

THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE VON CALCIUMOXALAT UNTER VERMINDERTEM DRUCK

E. ROBENS, R. SIEGLEN und G. WALTER

Battelle-Institut e. V., Frankfurt (Main), B.R.D.

(Eingegangen am 8. April 1971)

It is suggested to carry out thermogravimetric measurements at pressures between 1 and 100 torr. In this pressure range thermal gas flow will cause only small disturbances, and the gas evolution will be much less inhibited by the surrounding gas than at higher pressures. In a thermal analysis of calcium oxalate, carried out with an apparatus containing a pressure controller, the weighing disturbances were reduced to a few micrograms.

Die thermogravimetrische Analyse bei kontinuierlich erhöhter Temperatur (TGA) wird meist in Luft oder in einem Schutzgas unter Atmosphärendruck vorgenommen. Dies hat den Nachteil, daß die Gasabgabe aus der Probe durch das umgebende Gas in schlecht kontrollierbarer Weise gehemmt und die Messung durch Konvektion gestört wird. Einwandfrei reproduzierbare Thermogramme erhält man bei Messungen im Hochvakuum. Jedoch tritt hierbei eine andere experimentelle Schwierigkeit auf: Bei einer starken Gasabgabe läßt es sich kaum vermeiden, daß der Druck in der Umgebung der Probe über den Wert von 10^{-4} Torr hinaus ansteigt. In dem Bereich zwischen 10^{-4} und 10^{-1} Torr haben aber die Knudsenkräfte infolge thermischer Gasströmungen ihr Maximum. Sie entstehen bei inhomogenen Temperaturverteilungen, wie sie bei thermogravimetrischen Arbeiten unvermeidlich sind, und bewirken scheinbare Gewichtsänderungen.

Konvektion und Knudsenkräfte sind von Temperaturfeld, Gasart und -druck sowie den geometrischen Gegebenheiten in der Apparatur abhängig. Bei den üblichen Anordnungen gibt es jedoch zwischen etwa 1 und 100 Torr einen Bereich, in dem einerseits die Stärke der Knudsenkräfte bereits abgeklungen ist und andererseits Konvektion noch nicht beobachtet wird [1]. Um zu prüfen, ob dieser Druckbereich für die TGA praktikabel ist, haben wir einige thermogravimetrischen Kurven von Calciumoxalat bei einem Druck von wenigen Torr gemessen.

Calciumoxalat wurde durch Fällung aus Calciumchloridlösung mit Ammonoxalat hergestellt. Die Messung erfolgte mit dem Sartorius-Thermogravimat [2]. Das Gerät war mit einer Gastschen Mikrowaage für eine Höchstlast von 25 g (kleinster Skalenwert: 1 μ g) und einem 1100°-Doppelrohröfen ausgerüstet. Mit dem eingebauten Druckregler wurde ein Stickstoffdruck von 1.6 Torr vorgegeben. Für die Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs wurde 10°/min gewählt.

Die Temperaturkurve (T in Abb. 1) wurde in einem unmittelbar neben der Waagschale angeordneten Nickelblock gemessen, der sonst als DTA-Gerät dient. Eine Temperaturmessung unmittelbar in der Waagschale erübrigt sich angesichts der über 100 mm langen temperaturkonstanten Zone um die Waagschale und angesichts der kleinen Probenmenge. Die etwa linear ansteigende Solltemperatur wurde anhand der Anzeige eines an der Ofenwicklung befindlichen Thermoelements (T_h) gesteuert.

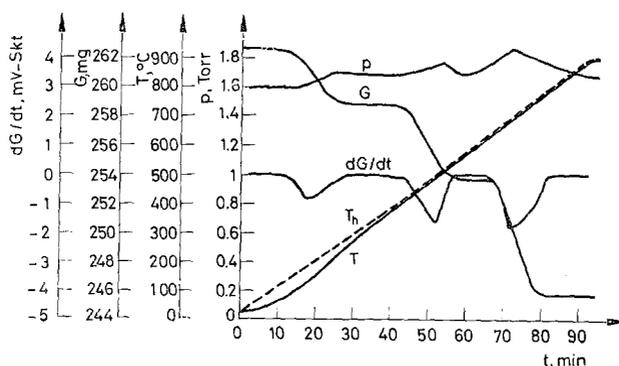


Abb. 1. TG und DTG Kurven an Calciumoxalat. p = Druck, G = Gewicht, dG/dt = DTG-Kurve, T_h = Heizertemperatur, T = Proben temperatur

Die Trocknung der zunächst 263 mg schweren Probe erfolgte auf der Waagschale im Vakuum bei Raumtemperatur. Das Gewicht nahm dabei um 0.3 mg ab. Bei der TGA wich der Temperaturverlauf an der Probe (T) bis etwa 350° erheblich von der Ofentemperatur (T_h) ab. Bei höheren Ansprüchen müßte deshalb der Programmgeber für die Temperatur entsprechend korrigiert werden. Der Druckregler ließ Erhöhungen des Drucks (p) durch die freigesetzten Gase bis zu 0.3 Torr zu. Bei dem gewählten Solldruck ist dieser Druckanstieg für die Gewichtsanzeige ohne Belang.

Der Gewichtsverlauf (G) entsprach qualitativ dem von anderen Autoren [3] beobachteten Verlauf. Die bei 50° einsetzende Entwässerung war bei 250° beendet. Zwischen 400 und 550° erfolgte die Umsetzung in CaCO_3 unter CO -Abgabe. Zwischen 650 und 800° wurde CO_2 abgegeben, und es entstand CaO . Bei den hinsichtlich der Empfindlichkeit der Waage verhältnismäßig großen Gewichtsänderungen trägt deren Ableitung dG/dt nicht allzuviel zur Verdeutlichung der TG-Kurve bei. Lediglich die Wendepunkte der Gewichtskurve können so genauer lokalisiert werden.

Die Streuung der Gewichtsanzeige war während des ganzen Versuchsablaufs mit wenigen Mikrogramm sehr gering.

Literatur

1. W. KUHN, E. ROBENS, G. SANDSTEDE, G. WALTER, in: C. H. MASSEN, H. J. VAN BECKUM (Hrsg.): *Vacuum Microbalance Techniques*, Bd. 7, S. 161—172. Plenum Press, New York, 1970.
2. H. FISCHER, E. ROBENS, G. SANDSTEDE, R. SIEGLEN, G. WALTER, in: TH. GAST, E. ROBENS (Hrsg.): *Vacuum Microbalance Techniques*, Bd. 9. Plenum Press, New York, 1971 (in Vorbereitung).
3. C. DUVAL: *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, 2. Aufl. Elsevier, Amsterdam, 1961.