

4 Die Thermogravimetrie

4.1 Das Messprinzip

Bei der Thermogravimetrie (TG) wird die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die dazu verwendete Waage mit allem zur Messung notwendigen Zubehör nennt man „Thermowaage“. Die wesentlichen Bestandteile einer Thermowaage sind:

1. der Ofen mit dem Temperaturregler,
2. die Waage
3. die Einrichtungen, um eine gewünschte Atmosphäre im Probenraum herzustellen und
4. die Einrichtungen zur Aufzeichnung und Verarbeitung der Messwerte (Abbildung 4.1).

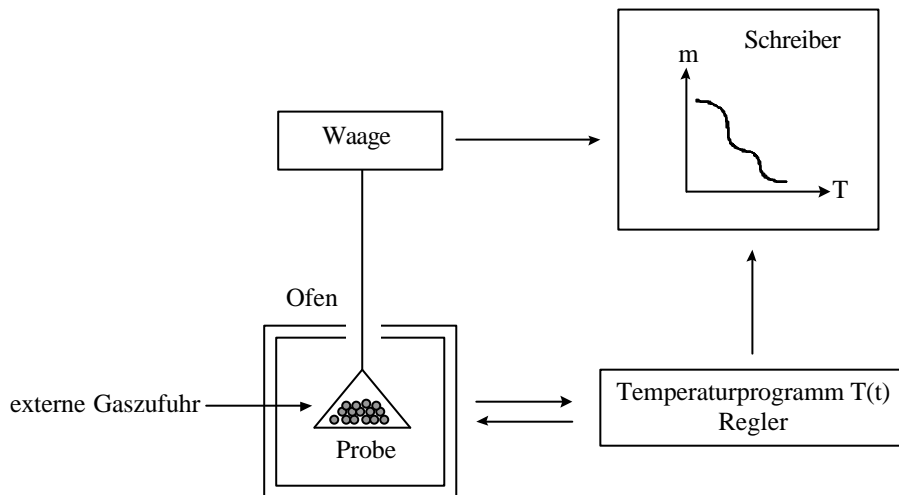


Abb. 4.1: Messeinrichtung zur Thermogravimetrie.

Bei der Messung wird die Probentemperatur T (genauer: die Ofentemperatur) mit konstanter Heizrate $\beta = dT/dt$ erhöht. Dabei kann die Probe beim Verdampfen oder bei Zersetzungsreaktionen flüchtige Komponenten an die Umgebung abgeben oder sie kann aus der Umgebung Reaktionspartner aufnehmen (z.B. Oxidation). Die Messgröße ist also:

$$m = m(T) \text{ oder } \Delta m = m(T) - m_0$$

Die Messgröße hängt nicht nur vom Temperatur-Zeit-Programm und den Probeneigenschaften ab, sondern auch von weiteren Einflussgrößen, wie der Atmosphäre im Probenraum. Die Probenoberfläche grenzt das System „Probe“ gegen die Umgebung ab. Die Umgebung ist bei thermogravimetrischen Untersuchungen normalerweise ein inertes Gas (z.B. N_2 oder Ar), das die Probe laminar umströmt. Von der Probe abgegebene Reaktionsprodukte werden durch die

Gasströmung so rasch entfernt, dass kein Rückstrom und damit keine Rückreaktion auftritt, wie es in einer stehenden Atmosphäre der Fall sein könnte. Soll die Probe mit einem Gas reagieren, so wird dieses Gas dem strömenden Inertgas zugemischt oder es umgibt die Probe ruhend oder strömend ohne inerte Anteile.

4.2 Reaktionstypen

In der nachfolgenden Aufstellung sind einige Reaktionstypen zusammengefasst, die thermogravimetrisch untersucht werden können. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Proben temperatur während des Versuches ansteigt.

- Probe → Gas (Verdampfung, Sublimation, Dissoziation)
- Probe → festes Reaktionsprodukt + Gas (Desorption, Zersetzung)
- Probe + Gas → festes Reaktionsprodukt (z.B. Oxidation)
- Probe + Gas → festes Reaktionsprodukt + gasförmiges Reaktionsprodukt
(z.B. Reduktion)

TG-Kurven (Thermogramme) liefern demnach Informationen über die Temperatur-beständigkeit einer Probe und die Temperaturbereiche, in denen Reaktionen ablaufen.

4.3 Thermogramme

Ein Thermogramm zeigt die augenblickliche Masse in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Aufzeichnung der ersten zeitlichen Ableitung des Messsignals $d(\Delta m(T))/dt = d(m(T)-m_0)/dt = dm(T)/dt$ ($m_0 =$ Ausgangsmasse) bietet für die Interpretation der untersuchten Reaktion wertvolle Hilfen. Man nennt $dm(T)/dt$ die „differenzierte thermogravimetrische Kurve (DTG-Kurve)“ (Abbildung 4.2).

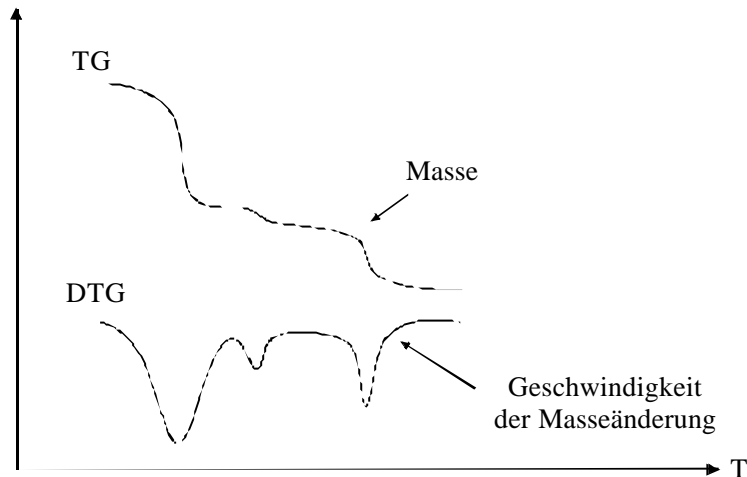


Abb. 4.2: Thermogravimetrische Kurve (TG) und ihre erste zeitliche Ableitung (DTG).

Die zusätzlich zur TG-Kurve gleichzeitig aufgezeichnete DTG-Kurve ermöglicht es:

- kleine oder schwer erkennbare „Stufen“ der TG-Kurve als „Peaks“ in der DTG-Kurve abzubilden und damit Anfangs- und Endtemperatur einer Stufe zu bestimmen,
- Einzelschritte komplexer Reaktionen besser zu trennen und
- die Temperatur des maximalen Reaktionsumsatzes $(dm/dt)_{\max}$ aus der Temperatur des DTG-Peakmaximums zu ermitteln.
- Die Änderung der Probenmasse im Bereich eines DTG-Peaks ist aus dessen Fläche bestimmbar, was bei überlagernden Reaktionen vorteilhaft sein kann.

4.4 Reproduzierbarkeit von Thermogrammen

Die Reproduzierbarkeit der Thermogramme hängt dabei von verschiedenen Messparametern ab, die im folgenden zusammengetragen werden:

1. Probenmenge, Probenoberfläche und Probenpackung
2. Heizrate
3. Ofenatmosphäre
4. thermische Leitfähigkeit der Probe und der Probenhalterung
5. Löslichkeit des umgebenden Gases in der Probe

Dabei soll auf die ersten beiden Punkte näher eingegangen werden, weil sie uns im experimentellen Teil der Arbeit noch einmal begegnen werden.

Im Allgemeinen führt eine gleichmäßige Verteilung der Probe im Probenpfännchen zu symmetrischen und schmalen Peaks in der DTG-Kurve. Durch Temperaturgradienten in ungleichmäßig gepackten Proben „verschmieren“ die Peaks über einen größeren Temperaturbereich und werden asymmetrisch.

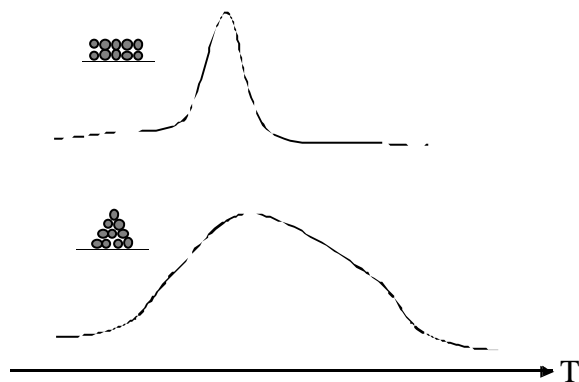


Abb. 4.3: Auswirkung unterschiedlicher Packungsdichten auf den Verlauf von DTG-Kurven.

Somit hängt die Reproduzierbarkeit thermogravimetrischer Messungen empfindlich von der Probenvorbereitung oder der Änderung der Probenbeschaffenheit während des Messvorganges ab.

Die Wahl der optimalen Heizrate ist dann wichtig, wenn Teilreaktionen auftreten, deren Starttemperaturen sich nur wenig unterscheiden. Bei hoher Heizrate findet man breite Peaks der Einzelreaktionen, die über große Temperaturintervalle „verschmiert“ sind. Dadurch überlagern sich die Teilreaktionen derart, dass sie schlecht auflösbar sind.

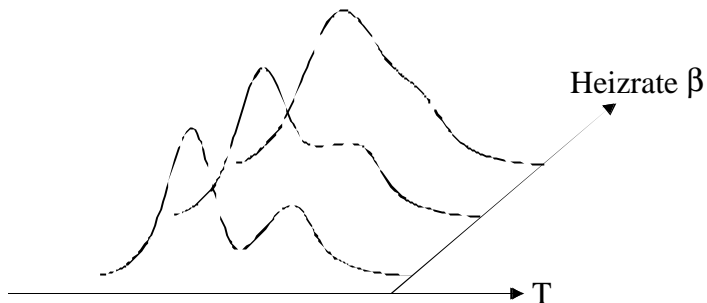


Abb. 4.4: Einfluss der Heizrate β auf die Auflösung unterschiedlicher Teilreaktionen in DTG-Kurven.

4.5 Auswertung und Interpretation der Messkurve

Für die Ablesung charakteristischer Temperaturen sind nur solche Abschnitte der Messkurve geeignet, deren Lage nicht oder nur in geringem Maße durch das Auflösungsvermögen (Rauschen) beeinflusst wird. Darunter fallen die Schnittpunkte der Wendetangenten (T_e , T_f) mit der Basislinie (s. Abb. 4.5). Wenig geeignet sind die Temperaturen der ersten oder letzten erkennbaren Masseänderung (T_i , T_c). Werden charakteristische Temperaturen aus der DTG-Kurve entnommen, so ist zu beachten, dass die hieraus extrapolierten Temperaturen T'_e und T'_f nicht mit den entsprechenden Temperaturen T_e und T_f identisch sind. Die Masseänderung Δm eines einzelnen Reaktionsschritts ist aus der TG-Kurve leicht zu entnehmen, sofern die einzelnen Schritte deutlich getrennt sind, d.h. wenn zwischen zwei Teilreaktionen ein „Plateau“ erreicht wird. Überlagern sich benachbarte Teilreaktionen, so wird die Trennung problematisch.

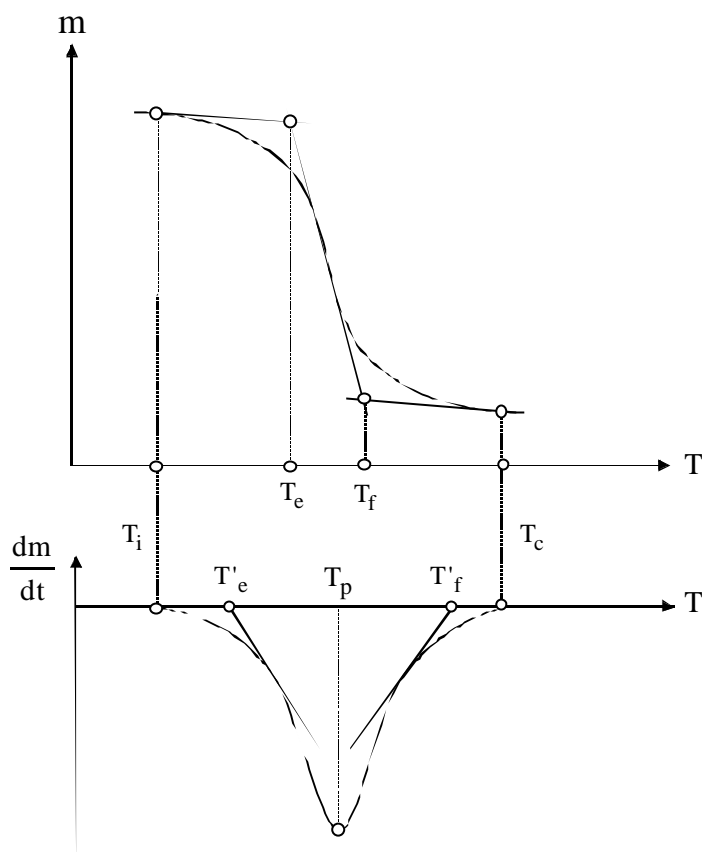


Abb. 4.5: Ermittlung charakteristischer Temperaturen aus der TG- und DTG-Kurve. Die Temperaturen T_e und T'_e , sowie T_f und T'_f sind nicht identisch. T_i und T_c sind die Temperaturen der ersten und letzten Masseänderung. T_e und T_f sind die extrapolierten Anfangs- und Endtemperaturen. T_p ist die Temperatur des Peakmaximums.

Die Reaktionsgeschwindigkeit dm/dt kann, ebenso wie die Temperatur der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit (T_p), aus der differenzierten Messkurve (DTG) abgelesen werden.

Literatur

1. W.F. Hemminger, H.K. Cammenga, Methoden der Thermischen Analyse, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1989)
2. W. Wendlandt, Thermal Methods of Analysis, Chemical Analysis Vol. 19, Wiley (1974)