

127. Thermoanalytische und massenspektrometrische Untersuchung der Zersetzung von Zinkoxalat-Dihydrat

Thermoanalytische Untersuchungen XII¹⁾

von R. Giovanoli und H. G. Wiedemann

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern,
Freiestrasse 3, CH-3000 Bern, Schweiz, und
METTLER Forschungslaboratorium, CH-8606 Greifensee, Schweiz

(3. IV. 68)

Summary. The dehydration and pyrolysis of zinc oxalate dihydrate are re-examined by thermoanalytical methods at linearly increasing temperature in air, nitrogen, water vapour, and high vacuum. Simultaneous analysis of the gaseous decomposition products by means of mass spectrometry confirms previous authors' results obtained with other methods. The activation energy of the thermal decomposition of ZnC_2O_4 above 340° has been found to be $40,4 \pm 2,6$ kcal/mol.

The rehydration of ZnC_2O_4 has been investigated at various water vapour pressures. In an atmosphere virtually saturated with moisture, the rehydration leads to the dihydrate and is easily controlled on the thermobalance. The dihydrate itself takes up an ill-defined fraction of surplus water. The thermal effects resulting from surface water on the dihydrate have been investigated by DTA (freezing and melting peaks). They disappear below 5% *w/w* of surplus water in the dihydrate.

The surface of crystallites of the decomposition products calculated from particle size (from X-ray line broadening) is much larger than the surface determined by the BET-method. However, for ZnO in its state immediately after decomposition of ZnC_2O_4 , both methods give similar results. Thus, dihydration of $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ produces a considerable inner surface of ZnC_2O_4 not accessible to gas adsorption. This surface is considered to be covered by adsorbed water, which would explain the remarkable amount of water retained during dehydration. The final product, ZnO, sinters rapidly at temperatures higher than $500\text{--}600^\circ$.

1. Einleitung. – Die Entwässerung des Zinkoxalat-Dihydrats und die Pyrolyse des Zinkoxalats wurden in neuerer Zeit von DOLLIMORE *et al.* [2] [3], YANKWICH *et al.* [4] und PANNETIER *et al.* [5] untersucht, wobei die Kinetik, die Entwicklung der spezifischen Oberfläche und die Stöchiometrie im Vordergrund standen. Nach PANNETIER schliesst das Zwischenprodukt ZnC_2O_4 im Innern des Gitters Wasser ein, welches erst bei der Pyrolyse des Oxalats frei wird und dabei teilweise weiterreagiert. YANKWICH fand Aktivierungsenergien zwischen 48 und 53 kcal/mol (Reproduzierbarkeit 2–5 kcal/mol), während vor einigen Jahren KORNIENKO [6] im Bereich von $368\text{--}395^\circ$ einen Wert von 43,8 kcal/mol (Reproduzierbarkeit 2–4 kcal/mol) ermittelt hatte.

Morphologische Studien waren von FEITKNECHT [7] vorgeschlagen und von OSWALD und Mitarb. teilweise ausgeführt worden [8]. Wir haben diese vervollkommnet [9]; anschliessend haben wir die Reaktion durch massenspektrometrische Untersuchung der Gasphase während der Zersetzung in der Thermowaage einerseits und durch die röntgenographische Untersuchung der festen Phasen andererseits umfassender verfolgt, worüber hier berichtet wird.

¹⁾ XI. Mitteilung: s. [1].

2. Experimentelles

2.1. *Darstellung des Zinkoxalat-Dihydrats.* $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist isotyp mit Humboldtlin (Oxalit) $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (GEBHARDT & NEUHAUS [10]) und kann je nach Herstellung gewisse Variationen im Gitterbau, vielleicht sogar Polymorphie zeigen (LAGIER [11]). Es wurde ohne Rücksicht hierauf ein durch doppelte Umsetzung von 7 l 0,286 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung mit 3 l 0,666 M ZnAc_2 , 2 H_2O -Lösung bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren erhaltenes Produkt verwendet, das für morphologische Untersuchungen im Elektronenmikroskop geeignet war (Fig.1) und die formale Zusammensetzung [ZnO , 1,997 H_2O , 1,954 CO/CO_2] aufwies.

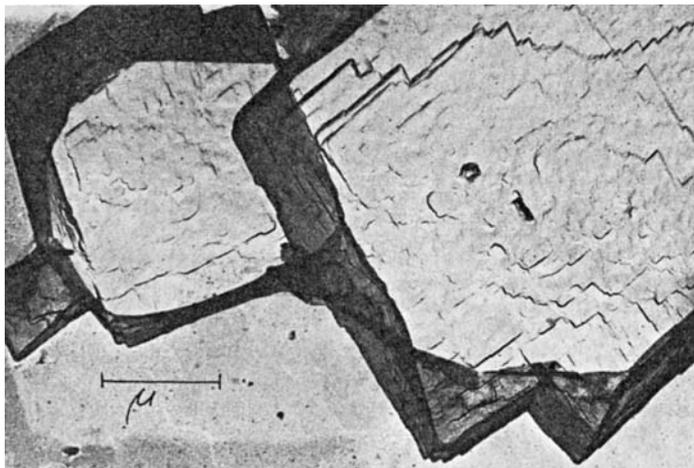


Fig.1. *Zinkoxalat-Dihydrat, kalt gefällt*
Elektronenmikroskopischer Hüllabdruck, 15000fach

Bei Siedetemperatur trat ein zwar röntgenographisch besser kristallines Produkt auf, dessen rundliche, nichtkristallographischen Teilchenformen aber unerwünscht waren. Auch durch Eintragen von feinteiligem ZnO oder von $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ in siedende wässrige Oxalsäurelösung erhält man gut kristalline Produkte, die jedoch ungeeignet ausgebildete Kristallflächen aufweisen.

2.2. *RÖNTGEN-Aufnahmen.* Die Präparate wurden in Bedacryl (122 X, ICI) auf einem SCOTCH-Klebeband eingebettet und auf einer fokussierenden GUINIER-Kamera nach DE WOLFF, Bauart NONIUS, mit $\frac{1}{2}$ Std. Belichtungszeit auf $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Wegen der Gefahr des Rehydratisierens der Produkte durfte das SCOTCH-Band nicht durch Anfeuchten und Aufquellen (wie sonst üblich) entfernt werden.

2.3. *Elektronenmikroskopie:* Vgl. [9].

2.4. *Spezifische Oberfläche.* Entweder wurden nach vorgängiger Entgasung bei Raumtemperatur in einem Vakuum besser als 10^{-3} Torr nach BET die Adsorption von N_2 bei der Temperatur des siedenden N_2 volumetrisch gemessen, oder man mass auf einem Betograph (ATLAS-Werke, Bremen) nach Entgasen bei 80° in demselben Vakuum die Adsorption von Ar bei der gleichen Temperatur. – Die Oberfläche des Zinkoxalat-Dihydrats konnte wegen der schleichenden Abgabe eines Teils des Hydratwassers im Vakuum nicht bestimmt werden.

2.5. *Analysenverfahren.* Die Zn^{2+} -Bestimmung erfolgt in üblicher Weise komplexometrisch. $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde den gängigen organischen Elementar-Analysenverfahren unterworfen.

2.6. *Thermowaage.* Es wurde der bereits früher ausführlich beschriebene [12] METTLER-Thermoanalyser mit einem T-TD3-Tiegelträger und Platintiegeln benutzt.

2.7. *Massenspektrometer.* Der Analysator des verwendeten BALZERS-Quadrupol-Massenspektrometers Q 101 wurde direkt in das Vakuumssystem der Thermowaage eingesetzt, d. h. zwischen den Ofen mit der Untersuchungssubstanz und die die Reaktionsgase absaugende Vakuumpumpe. Da-

durch wurde die Identifizierung und die quantitative Analyse der beim thermischen Abbau im Hochvakuum entstehenden, gasförmigen Produkte ermöglicht. Die Kombination Differenzthermoanalyse/Massenspektrometer wurde erstmals von GOLKE & LANGER angewendet [13].

Die *Totaldruckkurve*, über eine am Reaktionsraum angeschlossene Messzelle eines Ionisations-Manometers gemessen, wurde über einen 12-Kanal-Schreiber während des gesamten Versuchsablaufs neben der thermogravimetrischen (TG) und differenzthermoanalytischen (DTA) Kurve fortlaufend registriert.

Die *Partialdruckkurven* von gasförmigen Produkten wurden sowohl aus einer Anzahl von ca. 230 fortlaufend aufgenommenen Einzelspektren (Beispiel: Fig. 10) als auch aus dem kontinuierlichen Druckverlauf der Einzelmassen von H_2O , $CO(N_2)$ und CO_2 bestimmt. Dabei musste für jede verfolgte Einzelmasse ein eigener Versuch gefahren werden, und stets sind Totaldruck-, TG- und DTA-Kurve ebenfalls registriert worden.

Das *Steuergerät* mit den Bedienungs- und Anzeigeelementen enthält den HF-Generator mit dem HF-Gleichrichter, durch den der Analysator mit der erforderlichen Wechsel- und Gleichspannung versorgt wird. Der Elektrometerversärker ist am Analysator angeordnet.

An zwei voneinander unabhängigen Anzeigegeräten kann neben der Massenzahl der Ionenstrom abgelesen werden. Das Gerät verfügt über zwei Messbereiche, 1–100 M/e und 10–400 M/e . Eine feste Einstellung auf jede gewünschte Massenzahl ist möglich, ebenso ein linearer Durchlauf des gesamten Massenbereichs (bzw. Teilbereichs) in verschiedenen Geschwindigkeiten.

Aus einem Spektrum lässt sich der Partialdruck der einzelnen Massen bestimmen, indem man über den Totaldruck und den Ionenstrom den Eichwert bestimmt. Ist nur der Druckverlauf einer Einzelmasse von Interesse, so kann man durch Einstellen der Einzelmassen den Verlauf während einer Zersetzung registrieren (vgl. Fig. 11).

Für Abbauvorgänge, die auf der Thermowaage unter Normalbedingungen ausgeführt werden, muss der Analysator auf einen separaten Pumpstand gesetzt werden und der zur untersuchende Gasstrom vom Reaktionsraum der Thermowaage über ein Kapillarsystem angesaugt werden.

2.8. *Versuchsbedingungen bei kombinierten TG-DTA-massenspektrometrischen Messungen.* Bei derartigen Versuchen darf die Einwaage der zu untersuchenden Substanz eine bestimmte Grössenordnung nicht überschreiten. Der bei der Zersetzung entweichende Gasstrom darf die Saugleistung des Pumpstandes nicht übersteigen. Auch darf der beim Massenspektrometer maximal zulässige Totaldruck von $1 \cdot 10^{-4}$ Torr nicht überschritten werden.

Die Schichtdicke der Probe im Tiegel soll nicht höher sein als 1–2 mm, da sonst Gefahr besteht, dass Partikel der Substanz durch die bei der Zersetzung entstehenden Gase aus dem Tiegel geworfen werden.

Für die Messungen (vgl. Fig. 11) wurden Substanzmengen von 8 mg eingesetzt; die Aufheizgeschwindigkeit betrug $2^\circ/\text{min}$. Der verwendete Probenträger Typ T TD 3 ist speziell für Vakuum-Untersuchungen konstruiert worden. Bei jeder Messung wurde vor Beginn der Wasserdampfdruck mit dem Massenspektrometer kontrolliert und mit der Aufheizung erst begonnen, wenn der Partialdruck des Wasserdampfes den für alle Versuche gewählten Wert erreicht hatte. Dadurch wurde die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wesentlich verbessert.

2.9. *Versuchsbedingungen der TG-DTA-Messungen.* Thermoanalytische Versuche ohne Massenspektrometer wurden mit etwas höheren Einwaagen (bei den Versuchsergebnissen jeweils angegeben) durchgeführt und wie folgt variiert:

- in Luft, mit und ohne Vortrocknung der Substanz im Hochvakuum;
- in Stickstoffatmosphäre (5 l/Std.); der vorgereinigte Stickstoff (99,99%) wurde über H_2SO_4 , KOH und P_4O_{10} getrocknet;
- in Wasserdampf-Atmosphäre.

2.10. *TG-Messungen in Wasserdampf-Atmosphäre.* Der Ab- und Aufbau von Kristallhydraten wurde in Funktion der Temperatur mit einer Thermowaage [14] mit Hilfe eines speziellen Ofens (Schema s. Fig. 2) verfolgt.

Über einen Verdampfer A wird im Ofenraum bzw. Probenraum B eine nahezu gesättigte Dampf-atmosphäre erzeugt, indem Dampf durch Trägergas an der Probe vorbeigeführt und das Kondensat wieder zum Verdampfer geleitet wird. Der Trägergasstrom C geht durch den geheizten Verdampfer zur Mitführung des Dampfes, der Gasstrom D durch die Waage zur Verhinderung der Kondensation von Wasser an Waagenteilen. Der Gasausgang erfolgt über den Kugelhühler E.

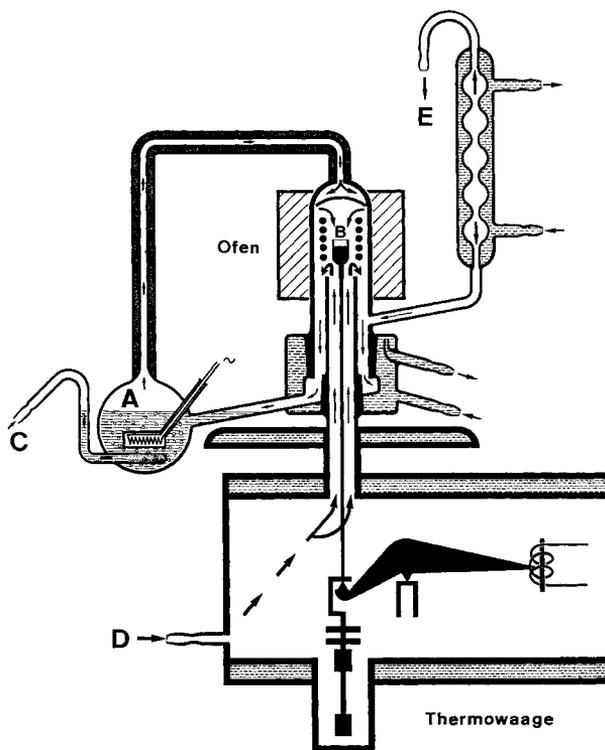


Fig. 2. Ofen (schematisch) für Arbeiten in spezieller Dampfatmosfera auf einer Thermowaage
 A = Verdampfer; B = Ofenraum bzw. Probenraum; C = Gaseinlass durch den Verdampfer;
 D = Gaseinlass durch die Waage; E = Gasaustritt

2.11. *Ausgangsbedingungen bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie.* Proben von 30 mg Zinkoxalat-Dihydrat wurden auf der Thermowaage in Tellertiegeln aus Platin (Durchmesser 12 mm; Schichtdicke der Substanz unter 0,5 mm) mit verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten (0,5–4°/min) in strömendem Stickstoff (Reinigung s. 2.9.) (5 l/Std.) linear aufgeheizt. Die bei der geringen Schichtdicke verhältnismässig grosse Oberfläche der Probe gewährleistet eine gute Abführung der gasförmigen Zersetzungsprodukte durch die Spülung mit N₂. In jedem Versuch wurde nach der Wasserabspaltung auch die Pyrolyse verfolgt; die Aufheizgeschwindigkeiten waren so klein, dass die Wasserabgabe-Stufe von der nachfolgenden Zersetzungsstufe vollkommen getrennt wurde.

2.12. *Nachweis adsorbierten Wassers mit einer dynamisch-kalorimetrischen Gefrier- und Schmelzmethode.* Zu diesem Zweck wurde das Zinkoxalat-Dihydrat auf der Thermowaage im Temperaturbereich von ca. –15° bis +15° linear abgekühlt und aufgeheizt, und zwar mittels eines modifizierten PELTIER-Elementes²⁾ (zur Aufnahme von TG- und DTA-Kurven mit speziellem Messkopf versehen). Die Untersuchungen wurden auf der Waage oberhalb durchgeführt: der Tiegelträger ragte durch eine Öffnung über das PELTIER-Element hinaus, und an einem Querbalken wurden die Proben- und Referenzzellen (DTA) hängend in verschiedenen Sacklöchern des PELTIER-Messblocks angeordnet. Dadurch wurden besonders störende Konvektionsströme im Ofenraum herabgesetzt bzw. vermieden. Durch Spülung mit trockenem Stickstoff (2 l/Std.) wurde von der Probe abgegebenes Wasser abgeführt und dessen Kondensation am Tiegelträger verhindert. Aufheize-

²⁾ Kein serienmässiger Zubehör zum METTLER-Thermoanalyser.

schwindigkeit: 0,15 bis 0,3°/min, Tiegelmateriale vergoldetes Kupfer. Die Temperatur- und DTA-Messungen wurden mit Chromel-Alumel-Thermoelementen durchgeführt. In der beschriebenen Anordnung lassen sich allgemein Gewichtsveränderungen (TG) und Wärmetönungen (DTA) im Gebiet von -40° bis $+60^{\circ}$ gleichzeitig erfassen.

Um die Abhängigkeit des Gefrier- bzw. Schmelzeffektes von der Wassermenge zu bestimmen, wurden zu einer Probe von 100 mg Zinkoxalat-Dihydrat ca. 50 mg destillierten Wassers gegeben. Auf der Thermowaage wurde dann durch portionenweises Verdampfen der Wasseranteil vermindert und bei bekanntem Wasseranteil jeweils ein Gefrier- und Schmelzablauf aufgenommen. Die DTA-Messungen wurden bei einer Empfindlichkeit von $50 \mu\text{V}$ und einer Abkühl- bzw. Aufheizgeschwindigkeit von $0,5^{\circ}/\text{min}$ aufgenommen.

Zum Vergleich wurde anschliessend eine analoge Messreihe mit Aluminiumoxid (Korngrösse: 60 mesh) durchgeführt.

2.13. Die Infrarotspektren von ZnC_2O_4 wurden auf einem BECKMAN-IR-9-Spektralphotometer aufgenommen. Die Nujol-Suspensionen wurden in einem Trockenschrank bei 210° (der Entwässerungstemperatur) hergestellt, um die Aufnahme atmosphärischen Wassers beim Abkühlen der Substanz auszuschliessen.

3. Ergebnisse

3.1. *Kristallarten.* Zur Orientierung wurden zunächst an grösseren Einwaagen (3 g) die bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 100° pro halbe Stunde zu Beginn und 40° pro halbe Stunde nach den ersten zwei Stunden bei Atmosphärendruck auftretenden Kristallarten röntgenographisch festgestellt. An diesen Proben wurde ausserdem die BET-Oberfläche und die röntgenographische Kristallitgrösse bestimmt (vgl. Morphologie, 3.2). Unter diesen Bedingungen sind folgende festen Phasen (Kristallarten) nachweisbar:

| | | | | | |
|-------------|--|--|----------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| Temperatur | $20^{\circ}, 100^{\circ}$ | $180^{\circ}, 250^{\circ}$ | $340^{\circ}, 375^{\circ}$ | 400° | 425° u. mehr |
| Kristallart | $\text{ZnC}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$ | ZnC_2O_4 , Spuren von $\text{ZnC}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$ | ZnC_2O_4 | $\text{ZnC}_2\text{O}_4 + \text{ZnO}$ | ZnO |

Aus den GUINIER-Diagrammen (Fig. 3) ist ersichtlich, dass die Reflexe des ZnC_2O_4 ebenso wie diejenigen des zunächst entstehenden ZnO verbreitert sind; die röntgenographische Kristallitgrössenbestimmung ergab einen Durchmesser von rund 200 \AA . Bei höheren Temperaturen werden die Reflexe des ZnO sehr rasch scharf.

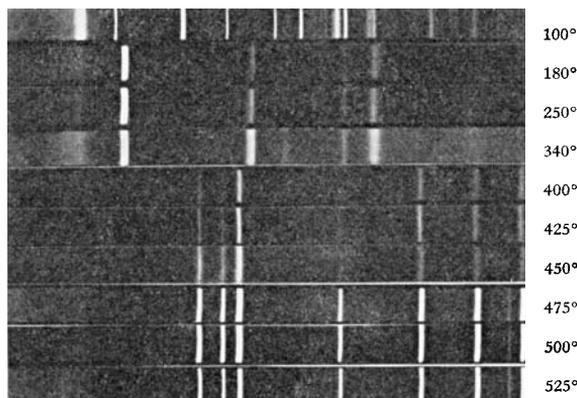


Fig. 3. GUINIER-Röntgendiagramme der Zersetzungsprodukte von Zinkoxalat-Dihydrat bei steigender Temperatur (Atmosphärendruck)

3.2. *Morphologie*. Die Entwässerungsreaktion lässt an den Kristallen des Ausgangsprodukts (vgl. Fig. 1) vorerst geringfügige Risse entstehen, bis schliesslich ein wenig zerklüftetes Produkt (röntgenographisch: ZnC_2O_4) vorliegt (Fig. 4).

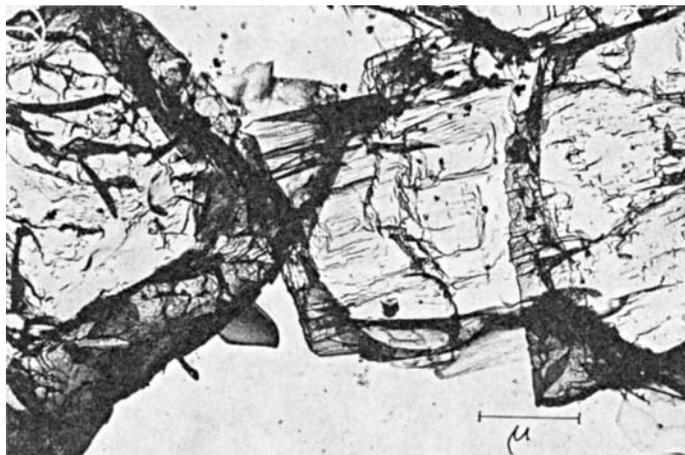


Fig. 4. *Wasserfreies Zinkoxalat, pseudomorph nach dem Dihydrat*
Elektronenmikroskopischer Hüllabdruck, 12000fach

Der Befund steht damit im Einklang, dass die Substanz sich während der Entwässerung etwas ausdehnt und dadurch die Kristalle gesprengt werden, allerdings ohne grosse Hohlräume zu entwickeln (s. Tabelle 1).

Tabelle 1. *Dichten, Molmassen und Molvolumina*

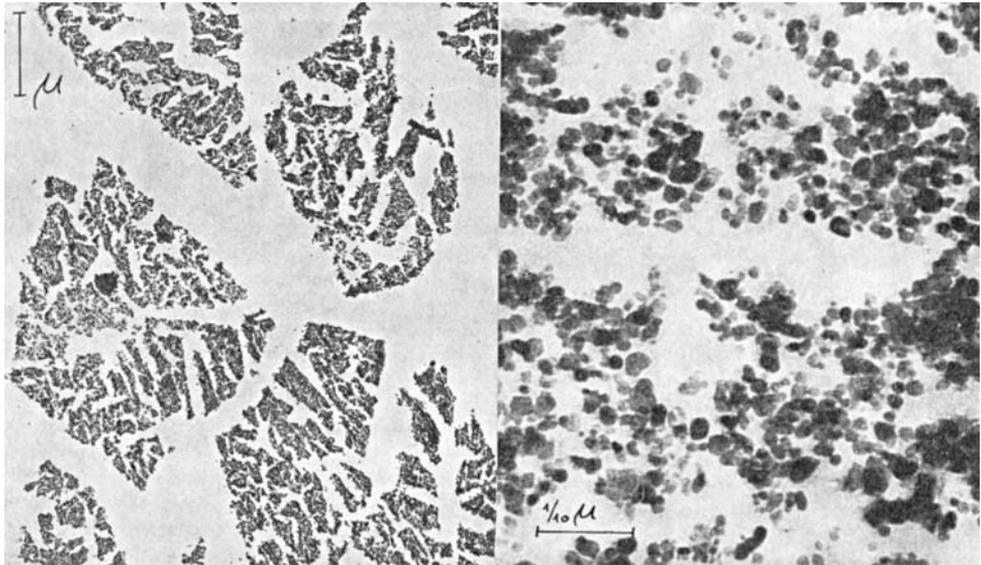
| | $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ | ZnC_2O_4 | ZnO |
|-----------------------------------|---|--------------------------|------|
| Dichte (g/cm^3) | 3,28 | 2,48 | 5,66 |
| Molmasse (g) | 189,4 | 153,4 | 81,9 |
| Molvolumen (cm^3) | 57,7 | 61,9 | 14,4 |

Dementsprechend steigt die BET-Oberfläche nur auf 20–30 m^2/g ; die der Gasadsorption zugänglichen Teilchen sind demnach weit grösser als die röntgenographisch ermittelten Kristallite (200 Å): Setzt man würfelförmige Kristallite voraus, deren Würfelächendiagonale als Teilchen- bzw. Kristallitgrösse betrachtet werde, so entspricht dies einer Oberfläche von 170 m^2/g .

Die im Elektronenmikroskop beobachtbare Morphologie und die röntgenographische Kristallitgrösse bleiben bis ca. 345° unverändert; bei ca. 345–400° setzt unter erheblichem Schwund die Pyrolyse zu ZnO ein, welche die Kristalle stärker in Mitleidenschaft zieht (s. Tabelle 1).

Aus dem wenig veränderten Äusseren der Teilchen (vgl. [9]) und dem von etwa 1,2 auf nur 1,7 cm^3/g ansteigenden Schüttvolumen sowie aus der von ca. 30 auf 60 m^2/g springenden BET-Oberfläche darf auf ein beträchtliches Porenvolumen der noch immer mehr oder weniger pseudomorphen Teilchen geschlossen werden. Ultramikrotom-schnitte zeigen in der Tat [9], dass nunmehr freiliegende ZnO-Kristallite von etwa

200 Å die grosse spezifische Oberfläche plausibel machen (Fig. 5). Die aus diesem Kristallitdurchmesser berechnete spezifische Oberfläche von etwa $70 \text{ m}^2/\text{g}$ stimmt befriedigend mit der gemessenen BET-Oberfläche von $60 \text{ m}^2/\text{g}$ überein.



a)

b)

Fig. 5. Endprodukt der Pyrolyse des Zinkoxalats bei ca. 450°

- a) Poröse, nach dem Dihydrat pseudomorphe Körner, elektronenmikroskopische Aufnahme eines Ultramikrotomschnitts, 14 000fach
- b) 120 000fach vergrösserte elektronenmikroskopische Aufnahme eines Dünnschnitts wie a): Freiliegende Kristallite von ZnO, Durchmesser ca. 200 Å

Bei weiterem Temperaturanstieg sintern die ZnO-Kristallite zusammen. Das Kornwachstum geht dabei schneller vor sich als das Wachstum der kohärent beugenden Bezirke (d. h. der Kristallite), so dass die röntgenographische Oberfläche bei höheren Temperaturen wieder zunehmend von der gemessenen BET-Oberfläche differiert. Die elektronenmikroskopisch beobachtbaren Partikel sind bei höheren Temperaturen ebenfalls bedeutend grösser als auf Grund der Reflexverbreiterung zu erwarten wäre [9].

Im Gegensatz zu den bei der Zersetzung der Zinkhydroxide beobachteten Gesetzmässigkeiten zwischen Ausgangsstruktur und Orientierung der Kristallite im Endprodukt [15] konnte bei der Zinkoxalat-Pyrolyse keine Vorzugsorientierung des ZnO gefunden werden. Die länglichen, z. T. parallel ausgerichteten und z. B. quer durchschnittenen Hohlräume in den Mikrotomschnitten lassen vermuten, dass eine Vorzugsorientierung bei der Entwässerung zu ZnC_2O_4 erhalten bleibt, aber bei der anschliessenden Pyrolyse verloren geht. – Leider lässt sich ZnC_2O_4 nicht durch Mikrotomschnitte untersuchen, da beim Auffangen der Dünnschnitte auf Wasser unweigerlich Rehydratation eintritt und das Wasser durch keine andere Flüssigkeit ersetzbar ist.

3.3. *Thermoanalyse in Stickstoff, Luft, Wasserdampf und Hochvakuum.* Nachdem Vorversuche einen beträchtlichen Einfluss der Einwaagemenge auf die Entwässerungs-

reaktion gezeigt hatten [9], wurden Einwaagen von 20 mg zur Thermoanalyse eingesetzt. Fig.6 zeigt Thermogramme in strömender Luft (5 l/Std.), im Hochvakuum ($2,5 \cdot 10^{-6}$ Torr) und schliesslich in Wasserdampf bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $8^\circ/\text{min}$.

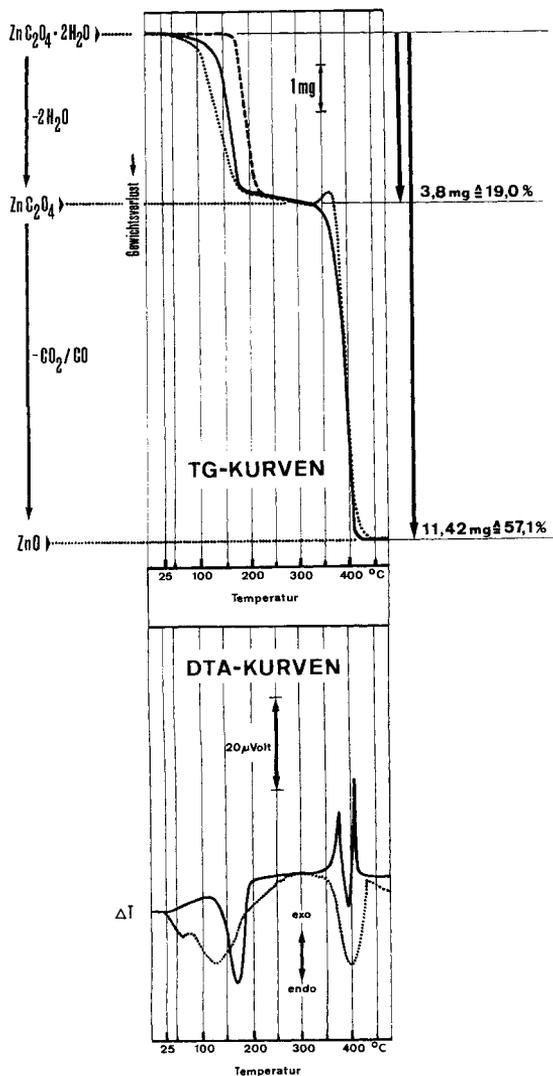


Fig. 6. Gleichzeitig aufgenommene thermogravimetrische und differenzthermoanalytische Zersetzungskurven von $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Einwaage 20,00 mg, Aufheizgeschwindigkeit $8^\circ/\text{min}$;

— in strömender, trockener Luft (5 l/Std.);
 im Hochvakuum ($p = 2,5 \cdot 10^{-6}$ Torr);
 - - - in strömendem Wasserdampf (nur bis zur vollständigen Wasserabgabe)

Die Entwässerung des Dihydrats beginnt im Vakuum sofort nach dem Anheizen, in Luft dagegen erst bei 50° . Das Kristallwasser wird bis zu etwa 90% schnell abgegeben, der Rest jedoch auch im Vakuum nur sehr schleppend, was die gleichzeitig aufgenommene DTA-Kurve bestätigt. Die Abgabe des Restwassers wird im Hochvakuum besser sichtbar.

Bei der Pyrolyse des Oxalats in Luft wird bei der DTA durch die Verbrennungswärme des CO die endotherme Abbau-Wärmetönung teilweise kompensiert; im Vakuum wird dagegen nur die Abbau-Wärmetönung registriert. Die Zersetzungstemperaturen des Oxalats sind in Luft bzw. in Vakuum wenig voneinander verschieden. Zu Beginn der Oxalatpyrolyse im Vakuum wird eine Gewichtszunahme registriert, die jedoch auf der Übertragung kinetischer Energie der auf den Tiegel zurücktreffenden («reflektierten») Gasmolekeln beruht; ein Teil der bei der Zersetzung aus der Substanz ausgetretenen Molekeln prallt beim Absaugen nochmals auf den Tiegel.

Bei einem thermischen Abbau ist der Beginn der Zersetzungsreaktion um so genauer bestimmbar, je kleiner die Aufheizgeschwindigkeit ist. Bei reversiblen Prozessen wie dem Wasserabbau des Dihydrats ist der Reaktionsbeginn zudem stark von der Atmosphäre und der Strömungsgeschwindigkeit im Gasraum abhängig. Wird das abgegebene Wasser nicht durch den Gasstrom aus dem Gleichgewicht entfernt, so verschiebt sich die Zersetzungsreaktion – analog zu den Beobachtungen im Wasserdampf – nach höheren Temperaturen. Tabelle 2 und Fig. 7 geben eine Übersicht über die Temperaturen beim Abbau des Zinkoxalat-Dihydrats in verschiedenen Atmosphären. In dem schematisch in Fig. 7 dargestellten Kurvenverlauf entsprechen die Punkte A bis E den in der Tabelle aufgeführten charakteristischen Punkten.

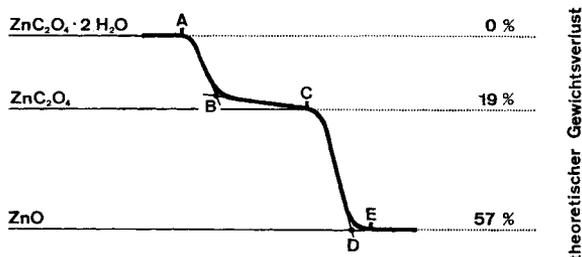


Fig. 7. Zersetzungskurven (TG-Analyse) mit charakteristischen Punkten schematisch, vgl. Tabelle 2

Tabelle 2. TG-Analyse des Abbaus von $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in verschiedenen Atmosphären

| Atmosphäre | Aufheizgeschwindigkeit °/min | A °C | B | C | D | E |
|-------------------------------|---------------------------------|---------|-----|-----|-----|-----|
| N_2 5 l/Std. | 0,5 | 76 | 119 | 274 | 351 | 399 |
| | 1 | 90 | 130 | 305 | 358 | 394 |
| | 2 | 90 | 130 | 328 | 372 | 432 |
| | 4 | 91 | 161 | 329 | 385 | 448 |
| Luft 5 l/Std. | 8 | 93 | 175 | 325 | 410 | 460 |
| H_2O -Dampf | 6 | 150 | 200 | 332 | 405 | 500 |
| Vakuum $2,5 \cdot 10^{-6}$ | 2 | 35 | 114 | 345 | 408 | 435 |
| | 8 | 50 | 180 | 340 | 410 | 440 |

3.4. Unterschiede des DTA-Kurvenverlaufs in Luft mit und ohne Vortrocknung im Hochvakuum. Die punktierte Kurve in Fig. 8 gibt den differenzthermoanalytischen Abbau von Zinkoxalat-Dihydrat in Luft wieder. Die Probe von 20 mg wurde ohne

Vorbehandlung in die Waage eingesetzt und direkt in strömender Luft um 8°/min aufgeheizt. Für die ausgezogene Kurve wurden ebenfalls 20 mg Substanz in der Thermowaage eine Stunde unter Hochvakuum getrocknet und danach bei Normaldruck wie die erste Probe gefahren. Eine wesentliche Gewichtsveränderung während der Trocknung im Hochvakuum wurde nicht festgestellt. Die Drift bei der nicht vorge-trockneten Probe deutet aber auf Abgabe von *physisorbiertem Wasser* hin. Massen-spektrometrische Messungen (vgl. 3.6.) bestätigen diese Annahme. Der Effekt konnte beliebig reproduziert werden.

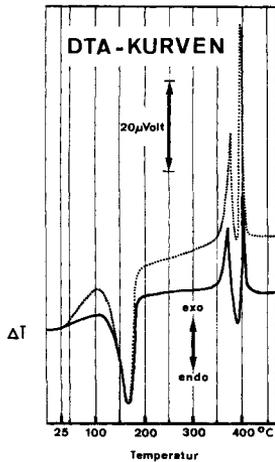


Fig. 8. DTA-Kurvenverlauf des Zinkoxalat-Abbaus

..... Substanz nicht vorbehandelt;

— Substanz 1 Std. in der Thermowaage bei ZT und ca. 10^{-5} Torr getrocknet

3.5. *Aktivierungsenergie der Oxalat-Pyrolyse.* Die Aktivierungsenergie der Ent-wässerung kann nicht auf Grund der thermogravimetrischen Messungen einwandfrei bestimmt werden, da – vor allem bei sehr kleiner Aufheizgeschwindigkeit – eine merk-

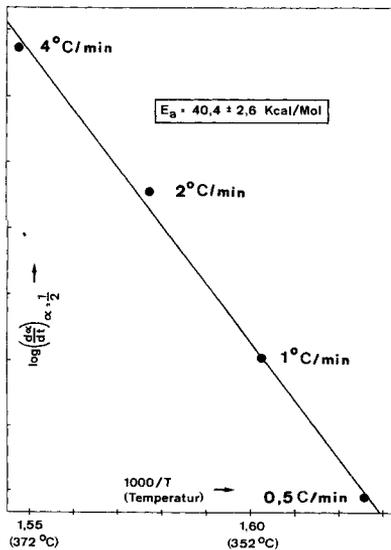


Fig. 9. Zersetzungsgeschwindigkeit von wasserfreiem Zinkoxalat bei halbem Umsatz in Abhängigkeit der Temperatur

α = Umsatzgrad, gravimetrisch bestimmt,

$\frac{d\alpha}{dt}$ = Zersetzungsgeschwindigkeit, in logarith-mischer Skala aufgezeichnet, Messbereich innerhalb 0,7 dekadischer Einheiten,

T = Temperatur (°K) an der Probe gemessen,

E_a = Aktivierungsenergie

liche Rückreaktion auftritt. Bei der Pyrolyse, die irreversibel ist, fällt dies weg. Für die Aktivierungsenergie E_a der Pyrolyse finden wir bei halbem Umsatz ($\alpha = 1/2$) und bei Temperaturen von 340–376° $40,4 \pm 2,6$ kcal/mol (durch eine lineare Regressionsrechnung bestimmt [16], s. Fig. 9, gegenüber 43,8 kcal/mol nach KORNJENKO [7] und 48 kcal/mol nach YANKWICH [5]).

3.6. *Massenspektrometrische Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte.* Fig. 10 zeigt ein typisches Massenspektrogramm; Fig. 11 zeigt die Total- und Partialdrücke während der Entwässerungs- und Pyrolysereaktion im Hochvakuum. Zur besseren Orientierung sind die gleichzeitig aufgenommenen thermoanalytischen Kurven eingezeichnet.

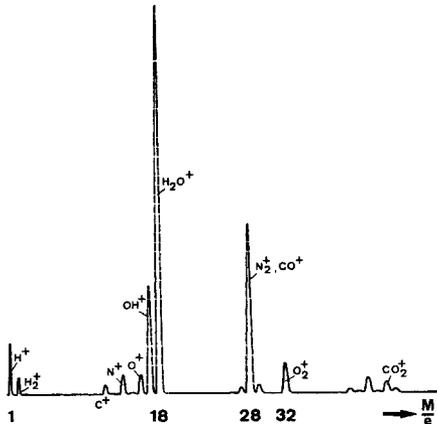


Fig. 10. *Typisches Massenspektrum*

Restgasanalyse im Reaktionsraum der Thermo-
waage; Ionenstrom: 10^{-9} Amp Vollausschlag,
Druck im Reaktionsraum $1 \cdot 10^{-5}$ Torr, Durch-
laufgeschwindigkeit pro Masseneinheit 10 s

Die auf verschiedene Weise gemessenen Partialdruckkurven (vgl. 2.7.) sagen im wesentlichen dasselbe aus. Der Partialdruck des CO (Messwerte nach Abzug des Stickstoff-Untergrunds) ist etwas niedriger als der des Kohlendioxids ($\sim 10^{-7}$ Torr) bei 25°.

Während der Wasserabgabe treten analoge Auslenkungen bei der Totaldruckkurve und bei der Partialdruckkurve des Wasserdampfs auf. Gleichzeitig wird auch bei der Partialdruckkurve des Kohlendioxids eine kleine Druckänderung angezeigt, die z. B. von in adsorbiertem Wasser gelöstem CO_2 herrühren könnte. Ein vorzeitiger Abbau des Oxalats kommt kaum in Betracht.

Wie angedeutet, liegt bei diesen Messungen bei Zimmertemperatur der Partialdruck des CO nach Abzug des Stickstoff-Untergrunds noch unter dem Druck des CO_2 (Fig. 11). Würde die CO-Partialdruckkurve in gleicher Empfindlichkeit dargestellt wie die CO_2 -Partialdruckkurve, dann wäre somit der Verlauf der CO-Abgabe demjenigen der CO_2 -Abgabe sehr ähnlich.

Beim Vergleich mit der TG-Kurve deckt sich das Stärkerwerden der CO_2 -Abgabe ungefähr mit dem Ende der Wasserabgabe. Während der CO/ CO_2 -Abgabe konnte eine kleine Wasserabgabe beobachtet werden. Die DTA-Kurve zeigt bei der Abgabe der Hauptmenge des Wassers eine deutliche Auslenkung und anschliessend einen wellenartigen Verlauf der auf Rückreaktion von wasserfreiem Oxalat mit Wasser hindeutet. Die CO/ CO_2 -Abgabe wurde als weitere Auslenkung registriert. Ein Einlaufen der DTA-Kurve in eine horizontale Basislinie war erst nach vollständiger Abgabe des Kohlendioxids zu beobachten.

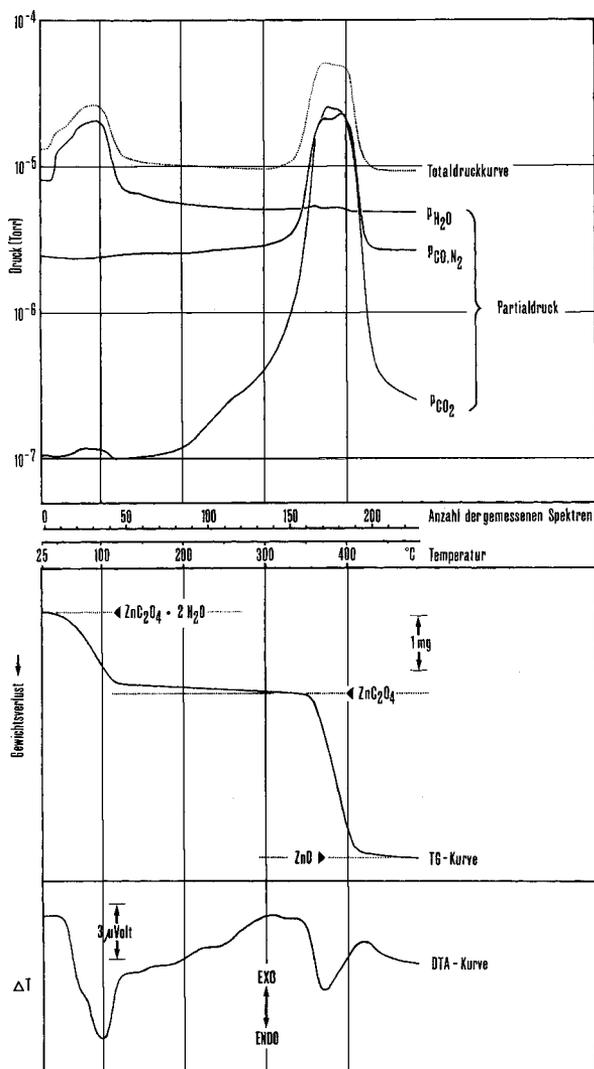


Fig. 11. Abbau von $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im Hochvakuum, kombiniert mit massenspektrometrischer Analyse der Zersetzungsprodukte

Neben der Totaldruckkurve sind der Druckverlauf der Einzelmassen für Wasser (18), CO/N_2 (28) und CO_2 (44) sowie die gleichzeitig aufgenommenen TG- und DTA-Kurven in Funktion der Temperatur dargestellt (Fig. 10 ist ein Einzelspektrum zu Fig. 11).

3.7. *Rehydratisierung des entwässerten Zinkoxalats.* Beim Dispergieren des ZnC_2O_4 in Wasser für die elektronenmikroskopische Untersuchung tritt innert kürzester Zeit Rehydratisierung ein [9], so dass ein inertes Lösungsmittel (z. B. Methanol, Petroläther etc.) das Wasser als Präpariermedium ersetzen muss. In normaler Raumluft reagiert das Oxalat weniger rasch. Bei 20° konnten über gesättigten Salzlösungen bestimmten Wasserdampfdrucks röntgenographisch die ersten merklichen Dihydrat-

mengen nach folgenden Zeiten festgestellt werden: 14 Tage bei 42–56% rel. Feuchtigkeit, 1 $\frac{1}{2}$ Tag bei 66–79% rel. Feuchtigkeit und 6 Std. bei 100% rel. Feuchtigkeit. Während bei 100% relativer Feuchtigkeit die Reaktion röntgenographisch nach etwa 36 Std. abgeschlossen ist (Fig. 12), kann bei 42–79% relativer Feuchtigkeit noch nach 91 Tagen ZnC_2O_4 neben dem Dihydrat nachgewiesen werden.

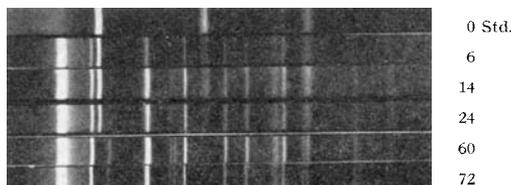


Fig. 12. GUINIER-RÖNTGEN-Diagramme der in 100% relativer Feuchtigkeit auftretenden Rehydratisierungs-Produkte

Elektronenmikroskopisch liess sich besonders das Anfangsstadium der Reaktion gut beobachten: Die Oxalatkristalle bedecken sich vorerst mit winzigen Dihydratkeimen, welche zusammenwachsen und schliesslich das weitere Eindringen des Wasserdampfs verzögern [9].

Der Verlauf der Rehydratisierung ist auch auf der Thermowaage verfolbar (Fig. 13). Erwärmt man $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in einem Wasserdampfstrom, so erfolgt zunächst Gewichts-Zunahme. Erst ab 85° wird dieses Überschusswasser wieder abgegeben (Aufheizgeschwindigkeit 6°/Min.). Das ursprüngliche Gewicht ist bei ca. 120° er-

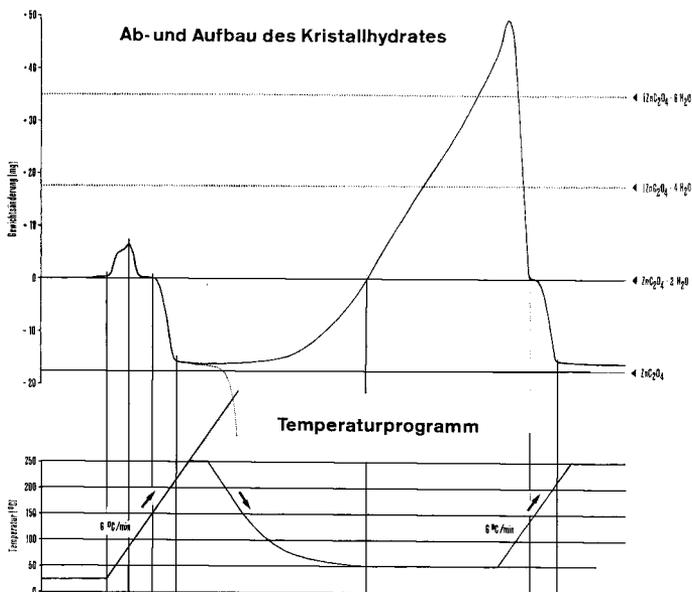


Fig. 13. Gewichtsverlauf beim Ab- und Aufbau von $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Wasserdampf-atmosphäre in Abhängigkeit der Temperatur

reicht, und die Abgabe der zwei Molekeln Kristallwasser beginnt bei 150°. Beim Wiederholen des Abbauzyklus wird die Dihydratstufe wegen des beträchtlichen Überschusswasser-Gehalts erst bei einer etwas höheren Temperatur (ca. 140°) erreicht. Wie bereits erwähnt, werden ca. 90% des Kristallwassers sehr schnell abgegeben. Die restlichen 10% verliert die Substanz nur sehr langsam bei höheren Temperaturen (punktierete Linien). Kühlt man die Probe nach Verlust von ca. 90% des Kristallwassers ab, so erfolgt wieder eine Wasseraufnahme, die weit über die ursprünglichen zwei Kristallwasser hinausgeht.

Im Gegensatz zu Calciumoxalat [14], das nach Aufbau zum Monohydrat kein Wasser mehr aufnimmt, ist bei der Zinkverbindung ein stetiges Anlagern von Wasser – selbst unter isothermen Bedingungen – zu verzeichnen. Eine definierte Verbindung mit mehr als zwei Kristallwassern wurde jedoch nicht gefunden.

3.8. *Verhalten adsorbierten Wassers an $ZnC_2O_4 \cdot 2 H_2O$* (dynamisch-kalorimetrische Gefrier- und Schmelzmethode). Das normale, nach der Herstellung luftgetrocknete Zinkoxalat-Dihydrat zeigte keine durch DTA feststellbare thermischen Effekte beim Einfrieren bzw. Schmelzen. Eine Bestimmung des physisorbierten Wassers war nicht

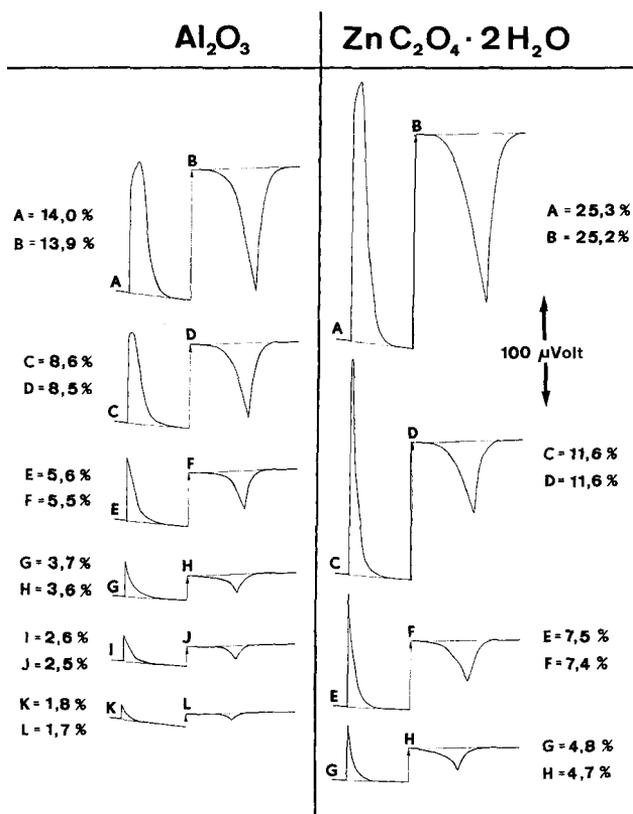


Fig. 14. DTA-Schmelz- und Erstarrungskurven, gemessen bei linearer Abkühlung und Aufheizung von Aluminiumoxid|Wasser- bzw. Zinkoxalat-Dihydrat|Wasser-Gemengen. Prozentzahlen geben den Gehalt an zugesetztem Wasser im Gemenge an.

möglich. Fig. 14 dagegen gibt die DTA-Auslenkungen an, die bei Gehalt von zusätzlichem Wasser auftraten.

Die Gefrierpunktserniedrigung kann wegen der Unterkühlungseffekte nicht einwandfrei bestimmt werden; die Schmelzpunktserniedrigung lässt sich dagegen gut feststellen. Fig. 14 zeigt, dass bei diesem Zinkoxalat-Dihydrat (Aus EM.-Aufnahmen berechnete Oberfläche: 0,6–1 m²/g) Gefrier- bzw. Schmelzeffekte bis herab zu Wassergehalten um 4,7–4,8% erhalten wurden.

Die Schmelzpunktserniedrigung des Festkörper-Wasser-Systems entspricht einem nichtisothermen Desorptionsprozess; das bedeutet, dass mit zunehmender Bindungsenergie das auf den Partikeln «eingefrorene» oder «angefrorene» Wasser bei immer tieferen Temperaturen schmilzt. Bei einem Wassergehalt von ca. 25% liegt der Schmelzpunkt bei –3,4°, bei dem letzten messbaren Schmelzeffekt (ca. 4,8% Wassergehalt) bei –5,9°.

3.9. *IR.-spektroskopische Untersuchung des Zinkoxalats.* Schon vor uns wurde mehrfach beobachtet (DOLLIMORE [3], PANNETIER [5]), dass das «entwässerte» Oxalat rund 10% Restwasser sehr zäh festhält und erst im Laufe der Pyrolysereaktion abgibt. Röntgenographisch waren noch bei 250° (für grössere Einwaagen! Vgl. 3.1.) Dihydratspuren nachweisbar. PANNETIER [5] wies gas-chromatographisch das Auftreten von Wasserstoff im Laufe der Pyrolysereaktion nach, welchen er als Produkt der Sekundärreaktion



deutete. Seine IR.-Befunde führt PANNETIER auf *im Innern* des Oxalatgitters gefangene Wassermolekeln zurück.

Fig. 15 zeigt, dass sich die starke IR.-Bande bei 3370 cm⁻¹ des Dihydrats nach 34 Std. Erhitzen bei 210° nach 3490 cm⁻¹ verlagert, und dass diese Bande nach 17 Std. Stehen der Substanz an Laborluft sich wieder in umgekehrter Richtung bewegt. In diesem Zustand ist die Rehydratisierung (siehe oben, 3.7.) in Gang gekommen, aber bei weitem noch nicht abgeschlossen.

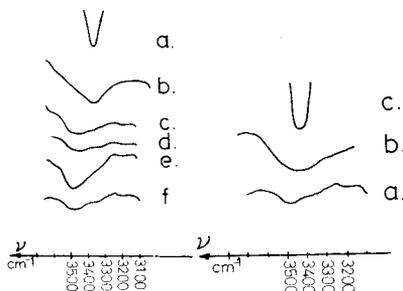


Fig. 15. Ausschnitt aus dem IR.-Spektrum des Zinkoxalats

links: Verschiebung der Bande von 3370 cm⁻¹ des Dihydrats beim Erhitzen (210°); a) Ausgangsprodukt, b) nach 7 Min., c) nach 15 Min., d) nach 30 Min., e) nach 18 Std., f) nach 34 Std.

rechts: Rückverschiebung derselben Bande beim langsamen Rehydratisieren in Laborluft bei Raumtemperatur, a) Ausgangsprodukt 34 (Std. bei 210°), b) nach 1 Std. bei 210° und 1 Std. rehydratisiert, c) nach 1 Std. bei 210° und 17 Std. rehydratisiert

Die weiter oben dargelegten thermoanalytischen Befunde zeigen eindrücklich die hohe Reaktivität des entwässerten Zinkoxalats und seine grosse Neigung zur Re-

hydratisierung. Die in [9] geschilderte Morphologie (vgl. auch 3.2.) deutet auf zerklüftete Zinkoxalat-Körner, deren Inneres ähnlich den in Fig. 5 gezeigten ZnO-Körnern sehen dürfte. Im Hinblick darauf kann der scheinbare Widerspruch zwischen PANNETIER's Deutung und unserer Annahme einer mindestens monomolekularen Bedeckung der Zinkoxalat-Kristallite durch Wassermolekeln zwanglos gelöst werden: Es ist dann nicht die BET-Oberfläche, sondern die aus der röntgenographischen Kristallitgrösse errechnete Oberfläche zu berücksichtigen, welche (s. 3.2.) rund $170 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt und bei einer Monoschicht auf einen Wassergehalt von rund 5% führt.

Eines der wichtigsten Ergebnisse unserer Untersuchung dürfte die Einsicht sein, dass thermische Zersetzungsprodukte unter Umständen eine beträchtliche, der Gasadsorption nicht zugängliche innere Oberfläche aufweisen können.

Die Autoren sind den Herren Dr. DVOŘAK und lic. chem. GÜDEL für die IR.-Spektren, Herrn A. PORTMANN für präparative Arbeiten, den Herren Dr. M. WAMPETICH und M. HOCHSTRASSER für die BET-Messungen, Fr. ETTINGER für photographische Arbeiten und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. W. FEITKNECHT, Herrn Prof. G. PANNETIER (Paris) und Herrn G. DJÉGA-MARIADASSOU (Paris) danken sie für interessante Diskussionen, der Firma BALZERS AG. in Balzers (Fürstentum Liechtenstein) für die Überlassung eines Massenspektrometers, Herrn Dr. K. HUBER (BALZERS AG.) für die Diskussion und Interpretation der Massenspektrogramme, Herrn A. KUNZ, Frau A. OTTMANN und Herrn R. MOERGELI für thermoanalytische Untersuchungen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. G. WIEDEMANN & A. VAN TETS, *Z. analyt. Chemie* **233**, 161 (1968).
- [2] D. DOLLIMORE, J. DOLLIMORE & D. NICHOLSON, in: «Reactivity of Solids», Ed. J. H. de Boer, Amsterdam 1960, S. 628–637; D. DOLLIMORE & D. NICHOLSON, *J. chem. Soc.* **1962**, 960; D. DOLLIMORE, D. L. GRIFFITHS & D. NICHOLSON, *ibid.* **1963**, 2617.
- [3] D. DOLLIMORE & D. NICHOLSON, *J. chem. Soc.* **1964**, 908.
- [4] P. E. YANKWICH & P. D. ZAVITSANOS, *J. physic. Chemistry* **68**, 457, 1275 (1964).
- [5] G. PANNETIER & G. DJÉGA-MARIADASSOU, *Bull. Soc. chim. France* **1965**, 2089.
- [6] V. P. KORNIENKO, *Ukr. khim. Zh.* **23**, 159 (1957).
- [7] W. FEITKNECHT, erwähnt in: Schriftenreihe der Forschungsgemeinschaft Schweizerischer Lackfabrikanten (Zürich), Heft 5 (1963).
- [8] H. R. OSWALD, J. BROCHER & W. FEITKNECHT, unveröffentlicht, teilweise erwähnt in: P. SCHINDLER, H. ALTHAUS, F. HOFER & W. MINDER, *Helv.* **48**, 1203 (1965).
- [9] R. GIOVANOLI, *J. Microscopie (Paris)* **6**, 261 (1967).
- [10] M. GEBHARDT & A. NEUHAUS, in: «Adsorption et croissance cristalline», Colloque Internat. du CNRS No. 152, Nancy, Juin 1965, S. 701. Ed.: CNRS, Paris 1965.
- [11] J. P. LAGIER, in: «Journées d'études sur les solides finement divisés», Saclay, Sept. 1967. – Ed.: CNRS, Paris, im Druck.
- [12] H. G. WIEDEMANN, *Chem.-Ing.-Techn.* **36**, 1105 (1964).
- [13] R. S. GOLKE & H. G. LANGER, *Analyt. Chemistry* **37**, 25 A (1965).
- [14] H. G. WIEDEMANN & A. VAN TETS, *Naturwiss.* **54**, 442 (1967).
- [15] R. GIOVANOLI, H. R. OSWALD & W. FEITKNECHT, *Helv.* **49**, 1971 (1966); *J. Microscopie* **4**, 711 (1965); W. FEITKNECHT & H. BRAUN, *Helv.* **50**, 2040 (1967); R. GIOVANOLI, W. FEITKNECHT & W. FAHRER, *J. Microscopie* **7** (1968), im Druck.
- [16] H. G. WIEDEMANN, A. VAN TETS & H. P. VAUGHAN, vorgetragen am 21. 2. 66 in Pittsburgh an der Conference on Analytical Chemistry & Applied Spectroscopy.