

DERIVATIV-THERMOGRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNG ANALYTISCHER HOCHTEMPERATUR- REAKTIONEN

L. ERDEY

Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 16. Oktober 1956)

Im Zusammenhang mit dem von mir abgefaßten analytischen Handbuch wurden in unserem Institut die klassischen gravimetrischen Bestimmungsverfahren systematisch überprüft. Um die Versuchsverhältnisse der optimalen thermischen Behandlung zu klären, wurde das thermische Verhalten von zahlreichen Niederschlägen und Reaktionsgemischen bei hohen Temperaturen untersucht.

Die von DUVAL und Mitarbeitern durchgeführten thermogravimetrischen Untersuchungen wiederholten wir mit Hilfe einer Thermowaage, die nach den Prinzipien von T. DAMOKOS [1] in unserem Institut zusammengestellt wurde. Diese Untersuchungen wurden auch durch die von den Mineralogen neuerdings oft angewandte differential-thermoanalytische (DTA) Untersuchungsmethode ergänzt [2]. Unterdessen wurde unsere Thermowaage mit einer einfachen magnetischen Deriviereinrichtung ergänzt, mit deren Hilfe wir imstande waren, die Methode der derivativen Thermogravimetrie (DTG) auszuarbeiten und zahlreiche Stoffe auch auf diesem Weg zu untersuchen [3]. Nach mühevollen Versuchen gelang es meinem Mitarbeiter F. PAULIK eine universale Thermowaage zu konstruieren, mit deren Hilfe die drei thermoanalytischen Untersuchungen bei Anwendung einer einzigen Probe gleichzeitig durchgeführt werden können [5]. In einem aus Platin bzw. Silber in spezifischer Form bereiteten Tiegel wurde die Untersuchung sinternder oder schmelzender Stoffe ebenfalls ermöglicht. Die Einrichtung wurde zur Untersuchung von zahlreichen, technisch wichtigen Stoffen mit gutem Erfolg herangezogen [5].

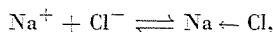
An dieser Stelle möchte ich über einige Versuchsergebnisse berichten, die vom theoretischen Gesichtspunkt aus auf dem Gebiete der klassischen gravimetrischen Analyse von Interesse sind.

Von den bei hoher Temperatur vor sich gehenden Reaktionen werden vor allem solche Beispiele vorgeführt, bei denen die Reaktion ohne Änderung der Oxydationszahl verläuft, wo man also nur mit der Änderung der Koordinationsverhältnisse der Atome und Ionen rechnen kann. Obwohl sich diese Reaktionen sowohl durch Einführung der Ionisationspotentiale als auch mit der Elektronenaffinität, Ionenpotentiale und mit dem Begriff der Elektronegativität oder

mit der Polarität der chemischen Bindungen, demnach mit der Deformierbarkeit und Polarisierbarkeit, weiterhin mit Hilfe der komplexchemischen Verhandlungsweise gleichfalls erklären lassen, ist in der Praxis die Lösung eines konkreten Problems, welche auch immer die angewandte Anschauung sein möge, überaus kompliziert. Die Temperaturintervalle der Energie- und Gewichtsverluste, die die bei hohen Temperaturen verlaufenden Reaktionen begleiten, können mit verschiedenen Methoden der Thermoanalyse verhältnismäßig einfach gemessen werden. Unseren Beobachtungen gemäß wird die Festigkeit der im Laufe der Reaktion zustandekommenden oder sich auflösenden Bindungen durch die Maxima der differential-thermoanalytischen und derivativ-thermogravimetrischen Kurven gut charakterisiert. Es liegt daher auf der Hand, die Maxima der thermoanalytischen Kurven zur Charakterisierung der Reaktionsfähigkeit der Teilnehmer der bei hohen Temperaturen verlaufenden Reaktionen zu gebrauchen. Dies läßt sich theoretisch dadurch begründen, daß auf Grund des Äquipartition-Prinzipes — neben dem Freiheitsgrad der Translation und Rotation — das auf den Freiheitsgrad der Oscillation fallende, vom Gesichtspunkt der chemischen Bindungen so wichtige Energieglied mit der Temperatur proportional ist. Die Temperatur, bei der sich die chemische Bindung auflöst oder eine neue Bindung zustande kommt, ist daher mit der Festigkeit der Bindung proportional bzw. kann mit derselben in Zusammenhang gebracht werden. Jede einzelne der angeführten Reaktionen ist mit der Änderung der Koordinationsverhältnisse verbunden, unabhängig davon, ob es sich um Verdampfung, Niederschlagbildung, Auflösung, Protonenaustausch, Komplexbildung oder Zersetzung einer Komplexverbindung handelt. Unserer Meinung nach könnten auch diese Reaktionen im allgemeinen durch die gleichfalls auf Hochtemperatursysteme anwendbare LEWISSCHE Säure—Basentheorie bzw. Elektronentheorie erklärt werden. Es ist überraschend, daß während auf dem Gebiete der organischen Chemie mit Hilfe dieser Theorie die Klärung zahlreicher Vorgänge ermöglicht wurde, dieselbe bei anorganischen und hauptsächlich bei Hochtemperatursystemen kaum Anwendung findet. Der Hauptgrund für diese Tatsache ist darin zu suchen, daß die Theorien von BRÖNSTED, LOWRY, FRANKLIN und USSANOVITS eine genügend anschauliche Schilderung der in Lösungen vor sich gehenden Reaktionen geben und die Erscheinungen infolge der Nivellations- bzw. Differenzierwirkung der Lösungsmittel viel einfacher behandelt werden können. Bei den Hochtemperatursystemen fehlt aber meistens die protolytische bzw. solvolytische Wirkung des Mediums und daher ist es viel schwieriger, eine Maßzahl zur Messung der relativen Stärke der Säuren und Basen zu finden. Es ist zu erwarten, daß die Elektronentheorie auch über den Verlauf der unter hohem Druck vor sich gehenden Reaktionen wertvolle Aufschlüsse liefert und hauptsächlich die Klärung geochemischer Vorgänge ermöglicht.

Im Sinne der Elektronentheorie werden solche Atome, Ionen oder Molekeln Basen genannt, die als Donore ein Elektronenpaar abzugeben fähig sind; Säuren dagegen solche Partikeln,

die als Acceptore zur Aufnahme dieses Elektronenpaares geeignet sind. Das Wesen einer Säure—Basenreaktion liegt daher in der Ausbildung von koordinativen kovalenten (dativen) Bindungen. Das Produkt der Reaktion ist ein Komplex, der über weitere Säure—Baseneigenschaften verfügen kann, d. h. die Reaktion ist nicht in jedem Fall durch das Entstehen von einem sogenannten neutralen salzartigen Produkt abgeschlossen. Theoretisch sind die Kationen im allgemeinen Säuren. Sie können um so festere koordinative kovalente Bindungen zustande bringen, d. h. als desto stärkere Säuren betrachtet werden, je stärkere Polarisierung sie besitzen. Ein Kation ist demnach als Säure um so stärker, je kleiner sein Durchmesser und je größer seine Ladung ist. Das Proton gehört dementsprechend zu den stärksten Säuren. Demgemäß sind Kationen mit maximaler positiver Ladungszahl der im langen periodischen System befindlichen Atome von links nach rechts fortschreitend als immer mehr und mehr starke Säuren zu betrachten. Sehr wesentlich ist die Erkenntnis von SIDGWICK, daß die Ionen der Übergangsmetalle unter Bildung einer koordinativen kovalenten Bindung zur Aufnahme eines Elektronenpaares fähig sind, während sie ihre unvollständige Elektronenschale stabilisieren. Die Ionen der Übergangsmetalle sind demgemäß starke Säuren. Da die koordinative kovalente Bindung um so fester ist, je stärker die Base polarisiert werden kann, ist die Stärke der Säuren auch von der Stärke der mit ihnen verbundenen Basen abhängig. Von den Elementaranionen sind die Haloid-Ionen und die negativen Ionen der amphiden Elemente die stärksten Basen, unter denen die stärksten die Fluorid- und Sauerstoff-Ionen sind. Die Basenstärke der stärker polarisierbaren Ionen (mit großem Durchmesser) erhöht sich mit steigender Temperatur besser als die der weniger polarisierbaren. Beim Erhitzen von Kationensäuren werden die in ihrer äußeren Elektronenschale befindlichen Elektronen angeregt, wodurch die Elektronenschale zur Aufnahme eines Elektronenpaares fähig wird. Dies bedeutet, daß die Säurestärke von Kationen stabiler Elektronenkonfiguration s^2p^6 auch wächst, d. h. das Ion zur Bildung einer koordinativen kovalenten Bindung fähig wird. Damit wäre eigentlich die Verflüchtigung von Salzen ioniger Struktur erklärbar. So spielt sich beispielsweise bei der Verdampfung von Natriumchlorid folgende Reaktion ab :



wodurch dieser Vorgang als eine chemische Reaktion betrachtet werden kann. Diese Annahme wird durch die Tatsache unterstützt, daß der Kernabstand im Natriumchloriddampf wesentlich kleiner ist als derjenige im Kochsalzkristall ($2,5 < 2,8 \text{ \AA}$), was Überdeckungen der Elektronenbahnen, also der Bildung von Bindungen stark kovalenter Natur entspricht. Dementsprechend kann man aus den DTG-Kurven der Alkalimetallchloride auf die Reihenfolge der Säurestärke der Alkalimetall-Ionen folgern. Die DTG-Kurven der Haloide von demselben Alkalimetall geben dagegen die Reihenfolge der Basenstärke der Halogen-Ionen an. In Verbindungen, die zwischen denselben Kationensäuren und verschiedenen Anionenbasen zustande kommen, kann die Reihenfolge der Säurestärke auch verschieden sein (z. B. Reihenfolge der Erdalkalimetallchloride und Oxyde), was darauf hinweist, daß die thermischen Zersetzungskurven die Festigkeit der Säure-Basenbindung und nicht die Stärke der Kationensäuren bzw. Anionenbasen messen. Das ist jener Erscheinung ähnlich, bei der die Stärkenreihenfolge der Protonensäuren sich abhängig von dem Lösungsmittel verändern kann.

Von den protonhaltigen Systemen ist die Untersuchung der Zersetzung der Ammoniumsalze mittels der DTG-Methode besonders aufschlußreich (Abb. 1). Die Zersetzung der Ammoniumsalze erklärt sich dadurch, daß sich die Basenstärke des Anions bei steigender Temperatur bis Erreichung der Basenstärke der NH_3 -Molekel erhöht. Bei dieser Temperatur entzieht das Basenanion dem Ammonium-Ion das Proton. Es ist offensichtlich, daß je schwächer die Anionenbase ist bei desto höherer Temperatur die Zersetzung erfolgt. Die Zersetzung des Ammoniumfluorids und Ammoniumsulfats geht in zwei Stufen unter vorübergehender Bildung von sauren Salzen vor sich. Das Jodid-Ion ist unter den gegebenen Umständen eine stärkere Base als das Bromid, was mit seiner größeren Deformierbarkeit im Zusammenhang steht. An den DTA-Kurven der Ammoniumhalogenide zeigen sich auch diejenigen Temperaturen, bei denen die ver-

schiedenen Kristallmodifikationen zustande kommen. Im Laufe dieser Transformationen entsteht bei der höheren Temperatur immer eine solche Modifikation, deren Packung weniger dicht ist, was denjenigen Beobachtungen entspricht, daß im allgemeinen die Koordinationszahl bei höheren Temperaturen geringer wird. Der stark basische Charakter des Sauerstoff-Ions wird dadurch bewiesen, daß $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ wegen seiner Instabilität nicht erzeugt werden kann und daß falls seine Basenstärke mit Kohlendioxyd als Säure geschwächt wird, sich das gewonnene Ammoniumcarbonat bei niedrigerer Temperatur als das Ammoniumfluorid zersetzt.

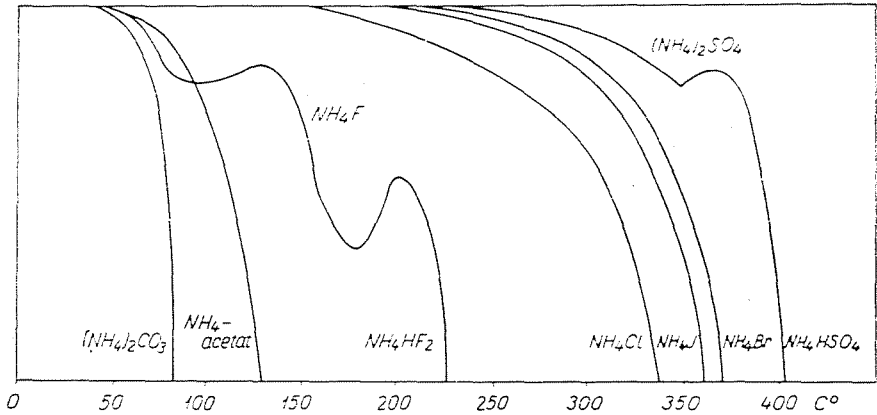


Abb. 1

Die stark basischen Eigenschaften des Sauerstoff-Ions bzw. seine große Protonenaffinität können wir bei dem mit Ammoniumsalzen durchgeführten Aufschluß der Metalloxyde mit gutem Erfolg ausnützen. Bei solchen Reaktionen bewerben sich nämlich sowohl das Basenanion des Ammoniumsalzes als auch das Sauerstoff-Ion um das Proton. Es ist daher offensichtlich, daß die Durchführung des Aufschlusses bei geringer Basenstärke des Anions einfacher ist, d. h. die Aufschlußwirkung der in Abb. 1 angeführten Ammoniumsalze nimmt in der Reihenfolge $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{Br} > \text{NH}_4\text{I} > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{NH}_4\text{F}$ ab. Der Aufschluß von Metalloxyden ist um so schwieriger je stärker das Metall als Kationensäure ist. Unter den Versuchsumständen der derivativen Thermogravimetrie läßt sich weder das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ noch das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Ammoniumchlorid bzw. Ammoniumbromid aufschließen, während das Eisen(III)oxyd unter Entweichung des entstehenden Eisen(III)chlorids aufgeschlossen wird.

Das Aluminium(III)-Ion ist nämlich eine stärkere Kationensäure als das Eisen(III)-Ion, wie dies auch aus seiner Stellung im langen periodischen System hervorgeht. Mit Hilfe von Ammoniumsulfat können dagegen sowohl das Aluminiumoxyd als auch das Eisen(III)oxyd aufgeschlossen werden. Ähnlich lassen sich die entsprechenden Hydroxyde $[\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Fe}(\text{OH})_3]$ aufschließen. Die auf

Abb. 2 dargestellten Kurven der derivativen Thermogravimetrie sind sehr aufschlußreich und lassen sich samt den Kurven der Thermogravimetrie und Differential-Thermoanalyse mit Hilfe der Säure-Basentheorie gut erklären.

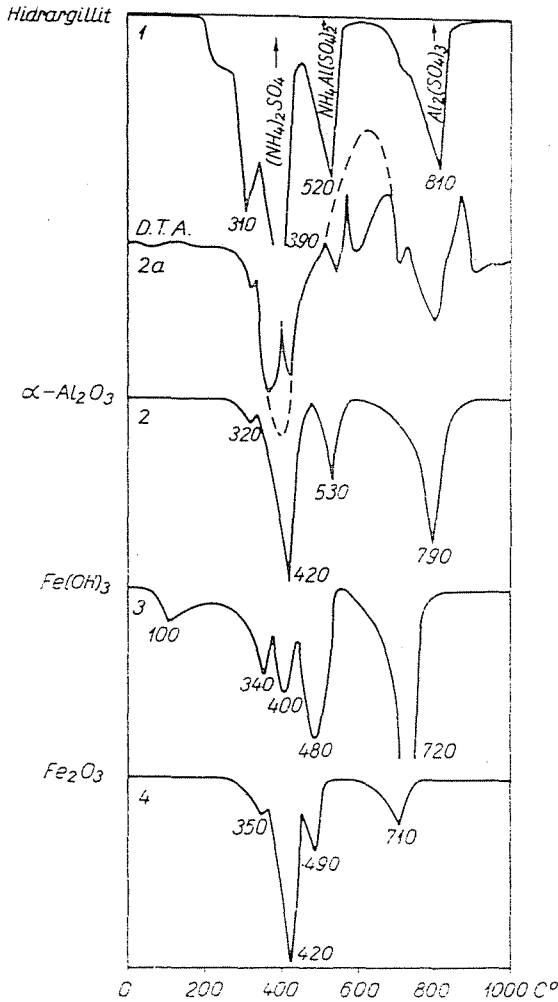


Abb. 2

Diagramm 1 stellt die DTG-Kurve eines Hydrargillit- und Ammoniumsulfatgemisches dar. Das bei 310°C beobachtbare charakteristische Maximum zeigt die Wasserentweichung des Hydrargillits an. Zwischen 320° und 450°C beginnt die Aufschließung des Hydrargillits unter Zersetzung des Ammoniumsulfatüberschusses. Die Entweichung des Ammoniumsulfats ist durch das bei 390°C sichtbare Maximum angezeigt; zu gleicher Zeit entsteht Aluminiumalaun. Im Aluminiumalaun ist aber das NH_4^+ -Kation an ein solches Sulfat-Ion gebunden,

dessen Basenstärke durch die anschließende Al(III)-Kationensäure schon zum Teil neutralisiert wurde. Das sich an das NH_4^+ -Ion bindende $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$ -Anion ist daher eine schwächere Base, als es die SO_4^{2-} -Anionenbase war. Dementsprechend wird die $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$ -Anionenbase erst bei höherer Temperatur so stark, daß sie das Proton vom NH_4^+ -Ion zu sich zu ziehen fähig ist. Das im Ammoniumalaun gebundene Ammoniumsulfat zersetzte sich demgemäß erst bei höherer Temperatur mit einem bei 520°C liegenden Maximum, während die Zersetzung des reinen Ammoniumsulfats mit beobachtbarem Maximum schon bei 390°C erfolgte. Das zurückgebliebene $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kann als eine Schwefelsäure betrachtet werden, in welcher das Proton durch die schwächere Al(III)-Kationensäure ersetzt wird. Deshalb ist das Aluminium-Ion erst bei wesentlich höherer Temperatur fähig, aus dem Sulfat-Ion das Sauerstoff-Ion zu sich zu ziehen. Die bei 810°C erfolgende Spitzentemperatur entspricht dieser Reaktion. Im Laufe dieser Reaktion entweicht Schwefeltrioxyd aus der Substanz und der Rückstand besteht aus Aluminiumoxyd. Die bei dem Aufschluß von Korund aufgenommene DTG-Kurve ist der des Hydrargillitaufschlusses ähnlich, es fehlt nur das bei 310°C sich zeigende, der Wasserentweichung entsprechende Maximum. Das kleine, fast an dieser Stelle bei 320°C ersichtliche Maximum entspricht hier dem Übergang in Hydrosulfat. Die gleichzeitige Aufnahme der analogen TG-Kurven ermöglicht die direkte und nebeneinander erfolgende Bestimmung der zwei Bestandteile des aus Aluminiumsulfat und Ammoniumalaun bestehenden Gemisches. Diagramm 2/a zeigt die DTA-Kurven des Korundaufschlusses. Diese Kurve folgt im großen und ganzen der DTG-Kurve, jedoch mit dem Unterschied, daß an Stelle der meisten Maxima doppelte Spitzen erscheinen. Dies läßt sich durch die Superposition zweier an jener Stelle erfolgender Vorgänge erklären. Einer der Vorgänge — die Verdampfung — ist ein endothermer Prozeß. Die gleichzeitig verlaufende Säure—Basenreaktion ist dagegen ein exothermer Vorgang, der sich auf den ersten Vorgang superponiert. Von der Geschwindigkeit beider Vorgänge abhängig zeigt die Kurve ein exothermes bzw. endothermes Maximum. Die sich superponierenden exothermen Spitzen beweisen auch, daß die angeführten Zerfallsvorgänge als Säure—Basenreaktionen aufgefaßt werden dürfen. Den Diagrammen 3 und 4 gemäß erfolgt der Aufschluß des gefällten Eisen(III)hydroxyds und des ausgeglühten Eisen(III)oxyds ähnlich wie der des Aluminiumhydroxyds und Aluminiumoxyds. Auf Diagramm 3 zeigt das bei 100°C ersichtliche Maximum die Verdampfung der anhaftenden Feuchtigkeit an, während das bei 340°C befindliche der Entweichung des Strukturwassers entspricht. Nach Zersetzung des überschüssigen Ammoniumsulfats (bei 400°C) zersetzt sich bei 480°C das im Ammoniumeisenalaun gebundene Ammoniumsulfat mit einem beobachtbaren Maximum. Den Zerfall des zurückgebliebenen Eisen(III)sulfats zeigt das bei 720°C erkennbare Maximum an. Auf Diagramm 4 entspricht die sich bei 350°C zeigende Spitzentemperatur dem Übergang von Ammoniumsulfat in Hydrogensulfat. Das im Ammoniumeisen-

alaun gebundene Ammoniumsulfat zersetzt sich daher ebenfalls bei höherer Temperatur als das reine Ammoniumsulfat, was auf die teilweise Sättigung der Sulfatanionenbase mit Eisen(III)-Kation zurückgeführt werden kann. Das Zerfallsmaximum des Ammoniumeisenalauns liegt bei einer niedrigeren Temperatur

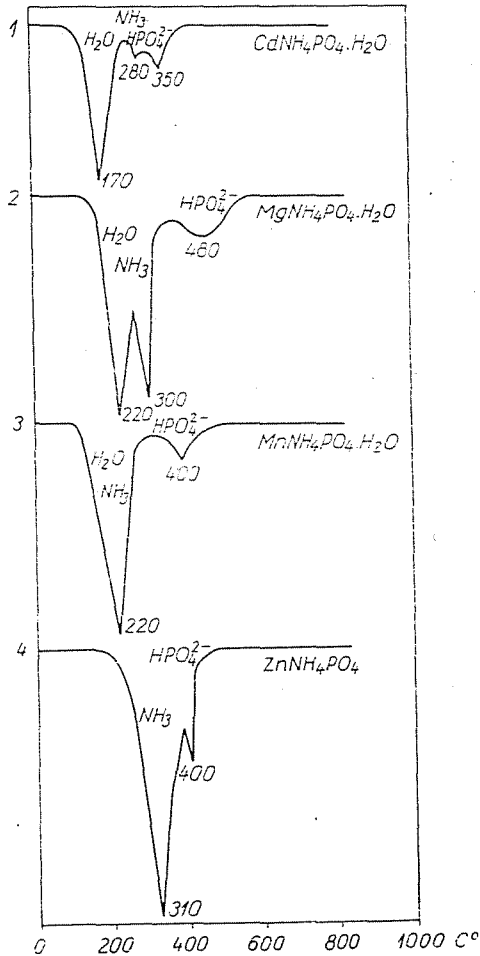


Abb. 3

als jenes des analogen Aluminiumsalzes. Das beweist, daß die Eisen(III)-Kationensäure den Sulfat-Anionenbasen gegenüber schwächer ist als die Aluminium-Kationensäure. Diese Reihenfolge der Säuren konnte auch im Laufe der mit Ammoniumhalogeniden durchgeführten Aufschlüsse festgestellt werden. Die bei niedrigerer Temperatur erfolgende Zersetzung des Eisen(III)sulfats läßt sich dagegen damit erklären, daß das entstehende Eisen(III)oxyd den Zerfall des Schwefeltrioxyds zu $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ katalysiert.

Von den protonhaltigen Hochtemperatursystemen sind die Ammoniumphosphate des Zinks, Magnesiums, Cadmiums und Mangans die wichtigsten. Abb. 3 stellt die DTG-Kurven dieser Niederschläge dar. Die Niederschläge wurden vorher bei niedriger Temperatur getrocknet. Auf Grund der Zerfalls-

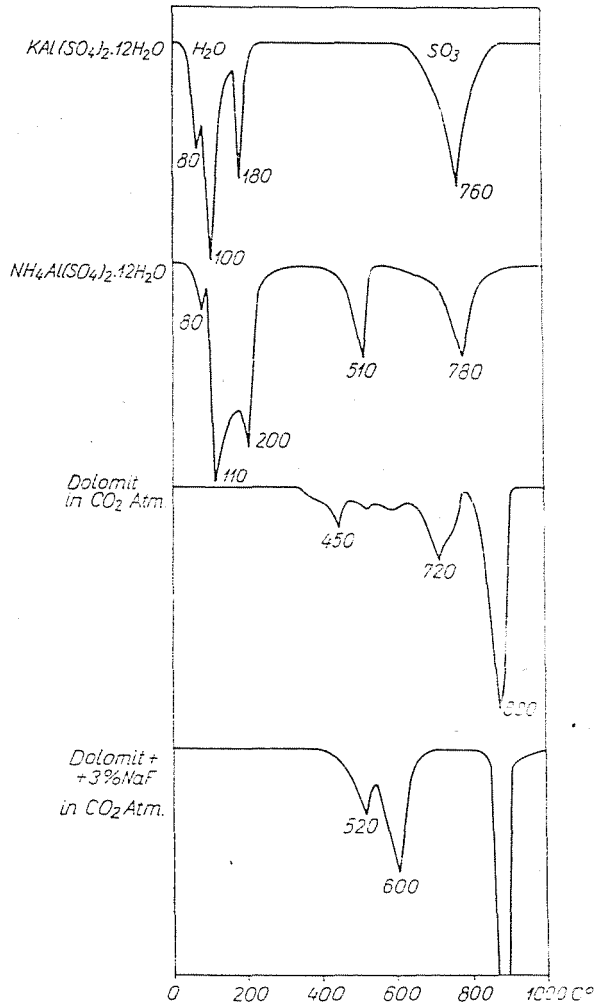


Abb. 4

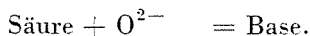
kurven kann festgestellt werden, daß aus den Niederschlägen zuerst das Kristallwasser entweicht und erst bei höherer Temperatur der Ammoniakverlust erfolgt. In diesem Fall entstehen immer Hydrogenphosphate, die unter Bildung von entsprechenden Pyrophosphaten das Strukturwasser erst bei höheren Temperaturen abgeben. Das dem Ammoniakverlust entsprechende Maximum steht mit der Stärke der Kationensäure im Zusammenhang, wodurch sich folgende Reihen-

folge ergibt: $Zn > Mg > Cd > Mn$. Es ist auffallend, daß in diesem Fall die Säurestärke des Magnesiums wesentlich größer ist, als dies aus seiner Stellung im periodischen System zu erwarten wäre. Die Wirkung der Kationensäuren offenbart sich auch hier dadurch, daß sie die Basenstärke der Phosphat-Ionen vermindern und dementsprechend die Temperatur der Ammoniakentweichung erhöhen. Die Dimerisation der Phosphate geht in Anwesenheit von Ionen der Übergangsmetalle bei niedrigerer Temperatur vor sich als in Gegenwart von Magnesium-Ionen. In dieser Reaktion verhält sich also das Magnesium-Ion als eine schwache Säure.

Das Wasser ist auch laut der Elektronentheorie ein Molekül typischen amphoterer Charakters, weil es unter Bildung von Wasserstoffbrücken sowohl zur Aufnahme eines Elektronenpaares als auch zur Abgabe eines am Sauerstoff befindlichen Elektronenpaares fähig ist. In kristallwasserhaltigen Substanzen verhält sich das Wasser oft als Säure und Base zugleich. Das gewöhnliche Alaun ist dafür ein anschauliches Beispiel (Abb. 4, Kurve 1). Das Kalium-Ion ist eine sehr schwache Kationensäure und gibt als solche schon bei 70°C die basisch gebundenen 4 Wassermolekeln ab. Als eine stärkere Kationensäure gibt das Aluminium-Ion erst bei höherer Temperatur die weiteren 6 Wassermolekeln ab. Das durch Wasserstoffbindung an die Sulfat-Anionenbase gebundene Wasser entweicht bei noch höherer Temperatur, wodurch bewiesen wird, daß diese Säure-Basenbindung kräftiger ist als die vorher erwähnten. Die Stärke der Al^{3+} -Kationensäure zeigt sich auch darin, daß sie bei 760°C mit einem beobachtbaren Maximum das Sauerstoff-Ion aus dem Sulfat-Ion zu sich zieht, während ein Teil des Schwefeltrioxyds entweicht. Die schwächere K^+ -Kationensäure ist dazu nicht einmal bei 1000°C fähig.

Kurve 2 des Ammoniumalauns ist der vorigen ähnlich, jedoch mit dem Unterschied, daß sich hier zuerst das Ammoniumsulfat zersetzt und das Aluminiumsulfat aus den oben ausführlich besprochenen Gründen nur später zerfällt.

Die protonfreien Systeme können mit Hilfe der Elektronentheorie ebenso gut wie die angeführten Systeme behandelt werden. Besonders auf Initiative von LUX [6] ist es üblich, die am Vorgang beteiligte Anionenbase auf Analogie des Protonenaustausches der BRÖNSTEDSchen Theorie mit einem Zeichen zu versehen. Bei sauerstoffhaltigen Systemen werden demgemäß die zur Aufnahme von einem Sauerstoff-Ion befähigten Substanzen Säuren und diejenigen, die zur Abspaltung von Sauerstoff-Ion geneigt sind, Basen genannt:



Das gilt für fluorhaltige Systeme in folgender Form:

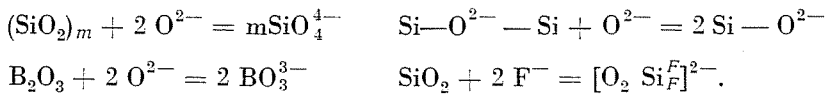


Ähnlich bezeichnet man auch Sulfid-, Chlorid- und andere Systeme. Diese Systeme werden durch folgende Eigenschaften charakterisiert :

1. Die *starken Säuren* sind bestrebt, sich in Molekeln oder Ionen von maximaler Koordinationszahl und kovalenter Bindung umzusetzen, z. B.:

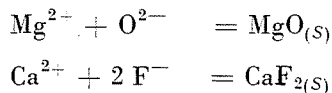


2. Die Koordination der *Säuren mittelmäßiger Stärke* ändert sich im Laufe der O^{2-} -Aufnahme nicht ; da sich aber die mittelmäßig starken Säuren meistens in polarisiertem Zustand befinden, erfolgt unter Bildung einer stark polaren kovalenten Bindung eine Depolimerisation :



Bei den *Säuren mittelmäßiger Stärke* (Si^{4+}) ist ebenfalls ein Bestreben nach einer koordinativen Sättigung vorhanden, das kann aber in diesem Fall auch so zustande kommen, indem ein O^{2-} -Ion gleichzeitig zu zwei Kationensäuren (Si^{4+}) gehört. Auf diese Weise entstehen Sauerstoffbindungen, die die Bildung von Kettenmolekeln oder Raumgitterstrukturen bewirken. Die Polymerisation hängt daher bei diesen Säuren mit der schwächeren Säurestärke, d. h. mit der schwächeren Polarisationswirkung zusammen. Diese Erscheinung ist der in sauren wäßrigen Lösungen beobachtbaren Polymerisation der Chromat-, Phosphat-, Vanadat- und Molybdat-Ionen ähnlich. Wie bei letzteren die Alkalisierung zu einer Depolimerisation führt, erfolgt beim Zusammenschmelzen der Silicate oder Borate mit Basen (Na_2O , Na_2CO_3 , NaF) ebenfalls eine Depolimerisation. Damit läßt sich die viscositätsvermindernde Wirkung der Fluoride bzw. die Wasserlöslichkeit der Schmelze erklären. In diese Reaktionsgruppe ist auch die zwischen den Oxyden von stark sauren Metallionen und Silicaten, Boraten bzw. Metaphosphaten zustandekommende Glasbildung einzureihen. Im Laufe der zwischen Metaboraten und Sulfaten vor sich gehenden Reaktion entweicht Schwefeltrioxyd.

3. Im Falle von *schwachen Säuren* entsteht gewöhnlich eine feste Oxydphase :



In diese Gruppe gehören auch die Sodaaufschlüsse. So z. B. tritt bei der Reaktion zwischen Natriumcarbonat und Bariumsulfat das Barium-Ion als

stärkere Kationensäure mit der stärkeren Carbonat-Anionenbase in eine koordinative Verbindung, wodurch sich in der Schmelze unlösliches Bariumcarbonat ausscheidet. Die Bildung einer Bindung stark kovalenten Charakters bewirkt nämlich in der Ionenschmelze die Verminderung der Löslichkeit. Deswegen lösen sich in Ionenschmelzen die Erdalkalisulfate (z. B. $\text{NaCl} + \text{BaSO}_4$), während sich die Carbonate ausscheiden, was aus technologischen Gesichtspunkten von großer Wichtigkeit ist.

Bei den von uns untersuchten Systemen läßt sich die thermische Zersetzung des Dolomits durch die bei höheren Temperaturen erfolgende Erhöhung der Säurestärke gut erklären. Das im Dolomit gegenwärtige Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat zersetzen sich nämlich voneinander unabhängig. Es ist aber eigentümlich, daß die Zersetzung des Magnesiumcarbonats bei einer höheren Temperatur erfolgt als die des Magnesits. Diagramm 3 der Abb. 4 stellt die DTG-Kurve eines aus Magnesit und Dolomit bestehenden Gemisches dar. Wie ersichtlich, scheidet sich die, sich bei 660°C zeigende, dem Magnesitzerfall entsprechende Spitze von dem der Zersetzung des im Dolomit gebundenen Magnesiumcarbonats entsprechenden, bei 720°C auftretenden Maximum scharf ab. Die im Dolomit vorhandene Mg^{2+} -Kationensäure trifft hier nämlich auf solche Carbonatbasen, deren Basizität durch Ca^{2+} -Kationen schon zum Teil gesättigt wurde. Das Mg^{2+} -Ion ist daher in Anwesenheit von Ca^{2+} -Ionen erst bei höheren Temperaturen befähigt, Sauerstoff-Ion vom Carbonat-Ion zu sich zu ziehen. Der Dolomitzerfall ist daher ebenfalls eine typische gestufte Säure-Basenreaktion, wie dies auch im Fall des Alauns beobachtet wurde. Es ist bekannt, daß dieser Zerfall durch Halogenid-Ionen katalysiert werden kann. In Ungarn befaßte sich M. FÖLDVÁRY [7] mit dieser Frage. Die Wirkungsfähigkeit der Katalyse hängt von der Basenstärke der Halogenid-Ionen ab. Wie aus Kurve 3 der Abb. 4 ersichtlich, besitzen die Fluorid-Ionen eine besonders kräftige Katalysatorwirkung. Unter den bei hohen Temperaturen verlaufenden Säure-Basenreaktionen gibt es häufig solche, bei denen auch eine Protonenkatalyse eine Rolle spielt. Hiermit hängt wohl die Empfindlichkeit auf Luftfeuchte zahlreicher bei hohen Temperaturen vor sich gehender Reaktionen zusammen.

Zur Schilderung sauerstoffhaltiger Hochtemperatursysteme ist der mit Soda durchgeführte Aufschluß von Kieselsäure bzw. Silicaten sehr geeignet. Da die Sauerstoff-Ionen in der Soda über eine außerordentlich große Aktivität verfügen, ist das Natriumcarbonat ein ausgezeichnetes, alkalisches Aufschlußmittel. Die mit Nr. 1 bezeichneten Kurven der Abb. 5 stellen die DTA-, DTG- und TG-Kurven des reinen Natriumcarbonats dar, während die mit Nr. 2 bezeichneten die mit den drei thermoanalytischen Verfahren erhaltenen Kurven eines aus Siliciumdioxid und Natriumcarbonat im Verhältnis 1 : 4 bestehenden Gemisches zeigen. Die reine Soda erleidet bei Temperaturen über ihren Schmelzpunkt bedeutende Gewichtsverluste, was auf ihre Zersetzung deutet. Im Laufe des Siliciumdioxidaufschlusses beginnt die Reaktion in fester Phase schon bei

ungefähr 700°C . Nach Schmelzen des Natriumcarbonats nimmt die Reaktion einen heftigen Aufschwung und hört bei ungefähr 900°C auf. Der weitere Gewichtsverlust stammt aus der Zersetzung der Soda. Die DTA-Kurve zeigt

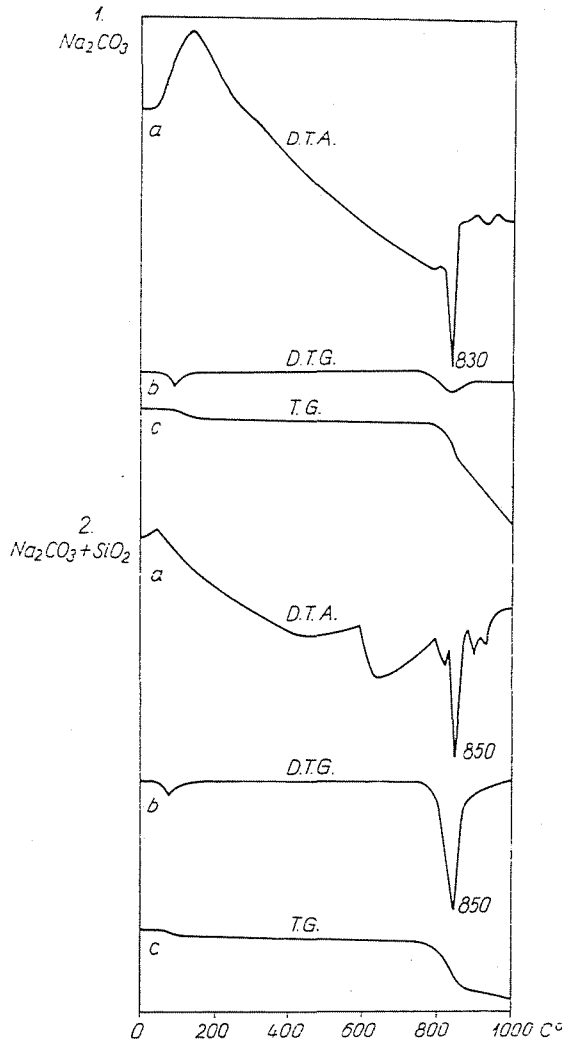
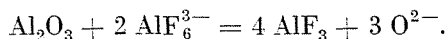


Abb. 5

die Reaktion mit einer dreifachen Spitze an, was auf die Superposition der endothermen Reaktion des Schmelzens und der zwischen der Kieselsäure und Soda verlaufenden exothermen Reaktion zurückzuführen ist.

Von den technologisch wichtigen Hochtemperatursystemen geben hinsichtlich der Säure-Basenreaktionen die bei der Elektrolyse des Aluminiums angewendeten Kryolitbäder ein sehr interessantes Beispiel. In der Schmelze sind

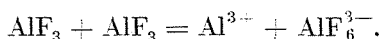
Na^+ und AlF_6^{3-} -Ionen zugegen, von denen die ersteren schwache Säuren, die letzteren starke Basen sind. Beim Auflösen der Tonerde geht folgende Reaktion vor sich:



Demgemäß entstehen im Laufe der Reaktion wasserähnliche AlF_3 -Molekeln kovalenter Bindung und amphoterer Charakters sowie O^{2-} -Anionen. Letztere solvatisieren zum Teil nach folgender Gleichung:



Das wasserähnliche Lösungsmittel des Systems ist das AlF_3 , welches wahrscheinlich zu einer schwachen Autosolvolyse fähig ist:



Infolge des Anodeneffektes nimmt in der Nähe der Anode die Konzentration der Sauerstoff-Ionen ab. Der Anodeneffekt läßt sich durch Zugabe von Al_2O_3 beseitigen, weil dadurch die Sauerstoffionenkonzentration in der Schmelze erhöht wird. Diese Annahme wird auch durch die Beobachtung unterstützt, daß beim Zusammenschmelzen von Kryolit und Tonerde auf der DTA-Kurve eine doppelte übereinanderlagernde endo- bzw. exotherme Spitze gewonnen wird. Während der Säure-Basenreaktion eine exotherme, entspricht dem Schmelzen eine endotherme Spitze.

Anhand der angeführten Beispiele versuchten wir, unsere Behauptung zu beweisen, daß einerseits die bei hohen Temperaturen verlaufenden, von analytischen Gesichtspunkten wichtigen Reaktionen mit Hilfe der LEWISSchen Säure-Basentheorie gut erklärt werden können, andererseits daß durch thermoanalytische Untersuchungen dieser Systeme auf die relative Säure- bzw. Basenstärke der einzelnen Reaktionsteilnehmer gefolgert werden kann. Die Hochtemperaturreaktionen können daher durch verhältnismäßig einfach meßbare Zahlen chemischen Charakters, wie die relative Säure-Basenstärke, leicht erklärt werden.

* * *

An dieser Stelle möchte ich F. PAULIK, der in der Ausarbeitung der Methode mein Mitarbeiter war, und GY. LIPTAY für die Ausführung der Versuche meinen Dank aussprechen.

Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, daß die thermoanalytischen Kurven zur Erklärung pyrogener Hochtemperaturreaktionen gut geeignet sind. Der Verfasser fand, daß die Hochtemperaturreaktionen am geeignetsten durch Anwendung der *Lewis*schen Elektronentheorie erklärt werden können. Die Grenzwerte der Kurven sowohl der derivativen Thermogravimetrie als auch der Differential-Thermoanalyse können mit der Säure- bzw. Basenstärke der Reaktionsteilnehmer in Zusammenhang gebracht werden. Es ergab sich, daß zahlreiche thermische Dissoziationsvorgänge mit der auf Temperaturwirkung erfolgenden Änderung der Säure- bzw. Basenstärke in Beziehung gebracht werden können.

Literatur

1. DAMOKOS, T.: M. Kém. Folyóirat **60**, 204 (1954).
2. ERDEY, L.—PAULIK, F.: Acta Chim. Hung. **7**, 27 (1955); **7**, 45 (1955).
3. ERDEY, L.—PAULIK, F.—PAULIK, J.: Acta Chim. Hung. **10**, 61 (1956).
4. PAULIK, F.—ERDEY, L.: Acta Chim. Hung. (im Druck).
5. PAULIK, F.: M. Kém. Folyóirat (im Druck).
6. LUX, H.: Z. f. Elektrochemie **45**, 303 (1939).
7. FÖLDVÁRY, M.—KOBLENCZ, V.: Acta Geologica **3**, 15 (1955).

Prof. Dr. L. ERDEY Budapest, XI., Gellért-tér 4. Hungary