

## DER EINSATZ VON THERMOANALYTISCHEN GERÄTEN IN DER CHEMISCHEN INDUSTRIE\*

E. MARTI

*Ciba-Geigy AG, Zentrale Forschungsdienste, Basel (Schweiz)*

(Eingegangen am 5. November 1975)

### ABSTRACT

Thermal analysis methods are employed in the chemical industry for investigations in the fields of basic and applied research as well as for quality control. The development from qualitative to quantitative thermal analysis has also been extended to chemical industry. We may expect in future an increase in the utilization of thermodynamic relations for the evaluation of experimental data obtained with thermal methods as well as for the description of phenomena related to the characterization of active ingredients and their formulations. A few examples of thermal methods used in elucidating some problems typical of applied research are discussed briefly.

### ZUSAMMENFASSUNG

Thermoanalytische Geräte und Methoden werden in der chemischen Industrie zur Bearbeitung von Themen der Grundlagenforschung, der Applikationsforschung und der Qualitätskontrolle eingesetzt. Die allgemeine Entwicklung von qualitativen zu quantitativen thermoanalytischen Methoden hat sich auch in der Industrie durchgesetzt. Wir dürfen damit rechnen, dass die Zukunft eine vermehrte Anwendung thermodynamischer Gesetzmässigkeiten sowohl in der Auswertung thermoanalytischer Messungen, als auch in der Beschreibung applikatorischer Phänomene bringen wird. Die Anwendung der Thermoanalytik umfasst ein weites Arbeitsgebiet mit Problemen aus der Forschung, Produktion und Oekologie. Einige Beispiele thermoanalytischer Arbeiten, vorwiegend aus den Gebiet der Applikationsforschung, werden kurz erläutert.

### EINLEITUNG

Als erstes möchten wir uns der Frage zuwenden, welche prinzipiellen oder graduellen Unterschiede im Einsatz thermoanalytischer Methoden an Universitäten und technischen Hochschulen gegenüber dem Einsatz in der Industrie bestehen.

---

\*Vorgetragen am 1. Symposium der Gesellschaft für Thermische Analyse am 23.–24. Juni, 1975 an der Gesamthochschule Kassel.

Unsere Diskussion können wir ohne weiteres auf die gesamte chemische Industrie ausdehnen, indem die einzelnen Industriezweige, in denen Thermoanalytik betrieben wird, sich in bezug auf diese Methoden praktisch nur in den untersuchten Stoffklassen unterscheiden. Ein Forschungsthema wird im allgemeinen an Universitäten und technischen Hochschulen umfassend wissenschaftlich bearbeitet.

Demgegenüber werden in der Industrie die Akzente zu Gunsten anderer Kriterien verschoben, wie applikatorische und technologische Fragestellungen, optimale Auswahl der Messmethoden, Methodenentwicklung und Rationalisierung in Richtung Messtechnik und Auswerteverfahren, besonders auch im Hinblick auf die wiederkehrende Durchführung ähnlicher oder gleicher Problemstellungen. Ein Unterschied zu den Universitäten und technischen Hochschulen besteht vor allem in bezug auf die Kreativität, die in Forschungs- und Entwicklungsbereichen der Industrie auf ein wesentlich vielfältigeres Tätigkeitsgebiet angewendet werden muss.

Wenden wir uns nun den thermoanalytischen Methoden im einzelnen zu. Diese sind nicht eindeutig von der Gesamtheit der physikalisch-chemischen Methoden abzutrennen. Die bestehende Gruppierung thermoanalytischer Methoden begann in der historischen Entwicklung mit den Methoden der Differenzthermoanalyse (DTA) und der Thermogravimetrie (TG). Nach einer Definition von Wendlandt<sup>1</sup> beschränkt sich die Thermoanalytik auf Methoden, die eine physikalische Messgrösse als Funktion der Temperatur messen, wobei nur Methoden mit einer dynamischen Temperaturfunktion, d.h. im allgemeinen mit einer linearen Aufheizrate eingeschlossen werden. Zum Beispiel werden mit DTA-Instrumenten Temperaturdifferenzen als Funktion der Temperatur gemessen, wobei die früher durch instrumentelle Gegebenheiten bedingte qualitative DTA von der quantitativen Methode mehr und mehr verdrängt wird. Durch kalorische Eichung der quantitativen DTA-Instrumente über den Temperaturmessbereich wird indirekt die Differenz der Wärmetönung zwischen Probe und Referenz als Messgrösse zugänglich\*. Die gleiche kalorische Messgrösse, die mit der quantitativen DTA indirekt gemessen wird, kann mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetry (DSC) direkt bestimmt werden. Der grundsätzliche Unterschied zwischen dem DTA- und dem DSC-Messprinzip liegt in der abhängigen Messgrösse, die im DTA-Prinzip eine intensive und im DSC-Prinzip eine extensive thermodynamische Grösse ist. Intensive thermodynamische Grössen, wie zum Beispiel Temperatur, Druck, Dichte, können für jeden Punkt eines Systems angegeben werden und sind somit keine additiven Grössen. Dagegen sind extensive thermodynamische Grössen wie molare Enthalpien, Volumen, Masse, additive Eigenschaften. Diese Gegebenheit begründet die grundsätzliche Ueberlegenheit des DSC- gegenüber dem DTA-Messprinzip. Durch den hohen Stand der Instrumentenentwicklung ist es möglich, DTA-Instrumente zu bauen, mit Eigenschaften, die der Charakteristik der DSC-Instrumente sehr nahe kommen. In

---

\*Qualitative DTA-Instrumente sind keiner reproduzierbaren kalorischen Eichung zugänglich. Diese Gegebenheit ist, wie wir im weiteren noch diskutieren werden, durch eine thermodynamische Eigenschaft der abhängigen Messgrösse, nämlich der gemessenen Temperaturdifferenz bedingt.

der Thermogravimetrie werden Veränderungen der Probenmasse als abhängige Grösse gemessen, also auch eine extensive thermodynamische Grösse. Somit ist es nicht möglich, die thermoanalytischen Methoden, die in der historischen Entwicklung eine zentrale Stellung einnehmen, nämlich DTA, TG und DSC, entsprechend der jeweiligen abhängigen Messgrösse zusammenzufassen.

Alle drei vorgängig erwähnten Methoden erlauben zusätzlich zur dynamischen Messoperation noch isotherme Messungen im ganzen Temperaturbereich. Bei isothermen Messungen wird die abhängige Messgrösse als Funktion der Zeit registriert. Für gewisse Problemstellungen, zum Beispiel Untersuchungen kinetischer Vorgänge mit der Thermowaage ist die isotherme Arbeitsweise der dynamischen überlegen. Die Vorteile der isothermen gegenüber der dynamischen Arbeitsweise liegen in der einfacheren Berechnung der Reaktionsordnung und in der im allgemeinen höheren Genauigkeit der berechneten Arrheniusfunktion.

Die vorgängige Diskussion führt uns zu folgendem Vorschlag einer Definition thermoanalytischer Methoden:

Thermoanalytische Methoden im engeren Sinne ermöglichen die Bestimmung einer kalorischen abhängigen Messgrösse auf direktem oder indirektem Wege.

Thermoanalytische Methoden im weiteren Sinne erlauben die Messung einer physikalischen Grösse als Funktion der Temperatur, wobei dynamische oder isotherme Arbeitsweisen möglich sind.

Die zur Zeit gebräuchlichsten thermoanalytischen Methoden sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Auf eine Vollständigkeit, besonders in bezug auf die thermoanalytischen Methoden im weiteren Sinne wurde verzichtet. Die wesentlichen Unterschiede zur Definition der thermoanalytischen Methoden nach Mackenzie<sup>2</sup> liegen einerseits in einer umfassenden Berücksichtigung der Kalorimetrie und andererseits in der unterschiedlichen Zusammenfassung der Methoden.

TABELLE 1

## DIE WICHTIGSTEN THERMOANALYTISCHEN METHODEN

*Thermoanalytische Methoden im engeren Sinne*

- (a) Differenzthermoanalyse
- (b) Thermometrische Titration
- (c) Kalorimetrie, Mikrokalorimetrie  
Differential Scanning Calorimetry  
Lösungskalorimetrie (batch und flow)  
Kalorische Titration  
Verbrennungskalorimetrie

*Thermoanalytische Methoden im weiteren Sinne*

- (a) Schmelzpunkts- und Siedepunktmethode
- (b) Thermogravimetrie
- (c) Dilatometrie und thermomechanische Analyse
- (d) Torsionsschwingungsanalyse als Funktion der Temperatur
- (e) Kernresonanzspektroskopie niederer Auflösung zur Bestimmung fest-flüssiger Gleichgewichte u.a.m .

Diesen Themenkreis abschliessend sollen noch die gekoppelten Methoden erwähnt werden, bei denen beispielsweise TG- oder DTA-Instrumente mit analytischen oder spektroskopischen Instrumenten direkt verbunden werden.

TABELLE 2

## ARBEITSTHEMEN THERMOANALYTISCHER METHODEN

<i>Themen</i>	<i>Bestimmte Grössen oder Funktionen</i>	<i>Eingesetzte Methoden</i>
Reinheitsbestimmung	Eutektische Reinheit  Flüchtige Anteile	Schmelzpunktmethoden Schmelzverlauf mit DSC, DTA und low resolution NMR TG
Thermodynamische Eigenschaften von Reinstoffen im speziellen von Kristallmodifikationen	Enthalpien Spez. Wärme Glasumwandlungstemperatur Wärmeleitfähigkeit Gehalt an Modifikationen Kristallinitätsgrad Thermodynamische Stabilität von Modifikationen	DSC, DTA Lösungskalorimetrie Versch. Methoden zur Messung der Wärmeleitfähigkeit (IR-Spektroskopie, Nujol-Technik, Röntgenbeugungsmethode)
Fest-Flüssiges Phasengleichgewicht	Phasendiagramm Reale und ideale Löslichkeit	Schmelzpunktmethoden DSC, DTA Low resolution NMR
Wechselwirkungen in Lösungen	Mischungsenthalpie Neutralisationsenthalpie Komplexbildung: Gleichgewichtskonstante und Reaktionsenthalpie	Lösungskalorimetrie (batch und flow) Thermometrische Titration
Wechselwirkungen an fest-flüssigen und fest-gasförmigen Grenzflächen	Adsorptionsisotherme Gleichgewichtskonstante. Adsorptionsenthalpie Adsorptionsentropie	DSC, DTA Lösungskalorimetrie Thermogravimetrie Gravimetrische Adsorptionsmessung
Kinetik	Geschwindigkeitskonstante oder mittlere Lebensdauer Reaktionsordnung Reaktionswärme	DSC, DTA Lösungskalorimetrie (batch und flow) Isotherme Kinetik für mehrere Temperaturen mit analytischer oder spektroskopischer Gehaltsbestimmung
Verbrennungswärme	Bildungswärme Reaktionswärme Mesomerieenergie	Verbrennungskalorimetrie
Thermomechanische Eigenschaften	Elastizitätsmodul Ausdehnungskoeffizient Glasumwandlung	Thermomechanische Analyse Dilatometrie Torsionsschwingungsanalyse

Eine Vielzahl von Themen können mit den thermoanalytischen Methoden bearbeitet werden. In Tabelle 2 werden einige Arbeitsthemen, Methoden, die zur Lösung dieser Themen eingesetzt werden und die gemessenen Grössen und Funktionen dargestellt.

Einige Aspekte der Applikationsforschung sollen kurz diskutiert werden. Die Applikationsforschung beschäftigt sich mit der Charakterisierung und Beurteilung, mit Problemen bei der Herstellung und der Anwendung von Aktivsubstanzen sowie deren Formulierungen. Aus der Verschiedenheit und der grossen Zahl von Aktivsubstanzen und deren festen, flüssigen und halbfesten Formulierungen als auch aus der Anwendungsbreite resultiert ein immenses Tätigkeitsgebiet für die Applikationsforschung. Die Schwierigkeiten, die Applikationsforscher bewältigen müssen, sind auch noch in weiteren Gegebenheiten begründet. Wird für eine Aktivsubstanz oder eine Formulierung ein Phänomen beobachtet, dessen Ursache nicht bekannt ist, so sind vorerst alle chemischen und physikalischen Eigenschaften der anwesenden Komponenten und ihrer Kombinationen in die Fragestellung miteinzubeziehen. Besteht eine Formulierung aus 10 Komponenten und berücksichtigen wir nur die wahrscheinlichsten Kombinationen\*, nämlich Zweier- und Dreierkombinationen der einzelnen Komponenten, so sind zusätzlich zu den 10 Komponenten noch 55 Zweierkombinationen und 220 Dreierkombinationen als Ursache für das beobachtete Phänomen in die Betrachtung einzuschliessen. Als Phänomene kommen in Frage: chemische Reaktionen, Erscheinungsformen kristalliner Stoffe wie Polymorphie, Molekülverbindungen, Mischkristalle u.a.m., Komplexbildung in der flüssigen Phase, Wechselwirkungen zwischen fester und flüssiger, respektive gasförmiger Phase. Die dargestellte, umfassende Fragestellung ist wesentlich zu vereinfachen, falls durch eine exakte Beschreibung des Phänomens eine eindeutige Erkennung der Ursache ermöglicht oder mindestens eine Einschränkung auf einige wenige mögliche Ursachen erreicht wird. Eine optimale Applikationsforschung kann offensichtlich nur zielgerichtet und nicht völlig umfassend sein. Zielgerichtete Applikationsforschung ist mit Risiken behaftet, indem die erstellten Hypothesen sich bei deren Prüfung als unrichtig erweisen können oder was noch ungünstiger ist, wenn die durchgeführten Experimente keine eindeutige Aussage über die Gültigkeit der Annahmen zulassen. Eine Voraussetzung für eine erfolgreiche, zielgerichtete Applikationsforschung setzt eine Unbefangenheit gegenüber Methoden und Theorien voraus.

Es sollen im folgenden einige Themen der Applikationsforschung kurz umrissen werden.

#### BEISPIELE AUS DER APPLIKATIONSFORSCHUNG

##### *(1) Das fest-flüssige Phasengleichgewicht kristalliner Substanzen*

Das fest-flüssige Phasengleichgewicht ist Grundlage für einige thermoanalytische Themen und Methoden. Eine Methode, die auf dem fest-flüssigen Phasengleich-

---

\*Kombinationen der Komponenten unter sich und mit sich selbst.

gewicht beruht, ist die absolute Gehaltsbestimmung eutektischer Verunreinigungen auf Grund des Schmelzverlaufs. Diese Methode ist als Reinheitsbestimmung geeignet zur Qualitätskontrolle. Werden nicht nur die analytischen Teile dieser Methode bearbeitet, sondern auch die physikalisch-chemischen Grundlagen<sup>3</sup>, so eröffnet sich der Zugang zu Applikationsforschungsthemen. Im weiteren ermöglicht die Reinheitsbestimmung gleichzeitig den Schmelzpunkt und die Schmelzenthalpie der Hauptkomponente zu messen und zusätzlich können Phänomene bearbeitet werden, wie z.B. thermische Stabilität, Kristallinität, Modifikationsänderungen, thermodynamische Stabilität von Modifikationen. Die Reinheitsbestimmung nach dem Schmelzverlauf wurde durch die Entwicklung der DSC- und der quantitativen DTA-Instrumente einer breiten Anwendung in der Industrie zugänglich gemacht. Diese Reinheitsbestimmung war generell nicht an die technische Entwicklung der DSC- und DTA-Instrumente gebunden. Mit einzelligen Kalorimetern haben Eucken und Karwat<sup>4</sup> schon 1924 und Johnston und Giauque<sup>5</sup> 1929 solche Reinheitsbestimmungen durchgeführt. Auf die Messungen von Johnston und Giauque, die die molare Wärmekapazität von Stickstoffoxid im Bereich von 14 K bis zum Siedepunkt bestimmten, wollen wir kurz eingehen. Der Verlauf der molaren Wärmekapazität des Stickstoffoxids wird in der Fig. 1 dargestellt. Unterhalb des Schmelzpunktes von 109.49 K erkennt man eine Abweichung vom erwarteten Verlauf der Wärmekapazität.

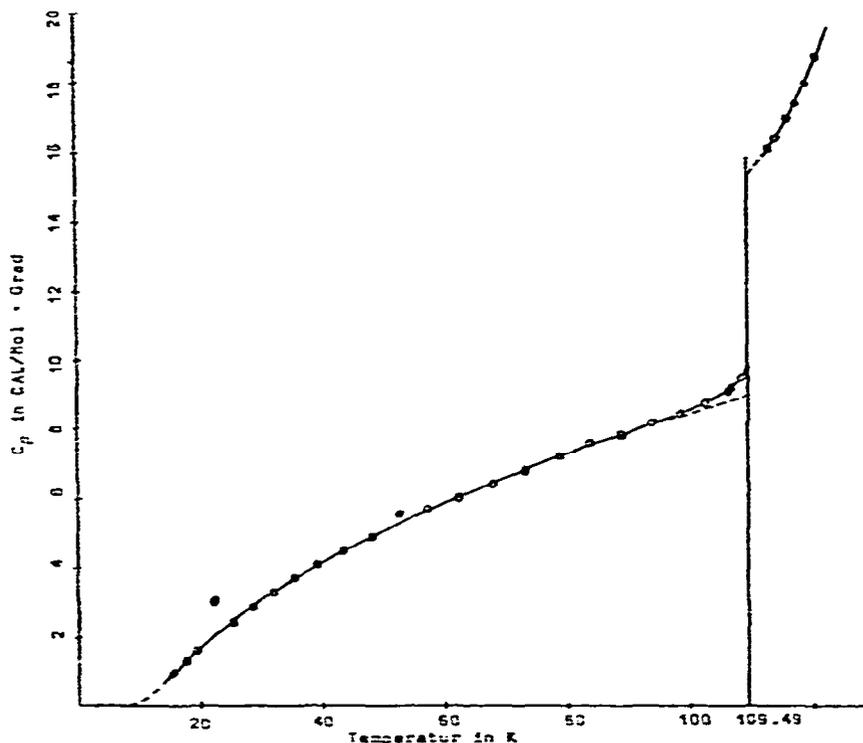


Fig. 1. Molare Wärmekapazität von Stickstoffoxid.

Diese Abweichung bedeutet das Vorschmelzen von geringen Anteilen der Stickstoffoxidprobe. Über die für dieses Vorschmelzen notwendigen Wärmebeträge lässt sich die Reinheit des Stickstoffoxids berechnen. Unter der Annahme, dass nur eutektische Verunreinigungen vorliegen, haben Johnston und Giauque die Reinheit der untersuchten Stickstoffoxidprobe mit einem Wert über 99.999% angegeben.

Die Grundlagen der Methode des Schmelzverlaufs werden durch eutektische Phasendiagramme und die mathematische Beschreibung des fest-flüssigen Phasengleichgewichtes gegeben.

Die grundlegende Gleichung, die zur Berechnung von binären eutektischen Phasendiagrammen und theoretischen Schmelzkurven benützt wird, wurde von Hildebrand und Scott<sup>6</sup> aufgestellt. Die Gleichung hat die folgende Form

$$\ln(a_i) = \frac{\Delta H_{f,i}}{R} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta C_{o,i}}{R} \left( 1 - \frac{T_i}{T} + \ln \frac{T_i}{T} \right) \quad (1)$$

wobei  $a_i$  die Aktivität der Komponente  $i$  in der flüssigen Phase,  $\Delta H_{f,i}$  die Schmelzenthalpie,  $T_i$  der Schmelzpunkt,  $\Delta C_{o,i}$  die Differenz der molaren Wärmekapazität bei konstantem Druck zwischen flüssiger und fester Phase,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur bedeuten.

Mit dieser Gleichung wird die Aktivität beider Komponenten in der flüssigen Phase aus thermodynamischen Konstanten der reinen Hauptkomponente und der Temperatur der Probe berechnet.

Die Anwendung des fest-flüssigen Phasengleichgewichtes in der Applikationsforschung ist in einigen Problemkreisen möglich. Die Bestimmung von flüssigen Anteilen einer kristallinen Substanz soll als Beispiel dienen. Diese flüssigen Anteile sind mit zahlreichen Methoden experimentell direkt zu erfassen: Schmelzpunktmethoden, Kernresonanzspektroskopie niederer Auflösung und kalorische Methoden.

Ebenso können flüssige Anteile mit einer der Gleichungen berechnet werden, die das fest-flüssige Phasengleichgewicht beschreiben. Die erforderlichen Werte wie eutektische Reinheit der vorliegenden Substanz und der Schmelzpunkt, die Schmelzenthalpie und die spezifische Wärme der Hauptkomponente sind durch DSC- und DTA-Messungen zu ermitteln. Für zwei Schmelzpunktmethoden und die DSC-Methode werden die Empfindlichkeitslimiten in der Fig. 2 aufgezeigt. Das Eutektikum der Mischung von Phenacetin mit 3% *p*-Aminobenzoesäure mit einem berechneten flüssigen Anteil von 9.6% wird alleine durch das DSC erfasst. Die Unempfindlichkeit der Schmelzpunktmethoden in bezug auf die Bestimmung flüssiger Anteile ist, im Vergleich zur kalorischen Methode, auffallend. Mit der DSC-Methode liegt die Empfindlichkeitsgrenze der Konzentration an flüssigen Anteilen bei etwa 0.5%.

Als weiteres Thema der Applikationsforschung, das auf dem fest-flüssigen Phasengleichgewicht beruht, ist die Berechnung der Löslichkeit einer Substanz als Funktion der Temperatur zu erwähnen. Diese Problemstellung entspricht der Berechnung eines Astes des Phasendiagramms, wobei wir uns der Einfachheit halber auf binäre eutektische Systeme beschränken wollen. Die gelöste Substanz wird als

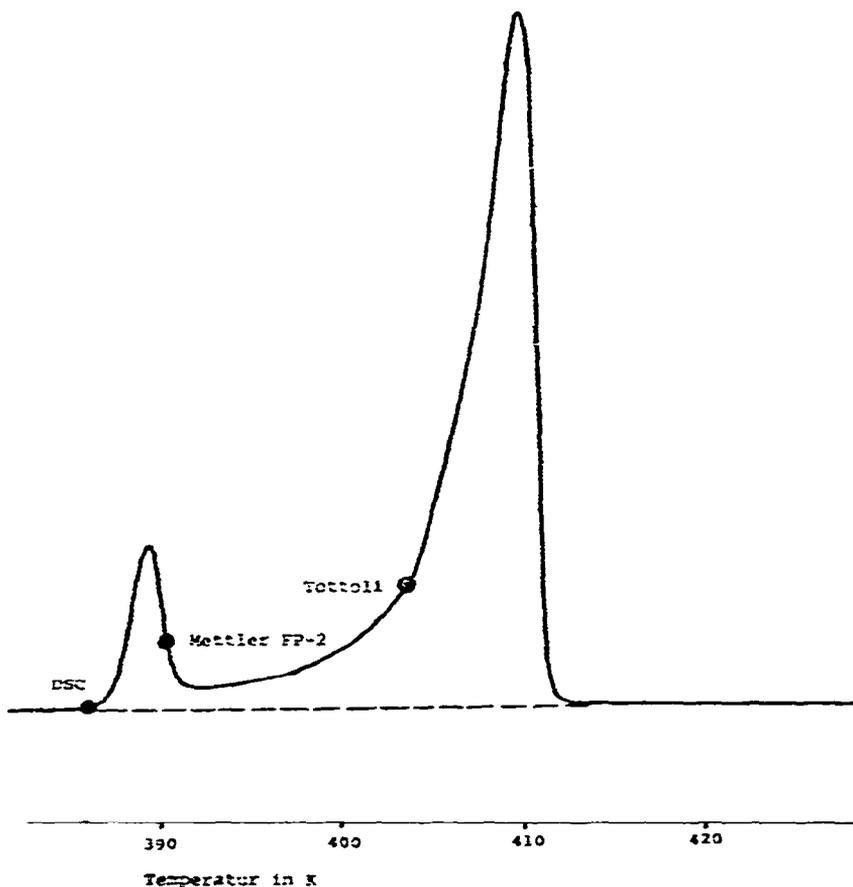


Fig. 2. Beobachtung flüssiger Phase mit verschiedenen Methoden. DSC-Schmelzkurve. Mettler FP-2. Tottoli. System: Phenacetin + 3% *p*-ABS; Eutektikum  $T_E = 389$  K; Schmelzpunkt  $T_S = 409$  K.  $\odot$ , untere Limite der Beobachtung flüssiger Phase.

Hauptkomponente betrachtet und das Lösungsmittel als Nebenkomponekte. Diese Bedingung ist solange erfüllt, als die Temperatur der Lösung über der Schmelztemperatur des Lösungsmittels liegt. Löslichkeitsangaben werden üblicherweise in Gewichtsprozent-Einheiten angegeben. In Gl. (2) wird für eine gegebene Hauptkomponente die Temperatur des fest-flüssigen Phasengleichgewichtes als Funktion der Konzentration der Hauptkomponente in der Lösung und der relativen Molmasse des Lösungsmittels dargestellt

$$T = \frac{T_1}{1 - \frac{T_1 R}{\Delta H_{f,1}} \cdot \ln f_1 \left[ \frac{g_1}{g_1 + (1 - g_1) \frac{M_1}{M_j}} \right]} = f(g_1, M_j). \quad (2)$$

Dabei bedeuten  $T$  die absolute Temperatur der Lösung,  $T_1$  der Schmelzpunkt der

reinen Hauptkomponente (HK),  $\Delta H_{f,1}$  die molare Schmelzenthalpie,  $f_1$  der Aktivitätskoeffizient,  $g_1$  die Konzentration der HK in Lösung als Gewichtsbruch,  $M_1$  die relative Molmasse der HK und  $M_j$  die relative Molmasse des Lösungsmittels.

Als Approximation nehmen wir eine ideale Lösung an, womit für den Aktivitätskoeffizienten der Hauptkomponente die folgende Gleichung unter der Annahme eines konstanten Druckes gilt

$$f_1 = f(T, g_1)_P = 1 \quad (3)$$

Als konkretes Beispiel wählen wir einen substituierten Phosphorsäureester als Hauptkomponente und 8 fiktive Lösungsmittel mit den relativen Molmassen  $M_j = 30, 50, 75, 100, 150, 200, 300,$  und  $400$ . Der substituierte Phosphorsäureester wird zur Berechnung der Löslichkeit durch die folgenden Größen charakterisiert:

$$\begin{aligned} T_1 &= 312.4 \text{ K} \\ \Delta H_{f,1} &= 6700 \pm 300 \text{ cal mol}^{-1} \\ M_1 &= 302 \end{aligned}$$

Die Phasendiagramme — Temperatur als Funktion der Sättigungslöslichkeit — des substituierten Phosphorsäureesters in den 8 fiktiven Lösungsmitteln, berechnet mit

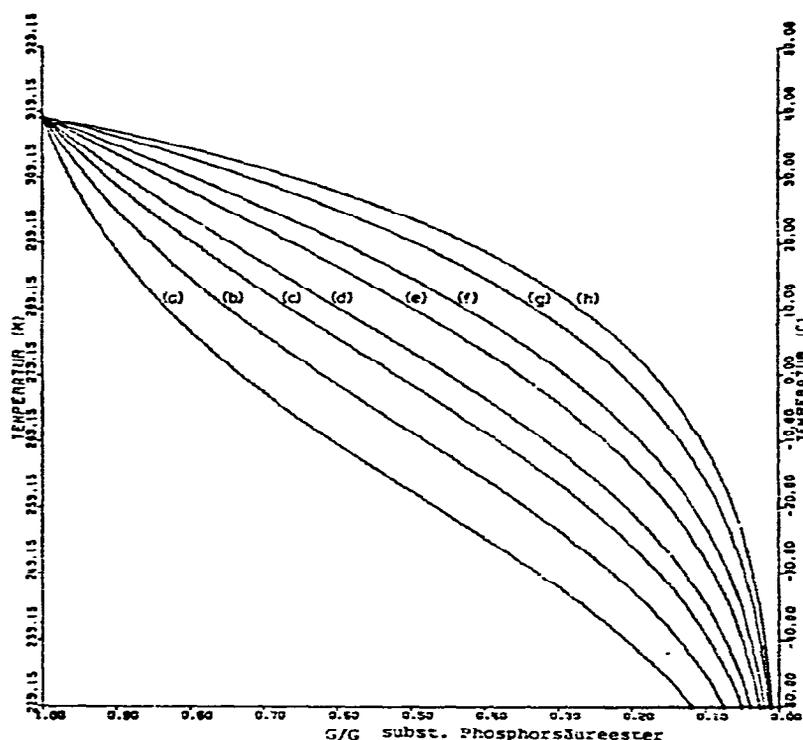


Fig. 3. Theoretisches Phasendiagramm. a,  $M_j = 30$ ; b,  $M_j = 50$ ; c,  $M_j = 75$ ; d,  $M_j = 100$ ; e,  $M_j = 150$ ; f,  $M_j = 200$ ; g,  $M_j = 300$ ; h,  $M_j = 400$ , nach Gl. (2), Annahme: ideale Lösung  $f_1 = f(T, g_1)_P = 1$ .

Hilfe der Gl. (2) unter der Annahme idealer Lösungen, sind in der Fig. 3 dargestellt. Aus den Phasendiagrammen ist ersichtlich, dass bei konstanter Temperatur die Löslichkeit des substituierten Phosphorsäureesters mit fallenden Werten der relativen Molmasse der Lösungsmittel ansteigt.

(2) *Wechselwirkungen von o-Dichlorbenzol (o-DCB) mit einem Pigmentfarbstoff*

Mit dem folgenden Beispiel soll ein weiterer Themenkreis der Applikationsforschung kurz umrissen werden. Unsere Untersuchungen gelten der Frage, inwiefern o-DCB als flüssige Phase neben dem Pigmentfarbstoff vorliegt oder an die Oberfläche des Farbstoffes adsorbiert wird. Die Thermogravimetrie und die Lösungskalorimetrie wurden dabei als Methoden eingesetzt.

Mit der Thermogravimetrie wurde der Gewichtsverlust sowohl bei konstanter Aufheizrate als Funktion der Temperatur als auch durch isotherme Messungen ermittelt. Die Messungen bei konstanter Temperatur wurden nach einer Reaktionsgleichung erster Ordnung, das heisst, nach der Gleichung

$$\ln c = \ln c_0 - \frac{t}{\tau} \quad (4)$$

ausgewertet, mit der Konzentration  $c$  an o-DCB zur Zeit  $t$ , der Konzentration  $c_0$  an o-DCB zur Zeit  $t = 0$  und der mittleren Lebensdauer  $\tau$  der o-DCB Moleküle in der flüssigen oder in der adsorbierten Phase. Die berechneten Werte der mittleren Lebensdauer des untersuchten Vorganges wurden in der Form der Arrheniusgleichung dargestellt.

$$\ln \frac{1}{\tau} = \ln F - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

mit dem Frequenzfaktor  $F$ , der Aktivierungsenergie  $E_A$ , der Gaskonstante  $R$  und der absoluten Temperatur  $T$ .

Nach der physikalischen Deutung der Aktivierungsenergie entspricht diese Grösse der molaren Enthalpiezunahme der Ausgangsstoffe zur Erreichung eines reaktiven Zustandes. Für einen reinen Verdampfungsvorgang kann somit die Aktivierungsenergie der Verdampfungsenthalpie gleichgesetzt werden. Ist mit der Verdampfung ein weiterer Vorgang verkoppelt, z.B. die Desorption dieser Moleküle, so wird die Aktivierungsenergie gegenüber der Verdampfungsenthalpie um den Betrag der Desorptionenthalpie grösser.

Als Probensubstanz wählten wir eine unvollständig getrocknete Pigmentprobe mit einem gaschromatographisch bestimmten Gehalt von 9.7% o-DCB. Der Gewichtsverlust dieser Pigmentprobe wurde mit einer Perkin-Elmer Thermowaage, TGS-1, zwischen 20 und 300°C unter Anwendung einer Aufheizrate von 20°C min<sup>-1</sup> gemessen. Eine Gewichtsstufe von 9.6% wurde im Temperaturintervall zwischen 40 und 250°C beobachtet. Die maximale zeitliche Änderung des Gewichtes liegt bei einer Temperatur von 183°C. Diese Temperatur korreliert mit dem Siedepunkt des

*o*-DCB von 179.2°C. Im weiteren stimmt die Grösse der Gewichtsstufe gut mit dem gaschromatographischen Ergebnis überein.

Isotherme Messungen mit der Perkin-Elmer Thermowaage wurden im Temperaturbereich von 110 bis 160°C ausgeführt. Die Auswertungen dieser Messungen nach der Gl. (4) ergaben für jede Temperatur die entsprechende mittlere Lebensdauer der *o*-DCB Moleküle in der kondensierten oder adsorbierten Phase, wobei die Korrelationskoeffizienten für die ermittelten Regressionsgeraden im Bereich von 0.991 bis 0.997 liegen. In der Fig. 4 werden die kinetischen Ergebnisse aus diesen isothermen Messungen nach der Arrheniusgleichung (5) dargestellt. Für den beobachteten Vorgang berechnet sich aus der Steigung der Arrheniusgeraden eine Aktivierungsenergie  $E_A = 21.4 \pm 2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Die molare Verdampfungsenthalpie von *o*-DCB für die Temperatur des Siedepunktes ist lediglich  $\Delta H_a = 10.4 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Lit. 7, 8). Die Differenz der Aktivierungsenergie und der molaren Verdampfungsenthalpie von  $11.0 \pm 2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  kann nur als molare Desorptionsenthalpie gedeutet werden. Dieser Wert spricht für eine starke Adsorption des *o*-DCB an die Oberfläche des untersuchten Pigmentfarbstoffs.

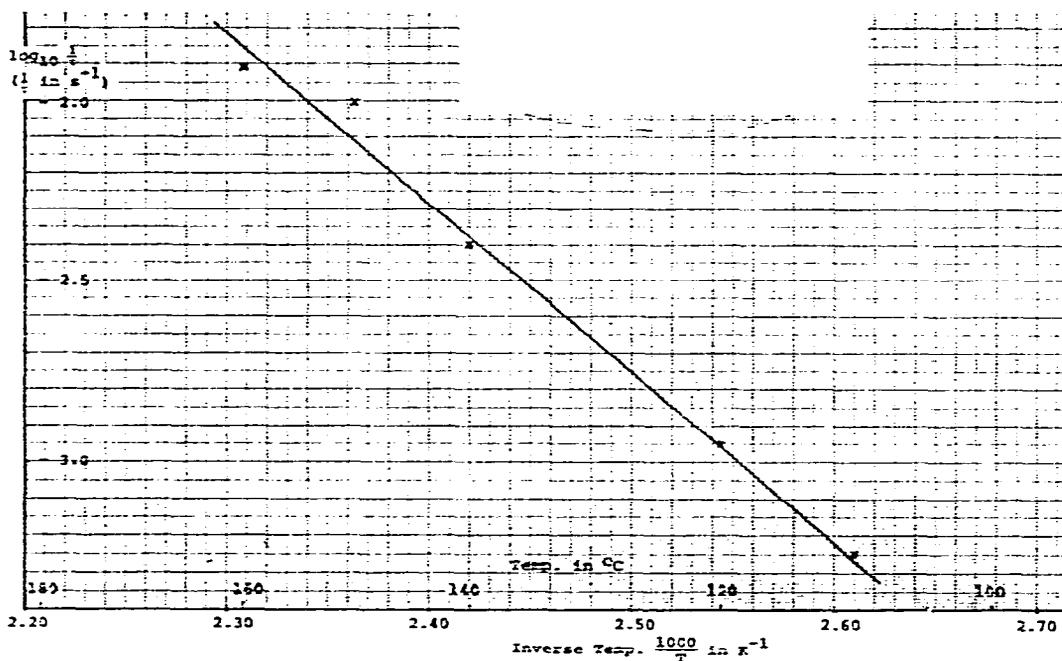


Fig. 4. Thermogravimetrie : Desorption von *o*-DCB.  $\ln 1/\tau = \ln F - (E_A/R) \cdot 1/T$  (Gl. 5).  $E_A = 21.4 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Zur methodischen Entwicklung und gleichzeitig zur Erhärtung des mit der Thermowaage beobachteten Adsorptionsphänomens wählten wir als zweite unabhängige Methode die Lösungskalorimetrie aus. Die Lösungskalorimetrie ermöglicht

die direkte Bestimmung der spezifischen Adsorptionseenthalpie, d.h. der Adsorptionseenthalpie bezogen auf ein Gramm Adsorbens. Die spezifische Adsorptionseenthalpie muss zum Vergleich mit dem Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung in die molare Adsorptionseenthalpie, d.h. in die entsprechende Grösse bezogen auf ein Mol Adsorbat, umgewandelt werden. Diese Umwandlung kann mit zwei Verfahren erreicht werden: erstens experimentell durch die Bestimmung der Konzentration des Adsorbats und zweitens theoretisch durch die Annahme eines bestimmten Adsorptionsmodells. Wir beschränken uns auf die Auswertung mit einem ausgewählten Adsorptionsmodell, das im weiteren kurz erläutert wird. In den vorliegenden Untersuchungen wurden mit der Lösungskalorimetrie Adsorptionsvorgänge betrachtet mit Einstellzeiten in der Grössenordnung von Sekunden. Nach Calvet<sup>9</sup> ist anzunehmen, dass für Adsorptionsvorgänge mit so kurzen Einstellzeiten die Moleküle nur in eine monomolekulare Schicht eingebaut werden, indem zusätzliche energetisch günstige Molekülschichten Einstellzeiten in der Grössenordnung von Stunden erfordern. Nach Everett<sup>10</sup> und Denbigh<sup>11</sup> gilt die folgende Beziehung unter der Annahme, dass sich während des Adsorptionsvorganges ein Gleichgewicht zwischen den Molekülen in der flüssigen und in der adsorbierten Phase einstellt

$$\Delta\bar{H} = T\Delta S_L - RT \ln \left[ \frac{\theta}{1-\theta} \right] \quad (6)$$

$\Delta\bar{H}$  ist die molare Adsorptionseenthalpie und  $\Delta S_L$  ist die Entropiedifferenz zwischen den adsorbierten Molekülen und den Molekülen in der flüssigen Phase. Der Belegungsgrad  $\theta$  ist durch die Gleichung

$$\theta = \frac{m}{M} \quad (7)$$

gegeben, worin  $m$  die effektive Konzentration der adsorbierten Moleküle und  $M$  diejenige für die vollständige monomolekulare Belegung bedeuten.

Die molare Adsorptionseenthalpie  $\Delta\bar{H}$  und die spezifische Adsorptionseenthalpie  $\Delta\bar{H}_{sp}$  sind durch die folgende Beziehung miteinander verbunden

$$\Delta\bar{H} = \frac{\Delta\bar{H}_{sp}}{m} \quad (8)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (7) und (8) in die Gleichung (6) ergibt sich

$$\frac{\Delta\bar{H}_{sp}}{m} = T\Delta S_L - RT \ln \left( \frac{\frac{m}{M}}{1 - \frac{m}{M}} \right) \quad (9)$$

In dieser Gleichung können die folgenden Grössen experimentell bestimmt werden oder sind als Konstante bekannt: spezifische Adsorptionseenthalpie, absolute Temperatur und die Gaskonstante. Von den drei noch verbleibenden unbekanntem Grössen,

nämlich der Entropiedifferenz des Adsorptionsvorganges,  $\Delta S_L$ , der monomolekularen Belegung,  $M$ , und der Konzentration der adsorbierten Moleküle,  $m$ , sind die beiden zuerst genannten Grössen durch Approximationen zu ermitteln. Sind diese beiden Werte festgelegt, so ist die Gl. (9) nach der noch alleine verbliebenen unbekanntem Grösse  $m$  aufzulösen. Mit dem berechneten Wert der Konzentration der adsorbierten Moleküle ist anschliessend der Belegungsgrad nach Gl. (7) und die molare Adsorptionseenthalpie nach Gl. (8) zu bestimmen.

Die Entropiedifferenz des Adsorptionsvorganges wird nach Langmuir<sup>10</sup> mit der Schmelzentropie der adsorbierten Moleküle abgeschätzt

$$\Delta S_L = S^{\text{ad}} - S^{\text{liq}} = - \frac{\Delta H_f}{T_0} \quad (10)$$

mit der molaren Schmelzenthalpie  $\Delta H_f$  und der absoluten Schmelztemperatur  $T_0$ .

Die monomolekulare Belegung wird mit der folgenden Gleichung approximativ berechnet

$$M = \frac{A_{\text{sp}}}{A_M N_L} \quad (11)$$

wobei  $A_{\text{sp}}$  die spezifische Oberfläche des Adsorbens,  $A_M$  die Bedeckungsfläche eines adsorbierten Moleküls und  $N_L$  die Loschmidt'sche Zahl bedeuten. Die spezifische Oberfläche des Adsorbens ist durch die BET-Methode experimentell zugänglich. Die Bedeckungsfläche eines adsorbierten Moleküls wird unter der Annahme einer bestimmten Lage dieser Moleküle auf der Adsorbensoberfläche aus den Atomabständen des adsorbierten Moleküls ermittelt.

Die Experimente wurden mit Hilfe des LKB-8700 Präzisionskalorimeters durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurde das Pigment bei 150°C von *o*-DCB befreit, anschliessend in einer Ampulle verschlossen und im Kalorimeter nach der Temperaturequilibrium bei 25.0°C in 100 ml *o*-DCB suspendiert. Die Einstellzeit des gemessenen exothermen Adsorptionsvorganges ist kürzer als eine Minute, wobei diese Einstellzeit im wesentlichen durch instrumentelle Gegebenheiten bedingt ist. Die spezifische Adsorptionseenthalpie berechnet sich durch Vergleich mit einer kalorischen Kalibrierung des Systems zu  $\Delta \bar{H}_{\text{sp}} = -5.12$  cal pro g Pigment.

Die Entropiedifferenz des Adsorptionsvorganges wird durch Einsetzen der molaren Schmelzenthalpie des *o*-DCB  $\Delta H_f = 2.99$  kcal mol<sup>-1</sup> und der absoluten Schmelztemperatur  $T_0 = 256.5$  K in die Gl. (10) als  $\Delta S_L = -11.7$  cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> ermittelt.

Die spezifische Oberfläche des untersuchten Pigmentes beträgt  $A_{\text{sp}} = 62$  m<sup>2</sup> pro g Pigment. Zwei Lagen der adsorbierten Moleküle werden berücksichtigt, nämlich die hochkante Lage mit einer Bedeckungsfläche  $A_M^{\text{hk}} = 25$  Å<sup>2</sup> und eine flache Lage mit  $A_M^{\text{fl}} = 52$  Å<sup>2</sup>. Nach der Gl. (11) berechnen wir aus diesen Angaben zwei Werte für die monomolekulare Belegung  $M^{\text{hk}} = 0.412$  resp.  $M^{\text{fl}} = 0.195$  mMol *o*-DCB pro g Pigment.

Durch Einsetzen aller bekannten Grössen in die Gl. (9) lassen sich nun die

Konzentrationen der adsorbierten *o*-DCB Moleküle berechnen. Als Resultate erhalten wir Konzentrationen, die identisch mit den entsprechenden vollständigen monomolekularen Belegungen sind, d.h. es gelten für die Belegungsgrade die Werte  $\theta^{bk} = \theta^{fl} = 1$ . Abschliessend erhalten wir aus Gl. (8) die molaren Adsorptionsenthalpien  $\Delta\bar{H}^{bk} = -12.3 \pm 1.0$ , resp.  $\Delta\bar{H}^{fl} = -25.6 \pm 2.0$  kcal pro Mol *o*-DCB. Auf eine Diskussion der systematischen Fehler der mit der Lösungskalorimetrie gemessenen Adsorptionsenthalpie wurde verzichtet, da sowohl die Grundlagen des angenommenen Modells als auch die Approximationen in diese Diskussion mit eingeschlossen werden müssten. In erster Linie wäre die Annahme der Gültigkeit des monomolekularen Modells zu prüfen. Dazu ist eine unabhängige Bestimmung der Konzentration des adsorbierten *o*-DCB erforderlich.

Die molare Adsorptionsenthalpie aus den thermogravimetrischen Untersuchungen  $\Delta\bar{H} = -11.0 \pm 2.0$  kcal pro Mol *o*-DCB ist in Uebereinstimmung mit dem Enthalpiewert der hochkantigen Moleküllage aus der Lösungskalorimetrie.

Abschliessend ist festzuhalten, dass aus den Ergebnissen der beiden unabhängigen Methoden auf eine starke Adsorption des *o*-DCB an die Pigmentoberfläche geschlossen werden kann.

#### DANK

Besonderen Dank für die Mitarbeit schulde ich den Herren A. Geoffroy, E. Scholl und O. Heiber.

#### LITERATUR

- 1 W. W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, Wiley, New York, 1974, p. 1.
- 2 R. C. Mackenzie, *Differential Thermal Analysis*, Vol. 1, Academic Press, London and New York, 1970, p. 3.
- 3 E. E. Marti, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 173.
- 4 A. Eucken und E. Karwat, *Z. Phys. Chem.*, 112 (1924) 467.
- 5 H. L. Johnston und W. F. Giauque, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51 (1929) 3194.
- 6 J. H. Hildebrand und R. L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, Dover, New York, 1964, p. 13.
- 7 T. E. Jordan, *Vapor Pressure of Organic Compounds*, Interscience, New York, 1954, p. 54.
- 8 T. Boublik, V. Fried und E. Hala, *The Vapor Pressures of Pure Substances*, Elsevier, Amsterdam, 1973, p. 248.
- 9 E. Calvet, *J. Polym. Sci.*, 8 (1951) 163.
- 10 D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, 46 (1950) 942.
- 11 K. Denbigh, *The Principles of Chemical Equilibrium*, University Press, Cambridge, 1961, p. 436.