

DIE NORMALISIERUNG DER THERMOANALYTISCHEN VERSUCHSUMSTÄNDE MIT HILFE DES DERIVATOGRAPHEN

Von

F. PAULIK, J. PAULIK und L. ERDEY

Lehrstuhl für Allgemeine Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 16. März 1963)

Die genaue Bestimmung der charakteristischen Temperaturen thermischer Umwandlungen ist von grundlegender Wichtigkeit für die Identifizierung der untersuchten Verbindungen. Obwohl diese Umwandlungstemperaturen prinzipiell beständig und für die gegebenen Verbindungen charakteristisch sind, findet man in der Fachliteratur oft die verschiedensten Daten. Dies bezieht sich vor allem auf die thermischen Zersetzungsreaktionen, deren charakteristische Temperaturen je nach den zur Untersuchung angewandten thermoanalytischen Verfahren voneinander oft um 50–100° C abweichen [10, 11].

Diese Abweichung läßt sich mit der Tatsache erklären, daß die meisten thermischen Zerfallsreaktionen zum Gleichgewicht führende, reversible Vorgänge darstellen. Das Gleichgewicht der Reaktionen hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Konzentration der mit der festen Phase in Berührung kommenden gasförmigen Zerfallsprodukte ab. Da sich die gasförmigen Zerfallsprodukte im Inneren der Probe, d. h. in dem Luftraum zwischen den Körnchen — je nach der Form des Tiegels, der Schichtdicke und Dichte der Probe — mehr oder weniger anhäufen, ist es selbstverständlich, daß sich der Verlauf der Zersetzungsreaktion unter den unterschiedlichen Versuchsbedingungen der verschiedenen thermoanalytischen Methoden verschiebt [17, 30]. Der Vergleich solcher, voneinander abweichender thermischer Zerfallskurven stößt erfahrungsgemäß oft auf die größten Schwierigkeiten [10, 11]. Eben deswegen stellt unserer Auffassung nach die Normalisierung der Versuchsbedingungen eines der zu lösenden wichtigsten Probleme der Thermoanalyse dar [35].

Die Normalisierung wurde bei den drei wichtigsten thermoanalytischen Methoden, namentlich bei der Differentialthermoanalyse, der Thermogravimetrie und der derivativen Thermogravimetrie [7, 8, 9], mit der Ausarbeitung der derivatographischen Methode in beruhigender Weise gelöst [1, 2, 3, 4, 5, 6].

Das Bild des Derivatographen ist aus Abb. 1* und sein schematischer

* Abb. 1 stellt das Bild des von den Ungarischen Optischen Werken (MOM, Budapest) erzeugten Derivatographen dar.

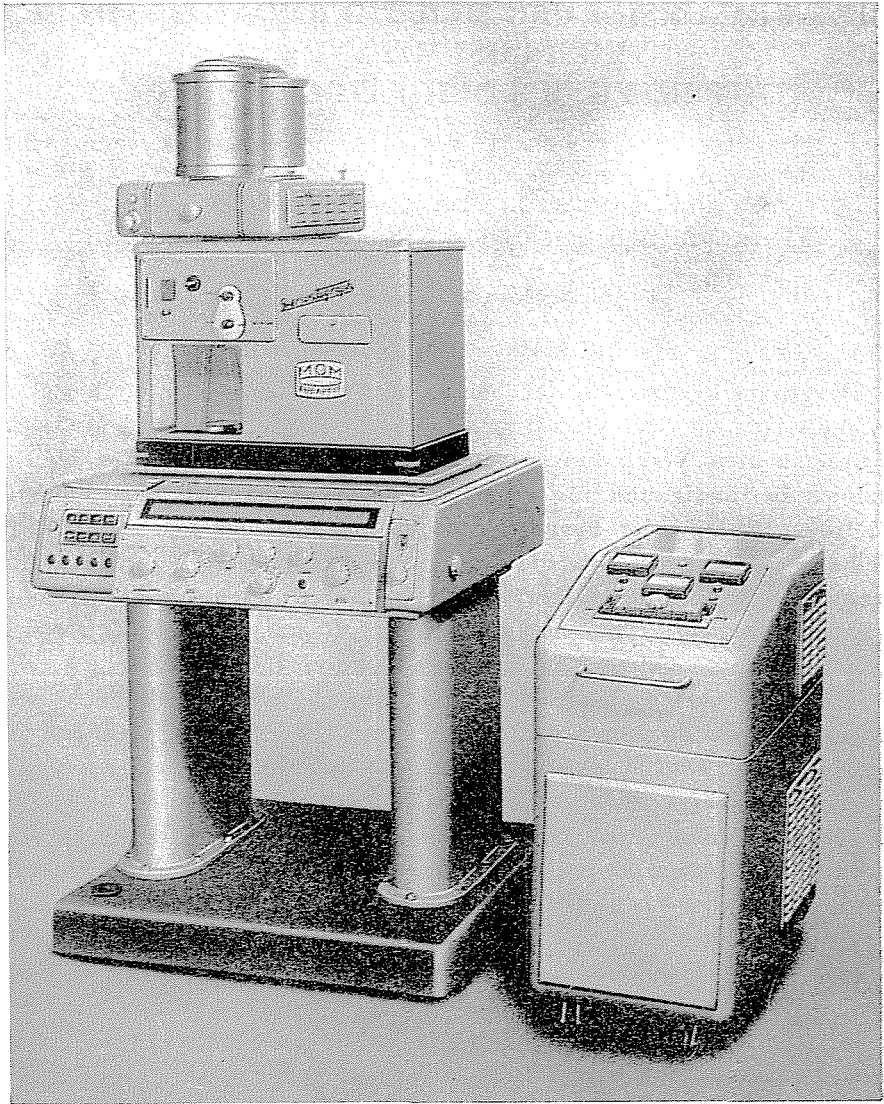


Abb. 1

Aufbau aus Abb. 2 ersichtlich. Die derivatographischen Versuche werden folgendermaßen durchgeführt.

Die Probe wird in einem elektrischen Ofen erhitzt, und auf Grund der eintretenden Gewichtsänderung bewegt sich der an die Waagezunge befestigte, mit einer Lampe beleuchtete optische Spalt, dessen Bewegungen auf eine mit einem Synchronmotor angetriebene photoregistrierende Trommel projiziert werden.

ziert werden. Das Spaltbild zeichnet auf das lichtempfindliche Papier die thermogravimetrische Kurve (TG-Kurve) auf.

Mit Hilfe eines auf den Waagebalken gehängten und im homogenen Kraftfeld eines permanenten Magneten sich bewegenden Solenoids mißt der Apparat gleichzeitig auch die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung. In dem sich bewegenden Solenoid wird ein Strom induziert, dessen Spannung der Geschwindigkeit proportional ist. Das Lichtzeichen des mit den Polen des Solenoids verbundenen Galvanometers zeichnet deshalb die Ableitung der thermogravimetrischen Grundkurve (DTG-Kurve) auf das Photopapier auf.

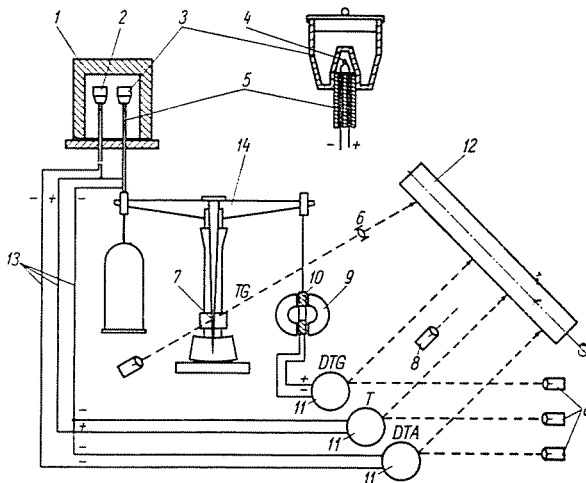


Abb. 2. 1. Elektrischer Ofen, 2. Tiegel für Inertstoff, 3. Tiegel für Probe, 4. Pt—PtRh—Thermoelement, 5. Porzellanrohr, 6. Linsensystem, 7. Optischer Spalt, 8. Lampen, 9. Magnet, 10. Spule, 11. Galvanometer, 12. Photoregistrierende Trommel, 13. Pt—PtRh—Thermoelement, 14. Waage

Der Tiegel (s. Bild 2) ist so geformt, daß die Lötstelle des in die doppelte Bohrung des Porzellanrohrs eingefädelt Thermoelementes in die Einbuchtung des Tiegels reicht und auf diese Weise die Temperatur der zu untersuchenden Probe indirekt mißt. Wenn man dieses Thermoelement mit einem anderen, in den Mittelpunkt eines mit Inertstoff gefüllten Tiegels reichenden Thermoelement gegeneinanderschaltet, so zeichnet das Lichtzeichen des an die Pole der Thermoelemente geschalteten Galvanometers auf das lichtempfindliche Papier auch die differentialthermoanalytische — kurz DTA — Kurve auf.

Das dritte Galvanometer, das mit den Polen des die Temperatur der Probe messenden Thermoelements verbunden ist, mißt inzwischen die Temperaturänderungen der Probe (T-Kurve).

Dementsprechend mißt der Derivatograph gleichzeitig die Gewichtsänderung, die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung, die Enthalpie- und die Temperaturänderung einer und derselben Probe. Hinsichtlich der Messung der vier Veränderlichen sichert dieser Umstand vollkommen gleiche Versuchsbedingungen und damit auch die Identität der charakteristischen Temperaturen.

Die beschriebene derivatographische Methode wurde sowohl in theoretischen als auch in industriellen Forschungsarbeiten oft angewandt, u. zw. auf den verschiedensten Gebieten. Mit Hilfe des Derivatographen wurde die Zusammensetzung und Kristallstruktur [8, 10, 11, 19, 29] sowie die gewichtsanalytisch wichtige Frage der Wärmebehandlung [33] zahlreicher analytischer Niederschläge untersucht. Es wurde weiterhin eine neue indirekte Analysenmethode für die nebeneinander erfolgende Bestimmung der Erdalkalimetalle ausgearbeitet [20, 23]. Im Laufe der Untersuchung von in Schmelzen und in fester Phase vor sich gehenden Reaktionen wurde eine Reihe von Erscheinungen beobachtet, auf die in der Fachliteratur keine Hinweise gefunden werden konnten. Mit Hilfe der von ERDEY ausgearbeiteten Säure-Basen-Hochtemperaturtheorie [25, 28, 34, 35] konnten diese Erscheinungen in der Mehrzahl der Fälle geklärt werden. Auch Gesteine [8, 24], Mineralien [8, 9, 17, 22, 30] und Erze wurden nach dieser Methode untersucht. Zur Bestimmung der mineralischen Zusammensetzung von Bauxiten gelang es, eine Methode auszuarbeiten [1, 8, 9, 15, 22, 32], die von der ungarischen Tonerdindustrie zur Qualifizierung der Bauxite und zur Kontrolle der Tonerderzeugungstechnologie [9], mit gutem Erfolg angewandt wird. Im Laufe derivatographischer Untersuchungen fester Brennstoffe [1, 12], Kunststoffe [18] und im allgemeinen organischer Verbindungen [8, 12, 14, 16] wurde beobachtet, daß deren thermischer Zerfall unter gegebenen Versuchsumständen trotz dessen Verwickeltheit immer in derselben Weise verläuft. Dies weist darauf hin, daß die thermische Zersetzung organischer Verbindungen durch gut definierte, wenn auch verwickelte Gesetzmäßigkeiten geregelt wird [35]. Die Methode wurde weiterhin zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Arzneimitteln [27] und Lebensmitteln, zur Untersuchung der hydraulischen Eigenschaften von Baustoffen [26], der Hitzeempfindlichkeit von Katalysatoren hinsichtlich ihrer Aktivität [9] und zur Klärung der thermischen Eigenschaften zahlreicher anorganischer Verbindungen [8, 9] angewandt. Schließlich wurde auch eine Mikrodestillationsmethode zur Untersuchung von Flüssigkeitsgemischen ausgearbeitet.

Zusammenfassung

Verfasser beschreiben ganz kurz Aufbau und Arbeitsweise ihres zur Normalisierung der thermoanalytischen Versuchsumstände ausgearbeiteten Apparats. Die verschiedenen Gebiete, auf denen der Derivatograph bzw. die derivatographische Methode sowohl in theoretischen als auch industriellen Forschungsarbeiten mit Erfolg angewandt werden konnten, sind in der Mitteilung bloß aufgezählt.

Literatur

1. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Z. anal. Chem. **160**, 241 (1958).
2. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Z. anal. Chem. **160**, 321 (1958).
3. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Bergakademie **12**, 413 (1960).
4. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Chemische Technik **14**, 533 (1962).
5. PAULIK, F.: Acta Imeko **4**, 327 (1958).
6. PAULIK, F.: Mérés és Automatika (Budapest) **4**, 92 (1959).
7. ERDEY, L., PAULIK, F., PAULIK, J.: Nature **174**, 885 (1954).
8. ERDEY, L., PAULIK, F., PAULIK, J.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. (Budapest) **7**, 55 (1955), Acta Chim. Hung. **10**, 61 (1956).
9. PAULIK, F., ERDEY, L.: Acta Chim. Hung. **13**, 117 (1957), MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. (Budapest) **9**, 15 (1957).
10. ERDEY, L., PAULIK, F.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. (Budapest) **5**, 461 (1955), Acta Chim. Hung. **7**, 27 (1955).
11. ERDEY, L., PAULIK, F.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. (Budapest) **5**, 477 (1955), Acta Chim. Hung. **7**, 45 (1955).
12. PAULIK, F., WELTNER, M.: Acta Chim. Hung. **16**, 159 (1958).
13. PAULIK, F., ERDEY, L., GÁL, S.: Z. anal. Chem. **163**, 321 (1958).
14. PAULIK, F., ERDEY, L., TAKÁCS, G.: Z. anal. Chem. **169**, 19 (1959).
15. ERDEY, L., PAULIK, F.: Acta Chim. Hung. **21**, 205 (1959).
16. BELCHER, R., ERDEY, L., PAULIK, F., LIPTAY, G.: Talanta **5**, 53 (1960).
17. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Acta Chim. Hung. **26**, 143 (1961).
18. PAULIK, J., MACSKÁSSY, H., PAULIK, F., ERDEY, L.: Plaste und Kautschuk **3**, 588 (1961).
19. ERDEY, L., LIPTAY, G., GÁL, S., PAULIK, F.: Periodica Polytechnica **5**, 209 (1961).
20. ERDEY, L., PAULIK, F., SVEHLA, G., LIPTAY, G.: Z. anal. Chem. **182**, 329 (1961).
21. ERDEY, L., LIPTAY, G., GÁL, S., PAULIK, F.: Per. Polytechnica **5**, 287 (1961).
22. PAULIK, F., ERDEY, L., GÁL, S.: Bergakademie **37**, 21 (1962).
23. ERDEY, L., LIPTAY, G., SVEHLA, G., PAULIK, F.: Talanta **9**, 489 (1962).
24. ERDEY, L.: Per. Polytechnica **1**, 35 (1957).
25. ERDEY, L.: Per. Polytechnica **1**, 91 (1957).
26. TAMÁS, F., LIPTAY, G.: Építőanyag (Budapest) **14**, 281 (1962).
27. BAYER, J., LIPTAY, G.: Z. anal. Chem. **191**, 35 (1962).
28. ERDEY, L., GÁL, S.: Talanta **10**, 23 (1963).
29. ERDEY, L., GÁL, S., LIPTAY, G., RISTICZ, Per. Polytechn., **7**, 21 (1963)
30. PAULIK, F., GÁL, S., ERDEY, L.: Anal. Chim. Acta, unter Druck.
31. PAULIK, F., BUZÁGH, É., PÓLOS, L., ERDEY, L.: Acta Chim. Hung. unter Druck.
32. PAULIK, F., LIPTAY, G., GÁL, S.: Talanta, **10**, 551 (1963)
33. ERDEY, L.: Súlyszerinti analízis. Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften (Budapest), 1961.
34. PAULIK, F.: Termikus elemzési módszerek. Felsőoktatási Jegyzetellátó V., Budapest, 1960.
35. PAULIK, F., PAULIK, J.: Thermoanalízis, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1963.

Prof. Dr. L. ERDEY

F. PAULIK

J. PAULIK

Budapest XI., Gellért tér 4, Ungarn