

UNTERSUCHUNGEN MIT HILFE DER DERIVATIVEN THERMOGRAVIMETRIE*

Prof. L. ERDEY

Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 21. Oktober 1956)

In den letzten Jahren beschäftigen sich immer mehr und mehr Forscher mit der Untersuchung des thermischen Verhaltens von Substanzen, die infolge thermischer Behandlung eine Veränderung erleiden. Diese Tatsache weist darauf hin, daß die Untersuchungsmethode zum Studium der Teilvorgänge pyrogener Reaktionen und zur Lösung sowohl struktureller als auch analytischer Probleme zahlreiche neue Möglichkeiten bietet. Die Aufnahme von Phasendiagrammen heterogener Systeme und das Studium ihrer Abkühlungskurven bedeutete auch bis zur Periode in der Gleichgewichtslehre, besonders auf dem Gebiete der Metallographie, eine wichtige Methode. Das Studium der infolge Erhitzung der Substanzen erfolgenden endothermen und exothermen Änderungen wurde durch die Ausarbeitung der Methode der Differential-Thermoanalyse erheblich erleichtert. Wie bekannt, besteht das Wesen dieser Methode im folgenden: Die zu untersuchende Substanz und ein Inertstoff als Vergleichssubstanz werden in einem Ofen mit gleichmäßiger Geschwindigkeit erhitzt. Beim Beginn von Vorgängen, die mit Energieänderungen verbunden sind, sinkt entweder die Temperatur der zu untersuchenden Substanz oder sie steigt im Verhältnis zur Temperatur des Inertstoffes. Die beiden, in den Substanzen gelagerten und gegeneinandergeschalteten Thermoelementpaare sind mit einem Galvanometer verbunden, dessen Ausschläge die entsprechenden Temperaturdifferenzen anzeigen. Durch graphische Darstellung der Galvanometeraussschläge als Funktion der Temperatur werden die sogenannten differential-thermoanalytischen Kurven gewonnen, deren Maxima für die in der Substanz vor sich gehenden Änderungen charakteristisch sind. Die durch die Kurven abgegrenzte Fläche, die das Integral der Differentialkurve darstellt, gibt das Maß der Energieänderung in der zu untersuchenden Substanz an. Mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse kann man die Temperatur der Zustandsänderungen sowie des Zerfalls bzw. die Größe der Energieänderungen bestimmen. Die Einfachheit der Methode sichert zwar eine weitverbreitete Anwendung, doch kamen auch

* Vorgetragen am Kongress der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Banská Štiavnica am 3. Juli 1956.

ihre prinzipiellen Fehler immer mehr zum Ausdruck. Es ergab sich nämlich, daß sich die Temperatur der Zerfallsmaxima bei Bildung von gas- oder dampfförmigen Zerfallsprodukten dem über der Substanz entstehenden partialen Druck entsprechend verschieben. Demnach können nur dann gut reproduzierbare Werte erzielt werden, wenn das Erhitzen im Vakuum vorgenommen wird. Dadurch wird aber die Einrichtung wesentlich komplizierter. Ein weiterer Fehler der Methode liegt darin, daß sich während des Zerfalls auch die Wärmeleitfähigkeit der Substanz ändert, wodurch die Grundlinie der Differentialkurven und damit die Integration auch unsicher werden. Die Methode lieferte dementsprechend vom quantitativen Gesichtspunkt keine verlässlichen Ergebnisse. Ein weiterer Nachteil war, daß die Maxima im Falle von eng nacheinander folgenden Änderungen oft zusammenflossen. Die Methode ist daher nicht genügend selektiv. Trotz dieser Fehler wandten wir die Methode bei der Verfolgung der strukturellen Änderungen einiger analytischer Niederschläge mit gutem Erfolg an und stellten fest, daß besonders die Fällungsgeschwindigkeit, also die Größe der relativen Übersättigung, die morphologischen Verhältnisse des Niederschlages entscheidend beeinflußt [1, 2]. So lassen sich beispielsweise bei der Fällung von Aluminiumhydroxydniederschlägen, dem relativen Übersättigungsgrad gemäß, amorphe, böhmit- oder sogar hydrargillitartige Niederschläge bilden. Bei schmelzenden, sinternden oder sublimierenden Niederschlägen erwies sich aber die Methode als unbrauchbar.

Besonders aus dem letzten Grund wurde unsere Aufmerksamkeit auf die Methode der Thermogravimetrie gelenkt. L. W. WINKLER wies schon seinerzeit — im Zusammenhang mit seinen gravimetrischen Präzisionsverfahren — auf die Wichtigkeit der richtigen Wärmebehandlung der Niederschläge hin [3]. Systematisch wurde diese Frage jedoch erst vor kurzem durch DUVAL und seine Mitarbeiter eingehend untersucht [4]. Sie führten ihre Versuche mit Hilfe der CHEVENARDSchen Thermowaage aus. Diese Waage ermöglicht die kontinuierliche Gewichtsmessung der Probe während ihrer Wärmebehandlung und registriert die Gewichtsänderung der Probe in Funktion der Temperatur. Die thermogravimetrischen Kurven geben die Gewichtsänderungen genau an und können in diesem Sinne als Integrale der differential-thermoanalytischen Kurven betrachtet werden. Die thermogravimetrischen Kurven zeigen dagegen die mit Gewichtsänderung nicht verbundenen Vorgänge nicht an. Während die Thermogravimetrie vom quantitativen Gesichtspunkt einwandfreie Ergebnisse liefert, ist die Differential-Thermoanalyse, besonders hinsichtlich qualitativer Untersuchungen, ein wertvolles Verfahren. Außer der Bestimmung der gewichtsbeständigen Bereiche der Niederschläge wurde die thermogravimetrische Methode auch zu zahlreichen anderen Zwecken mit gutem Erfolg angewandt. So z. B. benutzten sie PRETTRE und IMELIK [5] zur Untersuchung von Aluminiumhydroxydniederschlägen. Weiterhin wurden die thermischen Zerfallsreaktionen zahlreicher anderer anorganischer und organischer Verbindungen beob-

achtet. DUVAL arbeitete die Methode auch zur automatischen Analyse einiger Substanzen aus.

Im Laufe unserer thermischen Versuche bezüglich der Struktur der analytischen Niederschläge fanden wir, daß sich die Differential-Thermoanalyse und die Thermogravimetrie bei gleichzeitiger Anwendung zur Untersuchung derselben Zersetzungsvorgänge gut ergänzen und daß dadurch tiefgreifendere

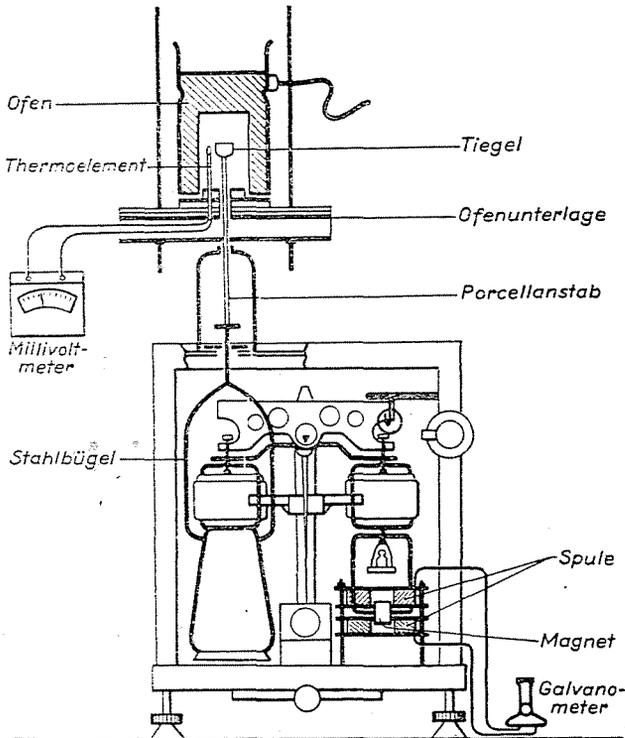


Abb. 1

Schlußfolgerungen gezogen werden können [1, 2]. Bei diesen Untersuchungen wandten wir den von T. DAMOKOS konstruierten Thermowaagetypp an [6]. Diese Thermowaage konnte in unserem Institut durch Umgestaltung einer luftgebremsten, automatischen analytischen Waage leicht verfertigt werden. Bei den Experimenten bedeutete es jedoch eine fast unüberwindliche Schwierigkeit, daß die differential-thermischen und thermogravimetrischen Kurven einander nicht genau entsprachen, da die zwei Messungen mit zwei verschiedenen Proben und unter verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführt wurden. Die Differential-Thermoanalyse eignete sich außerdem zur

Bestimmung von schmelzenden und sich sublimierenden Substanzen überhaupt nicht. Diese Schwierigkeiten wurden auch durch die inzwischen von KEYSER ausgearbeitete Differential-Thermogravimetrie nicht beseitigt [7]. KEYSER versuchte den Differentialquotienten der thermogravimetrischen Kurve so zu bestimmen, daß er in zwei, auf die Waagschalen angebrachten Tiegeln, zwei Proben von demselben Gewicht mit einer konstanten Temperaturdifferenz von 4° C erhitzte. Da in den zwei Proben die Zersetzung zu verschiedenen Zeitpunkten begann, zeigte die Waage den Zerfallbereich mit einem Ausschlag an. Obwohl durch diese Methode die Derivierte der thermogravimetrischen Kurve mit einer guten Annäherung erzielt werden kann, ist das Verfahren ziemlich umständlich und die thermogravimetrische Kurve muß auf einer anderen Waage, in einer besonderen Probe, aufgenommen werden, wodurch die beiden Kurven miteinander nicht verglichen werden können.

Um die angeführten Schwierigkeiten zu bekämpfen, konstruierten meine Mitarbeiter F. PAULIK und J. PAULIK eine solche Waage, mit deren Hilfe sowohl die thermogravimetrische Kurve als auch ihre genaue derivierte Kurve aufgenommen werden konnten [8]. Wie auf Abb. 1 zu sehen ist, wurde zu diesem Zweck eine Waagschale unserer Thermowaage entfernt und statt ihrer ein permanenter Stahlmagnet an einem dünnen Kupferdraht aufgehängt. Der Magnet reichte in eine Spule von hoher Windungszahl. Die Endungen der Spule wurden mit einem Galvanometer von hoher Empfindlichkeit verbunden. Nach Desarretieren der Waage zeigte das Galvanometer solange keinen Ausschlag, solange die im Tiegel befindliche Substanz gewichtsbeständig war. Auf Einwirkung des infolge des Erhitzens der Substanz eintretenden Gewichtsverlustes bewegte sich der Waagebalken und damit auch der Magnet der in der Spule einen Induktionsstrom erzeugte. Auf Einwirkung des Stromes zeigte das Galvanometer einen der Geschwindigkeit der Gewichtsänderung proportionalen Ausschlag. Nach Beendigung der Gewichtsänderung kam die Waage in eine neue Gleichgewichtslage, die Bewegung des Magneten hörte auf, wodurch auch das Lichtzeichen des Galvanometers in seinen Ruhezustand gelangte. Es ist leicht zu beweisen, daß im Falle eines gleichmäßigen Aufheizungsprogramms die Ausschläge des Galvanometers die Derivierte der thermogravimetrischen Kurve liefern. Mit Hilfe unserer Thermowaage sind wir also imstande, unter Anwendung einer einzigen Probe, sowohl die thermogravimetrische Kurve als auch ihre genaue Derivierte aufzunehmen. Die primitive Kurve und ihre Derivierte entsprechen einander genau und temperaturrichtig. Die Konstruktion unserer Waage ermöglicht eine ständige Lüftung des Ofenlufttraumes. Die Messungen können auch in Kohlendioxyd-, Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden. Durch Erhöhung der Empfindlichkeit des Galvanometers kann unsere Waage dermaßen empfindlich gestaltet werden, daß sogar mit sehr geringen Substanzmengen genaue Messungen durchgeführt werden können.

Bei der Weiterentwicklung unserer Waage wurde ein solches Verfahren ausgearbeitet, bei dem die Temperatur in der Probe selbst gemessen und mit der Temperatur des im Ofenraum gesetzten Inertstoffes verglichen werden kann. Mit Gegeneinanderschaltung der Thermolemente läßt sich in derselben Probe gleichzeitig mit den thermogravimetrischen und derivativ-thermogravimetrischen Kurven die differential-thermische Kurve aufnehmen. Unsere Waage

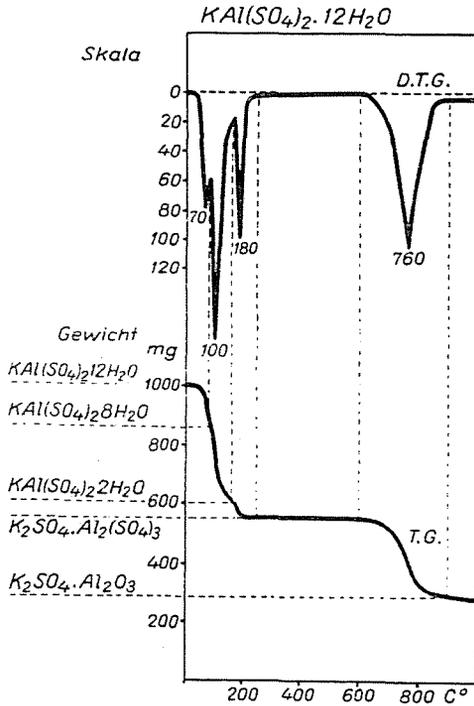


Abb. 2. $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$

wurde auch mit einer automatischen Registriereinrichtung ergänzt, wodurch die vollständige thermische Analyse der zu untersuchenden Substanz automatisch und rasch durchgeführt werden kann. Eine Messung nimmt, von dem Aufheizungsprogramm abhängig, eine halbe bis anderthalb Stunden in Anspruch.

Die Fehlerquellen und die Reproduzierbarkeit der Methode wurden sowohl mit theoretischen Berechnungen als auch experimentell festgestellt und dabei eine Arbeitsvorschrift ausgearbeitet, mit deren Hilfe im gegebenen Fall die genauesten Resultate erzielt werden können. Unsere Ergebnisse beweisen, daß sich durch die Verbindung der drei thermoanalytischen Verfahren die Analyse der durch Pyrolyse zersetzbaren Stoffe nicht nur selektiv und rasch ausführen läßt, sondern auch die quantitative Auswertung der Resultate ermöglicht. Im weiteren wünschen wir unsere Waage mit einer solchen Einrichtung zu ergänzen,

die die Aufnahme der zweiten Derivierten der thermogravimetrischen Kurve ermöglicht, wodurch der Methode eine noch größere Selektivität verliehen wird.

Das thermische Verhalten zahlreicher Stoffe wurde also mit den besprochenen drei thermischen Verfahren (DTA, DTG, TG) untersucht. Verschiedene Mineralien (Bauxit, Asphalt, Kaolin, Ton, Eisenerze usw.), Industrieprodukte (Tonerde, Bitumen usw.), feste Brennstoffe (Kohle, Holz, Torf usw.), feste und feuerflüssige Reaktionsgemische, natürliche und künstliche Stoffe (Lebensmittel, Getreide, Leder usw.) sowie analytische Niederschläge wurden der thermischen Behandlung unterworfen.

Abb. 2 stellt die thermogravimetrische und die derivativ-thermogravimetrische Kurve des gewöhnlichen Alauns dar. Die thermogravimetrische Kurve ist mit TG, die derivierte Kurve mit DTG bezeichnet. Die bei der derivierten Kurve beobachtbaren Spitzentemperaturen bei 70, 100 und 180° C zeigen, daß das Kristallwasser des Alauns in drei Stufen entweicht. Durch Projektion auf die thermogravimetrische Kurve der zwischen den Spitzentemperaturen befindlichen Minima läßt sich feststellen, daß zuerst vier Wassermoleküle, sodann bei etwas höherer Temperatur sechs Wassermoleküle und zuletzt zwei Wassermoleküle entweichen. Dies weist darauf hin, daß das im Alaun gegenwärtige Kristallwasser durch dreierlei Kräfte gebunden ist. Es ist offensichtlich, daß das Kristallwasser am kräftigsten an die Sulfat-Ionen gebunden ist, da dabei auch eine Wasserstoffbrücke stabilisierend einwirkt. Deshalb entweicht das an die Sulfat-Ionen gebundene Wasser erst bei 180° C. Die zuerst entweichenden vier Wassermoleküle sind wahrscheinlich an die Kalium-Ionen, während die weiteren sechs Wassermoleküle an die Aluminium-Ionen gebunden. Bei stärkerer Erhitzung entweicht das an Aluminiumoxyd gebundene Schwefeltrioxyd bei 760° C mit einem beobachtbaren Maximum. Das Kaliumoxyd hält das Schwefeltrioxyd bei dieser Temperatur noch fest. Die Trennung der ersten zwei Spitzentemperaturen der DTG-Kurve beweist die große Selektivität der Methode, da es bisher nicht gelungen ist, diese beiden Maxima mit thermoanalytischen Methoden zu trennen. Da bis heute auf Grund von röntgenanalytischen Strukturuntersuchungen kein Unterschied hinsichtlich der Koordination der Wassermoleküle gefunden wurde, wurde angenommen, daß im Kristall sowohl an die Kalium-Ionen als auch an die Aluminium-Ionen je sechs Wassermoleküle gebunden sind. Die Unhaltbarkeit dieser Struktur wird durch die derivativ-thermogravimetrische Kurve bewiesen. Natürlich kann der Einwand vorgebracht werden, wieso die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen im Gegensatz zu den röntgenanalytischen Ergebnissen stehen können. Die Röntgenanalyse bestimmt aber nur die Lage der Wassermoleküle im Kristallgitter. Die Kräfte jedoch, mit welchen diese gebunden sind, könnten durch die thermoanalytischen Kurven genauer angezeigt werden. In dieser Hinsicht erhalten wir also durch die Thermoanalyse eine tiefgreifendere Aufklärung als durch die Röntgenanalyse.

Abb. 3 stellt die thermischen Kurven des Bariumsulfatniederschlages dar. Es ist bekannt, daß das Gewicht des unter den üblichen analytischen Verhältnissen in schwach saurem Medium gefällten Niederschlages geringer ist als der theoretische Wert. Durch Analyse der beim Glühen entweichenden Dämpfe bestimmten wir die freigesetzte Wasser-, Schwefeltrioxyd- und Salzsäuremenge. Die thermoanalytischen Kurven zeigen, mit den Ergebnissen der Analyse über-

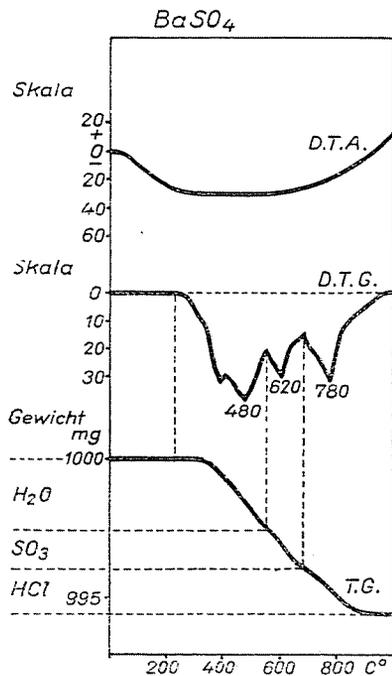


Abb. 3. $BaSO_4$

einstimmend, die Entweichung dieser Substanzen genau an. Die Methode bietet also eine Untersuchungsmöglichkeit, wodurch festgestellt werden kann, wie sich die Zusammensetzung des Bariumsulfatniederschlages mit Veränderung der Versuchsbedingungen ändert. Demgemäß können solche Verhältnisse gewählt werden, unter denen der Niederschlag mit stöchiometrischer Zusammensetzung ausfällt.

Die thermoanalytischen Kurven des Zinkanthranilats sind in Abb. 4 dargestellt. Um die Oxydation zu vermeiden, wurde der Niederschlag in Kohlendioxyd-Atmosphäre erhitzt. Wie aus der derivativthermogravimetrischen Kurve ersichtlich, geht die Zersetzung in drei Stufen vor sich. Das erste Maximum der Kurve bedeutet die Entweichung von Anthranilsäure. Sollte bei der dem Minimum entsprechenden Temperatur, also bei 340° C, der Ofen entfernt und der Rückstand plötzlich abgekühlt werden, so erhält man eine derartige organische

Zinkverbindung, die bisher auf präparativem Wege nicht erzeugt werden konnte. Folglich ermöglicht die thermische Methode in pyrogenen Reaktionen die Herstellung neuartiger organischer Verbindungen.

Die kombinierte thermoanalytische Methode ermöglicht die Lösung zahlreicher analytischer Aufgaben, die mit den bisherigen analytischen Methoden

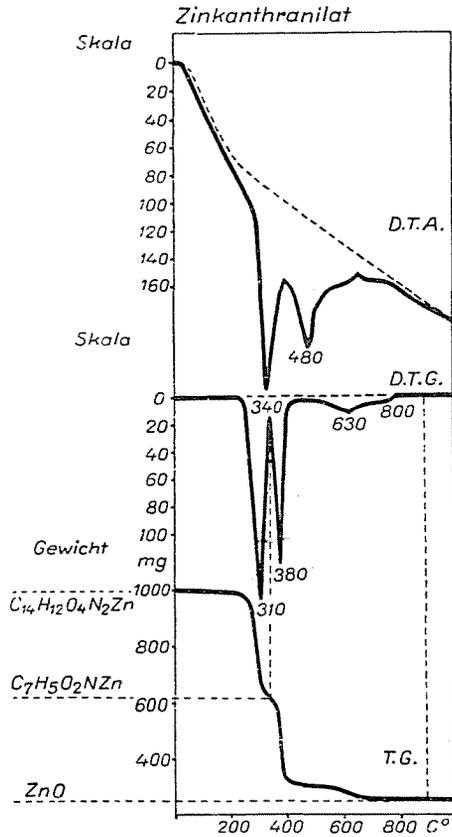


Abb. 4. Zinkanthranilat

nicht durchgeführt werden konnten. So z. B. entweicht bei der Erhitzung eines aus Ammoniumsulfat und Ammoniumalaun bestehenden Gemisches das freie Ammoniumsulfat früher als das im Alaun gebundene Ammoniumsulfat, wodurch die Zusammensetzung des Gemisches durch die Aufnahme einer einzigen Kurve bestimmt werden kann.

Abb. 5 stellt die Ergebnisse der thermischen Untersuchung von Magnesit dar. Die bei 740° C liegende Spitze der DTG-Kurve stammt vom Magnesiumkarbonat des in der Probe enthaltenen Dolomits her. Die DTA-Kurve zeigt dagegen nur die Calciumkarbonatspitze, da die Magnesiumkarbonatspitze durch

die Magnesitspitze verdeckt ist. Die DTG-Kurve beweist vortrefflich die größere Selektivität der derivativen Thermogravimetrie, mit deren Hilfe sogar der Magnesit- und Dolomitgehalt nebeneinander bestimmt werden konnten.

Für die Forschung nach neuen Bauxitanlagen und die Verwertbarkeit des

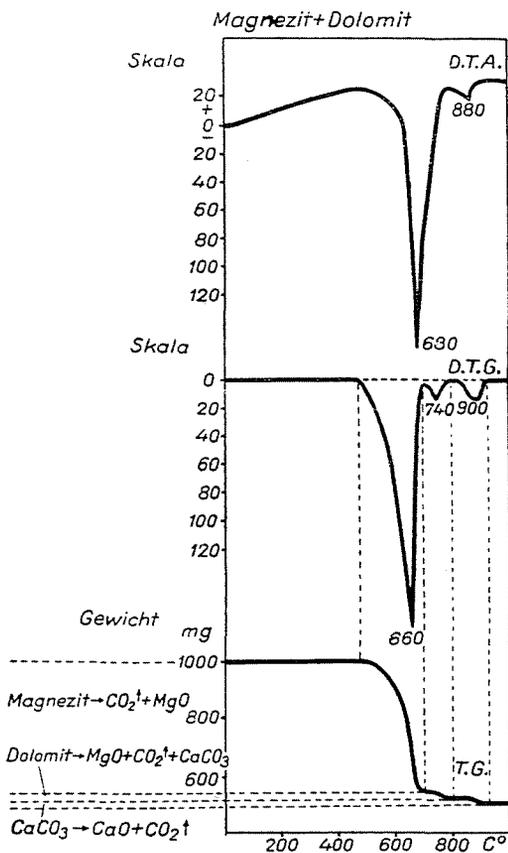


Abb. 5. Magnezit + Dolomit

Bauxits in der Tonerdeindustrie ist es sehr wichtig, die mineralische Zusammensetzung des Bauxitrohstoffes zu kennen. Hinsichtlich der Verarbeitung ist es besonders nötig festzustellen, wie viel Hydrargillit, Böhmit, eventuell Kaolinit das Erz enthält, da die mineralische Zusammensetzung die Technologie der Tonerdeindustrie entscheidend bestimmt. Unsere Tonerdefabriken konnten sich in dieser Beziehung höchstens auf die ungenauen Annäherungsbestimmungen stützen, die die Differentialthermoanalyse bzw. die Röntgenanalyse lieferte. Die Zuverlässigkeit dieser Methoden ist aber in quantitativer Hinsicht sehr gering.

In Abb. 6 sind die thermoanalytischen Kurven der im Bauxit vorkommenden drei wichtigsten Bestandteile, und zwar die des Hydrargillits, des Böhmits und des Kaolinites nebeneinander dargestellt. Es ist ersichtlich, daß das Hydrargillit sein Wasser in drei Stufen, nämlich bei 180°, 250° und bei ungefähr 420° C verliert, während das Böhmit bei ungefähr 470° C sein Wasser auf einmal abgibt, wobei γ -Aluminiumoxyd (Al_2O_3) entsteht. Das einzige Maximum des Böhmits und die dritte Spitzentemperatur des Hydrargillits fallen meistens

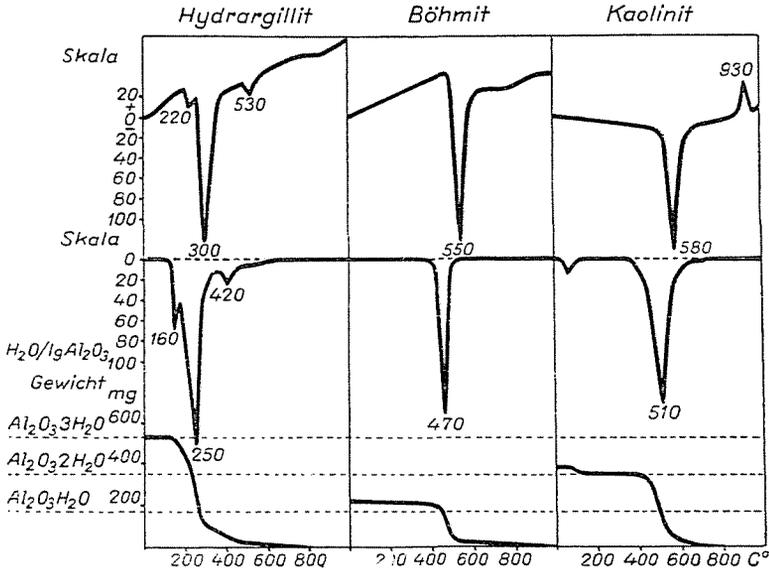


Abb. 6

zusammen. Durch Untersuchung von vielen Hydrargillitproben stellten wir aber fest, daß die Menge des beim dritten Maximum entweichenden Wassers immer ein Sechstel des ganzen an Hydrargillit gebundenen Wassers beträgt. Demgemäß kann die mineralische Zusammensetzung in einem Gemisch von Hydrargillit und Böhmit oder in Bauxiten, die diese beiden Mineralien nebeneinander enthalten, mit einer Genauigkeit von ungefähr 1% bestimmt werden. Im Falle von Kaolinit empfiehlt es sich immer, auch die differential-thermoanalytische Kurve aufzunehmen, da das für Kaolinit charakteristische, eine Zustandsänderung anzeigende, bei 930° C sich meldende Maximum nur durch diese Methode beobachtet werden kann. Obwohl das die Wasserentweichung anzeigende Maximum bei 510° C dem Maximum des Böhmits etwas zu nahe fällt, trennt es sich jedoch davon mit einer genügenden Klarheit. In den Bauxiten kommt außerdem meistens noch Goethit (Eisenhydroxydhydrat) vor, dessen Maximum sich auf der derivativ-thermogravimetrischen Kurve neben dem des Hydrargillits meldet.

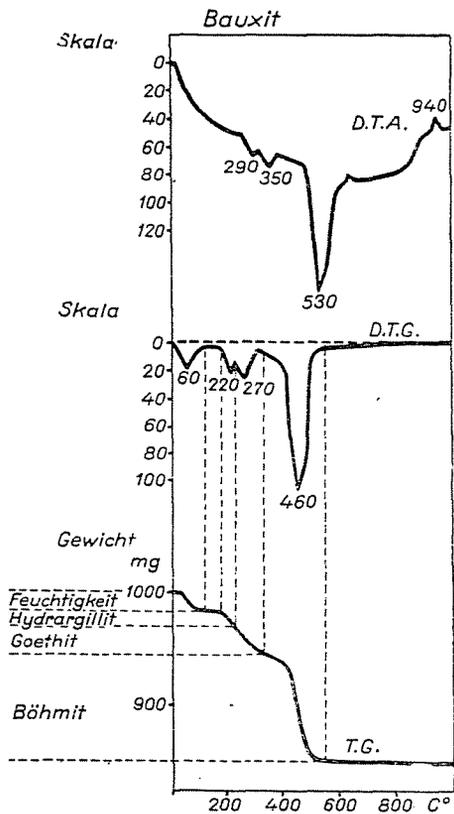


Abb. 7. Bauxit

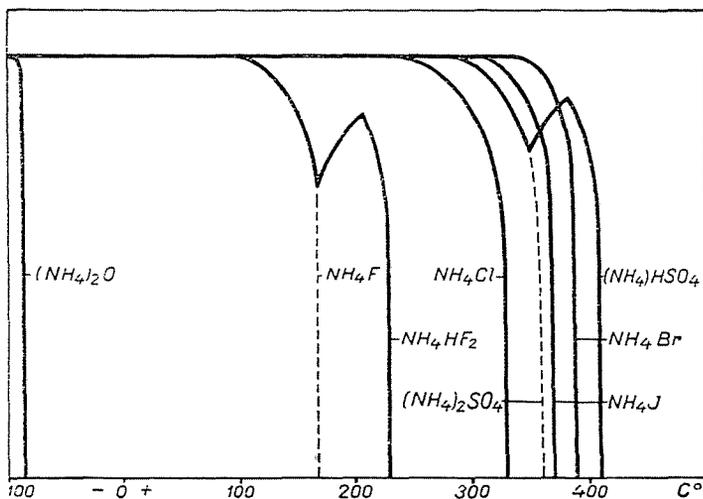


Abb. 8. Reihenfolge der Basenstärke der Anionen auf Grund der Zersetzungstemperaturen der Ammoniumsalze

Abb. 7 stellt die thermoanalytischen Kurven einer charakteristischen gemischten Bauxitprobe dar. Das erste Maximum der derivativ-thermogravimetrischen Kurve zeigt Feuchtigkeitsentweichung an. Aus der Lage des zweiten Maximums kann auf Grund der thermogravimetrischen Kurve die Menge des Hydrargillits festgestellt werden. Das Goethit zersetzt sich bei 270°C mit einem gut beobachtbaren Maximum. Bei 450°C erfolgt die Zersetzung des Böhmits ebenfalls mit einem beobachtbaren Maximum. Das exotherme Maximum der differential-thermoanalytischen Kurve bei 940°C zeigt auf die Anwesenheit von geringen Mengen Kaolinit hin. Folglich können wir durch Anwendung der drei thermoanalytischen Verfahren nicht nur die qualitative mineralische Zusammensetzung des Bauxits feststellen, sondern infolge der entsprechenden Gewichtsverluste auch die Menge der einzelnen Bestandteile bestimmen.

Auf Grund eines Vergleichs zwischen der thermischen Untersuchung der unter analytischen Verhältnissen gefällten Aluminiumoxydhydrate und einem pH-Bereich, wo die verschiedenen Modifikationen eine stabile Form besitzen, gelang es, bezüglich des Entstehens des Bauxits eine neue Theorie zu bilden. Nach dieser Theorie bestimmt in erster Reihe das pH des Grundwassers, ob ein Bauxit hydrargillit- oder böhmilitartig wird. In der Nähe von kalksteinigen Grundgesteinen oder bei oberflächlichem Vorkommen wurden tatsächlich eher hydrargillitartige Bauxite gefunden, während in Grundwässern von hohem Kohlensäuregehalt oder in der Nähe von Piriteinschlüssen das Vorkommen böhmilitartiger Bauxite häufiger war.

Unsere neuesten theoretisch-analytischen Untersuchungen befassen sich mit dem Studium der bei hohen Temperaturen verlaufenden Reaktionen, wobei die Thermoanalyse wertvolle Versuchsergebnisse liefert. Wir wünschten hauptsächlich den Verlauf der mit den analytischen Aufschlüssen verbundenen Säure-Basen Reaktionen zu klären. Vor allem wollten wir ein Maß der Stärkenreihenfolge für die hier in Frage kommenden LEWISSchen Säuren und Basen finden. Wir gingen von der bekannten Tatsache aus, daß sich die Basenstärke der LEWISSchen Basen wie Fluorid, Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat und anderer Ionen mit der Temperatur erhöht. Die Zersetzungsmaxima der entsprechenden Ammoniumsalze zeigen also die Basenstärke der LEWISSchen Anionen in Reihenfolge an. So zum Beispiel erleidet das Ammoniumchlorid eine thermische Zersetzung erst, wenn die Basenstärke des Chlorid-Ions der des Ammoniakmoleküls gleich wird, wodurch es fähig wird, einen Proton aus dem Ammonium-Ion herauszureißen. Es ist klar, daß eine Ionenbase desto schwächer ist, bei desto höheren Temperaturen sich das entsprechende Ammoniumsalz zersetzt. Daher stellen die auf Abb. 8 aufgezeichneten derivativ-thermogravimetrischen Kurven eigentlich die Reihenfolge der Basenstärke der Anionen dar, die den betreffenden Ammoniumsalzen entsprechen. Es ist ersichtlich, daß das Sulfat die schwächste Base in dieser Reihenfolge ist. Wenn also ein Metalloxyd, zum Beispiel Aluminiumoxyd, mit Ammoniumsulfat vermischt erhitzt wird, so wird jenes durch

letzteres unter Entstehen von Ammoniumaluminiumalaun aufgeschlossen. Im Ammoniumalaun ist aber das Sulfat-Ion schon zum Teil an Aluminium gebunden, wodurch seine Basenstärke geringer ist. Deswegen entweicht Ammoniak aus dem Aluminiumalaun bei einer höheren Temperatur als aus dem Ammoniumsulfat. Die derivativ-thermogravimetrische Kurve der Abb. 9 stellt diese Erscheinung deutlich dar. Auf der Kurve entspricht ein gut separiertes Maximum bei unge-

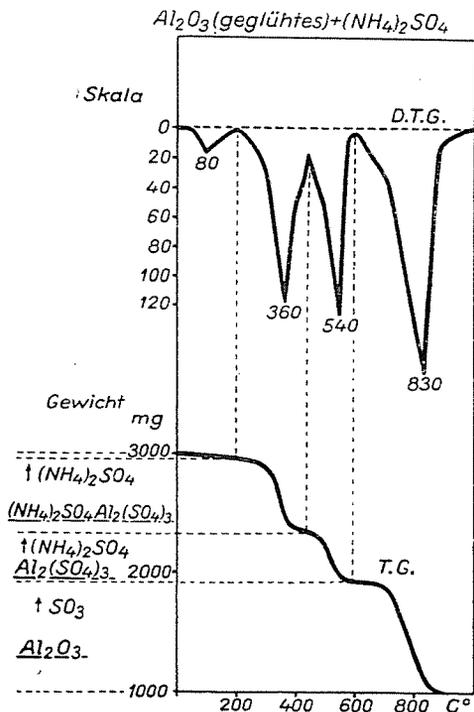


Abb. 9. Al_2O_3 (geglühtes) + $(NH_4)_2SO_4$

fähr 360° C der Zersetzung des Ammoniumsulfats; der im Ammoniumalaun gebundene Ammoniak entweicht erst bei 540° C. Die Reaktion ist ein Beispiel der protolitischen Reaktionen bei höheren Temperaturen. Unsere Untersuchungen werden zum Studium der protonfreien Säure-Basen-Reaktionen weiter fortgesetzt.

Von den zahlreichen technologischen Anwendungsmöglichkeiten der derivativen Thermogravimetrie möchte ich im weiteren jene Untersuchungen hervorheben, die wir zur Bestimmung der technologischen Verwertbarkeit der natürlichen Kohlen bzw. des Grades der Verkohlung derselben durchgeführt haben.

Abb. 10 zeigt die DTG-Kurven von Steinkohle, wovon eine in Stickstoffatmosphäre, eine andere in Luft aufgenommen wurde. Die Anfangs-

strecke der in der Luft aufgenommenen Kurve zeigt eine sonderbare Erscheinung, indem nach anfänglichem, durch Trocknen hervorgerufenem Gewichtsverlust eine Gewichtszunahme beobachtet werden kann, offensichtlich infolge von Sauerstoffbindung. Die Kohle verbrennt übrigens mit wechselnder Geschwindigkeit kontinuierlich, der Rückstand ist Asche. Die im Stickstoff erhaltene Kurve

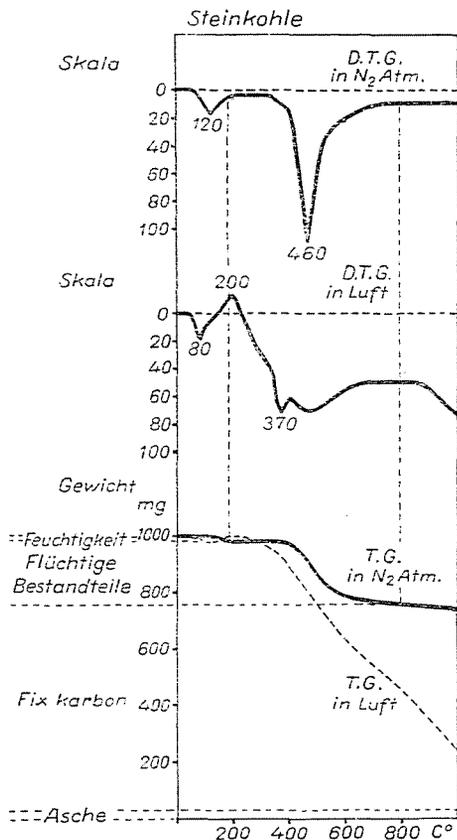


Abb. 10. Steinkohle

zeigt zwei Maxima. Das Maximum bei 120° C weist auf Wasserentweichung, das bei 460° C auf die Entweichung flüchtiger Bestandteile hin. Übrigens verliert die Kohle auch noch bei 1000° C von ihrem Gewicht. Aus den entsprechenden TG-Kurven kann der betreffende flüchtige Bestandteil sowie Wasser-, Fix-karbon- und Aschegehalt ohne weiteres abgelesen werden.

Die thermoanalytische Untersuchung der Kohle ermöglicht daher die Ersetzung der in der Kohlenanalyse üblichen Immediatanalyse. Es ist anzunehmen, daß im Falle eines genügend großen Versuchsmaterials ein Zusammenhang zwischen dem auf diese Weise bestimmaren Gehalt der flüchtigen Bestand-

teile und dem Heizungswert bzw. der Verbrennungswärme festgestellt werden kann. Demnach werden wir wahrscheinlich imstande sein, auf Grund der in der Stickstoffatmosphäre aufgenommenen thermoanalytischen Kurven, den Heizungswert und die Verbrennungswärme der Kohlen berechnen zu können.

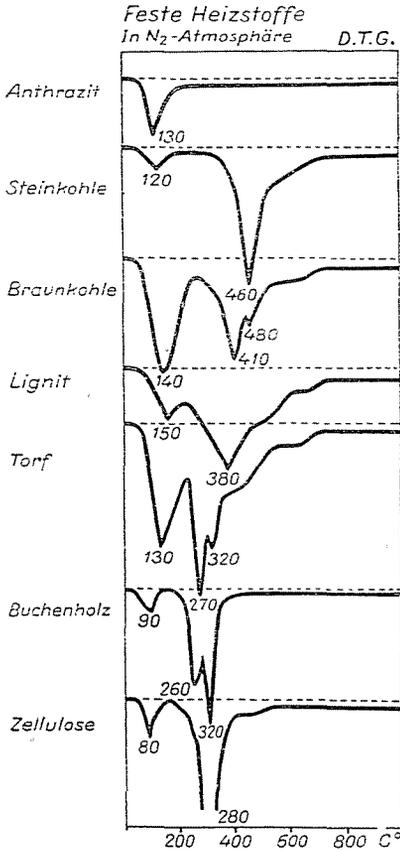


Abb. 11. Feste Heizstoffe

Interessant ist der Vergleich zwischen den in Stickstoffatmosphäre aufgenommenen DTG-Kurven von Zellulose, Buchenholz und Kohlsorten verschiedenen Alters (Abb. 11). Die Zellulose gibt bei 80° C das adsorbierte Wasser ab, zersetzt sich bei 280° C mit maximaler Geschwindigkeit und der Endrückstand besteht aus Kohle. Buchenholz zersetzt sich nach Abgabe des Wassers in zwei Stufen, deren Maxima bei 260° C bzw. 320° C liegen. Es ist anzunehmen, daß das erste Maximum der Lignin-, das zweite der Zellulosezerersetzung entspricht. Bei Torf ist der Verlust an mehr und stärker gebundenem Wasser zu beobachten. Die Zellulosespitze wird im Verhältnis zur Lignitspitze niedriger.

Im Lignit ist das Wasser noch fester gebunden, seine Menge dagegen geringer. Die flüchtigen Bestandteile zersetzen sich bei höherer Temperatur, das Maximum liegt bei 380° C. Die flüchtigen Bestandteile der Braunkohle zersetzen sich in zwei Stufen. Das Maximum der Zersetzung von höherer Temperatur fällt mit dem der Steinkohle zusammen (460°) und stammt wahrscheinlich von Bitumen. Anthrazit zeigte außer dem Wasserverlust kein charakteristisches Maximum.

Es wird noch untersucht, ob aus den Angaben Schlußfolgerungen betreffs des Bitumen- und Huminsäuregehaltes, des Backvermögens und der Verkoksbarkeit gezogen werden können. Über den Grad der Verkohlung und das Alter der Kohle können mit dem Verfahren bereits ziemlich eindeutige Feststellungen gemacht werden.

Im vorhergehenden wurden einige Beispiele für die Anwendbarkeit des neuen, von uns ausgearbeiteten Verfahrens der derivativen Thermogravimetrie gegeben. Auf Grund von diesen sowie hier nicht angeführten zahlreichen anderen Untersuchungen kann angenommen werden, daß das Verfahren die Klärung vieler von analytischen oder technischen Gesichtspunkten wichtiger Probleme ermöglichen wird.

Dank gebührt F. PAULIK der in der Ausarbeitung der Methode mein Mitarbeiter war und GY. LIPTAY für die Durchführung der Versuche.

Zusammenfassung

Es wird ein zusammenfassender Bericht über die Methoden der Differential-Thermoanalyse, der Thermogravimetrie und der derivativen Thermogravimetrie gegeben und auf die Vorteile hingewiesen, die durch die Verknüpfung der drei Methoden gesichert wurden.

Die Methode zeigte sich zur Untersuchung der Zusammensetzung von zahlreichen Mineralien, industriellen Rohstoffen, festen und flüssigen Heizstoffen und analytischen Niederschlägen als gut geeignet. Die Ergebnisse ermöglichen sowohl aus den Gesichtspunkten der theoretischen Forschung als auch aus industriellen Hinsichten wichtige Folgerungen zu ziehen. Im Laufe der Untersuchung protonfreier Säure-Basenreaktionen gelang es mit Hilfe der Methode eine gewisse Gesetzmäßigkeit auf die Größe bzw. Reihenfolge der Basenstärke der Lewisschen Säuren und Basen festzustellen.

Literatur

1. ERDEY, L.—PAULIK, F.: Acta Chim. Hung. 7. 27 (1955).
2. ERDEY, L.—PAULIK, F.: Acta Chim. Hung. 7. 45 (1955).
3. WINKLER, L. W.: Ausgewählte Untersuchungsverfahren F. Enke Stuttgart 1931.
4. DUVAL, CL.: Inorganic Thermogravimetric Analysis. Elsevier Publ. Comp. Amsterdam 1953.
5. PRETTE, M.—IMELIK, B.—BLANCHIN, L.—PETITJEAN, M.: Angew. Chem. 22. 549 (1953).
6. DAMOKOS, T.: M. Kém. Folyóirat. 60. 204 (1954).
7. DE KEYSER, W. L.: Bull. soc. franc. Céram. 20. 2 (1953).
8. ERDEY, L.—PAULIK, F.—PAULIK, J.: Nature 174. 885 (1954). Acta Chim. Hung. 10. 61 (1956).

Prof László ERDEY, Budapest, XI. Budafoki út 4.