

THERMOANALYTISCHE UNTERSUCHUNG VON NATÜRLICHEN UND KÜNSTLICHEN KRYOLITHEN

Von

L. ERDEY und S. GÁL

Lehrstuhl für Allgemeine Chemie, Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 23. Januar, 1963)

Schon in den dreißiger Jahren vermochten die natürlichen Kryolithvorkommen in Grönland den Kryolithbedarf der Aluminiumindustrie nicht mehr zu befriedigen, weshalb man zu jener Zeit daranging, Kryolith nach verschiedenen Methoden künstlich herzustellen.

Die Qualität der künstlichen Kryolithe erreichte aber trotz gleicher chemischer Zusammensetzung die des natürlichen nicht. Aus der chemischen Bestimmung der Zusammensetzung vermag man deshalb nicht vorherzusagen, wie sich die fraglichen Stoffe in der Aluminiummetallurgie bewähren werden.

Wir suchten deshalb eine Methode, nach welcher sich die praktische Brauchbarkeit der Kryolithe schnell und einfach bestimmen läßt. Als Beziehungsgrundlage diente der natürliche Kryolith von Grönland, mit dem die Eigenschaften verschiedener uns zur Verfügung stehender künstlicher Kryolithe aus Ungarn, aus der Sowjetunion, aus Deutschland und Italien verglichen wurden. Die chemische Analyse der Kryolithe wurde nach ZOMBORY [1] ausgeführt.

Die Untersuchungen erfolgten

1. durch Sublimation,
2. derivatographisch,
3. durch Röntgendiffraktion.

I. Untersuchung durch Sublimation

PAPP versuchte, den Kryolith durch elektronenmikroskopische oder röntgenographische Untersuchungen zu qualifizieren, doch blieben seine Bemühungen [2] ohne befriedigenden Erfolg. SEJTERI und ABAFFY [3] wollten aus den Verdampfungs- und Sublimationsverlusten ähnliche Folgerungen ziehen. Sie fanden, daß der bei Temperaturen über 1000° C ermittelte Sublimationsverlust zu Qualifikationszwecken nicht geeignet ist, da bei dieser Temperatur das gegebenenfalls anwesende freie Natriumfluorid und Aluminiumchlorid rasch miteinander reagieren, wodurch sich die ursprüngliche

Struktur der Probe ändert. Sie stellten fest, daß sich der bei 850° C gemessene Sublimationsverlust zur Charakterisierung der Kryolithe am besten eignet. Die Messungen erfolgten in der Weise, daß die Substanz in einem Platintiegel in einen auf 850° C angeheizten Ofen gestellt, geglüht und in jeder zehnten Minute herausgenommen, abgekühlt und gewogen wurde. Für praktische Zwecke ist dies natürlich eine zu langsame und zu umständliche Methode.

Viel einfacher lassen sich die Sublimationsversuche mit Hilfe einer von uns konstruierten, auf einer Idee von DOMOKOS [4] beruhenden Thermowaage

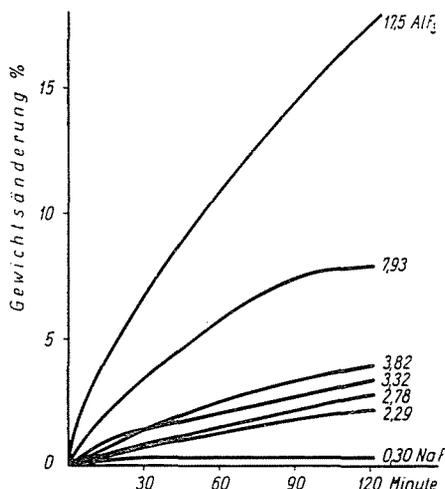


Abb. 1

durchführen. Der Ofen der Thermowaage wird auf 850° C erhitzt. In einen 12 mm hohen Platintiegel von 9 mm Durchmesser werden 100 mg der Prüfsubstanz eingewogen und in den Ofen verbracht. In einigen Minuten stellt sich die Ofentemperatur wieder auf 850° C ein. Von der Waage wird das Gewicht zehnmütlich abgelesen. Die Proben wurden 120 Minuten hindurch bei der angegebenen Temperatur geglüht, wobei die fluorhaltigen Zersetzungsprodukte aus dem Luftraum des Ofens abgesaugt wurden. Die Versuchsumstände waren bei jeder Untersuchung völlig gleich. Der Zeitbedarf der Messung liegt auf diese Weise bei ungefähr der Hälfte derjenigen, mit der SEJTERI und ABAFFY [3] zu rechnen hatten.

Abb. 1 zeigt den Gewichtsverlust innerhalb von 120 Minuten in Funktion der Zeit. Außer dem natürlichen Kryolith und dem ungarischen, sowjetischen, deutschen und italienischen Kunstkryolith enthält die Abbildung auch die Sublimationskurven von Natriumfluorid und Aluminiumfluorid. Wie ersichtlich, erleidet Natriumfluorid den geringsten Gewichtsverlust, dann folgen der Reihe nach der natürliche, der ungarische, der italienische, der deutsche,

der sowjetische Kryolith und endlich das Aluminiumfluorid. Demnach steht der ungarische Kryolith dem natürlichen am nächsten.

Dieselben Untersuchungen wurden auch bei 950° C unternommen, doch waren die Ergebnisse jedoch weit weniger charakteristisch als bei 850° C, da die Prüfsubstanz in 60 Minuten schmolz, wobei ein zu großer Gewichtsverlust auftrat.

2. Derivatographische Untersuchung

Sublimationsversuche gestatten lediglich die Feststellung, inwieweit der Gewichtsverlust des fraglichen Kryoliths von dem des Grönland-Kryoliths abweicht, dagegen geben sie keinen Aufschluß über die Kristallstruktur der fraglichen Substanz.

Eine differentialthermoanalytische Untersuchung des Kryoliths wurde zwar von KOPP und KERR unternommen [5], doch nur bis 950° C, da mit ihrer Einrichtung Schmelzen nicht untersucht werden konnten. Die korrodierende Aktivität der Zersetzungsprodukte erschwert nämlich die Ausführung derartiger Messungen sehr, da sie fast alle Konstruktionsstoffe angreifen.

PAULIK und ERDEY [6] konnten aus diesem Grund in einer derivativen Thermowaage bzw. differentialthermoanalytisch das thermische Verhalten von Kryolithen ebenfalls nur bis zum Schmelzpunkt studieren.

Bei unseren derivatographischen Untersuchungen wurde ein Derivatograph PAULIK—PAULIK—ERDEY des Typs Orion 676 verwendet [7, 8]. Die Spezialform des Platintiegels dieser Einrichtung sowie der Umstand, daß die Lötstellen des Thermoelementes hier nicht unmittelbar mit der Probe in Berührung stehen, gestatteten das Fortsetzen der Versuche über den Schmelzpunkt (ungefähr 1000° C) hinaus bis 1050—1100° C.

Die Aufheizgeschwindigkeit betrug in jedem Falle 10° C/min, der Durchmesser des Platintiegels 15 mm, seine Höhe 20 mm, die Einwaage 200—250 mg. Die Zersetzungsprodukte wurden durch ein in den Ofen reichendes Porzellanrohr abgesaugt.

a) Abb. 2 stellt das Derivatogramm eines natürlichen Kryoliths aus Grönland dar. Die TG-Kurve zeigt, daß sich bis das Gewicht der Probe bis 800° C um 0,4% vermindert. Von 800° C an nimmt die Geschwindigkeit der Gewichtsabgabe ständig zu, und bis 1100° C beträgt der Gewichtsverlust 6%.

An der DTA-Kurve zeigt sich bei 590° C eine scharfe endothermische Spitze, die die Umwandlung des Kryoliths von der monoklinischen Kristallklasse in die kubische anzeigt [5]. Dieser Vorgang ist reversibel, wie aus der Abkühlungskurve in Abb. 2 hervorgeht, die von 700° C aus mit 10°/min Abkühlungsgeschwindigkeit aufgenommen wurde. Das scharfe exothermische Maximum bei 565° C und die Größe der Fläche unter der Spitze bezeugen die Reversibilität.

Die endothermische Spitze bei 1010°C zeigt das Schmelzen des Kryoliths an.

b) Das Derivatogramm des sowjetischen Kunstkryoliths weicht von dem des Grönland-Kryoliths erheblich ab. Die Gewichtsabnahme begann schon bei 500°C , bis 600°C verlor die Substanz 2% ihres Gewichts. Ab 600°C nahm die Geschwindigkeit des Vorgangs zu und erreichte bei 800°C den Höchstwert

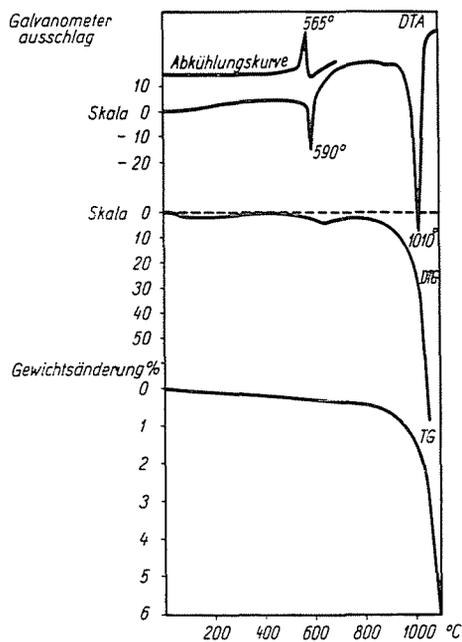


Abb. 2

DTG-Kurve), wonach sie wieder abnahm, um ab 900°C neuerlich zuzunehmen. Bis 900°C verlor die Substanz 6%, bis 1040°C 12% ihres Gewichts.

An der DTA-Kurve erscheint neben der die reversible Modifikationsänderung bedeutenden Spitze bei 580°C und der Schmelzpunktspitze bei 970°C noch eine dritte Spitze bei 740°C , die mit keinem Gewichtsverlust verbunden ist, vielmehr eine Modifikationsänderung kennzeichnet. Auf Grund des Diagramms wurde festgestellt, daß dieser Kunstkryolith eine Verunreinigung enthält, wie dies die DTA-Spitze bei 740°C , die DTG-Spitze bei 800°C und der niedrige Schmelzpunkt von 970°C erkennen lassen.

Die Verunreinigungen gelangten wahrscheinlich im Laufe der Herstellung in die Probe. Je nach der Fabrikationstechnologie kann diese Verunreinigung aus Aluminiumoxyd, Aluminiumhydroxyd, Aluminiumsulfat, Aluminiumfluorid oder Natriumfluorid bestehen.

Um die Art der Verunreinigung klarzustellen, wurden folgende Versuche unternommen: Proben des Naturkryoliths von Grönland wurden der Reihe nach mit Mengen von 10–10% der obigen Substanzen versetzt und die Derivatogramme der Gemische einzeln ermittelt.

In Abb. 4 ist das Derivatogramm der 90% Naturkryolith und 10% Hydrargillit enthaltenden Probe dargestellt. Die Spitze bei 300° C an der DTA- und DTG-Kurve ist für die Zersetzung des Hydrargillits charakteristisch.

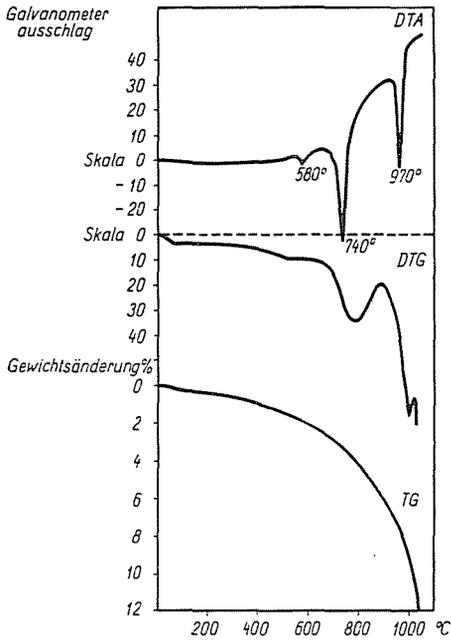


Abb. 3

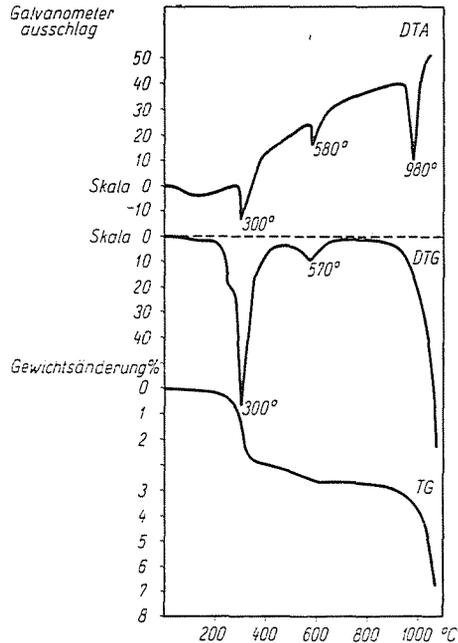


Abb. 4

Die DTG-Spitze bei 570° C verweist auf die Anwesenheit des aus der Zersetzung des Hydrargillits stammenden defiziten Böhmits. Aus den Kurven läßt sich feststellen, daß die Gegenwart des nach der Zersetzung zurückbleibenden Aluminiumoxyds (etwa 6%) den Verlauf der Kurven nicht beeinflusst, da diese keine neuen Maxima zeigen. Dagegen erscheint der Schmelzpunkt des Naturkryoliths um 30° C von 1010° C auf 980° C herabgesetzt.

Bei Zusatz von Aluminiumsulfat erschien an der DTG-Kurve die für das Entweichen von Schwefeltrioxyd kennzeichnende Spitze. Das zurückbleibende Aluminiumoxyd beeinflusst jedoch den Verlauf der Kurven im weiteren nicht, setzt vielmehr nur den Schmelzpunkt herab.

Das Derivatogramm eines Gemisches von 90% Naturkryolith und 10% analysenreinem Natriumfluorid ist aus Abb. 5 ersichtlich. An der DTA-Kurve

zeigt die endothermische Spitze bei 590° C die Modifikationsänderung des Kryoliths. Bei 900° C erscheint eine neue endothermische Spitze, die die Enthalpieänderung der zwischen Kryolith und Natriumfluorid verlaufenden Reaktion anzeigt [9]. Bei 990° C (DTG-Spitze) schmolz die Probe. Da die Kurven anders als die des sowjetischen Kunstkryoliths verlaufen, kann die Verunreinigung auch nicht aus Natriumfluorid bestehen.

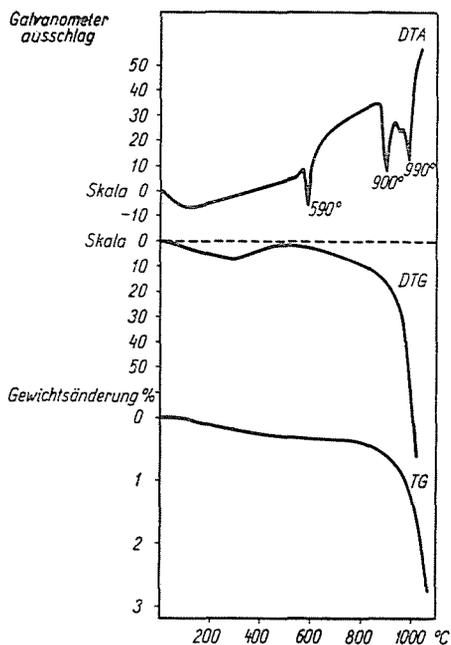


Abb. 5

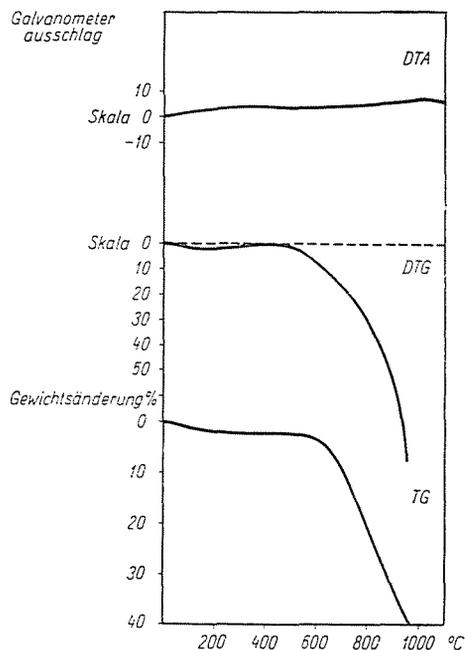


Abb. 6

Aluminiumfluorid erzeugten wir aus analysenreiner Fluorwasserstoffsäure und aus Aluminiumhydroxid. Trotz des Trocknens enthielt die Probe noch 2% Feuchtigkeit, die bis 200° C entwich (Abb. 6). Zwischen 200 und 550° C war die Probe gewichtsbeständig, erst darüber begann das Aluminiumfluorid zu sublimieren. Mit steigender Temperatur nahm die Geschwindigkeit des Gewichtsverlusts ständig zu, was sich an der DTG-Kurve gut beobachten läßt. Infolge des großen Gewichtsverlusts wurde die Messung bei 960° C eingestellt. Bis zu dieser Temperatur verlor die Substanz 40% ihres Gewichtes. Der Glührückstand enthielt auch Aluminiumoxyd, das durch die Hydrolyse des Aluminiumfluorids entstand.

Das Derivatogramm einer Probe aus 90% Naturkryolith und 10% Aluminiumfluorid zeigt Abb. 7. Auf der DTA-Kurve fällt sofort auf, daß sich

wie bei der sowjetischen Probe bei 740°C eine scharfe Spitze zeigt und daß das Schmelzen statt bei 1010°C schon bei 980°C erfolgt.

An der DTG-Kurve sind bei 720°C und 820°C Spitzen zu sehen. Die Spitze von 720°C bedeutet, daß das freie Aluminiumfluorid entweicht, während die Spitze bei 820°C die Höchstgeschwindigkeit der Zersetzung des im Laufe des Versuchs entstehenden Chiolits ($5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$). Das Gewicht der Probe verminderte sich bis 1060°C um $7,4\%$.

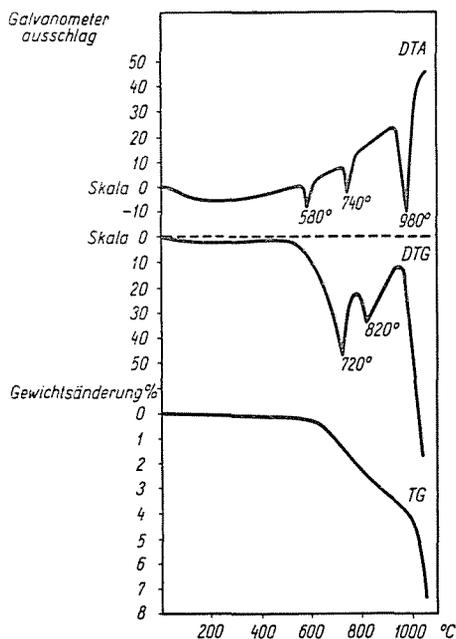


Abb. 7

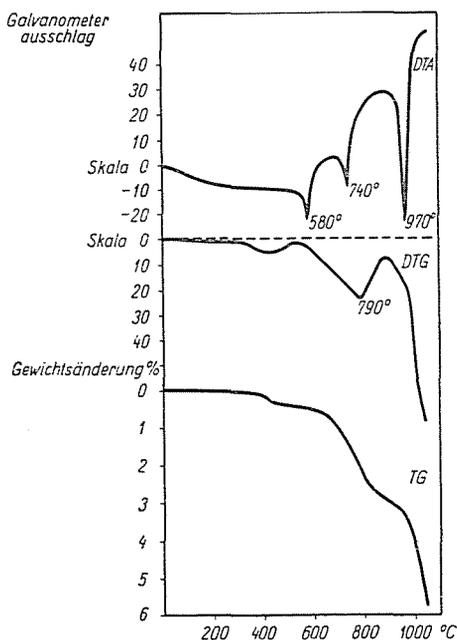


Abb. 8

Im sowjetischen Kunstcryolith ist im Vergleich zum Natriumfluorid-Aluminiumfluorid-Molverhältnis 3 : 1 des Kryoliths das Aluminiumfluorid im Überschuß zugegen. Das Aluminiumfluorid ist wahrscheinlich in Form von Chiolit ($5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$) gebunden. Die endothermische DTA-Spitze bei 740°C ist für die Modifikationsänderung von Chiolit kennzeichnend [10].

N. PUSCHIN und A. BASKOW [9] haben Gemische von Natriumfluorid und Aluminiumfluorid in abweichendem Molverhältnis untersucht und das Phasendiagramm aufgetragen. Die Ergebnisse unserer derivatographischen Untersuchung zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit ihren Ergebnissen.

c) Der Verlauf der derivatographischen Kurven des deutschen Kunstcryoliths (Abb. 8) stimmt mit dem Verlauf der entsprechenden Kurven des

sowjetischen Kunstkryoliths (Abb. 3) überein, folglich enthält auch diese Probe Chiolit (endothermische DTA-Spitze bei 740°C).

Die DTG-Kurve zeigt bei 790°C die Höchstgeschwindigkeit des Entweichens von Aluminiumfluorid. Bis 1050°C nahm das Gewicht der Probe um $5,6\%$ ab.

d) Der italienische Kunstkryolith (Abb. 9) enthielt keinen Chiolit. Die DTG-Spitze von 680°C zeigt das Entweichen des im Vergleich zum Mol-

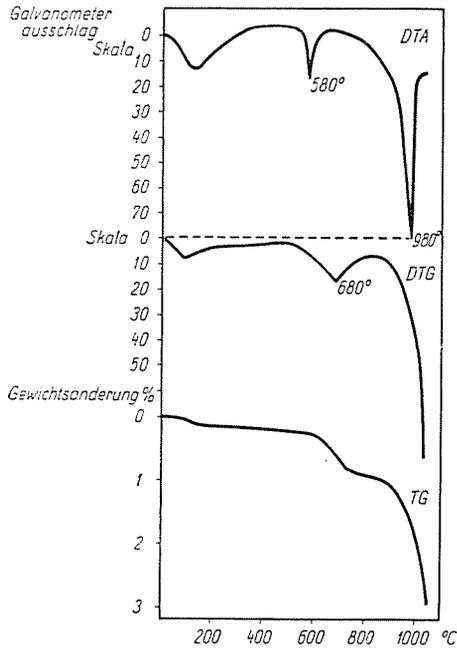


Abb. 9

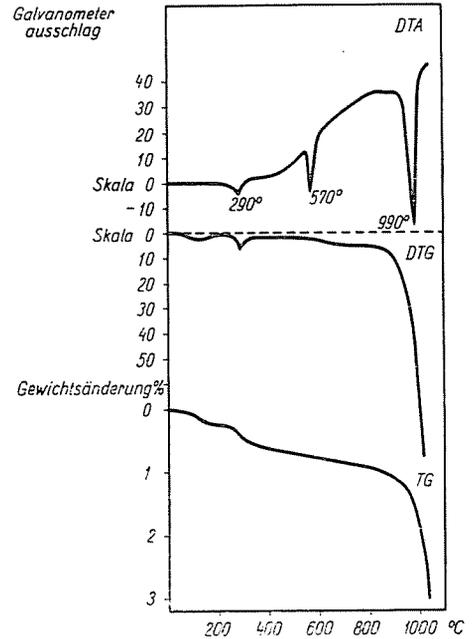


Abb. 10

verhältnis von 3 : 1 überschüssigen Aluminiumfluorids an, eine Chiolitbildung fand jedoch nicht statt, da nur $0,6\%$ überschüssiges Aluminiumfluorid zugegen waren. Bis 1050°C nahm das Gewicht der Probe um 3% ab.

e) Der ungarische Kunstkryolith (Abb. 10) zeigt sowohl an der DTA- als auch an der DTG-Kurve eine kleine Spitze bei 290°C , die für die Zersetzung des Hydrargyllits charakteristisch ist. Zwischen 20 und 290°C nahm das Gewicht um $0,3\%$ ab, was ungefähr einem Hydrargyllitgehalt von 1% entspricht. Die endothermische DTA-Spitze bei 570°C ist für die Modifikationsänderung, die bei 990°C für das Schmelzen des Kryoliths charakteristisch. Bis 1040°C verlor die Probe 3% ihres Gewichts.

3. Röntgendiffraktions-Untersuchungen

Bei den Untersuchungen wurde ein tschechoslowakischer Röntgenapparat Type Mikrometa 2 in einer Debye-Scherrerschen Kammer benutzt. Die Proben wurden in eine Kunststoffkapillare gesetzt. Bei den Messungen wurden Kupferrohre und Nickelfilter gebraucht. Die angewandte Spannung betrug 40 kV, die Stromstärke 20 mA.

Mit den Röntgendiffraktions-Untersuchungen wollten wir die Ergebnisse der thermischen Untersuchung kontrollieren. Im sowjetischen und deutschen Kunstkryolith konnte der Chiolit auch auf diese Weise nachgewiesen werden, im Naturkryolith, im italienischen und ungarischen Kryolith dagegen nicht, da in diesen die Menge der Verunreinigungen unter 1% bleibt.

4. Besprechung der Ergebnisse

Die derivatographische Methode gestattet eine schnelle und genaue Qualifizierung der Kryolithe. Auf Grund der mit 10°/min Aufheizungsgeschwindigkeit aufgenommenen Derivatogramme läßt sich feststellen, inwieweit die fragliche Probe in metallurgischer Hinsicht die Qualität des natürlichen Grönland-Kryoliths erreicht. Eine einzige Messung genügt zur Identifizierung der Art der Verunreinigungen; im Fall von Hydrargyllit kann auch ihre Menge bestimmt werden. Die Temperatur, bei der die monokline Kristallstruktur in die kubische übergeht, liegt je nach Art und Menge der Verunreinigungen zwischen 570 und 590° C.

Die derivatographische Methode ist schneller und genauer als die bisher benutzten thermischen Methoden (Sublimationsmethoden, Verdampfungsverlustmessungen). In Tab. I qualifizierten wir anhand der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse die Kryolithe verschiedener Herkunft.

Tabelle I

Herkunft der Probe	Molverhältnis NaF · AlF ₃	Sublimations- verlust bei 850° C in 120 Minuten	Derivato- graphisch bestimmter Gewichtsverlust bis 1000° C	Derivato- graphisch bestimmter Schmelzpunkt
Grönland	3,2	2,3%	1,4%	1010°
Ungarn	2,9	2,9	1,7	990°
Italien	2,9	3,3	2,0	980°
Deutschland	2,4	3,8	4,0	970°
Sowjetunion	2,0	7,9	9,0	970°

Zusammenfassung

Es wurde eine derivatographische Methode zur metallurgischen Qualifizierung der Kunstkryolithe entwickelt. Die Meßergebnisse wurden auf den natürlichen Grönland-Kryolith bezogen, da sich bis jetzt dieser am besten zu metallurgischen Zwecken eignete. Aus den derivatographischen Kurven, die im Temperaturbereich von 20—1100° C mit 10°/min Aufheizgeschwindigkeit aufgenommen wurden, läßt sich auf die Struktur des Kryoliths und auf Grund des Gewichtsverlusts auf seine Qualität folgern. Die derivatographische Methode gestattet anhand einer einzigen Aufnahme die Qualifizierung des Kryoliths, sie ist folglich bedeutend einfacher als die bisher üblichen langwierigen Untersuchungsverfahren.

Literatur

1. ZOMBORY, L.: A timföld-alumíniumipar elemzési eljárásai. Budapest, 1955.
2. PAPP, E.: Magyar Kémikusok Lapja **10**, 352 (1955).
3. SEJTERI, V., ABAFFY, K.: Kohászati Lapok **11**, 413 (1956).
4. DOMOKOS, T.: Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 204 (1954).
5. KOPP, O., KERR, P.: Am. Mineralogyst **44**, 674 (1959).
6. PAULIK, F., ERDEY, L.: Acta Chimica Acad. Sci. Hung. **13**, 117 (1957).
7. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Z. anal. Chem. **160**, 241 (1958).
8. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Bergakademie **12**, 413 (1960).
9. PUSCHIN, N., BASKOW, A.: Z. anorg. Chem. **81**, 347 (1913).
10. FEDOTIEFF, P. P., TIMOFEEFF: Z. anorg. Chem. **206**, 263 (1932).

Prof. L. ERDEY }
S. GÁL } Budapest XI., Gellért tér 4. Ungarn.