

"KINETISCHE VARIATIONEN"

Versuch einer Einordnung der dynamischen thermischen Analysemethoden zur Beschreibung der Dynamik von Festkörperreaktionen in Anlehnung an Gedanken von Paul KLEE

Klaus Heide,

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Sektion Chemie, "Otto-Schott-Institut" DDR

SUMMARY

The present paper uses a general idea of the artist Paul Klee (* 1879 Münchenbuchsee near Bern, † 1940 Muralto-Locarno) for the description of the dynamics in our environment with regard to the further development of theory and praxis of thermal analysis.

Examples of the formation of natural resources and the technology of thermal processes should be inform about the problems which exist outside of the mathematical treatment of experimental data.

EINLEITUNG

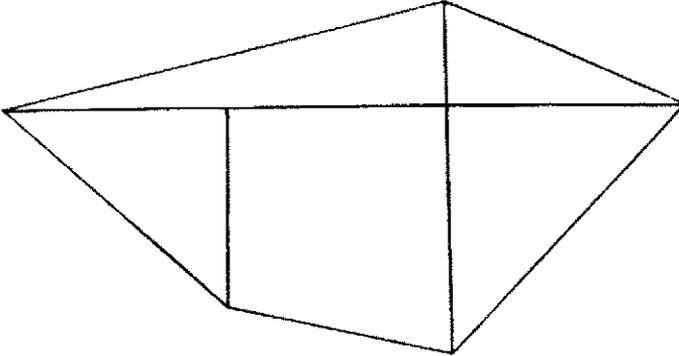
Die Beschäftigung mit der Dynamik natürlicher und technologischer Prozesse konfrontiert einen mehr oder weniger bewußt mit zwei widersprüchlichen Eindrücken. Zum einen glaubt man, mit solchen Untersuchungen z.B. im Gegensatz zu den statischen Gleichgewichtsuntersuchungen eine realistischere Beschreibung von Prozeßabläufen zu erhalten. In der Formalisierung und numerischen Quantifizierung empirischer Beobachtungen und Erfahrungen scheint sich die Überlegenheit einer entsprechenden Mathematisierung erneut überzeugend zu beweisen.

Andererseits zeigen die Erfahrungen bei der Behandlung konkreter Einzelbeispiele, daß nicht selten selbst ganz elementare Voraussetzungen für eine mathematische Behandlung gar nicht gegeben sind und die Rechnungen als mehr oder weniger plausible Spielereien betrachtet werden können. Man kann hier z.B. an die eindeutige Beschreibung der Konzentrationsänderung bei Festphasenreaktionen oder die Probleme bei einer eindeutigen Zuordnung einer chemischen Formel zu einer definierten Kristallstruktur denken.

Eine adäquate - statische - Beschreibung der Dynamik von Vorgängen in unserer Umwelt ist auf sehr verschiedenen Ebenen der Kultur und Wissenschaft Gegenstand eingehender Diskussionen und Auseinandersetzungen. Eine naturwissenschaftlichen Gedankengängen sehr naheliegende Analyse zu diesem Problem findet sich in den Arbeiten von Paul Klee, aus denen der Naturwissenschaftler interessante Anregungen für die Bewertung und Einordnung eigener wissenschaftlicher Arbeiten ableiten kann.

Unter dem Titel "Kinetische Variationen" findet sich in dem künstlerischen Nachlaß von Paul Klee eine Folge von Zeichnungen mit Reißfeder und Tusche in

einer bei erster Betrachtung irritierenden Nüchternheit (Abb.1), die jedoch auf Grund der eindeutigen eigenhändigen Signatur Paul Klees dem künstlerischen Nachlaß zugeordnet werden müssen.



1931 i Modell 7^a (drei Stäbchen und Gummiband)

Abb.1 Paul Klee Modell 7a (drei Stäbchen und Gummiband) 1931 (s.J.Glaesemer "Paul Klee , Handzeichnungen II" 1984 Kunstmuseum Bern)

Bei einer vertieften Beschäftigung mit dem künstlerischen Werk von Paul Klee lernt man charakteristische Wesenszüge seines Schaffens kennen, so z.B. daß ihn "auch nicht die fixierte Form, sondern ihre Genesis interessierte, denn für ihn liegt Bewegung und Verwandlung - ein Werden - allem Sein zu Grunde" wie Gideon Welcker in ihrer Dokumentation schreibt /1/. Dieser Weg führt Paul Klee konsquenter Weise von den sichtbaren Erscheinungsformen fort und läßt ihn sich auf die "innersten Existenzformen" konzentrieren, die allein für ihn wesentlich sind.

Man fragt sich zwangsläufig, welche Lösungswege er hierzu in Betracht gezogen und beschritten hat. Die "Kinetischen Variationen" ordnen sich nach M.Teuber /2/ als eine formale Manipulationsübung in das Schaffen von Paul Klee ein, die ausgehend von einem simplen Modell aus Stäbchen und Gummiband sich durch Positions- und Formwechsel schließlich in etwas verwandeln, das einer Bildidee entgegen kommt.

Akzeptiert man Paul Klee in seiner Kunst als einen Meister der Darstellung des "Werdens", d.h. der Dynamik von Vorgängen, so ergeben sich zwangsläufig

Fragen an die eigene Strategie für die Lösung aktueller Probleme bei der Beschreibung der Dynamik von Prozessen.

Bei der heute noch sehr stark durch subjektive Aspekte bestimmten Diskussion über den Sinn oder Unsinn der bisher eingesetzten Verfahren und Strategien zur Aufklärung und Beschreibung der Kinetik nicht-isothermer Prozesse kann man sich ohne Befangenheit auf Paul Klee berufen, der wohl keinem Thermoanalytiker durch eine einseitige Bindung an eine der heute diskutierenden Kinetikschulen vorbelastet erscheinen kann.

Im Sinne von Paul Klee sollte man sich ohne Vorbehalte zu der bewußten Anwendung "formaler Manipulationsübungen" bekennen und in ihrer Entwicklung zu einer "Bildidee" das Ziel experimenteller und theoretischer Arbeiten sehen. Auf dieser Grundlage scheint ein konstruktiver Dialog zwischen den "Theoretikern" und den "Praktikern" möglich und auch dringend erforderlich.

Daß dieses nicht nur ein akademisches Problem ist, wird durch die Zielstellungen der kinetischen Untersuchungen unter dynamischen Bedingungen deutlich

Von dem Thermoanalytiker werden in zunehmenden Maße Aussagen zur optimalen Nutzung von Energie, von Rohstoffen, zur Möglichkeit einer Prozeßkontrolle und Steuerung thermisch induzierter Prozesse sowie zu den Möglichkeiten der Optimierung konventioneller und neuer Technologien verlangt.

Man kann hierin eine interessante Herausforderung sehen, die aufgegriffen werden sollte in dem Bemühen, im Rahmen der spezifischen Möglichkeiten der thermischen Analysenmethoden durch theoretische, meßtechnische und experimentelle Untersuchungen einen Beitrag für die Lösung dieser volkswirtschaftlich so aktuellen Fragestellungen zuleisten.

Die folgende Darstellung konzentriert sich in erster Linie auf eine Diskussion der "Bildideen" im Sinne von Paul Klee, da diese unter den "Kinetikern", die im obigen Sinne die Meister der "formalen Manipulationsübungen" vertreten, aus der Sicht der "Praktiker" in der Regel zu wenig Beachtung finden. Dabei sollen die Schwierigkeiten bei der wissenschaftlichen Durchdringung komplexer, d.h. realer Systeme deutlich gemacht werden und Möglichkeiten für Lösungen zur Diskussion gestellt werden.

EINE "Bildidee" ZU PHASENBILDUNGSVORGÄNGEN IN DER NATUR

Die Komplexität der Phasenbildung und Umbildung in der Natur macht es bis heute noch in vielen Fällen unmöglich quantitative Aussagen zur Genese entsprechender natürlicher Komplexe zu machen. Selbst in technologischen Systemen, für die wenigstens in der Regel die Anfangsbedingungen exakt bestimmt sind, ist man noch weitgehend auf empirische Erfahrungen angewiesen.

Ein Ziel der eigenen Forschungsarbeiten in den letzten 15 Jahren war die Frage, ob es im Reaktionsablauf bei bestimmten Temperaturen, Drucken oder auch

Konzentrationen Punkte oder Bereiche gibt, bei denen der Reaktionsablauf durch äußere Faktoren in die eine oder anderer Richtung gelenkt werden kann. Dies scheint sich sowohl bei natürlichen als auch technischen Prozessen aus den bisher vorliegenden Erfahrungen anzudeuten.

Ein wissenschaftlich und technologisch interessantes Beispiel findet man in den mitteleuropäischen Salzlagerstätten des Zechsteins. Ein lagerstättenkundlich und technologisch auch noch heute relevantes Problem ist in diesen Salzabscheidungen die Bildung des Minerals Kieserit ($\text{MgSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$) im Bereich der Kalisalzabscheidung. Dieses Mineral findet sich verbreitet in den Zechsteinlagerstätten in dünnen Lagen sowohl im Carnallitit als auch im Hartsalz.

Es ist einerseits ein wertvoller Rohstoff, andererseits durch seine Eigenschaften in Wechselwirkung mit Wasser und der damit verbundene Hydratisierung ein Störfaktor im technologischen Prozess.

Im Laboratorium ist Kieserit bisher nur unter sehr extremen Bedingungen synthetisiert worden, Bedingungen, die für eine natürliche Bildung aus meerwasserähnlichen Lösungen mit Sicherheit ausgeschlossen werden können. Da aus Gleichgewichtsuntersuchungen keine plausible, widerspruchsfreie Erklärung erhalten werden konnte, erhob sich die Frage, ob über die Stabilität des Kieserits und das thermische Verhalten der verschiedenen auch in der Natur vorkommenden Hydrate des Mg-Sulfates Hinweise über die Bildungsbedingungen zu erhalten sind.

Eingehende Untersuchungen des Entwässerungsverhaltens der verschiedenen Hydrate erbrachten in diesem Zusammenhang den eindeutigen Nachweis, daß durch einen einfachen thermischen Abbau eines Mg-Sulfat-Hydrates keine Phase mit der Struktur des Kieserit gebildet wird

Abbauprodukte, die formal auf Grund des Masseverlustes mit der Formel $\text{MgSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ beschrieben werden können, sind strukturell mit Kieserit nicht identisch, wie z.B. aus den IR-Spektren sehr deutlich an der H_2O -Deformationsschwingung zu erkennen ist (Abb.2)

Zweifelloos nimmt die Kieseritstruktur mit ihrer charakteristischen Verknüpfung von den Mg-Koordinationpolyedern über ein gemeinsames H_2O -Molekül unter den Kristallhydraten als ein echtes Monhydrat, d.h. einer Struktur mit isolierten H_2O Molekülen im Gitterverband, eine Sonderstellung ein (Abb.3).

Die Bildung einer solchen energetisch sehr stabilen Strukturform ist in wässrigen Lösungen zunächst schwer vorstellbar, da die in der wässrigen Lösung vorliegenden Mg-Hexaaquokomplexe bei H_2O -überschuß so stark abgeschirmt sind, daß ein Einbau eines H_2O -Moleküls in die Koordinationssphäre von zwei Komplexen praktisch unmöglich sein sollte.

Durch den thermischen Abbau wird der Kieserit als eines der stabilsten Hydrate charakterisiert (H_2O -Abgabe erst über 360°C). Dies scheint im Widerspruch zu

den Befunden im Grubenfeld zu stehen, da sich hier Lagen von Kieserit durch starke Verwitterungserscheinungen sehr deutlich vom Gesteinsuntergrund abheben.

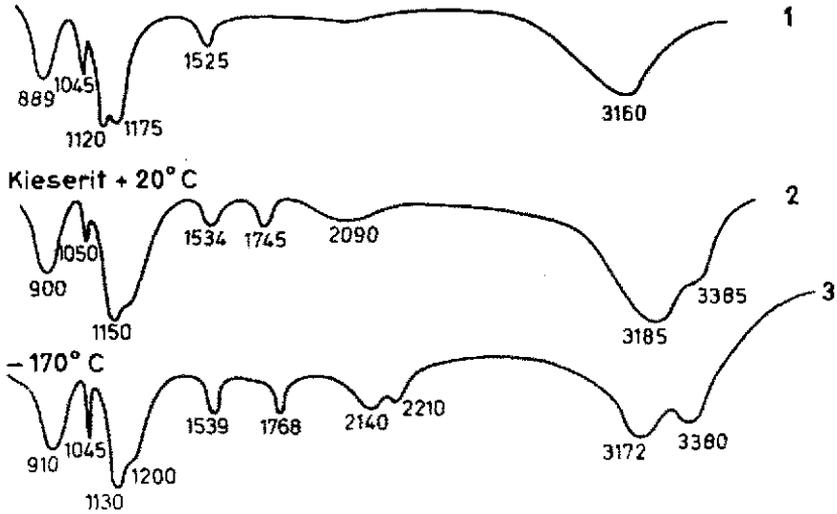


Abb.2 IR-Spektren von $MgSO_4 \cdot xH_2O$

1 Syntheseprodukt nach Oswald /3/

2 natürlicher Kieserit Grube Gebra-Lohra Unstrut DDR, bei Zimmertemperatur

3 wie 2 bei Temperatur von flüssigem Stickstoff

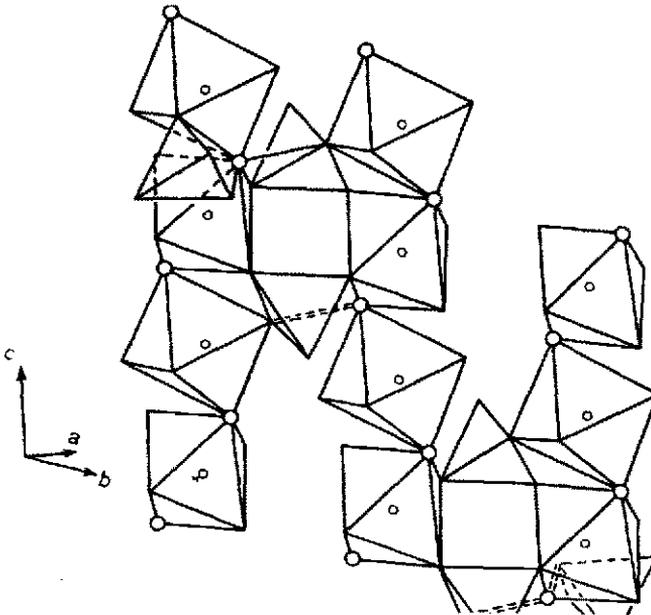


Abb. 3 Kristallstruktur von Kieserit nach Oswald /3/, O = H_2O ; o = Mg

Nach den lichtmikroskopischen Bildern beginnt die Zersetzung mit äußeren Anzeichen einer Grenzflächenreaktion (Abb.4).

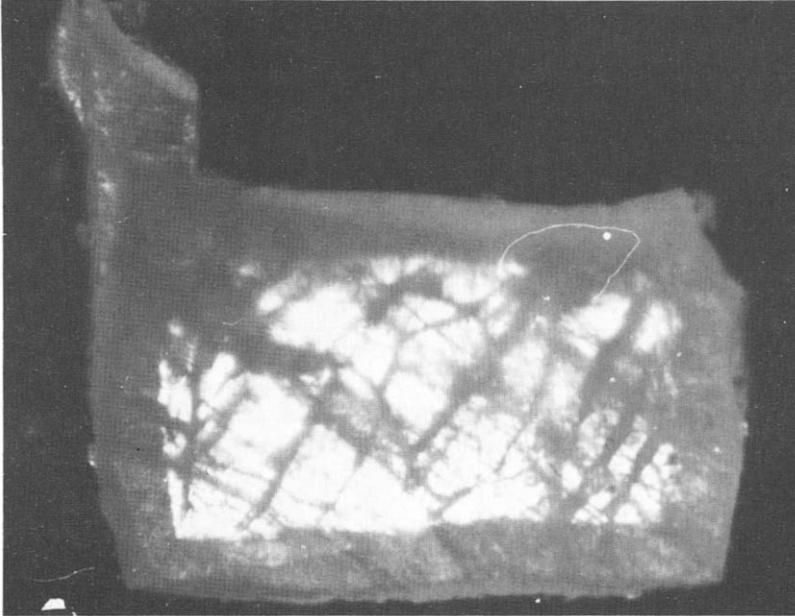


Abb. 4 Thermische Zersetzung von Kieserit, beobachtet mit dem Heitzschmikroskop mit polarisiertem Licht und gekreuzten Polarisatoren, Vergrößerung: 100 fach

Bei Zugabe von Wasser zu dem thermischen Reaktionsprodukt, bilden sich sofort Hydrate mit höheren Wassergehalten und isolierten Mg-Koordinationspolyedern. Die Umwandlung des Kieserits erfolgt in wässrigen Lösungen unter den Temperatur-Druck-Bedingungen an der Erdoberfläche irreversibel.

Die aus den thermogravimetrischen Kurven berechneten kinetischen Parameter scheinen die Sonderstellung des Kieserits unter den Kristallhydraten zu belegen. Dabei ist die physikalische Realität einer Aktivierungsenergie in der Größe von 500 kJ / mol im Induktionsbereich diskussionswert.

Was für Rückschlüsse erlauben diese thermischen Untersuchungsergebnisse zu dem eingangs genannten Problem der Kieseritgenese? Eine direkte Antwort sind sie jedenfalls nicht. Dies ändert sich auch nicht, wenn man versucht die Analysetechnik der thermischen Methoden zu verfeinern.

Im Gegenteil, sorgfältige mikroskopische Untersuchungen machen z.B. die Fragwürdigkeit der verwendeten Modellansätze nur noch deutlicher.

So ergab die Messung der optischen Eigenschaften, insbesondere der Doppelbrechung, die nach vielfältigen Erfahrungen sehr empfindlich auf strukturelle Änderungen anspricht, in Abhängigkeit von der Temperatur, daß bereits 20 - 30 K vor der thermogravimetrisch nachweisbaren Zersetzung

irreversible Doppelbrechungsänderungen erfolgen, die der Ausbildung der eigentlichen Phasengrenze eindeutig vorgelagert sind (vergl. Abb.5)

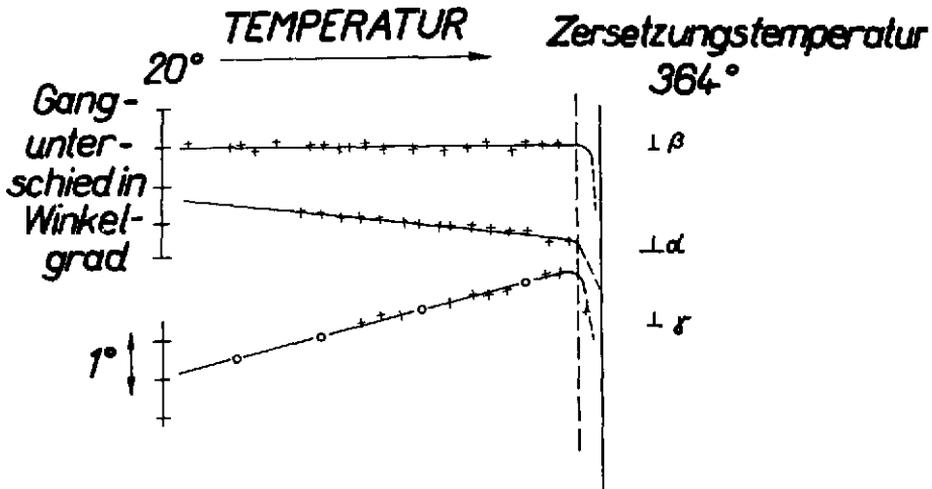


Abb.5 Änderung der Doppelbrechung in Abhängigkeit von der Temperatur bei Kieserit in verschiedenen Schnittlagen der Indikatrix

Ebenso zeigen Dampfdruckmessungen, daß die Thermogravimetrie in den besonders interessanten Anfangsbereichen der Reaktion nur ein sehr grobes Bild von den tatsächlichen Konzentrationsänderungen ergibt.

Das Reaktionsprodukt besitzt eine einheitliche, geringe Doppelbrechung. Das deutet auf eine topochemische Umwandlung hin. Bei Kenntnis der Struktur des Ausgangsproduktes wäre dann die Möglichkeit für eine molekulare Beschreibung der Reaktionsschicht gegeben (Abb.6).

Ein Faktor bleibt aber auch in diesem recht günstigen Fall unberücksichtigt. Aus der Verspannung des Kristallgitters durch die Umwandlung ergeben sich ganz erhebliche mechanische Energien, die nicht selten zu einer mikroskopisch, oft auch makroskopisch sichtbaren Zerstörung des Gitterverbandes führen. Beim Kieserit beobachtet man z.B. daß die äußere Form sehr gut erhalten bleibt, teilweise lassen sich noch glänzende, aber weiß getrübe Kristallflächen erkennen. Unter dem Rasterelektronenmikroskop sind in diesem Bereich vor der eigentlichen Reaktionsfront einheitlich orientierte, feine Risse zu erkennen, die das Modell einer Phasengrenzreaktion in Frage stellen (Abb.7).

In diesem Zusammenhang soll betont werden, daß der Begriff Topotaxie nur für solche Umwandlungsvorgänge verwendet wird, bei denen im Reaktionsprodukt strukturelle Baueinheiten der Ausgangssubstanz übernommen werden (Abb.8).

Im Hinblick auf eine mögliche Reaktionssteuerung besitzt die Frage nach einer topotaktischen, epitaktischen oder zufälligen Orientierung von Reaktionsprodukt zu Ausgangsprodukt eine grundlegende Bedeutung, da eine topotaktische Phasenbildung durch äußere Faktoren nicht in die eine oder andere Richtung gelenkt werden kann.

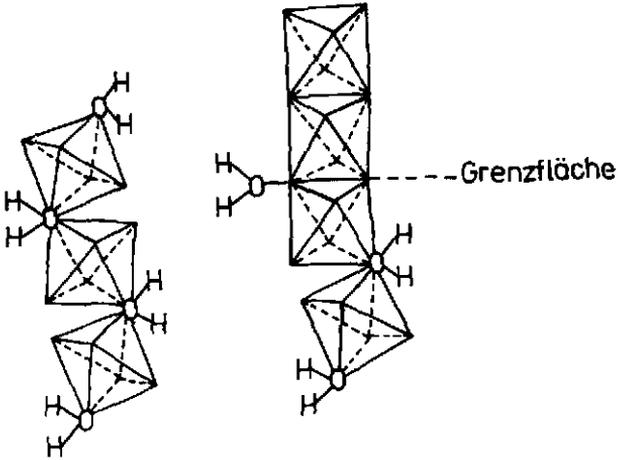


Abb.6 Strukturelles Modell der Phasengrenzfläche beim Übergang von Kieserit in $MgSO_4$.

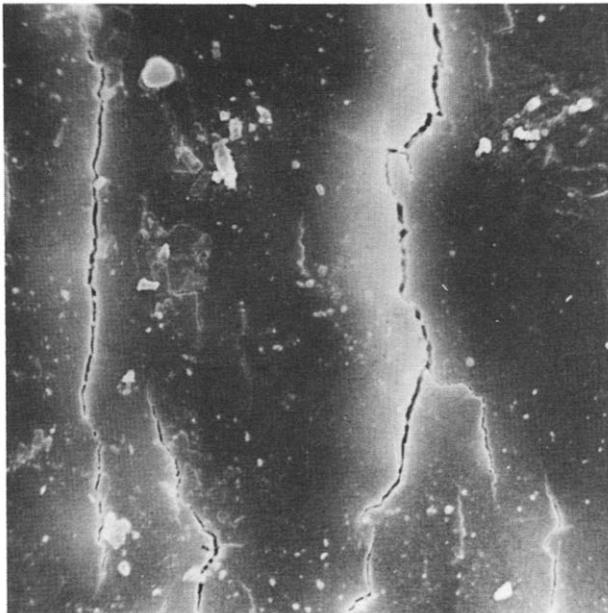


Abb. 7 Thermische Zersetzung von Kieserit, rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, Vergrößerung: 1000fach

Die sich hieraus ergebenden praktischen und wissenschaftlichen Konsequenzen werden besonders deutlich an einem Beispiel der Biokristallisation.

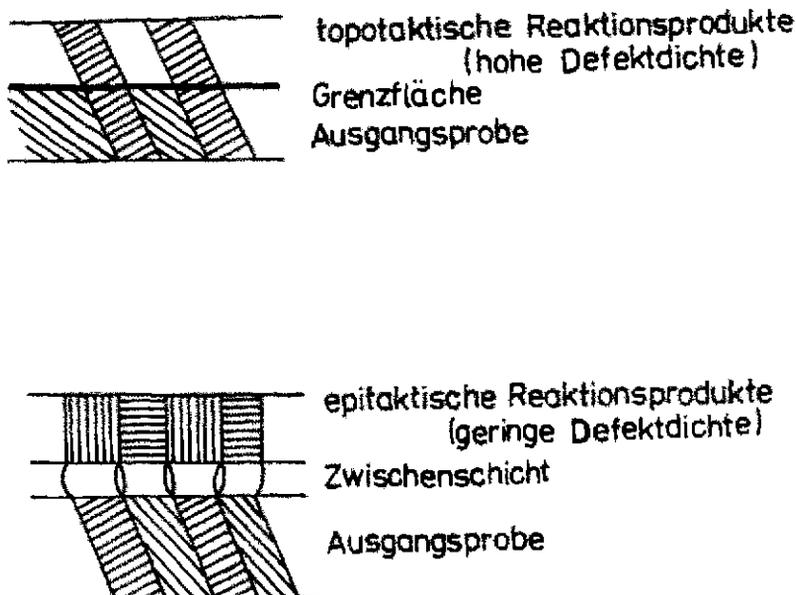


Abb.8 Strukturelle Beziehungen zwischen Ausgangsprodukt und Endprodukt bei topotaktischen und epitaktischen Reaktionen

Die Bildung von Harnsteinen ist eine verbreitete pathologische Erscheinung in der Humanmedizin. Unter den hierbei ausgeschiedenen festen Phasen spielen die Ca-Oxalhydrate Whewellit $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und Weddelit $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot (2+x)\text{H}_2\text{O}$, eine besondere Rolle.

Charakteristisch für die Harnsteinbildung aus Kalziumoxalat ist das Aufwachsen einer Hydratphase auf der anderen. Die auf diese Weise gebildeten sehr scharfkantigen Weddelitkristalle können zu erheblichen Komplikationen im Organismus führen.

Für eine medikamentöse Beeinflussung des Kristallwachstums ist es nun von großer Bedeutung, ob eine topochemische Umwandlung der verschiedenen Kristallhydrate oder ein Wachstum ohne Beziehung zur vorgegebenen Unterlage erfolgt. Während sich die Therapie bei einer topotaktischen Umwandlung auf die Auflösung des gesamten Steines konzentrieren müßte, wäre im anderen Fall z.B. durch eine Beeinflussung der Oberfläche ein weiteres Wachstum zu verhindern.

Bis heute ist die Interpretation der vorliegenden Beobachtungen umstritten und selbst die an uns Thermoanalytiker gestellte Frage, ob der Abbau des Weddellits über das Monohydrat führt, wird nicht einheitlich beantwortet.

Aus den Kristallstrukturen der jeweiligen Phasen können jedoch plausible Argumente für den Mechanismus abgeleitet werden. Danach erscheint eine topotaktische Umwandlung der Ca-Oxalathydrate und die Bildung der Kieseritstruktur aus einer wässrigen Lösung wenig wahrscheinlich.

In Übereinstimmung mit den mikroskopischen Befunden könnte für die Kieseritgenese die Bildung über intergranulare Lösungsfilme, in denen lokal die H₂O-Konzentration nicht ausreicht, um alle freigesetzten Kationen zu hydratisieren, in Betracht gezogen werden. Auf diese Weise würde die energetisch sehr günstige Doppelverknüpfung von Mg-Koordinationspolyedern eine wesentlich größere Bildungswahrscheinlichkeit erhalten.

Es wäre sicher nicht sinnvoll aus den thermoanalytischen Untersuchungen direkte Hinweise für die Entwicklung derartiger Modelle ableiten zu wollen. Die Bedeutung der thermoanalytischen Untersuchungen besteht vielmehr darin, die irreversible Umwandlung des Kieserits in wässrigen Lösungen und den grundlegenden Unterschied zwischen den thermischen Abbauprodukten von Hexa- und Heptahydrat mit Monohydratzusammensetzung und dem Kieserit deutlich gemacht zu haben.

In der Behandlung solcher Fragestellungen finden nach meiner Auffassung die dynamischen thermischen Analysemethoden ein ganz spezifisches Anwendungsfeld, da diese Methoden in besonderer Weise geeignet sind, reproduzierbar metastabile und instabile Zwischenzustände zu erzeugen und ihr Reaktionsverhalten unter definierten Bedingungen zu charakterisieren.

Diese Möglichkeiten bieten für das Verständnis technologischer Prozesse einen wesentlichen Schlüssel.

DER TECHNOLOGISCHE PROZESS UND SEINE MODELLIERUNG

Die Technologie thermisch induzierter Prozesse hat nicht selten, wie z.B. beim Kalkbrennen oder der Glas- und Keramikherstellung, eine Jahrtausende alte Geschichte, in der eine unübersehbare Menge, häufig bereits wieder vergessener empirischer Erfahrungen gesammelt wurden, die auch heute noch nur zu einem geringen Teil wissenschaftlich begründet werden können. Dies gibt nicht zuletzt der handwerklichen "Kunst" nicht nur in Randbereichen der Produktion eine nicht zu unterschätzende Bedeutung.

Angesichts der gegenwärtig aktuellen Probleme bei der Rohstoffbereitstellung, der Energieversorgung und des Umweltschutzes stellt sich zunehmend die Frage, in wie weit die traditionellen Verfahren der Massenproduktion als vertretbar angesehen werden können. Denn es ist bereits heute ersichtlich, daß der starke Anstieg der Arbeitsproduktivität in der ersten industriellen

Revolution durch beträchtliche Verluste der Energie- und Materialeffektivität und schwerwiegende Eingriffe und Belastungen der Umwelt erlangt wurde.

In der wissenschaftlichen Durchdringung solcher Prozesse liegt die Voraussetzung für ihre Optimierung. Dies ist eine weitere langfristige Aufgabe, der sich die Thermoanalytiker stellen sollten.

Ein Beispiel soll die gegenwärtig bestehenden Probleme veranschaulichen. Der Gipsbranntprozeß wird auch heute noch in einschlägigen Lehrbüchern als ein stufenförmiger Abbau über das sog. Halbhydrat zum Anhydrit beschrieben (Abb.9)

In neueren Handbüchern findet man hiervon abweichende Angaben, z.B. auch einen stufenlosen Abbau des Gipses direkt zum Anhydrit und eine Halbhydratbildung erst im Ergebnis einer Hydratisierung des Anhydrits.

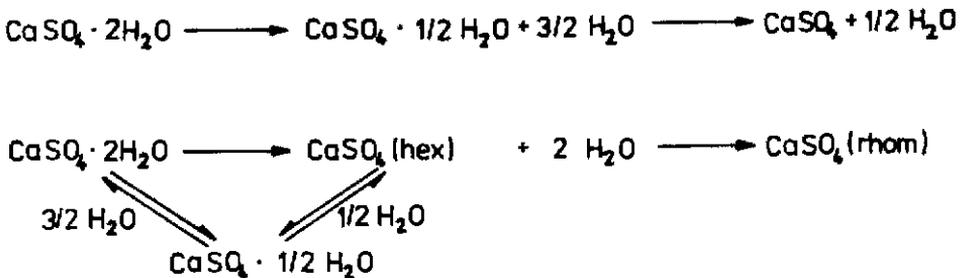


Abb.9 In der Literatur verwendete Reaktionsgleichungen zur Beschreibung des thermischen Abbaus von Gips

Es erhebt sich die Frage, ob diese unterschiedlichen Beschreibungen für das Verständnis des Prozeßablaufes von Bedeutung sind.

Während nach dem ersten Mechanismus die Menge des Halbhydrates nur durch den Zersetzungsgrad des Gipses bestimmt wird und diese Bildung im Hinblick auf die Zersetzungstemperatur optimiert werden könnte, wird im zweiten Fall die Halbhydratausbeute durch die Wechselwirkung des freigesetzten Wassers mit dem wasserfreien Reaktionsprodukt bestimmt. Dies hängt sehr stark von den äußeren Bedingungen ab.

Thermoanalytische Untersuchungen an definierten Einkristallen und mit polykristallinen Aggregaten ergeben den eindeutigen Nachweis, daß bei einer bestimmten Probengröße (ca.1 - 10 mg) der Abbau direkt zum Anhydrit führt. Bei größeren Proben (> 500 mg) läßt sich demgegenüber bei einem Masseverlust von ca. 1,5 Molen H₂O eine deutliche Verlangsamung der Zersetzungsgeschwindigkeit

nachweisen, wobei es interessanter Weise nicht möglich ist, durch eine Variation der Analysenbedingungen eine Trennung der beiden Effekte zu erreichen.

Diese Beobachtungen, die für eine sekundäre Halbhydratbildung aus dem Anhydrit sprechen, werden durch die optische Analyse des Zersetzungs Vorganges von Einkristallen wirkungsvoll unterstützt. Charakteristisch für die Gipszerersetzung ist die orientierte Keimbildung einer wasserfreien Phase auf dem Ausgangsprodukt (Abb.10).



Abb.10 Orientierte Keimbildung bei der thermischen Zersetzung eines Gipseinkristalls unter dem Heitischmikroskop, gekreuzte Polarisatoren, Vergrößerung: 75fach

Im weiteren Zersetzungsverlauf diffundiert das Wasser aus den tieferliegenden Schichten durch das wasserfrei Reaktionsprodukt. In Abhängigkeit von der Schichtdicke ist hierbei eine mehr oder weniger vollständige Rehydratisierung möglich, jedoch zunächst nicht wieder zum Gips sondern zu den metastabilen "Halbhydratphasen", die im Ergebnis einer weiteren Temperaturerhöhung wieder zu Anhydrit zerfallen.

Eine zunächst überraschende Bestätigung fand dieses Modell durch die Beobachtung, daß bei Einhaltung bestimmter geometrischer Abmessungen die Folge von Zersetzung und Rehydratisierung zu einer periodischen Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit führt.

Hieraus ergab sich der Anstoß für eine eingehende theoretische Analyse über die Möglichkeiten selbsterregter thermokinetischer Oszillationen, die in den bisherigen Betrachtungen der Kinetik nicht-isothermer Festkörperreaktionen keine Berücksichtigung gefunden haben.

Nach Strobel /4/ sind Oszillationen bei Zersetzungsvorgängen theoretisch immer dann zu erwarten, wenn in dem System nichtlineare Rückkopplungen bestehen.

Die Beschreibung erfolgt durch ein System nichtlinearer Differentialgleichungen, das mit einem Schema für die funktionale nichtlineare Optimierung selbsterregter Schwingungen im Hinblick auf die Existenz von Grenzzyklen geprüft werden kann.

Durch eine genaue Erfassung der Versuchsparameter lassen sich begründete Abschätzungen für die Existenz solcher Grenzzyklen machen. Im Fall des Gipses ist in dem angegebenen Massebereich eine thermokinetische Oszillation sehr wahrscheinlich.

Der experimentelle Nachweis solcher Vorgänge ist sehr kritisch zu bewerten, da einerseits verschiedene Vorgänge zu einer periodischen Schwankung der Reaktionsgeschwindigkeit führen können und andererseits die Amplitude der Oszillationen im Rauschen der Messung untergehen kann.

Eine weitere Durchdringung einfacher bzw. auch komplexer Reaktionen ist allein mit Hilfe der Thermogravimetrie nicht möglich.

Die Entwicklung selektiver Methoden, wie z.B. der simultanen massenspektrometrischen Gasanalyse, schafft hier neuartige Möglichkeiten zu einer adäquaten Prozeßbeschreibung, wie in Abb.11 am Beispiel einer Glasgemengereaktion gezeigt wird. Wenn sich in diesem Fall die Verwendung der thermogravimetrischen Kurve für kinetische Berechnungen ganz offensichtlich verbietet, sollte auch bei den sog. "einfachen Reaktionen" die Beziehung der thermogravimetrischen Kurve zu dem diskutierten Modell immer wieder kritisch überprüft werden.

Es ist zu erwarten, daß die weitere Entwicklung der Analysetechnik auf diesem Gebiet weitere Informationen über nicht konventionelle Zersetzungsvorgänge ergibt.

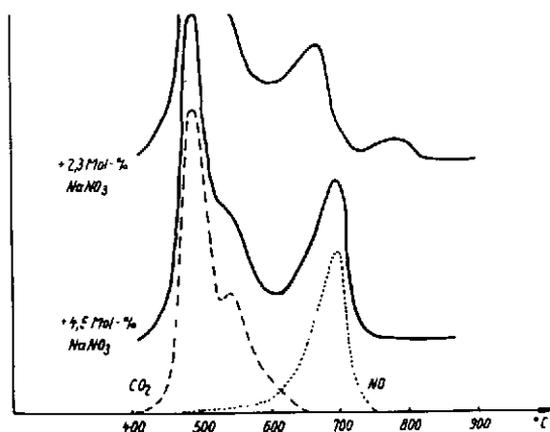


Abb. 11 Einwirkung von NaNO₃ auf die Zersetzung der Karbonate in einem Soda-Kalk-Sand-Gemenge

ÜBER DIE MÖGLICHKEITEN EINER PROZESSSTEUERUNG THERMISCHER REAKTIONEN

Wie schon betont besteht der entscheidende Vorteil der dynamischen thermischen Analysenmethoden darin, daß es möglich ist, reproduzierbar eine Substanz oder ein Substanzgemisch mit Hilfe einer definierten Temperaturbehandlung über die verschiedenen Zwischenstufen in das gewünschte Endprodukt zu überführen. Dies bietet die Möglichkeit das Verhalten thermischer Reaktoren im Labormaßstab zu modellieren.

Da gegenwärtig die Prozeßsteuerung auf diesem Wege noch ein Wunschtraum ist, erhebt sich die Frage inwieweit aus thermoanalytischen Untersuchungen Informationen gewonnen werden können, mit deren Hilfe eine Quantifizierung empirischer technologischer Erfahrungen möglich ist.

Für eine Quantifizierung ist die Reproduzierbarkeit der Zahlenwerte bei vergleichbaren Ausgangsbedingungen entscheidend, die physikalische Interpretation entsprechender Zahlen besitzt hier nur ein untergeordnetes Interesse.

Auf diese Weise werden heute schon mit Erfolg weltweit Rohstoffe und Stoffgemische vor ihrem großtechnischen Einsatz im Laboratorium charakterisiert und für ihren Einsatz optimiert.

Ansätze für eine Prozeßsteuerung ergeben sich aus unserer Sicht, aus der Beobachtung, daß es bei einer thermischen Reaktion bestimmte Temperaturbereiche gibt, bei denen der Prozeß durch Variation der äußeren Bedingungen wie über eine "kinetische Weiche" in die eine oder andere Richtung gelenkt werden kann.

Ein Modellfall hierfür ist der thermische Abbau des Hydromagnesits $Mg_5[(CO_3)_4/(OH)_2] \cdot 4H_2O$ (Abb.12)

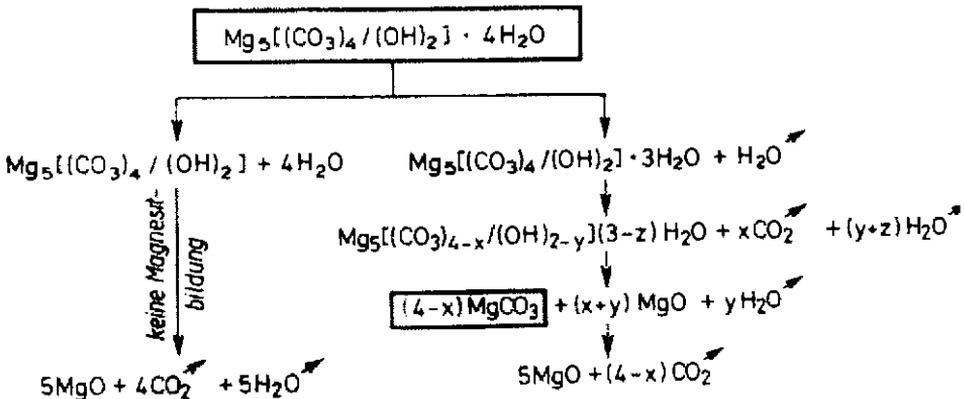


Abb.12 Schematische Darstellung der unterschiedlichen Abbaumöglichkeiten von Hydromagnesit zu MgO

Mit Hilfe der simultanen Gasanalyse konnte die Entwässerung und Dekarbonatisierung getrennt quantitativ erfaßt werden. Dabei zeigt sich, daß durch die Versuchsbedingungen die Konzentration des als Zwischenprodukt auftretenden Magnesits in relativ weiten Grenzen variiert werden kann.

Je höher der Gehalt an Magnesit war, desto günstiger war das Einschmelzverhalten der entsprechender Gemenge. Dieser Gehalt kann aus der thermogravimetrischen und massenspektrometrischen Kurve quantitativ bestimmt werden.

Dieses Reaktionsverhalten des Hydromagnesits kann ebenfalls mit der Kristallstruktur dieser Verbindung in Zusammenhang gebracht werden. Je nach Reaktionsführung geht der Hydromagnesit entweder über eine stark gestörte Hydromagnesitstruktur direkt in das MgO über oder es erfolgt eine Wechselwirkung dieser sehr reaktiven Defektstruktur mit dem freigesetzten CO₂ unter Bildung von Magnesit. Hierzu ist ein völliger Umbau der ersten Koordinations-sphäre des Mg notwendig.

Der Nachweis solcher reaktiven Zwischenstufen ist ein wichtiger Schlüssel für das Verständnis des Reaktionsablaufes in komplexen Stoffsystemen. Die hier beobachteten, zunächst überraschenden, periodischen Abbau- und Neubildungsvorgänge mit häufig sehr kurzen Lebenszeiten, lassen sich hierdurch verständlich machen, wie in Abb.13 am Beispiel der Reaktion von Soda in Kalk-Sand-Gemengen gezeigt werden soll.

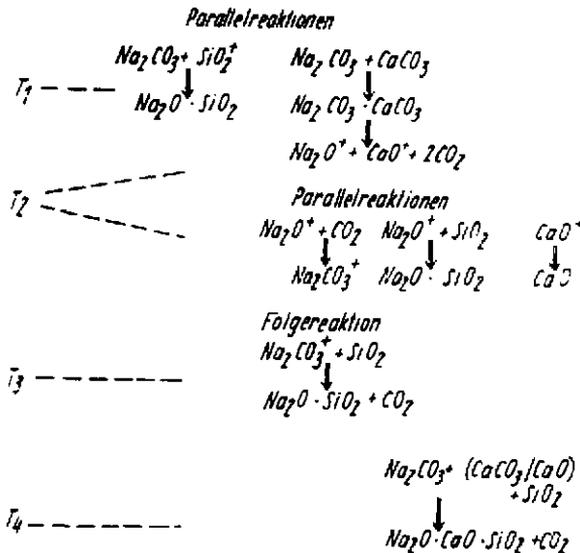


Abb.13 Schematische Darstellung des Reaktionsverlaufes in einem Soda-Kalk-Sand-Gemenge

T₁ ... T₄ Temperaturen im Einschmelzbereich mit Parallel- und Folgereaktionen,
* thermisch aktivierte Zustände

Soda reagiert in solchen Gemengen sowohl mit dem SiO_2 unter Silikatbildung als auch mit dem Kalk zu Doppelkarbonat

Bei der Zersetzung des Doppelkarbonates entsteht CO_2 , das offensichtlich mit dem Na_2O im statu nascenti wieder zu Natriumkarbonat reagieren kann. Die Intensität dieser Umsätze kann durch die Gemengebestandteile, die Gemengevorbehandlung, den CO_2 -Partialdruck u.a. äußere Faktoren in bestimmten Grenzen in gewünschter Richtung beeinflußt werden.

Wenn auch das Problem der Anlagensteuerung mit Hilfe der thermischer Analyse weit von einer Lösung entfernt ist, erlauben die heute vorliegenden Untersuchungsergebnisse doch bereits eine Bewertung technischer Rohstoffe und Gemengesätze im Hinblick auf ihr technologisches Verhalten im thermischen Reaktor, aus der besonders in Verbindung mit kalorischen Angaben nützliche Hinweise für den Technologen abgeleitet werden können. Dies ist ermutigend für weitere Bemühungen in der genannten Richtung.

Wenn sich diese Methoden in der Praxis durchsetzen sollen, ergeben sich für den Gerätehersteller neue Anforderungen. Im Gegensatz zu der heute noch überwiegend angestrebten Miniaturisierung und Erhöhung der Meßgenauigkeit werden für die Lösung der technologischen Probleme robuste Anlagen benötigt, die in der Nähe technischer Produktionsstätten betrieben werden können und die Analyse repräsentativer Proben, d.h. in vielen Fällen Proben mit Massen $> 1\text{g}$, ermöglichen.

SCHLUBBEMERKUNGEN

Die Auswahl der hier vorgestellten Beispiele erfolgte aus einer sehr subjektiven Bewertung des Problemkreises und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Wenn es in diesem Rahmen trotzdem gelungen sein sollte, das Interesse an den thermischen Analysemethoden im Hinblick auf eine weitere Entwicklung unter Berücksichtigung ihrer Spezifik und ihrer Begrenzung zu wecken, wäre ein Ziel dieser Darstellung erreicht.

Dies führt zurück zu Paul Klee. "Mögliches auf See" nennt er eine Graphik (Abb.14) in der man ohne Schwierigkeiten Elemente der eingangs gezeigten "formalen Manipulationen" erkennen kann. Es entsteht hieraus eine Art Segelschiff, daß stolz und zielstrebig seinen Weg sucht. Ohne eine weitere Analyse zu versuchen, erscheint diese "Bildidee" ein gutes Symbol für die künftigen Bemühungen auf dem Gebiet der Kinetik nicht-isothermer Reaktionen, und zwar im Sinne eines Gedankens von J.W.v.Goethe., der in "Maximen und Reflexione" schreibt:

"Der Irrtum ist viel leichter zu erkennen, als die Wahrheit zu finden; jener liegt auf der Oberfläche, damit läßt sich wohl fertig werden; diese ruht in der Tiefe, danach zu forschen ist nicht jedermanns Sache".

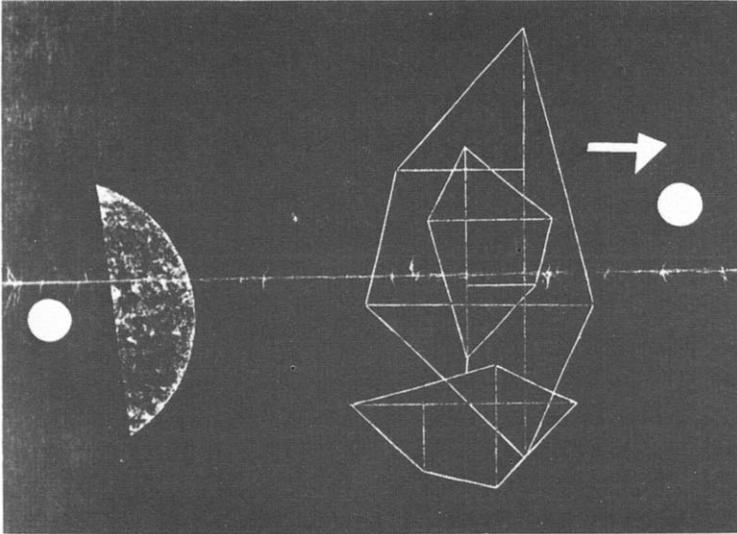


Abb.14 Paul Klee, "Mögliches auf See" 1932

DANKSAGUNG

Die hier vorgestellten Ansichten und Wertungen gründen sich auf die gemeinsame Arbeit mit Doktoranden, Diplomanden und wissenschaftlichen Mitarbeitern sowie auf kritische und förderliche Diskussionen mit Freunden und Fachkollegen. Ich möchte allen in dieser Form Beteiligten auch auf diesem Wege für die Hilfe danken. Des weiteren gilt mein Dank der Gesellschaft für Thermische Analyse für die Ehre der Auszeichnung mit dem WETZSCH-GEFTA-Preis 1986 und der Firma WETZSCH für die großzügige Förderung des wissenschaftlichen Meinungsaustausches auf dem Gebiet der thermischen Analyse.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ C.Giedion-Welcker, Paul Klee in Selbstzeugnissen und Bilddokumenten, Rowohlt 1961
- /2/ M.Teuber, persönliche Mitteilung 1986
- /3/ H.R.Oswald, Helvet.Chim.Acta 42 (1965) 591
- /4/ H.Strobel, Promotion B, Jena, 1986

Ein ausführliches Literaturverzeichnis wird auf Wunsch vom Autor gesondert gestellt.