

Über die Thermogravimetrie und die Differenzthermoanalyse

Von

Björn Schulz,

Berlin 2003

Methoden der Thermochemie

- Thermogravimetrie (TG. DTG)
- Differenz-Thermo-Analyse (DTA)
- Knudsen-Effusions-Massen-Spektrometer
- Dynamisches-Wärmestrom-Kalorimeter
- Hochdruck-Massen-Spektrometer
- Hochtemperatur-Rheologie-Geräte (Randwinkel-Messstand, Rotations-Viskosimeter und Dichte-Messstand)
- Hochtemperatur-Rheologie-Geräte (Randwinkel-Messstand, Rotations-Viskosimeter und Dichte-Messstand)
- Auslagerungsexperimente
- Dampftransport-Technik
- Leitfähigkeits-Messungen

Thermodynamische Methoden

Kalorimetrie und thermische Analyse befassen sich mit Wärme und Wärmeeffekte:

beide: **apparativ ähnliche Methoden**, Abgrenzung manchmal schwierig.

Ziele der Methoden:

Kalorimetrie: Ermittlung von Wärmemengen (Enthalpieänderungen)

Thermische Analyse: Untersuchung temperaturabhängiger Prozesse,

Thermische Analyse allg.: Beobachtung der Änderung einer ausgewählten Eigenschaft eines Stoffes

beim Durchlaufen eines Temperaturprogramms:

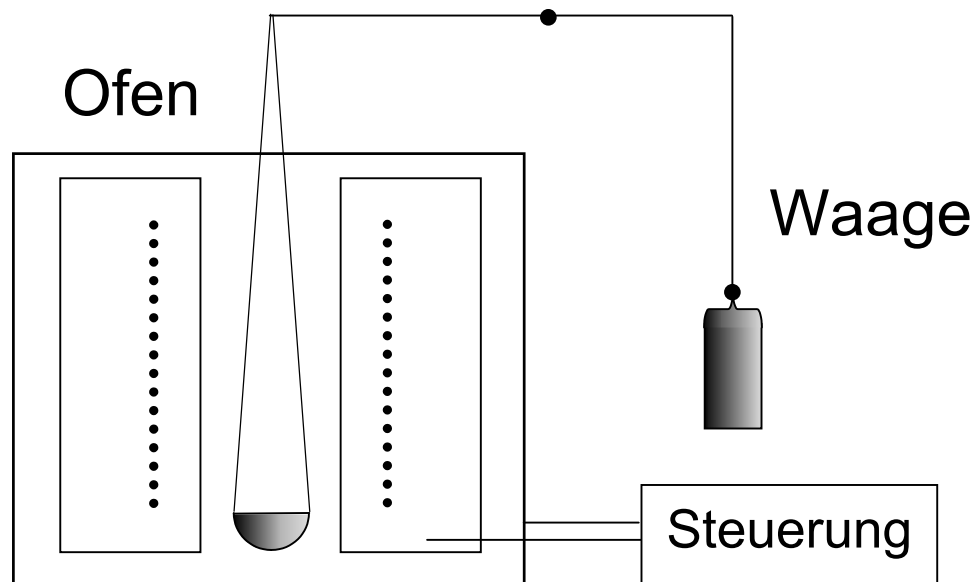
- Massenänderung,
- Enthalpieänderung
- Mechanische, elektrische, magnetische, elektromagnetische, akustische Stoffänderungen

Methoden der thermischen Analyse:

- **Thermogravimetrie** (Änderung der **Masse**)
- **Thermomechanometrie** (Änderung v. z.B. **Länge, Volumen, Elastizität**)
- **Differenzthermoanalyse** (Änderung der **Enthalpie**)
- **Thermoelektrometrie** (Änderung der **elektrischen Leitfähigkeit, Kapazität**)
- **Thermoelektromagnetometrie** (opt. **röntgenograph. Methoden**)
- **Thermoakustometrie** (Änderung **akustischer Eigenschaften**)
- **Thermomagnetometrie** (Änderung **magnetischer Eigenschaften**)

Thermogravimetrie

- Untersuchung von Massenänderung einer chemischen Substanz beim Erhitzen (Temperaturprogramm)
- Prinzip der Messung:



Magnetschwebewaage

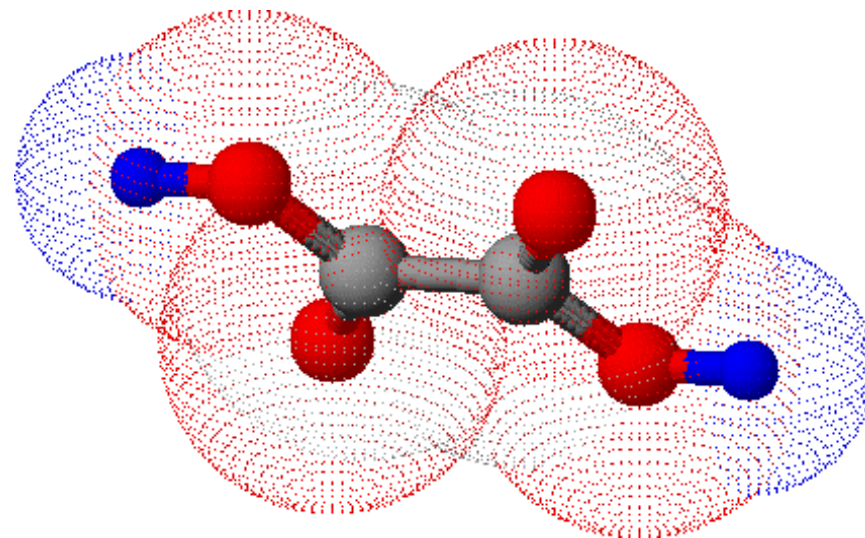
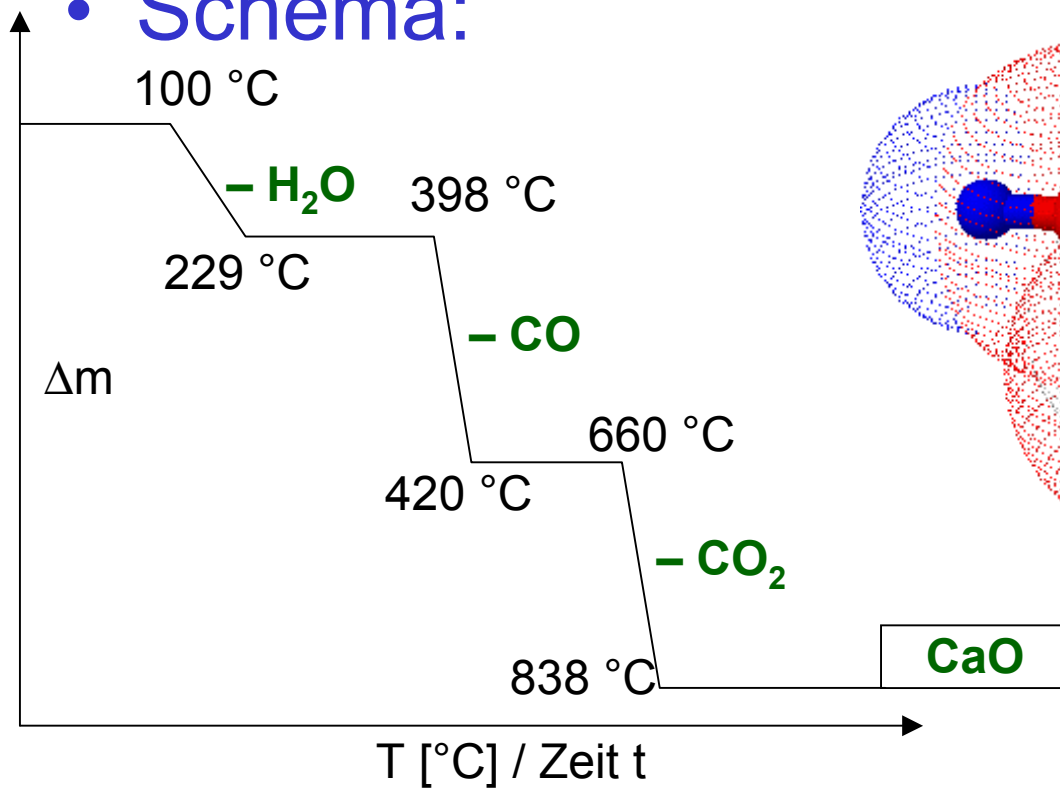
Thermowaage

Masse – Temperatur/Zeit – Diagramm

Calciumoxalat (CaOx)



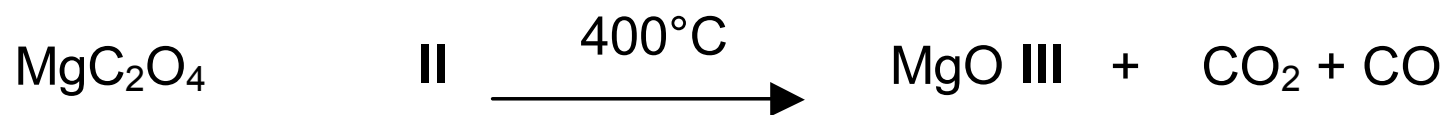
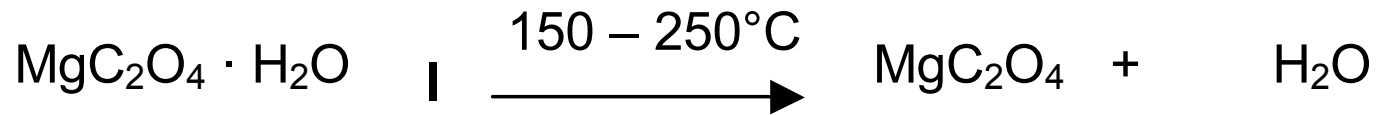
- Schema:



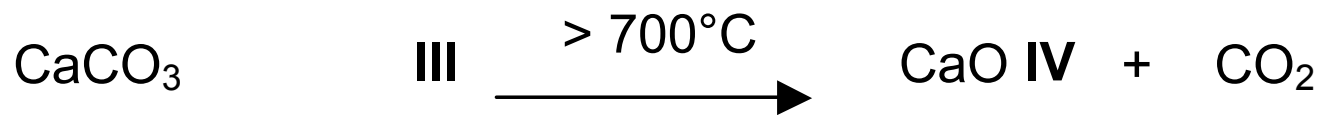
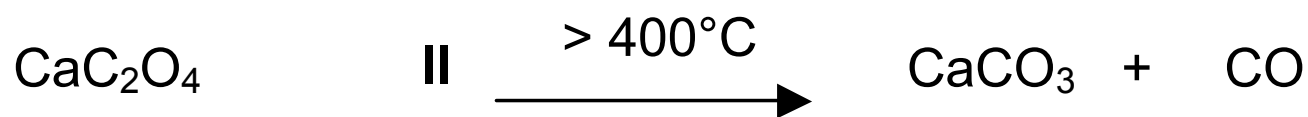
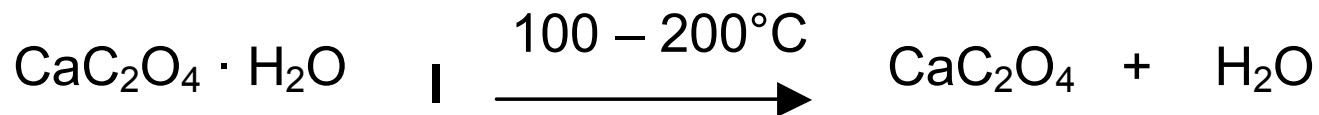
Oxalsäure

TG – Vergleich von MgOx, CaOx

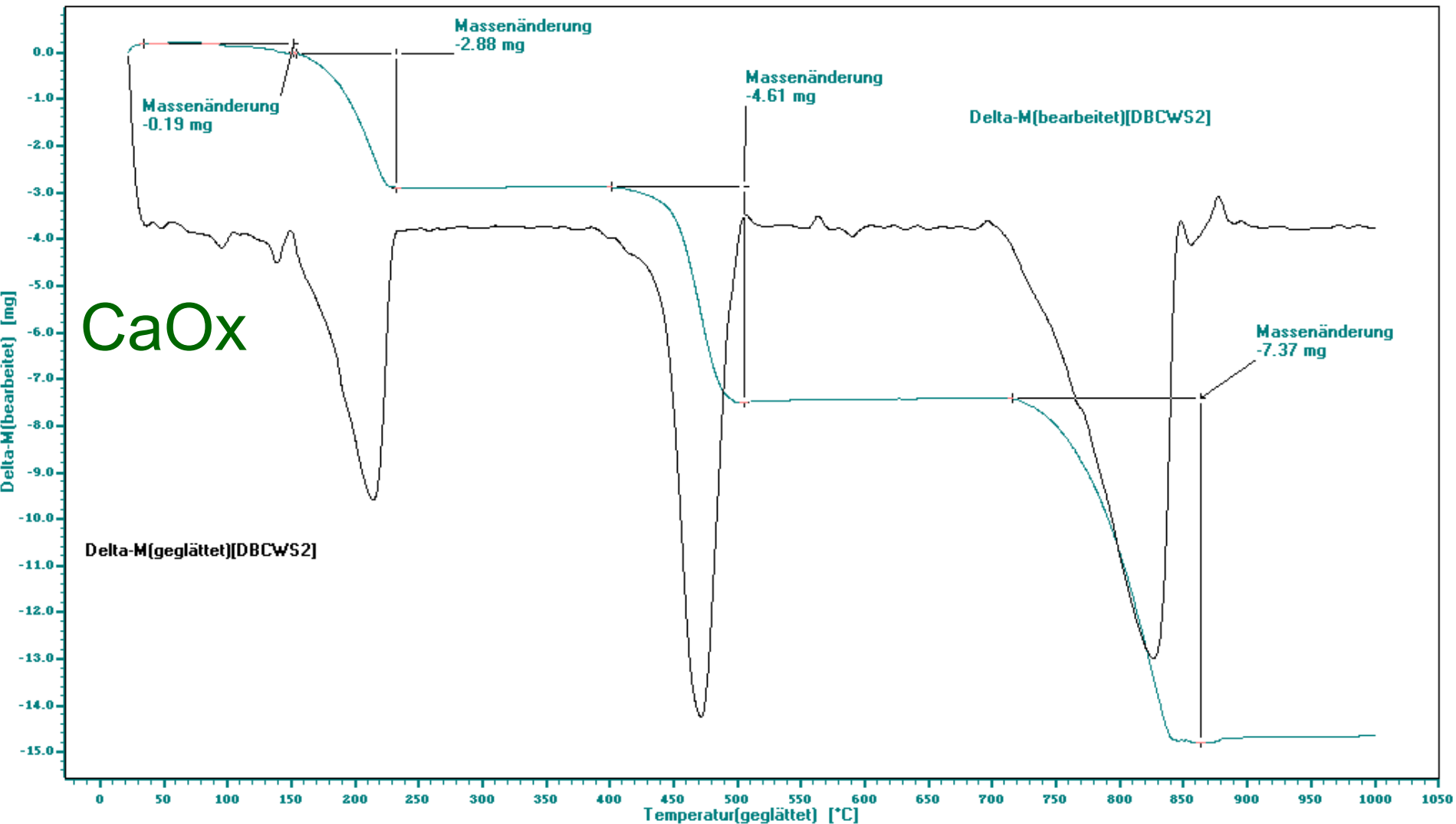
- Magnesiumoxalat (III Stufen)



- Calciumoxalat (IV Stufen)



Eine thermogravimetrische Kurve



Datum/Zeit: 11/13/03 09:11:11 Probe: dbcws2 24.70 mg
Bediener: Friedrich
Labor: AC Atmosphäre: Luft 0.00 l/min
Kommentar: Praktikum Nulldatei: -

Differenzthermoanalyse (DTA)

Begriff:

Differenzthermoanalyse,

Messung einer Temperaturdifferenz (Begriff

Differentialthermoanalyse geht auf einen Übersetzungsfehler zurück:
Differential Thermal Analysis)

Methode:

Messung einer Temperaturdifferenz zweier chemischer Substanzen beim Durchlaufen eines Temperaturprogramms:

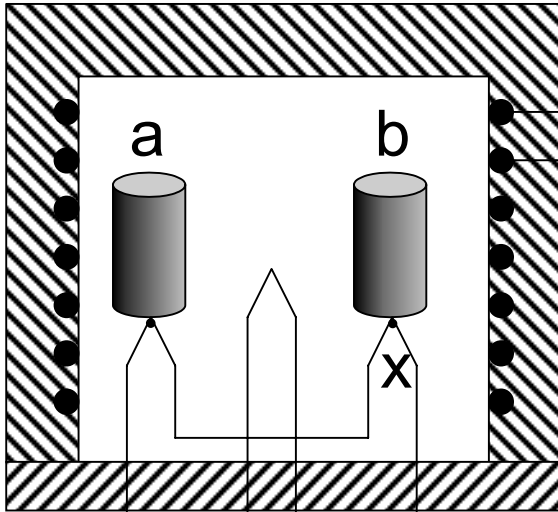
a) **Probesubstanz**

b) **inerte Substanz** (unterliegt in dem betrachteten Temperaturintervall keine chemischen Änderungen)

Temperaturprogramm: eine **lineare Temperaturerhöhung** bzw. –erniedrigung mit definierter Heizrate $\Delta T/\Delta t$.

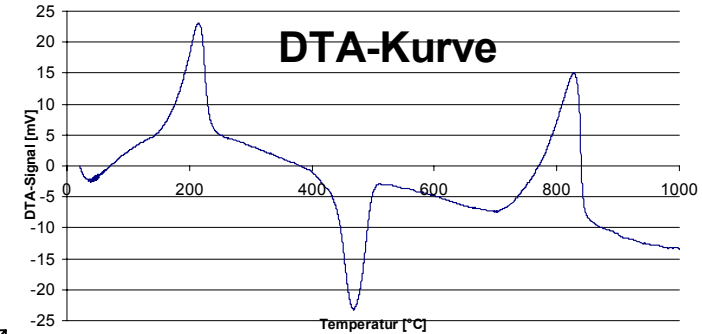
Erfassung der Temperaturdifferenz mit **Thermoelementen** (Messung der „**Thermospannung**“)

Prinzip der DTA am Beispiel CaOX

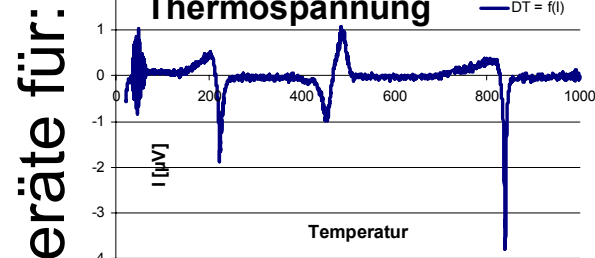


Ofen

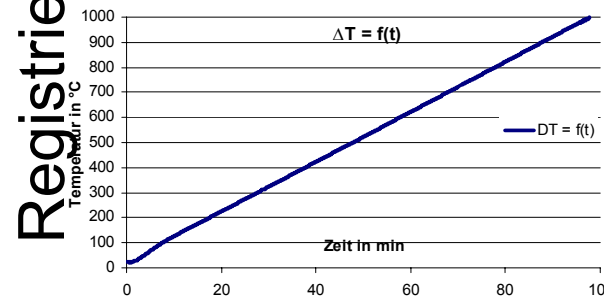
Steuergeräte



Temperaturdifferenz



Temperatur



Registriergeräte für:

X – Thermoelemente
(je nach Temperaturbereich mgl.:

- Edelmetalllegierungen
z.B. Pt/Ir 90/10
- Nichtedelmetall
z.B. Chromel, Alumel)

- a) Probe
- b) Intersubstanz

Methoden der DTA

- Einfache Thermoanalyse (TA): $T = f(t)$
- Differenzthermoanalyse (DTA): $T_A - T_B = f(t)$
- Differenzthermoanalyse (DTA): $T_A - T_B = f(T_A)$
- Derivative Thermoanalyse (dT_A): $\frac{dT_A}{dt} = f(t)$
- Thermo-derivative Thermoanalyse (TdTA): $T_A = f\left(\frac{dT_A}{dt}\right)$

Exkurs: historische Entwicklung der DTA

- 1887 „Über die Einwirkung der Wärme auf die Tone“ von **Le Chatelier**
- 1899 Einführung des „neutralen Körpers“ durch **Roberts-Austen**
- **Carpenter, Keeling und Burgess** verbessern das Messprinzip hinsichtlich der Schaltung der Thermoelemente, sowie symmetrische Anordnung der Proben
- **Saladin** führt das Doppelgalvanometer ein (optisches System, registriert $\Delta T = f(T_S)$ in kartesischen Koordinaten mit Abszisse und Ordinate)
- 1920 – 1930:
 - Messungen an Tonmineralen, Silikaten, Metallen und Legierungen,
 - **Verbesserungen:**
 - Anfertigung spezieller Tiegel und Tiegelhalterungen für pulverförmige Proben,
 - Linearer Temperaturanstieg durch Temperaturreglereinrichtungen,
 - Bessere Registriertechniken
- nach 1945:
 - Entwicklung von **Theorien zur quantitativen Auswertung** von DTA-Kurven,
 - **Verbesserung der Messanordnung** durch elektronische Elemente, Gleichstromverstärker, bessere Waagen, u.a. wurde die Empfindlichkeit stark verbessert, viele neue Anwendungsgebiete wurden erschlossen

Einfluss der Versuchsbedingungen

– *allgemeine Parameter nach Deeg** –

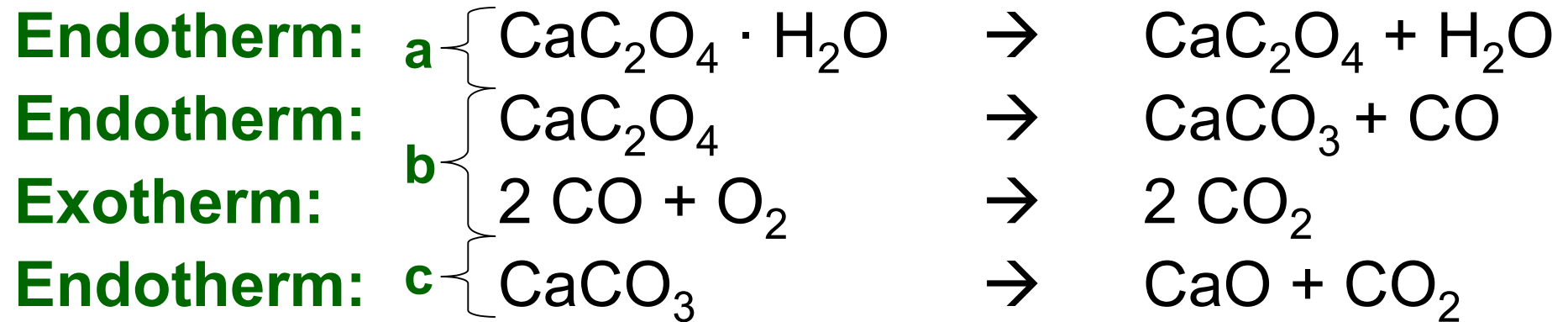
- Anfangstemperatur der Versuchskörper
- Aufheizkurven der Versuchskörper
- Wärmeleitfähigkeit der Versuchskörper
- Dichte der Versuchskörper
- Geometrie der Versuchskörper
- Geometrie der Thermoelemente
- Wärmetönung stattfindender Reaktionen
- Konzentration an reagierender Substanz in der Probe
- Zeit

ferner:

- Teilchengröße und Packungsdichte der (mgl. homogenen) Probesubstanz
- Material der Probenhalterung
- Inertsubstanz bzw. Vergleichssubstanz

* **Ber. Dtsch. Keram. Ges. 33 (1956), 321 – 329**

DTA von Calciumoxalat

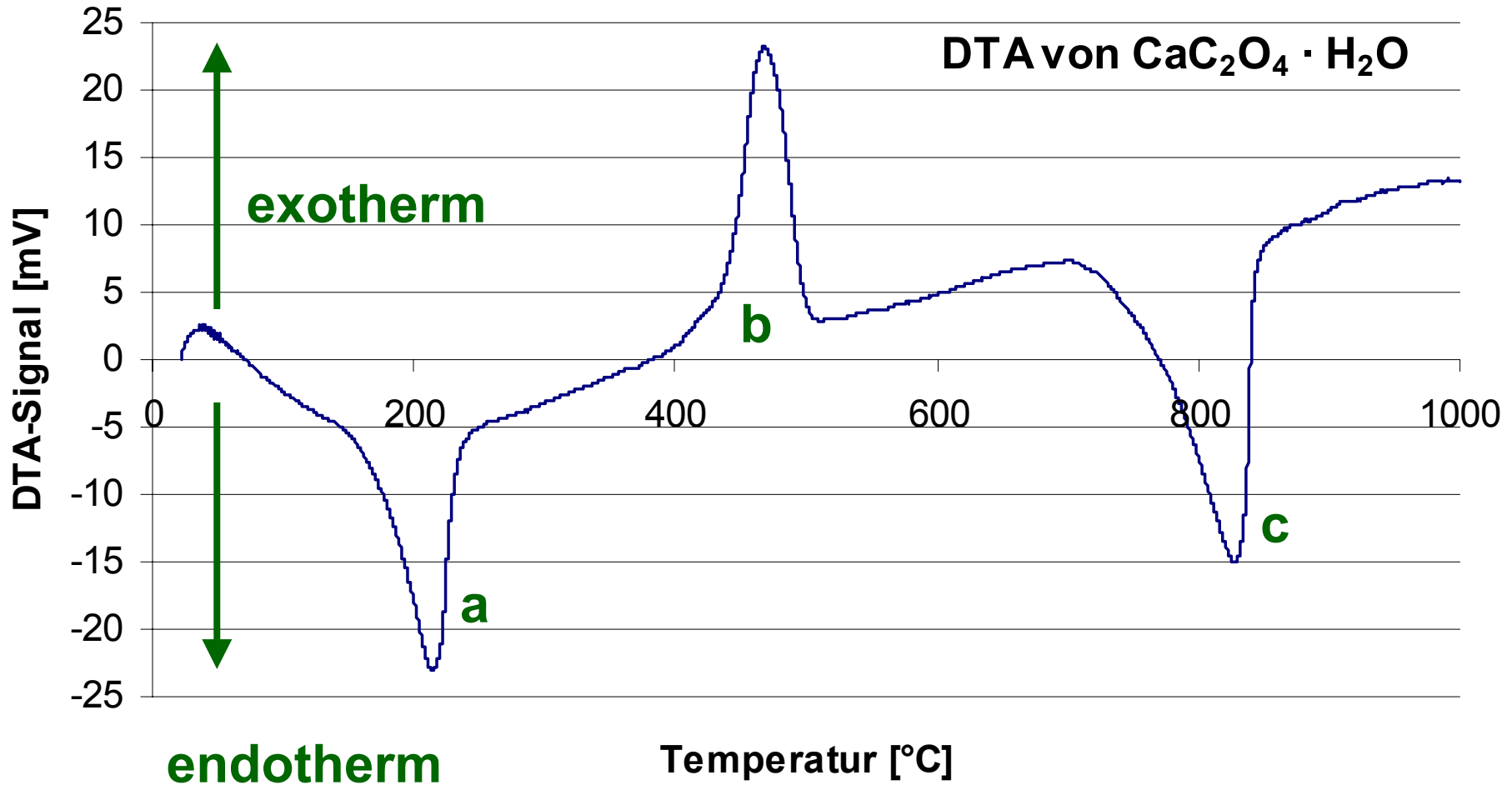


Bei Raumtemperatur wird die Reaktionswärme der CO-Abspaltung (**+15,5 kcal/mol**) durch die stark exotherme Oxidation zu CO₂ (**- 67,7 kcal/mol**) überkompensiert.

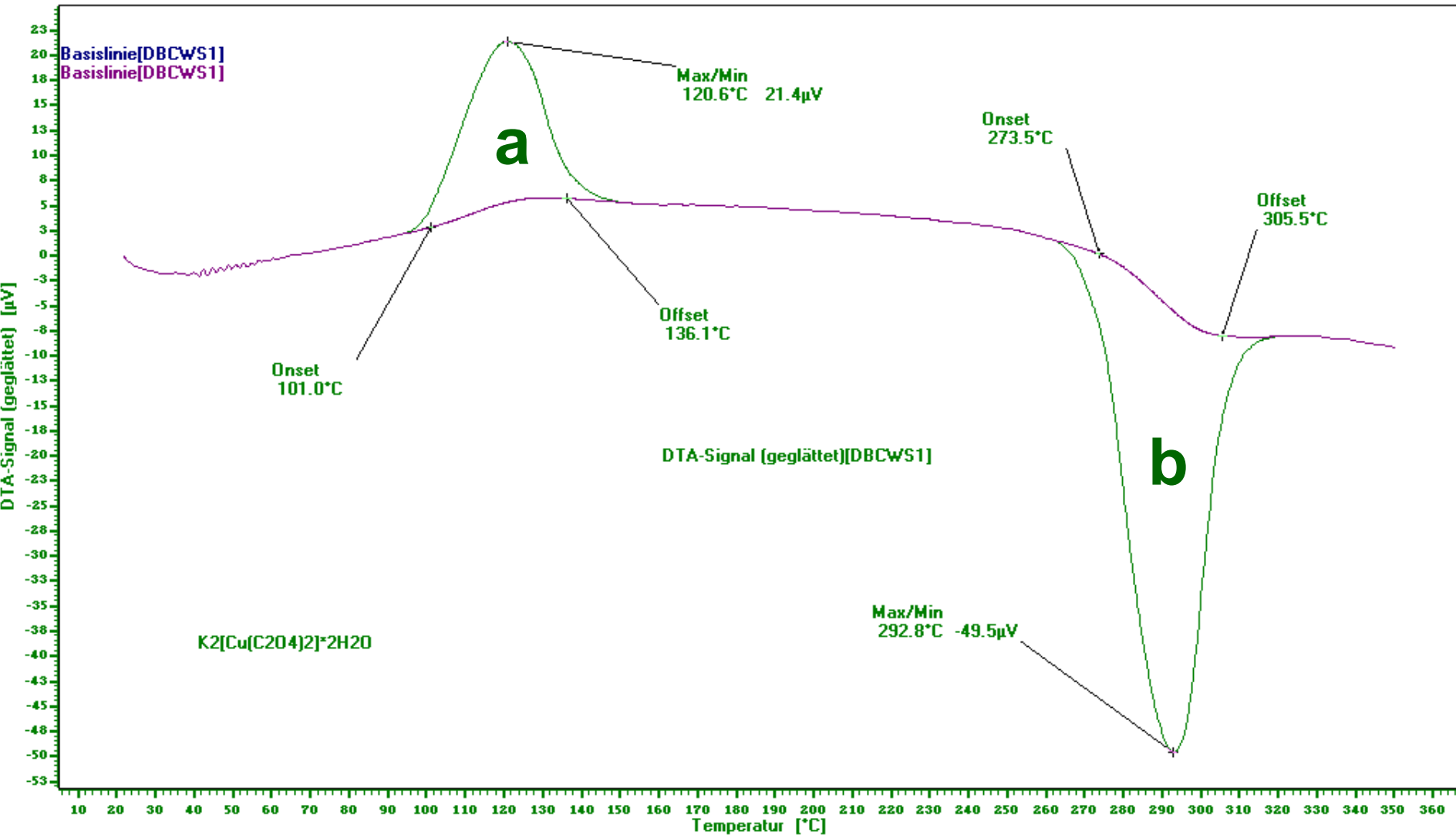
Daher ist nur ein exothermer Effekt beobachtbar!

Die DTA bei stark vermindertem Druck (bzw. Inertgasatmosphäre) führt zu einer Verschiebung der Gleichgewichtstemperaturen (Erniedrigung), der exotherme Effekt tritt zurück, so dass nur noch drei endotherme Effekte bei der Zersetzung von Calciumoxalat beobachtet werden.

DTA-Kurve zum Calciumoxalat



DTA-Kurve zum Kupferoxalat (CuOx)



Datum:	11/12/03	Kommentar:	Praktikum	Null:	-
Zeit:	11:52:41	Probe:	dbcws1		21.50 mg
Bediener:	Friedrich	Referenz:	Al2O3		24.70 mg
Labor:	AC	Atmosphäre:	Luft		0.00 l/min

Untersuchung chemischer Reaktionen

- **Konzentration nicht an der Reaktion beteiligter Stoffe** (Lösemittel, Verdünnungsmittel), z.B. **Wasser als Adsorptionsschicht** durch die Lagerung des Analyten,
- **Parameter der Reaktionskinetik** (**Aktivierungsenergie, Frequenzfaktor, Reaktionsordnung** etc.)

Einfluss der Ofenatmosphäre

a) Druck

Änderung des Druckes bewirkt eine Verschiebung der peak-Temperatur, **Gleichgewichtstemperatur** durch den Druck der Ofenatmosphäre sowie Partialdruck der Komponente bestimmt

b) **Chemische Reaktionen** mit dem Gasen der Ofenatmosphäre, führt zur Anreicherung mit **Nebenprodukten** auf der Substanzoberfläche!

c) **Mechanismus** mancher chemischer Reaktionen ist von den Gegebenheiten in der Ofenatmosphäre (bes. **Gasdruck**) abhängig

Zersetzung von Ammoniumnitrat **a) bei Normaldruck**, führt zu einer stark exothermen Zersetzungsreaktion:



b) unter verminderten Druck wird ein endothermer Zersetzungsprozess beobachtet (Krienscher Mechanismus):



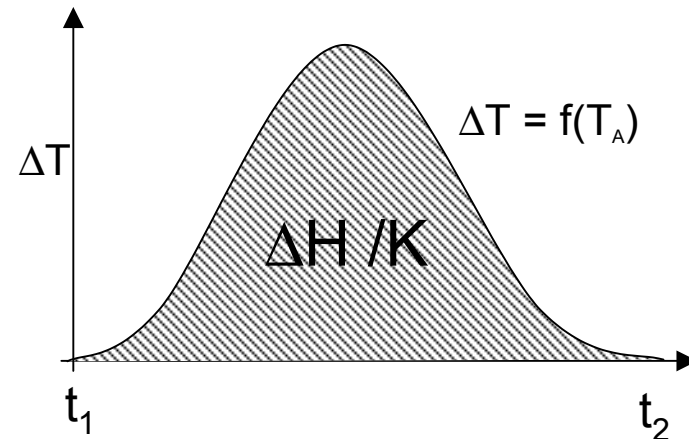
Beispiel:

Exkurs: Das Flächenintegral eines DTA-Peaks

$$T_A - T_B := \Delta T = f(T_A)$$

$$\Rightarrow \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = A_{\text{Peak}} \quad K - \text{Wärmeübergangskoeffizient}$$

$$\int_{t_1}^{t_2} \Delta W dt = \int_{t_1}^{t_2} \bar{K} \cdot \Delta T dt = \Delta H$$



Anwendungen der DTA

- Untersuchung chemischer Reaktionen
Beispiel: Zersetzung und Zusammensetzung von Cerussit:
 $\text{PbCO}_3 \rightarrow \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3 \rightarrow 2 \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3 \rightarrow \text{PbO}$
- Untersuchung physikalischer Umwandlungen in Substanzen und Substanzgemischen Beispiel: Qualitative Phasenanalyse
- Vorzeichen und Reversibilität thermischer Effekte
- Reinheitsbestimmungen

Theorie von Herington:

$$\frac{\frac{d(\Delta T_1)}{dt}}{\frac{d(\Delta T_2)}{dt}} = B \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

Verunreinigungen von bis zu 0,00078 mol% nachweisbar!

- Bestimmung kalorischer Daten, quantitative Analysen (komplizierte Modelle, Bestimmung über Umwegen)

Anwendungen der DTA (II)

- Metall- und Legierungsanalytik
- Analyse anorganischer Salze (z.B. Komplexe)
- Analyse von Baustoffen, Silikaten, SiO_2 -Materialien
- Gesteinsanalysen
- Halbleiteruntersuchungen
- Organische Analyse (bes. Polymere)
- Analyse von Brennstoffen, Sprengstoffen
- Katalysatorforschung