

ENTWICKLUNG UND MODERNER STAND DER DIREKT-INJEKTIONS-ENTHALPIMETRIE (DIE) IN DER ANALYTIK ANORGANISCHER STOFFE

M. H. AKSTINAT

Eberescheweg 26, D-3392 Clausthal-Zellerfeld (B.R.D.)

(Eingegangen am 5. Juli 1976)

ABSTRACT

By use of the nearly complete technical literature on this topic (till 1974) the author shows the development of the direct-injection-enthalpimetry (DIE). Furthermore, the simplified theory of the DIE will be extended to real systems. Fundamental discrepancies and mistakes are shown and discussed. Especially the variations of the ΔH -values are pointed out and the limited applications of this method are mentioned.

ZUSAMMENFASSUNG

Anhand der fast vollständigen Literatur (bis 1974) zu diesem Thema beschreibt der Autor den Entwicklungsgang der Direkt-Injektions-Enthalpimetrie (DIE). Des weiteren wird in dieser Arbeit auch die vereinfachte Theorie zur DIE auf reale Systeme erweitert. Ebenfalls werden grundlegende Widersprüche und Fehler in der Fachliteratur aufgezeigt und diskutiert. Dabei wird insbesondere auf die Schwankungen der ΔH -Werte aufmerksam gemacht und auf die begrenzten Einsatzmöglichkeiten der DIE hingewiesen.

1. EINLEITUNG

Die Wärmeentwicklung bei physikalischen und chemischen Vorgängen hat schon vor rund 200 Jahren die Aufmerksamkeit vieler bekannter Gelehrter auf sich gezogen, von denen insbesondere Crawford, Lavoisier, Dalton, Davy, Richter und Dulong zu nennen sind.

Die ersten systematischen Untersuchungen in der Thermochemie wurden in den Jahren 1839 bis 1845 von Hess¹⁻⁴ durchgeführt und veröffentlicht. Dabei konnte Hess noch nicht auf die zu seiner Zeit unbekanntes Gesetze der Thermodynamik zurückgreifen, so dass seine Arbeiten noch keine quantitativen Aussagen gestatteten.

Erst 1842 erkannte Mayer des Energieprinzip richtig, und 1847 wurde durch die Abhandlungen von v. Helmholtz⁵ das Energieprinzip allgemein wissenschaftlich ausgewertet. Fast 30 Jahre später — in den Jahren 1878/79 — berechnete Gibbs

chemische Vorgänge nach den Gesetzen der Thermodynamik auf breiter Grundlage.

Der Erkenntnis, dass thermodynamische Grössen bestimmten Gesetzmässigkeiten gehorchen, folgten bald darauf Versuche zur quantitativen Ausnutzung in der chemischen Analytik.

Eine dieser thermodynamischen Grössen ist die Enthalpie ΔH . Unter bestimmten Versuchsbedingungen kann zwischen ΔH und mit den bei chemischen Reaktionen auftretenden Wärmemengen Q bzw. Temperaturänderungen ΔT ein direkter Zusammenhang aufgestellt werden. Damit sind ΔH -Werte chemischer Reaktionen über einfache Temperaturmessungen leicht zugänglich. Diesen Zweig der analytischen Chemie bezeichnet man als Enthalpimetrie (thermometrische Analyse, Kalorimetrie), die man in zwei Bereiche gliedern kann:

- a. Enthalpimetrie physikalischer Vorgänge (z.B. Messung der Verdampfungsenthalpie) und
- b. Enthalpimetrie chemischer Vorgänge (z.B. Messung von Reaktionsenthalpien).

Oft sind jedoch physikalische und chemische Vorgänge eng miteinander gekoppelt, so dass eine scharfe Abgrenzung und Einstufung einzelner Effekte ausserordentlich schwierig ist.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN ZUR THERMOMETRISCHEN ANALYSE

Man betrachte die chemische Reaktion zweier Komponenten A und B, welche unter Auftreten eines Wärmeeffektes $|Q|$ vollständig zum Endprodukt N reagieren.



Der gesamte Wärmeeffekt der Reaktion wäre $|Q|$, der mit der molaren Reaktionsenthalpie ΔH durch die Beziehung

$$|Q| = \nu \cdot |\Delta H| \quad (2)$$

($p \approx \text{const.}$ und Volumenarbeit ≈ 0)
verbunden ist.

Andererseits lässt sich zwischen $|Q|$ und der Temperaturänderung ΔT nachfolgende Gleichung aufstellen

$$|Q| = -C\Delta T \quad (3)$$

$$(\Delta T = T_2 - T_1 \quad \text{und} \quad c_p = \text{const.})$$

Aus Gleichung (2) und (3) folgt die Beziehung

$$\Delta T = -\frac{|\Delta H| \cdot \nu}{C} \quad (4)$$

Ist die effektive Wärmekapazität des Systems C und die Zahl der umgesetzten Mole v bekannt, so lässt sich die molare Reaktionsenthalpie ΔH aus der Geradensteigung der Funktion $\Delta T = f(v)$ bestimmen. Es gilt

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta T}{v} = - \frac{|\Delta H|}{C} \quad (5)$$

Wird im Versuchssystem sichergestellt, dass Temperaturänderungen nur durch den gewünschten Reaktionsablauf hervorgerufen werden; diese Temperaturänderungen gering sind; und der Druck konstant bleibt, so nähert sich ΔH einem konstanten Wert. Dann folgt

$$\Delta T = - \frac{\text{const.} \cdot v}{C} \quad (6)$$

$$(\Delta H = \text{const.})$$

Wird weiterhin gewährleistet, dass in einem quasi-adiabatischen System gearbeitet und keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird, so hängt der Wert C nur noch von der Wärmekapazität des Reaktionsapparates und dem Reaktionsvolumen V ab, welche ebenfalls konstant gehalten werden können. Daher lässt sich unter den vorhergenannten Bedingungen auch C als Konstante betrachten und man erhält

$$\Delta T = k_1 \cdot v \quad (7)$$

$$\left(k_1 = - \frac{|\Delta H|}{C} = \text{const.} \right)$$

Daraus folgt, dass eine einfache lineare Beziehung zwischen der Temperaturänderung ΔT und der Molzahl v der bei der Reaktion sich bildenden bzw. verschwindenden Stoffe besteht.

2.1. Reale Zweikomponenten-Systeme

Die vorhergenannten Gleichungen beziehen sich auf ideale Zweikomponenten-Systeme. Reale Systeme sind jedoch sehr komplexer Natur. Die tatsächlich gemessene Reaktionsenthalpie ΔH_m eines Zweikomponenten-Systemes ist vielmehr die Summe aller Enthalpieänderungen, die im untersuchten System durch eine Reaktion hervorgerufen werden. Z.B. bei einer Fällungsreaktion gilt für ΔH_m

$$|\Delta H_m| = |\Delta H| + |\Delta H_c| + |\Delta H_b| + |\Delta H_s| + \dots \quad (8)$$

oder ganz allgemein

$$|\Delta H_m| = \sum_{i=1}^n |\Delta H_i| \quad (9)$$

Einzelne Enthalpiewerte können darüber hinaus unter den gegebenen Versuchsbedingungen auch noch konzentrations- und/oder temperaturabhängig sein. Gleichung (4) lautet daher für reale Systeme

$$\Delta T = - \frac{|\Delta H_m| \cdot v}{C} \quad (10)$$

($\Delta H_m \neq \text{const.}$)

Die Verhältnisse komplizieren sich weiterhin, wenn z.B. bei Zugabe eines Reaktionspartners noch Verdünnungswärme oder andere thermische Effekte auftreten. Gleichung (10) erhält dann folgende Form

$$\Delta T = - \underbrace{\frac{|\Delta H_m| \cdot v}{C}}_I + \underbrace{\frac{|h|}{C}}_{II} \quad (11)$$

I = reaktions- und konzentrationsabhängige thermische Effekte;

II = reaktions- und konzentrationsunabhängige thermische Effekte.

Auch unvollständig oder kinetisch gehemmte Reaktionen können zu Fehlern bei der Enthalpieermittlung führen, wobei dann nur ein Teilbetrag von ΔH_m gemessen wird.

Durch Änderung der Konzentrationsverhältnisse lässt sich jedoch in vielen Fällen die Gleichgewichtslage einer chemischen Reaktion derart beeinflussen, dass die Voraussetzungen für eine thermometrische Analyse erreicht werden können.

2.2. Reale Mehrkomponenten-Systeme

Bei Mehrkomponenten-Systemen — wie sie gewöhnlicherweise in der Praxis auftreten — erhält die Selektivität einer chemischen Reaktion eine grundlegende Bedeutung.

Da eine 100%-ige Selektivität kaum möglich ist, können deshalb Nebenreaktionen zu Verfälschungen des ΔH_m -Wertes führen. Der tatsächliche Wert für ΔH_m setzt sich dann aus dem Enthalpiebetrag der Hauptreaktion sowie der Summe der Reaktionsenthalpien aller Nebenreaktionen zusammen:

$$|\Delta H_m| = \underbrace{\sum_{i=1}^n |\Delta H_{i1}|}_I + \underbrace{\sum_{i=1}^n |\Delta H_{i2}| + \sum_{i=1}^n |\Delta H_{i3}| + \dots}_{II} \quad (12)$$

I = Hauptreaktion;

II = Nebenreaktionen.

Für die thermometrische Analyse müssen daher die thermischen Effekte der Nebenreaktionen gering gehalten bzw. unterdrückt werden (z.B. durch Maskierung der Störkomponenten), um ΔH_m bestimmten chemisch-analytischen Reaktionen

zuordnen zu können. Daher sind für Grundlagenuntersuchungen oder die Erstellung neuer Arbeitsmethoden umfassendere Kenntnisse der analytischen Chemie erforderlich.

Sind die thermischen Effekte der Nebenreaktionen vernachlässigbar gering, so gilt

$$|\Delta H_m| \approx \sum_{i=1}^n |\Delta H_i| \quad (13)$$

welches man dann in die vereinfachte Gleichung (11) einsetzen kann.

3. ABGRENZUNG DER DIREKT-INJEKTIONS-ENTHALPIMETRIE GEGENÜBER DER THERMOMETRISCHEN ENTHALPIE-TITRATION

In der Enthalpimetrie unterscheidet man zwischen zwei verschiedenen thermometrischen Analysenverfahren: (a) Thermometrische Enthalpie-Titration (TET) und (b) Direkt-Injektions-Enthalpimetrie. Beide Verfahren nutzen die Reaktionsenthalpimetrie ΔH für die quantitative Analyse von anorganischen und or-

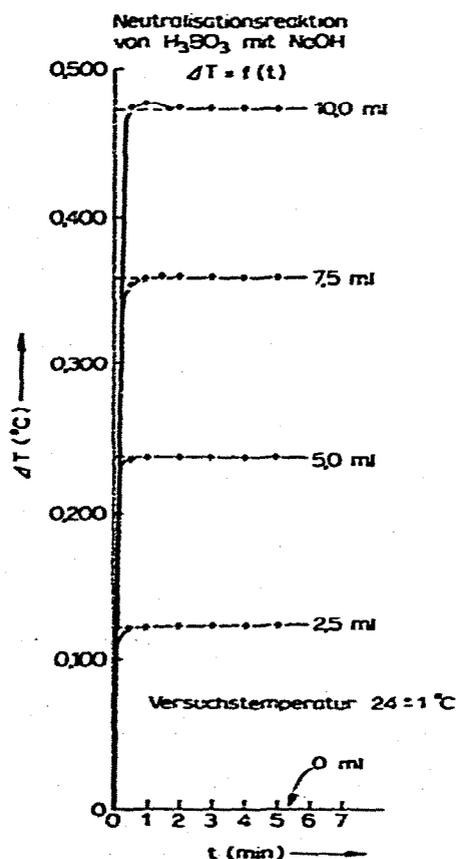


Fig. 1. Neutralisation von 0,5 n H_3BO_3 mit 1 n NaOH/Temperatursprünge (bei 0–10 ml vorgelegter Borsäure-Lösung) als Funktion der Zeit.

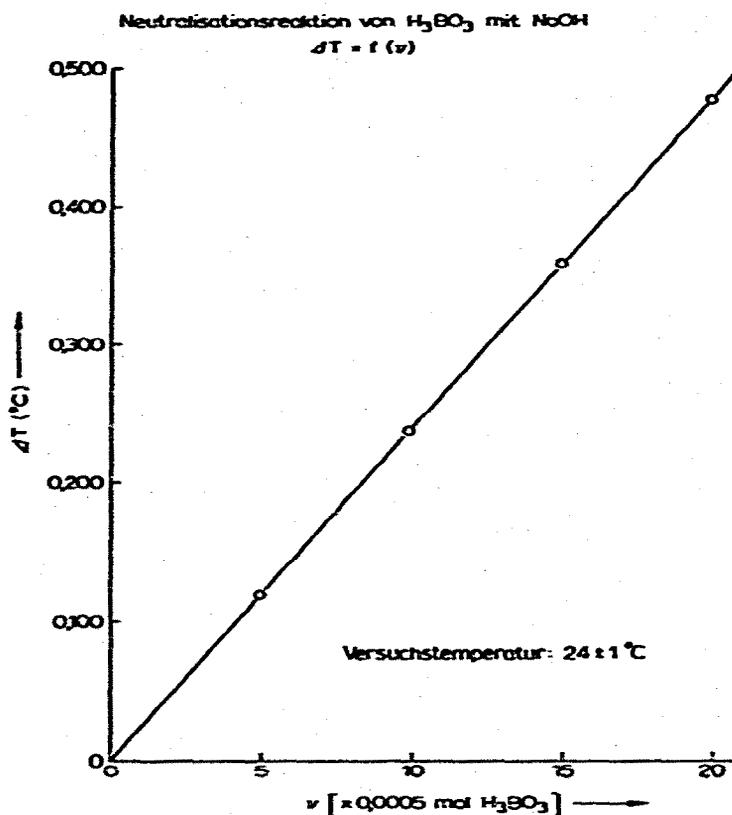


Fig. 2 Neutralisation von 0,5 n H_3BO_3 mit 1 n NaOH /Eichgerade für die Temperaturänderung als Funktion der Konzentration.

ganischen Stoffen aus, wobei überwiegend methodische Unterschiede diese Verfahren voneinander abgrenzen.

Für die TET ist ein quasi-adiabatisches System erforderlich, in welchem Titrationslösung und Vorlage möglichst die gleiche Temperatur besitzen sollen. Die zu analysierende Lösung wird dann in konstanten Zeitintervallen portionsweise mit einer Titrationslösung versetzt. Dabei sollen die zugegebenen Teilmengen der Titrationslösung selektiv und unter Wärmetönung mit der gesuchten Substanz reagieren.

Solange die Reaktion nicht beendet ist, wird also auch durch weitere Zugabe von Titrationsmittel weiterhin eine Wärmetönung pro Zeiteinheit in der vorgelegten Lösung feststellbar sein. Erst wenn der zu analysierende Stoff in der Vorlage durch Reaktion mit dem Titrationsmittel völlig ausreagiert hat, wird keine weitere Temperaturänderung pro Zeiteinheit mehr feststellbar sein.

Wie bei einer normalen Titration ist bei der TET das verbrauchte Volumen an Titrationsmittel direkt proportional der gesuchten Komponente in der Vorlage.

Bei Benutzung geeigneter Analysenapparaturen und einer selektiven Analysenmethode lassen sich Stoffgemische innerhalb kurzer Zeit genau analysieren.

Die TET hat sich seit 1955 stark entwickelt und ist bereits eine verbreitete und anerkannte Analysenmethode.

Bei der DIE ist ebenfalls ein quasi-adiabatisches System notwendig, in welchem Vorlage und Reagenzlösung die gleiche Temperatur besitzen sollen. Die zu untersuchende Substanz wird in Form einer Lösung vorgelegt. Zu der Vorlage wird dann spontan und auf einmal ein Überschuss an selektivem Reagenz zugegeben (Injektion), so dass die Reaktion mit der gesuchten Komponente spontan und vollständig ablaufen kann. Die auftretende Reaktionswärme macht sich durch einen Temperatursprung in der Reaktionslösung bemerkbar.

Man betrachtet bei der DIE zunächst die Funktion $\Delta T = f(t)$ und ermittelt die Höhe des Temperatursprunges (s. Abb. 1). Aus den erhaltenen ΔT -Werten ermittelt man grafisch die Funktion $\Delta T = f(v)$ (s. Abb. 2). Die Temperaturänderung ΔT wird also bei der DIE direkt als stöchiometrische Grösse herangezogen, in der Annahme, dass die Reaktionsenthalpie ΔH in dem untersuchten System und unter den gleichen Versuchsbedingungen stets eine Konstante ist. Erst mit Hilfe einer Eichgeraden bzw. Eichkurve lässt sich bei der DIE die Konzentration der gesuchten Substanz ermitteln.

Zwischen DIE und TET bestehen folgende wesentliche Unterschiede:

<i>DIE</i>	<i>TET</i>
relative Analysenmethode Eichkurve notwendig	absolute Analysenmethode ohne Eichkurve
Faktor der Reagenzlösung muss nicht genau bestimmt werden	Faktor der Titrationslösung (Reagenz) muss vorher ermittelt werden
ΔH -Wert bzw. die Wärmetönung werden als stöchiometrische Grösse benutzt	Die Wärmetönung wird nur als „physikalischer Indikator“ benutzt

Bei der DIE sind erst in den letzten 15 Jahren grössere Entwicklungen erkennbar geworden. Es gibt Stimmen, die die DIE als eine universelle Analysenmethode propagieren, andererseits sind auch Kritiker mit Beweisen angetreten und behaupten, dass der eingeschlagene Weg der DIE für die thermometrische Analyse nicht gangbar sei.

4. ENTWICKLUNGSPHASEN DER DIREKT-INJEKTIONS-ENTHALPIMETRIE (DIE)

4.1. Die DIE auf der Stufe der reinen Empirie

Schon 1886 soll Howard die Wärmeentwicklung einer chemischen Reaktion für die quantitative Analyse ausgenutzt haben⁶. Diese Methode sowie deren Ergebnisse sollen an die Finsbury Technical College Chemical Society weitergeleitet worden sein. Somit wäre Howard als der Begründer der DIE anzusehen.

1901 berichtet v. Steinwehr über thermochemische Untersuchungen in ver-

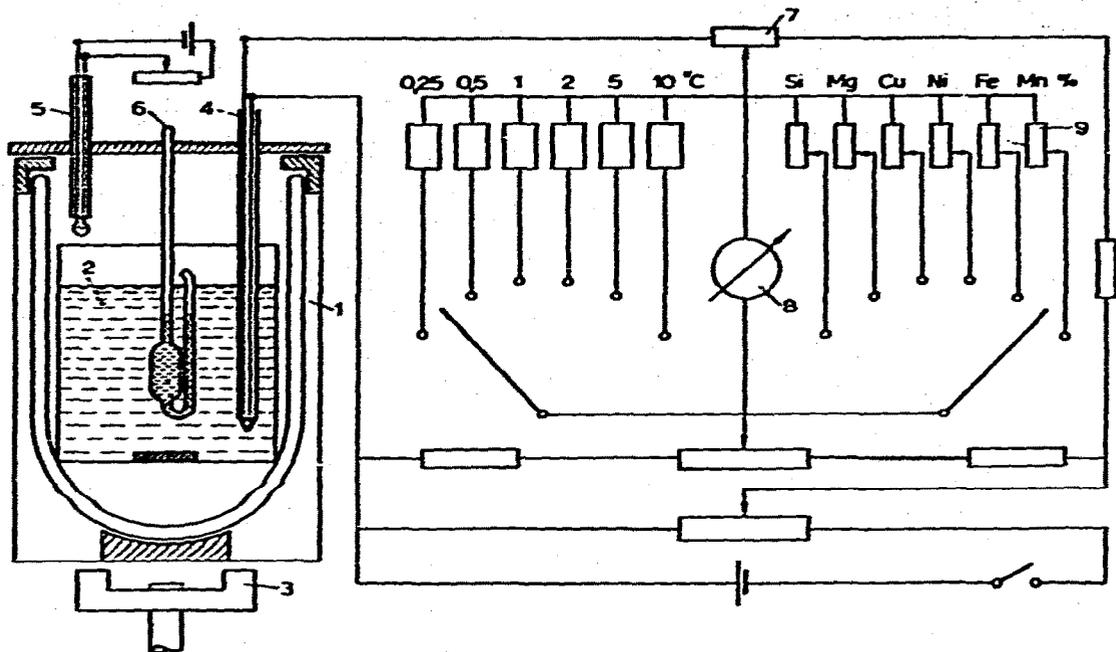


Fig. 3. Unmittelbarer Vorläufer des „Directhermom“⁶¹. 1 = Isoliertes Dewargefäß; 2 = vorgelegte Lösung im Kunststoffbecher; 3 = Magnetrührer; 4 = Thermistor; 5 = Kalorifer (nicht mehr in die Lösung tauchend); 6 = Tauchpipette; 7 = Vorschaltwiderstand; 8 = Galvanometer; 9 = Linearpotentiometer.

dünnten Lösungen⁷. Weiterhin benutzt und beschreibt v. Steinwehr bereits viele Elemente der modernen DIE-Analysengeräte „Directhermom“ bzw. „Silicotherm“ (s. Abb. 3). In dieser Arbeit wird auch schon frühzeitig auf die Temperaturabhängigkeit der Dissoziationsenthalpie hingewiesen.

Erst 1908 wird die thermometrische Methode von C. B. Howard wieder durch H. Howard aufgegriffen und im Jahre 1910 veröffentlicht^{8,9}. H. Howard erkennt eine lineare Beziehung zwischen Konzentration und Temperaturänderung sowie den wichtigen Einfluss der Verdünnungswärme. Die Möglichkeit, mittels dieser Methode ebenfalls Neutralisationsreaktionen durchzuführen, wird hier zum ersten Male erwähnt.

1915 berichten Tucker et al.¹⁰ über Verdünnungswärmen, die nur in konzentrierten Lösungen einfachen Gesetzmässigkeiten zuzuordnen sind. Die linearen Beziehungen zwischen Konzentration und Verdünnungswärme gelten hier nicht mehr für verdünntere Lösungen.

Wenig später im Jahre 1917 berichten Richmond et al. über eine thermometrische Schnellmethode zur Bestimmung der Konzentration hochprozentiger Schwefelsäure⁶. Es wird dabei eine erstaunlich hohe Messgenauigkeit erzielt.

Die Reaktionswärme wird erst im Jahre 1926 von Egglestone et al.¹¹ erstmalig für die quantitative Analyse von Essigsäureanhydrid ausgenutzt.

Danach lassen sich in der Literatur bis 1955 keine weiteren Anwendungen der Injektions-Enthalpimetrie finden. Vermutungen, warum die DIE trotz ihrer

Einfachheit und Zeitersparnis keinen grossen Aufschwung erlebte, äussert Sajó⁹. Nach Sajó ist die Ursache für den Stillstand in der Forschung und Entwicklung der DIE darin zu suchen, dass die Messtechnik bis Anfang 1950 ungenügend entwickelt war. Im Widerspruch stehen dazu aber die sehr genauen Messergebnisse von v. Steinwehr⁷. Der weiteren Auffassung Sajós, dass der DIE die chemischen Grundlagen zur Fortentwicklung fehlten, kann ebenfalls nicht beigepröflichtet werden, da seit Jahrzehnten benutzte Analysenmethoden hinsichtlich ihrer Nebenreaktionen, pH- und Konzentrationsabhängigkeit sowie thermodynamischen Kinetik während dieser Zeitspanne von Forschern auf dem Gebiete der TET verhältnismässig genau untersucht worden sind.

Der wichtigste Grund liegt wahrscheinlich in den unzureichenden theoretischen Grundlagen der Methode, denn die Veröffentlichungen bis 1926 sind auf rein empirische Werte gegründet.

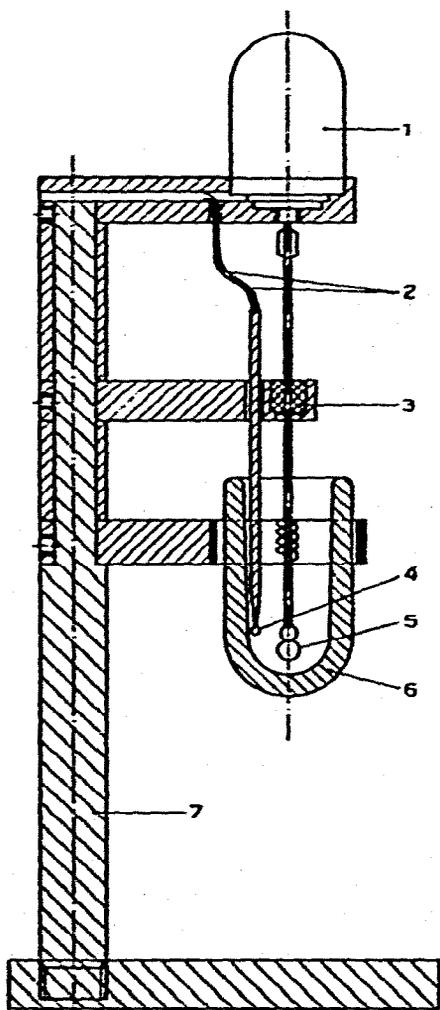


Fig. 4. Thermometrisches Analysengerät von Mandl et al.¹⁶ 1 = Rührmotor; 2 = Thermistor-Ableitungen zum Schaltkreis; 3 = Rührerzentrierung; 4 = Thermistor; 5 = Rührer; 6 = Dewargefäss.

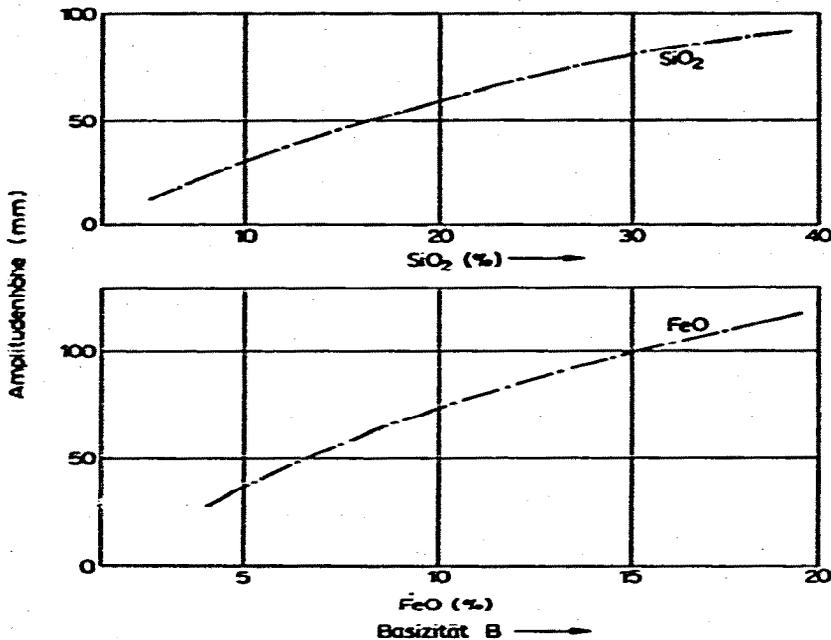


Fig. 5. Konzentrationsmessungen von Mandl et al.¹⁶. Die Amplitudenhöhe entspricht ΔT .

Die DIE konnte deshalb bis 1955 nur als Analysenmethode für den Einsatz in der Betriebskontrolle verhältnismässig reiner Zweikomponentensysteme angesehen werden.

4.2. Phase der Neuentwicklungen und apparativen Verbesserungen

Um 1955 behandeln wieder drei Veröffentlichungen die DIE: Gray et al.¹² bestimmten den Wassergehalt von Kohle im Bereich von 0–60%; des weiteren analysieren McClure et al.¹³ Essigsäure in Essigsäureanhydrid, und Greathouse et al.¹⁴ berichten über die thermometrische Bestimmung von Wasser in Essigsäure und Essigsäureanhydrid. Dabei werden langsam apparative Verbesserungen eingeführt bzw. von den thermometrischen Titrationsmethoden übernommen.

Erst ab 1957 finden sich wieder häufiger Arbeiten auf dem Gebiete der DIE. Sajó¹⁵ beschreibt z.B. die technische Schnellanalyse von Schlacken und zeigt neben einer Eichkurve auch ein Enthalprogramm, aus dem erstmalig die stufenweise Bestimmung mehrerer Komponenten hintereinander klar ersichtlich wird. Die Abweichungen vom Sollwert liegen jedoch noch sehr hoch.

1962 berichten Mandl et al.¹⁶ über eine verbesserte technische Analysenmethode zur Bestimmung der Schlackenbasizität und einiger Schlackenkomponenten durch Messung der Reaktionswärme. Mandl et al. beziehen sich dabei auf Ergebnisse von Sajó¹⁵ und geben apparative Einzelheiten ihres Messgerätes bekannt (s. Abb. 4). Wie auch Sajó weisen Mandl et al. darauf hin, dass für Probenmaterial verschiedener Herkunft unterschiedliche Eichkurven gültig sind, die deshalb immer neu aufgestellt werden müssen. Eine Erklärung dieser Erscheinung wird

nicht gesucht. Die hier dargestellten Eichkurven sind schwach gekrümmt (s. Abb. 5).

Sajó et al.¹⁷ erweitern dann 1963 ihre früher beschriebene Methode und berichten über die thermometrische Bestimmung von Kieselsäure mittels Flusssäure; an dieser Stelle wird auch zum ersten Male der Einfluss von Störkomponenten berücksichtigt. Die dabei aufgestellten Diagramme enthalten jedoch im Vergleich mit den ebenfalls aufgeführten Messdaten erhebliche Widersprüche.

Unabhängig von Sajó und Mandl et al. veröffentlichen 1964 Wasilewski et al.¹⁸ einen „neuen Weg“ in der thermometrischen Analytik, den sie als „Direkt-Injektions-Enthalpimetrie“ (DIE) kennzeichnen. Mit dieser Arbeit erhält die DIE erstmalig eine theoretische Grundlage, die durch wissenschaftliche Untersuchungen belegt wird. Für die Messungen wird ein amerikanisches Analysengerät für die thermometrische Titration (TET) in modifizierter Weise eingesetzt. Wasilewski et al. zeigen Enthalpogramme verschiedener exothermer und endothermer Reaktionen (Neutralisation, Komplexbildung) von Zweistoff-Systemen unter nahezu idealen Bedingungen (Standardabweichungen: von ± 2 bis $\pm 3\%$). Die hier erzielten Messergebnisse lassen die DIE als eine aussichtsreiche Analysenmethode erscheinen.

Jordan et al.¹⁹ berichten 1965 über den Einsatz der DIE für organische Reaktionen, wobei ebenfalls lineare Beziehungen zwischen Temperaturänderung und Konzentration der zu analysierenden Substanz festgestellt werden. Zum gleichen Zeitpunkt bringt Sajó²⁰ auch die ersten theoretischen Ansätze zur DIE und beschreibt einen Vorläufer des ersten DIE-Analysengerätes („Directthermom“). Sajó erklärt weiterhin, dass bereits 40 Elemente mit Hilfe der DIE bestimmt werden können. Über mikrokolorimetrische Messungen veröffentlichen 1966 Jordan et al.²¹ verschiedene Einzelheiten; bei hohen Verdünnungsgraden werden für die Funktion $\Delta T = f(c)$ Eichgeraden erhalten.

Etwa zur gleichen Zeit berichtet Sajó²² über die Fortschritte der thermometrischen Analyse von Schlacken und anderen Silikaten. Ausser den bereits bekannten Tatsachen werden insbesondere die möglichen Störfaktoren (pH-Wert, Verdünnungswärme, Ionenstärke usw.) ausführlich behandelt. Auch ein weiterer Vorläufer des DIE-Analysengerätes „Directthermom“ wird hier in weiterentwickelter Form dargestellt.

Wasilewski et al. gelingt es, auch Feuchtigkeitsbestimmungen mittels des Karl-Fischer-Reagenz' nach der DIE durchzuführen²³.

Die meisten der bis dahin erzielten Messergebnisse der verschiedensten Autoren weisen jedoch meist hohe Standardabweichungen auf, so dass der Einsatz der DIE in der Analytik bis 1965 nur ganz vereinzelt stattfand. Einen schweren Rückschlag erhält die DIE durch die Versuchsergebnisse von Ewing et al.²⁴, die bei thermometrischen Untersuchungen feststellen, dass die Reaktionsenthalpie für die von ihnen untersuchten Reaktionen keine Konstante ist. Schwankungen des ΔH -Wertes können — ihrer Meinung nach — bei der DIE zu Fehlern bis zu 6% führen. Die Autoren raten deshalb auch allgemein davon ab, die Reak-

tionsenthalpie als quantitative Grösse zu benutzen, da ΔH keine reinen stöchiometrischen Eigenschaften besitzt. Ewing et al. erklären damit auch die Rückschläge und die geringen Zukunftsaussichten der DIE.

Während in den U.S.A. seit dieser Arbeit keine weiteren Veröffentlichungen zur DIE zu finden sind, scheint Sajó (Ungarn) diese wichtigen Feststellungen von Ewing et al. nicht zu kennen. Ab 1966 werden daher alle Weiterentwicklungen und Verbesserungen durch den Arbeitskreis um Sajó beeinflusst. Bis zur Serienfertigung des ersten DIE-Analysengerätes in Ungarn stammen deshalb alle Veröffentlichungen aus dieser Quelle.

1966 beschreibt Sajó die Analyse von Ferriten²⁵, wobei nach dem Höchstauschlag des Galvanometers gearbeitet wird. Dass dieser Weg zu falschen Ergebnissen führen kann, zeigen Wasilewski et al.¹⁸, die sogenannte „Überschwinger“ in ihren Kurven feststellten; gleiches konnte auch der Autor in zahlreichen

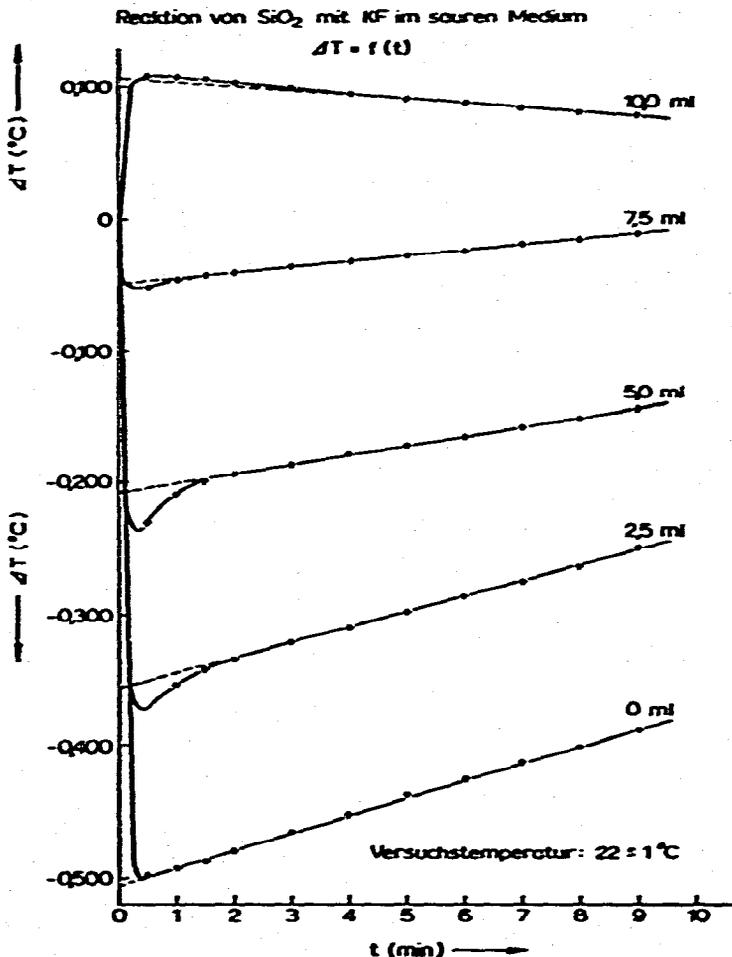


Fig. 6. Reaktion von 0,25 m SiO_2 -Lösung mit Kaliumfluorid im salzsauren Medium (die ml-Angaben beziehen sich auf die vorgelegte SiO_2 -Lösung), besonders stark sind die „Überschwinger“ bei 2,5 und 5,0 ml zu erkennen.

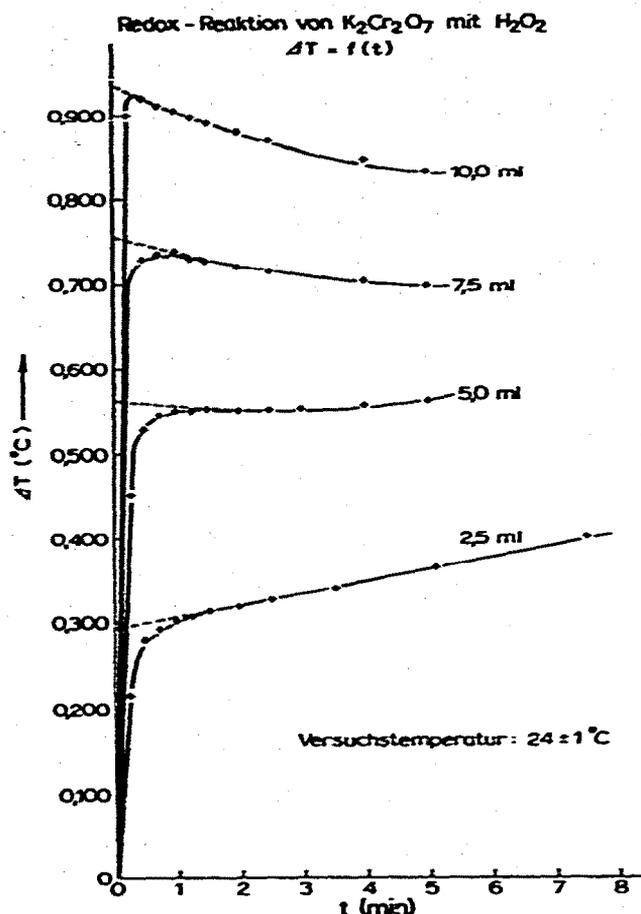


Fig. 7. Reaktion von 1 n $K_2Cr_2O_7$ -Lösung mit 1 n H_2O_2 -Lösung/Vor- und Nachperiode sind nicht identisch.

Versuchserien beobachten (s. Abb. 6). Die vereinfachte Theorie zur DIE und die Herstellung verdünnungswärmefreier Reagenzien behandelt Sajó²⁶ im Jahre 1966.

1967 bis 1968 erscheinen dann in rascher Folge mindestens acht weitere Arbeiten Sajós in der internationalen Fachliteratur zum Thema der Direkt-Injektions-Enthalpimetrie.

Bei den Analyse von Verunreinigungen in Metallen²⁷ spricht Sajó davon, dass bei Temperaturänderungen von $<0,2^\circ C$ die Vor- und Nachperiode identisch sind. Im Widerspruch dazu stehen sowohl Ergebnisse von Wasilewski et al.¹⁸ als auch des Autors (s. Abb. 7). Spätere Arbeiten von Sajó (z.B. Lit. 28) zeigen die Unrichtigkeit dieser Hypothese.

Obwohl Sajó anfangs feststellt, dass bei der DIE Eichkurven und nicht nur Eichgeraden auftreten können¹⁵, wird in seinen späteren Arbeiten ausschliesslich von einem linearen Zusammenhang zwischen Temperaturänderung ΔT und Konzentration c der gesuchten Komponente gesprochen^{17, 25, 26, 29, 30}. Sajó erklärt auch in diesem Zusammenhang, dass das Reagenzvolumen von verdünnungswärme-

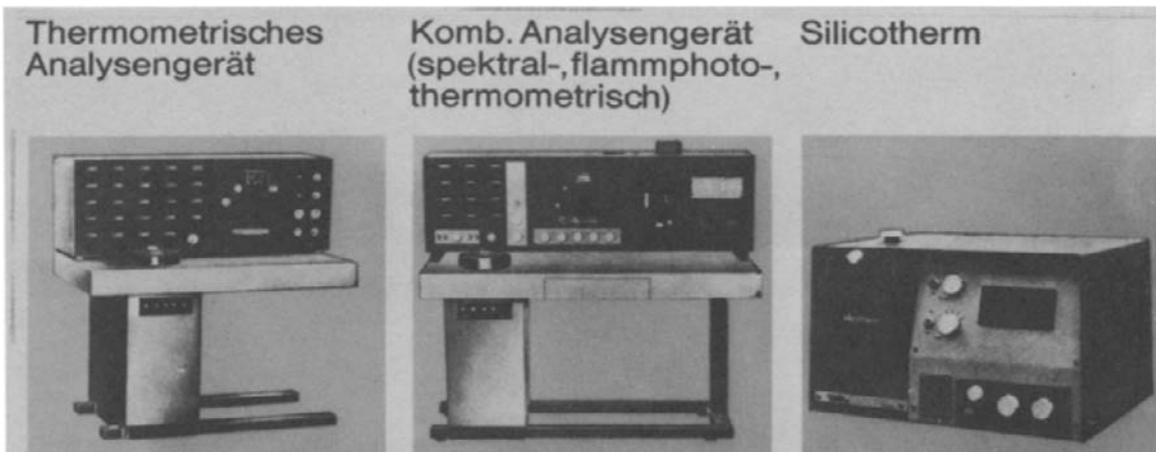


Fig. 8. Die ersten drei DIE-Analysengeräte der Fa. Magyar Optikai Művek, Ungarn (MOM). Links = Directhermom, Mitte = Spectrothermom, rechts = Silicotherm.

freien Lösungen nicht kritisch sei; hier widerspricht sich Sajó (vergleiche Lit. 22 und 30).

Die daraufhin von Sajó vorgeschlagene Aufstellung einer Eichkurve basierend auf nur zwei Messpunkten³⁰, von denen einer den Nullpunkt darstellt, muss als äusserst fraglich angesehen werden.

Mitte der sechziger Jahre entwickelt dann die ungarische Firma MOM in enger Zusammenarbeit mit Sajó das erste DIE-Analysengerät (s. Abb. 8), welches bald darauf serienmässig hergestellt wird. Das neue Gerät („Directhermom“) soll die direkte Prozentanzeige der gesuchten Komponenten erlauben, indem man entsprechende Linearpotentiometer mit Standardproben eicht.

4.3. Periode der methodischen Ausarbeitung der DIE

In ausführlicher Weise wird 1968 die Schnellanalyse von Dolomit und Magnesit nach der DIE von Sajó hervorgehoben³¹: „Die komplette Analyse einer Magnesit- oder Dolomitprobe kann durch eine Person — die Einwaage und das Aufschliessen mit eingerechnet — binnen einer Stunde mit einer, den klassischen Nassmethoden gleichen Fehlergrösse ausgeführt werden.“ Neben neuen Apparatur-Varianten (Halb-Mikroanalysengerät³¹, thermometrische Differentialanalyse)³² werden Ende der sechziger Jahre laufend neue Analysenmethoden mit dem „Directhermom“ von Sajó vorgestellt^{33,34}.

Zu diesem Zeitpunkt erscheinen auch die ersten Bücher zur Enthalpiemetrie^{35,36}, worin die DIE jedoch nur am Rande erwähnt wird. Dabei weisen Bark et al.³⁶ ebenso wie Ewing et al.²⁴ auf die Schwankungen des ΔH -Wertes hin, wenn die Reaktionsbedingungen nur geringfügig verändert werden.

1969 folgen wieder fünf weitere Veröffentlichungen zur DIE von Sajó^{9,37-40}.

die die Grundlagen ausführlich darlegen und neuere Entwicklungen beinhalten. Im Rahmen dieser Arbeiten wird darauf hingewiesen, dass die Herstellung völlig verdünnungswärmefreier Reagenzien, „relativ lange Zeit“ erfordert oder teilweise nicht möglich ist. Ebenfalls die Selektivität chemisch-analytischer Reaktionen in Vielkomponenten-Systemen wird eingehend diskutiert. Sajó vertritt die Ansicht, dass die DIE sich bereits für die industrielle Serienanalyse eigne. Die Anwendung der DIE in der Zementindustrie wird dabei wiederholt hervorgehoben.

4.4. Stufe der kritischen Überprüfung und Weiterentwicklung der DIE

Schon kurz nach Beginn des Vertriebes des von Sajó entwickelten DIE--Analysengerätes „Directhermom“ werden apparative Änderungen am Gerät notwendig. Auch die erzielten Messergebnisse bei Zementen zeigen in anderen Laboratorien erhebliche Standardabweichungen⁴¹. In der D.D.R. bleiben viele importierte „Directhermom“-Analysengeräte ungenutzt, weil gerätetechnische Mängel und unzulängliche Arbeitsvorschriften (nach Sajó) keinen Einsatz erlauben^{42,43}.

Aus Jugoslawien werden bei umfangreichen Versuchen bei der Analyse von MnO, MgO, CaO, Al₂O₃ und SiO₂ (nach Vorschriften von Sajó) ebenfalls negative Ergebnisse bekannt (hohe Standardabweichungen, keine Reproduzierbarkeit, Störeinflüsse)⁴⁴.

Debras-Guedon et al.⁴⁵ benutzen die DIE nach Vorschriften von Sajó für die Analyse von Gesteinen und stellen eine starke gegenseitige Beeinflussung der weiteren Inhaltsstoffe und des Aufschlussmittels fest. Auch die mittleren Standardabweichungen für Al₂O₃ und SiO₂ liegen wesentlich höher als die in den Arbeiten von Sajó.

In vielen anderen Laboratorien erfolgt jetzt eine Überprüfung der DIE. Der bisherige Optimismus weicht einer allgemeinen Ernüchterung in der Einschätzung der DIE.

Neben Heyndryckx et al.⁴⁶ berichtet Doering⁴⁷ über den Einsatz des „Directhermom“ in der Glasindustrie, auch er erkennt verschiedene Schwächen des Analysengerätes und der Methode. 1971 zeigt Doering die Schwierigkeiten bei der SiO₂-Bestimmung in säurelöslichen Silikaten auf⁴⁸. Er empfiehlt eine Schnellabtrennung der Kieselsäure aus den Analysenlösungen, um Störeffekte zu vermeiden.

Es zeigt sich, dass viele von Sajó erprobte thermometrische Analysemethoden nicht ohne weiteres einsetzbar sind und überarbeitet werden müssen. Im allgemeinen ist die Genauigkeit der Messergebnisse — selbst nach Überarbeitung der Methoden — selten zufriedenstellend.

Nach den aufgetretenen Problemen und Schwierigkeiten mit dem DIE--Analysengerät arbeitet die ungarische Herstellerfirma MOM selbst Arbeitsvorschriften aus⁴⁹⁻⁵¹.

Trischler⁵⁰ (MOM) erreicht bei der Zementanalyse relative Fehler von 1–7% und trägt mit einer anderen grundlegenden Arbeit zur Bestimmung von Aluminium⁵⁰ zur Neueinschätzung der DIE bei. Jedoch auch hier wird für die Analy-

TABELLE I

ELEMENTE BZW. IONEN, DEREN ANALYSE MITTELS DER DIE BEREITS
IN DER LITERATUR BESCHRIEBEN WIRD

<i>Oxide, Element bzw. Ion</i>	<i>Literatur</i>
Silizium	15, 16, 17, 20, 22, 26, 31, 32, 33, 37, 38, 39, 40, 41, 43, 44, 45, 47, 48, 50, 52, 53, 56, 57, 58, 59, 61, 62, 63, 64, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 89, 91, 92
Aluminium	20, 22, 27, 31, 33, 37, 38, 39, 40, 42, 43, 44, 45, 47, 50, 52, 53, 54, 57, 59, 62, 63, 68, 71, 73, 75, 76, 77, 89, 91, 92
Calcium	20, 22, 26, 31, 37, 38, 39, 47, 51, 52, 53, 59, 62, 68, 73, 75, 89, 91
Eisen	16, 20, 22, 33, 37, 38, 39, 41, 52, 54, 62, 63, 73, 89, 91
Magnesium	18, 22, 31, 38, 39, 44, 47, 53, 59, 62, 73, 89, 91
Mangan	22, 25, 26, 31, 37, 38, 39, 40, 44, 62, 73, 89, 91
Titan	20, 22, 26, 33, 37, 38, 39, 54, 62, 63, 73, 75, 89, 91
Bor, Borat	18, 20, 30, 37, 46, 47, 54, 59, 63, 68, 78, 89, 91
Barium	20, 22, 37, 40, 47, 54, 59, 63, 68, 69, 75, 79, 89, 91
Schwefel, Sulfat	22, 27, 30, 38, 39, 62, 80, 81, 91
Chrom, Chromat	20, 22, 28, 63, 82
Kalium	40, 47, 60, 75, 83, 84, 85
Zink	20, 25, 37, 68, 75, 86, 91
Blei	18, 20, 21, 34, 68, 75
Phosphor, Phosphat	22, 27, 60, 75, 85, 87
Neutralisation	18, 54, 59, 63, 88
Molybdän	20, 29, 37
Natrium	47, 68, 90
Nickel	20, 30, 91
Thallium	20, 37
Kobalt	20, 27
Kupfer	20, 34
Antimon	20, 34
Stickstoff, Nitrat	60, 85
Chlorid	30, 91
Zinn	34
Vanadium	89

senergebnisse ein relativer Fehler von $\pm 4\%$ angegeben. Dancsi et al. (MOM) arbeiten ebenfalls eine neue Bestimmungsmethode für CaO mittels ÄDTA-Mg aus⁵¹.

Die Analyse von Portlandzementen wird kritisch von Funke et al.⁵² überprüft, wobei die Arbeitszeiten wesentlich höher als jene von Sajó sind^{15,53}.

1971 schlägt Doering den Einsatz des DIE-Analysengerätes „Directhermom“ für reine ΔH -Messungen chemisch-analytischer Reaktionen vor⁵⁴; die Abweichungen der ΔH -Werte im Vergleich zu Messwerten anderer Autoren sind gering, da fast ideale Reaktionsbedingungen eingestellt werden bzw. vorliegen. Später werden von Trischler gleichfalls ΔH -Messungen mit dem „Directhermom“ veröffentlicht⁵⁵.

4.5. Moderner Stand der Analytik mittels der DIE (apparativ)

Anfang der siebziger Jahre vertreibt die ungarische Firma MOM einen

TABELLE 2

STOFFGEMISCHE, FÜR DIE BEREITS THERMOMETRISCHE ANALYSENMETHODEN (DIE) IN DER LITERATUR EMPFOHLEN WERDEN

<i>Stoffgemisch</i>	<i>Literatur</i>
Zement	38, 41, 42, 44, 49, 50, 51, 52, 53, 59, 62, 72, 74, 81
Glas/Glasrohstoffe	46, 47, 49, 51, 68, 75, 78, 79, 84, 86
Schlacken	15, 16, 17, 22, 44, 49, 66, 89, 91
Legierungen	27, 34, 39, 49, 61, 66, 89
Kaolin	33, 49, 50, 92
Schamotte	33, 50, 66, 92
Tone	33, 45, 49, 92
Dünger	49, 60, 85
Dolomit	31, 51, 66
Erze	17, 66, 89
Stahl	27, 32, 66
Gesteine, natürlich	45, 49, 89
Galvanikbäder	30, 66, 91
Magnesit	31, 66
Gummi-Füllstoffe	56, 57
Ferite	25, 91
Schlämme der Zuckerraffination	69
Kalkstein	51
Aluminium-Legierungen	27
kond. Phosphate	87
Bauxite	73
Aluminatlaugen	77

Schnellanalysenapparat unter dem Namen „Spectrothermom“, der neben einem spektralphotometrischen einen verbesserten thermometrischen Teil besitzt.

Eine weitere wichtige Verbesserung am thermometrischen Teil des Gerätes (temperierbare Messzelle, s. Abb. 9) wird von Strauss et al.^{56,57} eingeführt.

Schon 1972 bringt die Herstellerfirma MOM ein neues wesentlich vereinfachtes Gerät für die DIE unter dem Namen „Silicotherm“ auf den Markt. Diese Analysenapparatur enthält nicht mehr den grossen Potentiometerenteil des „Directhermom“^s und wird nur noch für die Bestimmung von SiO₂ empfohlen⁵⁸.

In einem Tätigkeitsbericht des Fachunterausschusses „Thermometrische Analyse“ (D.D.R.)⁴³ wird erwähnt, dass die Firma MOM bald ein differentialthermometrisches Analysengerät („Ditermanal“) anbieten wird, welches bisherige Fehlerquellen ausschalten soll.

5. ERFAHRUNGEN UND NEUERE VERSUCHSERGEBNISSE⁵⁹

Grundlegende Untersuchungen haben gezeigt, dass das thermometrische Analysengerät „Directhermom“ allen gestellten Anforderungen genügt und voll funktionsfähig ist. Literaturwerte von Reaktionsenthalpien konnten mit guter Genauigkeit reproduziert werden, sofern es sich um einfache Zweikomponenten-Systeme handelt. Das Analysengerät „Directhermom“ kann demnach für das Gebiet der Enthalpimetrie wässriger Lösungen eingesetzt werden.

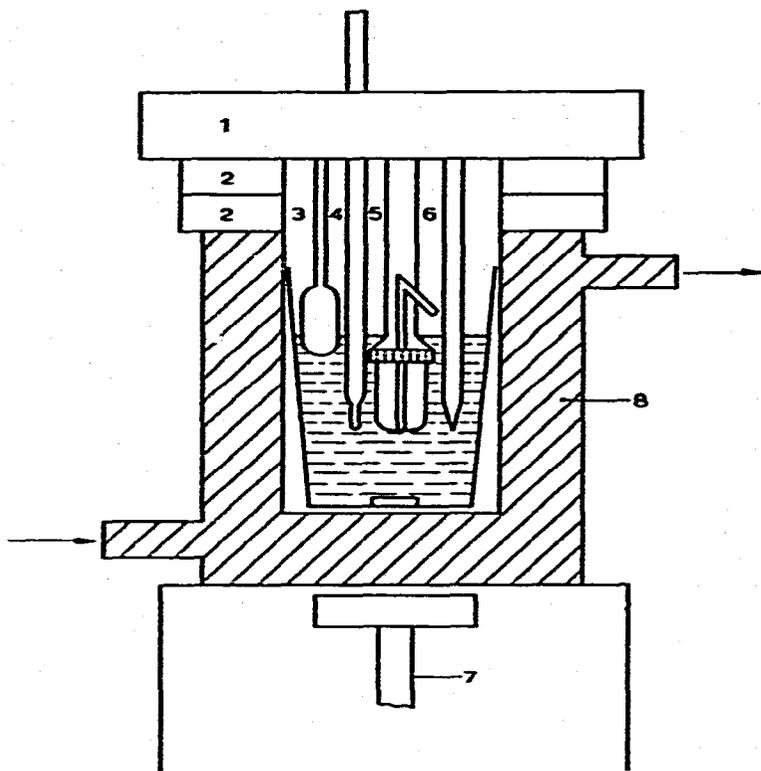


Fig. 9. Weiterentwickelte Form der Messzelle des „Directhermom“⁵⁶. 1 = Deckel; 2 = Schaumstoff-Dichtungen; 3 = Kalorifer; 4 = Beckmann-Thermometer; 5 = Plastik-Tauchpipette für Flusssäure; 6 = Thermistor; 7 = Magnetrührvorrichtung; 8 = temperierbare Messzelle/an Ultrathermostaten anschliessbar.

Es hat sich aber gezeigt, dass die bisherige Auswertungsmethode der Enthalprogramme ungeeignet ist und dass die sogenannte „Extrapolationsmethode“ benutzt werden sollte.

Bei vielen Untersuchungen wurde auch festgestellt, dass der „Gang“ der Vor- und Nachperiode von den idealisierten Enthalprogrammen stark abweicht und bei keiner der untersuchten Reaktionen identisch war. Während der „Gang“ der Vorperiode annähernd Null ($\Delta T \approx 0$) ist, kann die Steigung der Nachperiode positiv oder negativ sein. Der „Gang“ der Nachperiode lässt sich nicht vorherbestimmen und ist nicht auf gerätetechnische Mängel oder die Handhabung des Gerätes zurückzuführen, sondern hat seine Ursache in der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches und ist die Folge von Nebenreaktionen. Als Nebenreaktionen sind anzusehen: Lösungsenthalpie, Kristallisationsenthalpie, Dissoziationsenthalpie usw.

Die erzielten Messwerte für $\Delta T = f(t)$ sind weiterhin eine Funktion der Konzentrationsverhältnisse; d.h., dass auch die Menge des Reagenzüberschusses einen Einfluss auf die Nachperiode ausübt.

Aufgrund der vorhergehenden Feststellungen erheben sich deshalb grössere Bedenken gegen eine kurzfristige Hintereinanderschaltung von Reaktionen in ei-

ner Vorlage, obwohl Sajó dieses empfiehlt^{22, 31, 33, 38, 53, usw.}. Erst wenn die Steigung der Nachperiode gering und genügend Zeit zwischen den Reaktionen verstrichen ist, liessen sich möglicherweise verschiedene analytische Reaktionen hintereinander in der gleichen Lösung durchführen.

Hieraus folgt, dass Enthalprogramme der Funktion $\Delta T = f(t)$ für die exakte Bestimmung von ΔT thermochemischer Reaktionen notwendig sind. Aufgrund zahlreicher Messergebnisse für die Reaktionsenthalpien von etwa 40 verschiedenen chemisch-analytischen Reaktionen konnte bewiesen werden, dass der ΔH_m -Wert — entgegen den Behauptungen von Sajó u.a.^{18, 25, 26, 57, 60, 61, usw.} — im allgemeinen keine Konstante ist. D.h. aber auch, dass die Funktion $\Delta T = f$ (Konzentration v) überwiegend durch Kurven und selten durch Eichgeraden beschrieben werden kann. Demzufolge muss für die quantitative Analyse immer eine Eichkurve erstellt werden.

Zwar erhält Sajó 1972 auch Eichkurven für die Funktion $\Delta T = f(v)$, ohne jedoch zu erkennen, dass die Ursache grundsätzlicher Natur und im ΔH -Wert zu suchen ist²⁸. Sajó sucht Erklärungen für den seinen früheren Behauptungen widersprechenden Befund in apparativen Mängeln und meint, durch die Differential-DIE eine geeignete Methode zur Erzielung von Eichgeraden gefunden zu haben.

Da ΔH -Werte selten konstant sind, wird auch die Benutzung von Linear-Potentiometern beim „Directhermom“, die eine direkte Prozentanzeige der gesuchten Substanz ermöglichen sollen^{26, 31, 34, 38, 60-62}, unzulässig; es sei denn, dass die Konstanz des ΔH -Wertes im gewünschten Konzentrationsbereich durch Vorversuche gesichert worden ist. Ebenfalls die von Doering⁶³ und Trischler⁶⁴ benutzte Beziehung $\Delta H_1 : \Delta H_2 = \Delta T_1 : \Delta T_2$ basiert auf der falschen Annahme eines konstanten ΔH -Wertes.

Die von Jordan⁶⁵ erwähnte Gegenüberstellung der Reaktionsenthalpien analytisch-chemischer Reaktionen kann aufgrund der jetzt vorliegenden Messergebnisse entsprechend erweitert werden:

Reaktionstyp	Beispiel	ΔH_m (kcal mol ⁻¹)
Protonenaustausch Säure-Base	alkalimetrische Bestimmung von Säuren, acidimetrische Be- stimmung von Basen	- 10 bis - 14 (Lit. 65)
Elektronenaustausch Redox-Reaktionen	$\text{Cr}^{6+} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{Cr}^{3+}$	- 9 (Lit. 65) bis - 75
Komplexierung	mit ÄDTANa ₂ , ÄDTANa ₄ , KF	+ 17 bis - 38 (Lit. 64)
Fällung	Al ³⁺ als Hydrogenarsenat Mg ²⁺ als Mg(NH ₄)PO ₄	+ 16 bis - 16
Komplexierung und Fällung	SiO ₂ mit KF/H ⁺	bis zu - 55

Aus den Untersuchungsergebnissen des Autors können folgende Schlussfolgerungen für die DIE gezogen werden:

(a) Für jede zu analysierende Substanz muss eine gesonderte Eichkurve angefertigt werden, da jede Substanz bzw. -klasse eine charakteristische Eichkurve besitzt. Eichgeraden bilden die Ausnahme.

(b) Die Matrix der zu analysierenden Substanz muss bekannt sein; eine Eichkurve von einer zur Analysenprobe identischen Substanz muss vorliegen.

(c) Die Genauigkeit der Messergebnisse entspricht den Anforderungen der technischen Schnellanalyse.

Die DIE eignet sich demnach für die Überwachung von Konzentrationsschwankungen in Gemischen bekannter Zusammensetzung. Eine Überwachung unbekannter Analysenmaterialien wechselnder Zusammensetzung (Rohstoff-Kontrolle) ist mittels der DIE nicht möglich.

Die Zukunftsaussichten der DIE liegen daher überwiegend in der Serien- und Routineanalyse gleichbleibender technischer End- und Zwischenprodukte kleinerer Industriebetriebe, die den Einsatz universeller Analysengeräte (z.B. Atomabsorptions-Spektralphotometer, Röntgenfluoreszenz usw.) wirtschaftlich nicht vertreten können.

Das Einsatzgebiet der DIE könnte aber noch auf wissenschaftliche Grundlagenuntersuchungen zur Thermodynamik chemischer Reaktionen ausgedehnt werden.

6. BENUTZTE FORMELZEICHEN

A, B	Reaktionsausgangsstoffe
a, b	Molzahlen in mol
c	Konzentration in mol l ⁻¹
c _p	spez. Wärme in kcal kg ⁻¹ grd ⁻¹ (p=const.)
C	effektive Wärmekapazität in kcal grd ⁻¹
h	Wärmeeffekte, die von der Konzentration der Reaktionspartner unabhängig sind, in kcal
ΔH	molare Reaktionsenthalpie in kcal mol ⁻¹
ΔH', ΔH''	molare Reaktionsenthalpie von Nebenreaktionen in kcal mol ⁻¹
ΔH _c	molare Kristallisationsenthalpie in kcal mol ⁻¹
ΔH _h	molare Hydratationsenthalpie in kcal mol ⁻¹
ΔH _m	tatsächlich gemessene molare Reaktionsenthalpie in kcal mol ⁻¹
ΔH _s	molare Lösungsenthalpie in kcal mol ⁻¹
k ₁	Konstanten bzw. Proportionalitätsfaktoren
K _T	Gleichgewichtskonstante bei der Temperatur T
N	Reaktionsendprodukt
v	Molzahl des umgesetzten Ausgangsproduktes in mol
p	Druck in atm
Q	Wärmemenge in kcal

T	Temperatur in K bzw. in $^{\circ}\text{C}$
T_1	Temperatur vor der Reaktion in K
T_2	Temperatur nach der Reaction in K
ΔT	Temperaturdifferenz in K oder $^{\circ}\text{C}$
t	Zeit in min

7. LITERATUR

- 1 H. Hess, *Pogg. Ann.*, 47 (1839) 210; *Bull. Acad. Pet.*, VII (1839) 302; *J. Prakt. Chem.*, 17 (1839) 490.
- 2 H. Hess, *Bull. Acad. Pet.*, VII (1840) 257; *Pogg. Ann.*, 50 (1840) 385.
- 3 H. Hess, Thermochemische Untersuchungen, §§47–77, §§78–100, §§101–120 und §§138–157. *Pogg. Ann.*, 52 (1841) 97; *Bull. Acad. Pet.*, VIII (1841) 81; *Pogg. Ann.*, 53 (1841) 499; *Bull. Acad. Pet.*, IX (1841) 13; *Pogg. Ann.*, 56 (1842) 463 und 593; *Bull. Acad. Pet.*, X (1842) 161; *Bull. Phys.-Math.*, I (1842) 148; *Pogg. Ann.*, 57 (1842) 569.
- 4 H. Hess, *Bull. Phys.-Math.*, IV (1844) 34; *Pogg. Ann.*, 66 (1845) 58.
- 5 H. v. Helmholtz, *Über die Erhaltung der Kraft*, Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 1, Verlag Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1889.
- 6 H. D. Richmond und J. E. Merreywether, *Analyst*, 42 (1917) 273.
- 7 H. v. Steinwehr, *Z. Phys. Chem.*, 33 (1901) 185.
- 8 H. Howard, *J. Soc. Ind.*, 29 (1910) 3; *Chem. Zentralbl.*, I (1910) 1452.
- 9 I. Sajó, *J. Therm. Anal.*, 1 (1969) 221.
- 10 W. S. Tucker und H. L. Callendar, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 215 (1915) 319.
- 11 H. D. Richmond und J. A. Eggleston, *Analyst*, 51 (1926) 281.
- 12 V. R. Gray und P. F. Whelan, *Chem. Ind. (London)*, (1955) 126.
- 13 J. H. McClure, T. M. Roder und R. H. Kinsey, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 1599.
- 14 L. H. Greathouse, H. J. Janssen und Ch. H. Haydel, *Anal. Chem.*, 28 (1956) 357.
- 15 I. Sajó, *Banyasz. Kohasz. Lapok*, 7 (1957) 287.
- 16 M. Mandl, J. Skála und M. Kaše, *Neue Hütte*, 7 (1962) 176.
- 17 I. Sajó und J. Ujvári, *Z. Anal. Chem.*, 202 (1964) 177.
- 18 J. C. Wasilewski, P. T. S. Pei und J. Jordan, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 2131.
- 19 F. Jordan, P. T. S. Pei und R. C. Buchta, *Abstr. Nat. Meet. Am. Chem. Soc. 149th, Detroit, 1965*, Pp. 30B, 75.
- 20 I. Sajó, *Vasipari Kutató Intézet Évkönyve*, 2 (1965) 684.
- 21 J. Jordan, R. A. Henry und J. C. Wasilewski, *Microchem. J.*, 10 (1966) 260.
- 22 I. Sajó und B. Sipos, *Z. Anal. Chem.*, 222 (1966) 23.
- 23 J. C. Wasilewski und C. D. Miller, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1750.
- 24 G. J. Ewing und C. J. Mazac, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1575.
- 25 B. Sipos und I. Sajó, *Proc. Anal. Chem. Conf. (Budapest), April 1966*, Vol. 3, S. 455–461.
- 26 I. Sajó, *Kem. Köz.*, 26 (1966) 119.
- 27 I. Sajó und B. Sipos, *Mikrochim. Acta*, 2 (1967) 248.
- 28 I. Sajó, *Banyasz. Kohasz. Lapok-Kohász.*, 105 (1972) 320.
- 29 I. Sajó, W. Förster, H. Rüdiger und A. Sipos, *Neue Hütte*, 12 (1967) 500.
- 30 I. Sajó und B. Sipos, *Talanta*, 14 (1967) 203.
- 31 I. Sajó und B. Sipos, *Radex-Rundsch.*, Heft 3 (1968) 178.
- 32 I. Sajó, *Z. Anal. Chem.*, 242 (1968) 165.
- 33 I. Sajó und B. Sipos, *Tonind.-Ztg.*, 92 (1968) 88.
- 34 I. Sajó, *Banyasz. Kohasz. Lapok-Kohász.*, 101 (1968) 484.
- 35 H. J. V. Tyrell und A. E. Beezer, *Thermometrische Titration (Engl.)*, Chapman and Hall, London, 1. Aufl., 1968.
- 36 L. S. Bark und S. M. Bark, *Thermometrische Titration (Engl.)*, Pergamon, Oxford, 1. Aufl., 1969.
- 37 I. Sajó, *J. Therm. Anal.*, 1 (1969) 349.
- 38 I. Sajó und B. Sipos, *Bull. Soc. Franc. Ceram.*, 85 (1969) 3.
- 39 I. Sajó, *Metall. Constr. Mec. (Paris)*, 101 (1969) 95.
- 40 I. Sajó, *Banyasz. Kohasz. Lapok-Kohász.*, 102 (1969) 493.
- 41 Interner Bericht des Instituts für Steine und Erden der TU Clausthal, Bericht über Forschungsarbeiten 1968/69, VDZ.

- 42 A. Oelschläger und I. Herrmann, *Silikatechnik*, 25 (1974) 94.
 43 K. Doering, *Silikatechnik*, 24 (1973) 66.
 44 Persönl. Mitteilung 13.12.1968 von Dipl.-Ing. J. Hodnik, Ljubljana.
 45 J. Debras-Guédon und M. Daignaud, *Bull. Soc. Franç. Ceram.*, 85 (1969) 23.
 46 P. Heyndryckx und D. Bonnan, *Glastechn. Ber.*, 44 (1971) 487.
 47 K. Doering, *Silikatechnik*, 21 (1970) 169.
 48 K. Doering, *Silikatechnik*, 22 (1971) 417.
 49 Merkblätter der Firma MOM (Budapest): Thermometrische Analysen mit „Directhermom“.
 50 F. Trischler, *Hung. Sci. Instr.*, 21 (1971) 29.
 51 Zs. Dancsi und F. Trischler, *Z. Anal. Chem.*, 256 (1971) 129.
 52 D. Funke, E. Ortman und R. Liebmann, *Silikatechnik*, 23 (1972) 406.
 53 I. Sajó und B. Sipos, *Zem. Kalk-Gips*, 24 (1971) 111.
 54 K. Doering, *Proc. 2nd Conf. Appl. Phys. Chem.*, 1 (1971) 181.
 55 F. Trischler, *Hung. Sci. Instr.*, 24 (1972) 7.
 56 H. Strauss und R. Rutkowski, *Plaste Kautsch.*, 19 (1972) 665.
 57 H. Strauss und R. Rutkowski, *Plaste Kautsch.*, 21 (1974) 30.
 58 Broschüre der Firma MOM (Budapest): *Silicotherm*.
 59 M. Aksinat, *Die quantitative Bestimmung von Al_2O_3 , SrO_2 , CaO und MgO mittels der Direkt-Injektions-Enthalpimetrie im Hinblick auf die Zementanalyse*, Diplomarbeit, 1974, TU Clausthal.
 60 I. Sajó und B. Sipos, *Talanta*, 19 (1972) 669.
 61 I. Sajó und A. Sipos, *Aluminium*, 45 (1969) 55.
 62 I. Sajó und B. Sipos, *Zem.-Kalk-Gips*, 21 (1968) 32.
 63 K. Doering, *Z. Anal. Chem.*, 258 (1972) 177.
 64 F. Trischler, *Hung. Sci. Instr.*, (1973) 7.
 65 J. Jordan, *Chimia*, 17 (1963) 101.
 66 I. Sajó, *Hung. Heavy Ind.*, 19 (1969) 16.
 67 „Directhermom“ (Voranzeige), Kennblatt der Firma MOM, Budapest.
 68 I. Sajó und B. Sipos, *Építőanyag.*, 22 (1970) 274.
 69 Analysevorschrift der Firma Amino GmbH (Frellstedt): Die Bestimmung von Bariumcarbonat und Kieselsäure in Mobasil, E-Schlamm und Klinker mit dem „Directhermom“-Analysengerät.
 70 E. Baltá, P. Baltá und V. Plesu, *Rev. Chim.*, 24 (1973) 995.
 71 Arbeitsvorschriften für das Analysengerät „Directhermom“ der Firma Rheinhütte (Vertretung der Fa. MOM in der BRD): AV 01, AV 02, AV 03.
 72 F. Trischler, *Hung. Sci. Instr.*, 28 (1973) 57.
 73 M. Mike, *Hung. Sci. Instr.*, 28 (1973) 47.
 74 A. Oelschläger und I. Herrmann, *Silikatechnik*, 25 (1974) 123.
 75 K. Doering, *Silikatechnik*, 25 (1974) 101.
 76 F. Trischler, *MOM-Review*, 3 (1971) 3.
 77 I. Sajó, A. Sipos und O. Klug, *Banyasz. Kohasz. Lapok-Kohasz.*, 102 (1969) 89.
 78 K. Doering, *Silikatechnik*, 23 (1972) 343.
 79 K. Doering, *Rev. Chim.*, 25 (1974) 63.
 80 P. Marik-Korda, L. Buzási und T. Cserfalvi, *Talanta*, 20 (1973) 569.
 81 E. Buge, *MOM-Review*, 3 (1971) 23.
 82 A. Halasz und K. Polyák, *J. Therm. Anal.*, 4 (1972) 147.
 83 K. Doering, *MOM-Review*, 3 (1971) 40.
 84 K. Doering, *Talanta*, 18 (1971) 827.
 85 A. Halasz, R. Szórád und M. Ifcsics, *Hung. Sci. Instr.*, 28 (1973) 41.
 86 K. Doering, *Thermochem. Acta*, 2 (1971) 457.
 87 K. Doering, *Hung. Sci. Instr.*, 28 (1973) 37.
 88 R. S. Porter und J. F. Johnson, *Analytische Kalorimetrie (Engl.)*, Plenum, New York, 1968, S. 203-208.
 89 I. Sajó, *Hung. Sci. Instr.*, 14 (1968) 21.
 90 I. Sajó, *Magy. Kem. Foly.*, 75 (1969) 1.
 91 I. Sajó, *Hung. Sci. Instr.*, Sonderausgabe, (Mai 1967) 1.
 92 I. Lanitz, *Abschlussarbeit*, Ingenieurschule für Elektrotechnik und Keramik, Hermsdorf/Thüringen, D.D.R., 1971.