

# ROLLE DER VERSUCHSVERHÄLTNISSE IN DEN THERMISCHEN UNTERSUCHUNGEN, I

## FORM DES PROBEBEHÄLTERS

Von

J. PAULIK, F. PAULIK und L. ERDEY

Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 4. November 1967)

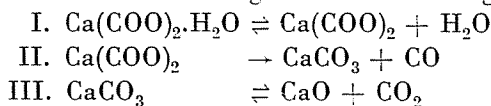
Lange Zeit hindurch widmeten die Thermoanalytiker der Bedeutung der Versuchsverhältnisse keine Aufmerksamkeit. In den letzten Jahren wurden umso mehr Untersuchungen über dieses Problem ausgeführt, deren Ergebnisse sich im folgenden zusammenfassen lassen: Die Versuchsverhältnisse beeinflussen entscheidend den Verlauf eines thermischen Vorgangs, folglich den Verlauf der thermoanalytischen Kurve. Zahlreiche Fragen sind aber bisher ungeklärt geblieben, diese zu prüfen ist die Zielsetzung vorliegender Arbeiten.

Die thermische Zersetzung der meisten auf feste und gasförmige Bestandteile dissoziierenden Verbindungen ist ein zu einem Gleichgewicht führender Vorgang, bei welchem der eine, die Geschwindigkeit bestimmende Faktor die Entfernungsgeschwindigkeit der Zersetzungsprodukte von dem Ort der Zersetzung ist. Die Form des Probebehälters beeinflusst die Entweichungsmöglichkeit der Gase.

Es wurde die thermische Zersetzung des Kalziumoxalat-Monohydrats in Stickstoff derivatographisch [1] untersucht. Die Einwaage betrug 70 mg, die Aufheizgeschwindigkeit 10 °C/min. Bei einer Messung wurde die Probe in dünner Schicht in einem flachen Probebehälter [2] ausgebreitet (Abb. 1a), bei der anderen in den Probetiegel des Derivatographen (Abb. 1b) gesetzt. Die Meßergebnisse sind durch Kurven *a* und *b* der Abb. 2 dargestellt.

Aus Kalziumoxalat-Monohydrat wurden zur Dilatationsprüfung [3] geeignete Probekörper bereitet. Unter 100 kg/cm<sup>2</sup> Druck wurden 22 mm lange Zylinder von 16 mm Durchmesser mit einem durchlaufenden Hohlraum von 6 mm Durchmesser hergestellt. Das Gewicht eines Probekörpers betrug 4,5 g. Die Messung wurde im Derivatographen ausgeführt. Einmal wurde ein Platin-Probebehälter mit niedriger (Abb. 1c), das andere Mal mit hoher Kante (Abb. 1d) benutzt, und in diesen der Probekörper eingesetzt. Die Meßergebnisse sind in Abb. 3 a und b dargestellt.

Die thermische Zersetzung verläuft nach folgenden Gleichungen:



Gleichungen I und III führen zum Gleichgewicht, II stellt einen irreversiblen Vorgang dar.

Die Ergebnisse der vier Messungen zeugen dafür, daß die unter Bildung von gasförmigen Zersetzungsprodukten verlaufenden Reaktionen durch die

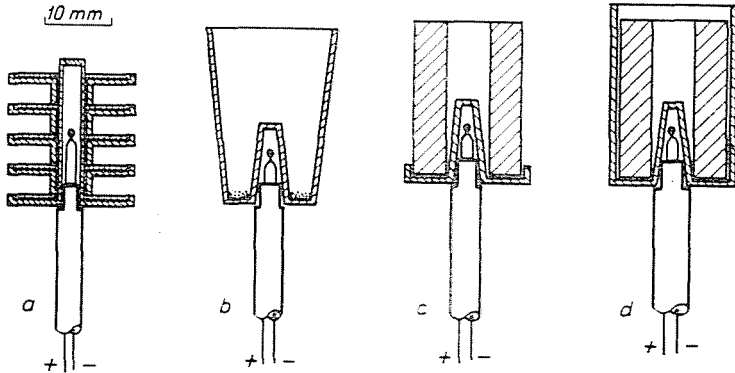


Abb. 1. a) Tellerförmiger Probehälter, b) derivatographischer Probehälter, c) Dilatometrischer Probekörper im Platin tiegel mit niedriger, d) mit hoher Kante

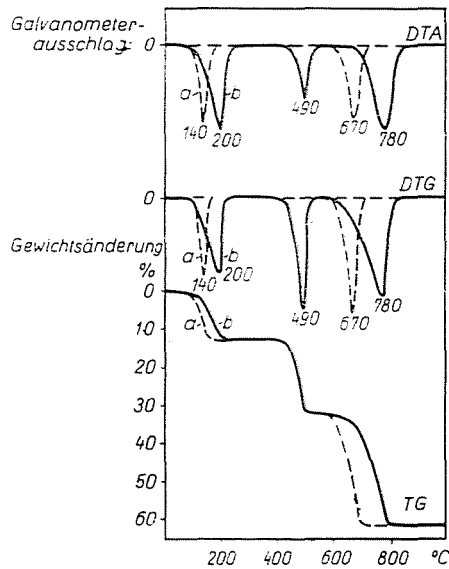


Abb. 2. Thermische Zersetzungskurven von Kalziumoxalat-Monohydrat a) in tellerförmigem Probehälter, b) in derivatographischem Tiegel untersucht

Form des Probehälters bedeutend beeinflusst werden. Durch die Form des Probehälters läßt sich die Zersetzung beschleunigen oder verlangsamen. Vom tellerförmigen Probehälter vermögen das freiwerdende Wasser und Kohlendioxyd leicht und kontinuierlich zu entweichen, wodurch die Umwandlung bei niedrigerer Temperatur verläuft als unter sonst gleichen Verhältnissen im Tiegel. Ähnlicher Weise verlief die dilatometrische Untersuchung im Tiegel

mit hoher Kante bei höherer Temperatur als im Tiegel mit niedriger Kante, weil sich die entstehenden Gase wegen der hohen Kante ansammeln müssen und so die Gleichgewichtsreaktion zurückdrängen.

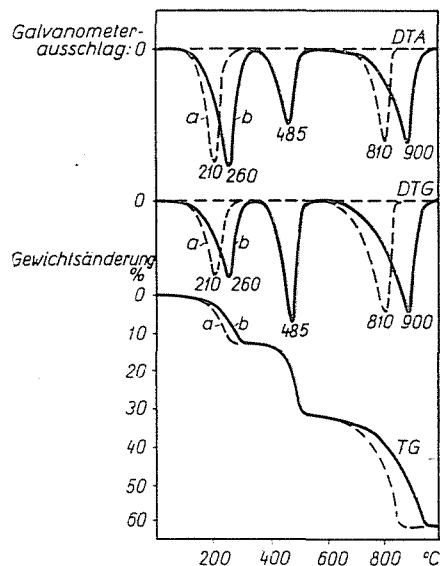


Abb. 3. Thermische Zersetzungskurven von Kalziumoxalat-Monohydrat mit dilatometrischem Probekörper im Platintiegel a) mit niedriger, b) mit hoher Kante

Wie die Abbildung beweist, übt die Form des Probebehälters bei unter Gasentwicklung verlaufenden irreversiblen Reaktionen, wie z. B. der zweite Zersetzungsvorgang des Kalziumoxalat-Monohydrats, keine ähnliche Einwirkung aus.

### Zusammenfassung

Die Form des Probebehälters beeinflusst bei von Gasentwicklung begleiteten Gleichgewichtsreaktionen den Verlauf der thermischen Zersetzung, bei ähnlichen irreversiblen Reaktionen hingegen nicht.

### Literatur

1. PAULIK F., PAULIK J., ERDEY L.: Z. anal. Chem. **160**, 241 (1958)
2. PAULIK J., PAULIK F., ERDEY L.: Anal. Chim. Acta **34**, 419 (1966)
3. PAULIK F., PAULIK, J., ERDEY L.: Mikrochim. Acta **894** (1966)

Prof. Dr. László ERDEY }  
 Ferenc PAULIK } Budapest XI., Gellért tér 4. Ungarn  
 Jenő PAULIK }