

## Neue Apparate und Beobachtungsmethoden.

Ueber ein einfaches Verfahren zur ersten Orientierung beim Studium der thermischen Dissoziation und der Konstitution leicht zerlegbarer Mineralien.

Von K. Friedrich in Breslau.

Mit 20 Textfiguren.

Die thermische Dissoziation von Mineralien ist in den letzten Jahren mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Ich erinnere hier nur einmal an die Carbonate, über welche das Nähere z. B. in C. DOELTER, Handbuch der Mineralchemie, Bd. I, nachgelesen werden kann. Im nachstehenden soll nun auf ein einfaches Verfahren hingewiesen werden, welches das gleiche Ziel verfolgt, aber hierzu einen anderen Weg als die bisher angewandten Untersuchungsmethoden einschlägt. Entsprechend seiner Einfachheit liefert es wohl keine wissenschaftlich-exakten, sondern nur vergleichbare Daten, die aber für die erste Orientierung recht willkommen und für viele Fälle auch vollständig ausreichend sein dürften.

Die Methode beruht in der Aufnahme von Erhitzungskurven. Sie läßt sich für alle solche Mineralien in Anwendung bringen, bei denen die Abspaltung flüchtiger Bestandteile, wie  $H_2O$ ,  $SO_3$ ,  $CO_2$ , S, As usw., mit Wärmetönungen verbunden ist, die so stark sind, daß sie in den Bereich der Meßbarkeit unserer Apparatur fallen. Das Verfahren besitzt für die vorliegenden Untersuchungen einen um so größeren Wert, als es ohne weiteres und gewissermaßen nebenbei auch über andere Vorgänge, die mit thermischen Effekten verknüpft sind, wie z. B. Schmelzungen bezw. Erstarrungen, Reaktionen und Umwandlungen, Aufschluß gibt und diese innerhalb des untersuchten Bereiches lückenlos registriert, sofern sie nur kräftig genug sind und weit genug voneinander entfernt liegen. Eine wertvolle Ergänzung können die Erhitzungskurven durch die Abkühlungskurven erfahren, deren Aufnahme sich z. B. dann empfiehlt, wenn man über die Umkehrbarkeit eines bei der Erhitzung beobachteten thermischen Vorganges sich Aufklärung verschaffen will.

Bezüglich der Arbeitsweise sei für den ersten Überblick noch folgendes erwähnt. Man nimmt mit einem geeigneten Pyrometer oder Thermometer bei möglichst gleichmäßigem Wärmezun- oder Abfluß den Gang der Temperatur in der Probesubstanz auf. Treten Vorgänge ein, welche mit einer Wärmeentwicklung oder Wärmebindung verknüpft sind, so verraten sie sich durch eine Änderung

in der Erhitzungs- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeit. Graphisch läßt sich der Befund darstellen, indem man die Zeit und die zugehörige Temperatur in einem Koordinatensystem abträgt; durch Verbindung der einzelnen Zeit-Temperatur-Punkte miteinander erhält man dann die sogen. Erhitzungs- bzw. Abkühlungskurven. Verwendet man an Stelle der Zeit die Zeitdifferenzen, so ergeben diese die Erhitzungs- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeitskurven. Während nun diese Kurven für den Fall, daß keine Wärmetönungen auftreten, stetig und ohne Störung verlaufen, zeigen sie an den Stellen, wo Wärmetönungen stattgefunden haben, Knicke. Selbstverständlich geht aus diesen Aufnahmen allein noch nicht hervor, ob die beobachteten thermischen Effekte auf Schmelzungen bzw. Erstarrungen oder aber Reaktionen, Umwandlungen und Zersetzungen zurückzuführen sind. Meist genügen jedoch sehr einfache Manipulationen, um diese Fragen zu beantworten.

Die Methode ist der Metallographie entlehnt, wo sie für die Erforschung der Konstitution der Metalllegierungen sehr wertvolle Dienste geleistet hat. Während aber hier die Aufnahme von Erhitzungs- und insbesondere Abkühlungskurven zum Ziele führt, bleibt man bei dem Studium der Konstitution solcher Mineralien, die bei der Erhitzung Zersetzung erleiden und unzersetzt nicht schmelzbar sind, auf die Aufnahme der Erhitzungskurven allein angewiesen. Inwieweit das Stadium der Zerlegung uns einen Einblick in die Konstitution des ursprünglichen Minerals in Aussicht stellt, darüber soll das Nähere weiter unten angegeben werden<sup>1</sup>.

Ich lasse nunmehr einige spezielle Angaben über die Apparatur und die Arbeitsweise folgen.

Da, wie erwähnt, die zu untersuchenden Vorgänge hauptsächlich nur während der Erhitzung studiert werden können, so muß ein Ofen benutzt werden, der eine möglichst gleichmäßige Temperatursteigerung gewährleistet. Ich habe hierfür den Platinreagenzrohrföfen als recht geeignet be-

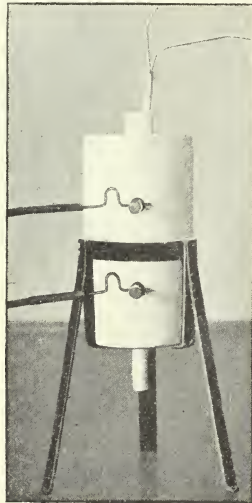


Fig. 1. Platinreagenzrohrföfen.

<sup>1</sup> Wie für die Mineralchemie, so ist auch für die Hüttenkunde die thermische Erforschung der Zerlegungsvorgänge von ziemlichem Interesse. Ich verweise hier auf meine diesbezüglichen Abhandlungen in der Metallurgie, Jahrg. VII, Heft 2, und Stahl und Eisen 1911, Heft 47 u. 50, welche übrigens auch noch auf andere Anwendungsgebiete der thermischen Analyse für die Hüttenkunde aufmerksam machen.

funden. Er besteht im wesentlichen aus einem besonders konstruierten Heizkörper, der das Erhitzungs- bzw. Schmelzgefäß aufnimmt und — gegen Wärmeverluste isoliert — in einem Chamottezylinder untergebracht ist. Das Erhitzungsgefäß besitzt Reagenzrohrform und ist aus hochfeuerfester Masse hergestellt. Der Ofen kann sowohl in einem schmiedeeisernen Dreifuß fest montiert werden (Fig. 1), als auch — nach LOEBE — eine Vorrichtung erhalten,

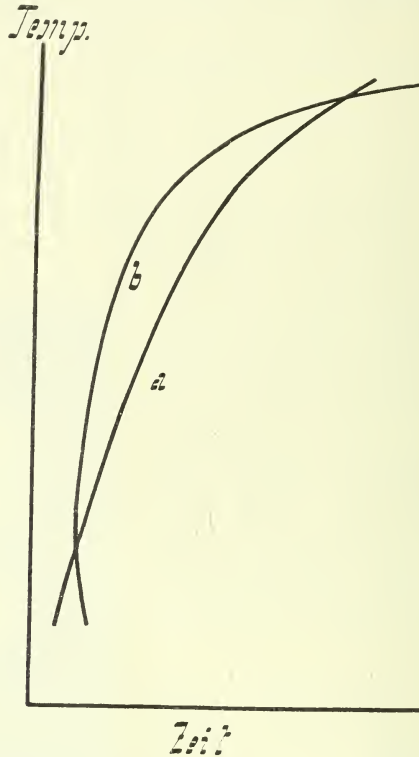


Fig. 2. Kurven ohne Wärmetönungen. a = Erhitzungskurve.  
b = Erhitzungsgeschwindigkeitskurve.

welche ihn um seine horizontale Achse zu drehen gestattet. Für den Fall, daß man in beliebig gewählten Atmosphären experimentieren will, ist er mit einer Gaszuführung ausgerüstet. Der Heizkörper ist so konstruiert, daß der Ofen ohne Schaden sowohl mit 110 als auch 220 Volt betrieben werden kann. Bei der letzteren Spannung beläuft sich der Strombedarf auf 2—4 Ampère, wobei — bei forcierten Betriebe — binnen 5 Minuten Temperaturen von 1100—1200<sup>0</sup> ohne Störungen erreicht werden können. Bei ruhigem Betriebe und entsprechender Stromregulierung läßt sich die Erhitzung bis zu 1350<sup>0</sup> steigern.

Als Widerstand speziell für die Aufnahme von Erhitzungskurven empfiehlt es sich, den sogen. Heizstromregler zu verwenden. Es ist bekannt, daß bei dem Beheizen von Platinwiderstandsöfen die Temperatur des Ofens wohl ziemlich gleichmäßig, aber doch in gleichen Zeiträumen nicht um den gleichen Betrag an Graden Celsius ansteigt. Mit zunehmender Temperatur wächst der Widerstand des Platins. Außerdem wird die Temperatursteigerung erschwert durch die Wärmeabgabe nach außen, die einen um so größeren Betrag erreicht, je höher die Temperatur ist. Trägt man die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit bzw. den Zeitdifferenzen in ein Koordinatensystem ein, so bekommt man keine gerade Linie, sondern eine Kurve, welche für den Fall, daß man die Zeit in der Richtung der Abszisse absetzt, mit zunehmender

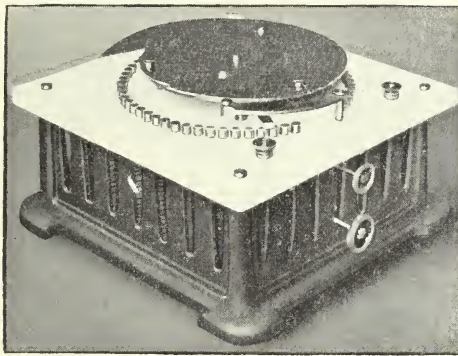


Fig. 3. Heizstromregler.

Temperatur sich mehr und mehr einer Horizontalen nähert. In Fig. 2 ist eine derartige Erhitzungs- bzw. Erhitzungsgeschwindigkeitskurve wiedergegeben. Nun ist es für die Verfolgung der Wärmevorgänge innerhalb eines erhitzten Körpers recht erwünscht, die Temperatursteigerung so zu gestalten, daß die Erhitzungs- bzw. Erhitzungsgeschwindigkeitskurve eine gerade Linie darstellt. Dieses Ziel läßt eben der Heizstromregler erreichen. Bezüglich des Prinzipes und der Einrichtung dieses neuen Apparates, der in den Fig. 3 und 4 in der Ansicht und in Schnitten wiedergegeben ist, verweise ich auf meine ausführliche Beschreibung in der „Metallurgie“, 1912. Heft 3. p. 83, 84<sup>1</sup>. Zur Illustration der Wirkungsweise diene nur noch die Fig. 5, welche eine Erhitzungs- und Erhitzungsgeschwindigkeitskurve darstellt, die mit Hilfe des Heizstromreglers aufgenommen worden sind. Hierbei wurde eine Sub-

<sup>1</sup> K. FRIEDRICH, Das Metallhüttenmännische Institut der Kgl. Technischen Hochschule Breslau.

stanz vorgelegt, welche in dem untersuchten Bereich keine Wärmestörung aufwies.

Zu den Temperaturbestimmungen können für niedrigere Wärmegrade Quecksilberthermometer herangezogen werden. Für höhere

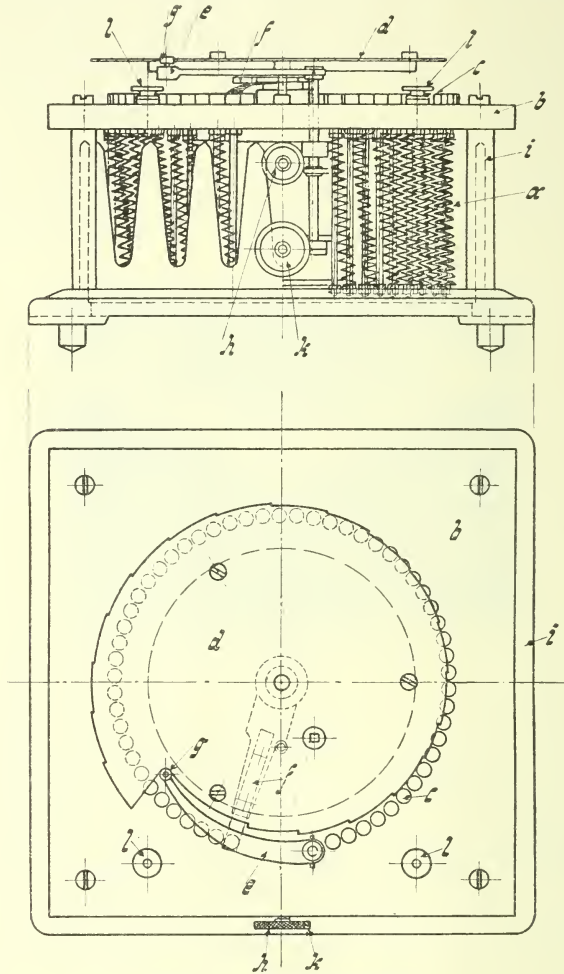


Fig. 4. Heizstromregler.

kommen Thermolemente in Betracht. Die zugehörigen Millivoltmeter lassen die entsprechende Temperatur sofort ablesen. Erforderlich ist nur noch, daß die Verbindungsstellen des Thermolementes mit den kupfernen Zuleitungsdrähten zu den Voltmetern auf einer bekannten und möglichst gleichmäßigen Temperatur gehalten werden. Es läßt sich dies sehr einfach in der Weise er-



reichen, daß man diese Verbindungsstellen in Glasrohre verlegt, welche in einem Wasserbade untergebracht sind.

Um nun den Gang der Temperatur in dem zu untersuchenden Material verfolgen zu können, muß das Thermometer bzw. Pyrometer in dieses eintauchen. Greift die Probesubstanz das Thermoelement nicht an, so kann man es ohne Schaden nackt verwenden.

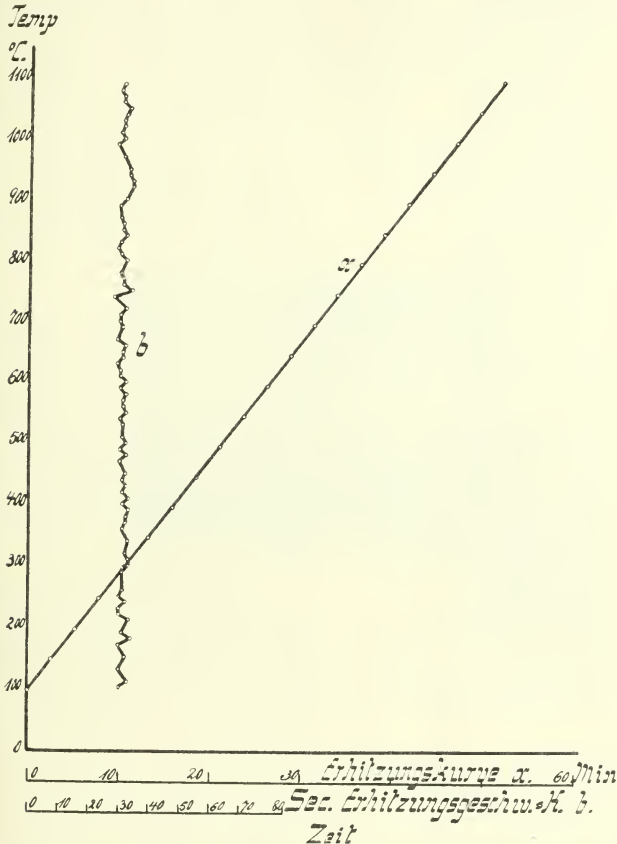


Fig. 5. Kurven — ohne Wärmetönungen — aufgenommen mit Heizstromregler.

Bei Substanzen, bei denen die Anwesenheit schädlicher Beimengungen nicht ausgeschlossen ist, empfiehlt es sich, eine Schutzhülse anzuwenden, die in diesem Falle aus Platin bestehen kann. Fig. 6 zeigt einen Schnitt durch das Ofeninnere mit dieser Anordnung. Die Probesubstanz befindet sich hierbei in einem Platintopf, den man zum Zwecke der bequemen Beschickung und Wägung mittelst der an ihm befestigten und über die Oberkante des sog. Schmelzrohres herausragenden Drähte einsetzen und heraus-

nehmen kann. Die Anordnung kann Verwendung finden zur Untersuchung von Carbonaten und Sulfaten. Sollen Arsenide, Sulfide usw. bearbeitet werden, so kommt der Platintopf in Wegfall. Das Probenmaterial wird direkt in dem Schmelzrohr oder einem Einsatzziegel aus Porzellan bzw. Quarz untergebracht. Das Schutzrohr aus Platin wird durch ein Porzellan- oder Quarzrohr ersetzt. Während aber bei dem ersteren zur Vermeidung von Kurzschluß beide Schenkel des Thermoelements isoliert werden mußten, ist dies bei Anwendung der letzteren nur für einen Schenkel erforderlich.

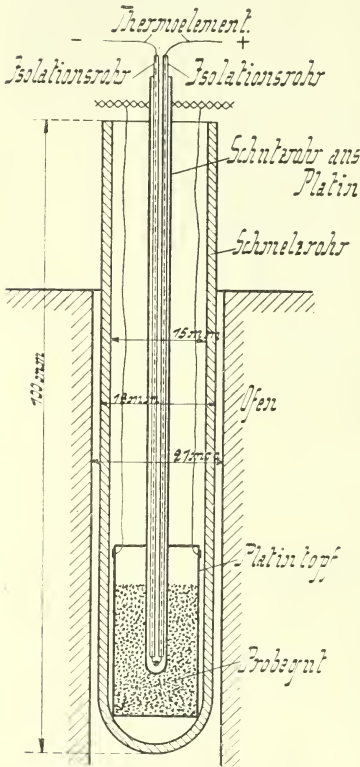


Fig. 6. Schnitt durch das Ofeninnere.

welches zweckmäßig in sehr fein pulverisierter Form verwendet wird, gelangen ca.  $\frac{1}{2}$  bis etwa 5 g zur Untersuchung. Die Ablesung der Zeit erfolgt an einer Sekundenuhr. Zur Konstruktion der Erhitzungs- bzw. Abkühlungskurve kann man entweder in bestimmten Zeiträumen den Stand des Quecksilbers bzw. des Zeigers am Voltmeter oder aber in bestimmten Temperaturabständen, wie z. B. von 5 zu 5 oder 10 zu 10°, den Stand des Sekundenzeigers ablesen. Bei den Erhitzungskurven verursachen Wärmebindungen eine Verzögerung in dem Ansteigen der Temperatur. Sind sie bedeutend, so kann der Zeiger des Voltmeters oder die Kuppe des Quecksilberfadens längere Zeit an ein und

<sup>1</sup> Vollständige Einrichtungen für diese thermischen Untersuchungen liefern die Vereinigten chemisch-metallurgischen und metallographischen Laboratorien, Berlin C 19, Adlerstr. 7.

Fig. 7 zeigt die gesamte Versuchsanordnung. Hierbei ist allerdings nicht der Heizstromregler, sondern nur ein gewöhnlicher Widerstand vor den Platinofen vorgeschaltet worden. Wie die Aufnahme erkennen lassen wird, ist die Apparatur eine äußerst einfache, handliche und übersichtliche <sup>1</sup>.

Entsprechend der Apparatur stellt sich auch die Arbeitsweise als eine sehr einfache dar und ist hierzu nach den einleitenden Bemerkungen nur noch wenig nachzutragen. Von dem Probematerial,

derselben Stelle verharren. Vorgänge, welche mit Wärmeentwicklung verknüpft sind, verraten sich durch eine Beschleunigung im Gange der Temperatur. Unter Umständen kann diese so stark sein, daß man auf die Ablesungen innerhalb der normalen Zeit- bzw. Temperatureinheiten verzichten muß. Bei der Abkühlung führt eine Wärmeentwicklung zu einer Verzögerung des Temperaturabfalls bzw. einem Verharren des Zeigers oder Quecksilberfadens, während eine Wärmebindung einen rascheren Gang verursacht. In den Fig. 2, 8 und 9 sind Erhitzungs- und Erhitzungsgeschwindigkeitskurven schematisch dargestellt und zwar für den Fall, daß nicht mit dem Heizstromregler gearbeitet wurde. Fig. 2 entspricht, wie schon früher erwähnt, einer Substanz, die innerhalb des untersuchten Bereiches keine merkliche Wärmetönung aufweist; die Kurve steigt stetig und ohne Störung an. Fig. 8

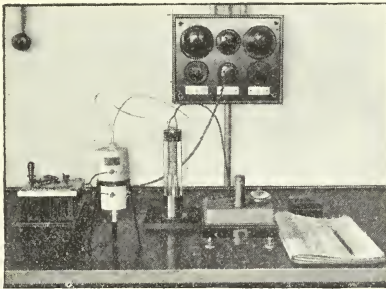


Fig. 7. Apparatur für Versuche bei Atmosphärendruck.

zeigt eine Wärmebindung, Fig. 9 eine Wärmeentwicklung. Da die Erhitzungsgeschwindigkeitskurve die Punkte, wo eine Wärmetönung stattgefunden hat, schärfer zum Ausdruck bringt als die Erhitzungskurve, so wird man der ersteren in den meisten Fällen den Vorzug geben.

Sind die thermischen Effekte nicht sehr stark ausgeprägt, so daß die Aufnahme der Erhitzungskurve versagt, so kann die thermische Verfolgung der Erhitzung doch noch recht nützlich sein, wenn nämlich Erscheinungen anderer Art als Anhalt für den Eintritt des untersuchten Vorgangs benutzt werden können. Ich möchte hier auf meine allerdings etwas fernerliegenden Untersuchungen über den Röstbeginn von Sulfiden hinweisen, wobei ich als Vergleichspunkte diejenigen Temperaturen wählte, bei denen im Luft- und Sauerstoffstrom bei annähernd gleicher Gasgeschwindigkeit die Entwicklung von schwefliger Säure sich durch den Geruch eben bemerkbar zu machen begann<sup>1</sup>. Zu dem gleichen Zwecke könnte z. B. auch die Entwicklung von sichtbaren Dämpfen, wie z. B.

<sup>1</sup> Metallurgie. Jahrg. VI. Heft 6. p. 171 ff.



von arseniger Säure und von Schwefelsäurenebeln, herangezogen werden. Über ein Hilfsverfahren, das speziell zum Studium der Dissoziation von Mineralien, wie z. B. der Carbonate, geeignet ist und die rein thermischen Untersuchungen in wertvoller Weise ergänzt, wird eine nahe zum Abschluß gebrachte Arbeit meines Assistenten L. GARRETT SMITH demnächst berichten. Dieses Ver-

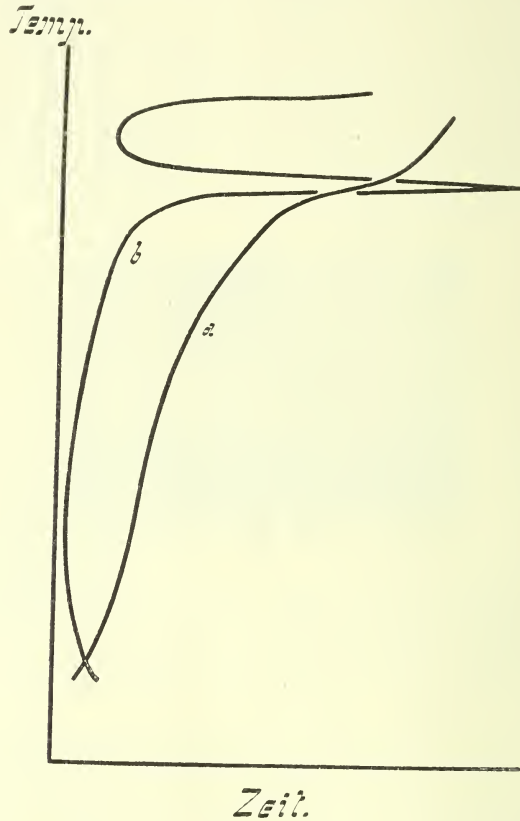


Fig. 8. Kurven mit einer Wärmebindung. a = Erhitzungskurve.  
b = Erhitzungsgeschwindigkeitskurve.

fahren beruht darauf, daß die bei der Zerlegung abgegebenen Gase aufgefangen und ihre Volumina gemessen und verglichen werden.

Um sich nun über die Leistungsfähigkeit des hier in Rede stehenden Verfahrens speziell für das Studium der thermischen Dissoziation und der Konstitution leicht zerlegbarer Mineralien ein richtiges Urteil bilden zu können, müssen zunächst einige theoretische Bemerkungen Platz finden.

Da beim Erhitzen unsere Untersuchungsobjekte in einen festen und einen gasförmigen Bestandteil zerfallen, so haben wir es hier mit heterogenen Systemen zu tun. Die dabei herrschenden Gesetzmäßigkeiten wollen wir an dem Beispiel des kohlensauren Kalkes erläutern.

Kohlensaurer Kalk zerfällt beim Erhitzen nach der Gleichung  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ . Bringen wir Calciumcarbonat in ein

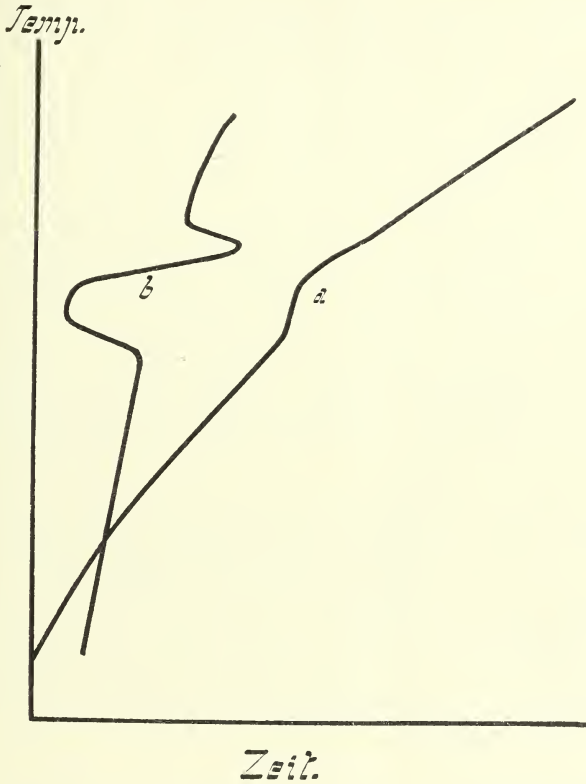


Fig. 9. Kurven mit einer Wärmeentwicklung. a = Erhitzungskurve.  
b = Erhitzungsgeschwindigkeitskurve.

luftleeres Gefäß und stellen auf die Temperatur  $t$  ein, so wird so lange eine Kohlensäure-Abspaltung erfolgen, bis die Kohlensäure-Atmosphäre in dem Gefäß einen Druck von  $p$  mm Hg erreicht hat. Dieser Betrag ist nur abhängig von der Temperatur, nicht aber von den Mengenverhältnissen des Calciumcarbonates, Oxydes und der Kohlensäure; auch die Gegenwart indifferenten Gase, wie z. B. von Stickstoff, bleibt auf ihn ohne Einfluß.

Von G. ZAVRIEFF wurden für den kohlen sauren Kalk folgende Kohlensäure tensionen gefunden:

Tabelle 1.

t = 725	815	840	870	892	910	926°
p = 67	230	329	500	626	755	1022 mm.

Diese Zusammenstellung besagt:

Bei 870° z. B. entspricht p 500 mm Hg. Ist dieser Druck im Gasraume erreicht, dann tritt Stillstand in der Reaktion ein; die Zersetzung des kohlen sauren Kalkes hört auf. Tragen wir dafür Sorge, daß p ständig unterhalb 500 mm Hg bleibt, dann muß alles Carbonat in Oxyd übergehen. Das Umgekehrte geschieht, wenn wir in der Gasschicht den Kohlensäure druck höher als 500 mm halten; die Reaktion ist reversibel. Steigern wir t auf 910°, so erreicht die Kohlensäure spannung den Betrag von 755 mm Hg. Bei 910° C könnten wir also das gesamte Carbonat zerstören, wenn wir unter Atmosphärendruck arbeiten und der entstehenden Kohlensäure Gelegenheit zum Entweichen bieten. Dies ist nun auch der Punkt, der bei unseren thermischen Untersuchungen eine Rolle spielt, sofern wir, wie dies hier geschieht, mit offenem Gefäße, also unter Atmosphärendruck arbeiten. Die mit der Erreichung der Tension von einer Atmosphäre verknüpfte stärkere Zerlegung des Carbonats benötigt eine bedeutende Wärmemenge, die der Erhitzung der Substanz verloren geht; der Zeiger des Voltmeters verhardt.

Freilich ist so die Temperatur, wo die Tension dem Betrage von genau einer Atmosphäre entspricht, nur angenähert zu ermitteln. Bei der nicht zu umgehenden verhältnismäßig raschen Erhitzung wird die Anomalie in der Erhitzungskurve in höhere Temperaturzonen verschleppt. Der Druck in der Gasschicht erreicht für Kohlensäure bei 910° nur dann die Höhe von einer Atmosphäre, wenn das System genügend lange Zeit sich überlassen bleibt, und sich Gleichgewicht zwischen  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$  einstellen kann.

(Schluß folgt.)

## Besprechungen.

O. Abel: Grundzüge der Paläobiologie der Wirbeltiere. E. Schweizerbart, Stuttgart 1912. 708 p. 470 Fig.

Dieses Buch bringt an Material und Methode viel Neues. Paläobiologie ist die Anwendung der ethologischen Methode in der Paläontologie. Die ethologische Methode ist hauptsächlich durch DOLLO eingeführt worden. Ethologie besteht in der Erforschung

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: [1912](#)

Autor(en)/Author(s): Friedrich K.

Artikel/Article: [Ueber ein einfaches Verfahren zur ersten Orientierung beim Studium der thermischen Dissoziation und der Konstitution leicht zerlegbarer Mineralien. 174-184](#)