2 \cdot \text{tu}_4 + \sim 5\text{NH}_3\}$ (C) ersichtlich ist, beobachtet man noch deutlich die intensivsten Beugungslinien des Ausgangsstoffs. Man erkennt auch die Banden der stärksten Beugungslinien des Thioharnstoffs bei den Winkeln $2\theta = 20^\circ 0'$; $20^\circ 48'$; $23^\circ 24'$; $25^\circ 18'$. Die übrigen Beugungslinien schreiben wir dem Übergangszustand zu, resp. dem Endprodukt $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{tu}$.

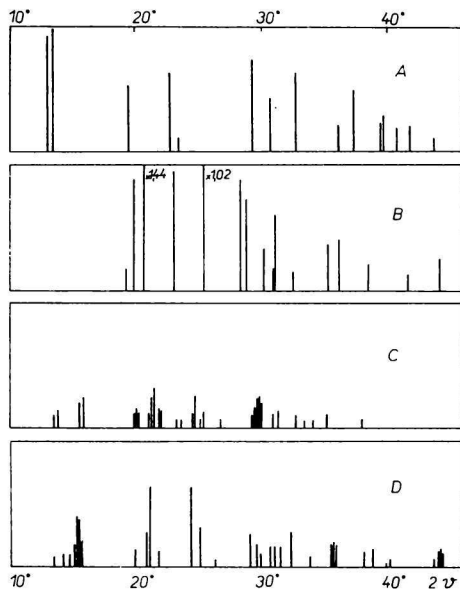


Abb. 4. Diffraktographische Aufnahme $[\text{NiCl}_2\text{tu}_4]$ (A); $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (B); $\{\text{NiCl}_2\text{tu}_4 + \sim 5\text{NH}_3\}$ (C); $\{\text{NiCl}_2\text{tu}_4 + \sim 6\text{NH}_3\}$ (D).

Aus den Beugungsaufnahmen der Probe $\{\text{NiCl}_2\text{tu}_4 + \sim 6\text{NH}_3\}$ (D) ist zu ersehen, daß die Intensitäten der Beugungslinien des NiCl_2tu_4 und des Thioharnstoffs schwächer wurden, gegebenenfalls völlig verschwanden. Die Intensität der übrigen Beugungslinien wuchs an und es konnten auch mehrere neue Linien entdeckt werden.

Diese Ergebnisse bestätigen den Prozeß der Rekrystallisation und widerlegen auch nicht die Vorstellung über die Entstehung der in Erwägung gezogenen Zwischenprodukte.

Literatur

1. Šatava V., *Silikáty* **4**, 67 (1960).
2. Garner W. E., *Chemistry of the Solid State*. Butterworths, London 1955; *Chimija tverdogo sostojanija*, S. 283. Izdatelstvo inostranoj literatury, Moskau 1961.

3. *Geterogennyye chimičeskiye reakcii*. Izdatelstvo Nauka i tehnika, Minsk 1965.
4. Lazerko G. A., Sudarikova N. I., *Ž. Neorg. Chim.* **11**, 1388 (1966).
5. Predvoditelev A. S., Vitt A. I., *Ž. Prikl. Fiz.* **4**, 67 (1927).
6. Pavlučenko M. M., Lazerko G. A., *Ž. Fiz. Chim.* **28**, 102 (1954).
7. Pavlučenko M. M., Lazerko G. A., *Ž. Fiz. Chim.* **28**, 109 (1954).
8. *Geterogennyye chimičeskiye reakcii*, S. 162. Izdatelstvo MVSS und PO BSSR, Minsk 1961.
9. Pavlučenko M. M., Lazerko G. A., *Ž. Fiz. Chim.* **29**, 1064 (1955).
10. Jóna E., Šramko T., Gažo J., *Chem. Zvesti* **22**, 648 (1968).
11. Škramovský S., *Čas. Česk. Lékár.* **21**, 1 (1941).
12. Šiške V., Proks I., *Chem. Zvesti* **12**, 201 (1958).
13. Paulik F., Paulik J., Erdey L., *Anal. Chim. Acta* **34**, 419 (1966).
14. Crank I., *The Mathematics of Diffusion*, S. 173. Oxford University Press, London 1956.

Übersetzt von K. Ullrich