

SKÚMANIE LÁTOK DERIVAČNOU TERMOGRAVIMETRIOU*

LÁSZLÓ ERDEY

Ústav všeobecnej chémie Technickej univerzity v Budapešti

Úvod

Skúmaním vlastností látok pri termických zmenách zaoberalo sa v posledných rokoch stále viac a viac výskumníkov. Tieto metódy poskytujú totiž mnoho nových možností pre štúdium jednotlivých procesov pyrogénnych reakcií a pre riešenie štruktúrnych, ako aj analytických problémov. Štúdium kriviek chladnutia heterogénnych sústav a zostavovanie fázových diagramov je dnes už dôležitou metódou pri výskume rovnovážnych stavov najmä v metalografii. Vypracovaním metódy diferenčnej termickej analýzy sa štúdium endotermických a exotermických zmien pri zahrievaní látok značne uľahčilo. Princíp tejto metódy, ako je známe, je nasledujúci: Skúšaná látka a porovnávacía tzv. inertná látka sa zahrievajú v piecke rovnomernou rýchlosťou. Podľa povahy procesu spojeného s energetickými zmenami začína teplota skúmanej látky v porovnaní s teplotou inej látky stúpať alebo klesať. Dvojica voči sebe zapojených termočlánkov umiestnených v skúmaných látkach je zapojená do okruhu citlivého zrkadlového galvanometra, ktorého výchylka indikuje príslušné teplotné rozdiely. Grafickým znázornením výchyliek galvanometra voči teplote získame tzv. diferenčné termoanalytické krivky. Maximá týchto kriviek sú charakteristické pre zmeny, ktoré prebiehajú v látke počas zahrievania. Plocha ohraničená krivkou je integrálom ich diferenčnej krivky a je mierou energetických zmien v skúmanej látke. Pomocou diferenčnej termickej analýzy môžeme stanoviť teplotu stavových, ako aj rozkladných zmien, prípadne veľkosť energetických zmien.

Hoci jednoduchosť tejto metódy zaisťuje jej ďalekosiahle použitie, čím ďalej tým viac sa prejavovali aj jej zásadné nedostatky. Zistilo sa totiž, že pri úniku rozkladných produktov v podobe plynov alebo pár sa teplota odpovedajúca maximám rozkladu posunie primerane ich parciálnemu tlaku nad látkou. Z toho vyplýva, že dobre reprodukovateľné hodnoty možno dosiahnuť len vtedy, ak zahrievanie uskutočňujeme vo vákuu. Tým sa však prístroj stáva značne zložitý. Ďalšia chyba metódy spočíva v tom, že priebehom rozkladu sa mení aj tepelná vodivosť látky, v dôsledku čoho sa základný tvar diferenčnej krivky a tým aj jej integrál stáva neistým. Z uvedených dôvodov táto metóda pri kvantitatívnych meraniach nedáva dosť spoľahlivé výsledky. Nedostatkom je aj to, že maximá splyvajú, ak sa zmeny odohrávajú tesne za

* Preložil L. Molnár. Prednesené na sjazde chemikov technológov v Banskej Štiavnici v júli 1956.

sebou. Preto sama metóda nie je dostatočne selektívna. Napriek týmto chybám sme ju úspešne používali pri sledovaní štrukturálnych zmien niektorých analytických zrazenín, pričom sme zistili, že na morfológické vlastnosti zrazeniny má rozhodujúci vplyv predovšetkým rýchlosť zrážania, t. j. miera relatívnej presýtenosti roztoku [1, 2]. Napríklad zrážaním hydroxydu hlinitého môžeme pri relatívnej presýtenosti roztoku získať amorfnú zrazeninu typu böhmitu alebo až typu hydrargilitu. V prípade zrazenín, ktoré sa tavia, spekajú alebo sublimujú, ukázala sa metóda nevhodnou.

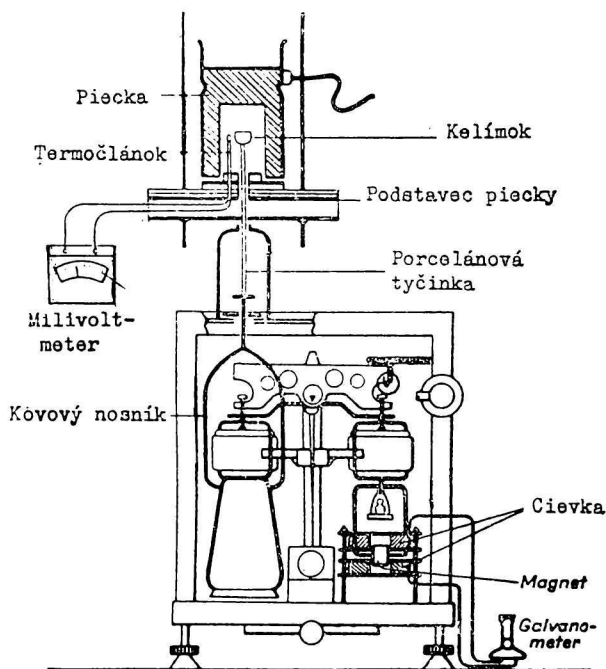
Najmä posledne uvedené dôvody nás viedli k tomu, že sme pozornosť obrátili na termogravimetrickú metódu. Môj bývalý profesor L. Winkler [3] poukázal už onoho času — v spojitosti so svojimi exaktnými gravimetrickými metódami — na dôležitosť správneho tepelného spracovania zrazenín. Túto otázku systematicky sledoval až v poslednom čase so svojimi spolupracovníkmi C. Duval, ktorý veľmi rozsiahly pokusný materiál zhrnul v práci [4]. Svoje pokusy robil na Chevenardových termováhach, ktoré umožňujú kontinuálne váženie látky počas jej tepelného spracovania a registrujú váhové zmeny látky v závislosti od teploty. Takto získané termogravimetrické krivky presne udávajú váhové zmeny a v tomto zmysle ich môžeme považovať za integrály diferencno-termoanalytických kriviek. Naproti tomu neprezrádzajú priebeh reakcií, ktoré nie sú spojené s váhovými zmenami. Kým termogravimetria poskytuje spoľahlivé výsledky z kvantitatívneho hľadiska, diferencná termická analýza je cennou metódou najmä pre kvalitatívne skúmania. Okrem stanovenia oblasti tepelnej stálosti zrazenín sa termogravimetrická metóda úspešne používala aj na mnohé iné účely. Napríklad M. Prettre a spolupracovníci ju použili na skúmanie zrazeniny kysličníka hlinitého. Ďalej sa touto metódou sledovali termické reakcie rozkladu mnohých anorganických a organických látok. Duval zdokonalil uvedenú metódu aj na automatickú analýzu mnohých látok.

Pri termických pokusoch týkajúcich sa štruktúry analytických zrazenín sme zistili, že diferencná termická analýza a termogravimetria sa pri súčasnom použití vhodne dopĺňujú na skúmanie rozkladných procesov; z takto získaných výsledkov možno robiť ďalekosiahle závery [1, 2]. Pre pokusy sme používali termováhy, ktoré skonštruoval T. Damokos [6], spolupracovník profesora J. Proszta. Termováhy sa pre tieto účely dajú dobre zhotoviť prispôbením automatických analytických váh so vzdušným tlmením. Pri pokusoch takmer neprekonateľnou ťažkosťou je to, že diferencné termické a termogravimetrické krivky si presne nezodpovedajú, keďže obidve merania sa robia na dvoch rozličných vzorkách a za rozdielnych pokusných podmienok. Okrem toho, ako sme už uviedli, diferencná termická analýza sa vôbec nedá použiť na stanovenie látok, ktoré sa tavia alebo sublimujú. Tieto ťažkosti sa nepodarilo odstrániť ani W. L. Keyserovi, ktorý vypracoval metódu diferencnej termogravimetrie [7]. Pokúsil sa stanoviť diferencný kvocient termogravimetrie-

kej krivky tým spôsobom, že obidve vzorky o rovnakej váhe zahrieval pri konštantnom tepelnom rozdiel 4 °C. Vzorky boli umiestené v kelímkoch a zavesené na váhach. Keďže rozklad týchto dvoch vzoriek sa začal v rôznych časových odstupoch, váhy ukázali rozkladnú oblasť patričným výkyvom. Hoci sama metóda umožňuje stanoviť deriváciu termogravimetrickej krivky s dostatočnou presnosťou, je pomerne veľmi nepohodlná, pretože termogravimetrická krivka sa sníma na druhých váhach s osobitnou vzorkou, čo má za následok, že obidve krivky sa nemôžu navzájom porovnávať.

Experimentálna časť

Aby sa vylúčili uvedené príčiny chýb, skonštruoval som so svojimi spolupracovníkmi F. Paulikom a J. Paulikom [8] také váhy, ktoré umožňujú určiť nielen termogravimetrickú krivku, ale aj jej presnú deriváciu (obr. 1). Za tým účelom sme odstránili jednu misku analytických váh (pozri obr. 1) a namiesto misky sme na tenký medený drôt zave-



Obr. 1. Termováhy podľa T. Damokosa.

sili permanentný magnet z ocele. Magnet sa voľne pohyboval v selenoide o veľkom počte závitov. Vývody selenoidu sa zapojili na citlivý zrkadlový galvanometer. Po uvoľnení váh galvanometer nedával nijakú výchylku, kým zahrievaná látka v kelímku mala konštantnú váhu. Vplyvom váhového úbytku, ktorý nastáva zahriatím látok, rameno váh sa pohne, čím sa uvedie do pohybu magnet v selenoide a indukuje sa prúd, ktorý zapríčiňuje výchylku galvanometra. Táto je úmerná rýchlosti váhových zmien skúmanej

látky. Po vyrovnaní váhových zmien látky sa váhy ustália v novej rovnovážnej polohe, magnet zaujme pokojovú polohu a tým sa ustáli aj galvanometer. Môžeme ľahko dokázať, že v prípade rovnomerného zahrievania výkyvy galvanometra poskytnú deriváciu termogravimetrickej krivky. Pomocou našich termováh získame s jedinou vzorkou nielen termogravimetrickú krivku, ale aj krivku jej presnej derivácie, pričom obidve krivky časovo i teplotne si úplne odpovedajú. Konštrukcia našich termováh ďalej umožňuje stále vetranie zahrievacieho priestoru pecky. Merať možno i v atmosfére vodíka, dusíka alebo kyslíčnika uhlíčitého. Zvýšením citlivosti galvanometra môžeme citlivosť našich váh zvyšovať natoľko, že je možné už s minimálnym množstvom látky uskutočňovať presné merania. V priebehu ďalšieho zdokonaľovania váh sme dospeli k takému pracovnému postupu, ktorým možno zmerať a navzájom porovnať teploty samej vzorky a inertnej látky vlozenej do pecky. Pomocou proti sebe zapojených termočlánkov sa dá v tej istej vzorke okrem termogravimetrickej a derivačno-termogravimetrickej krivky stanoviť súčasne i diferenčno-termická krivka. Váhy sme doplnili aj automatickým registračným zariadením, v dôsledku čoho celková termická analýza skúmanej látky môže byť úplne automatizovaná a rýchlo uskutočnená. Jedno meranie trvá $\frac{1}{2}$ až $1 \frac{1}{2}$ hodiny, podľa programu zahrievania.

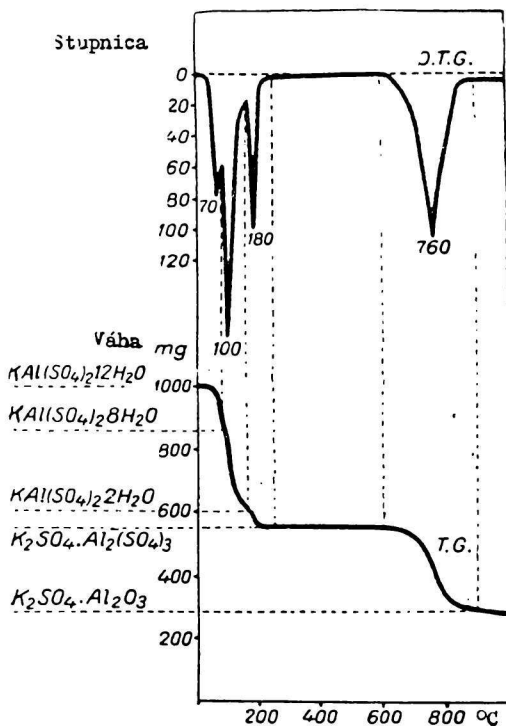
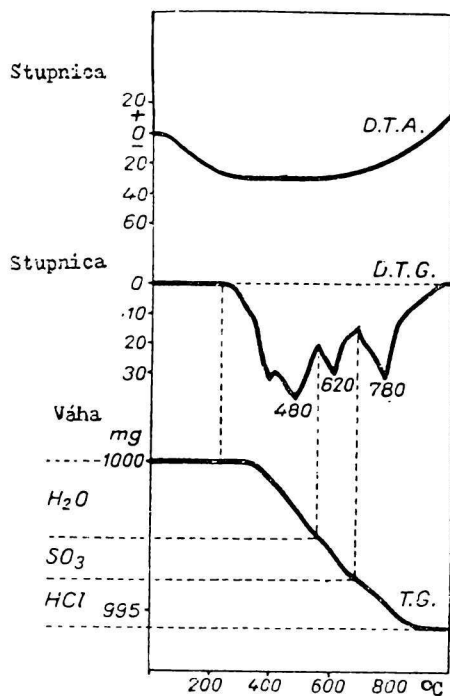
Zdroje chýb a reprodukovateľnosť metódy sme sledovali jednak experimentálne, jednak teoretickými výpočtami, pričom sme dospeli k takému pracovnému postupu, použitím ktorého v danom prípade dosiahneme najlepšie výsledky. Naše výsledky sú dôkazom toho, že analýzu pyrolýzou rozložiteľných látok možno spojením troch termoanalytických postupov vykonať selektívne a rýchlo, pričom je umožnené aj kvantitatívne vyhodnotenie výsledkov. V budúcnosti chceme naše váhy doplniť takým zariadením, ktoré by umožnilo stanoviť druhú deriváciu termogravimetrickej krivky, čím dosiahneme ešte selektívnejšiu metódu.

Diskusia

Uvedenými tromi termoanalytickými metódami (DTA, DTG, TG) skúmali sa termické vlastnosti mnohých látok. Termickým skúškam sa podrobili rozličné nerasty (bauxit, asfalt, kaolín, hlina, železné rudy atď.), priemyselné produkty (Al_2O_3 , bitúmen atď.), tuhé palivá (uhlie, drevo, rašelina atď.), tuhé a roztavené reakčné zmesi, prirodzené a plastické látky, potraviny, obilie, koža atď., ako aj rozličné analytické zrazeniny.

Z týchto chceme názorne uviesť niekoľko príkladov. Obr. 2 znázorňuje termogravimetrickú a derivačno-termogravimetrickú krivku kamenca. Termogravimetrická krivka je označená TG, derivačná krivka DTG. Maximálne teploty, ktoré sú na derivačnej krivke pri 70°C , 100°C a 180°C , ukazujú, že kryštálová voda kamenca uniká v troch stupňoch. Premietnutím minimálnych hodnôt nachádzajúcich sa medzi maximálnymi teplotami na termogravimetrickú krivku môžeme zistiť, že najprv uniknú štyri, potom pri vyššej teplote šesť, až napokon dve molekuly vody. To poukazuje na to, že kryštálová voda v kamenci je viazaná trojakým spôsobom. Je zrejmé, že kryštálová voda je najpevnejšie viazaná na síranové ióny, keďže pritom stabilizačne pôsobí aj jeden vodíkový mostík. Preto voda viazaná na síranové ióny uniká až pri teplote 180°C . Štyri molekuly vody, ktoré uniknú najprv, sú pravdepodobne

viazané na draselné ióny, kým ďalších šesť molekúl vody sa viaže na ióny hlinité. Pri silnejšom zahrievaní unikne s pozorovateľným maximom pri 760 °C SO_3 viazaný na kyslíčnik hlinitý. Kyslíčnik draselný pri tejto teplote ešte viaže SO_3 . Oddelenie prvých dvoch maximálnych teplôt krivky DTG dokazuje veľkú selektivitu uvedenej metódy, pretože sa doteraz nepodarilo tieto dve maximá rozlíšiť inou termoanalytickou metódou.

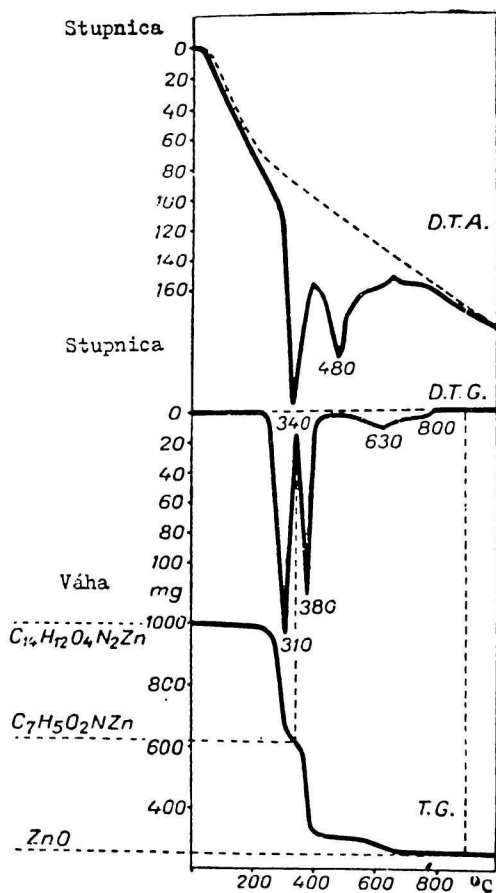
Obr. 2. $\text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Obr. 3. Síran bárnatý.

Keďže na základe skúmaní röntgenovou štruktúrnou analýzou sa až doteraz nezistil rozdiel v koordinácii molekúl vody, predpokladalo sa, že v kryštáloch je viazaných rovnako po 6 molekúl vody na ióny draselné, ako aj na ióny hlinité. Neudržateľnosť tejto teoretickej štruktúry je dokázaná príslušnou DTG krivkou. Prírodzene mohla by tu vzniknúť námietka, ako je to možné, že výsledky termogravimetrických skúmaní sú v rozpore s výsledkami röntgenografickými. Röntgenová štruktúrna analýza určuje však len polohu molekúl vody v kryštálovej štruktúre. Naproti tomu sily, ktorými sú tieto molekuly viazané, mohli byť určené presnejšie pomocou termoanalytických kriviek. V tomto ohľade dostaneme teda termoanalýzou dôkladnejšie a hlbšie vysvetlenie než pomocou röntgenovej štruktúrnej analýzy.

Z analytických zrazenín ďalej uvádzame termickú krivku zrazeniny síranu bárnateho (obr. 3). Je známe, že váha zrazeniny vyvrážanej zo slabo kyslého prostredia za bežných analytických podmienok je menšia, než je teoretická hodnota. Analýzou unikajúcich pár vzniknutých pri žíhaní tejto zrazeniny stanovili sme množstvo uvoľneného chlorovodíka, SO_3 a vody. Termoanalytické krivky presne ukazujú — v súhlase s výsledkami analýz — unikanie týchto látok. Uvedená metóda umožňuje skúmať, ako sa mení zloženie zrazeniny síranu bárnateho so zmenou pokusných podmienok. Takýmto spôsobom môžeme stanoviť tie podmienky, za ktorých sa zrazenina vyvráža v stochiometrickom zložení.

Termoanalytické krivky antranilanu zinočnatého vidíme na obr. 4. Aby sme sa vyhli oxidácii zrazeniny, zahrievali sme v atmosfére kysličníka uhličitého.

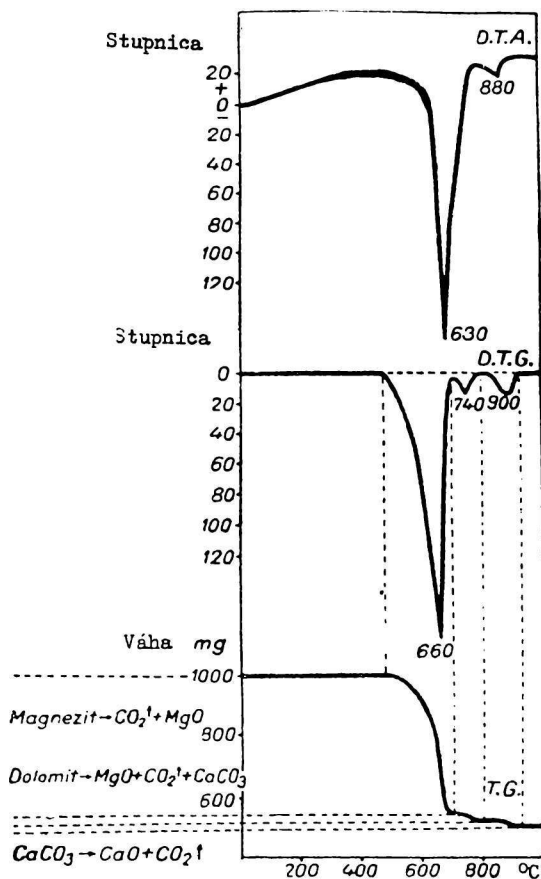


Obr. 4. Antranilan zinočnatý.

Ako vidieť z derivačno-termogravimetrickej krivky, rozklad prebieha v troch stupňoch. Prvé maximum na krivke označuje únik kyseliny antranilovej. Ak odstránime piecku pri teplote 340 °C — teda pri teplote, ktorá zodpovedá minimu — a ak potom náhle ochladíme žiňaný zvyšok, dostaneme takú organickú zlúčeninu zinku, akú sme doteraz preparatívnu cestou nemohli pripraviť. Termická metóda umožňuje teda prípravu nových organických zlúčenín pyrogénnymi reakciami.

Kombinovaná termoanalytická metóda poskytuje možnosť vyriešiť mnohé analytické úlohy, ktoré doteraz nemohli byť jestvujúcimi analytickými metódami vyriešené. Napríklad pri zahrievaní zmesi síranu amónneho a síranu hlinito-amónneho uniká voľný síran amónny prv než síran amónny viazaný v kamenci, čo umožňuje stanoviť zloženie zmesi snímaním jedinej krivky.

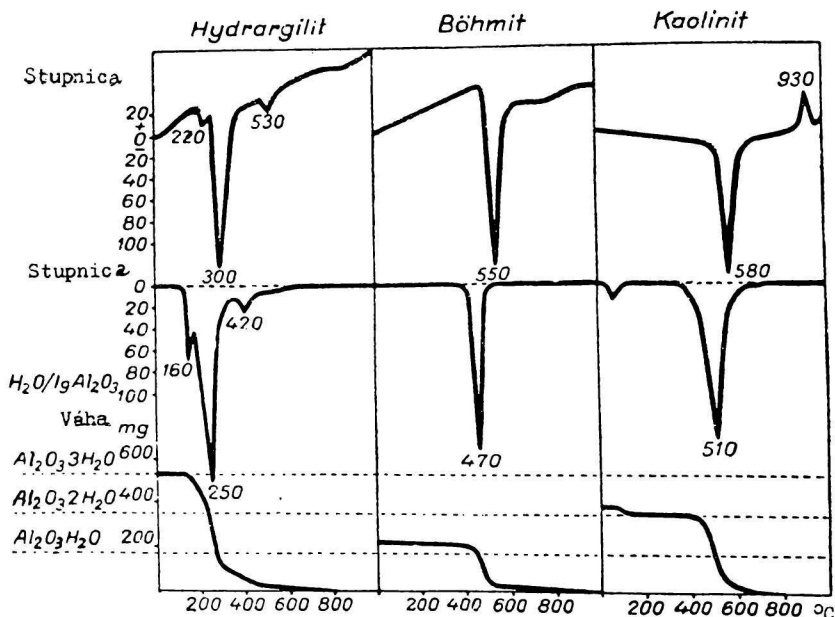
Na obr. 5 vidíme výsledky termického skúmania magnezitu. Maximum



Obr. 5. Magnezit + dolomit.

krivky DTG nachádzajúce sa pri 740 °C pochádza z magnezitu, ktorý je prímiesou dolomitu. Naproti tomu na krivke DTA odpovedá dolomitu iba maximum uhličitanu vápenatého, pretože maximum uhličitanu horečnatého z dolomitu je kryté maximum magnezitu. Táto krivka výstižne dokazuje väčšiu selektivitu derivačnej termogravimetrie, pomocou ktorej možno stanoviť vedľa seba dokonca obsah dolomitu a magnezitu.

Pri výskume nových bauxitových ložísk a upotrebitelnosti bauxitu v priemysle hliníka je veľmi dôležité poznať zloženie bauxitovej suroviny. Pre technologické spracovanie je mimoriadne dôležité zistiť, koľko hydrargilitu, böhmitu, prípadne kaolinitu ruda obsahuje. Minerálne zloženie má totiž rozhodujúci vplyv na voľbu správneho technologického postupu v priemysle Al_2O_3 . Naše továrne na hliník mohli sa v tomto ohľade opierať iba o tie neisté a len približné výsledky, ktoré im poskytovala diferenčná termická analýza, resp. röntgenová štruktúrna analýza. Čo sa týka kvantitatívnych vzťahov, môžeme sa len veľmi málo spoliehať na tieto metódy. Obr. 6 ukazuje

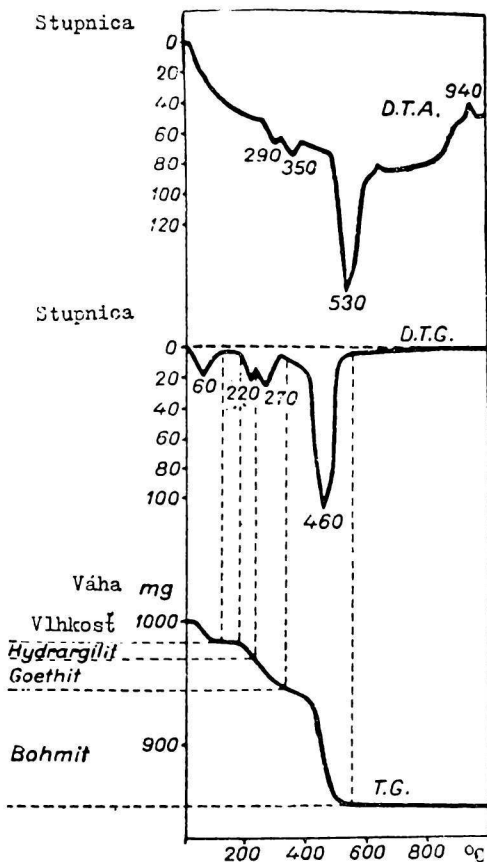


Obr. 6. Termoanalytické krivky hydrargilitu, böhmitu a kaolinitu.

vedľa seba termoanalytické krivky troch najdôležitejších látok v bauxite — hydrargilitu, böhmitu a kaolinitu. Vidíme, že hydrargilit stráca vodu v troch stupňoch, a to pri 160 °C, 250 °C a asi pri 420 °C, zatiaľ čo böhmit stratí vodu naraz približne pri 470 °C za súčasného vzniku $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Jediné maximum

böhmitu a tretia maximálna teplota hydrargilitu sú najčastejšie rovnaké. Skúmaním mnohých vzoriek hydrargilitu sme však zistili, že množstvo vody, ktoré uniklo pri treťom maxime, predstavovalo vždy jednu šestinú všetkej vody viazanej na hydrargilit. Podľa toho môže sa v zmesi hydrargilitu a böhmitu alebo v bauxitoch, ktoré vedľa seba obsahujú obidva tieto nerasty, stanoviť minerálne zloženie s presnosťou asi 1 %. V prípade kaolinitu odporúča sa stanoviť aj krivku DTA, pretože pre kaolinit charakteristické maximum pri 930 °C, príznačné pre jeho vnútornú stavbu, možno pozorovať len touto metódou. Hoci maximum pri 510 °C, odpovedajúce úniku vody, stojí trocha blízko k maximu böhmitu, rozlišuje sa od neho dostatočne jasne. V bauxitoch sa okrem toho najčastejšie nachádza aj goethit (hydrát hydroxydu železitého), ktorého maximum je na krivke DTG vedľa maxima hydrargilitu.

Obr. 7 zobrazuje termoanalytickú krivku jednej charakteristickej zmesovej bauxitovej vzorky. Prvé maximum na krivke DTG značí únik vlhkosti. Z po-

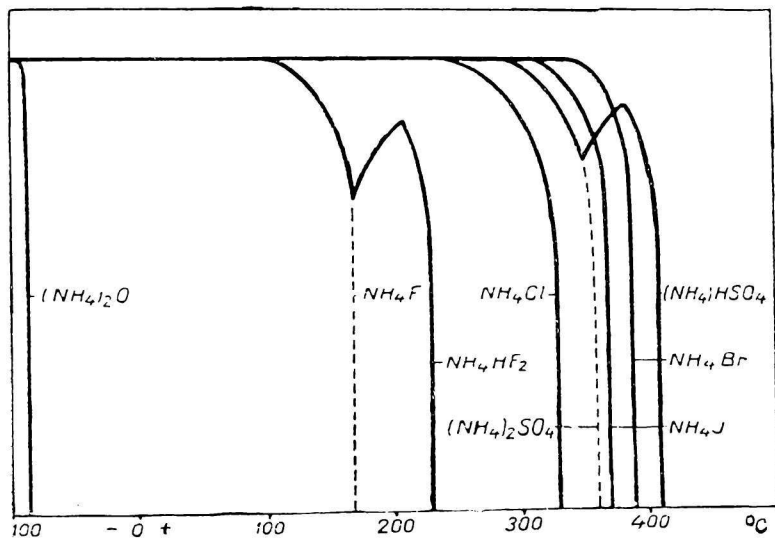


Obr. 7. Bauxit.

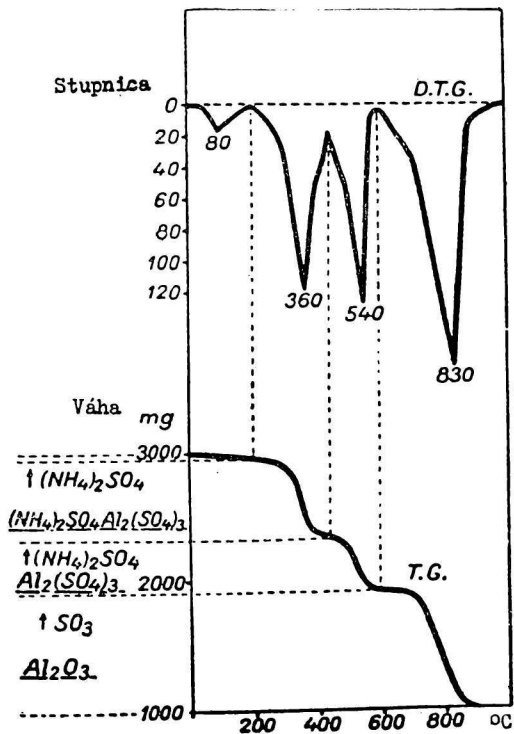
lohy druhého maxima možno na základe termogravimetrickej krivky stanoviť množstvo hydrargilitu. Goethit sa rozkladá pri 270 °C s dobre pozorovateľným maximom. Pri 460 °C nasleduje rozklad böhmitu tak isto s pozorovateľným maximom. Exotermické maximum krivky DTA pri 940 °C poukazuje na prítomnosť malého množstva kaolinitu. V dôsledku toho môžeme použitím troch termoanalytických postupov stanoviť nielen kvalitatívne minerálne zloženie bauxitu, ale z príslušných váhových úbytkov aj množstvo jednotlivých zložiek.

Skúmaním termického rozkladu hydrátu kysličníka hlinitého vyzrážaného za analytických podmienok pri takých hodnotách pH, pri ktorých sú stabilné jeho rozličné modifikácie, podarilo sa nám vypracovať novú teóriu o vzniku bauxitu. Podľa tejto teórie je to predovšetkým pH spodnej vody, ktoré určuje, či bauxit bude prevažne typu hydrargilitu alebo böhmitu. V blízkosti vápencov alebo pri povrehovom výskyte zistili sa skutočne skôr bauxity povahy hydrargilitu, kým v spodných vodách s vysokým obsahom kyseliny uhličitej alebo v blízkosti pyritových ložísk je častejší výskyt bauxitov typu böhmitu.

Naše najnovšie, teoretické analytické skúmania sa zaoberajú štúdiom reakcií pri vysokých teplotách, pričom termická analýza poskytuje mnoho cenných pokusných výsledkov. Chceli sme objasniť najmä priebeh reakcií spojených s analytickým rozkladom kyselín a zásad. Predovšetkým sme sa snažili nájsť meradlo pre poradie sily Lewisových kyselín a zásad, ktoré tu prichádzajú do úvahy. Vychádzali sme pritom zo známych skúseností, že stupeň bazicity Lewisových zásad (ako fluorid, chlorid, bromid, jodid, síran a iné ióny) sa zvyšuje úmerne s teplotou. Maximá rozkladu príslušných amónnych solí udávajú teda stupeň bazicity Lewisových aniónov v patričnom poradí. Napríklad pri chloride amónnom dôjde k termickému rozkladu až vtedy, keď stupeň bazicity chloridového iónu sa vyrovná bazicite molekuly amoniaku, čím sa tento stáva schopným vytrhnúť jeden protón z amónneho iónu. Je jasné, že iónová zásada je tým slabšia, čím vyššia je teplota termického rozkladu príslušnej amónnej soli. Derivačné termogravimetrické krivky na obr. 8 predstavujú vlastne poradie bazicity aniónov odpovedajúcich príslušným amónnym soliam. Vidíme, že napr. síran predstavuje v tomto poradí najslabšiu zásadu. Ak teda kysličník kovu, napr. kysličník hlinitý sa zahreje v zmesi so síranom amónnym, dochádza k zlučovaniu síranu s kysličníkom za vzniku kamenca hlinito-amónneho. V kamenci amónnom je však síranový ión už čiastočne viazaný na hliník, v dôsledku čoho jeho bazicita je menšia. Preto zo síranu hlinito-amónneho uniká amoniak pri vyššej teplote než zo síranu amónneho. Krivka DTG na obr. 9 zreteľne vyjadruje tento úkaz. Dobre oddelené maximum pri teplote asi 360 °C na krivke odpovedá rozkladu síranu amónneho; amoniak viazaný na síran hlinito-amónny uniká až pri 540 °C. Reakcia je príkladom protolytických reakcií pri vyšších teplotách. V našich pokusoch sledovania bezprotónových acidobázických reakcií mienime ďalej pokračovať.

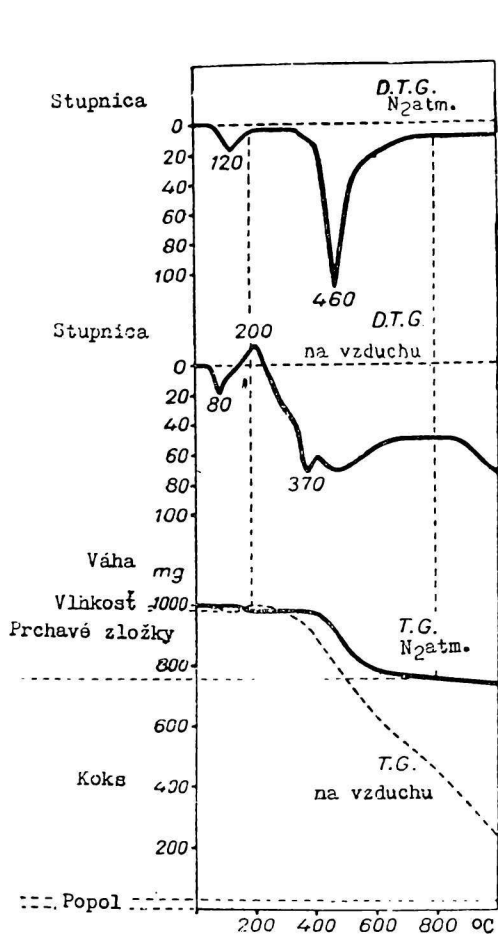


Obr. 8. Poradie bazicity aniónov na základe rozkladného tepla ich amónnych solí.

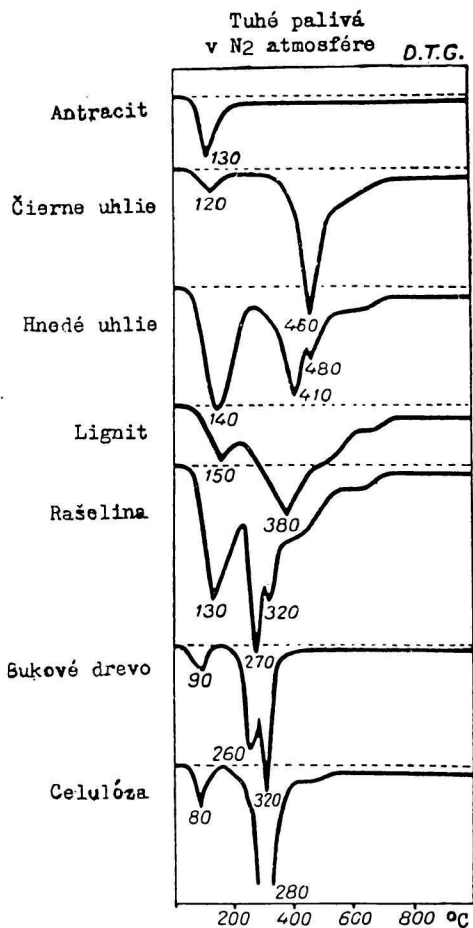


Obr. 9. Kyslíčník hlinitý žiháný + síran amónny.

Z mnohých možností technologického upotrebenia derivačnej termogravimetrie chcel by som v ďalšom vyzdvihnúť tie pokusy, ktoré sme urobili za účelom stanovenia technologickej upotrebitelnosti uhlia, prípadne za účelom zistenia stupňa jeho zuhoľnatenia. Obr. 10 ukazuje krivky DTG čierneho uhlia,



Obr. 10. Čierne uhlie.



Obr. 11. Tuhé palivá a celulóza.

príčom jedna vzorka bola stanovená v atmosfére dusíka, druhá na vzduchu. Na počiatočnom priebehu krivky stanovenej na vzduchu vidíme zvláštny úkaz, že po začiatočnom váhovom úbytku v dôsledku sušenia možno pozorovať určitý váhový prírastok, zrejme v dôsledku viazania kyslíka. Uhlie sa spaľuje kontinuálne s premenlivou rýchlosťou a ako zvyšok ostáva popol. Krivka stanovenej v dusíkovej atmosfére vykazuje dve maximá. Maximum pri 120 °C poukazuje na únik vody, maximum pri 460 °C na unikanie prchavých látok,

pričom uhlie ešte aj pri 1000 °C stráca na váhe. Z odpovedajúcich kriviek TG môžeme bez ťažkostí zistiť druh príslušných prehavých látok, ako aj obsah vody, koksu a popola.

Termoanalytické skúmanie uhlia umožňuje nahradiť bežnú imediatnú analýzu používanú zvyčajne pri hodnotení uhlia. Dá sa očakávať, že po zozbieraní dostatočného skúšobného materiálu budeme môcť určiť súvislosť medzi obsahom prehavých látok stanovených uvedeným spôsobom a medzi výhrevnosťou, prípadne spalným teplom uhlia. Týmto spôsobom dôjdeme pravdepodobne k možnosti výpočtu kalorickej hodnoty spalného tepla uhlia na základe termoanalytických kriviek stanovených v dusíkovej atmosfére.

Je zaujímavé porovnať krivky DTG (stanovené v dusíkovej atmosfére) celulózy bukového dreva a niektorých druhov uhlia rozličného veku (obr. 11). Absorbovaná voda uniká z celulózy pri 80 °C, rozklad nastáva pri 280 °C (s maximálnou rýchlosťou) a zvyšok pozostáva z uhlia. Bukové drevo sa po strate vody rozkladá v dvoch stupňoch, ktorých maximá ležia pri 260 °C, resp. 320 °C. Možno predpokladať, že prvé maximum odpovedá rozkladu lignínu, druhé rozkladu celulózy. Pri rašeline pozorujeme väčšiu stratu vody, ktorá je silnejšie viazaná. V pomere k maximu lignínu je maximum celulózy nižšie. V lignite je voda ešte silnejšie viazaná. Jej množstvo však je menšie. Prehavé látky sa rozkladajú pri vyššej teplote. Maximum leží pri 380 °C. Prehavé látky hnedého uhlia rozkladajú sa v dvoch stupňoch. Maximum rozkladu pri vyššej teplote je rovnaké ako pri čiernom uhlí (460 °C) a pochádza pravdepodobne z bitúmenu. Antracit okrem straty vody neprejavil nijaké charakteristické maximum.

V ďalšom skúmaní, či by sa dali z údajov urobiť určité závery týkajúce sa obsahu bitúmenu, kyseliny humínovej, koksovateľnosti a spekovosti. O stupni zuhoľnatenia a veku uhlia môžeme však už teraz urobiť pomocou uvedeného postupu dostatočne jednoznačné závery.

Záver

Uviedli sme len niekoľko príkladov o použiteľnosti nami vypracovanej metódy derivačnej termogravimetrie. Na základe týchto, ako aj mnohých tu ešte neuvedených pokusov možno očakávať, že metóda umožní objasniť mnohé problémy veľmi dôležité z hľadiska analytického i technického.

Mojimi spolupracovníkmi pri vypracovaní tejto metódy boli F. Paulik a G. Liptay.

Súhrn

Podáva sa celkový prehľad o metódach diferenčnej termickej analýzy, termogravimetrie a derivačnej termogravimetrie. Poukazuje sa na výhody týchto metód.

Metóda derivačnej termogravimetrie sa osvedčuje pri stanovení mnohých

nerastov, priemyselných surovín, tuhých a tekutých palív a analytických zrazenín. Výsledky umožňujú použiť uvedenú metódu pre teoretický výskum, ako aj pre priemyselné účely. Pomocou nej sa podarilo stanoviť určitú zákonitosť bezprotónových acidobázických reakcií pre poradie sily Lewisových kyselín a zásad.

ИЗУЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПОМОЩИ ДЕРИВАЦИОННОЙ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

ЛАСЛО ЭРДЕЙ

Институт общей химии Технического университета в Будапеште

Выводы

Приведем общий обзор о методе дифференциального термического анализа, термогравиметрии и деривационной термогравиметрии и показаны преимущества этих методов.

Метод деривационной термогравиметрии подходящий при определении многих минералов, промышленного сырья, твердых и жидких топлив и аналитических осадков. Результаты оправдывают применение этого метода как для теоретических исследований так и для промышленного использования. При помощи этого метода удалось определить закономерность безпротонных кислотных и основных реакций для последовательности силы Льюисовых кислот и оснований.

UNTERSUCHUNGEN MIT HILFE DER DERIVATIVEN THERMOGRAVIMETRIE

LÁSZLÓ ERDEY

Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität in Budapest

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 der derivativen Thermogravimetrie 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.

LITERATÚRA

1. Erdey L., Paulik F., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 7, 27 (1955).
2. Erdey L., Paulik F., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 7, 45 (1955).
3. Winkler L. W., *Ausgewählte Untersuchungsverfahren*, Stuttgart 1931.
4. Duval C., *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Amsterdam 1953.
5. Prettre M., Imelik B., Blanchin L., Petit Jean M., Angew. Chem. 22, 549 (1953).
6. Damokos T., Magyar Kém. Folyóirat 60, 204 (1954).
7. De Keyser W. L., Bull. Soc. franc. Ceram. 20, 2 (1953).
8. Erdey L., Paulik F., Paulik J., Nature 174, 885 (1954); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 10, 61 (1956).