

## DTA-UNTERSUCHUNGEN AN TRIBOCHEMISCHEN REAKTIONEN

R. MÖBIUS

*Technische Hochschule "Carl Schorlemmer", Leuna-Merseburg, DDR*

(Eingegangen am 18. Oktober 1973)

The DTA of activated solids provides information on changes in modification, the existence of radicals and metastable phases and solid-state reactions and their parameters, including redox reaction. Combined with the results of other analytical procedures, this information is of use in the evaluation of tribo-chemical reactions. The applicability and quantitative value of DTA information are shown via example from the literature and from the author's investigations.

Für die Verfolgung und Auswertung tribochemischer Reaktionen von Feststoffen gibt es wenige Methoden, die direkt, qualitativ und/oder quantitativ den Reaktionsverlauf widerspiegeln. Deshalb können nur unter Einbeziehung verschiedener Meßmethoden (z. B. Röntgen-, Ultrarotspektroskopie, optische Phasenanalyse, Thermogravimetrie (TG), Differentialthermoanalyse (DTA) u. a. m.) die auftretenden Effekte charakterisiert werden. Durch die einfache Handhabung und Probenvorbereitung empfiehlt sich die DTA als indirektes Analysenverfahren. Der direkte Vergleich zwischen ungemahlener und gemahlener Probe vermittelt schon eine Reihe von Hinweisen auf Veränderungen, und ohne größeren Aufwand kann durch einen Flächenvergleich der Peaks eine quantitative Abschätzung erfolgen.

### Untersuchungsergebnisse

#### *Aktivierung von Feststoffen*

Die Darstellung aktiver Zustände ist besonders bei Feststoffen, die in der chemischen und keramischen Industrie verarbeitet werden, von Interesse. Durch Veränderung von physikalischen Eigenschaften und des Energiezustandes kann das chemische Verhalten von Feststoffen stark beeinflusst werden.

Vergrößerung der Oberfläche und Erhöhung des Energiegehaltes in Form von Gitterstörungen [1], aufgebrochenen Hauptvalenzbindungen und der Existenz von Radikalen sind für aktive Stoffe typische Charakteristika. An einigen Beispielen sollen Merkmale aktiver Stoffe, die durch die DTA erfaßt werden können, dargestellt werden.

Die Aktivierung beim Quarz [2] zeigt z. B. durch Umwandlung der kristallinen Phase in amorphes  $\text{SiO}_2$ . Mit dem Verschwinden des Umwandlungspunktes bei  $573^\circ$  kann quantitative Amorphisierung angenommen werden. Die Lösbarkeit in Natronlauge ergibt der Amorphisierung proportionale Werte. Der Amorphisierungsgrad wurde nach dem Verfahren der maximalen und integralen Extinktion ermittelt.

Andere Ergebnisse wurden bei der Untersuchung eines bolivianischen Wolframs ( $69.5\% \text{WO}_3$ ,  $15.6\% \text{MnO}$ ,  $8.4\% \text{FeO}$ ,  $3.1\% \text{SiO}_2$ ) erhalten [3]. Zwischen  $400$  und  $500^\circ$  wurde ein irreversibler exothermer Peak beobachtet, der sich proportional mit der Mahldauer vergrößerte (Abb. 4, Kurve E). Der Peak (Maximum bei  $470^\circ$ ) trat sowohl in Luft als auch in Argonatmosphäre auf.

Der Einsatz von aktiviertem Wolframit für industrielle Ausschlußverfahren [3, 14] brachte folgende Ergebnisse. Bei der Chlorierung [3] wird durch die Aktivierung keine wesentliche Verbesserung des Aufschlußgrades erreicht, da technisch vertretbare Umsätze erst oberhalb  $700^\circ$  erfolgen. Bei der Auslaugung des Wolfram(VI)-oxids mit  $n$  Natronlauge konnte die Aktivierung voll ausgenutzt werden. Im Gegensatz zum Quarz war es aber nicht möglich, den gesamten amorphisierten Anteil herauszulösen. Nach dem Laugen war der Amorphisierungsgrad nur geringfügig verringert, die Oberfläche des Erzes ohne direkten Einfluß und die DTA-Kurven ergaben keine typischen Abweichungen von der Nulllinie mehr.

Tabelle 1  
Ergebnisse der Aktivierung von Wolframit

Mahldauer, h	Wärmeinhalt des DTA-Peaks, cal/Mol $\pm 10\%$	Amorphisierungsgrad, %			Lösbarkeit, %	
		gemahlen	gelaugt	getempert*	gemahlen	getempert*
0	0	23	18	0	1.2	1.0
0.25	120	38	35	16	3.0	0.8
1	300	51	45	41	8.5	1.2
5	670	69	63	59	26.6	1.0
15	1360	89	85	77	44.3	1.1
50	2890	96	92	82	60.8	1.4

\* 1 Stunde bei  $600^\circ\text{C}$

Daraus kann abgeleitet werden, daß an den Gitterbruchstellen der Auflösevorgang des Wolfram(VI)-oxids erfolgte, bzw. die Aufspaltung des Gitters zum Teil bis zu den Oxiden geführt hat. Der Peak bei  $470^\circ$  ist demzufolge der Rekombination der Gitterbruchstücke zuzuordnen, denn für die Rekrystallisation des Wolframs mußten Temperaturen über  $800^\circ$  aufgewendet werden. Die Meßwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

### Modifikationsänderungen

Modifikationsänderungen durch intensive mechanische Bearbeitung wurden besonders beim Quarz studiert; Rehbinder und Chodakow [4], Barta und Bruthans [5], Schrader und Dusdorf [2] u. a. Das völlige Ausbleiben des  $\beta$ - $\alpha$ -Umwand-

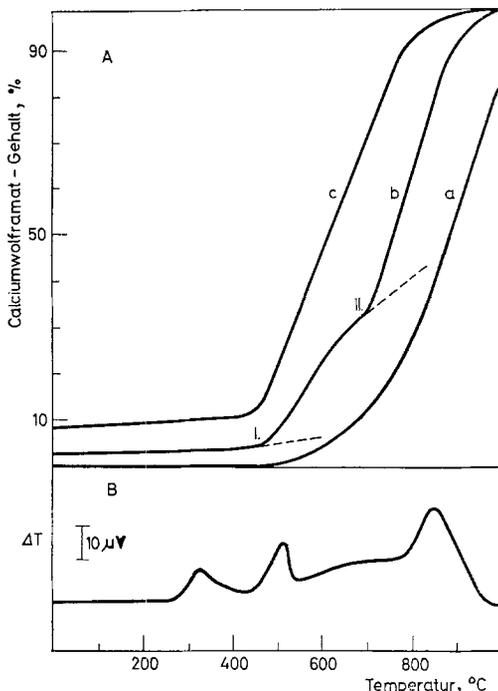


Abb. 1. A: Calciumwolframatgehalt der Mahlproben in Abhängigkeit von der Glüh-  
temperatur

a) ungemahlene Gemisch  $\text{CaO}/\text{WO}_3$ ; b) 0.25 h; c) 1 h gemahlen

I:  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlungspunkt des  $\text{CaO}$  bei 480 °C; II:  $\beta$ - $\gamma$ -Umwandlungspunkt des  $\text{CaO}$   
bei 708 °C und  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlungspunkt des  $\text{WO}_3$  720 °C.

B: DTA-Kurve der 0.25 h gemahlene Probe des Gemisches  $\text{CaO}/\text{WO}_3$

lungseffektes von Quarz in den Mahlproben ist nicht auf extrem schlechtes Wärmeleitvermögen, sondern auf die Amorphisierung des Quarzes zurückzuführen [2].

Auch beim Wolfram(VI)-oxid kann man die  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung durch Mahlen in der Schwingmühle erreichen [6]. Der Einfluß von Modifikationsänderungen auf den Ablauf von Festkörperreaktionen ist bekannt [7]. Bei der Reaktion zwischen Calciumoxid und Wolfram(VI)-oxid [10] konnte der Einfluß der Modifikationsänderung (siehe Abb. 1, Teil A, Kurve b I und II) nach kurzzeitiger mechanischer Bearbeitung der Oxide durch Änderung der Steigung der Lösbar-

keitskurven zum Ausdruck gebracht werden. Während der einstündigen Mahlung erfolgt bereits die  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung beim Wolfram(VI)-oxid. Die Steigung der Lösbarkeitskurve *c* entspricht der Kurve *b* oberhalb des Umwandlungspunktes II. Werden die Proben unterhalb der Temperatur der Umwandlungspunkte (I bzw. II) über Stunden weiter getempert, entspricht die Steigung dieser Kurven der vor den Umwandlungspunkten.

Auf weitere Modifikationsänderungen durch Schwingmahlung soll noch hingewiesen werden: Calcit-Aragonit [8, 9] und bei den Verbindungen Mangan(II)-fluorid, Berylliumfluorid, Blei(II)-oxid, Antimon(III)-oxid, Boroxid [11].

### Existenz von Radikalen

Bei der Schwingmahlung von Quarz erfolgt neben der Amorphierung auch die Trennung von Hauptvalenzbindungen. Schrader [12] erhielt bei einer 100 Stunden gemahlten Probe eine Radikalkonzentration von  $5 \cdot 10^{18}$  spin/g. Diese Radikale rekombinieren bei kurzzeitiger thermischer Behandlung. Angezeigt wird diese Rekombination durch einen breiten DTA-Peak zwischen 100 und 400°, dabei tritt noch keine Ordnung des Kristallgitters ein.

Das Auftreten freier Radikale konnte sowohl beim Schwingmahlen von Wolfram (VI)-oxid [6] als auch im Gemisch mit Calciumoxid [10] nachgewiesen werden (Tabelle 2).

Tabelle 2  
SpinKonzentration bei der Calciumwolframatbildung

Mahldauer, h	g-Faktor $\pm 0.00005$	Spin/g $\pm 30\%$
0.25	1.9998	$4.0 \cdot 10^{14}$
1	1.9998	$1.2 \cdot 10^{15}$
5	1.9996	$6.5 \cdot 10^{15}$
10	1.9997	$4.9 \cdot 10^{15}$
15	1.9996	$2.8 \cdot 10^{15}$

Bei längerer Mahldauer waren die Signale durch den hohen Untergrund nicht mehr quantitativ auswertbar, die Intensitäten verringerten sich aber sehr stark. Die Radikalrekombination wird in der DTA durch einen breiten irreversiblen Peak bei 300° (Abb. 1, Teil B und Abb. 4, Kurve B) angezeigt. Der Peak der Rekombination der Radikale beim Wolfram(VI)-oxid (Abb. 4, Kurve B) entspricht einer Wärmetönung von  $3.0 \pm 0.3$  kcal/Mol.

### Reaktion zwischen Feststoffen

In Abb. 2 sind die Temperaturbereiche der Wolframatbildung aus Calcium- bzw. Kupferoxid und Wolfram(VI)-oxid verschiedener Autoren gegenübergestellt. Unterschiedliche Reaktionsbedingungen, Temperaturmessung und Aus-

gangssubstanzen verdeutlichen die Probleme bei der Untersuchung und Interpretation von Festkörperreaktionen. Obwohl die Reaktionen zwischen zweiwertigen Metalloxiden und Wolfram(VI)-oxid größtenteils exotherm verläuft, beobachtet man beim Hochheizen der Pulvergemische in der DTA-Apparatur nur unwesentliche Abweichungen von der Nulllinie über einen größeren Temperaturbereich. Erst durch gemeinsames Zerkleinern der Reaktanten läßt sich der tat-

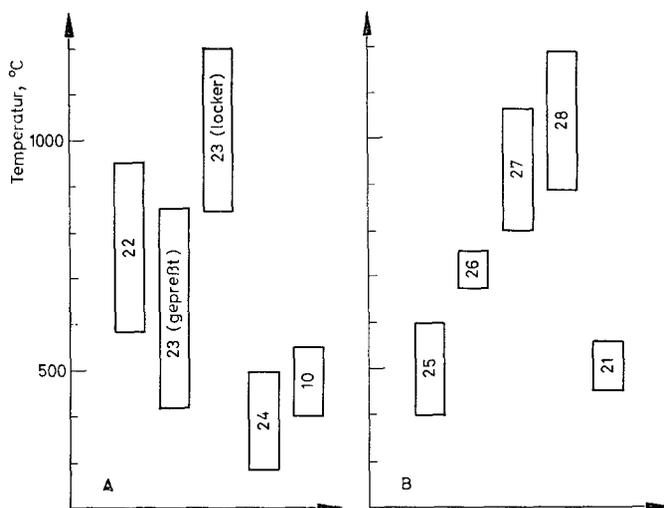


Abb. 2. Temperaturbereiche der Wolframatombildung

A)  $\text{CaO} + \text{WO}_3 = \text{CaWO}_4$ ; B)  $\text{CuO} + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4$

(Die eingetragenen Zahlen entsprechen den im Literaturverzeichnis aufgeführten Arbeiten)

sächliche Temperaturbereich der Wolframatombildung ermitteln. Die Wolframatombildung erfolgt in der Reihe vom Magnesium zum Barium bei niedrigeren Temperaturen und in engeren Temperaturbereichen (Tabelle 3). Die Intensität der Reaktion nimmt von Magnesium zum Barium zu. Bei der Bariumwolframatombildung wurde ein Teil der Probe aus dem Tiegel herausgeschleudert.

Tabelle 3  
Wolframatombildung

Wolframatom	Temperatur des Peakmaximums, (°C)	Temperaturbereich, (°C)
$\text{MgWO}_4$	700	600—800
$\text{CaWO}_4$	510	390—550
$\text{SrWO}_4$	400	350—470
$\text{BaWO}_4$	290	240—350

Die Bildung von Wolframaten mit tetragonaler Struktur kann röntgenographisch und ultrarotspektroskopisch direkt verfolgt werden [10, 13]. Die freiwerdende Reaktionsenergie war in diesen Fällen so groß, daß das entstandene Wolframat teilweise kristallin anfiel. Die im Wolframtyp kristallisierenden

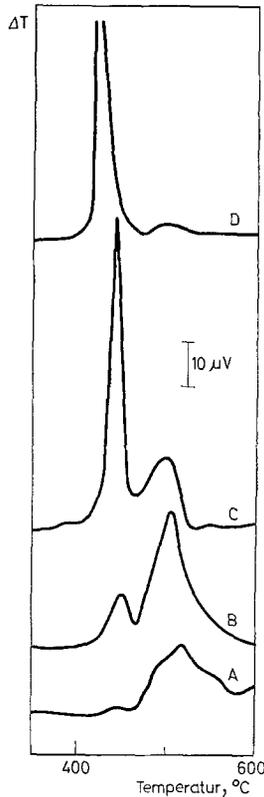


Abb. 3. DTA-Kurven der Mahlproben des Gemisches Kupferoxid-Wolfram(VI)-oxid  
A) 1 h; B) 5 h; C) 15 h; D) 50 h gemahlen

Wolframate fallen amorph an. Die Bildung derselben kann demzufolge nur indirekt durch die DTA unter Einbeziehung spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden. Die durch die DTA bei der tribochemischen Bildung von Kupferwolframat [21] erhaltenen Ergebnisse sollen als Beispiel angeführt werden.

Der exotherme Peak der Wolframatbildung (Abb. 3) bei 500° wird mit zunehmender Mahldauer kleiner, gleichzeitig vergrößert sich ein exothermer Peak bei 440°. Dieser Peak ist der Rekristallisation der aktivierten Reaktanten bzw. der Nahordnung des durch die Schwingmahlung gebildeten Wolframats zuzuschreiben. Die vollständige Rekristallisation des Kupferwolframats erfolgt erst bei höheren Temperaturen und längeren Temperzeiten.

Die allgemein bekannten Verfahren zur Ermittlung der Kinetik der Bildung von Wolframaten aus den Oxiden sind für tribochemische Reaktionen nicht anwendbar. Die thermische Behandlung ist die Voraussetzung für die messende Verfolgung der Reaktion. Aus den DTA-Kurven in Abb. 3 wurden die Flächen unter den Peaks bei 500° als Konzentrationsmaß bei der Berechnung eingesetzt. Die Fläche des Peaks für die ungemahlene Probe ( $c_0$ ) wurde durch Regressionsanalyse berechnet. Aus den DTA-Aufnahmen war dieser Wert aus den oben genannten Gründen nicht mit der notwendigen Genauigkeit zu ermitteln. Auf dem Kleinrechner SER 2d wurden die möglichen Reaktionsordnungen von der nullten bis zur zweiten durchgerechnet. Die Werte entsprachen mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,9995 einer Reaktion erster Ordnung am besten. Aus der Gleichung

$$\ln c = \ln c_0 + (-k)t$$

wurde ein  $k$ -Wert von  $k = (0.0722 \pm 0.0016) h^{-1}$  ermittelt (Abb. 5).

#### *Existenz instabiler Phasen*

Bei der Schwingmahlung wurden verschiedentlich auch instabile Phasen beobachtet. Die  $\beta$ - $\alpha$ -Christobalitmwandlung verschiebt sich nach tieferen Temperaturen, wenn man von stark aktiviertem Quarz ausgeht [2].

Auch bei der Bildung von Magnesiumwolframat aus den Oxiden wurde eine instabile Phase gefunden [15]. Bei der Mahlung in der Schwingmühle bildet sich mit zunehmender Mahldauer amorphes Magnesiumwolframat. Aus dem amorphen Wolframat (Abb. 4, Kurve D) bildet sich beim Tempern, durch einen Doppelpeak zwischen 400 und 550° angezeigt, eine kristalline Phase, das  $MgWO_4(III)$ . Diese Phase ist bis 750° stabil und wandelt sich darüber irreversibel in das monokline Magnesiumwolframat um. Die Reaktion zwischen Magnesium- und Wolfram(VI)-oxid wird im Gegensatz dazu durch einen Peak bei 700° angezeigt. Durch Schwingmahlung eines auf thermischem Wege hergestellten Magnesiumwolframats läßt sich die  $MgWO_4(III)$ -Phase nicht erhalten.

#### *Redoxreaktionen*

Die geringste Abnahme des Sauerstoffgehalts führt, wie Glemser und Sauer [16] feststellten, beim Wolfram(VI)-oxid zu Verfärbungen. Nach Gado und Imre [17] verläuft die Verfärbung von gelb über grün und grau nach schwarz. Bis zum  $WO_{2,98}$  – ein blaues Produkt [16] – konnten keine Veränderungen im Kristallgitter nachgewiesen werden.

Beim Mahlen des zitronengelben Wolfram(VI)-oxids in der Schwingmühle erhielten wir nach 50 Stunden ein graues Produkt. Bei Zusatz von Wasserstoffperoxidlösung erfolgte sofort eine Oxydation an der Oberfläche, und in heißer Natronlauge löste es sich mit dunkelblauer Farbe. Die DTA-Aufnahmen (Abb. 4, Kurven A, B, C) geben Aufschluß über die Veränderungen am Wolfram(VI)-oxid durch die Mahlung in der Schwingmühle. Der Peak der  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung

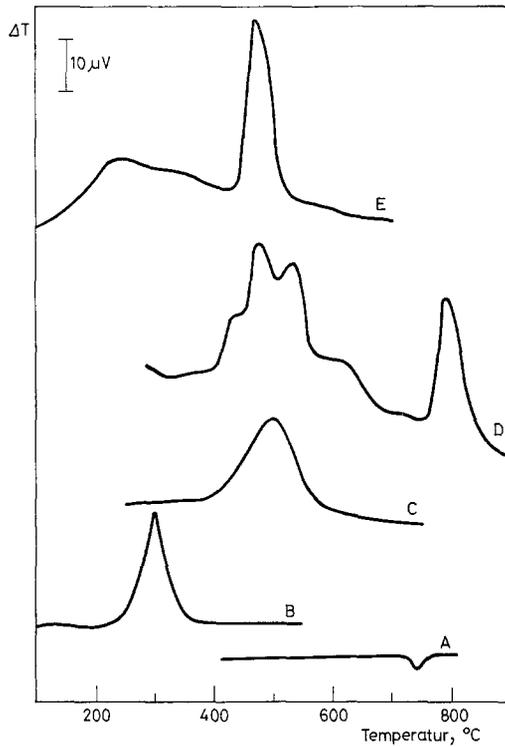
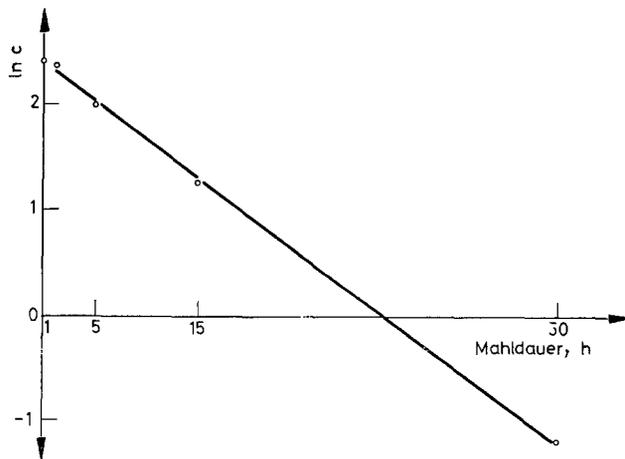


Abb. 4. DTA-Kurven

A) Wolfram(VI)-oxyd (bei 900°C vorgeglüht); B) Wolfram(VI)-oxid 100 h gemahlen; C)  $WO_{2,91}$  (nähere Angaben siehe [16] und [6]); D) Gemisch  $MgO/WO_3$  100 h gemahlen; E) bolivianischer Wolframit 50 h gemahlen

Abb. 5. Graphische Ermittlung des  $k$ -Wertes für die Bildung von Kupferwolframit aus den Oxiden

[18–20] in Kurve *A* verschwindet mit zunehmender Mahldauer. Der Peak in der Kurve *B* kann aber im Gegensatz zu dem Peak in Kurve *C* nicht der Oxydation zum  $\text{WO}_3$  zugeordnet werden, da dieser auch in Argonatmosphäre auftritt. Die Oxydation der gemahlten Proben wird wegen der geringen Wärmetönung bei der DTA nicht angezeigt.

Aus der unterschiedlichen Temperatur der beobachteten Peaks und der Auswertung von Röntgen- und ESR-Aufnahmen ist zu schließen, daß bei der mechanischen Bearbeitung von Wolfram(VI)-oxid eine Reduktion maximal bis zum  $\text{WO}_{2,98}$  erfolgt und Radikale gebildet werden.

Eine Oxydation wurde beim Mahlen in der Schwingmühle am Mangan(II)-oxid beobachtet. Durch chemische Analyse konnte qualitativ die Bildung von Mangan(IV)-oxid nachgewiesen werden.

### Schlußfolgerungen

Die ausgewählten Beispiele haben gezeigt, daß die DTA für die Aufklärung von Veränderungen an Feststoffen in der Schwingmühle wertvolle Hinweise liefert.

Universell kann der Grad der Aktivierung durch die DTA nicht erfaßt werden, da die Aktivierung der Feststoffe in Abhängigkeit von den Stoffkonstanten sehr unterschiedlich erfolgt. Modifikationsänderungen, der Existenzbereich instabiler Phasen und die Bildung von Radikalen kann mit der DTA sehr gut verfolgt werden. Die nachgewiesenen Radikale, die durch Spaltung von Hauptvalenzbindungen gebildet werden, sind thermisch sehr instabil. Ihre unmittelbare Auswirkung auf die Reaktion zwischen Feststoffen konnte bisher nicht eindeutig bestimmt werden. Für die Verfolgung tribochemischer Reaktionen hat sich die DTA in Verbindung mit anderen Analysenverfahren als aussagekräftige Methode erwiesen. Neben Erkenntnissen über den Temperaturbereich von Festkörperreaktionen konnten kinetische Parameter errechnet werden. Die ermittelten kinetischen Daten sind mit den aus thermischen Untersuchungen erhaltenen Werten nicht direkt vergleichbar. Die ausgewerteten Ergebnisse sind nur ein Teilschritt einer Reihe von Veränderungen an Feststoffen. Die ausgewählte Bildungsreaktion wird von einer Reihe vor- und nachgelagerter Reaktionen beeinflusst. Die Aussagekraft der DTA über Veränderungen an Feststoffen, die einer intensiven mechanischen Bearbeitung ausgesetzt waren, ist mit den angeführten Beispielen keinesfalls ausgeschöpft.

### Experimenteller Teil

Die DTA-Untersuchungen erfolgten an einer in der Arbeitsgruppe weiterentwickelten Apparatur. Zur Aufnahme der Probe- und Standardsubstanzen wurden Platin-Schafttiegel benutzt, die auf Pt–Pt/Rh 10-Thermoelemente aufgesteckt wurden. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 7 bzw. 12°/min. Die Einwaage wurde zwischen 200 und 700 mg gewählt.

\*

Für die Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der Untersuchungen gilt mein Dank R. Albrecht, H. Häusler und Dr. G. Just.

### Literatur

1. R. FRICKE, O. LOHRMANN und W. WOLF, Z. phys. Chem., Abt. B 37 (1937) 60.
2. R. SCHRADER und W. DUSDORF, Kristall und Technik, 1 (1966) 59.
3. F. MATTHES, R. MÖBIUS, B. STEINBRECHER und F. ZINGLER, Chem. Techn., 23 (1971) 270.
4. P. A. REHBINDER und G. S. CHODAKOW, Silikattechnik, 13 (1962) 200.
5. R. BARTA und Z. BRUTHANS, Silikaty H., 6 (1962) 9.
6. R. ALBRECHT, H. HÄUSLER und R. MÖBIUS, Z. anorg. allg. Chem., 377 (1970) 310.
7. J. A. HEDVALL, "Einführung in die Festkörperchemie", Vieweg & Sohn, Braunschweig 1952, S. 48.
8. B. HOFFMANN, Bergakademie, 21 (1969) 249.
9. J. H. BRUNS und M. A. BREDIG, J. chem. Phys., 25 (1956) 1281.
10. R. ALBRECHT, H. HÄUSLER und R. MÖBIUS, Z. anorg. allg. Chem., 382 (1971) 177.
11. F. DACHILLE und R. ROY, Nature (London), 186 (1960) 34 und 71.
12. R. SCHRADER, Freib. Forsch.-H., A 392 (1966) 81.
13. R. ALBRECHT, H. HÄUSLER und R. MÖBIUS, Z. anorg. allg. Chem., 384 (1971) 211.
14. R. ALBRECHT, U. BLECHSCHMIDT und R. MÖBIUS, Chem. Techn., 23 (1971) 473.
15. H. HÄUSLER, R. MÖBIUS und P.-E. NAU, Z. anorg. allg. Chem., 386 (1971) 270.
16. O. GLEMSEMER und H. SAUER, Z. anorg. allg. Chem., 252 (1943) 144.
17. P. GADO und L. IMRE, Acta chim. Acad. Sci. Hung., 46 (1965) 165.
18. V. LEUTE, Z. phys. Chem. (Frankfurt/M), 48 (1966) 307.
19. K. SCHUBERT, "Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen". Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1964, S. 280.
20. W. E. PLJUSTSCHEW und W. M. AMOSOW, Invest. Akad. Nauk SSSR, neorg. Mater, 1 (1965) 1135.
21. R. ALBRECHT und R. MÖBIUS, Z. anorg. allg. Chem., 392 (1972) 62.
22. G. TAMMANN, F. WESTERHOLD, B. GARRE, E. KORDES und H. KALSING, Z. anorg. allg. Chem., 149 (1925) 21.
23. D. SALAREW, Z. anorg. allg. Chem., 153 (1926) 184.
24. F. DE CARLI, Atti acad. naz. Lincei. Rend., Cl. Sci. fisiche mat. natur, 1 (1925) 533.
25. N. A. BATRAKOW, Sklar a keramik, XII (1962) 147.
26. W. JANDER und W. WENZEL, Z. anorg. allg. Chem., 246 (1941) 67.
27. F. WESTERHOLD, Diss. Göttingen 1925.
28. V. LEUTE, Z. phys. Chem. (Frankfurt/M), 48 (1966) 319.

RÉSUMÉ — L'ATD fournit de nombreux renseignements sur les changements qui ont lieu dans les solides, pour l'observation et l'évaluation des réactions tribochimiques. L'applicabilité et la quantité de données fournies par l'ATD sont illustrées à l'aide d'exemples issus de la littérature ainsi que de recherches de l'auteur.

ZUSAMMENFASSUNG — Durch die DTA können aktivierte Festkörper, Modifikationsänderungen, Existenz von Radikalen und instabilen Phasen, Festkörperreaktionen und deren kinetische Parameter sowie Redoxreaktionen ermittelt werden, die unter Einbeziehung anderer Analysenverfahren zur Verfolgung und Auswertung tribochemischer Reaktionen dienen. An Beispielen aus der Literatur und eigenen Untersuchungen werden Einsatzmöglichkeiten und Aussagekraft der DTA dargestellt.

Резюме — С помощью ДТА можно получить много сведений о протекании трибохимических реакций и их оценке. На примерах из литературы и исследований автора показано количество информации, поступающей при ДТА, и ее использования.