

KFK-334

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

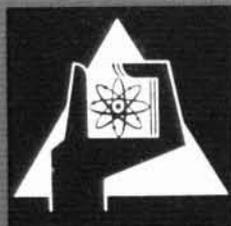
Februar 1965

KFK 334

Institut für Heiße Chemie

Kinetik und Mechanismus der Auflösung von Berylliumoxyd in Säuren

Günter Koch



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Sonderdruck aus der Zeitschrift:  
Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie (früher Zeitschrift für Elektrochemie)  
Band 69, Heft 2, 1965 (Seite 141-145)

---

# **Kinetik und Mechanismus der Auflösung von Berylliumoxyd in Säuren**

**Von Günter Koch**

# Kinetik und Mechanismus der Auflösung von Berylliumoxyd in Säuren

Von Gunter KOCH

Aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie\*

(Eingegangen am 29. September 1964)

Die Geschwindigkeit der Auflösung von Berylliumoxyd in Schwefelsäure, Salzsäure und Oxalsäure folgt einer Beziehung der Form

$$dn_{\text{Be}}/dt = k \cdot F_{\text{BeO}} \cdot c_{\text{Säure}}^b \quad (0 < b < 1).$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  hängt von der Art der Säure und von der Vorbehandlung (Glühtemperatur) des Oxyds ab. Die Adsorption von Oxalsäure an BeO läßt sich durch eine Freundlich-Isotherme

$$c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = k_{\text{ads}} \cdot c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^\beta$$

beschreiben. Die Exponenten  $b$  und  $\beta$  für Oxalsäure sind identisch. Es wird auf einen Mechanismus geschlossen, dessen geschwindigkeitsbestimmender Schritt in der Reaktion der adsorbierten Säure mit der BeO-Oberfläche besteht.

The velocity of dissolution of beryllium oxide in sulphuric acid, hydrochloric acid and oxalic acid obeys an equation of the form

$$dn_{\text{Be}}/dt = k \cdot F_{\text{BeO}} \cdot c_{\text{Acid}}^b \quad (\text{where } 0 < b < 1).$$

The rate constant  $k$  depends on the nature of the acid and the pre-treatment (ignition temperature) of the oxide. The adsorption of oxalic acid on BeO can be described by a Freundlich isotherm

$$c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = k_{\text{ads}} \cdot c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^\beta$$

The exponents  $b$  and  $\beta$  for oxalic acid are identical. A mechanism is deduced in which the rate-determining step is the reaction of adsorbed acid with the BeO-surface.

## 1. Einleitung

Die Auflösung eines Metalloxyds in einer Säure gehört zu den einfachsten heterogenen Reaktionen. Trotzdem ist über die Elementarvorgänge bei dieser Reaktion bisher nur wenig bekannt.

Relativ einfache Verhältnisse liegen bei leichtlöslichen Metalloxyden vor. In diesem Falle ist die Reaktionsgeschwindigkeit diffusionsbestimmt [1], wie z. B. Brunner für die Auflösung von Magnesiumoxyd in Säuren zeigen konnte [2].

Für die Auflösung schwerlöslicher Metalloxyde hingegen kann die Diffusion nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend sein. Vielmehr wird hier eine Phasengrenzreaktion zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt [3]. Elektrochemische Messungen von Engell [4] an FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und CuO haben ergeben, daß bei der Auflösung dieser Oxyde in Säuren beide Teilschritte – d. h. sowohl der Übergang der Kationen als auch der der Anionen aus dem Oxyd in den Elektrolyten – entfernt vom Gleichgewicht ablaufen. Lediglich für das System FeO/1N HCl erfolgt der Übergang des Sauerstoffanions in den Elektrolyten offenbar in der Nähe des Gleichgewichts.

Um weitere Aussagen über den Mechanismus zu erhalten, haben wir die Kinetik der Auflösung von Berylliumoxyd in verschiedenen Säuren direkt gemessen. Für die Wahl des Berylliumoxyds waren vor allem zwei Gründe maßgeblich. Zum einen wird BeO als Bestandteil keramischer Kernbrennstoffe diskutiert,

weshalb sein Verhalten bei der sauren Auflösung solcher Materialien von Interesse ist. Zum anderen treten bei BeO keine Schwierigkeiten infolge der Existenz mehrerer Modifikationen auf (wie es etwa bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Fall wäre), denn unter normalen Verhältnissen existiert BeO nur in der hexagonalen Modifikation (Wurtzit-Typ).

## 2. Experimentelles

Wegen der extrem hohen Toxizität von Berylliumverbindungen [5] wurden alle Arbeiten, bei denen die Gefahr einer Kontamination mit Beryllium bestand, in einem Handschuhkasten ausgeführt.

### 2.1. Reagentien

Als Ausgangsmaterial diente Berylliumoxyd reinst wasserfrei (E. Merck, Darmstadt), das nach Angaben der Lieferfirma bei 900–1000 °C kalziniert worden war. Die beiden für die Messungen verwandten Chargen unterschieden sich stark in der spezifischen Oberfläche (s. u.). Sie werden nachstehend als „BeO Merck I“ bzw. „BeO Merck II“ gekennzeichnet. Für Versuche mit hochgeglühtem BeO diente ein Produkt der Firma Brush Beryllium Co., Cleveland, Ohio, USA, das nachträglich bei 1700 °C geblüht worden war.

Wäßrige Säurelösungen wurden aus p. a.-Substanzen mit bidestilliertem Wasser hergestellt.

### 2.2. Auflösung des Berylliumoxyds

Abb. 1 zeigt die für die Auflösungsversuche verwendete Apparatur, die einer von Lieser und Schroeder [6] beschriebenen Apparatur ähnelt. Das Auflösungsgefäß a ist von einem Thermostatisermantel b umgeben, durch den die Temperierflüssigkeit gepumpt wird. Ihre Temperatur wurde mit dem Thermometer c gemessen und konnte mittels eines Umwälzthermostaten auf etwa  $\pm 0,1$  °C konstant gehalten werden. Das BeO-Pulver (gewöhnlich zwischen 300 und 1000 mg) wurde im Auflösungsgefäß mit 50 oder 100 ml Säure übergossen und mit dem Magnetrührstabchen d gerührt. Von Zeit zu Zeit wurde über den Stutzen e etwas Lösung

\* Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung m. b. H., Karlsruhe, auf dem Gebiet der schnellen Reaktoren durchgeführt.

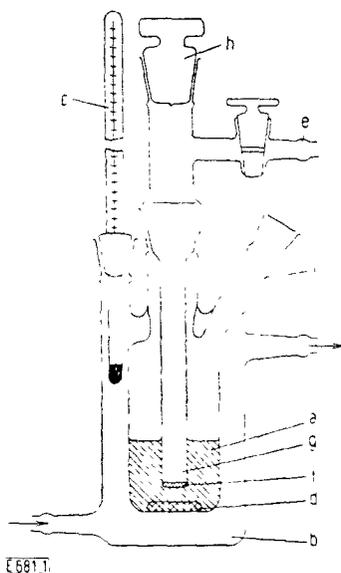


Abb. 1  
Auflösungsapparatur. Erläuterungen im Text

durch die G4-Fritte *f* in das Rohr *g* gesaugt. Nach Aufhebung des Vakuums in *g* wurde der Stopfen *h* entfernt, 0,5 ml Lösung abpipettiert und auf *Be* analysiert. Die restliche in *g* vorhandene Lösung wurde durch Anlegen eines geringen Vakuums an den Stutzen *i* in das Auflösungsgefäß zurückgesaugt.

Beryllium wurde in den entnommenen Proben photometrisch mit *p*-Nitrobenzol-azoocin (Eastman Kodak, Rochester, N. Y., USA) unter Verwendung eines Spektralphotometers Unicam SP 500 bestimmt [7].

### 2.3. Spezifische Oberfläche des Berylliumoxyds

Die spezifische Oberfläche des Berylliumoxyds wurde nach der BET-Methode bestimmt. Um die Veränderung der spezifischen Oberfläche während der Auflösung zu verfolgen, wurden *BeO*-Proben mit Schwefel- oder Oxalsäure verschieden stark angelöst. Der Auflösungsgrad (gemessen in % des eingesetzten *BeO*) wurde durch Bestimmung des in Lösung gegangenen Berylliums ermittelt. Die spezifische Oberfläche der angelösten Proben wurde nach gründlichem Auswaschen und Trocknen gemessen. Abb. 2 zeigt die Veränderung der Moloberfläche (Oberfläche von 1 Mol Substanz) der *BeO*-Chargen Merck I und II mit zunehmender Auflösung.

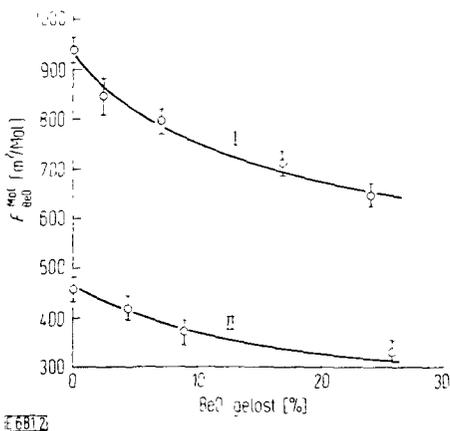


Abb. 2  
Änderung der Moloberfläche von *BeO* bei zunehmender Auflösung. Kurve I: *BeO* (Merck I); Kurve II: *BeO* (Merck II)

### 2.4. Adsorption von Oxalsäure an Berylliumoxyd

Die Adsorptionsisothermen von Oxalsäure an Berylliumoxyd bei 20 und 40 °C wurden mit Hilfe von <sup>14</sup>C-markierter Oxalsäure (spez. Aktivität 25 bzw. 50 μC/mMol) gemessen. Etwa 10 mg *BeO* wurden mit 1 ml <sup>14</sup>C-markierter Oxalsäure verschiedener Konzentration im geschlossenen, thermostatisierten Gefäß mit einem Mikro-Magnetührstäbchen 15 min gerührt. Dann wurde auf einem Membranfilter unter Verwendung einer Hahnsche Nutsche abgesaugt, dreimal mit je 1 ml bidest. H<sub>2</sub>O rasch gewaschen und das Filter mit dem *BeO* über Silicagel getrocknet. Zur <sup>14</sup>C-Bestimmung wurden etwa 1–5 mg des *BeO* und wenige mg feste, inaktive Oxalsäure in ein Verbrennungsschiffchen eingewogen, mit Wolframtrioxyd bedeckt und im geschlossenen Rohr verbrannt. Die Aktivität des gebildeten CO<sub>2</sub> wurde mit einem Flüssigszintillationszähler (Tracerlab) bestimmt, als Szintillator diente eine Lösung von 2.5-Diphenyloxazol (DPO) und 2.2'-Paraphenylbenbis-(5-phenyloxazol) (POPOP) in Toluol.

## 3. Ergebnisse

### 3.1. Auflösungsgeschwindigkeit

Für die Auflösungsgeschwindigkeit kann man folgenden Ansatz machen. Die in der Zeit *dt* in Lösung gehende Menge an *Be*<sup>2+</sup>-Ionen *dn<sub>Be</sub>* ist proportional der Oberfläche *F<sub>BeO</sub>* des *BeO*, und sie wird ferner von der Konzentration der Säure *c<sub>HX</sub>* abhängen:

$$\frac{dn_{\text{Be}}}{dt} = k \cdot F_{\text{BeO}}(t) \cdot f(c_{\text{HX}}) \quad (1)$$

Die Oberfläche zur Zeit *t* ergibt sich aus der zur Zeit *t* noch vorhandenen *BeO*-Menge *n<sub>BeO</sub>(t)* und der Moloberfläche *F<sub>BeO</sub><sup>Mol</sup>(t)*, welche dem zur Zeit *t* erreichten Auflösungsgrad entspricht:

$$F_{\text{BeO}}(t) = n_{\text{BeO}}(t) \cdot F_{\text{BeO}}^{\text{Mol}}(t) \quad (2)$$

Separiert man in Gleichung (1) die durch die kinetischen Messungen zu ermittelnden Größen, nämlich die Geschwindigkeitskonstante *k* und die Säurekonzentrationsfunktion *f(c<sub>HX</sub>)*, und ersetzt man die Differentiale durch endliche Differenzen, so erhält man

$$v = k \cdot f(c_{\text{HX}}) = \frac{\Delta n_{\text{Be}}}{\Delta t \cdot n_{\text{BeO}}(t) \cdot F_{\text{BeO}}^{\text{Mol}}(t)} \quad (3)$$

Dimensionen: *Δn<sub>Be</sub>* und *n<sub>BeO</sub>* in [Mol]

*Δt* in [min]

*F<sub>BeO</sub><sup>Mol</sup>* in [m<sup>2</sup>/Mol]

*c<sub>HX</sub>* in [Mol/l]

Die Größe *v* ≡ *k* · *f(c<sub>HX</sub>)* soll als „normierte Auflösungsgeschwindigkeit“ bezeichnet werden, denn sie ist die auf 1 m<sup>2</sup> Oberfläche bezogene Auflösungsgeschwindigkeit.

Zur Auswertung der Messungen wurde die in Lösung gegangene *Be*-Menge als Funktion der Zeit aufgetragen. Die erhaltenen Kurven wurden derart analysiert, daß für *Δt*-Intervalle von jeweils 10 min die entsprechenden *Δn<sub>Be</sub>*-Werte entnommen wurden. *n<sub>BeO</sub>(t)* ergibt sich aus der eingesetzten *BeO*-Menge und der zur Zeit *t* in Lösung gegangenen *Be*-Menge zu *n<sub>BeO</sub>(t) = n<sub>BeO</sub>(0) - n<sub>Be</sub>(t)*. Zur Ermittlung von *F<sub>BeO</sub><sup>Mol</sup>(t)* wurde die prozentuale Auflösung zur Zeit *t* berechnet:

$$\text{proz. Auflösung}(t) = \frac{n_{\text{Be}}(t) \cdot 100}{n_{\text{BeO}}(0)}$$

Sodann wurde aus Abb. 2  $F_{\text{BeO}}^{\text{Mol}}(t)$  entnommen. Die Säurekonzentration zur Zeit  $t$  konnte aus der Anfangskonzentration und der zur Zeit  $t$  in Lösung gegangenen Be-Menge berechnet werden. Da mit einem hohen Säureüberschuß gearbeitet und die Auflösung nur bis zu einem Auflösungsgrad von maximal etwa 25% verfolgt wurde, änderte sich die Säurekonzentration während einer Versuchsreihe, außer bei kleiner Säurekonzentration, nur unwesentlich.

In Abb. 3–5 sind die nach Gleichung (3) berechneten Werte der normierten Auflösungsgeschwindigkeit  $v$  für Schwefelsäure, Salzsäure und Oxalsäure als Funktion der Säurekonzentration logarithmisch aufgetragen. Die Standardabweichungen der Einzelwerte, bezogen auf die in Abb. 3–5 eingetragenen Mittelwerte der Reaktionsgeschwindigkeit, lagen mit einer Ausnahme unter

10%, meist sogar unter 5%. Wie man sieht, ergeben sich in guter Näherung Geraden:

$$\log v = b \log c_{\text{HX}} + \log k \quad (4)$$

oder entlogarithmiert

$$v = k \cdot c_{\text{HX}}^b, \quad (5)$$

so daß also die kinetische Gleichung [Gleichung (1)] für die Auflösung von BeO in Säuren lautet:

$$\frac{dn_{\text{Be}}}{dt} = k \cdot F_{\text{BeO}}(t) \cdot c_{\text{HX}}^b. \quad (6)$$

$b$  und  $\log k$  können aus Abb. 3–5 als Steigung der Geraden bzw. als Achsenabschnitt auf der  $\log v$ -Achse entnommen werden. Tab. 1 enthält die gefundenen Werte für  $b$  und  $k$ .

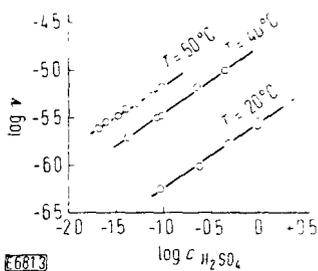


Abb. 3

Abhängigkeit der normierten Auflösungsgeschwindigkeit von BeO (Merck I) in Schwefelsäure von der Säurekonzentration, logarithmische Auftragung

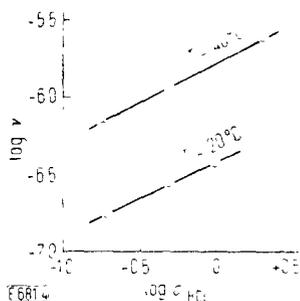


Abb. 4

Abhängigkeit der normierten Auflösungsgeschwindigkeit von BeO (Merck I) in Salzsäure von der Säurekonzentration, logarithmische Auftragung

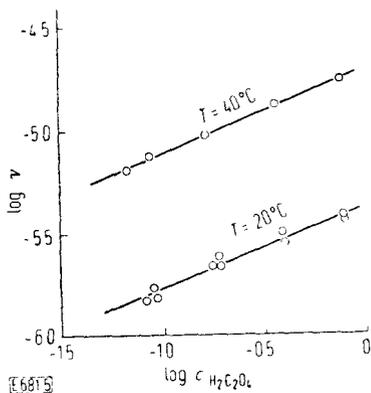


Abb. 5

Abhängigkeit der normierten Auflösungsgeschwindigkeit von BeO (Merck II) in Oxalsäure von der Säurekonzentration, logarithmische Auftragung

Tabelle 1

Geschwindigkeitskonstante  $k$ , Exponent  $b$  und scheinbare Aktivierungsenergie  $E_A^*$  für die Auflösung von BeO in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Säure	$T$ [°C]	$k$	$b$	$E_A^*$ [kcal Mol]
$\text{H}_2\text{SO}_4$	20	$2,8 \cdot 10^{-6}$	0,69	15,8
	40	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,70	
	50	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,68	
$\text{HCl}$	20	$3,8 \cdot 10^{-7}$	0,47	13,7
	40	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,53	
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	20	$4,34 \cdot 10^{-6}$	0,40	14,2
	40	$2,06 \cdot 10^{-5}$	0,42	

In Tab. 1 ist ferner die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_A^*$  eingetragen, die man aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  nach

$$E_A^* = - \frac{2,303 \cdot R \cdot \Delta \log k}{\Delta(1/T)} \quad (7)$$

erhält.

### 3.2. Auflösungsgeschwindigkeit von hochgeglühtem BeO

Zur Prüfung, ob die Vorbehandlung des BeO die Auflösungsgeschwindigkeit beeinflusst, wurde auf 1700°C geglühtes BeO bei 40°C in 0,4 bzw. 0,2 M Oxalsäure aufgelöst. Die spezifische Oberfläche dieses BeO betrug 0,54 m<sup>2</sup>/g ( $\pm 20\%$ ), entsprechend einer Moloberfläche von 13,5 m<sup>2</sup>/Mol. Da die BET-Messungen in diesem Bereich relativ ungenau sind, wurde auf die Bestimmung der Änderung der Oberfläche mit zunehmender Auflösung verzichtet. Die Auflösungsgeschwindigkeit nahm mit fortschreitender Auflösung zu, woraus zu schließen ist, daß die spezifische Oberfläche dieses Materials zunächst größer wird. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  bei  $T = 40^\circ\text{C}$  wurde für das auf 1700°C geglühte Oxyd zu  $4,3 \cdot 10^{-6}$  ( $\pm 20\%$ ) bestimmt. Verglichen mit dem Wert für das auf 900–1000°C geglühte BeO ( $k_{40^\circ\text{C}} = 2,06 \cdot 10^{-5}$ ) bedeutet das eine Verkleinerung von  $k$  um einen Faktor von etwa 5, d.h. die Vorbehandlung des Oxyds spielt für die Auflösungsgeschwindigkeit durchaus eine Rolle.

3.3. Einfluß eines gleichionigen Salzes auf die Auflösungsgeschwindigkeit

Den Einfluß eines gleichionigen Salzes auf die Auflösungsgeschwindigkeit untersuchten wir kurz am System BeO (Merck I)/0,25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Wie man aus Abb. 6 erkennt, nimmt die Auflösungsgeschwindigkeit

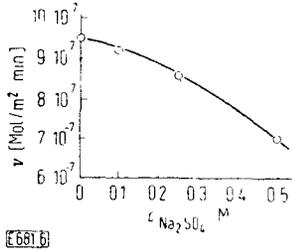


Abb. 6

Änderung der Auflösungsgeschwindigkeit von BeO (Merck I) in 0,25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Zugabe von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

mit zunehmender Salzkonzentration ab. Bezeichnet man die spezifische Auflösungsgeschwindigkeit in reiner 0,25 M Schwefelsäure mit  $v_0$ , die entsprechende Größe für Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltige Schwefelsäure mit  $v$ , so ergibt sich für die Abhängigkeit von  $v$  von der Konzentration an eingesetztem Natriumsulfat die Beziehung:

$$v = v_0 - 6,7 \cdot 10^{-7} \cdot c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^4 \quad (8)$$

Man erkennt dies besonders gut aus Abb. 7, wo  $\log(v_0 - v)$  als Funktion von  $\log c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$  aufgetragen ist und einen linearen Zusammenhang ergibt.

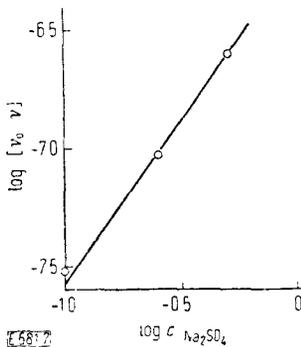


Abb. 7

Änderung der Auflösungsgeschwindigkeit von BeO in 0,25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Zugabe von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Auftragung von  $\log(v_0 - v)$  gegen  $\log c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$

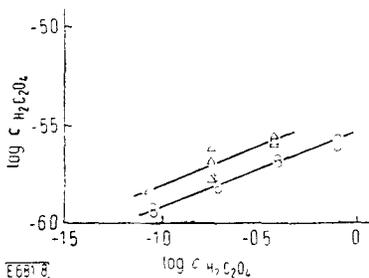


Abb. 8

Adsorptionsisothermen für die Adsorption von Oxalsäure an BeO bei 20 °C (○) bzw. 40 °C (△), logarithmische Auftragung

3.4. Adsorption von Oxalsäure an BeO

In Abb. 8 sind die Adsorptionsisothermen für die Adsorption von Oxalsäure an BeO logarithmisch aufgetragen, wie sie sich aus Versuchen mit <sup>14</sup>C-Oxalsäure ergeben. Wie man sieht, lassen sich die Meßwerte in logarithmischer Darstellung durch Geraden annähern, so daß man die Adsorption durch eine Freundlich-Isotherme

$$c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = k_{\text{ads}} \cdot c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^\beta \quad (9)$$

$c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  = Oberflächenkonzentration der Oxalsäure in Mol/m<sup>2</sup>  
 $c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  = Konzentration in der Lösung in Mol/l  
 $k_{\text{ads}}$  = Adsorptionskonstante

beschreiben kann. Tab. 2 enthält die für 20 und 40 °C gefundenen Werte von  $\beta$  und  $k_{\text{ads}}$ . Da neben der Adsorption hier eine chemische Reaktion einhergeht, stellt die experimentell bestimmte Oberflächenkonzentration der Oxalsäure keine Gleichgewichtskonzentration, sondern einen stationären Zustand zwischen Adsorption und Reaktion dar.

Tabelle 2

Adsorptionskonstante  $k_{\text{ads}}$  und Exponent  $\beta$  für die Adsorption von Oxalsäure an BeO

T [°C]	$k_{\text{ads}}$	$\beta$
20	$3,0 \cdot 10^{-6}$	0,39
40	$3,9 \cdot 10^{-6}$	0,39

tration der Oxalsäure keine Gleichgewichtskonzentration, sondern einen stationären Zustand zwischen Adsorption und Reaktion dar.

4. Diskussion

Die experimentell gefundene, durch Gleichung (6) wiedergegebene kinetische Beziehung für die Auflösung des Berylliumoxyds in Säuren zeigt eine Konzentrationsabhängigkeit, wie man sie von der Adsorption her in Gestalt der Freundlich-Isotherme kennt. Wie man aus Tab. 1 und 2 entnimmt, ist der Exponent  $b$  für die Auflösung des Oxyds in Oxalsäure mit dem Exponenten  $\beta$  der Freundlich-Isotherme für die Adsorption von Oxalsäure an BeO innerhalb der Fehlergrenzen identisch. Man kann diese Übereinstimmung vielleicht durch die Annahme deuten, daß zwischen Adsorption und Auflösung ein enger Zusammenhang besteht, wie er durch folgenden Auflösungsmechanismus ausgedrückt wird:

1. Die Säure wird an der Oberfläche des Oxyds adsorbiert. Es stellt sich ein stationärer Zustand ein, der durch eine Freundlich-Isotherme beschrieben werden kann:

$$c_{\text{HX}} = k_{\text{ads}} \cdot c_{\text{HX}}^\beta \quad (10)$$

2. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht in der Reaktion der adsorbierten Säure mit der Oxydoberfläche. Diese Reaktion ist offenbar von erster Ordnung bezüglich Säure und bezüglich BeO, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Oberflächenkonzentration der Säure und der Oberfläche des Oxyds ist:

$$\frac{dn_{\text{BeO}}}{dt} = k_1 \cdot F_{\text{BeO}} \cdot c_{\text{HX}} \quad (11)$$

oder nach Einsetzen von  $c_{\text{HX}}$  gemäß Gleichung (10):

$$\frac{d n_{\text{Be}}}{dt} = k_1 \cdot k_{\text{ads}} \cdot F_{\text{BeO}} \cdot c_{\text{HX}}^{\beta} \quad (12)$$

3. Über die anschließenden schnellen Folgeschritte können auf Grund der Kinetik keine Aussagen gemacht werden. Jedenfalls muß unter diesen Schritten die Desorption der Reaktionsprodukte sein.

Dieser Mechanismus liefert die gleiche Form der kinetischen Gleichung [Gleichung (12)], die experimentell gefunden wurde [Gleichung (6)], ist also ein möglicher Mechanismus. Durch Vergleich der Gleichungen (6) und (12) findet man, daß die Geschwindigkeitskonstante  $k$  durch die Adsorptionskonstante  $k_{\text{ads}}$  und die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritts ausgedrückt werden kann:

$$k = k_1 \cdot k_{\text{ads}} \quad (13)$$

Da  $k$  und  $k_{\text{ads}}$  für Oxalsäure bekannt sind (Tab. 1 und 2), kann man für diese Säure  $k_1$  und aus der Temperaturabhängigkeit von  $k_1$  die wahre Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes,  $E_A$ , berechnen. Die Werte sind in Tab. 3 angegeben.

Tabelle 3

Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  und Aktivierungsenergie  $E_A$  für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Auflösung von BeO mit Oxalsäure

$T$ [°C]	$k_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$E_A$ [kcal Mol <sup>-1</sup> ]
20	1,45	11,8
40	5,29	

Auf Grund der Kinetik wäre es auch denkbar, daß die Desorption eines Reaktionsproduktes geschwindigkeitsbestimmend ist. Wenn die Oberflächenkonzentration der durch einen vorausgehenden schnellen Schritt gebildeten Produkte der Oberflächenkonzentration der adsorbierten Säure proportional ist [Gleichung (14)]

$$c_{\text{Produkt}} = K \cdot c_{\text{HX}} \quad (14)$$

ergibt sich nämlich die Desorptionsgeschwindigkeit zu

$$\begin{aligned} \frac{d n_{\text{Be}}}{dt} &= k_{\text{des}} \cdot F_{\text{BeO}} \cdot c_{\text{Produkt}} = K \cdot k_{\text{des}} \cdot F_{\text{BeO}} \cdot c_{\text{HX}} \\ &= K \cdot k_{\text{des}} \cdot k_{\text{ads}} \cdot F_{\text{BeO}} \cdot c_{\text{HX}}^{\beta} \end{aligned} \quad (15)$$

Gegen diesen Mechanismus spricht jedoch, daß bei 1700 °C geglühtes BeO um einen Faktor von etwa 5 langsamer gelöst wird als bei 900–1000 °C geglühtes BeO (vgl. Abschnitt 3.2.). Wäre die Desorption der Reaktionsprodukte geschwindigkeitsbestimmend, so sollte diese bei dem hochgeglühten Oxyd eher schneller, aber kaum langsamer verlaufen als bei dem niedriger geglühten Oxyd.

Der Autor ist folgenden Damen und Herren des Kernforschungszentrums Karlsruhe zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. K. H. Schweer (Institut für Radiochemie) und seinen Mitarbeitern Frl. L. Bauer und Herrn M. Salecker für die <sup>14</sup>C-Bestimmungen; Herrn Dr. R. v. Ammon (Institut für Heiße Chemie) und seinem Mitarbeiter Herrn S. Reth sowie Herrn Dipl.-Ing. P. Weimar (Metallurgische Abteilung) für die Ausführung der BET-Messungen; Herrn H.-P. Ahrens für seine geschickte und einsatzfreudige Mitarbeit bei den Experimenten.

#### Literatur

- [1] W. Nernst, Z. physik. Chem. 47, 52 (1904).
- [2] E. Brunner, Z. physik. Chem. 47, 56 (1904).
- [3] C. Wagner, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 507 (1938).
- [4] H. J. Engell, Z. physik. Chem. N. F. 7, 158 (1956).
- [5] Vgl. hierzu z. B.
  - a) G. E. Darwin und J. H. Buddery, Beryllium (Metallurgy of the Rarer Metals No. 7), Butterworths Scientific Co., London 1960;
  - b) D. W. White, Jr., und J. E. Burke, The Metal Beryllium, The American Society for Metals, Cleveland 1955;
  - c) L. B. Tepper, H. L. Hardy und R. I. Chamberlin, Toxicity of Beryllium Compounds, Elsevier, Amsterdam 1961;
  - d) R. E. Fischer, Gewerbliche Vergiftungen durch Beryllium und seine Verbindungen, Gesellschaft deutscher Metallhütten- und Bergleute, Clausthal-Zellerfeld 1961,
  - e) E. D. Hutchinson, R. D. Armstrong, E. A. Maynard und H. C. Hodge, Toxicology of Beryllium: A Bibliography, UR-570 (1960).
- [6] K. H. Lieser und H. Schroeder, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 252 (1960).
- [7] Vgl. z. B. F. A. Vinci, Analytic. Chem. 25, 1580 (1953); F. A. Vinci, in: N. H. Furman, Standard Methods of Chemical Analysis, Van Nostrand, New York 1962, S. 160. Die Methode wurde in einfacherer und weniger spezifischer Ausführungsform erstmals angewandt von G. H. Osborn und W. Stross, Metallurgia 30, 3 (1944), W. Stross und G. H. Osborn, J. Soc. chem. Ind. 63, 249 (1944).