

TG-Messungen an Calciumoxalat-Monohydrat

Dr. Ekkehard Füglein und Dr. Stefan Schmörlzer

Einleitung

Oxalate sind die Salze der Oxalsäure $C_2H_2O_4$ ($COOH$)₂ (Ethandicarbonsäure). Das Calciumsalz der Oxalsäure, das Calciumoxalat, kristallisiert wasserfrei und als Solvat mit einem Molekül Wasser pro Formeleinheit, als Calciumoxalat-Monohydrat $CaC_2O_4 \cdot H_2O$.

Vorkommen und Verwendung

Obwohl Calciumoxalat-Monohydrat das Salz einer organischen Säure ist, kommt es in der Natur als Primärmineral vor. Abbildung 1 zeigt einen Whewellitkristall aus Schlema im

Erzgebirge. Neben dem Whewellit ist noch der Weddellit als zweite mineralische Spezies bekannt [1].

Calciumoxalat ist ferner der Hauptbestandteil von Nierensteinen.

In der Thermischen Analyse wird Calciumoxalat-Monohydrat zur Funktionsüberprüfung von Thermowaagen eingesetzt. Die Substanz ist lagerstabil, unterliegt somit keiner zeitlichen Veränderung und neigt auch nicht dazu, Feuchtigkeit aus der Laboratmosphäre zu adsorbieren. Damit ist es eine ideale Vergleichssubstanz für die temperaturabhängige Überprüfung einer Thermowaage.



Quelle: Rob Levinsky, iRocks.com, CC-BY-SA-3.0

1 Whewellitkristall aus Schlema im Erzgebirge

Messbedingungen

Gerät:

TG 209 **F1** Libra®

Probe:

$CaC_2O_4 \cdot H_2O$

Einwaagen:

8,43 mg (schwarze Kurve in Abbildung 2) und
8,67 mg (rote Kurve in Abbildung 2)

Tiegel:

Al_2O_3

Atmosphäre:

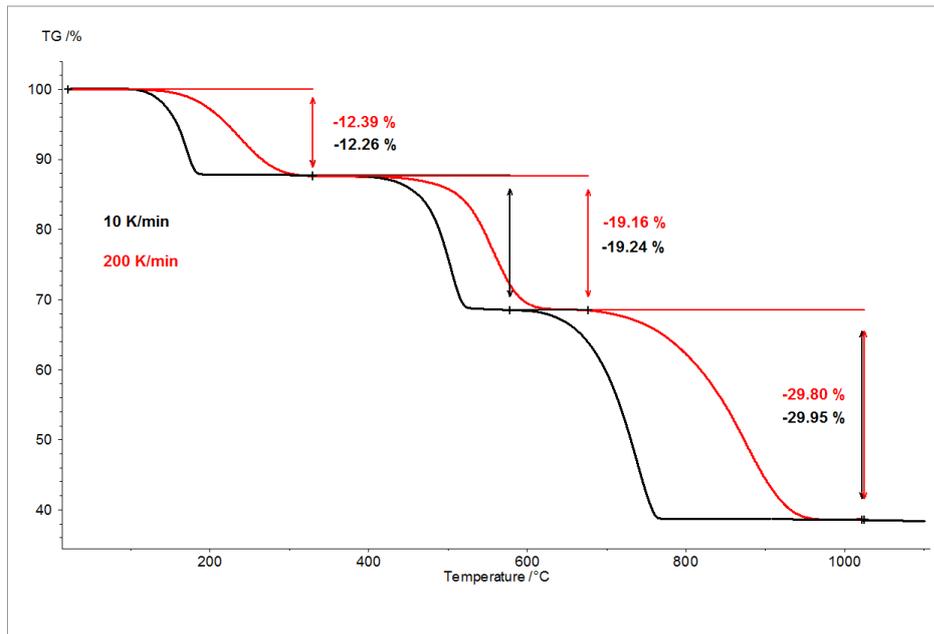
Stickstoff

Gasflussrate:

40 ml/min

Heizrate:

10 K/min (schwarze Kurve in Abbildung 2) und
200 K/min (rote Kurve in Abbildung 2)

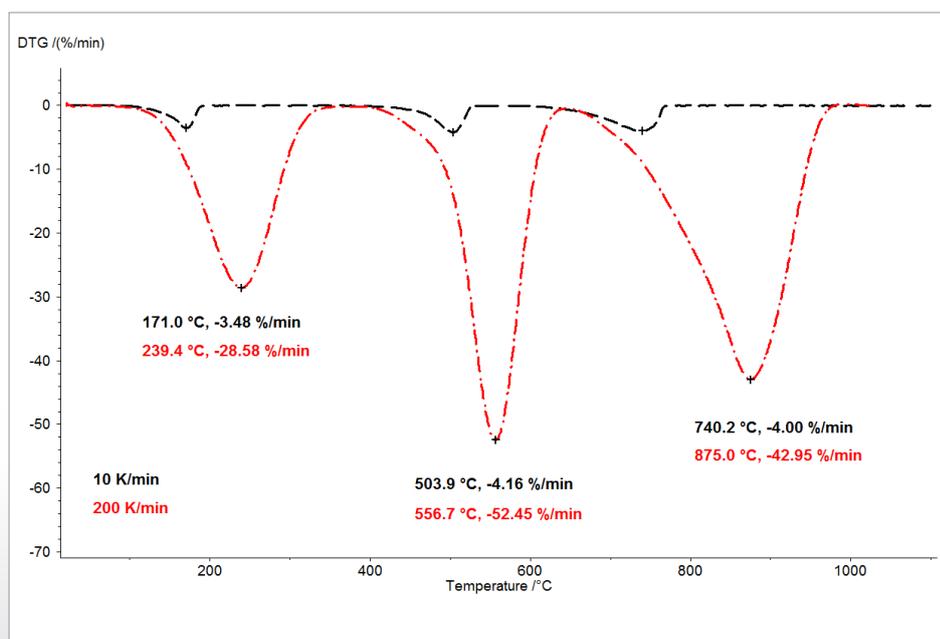


2 Vergleich der TG-Ergebnisse von Calciumoxalat-Monohydrat für zwei Heizraten: 10 K/min (schwarz) und 200 K/min (rot)

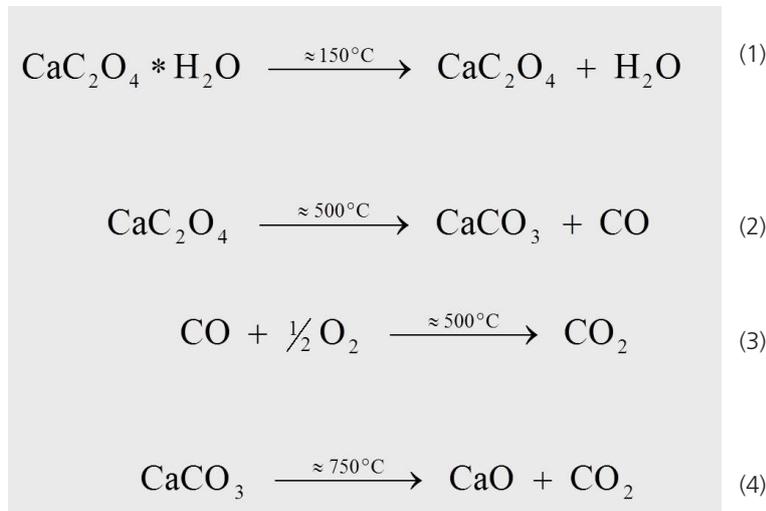
Thermogravimetrie

Heizt man Calciumoxalat-Monohydrat bis 1100 °C auf, so sind mit der Thermowaage drei sehr gut voneinander getrennte Massenverluststufen detektierbar. Abbildung 2 zeigt den Vergleich der thermogravimetrischen Ergebnisse

zweier Messungen an Calciumoxalat-Monohydrat-Proben. Dabei sind die relativen Massenänderungen der Proben über der Temperatur aufgetragen. In Abbildung 3 ist der analoge temperaturabhängige Vergleich der beiden Messungen für die jeweils erste Ableitung der thermogravimetrischen Ergebnisse (DTG) dargestellt.



3 Vergleich der DTG-Ergebnisse von Calciumoxalat-Monohydrat für zwei Heizraten: 10 K/min (schwarz) und 200 K/min (rot)



4 Reaktionsgleichungen für die thermische Abbaureaktion von Calciumoxalat-Monohydrat

Bei ansonsten identischen Bedingungen wurden zwei verschiedene Heizraten gewählt, 10 K/min (schwarze Kurve) und 200 K/min (rote Kurve). Mit steigender Heizrate verschieben sich die Temperaturen der Massenverluststufen zu höheren Werten und die Freisetzungsraten, also die Geschwindigkeiten der Gasfreisetzungen, verzehnfachen sich in etwa (DTG-Minima, Abbildung 3). Die Temperaturverschiebung mit Variation der Aufheizraten ist gut bekannt und kann zur weiteren Auswertung von kinetischen Daten herangezogen werden [2]. Neben der Temperaturverschiebung ist wichtig festzuhalten, dass die Quantifizierung der Massenverluststufen von der Heizrate unabhängig ist. Damit steht die gesamte Information über den thermischen Abbau von Calciumoxalat-Monohydrat bei einer Aufheizrate von 200 K/min ebenso zur Verfügung wie bei der eher üblichen Aufheizrate von 10 K/min. Folglich geht bei der Variation der Heizrate prinzipiell keine Information verloren. Wenn man jedoch berücksichtigt, dass die Messung mit 10 K/min in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 1100 °C nahezu zwei Stunden in Anspruch nimmt und die Messung mit 200 K/min bereits in fünf Minuten beendet ist, resultiert eine enorme Zeitersparnis bei gleichem Informationsgehalt.

Die Reaktionsgleichungen für die thermische Abbaureaktion von Calciumoxalat-Monohydrat sind in Abbildung 4 gezeigt. Bei etwa 170 °C, bezogen auf die Messung mit 10 K/min, wird unter Abspaltung von Wasser aus dem Monohydrat das wasserfreie Calciumoxalat gebildet (1). Bei etwa 500 °C wandelt sich Calciumoxalat in Calciumcarbonat (CaCO₃) um und Kohlenmonoxid (CO) wird abgespalten (2). Die Folgereaktion, bei der das freigesetzte Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid (CO₂) oxidiert wird (3), kann nur in einem sauerstoffhaltigen Spülgasstrom stattfinden (z.B. synthetische Luft oder Sauerstoff). Bei einer Temperatur von 750 °C zersetzt sich Calciumcarbonat in Calciumoxid unter Abgabe von CO₂ (4).

Literatur

- [1] <http://www.mineralienatlas.de> und <http://www.wikipedia.de>
 [2] NETZSCH *Thermokinetics*