

Institut für Physik  
Humboldt-Universität zu Berlin

Skript zum F-Praktikumsversuch

# Differentialthermoanalyse



Dr. D. Klimm

Oktober 2016

Leibniz-Institut für Kristallzüchtung, Berlin

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
1.1	Begriffe . . . . .	3
1.2	Phasenübergänge und Phasendiagramme . . . . .	3
1.2.1	Phasenübergänge . . . . .	3
1.2.2	Phasendiagramme . . . . .	4
1.3	Differentialthermoanalyse . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Versuchsaufbau</b>	<b>12</b>
2.1	Apparatur . . . . .	12
2.2	Steuerungsprogramm . . . . .	12
2.3	Analyseprogramm . . . . .	13
2.4	Gravimetrie . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>15</b>
3.1	Aufgaben . . . . .	15
3.2	Arbeitsschutz . . . . .	15

## Zusammenfassung

Die Differentialthermoanalyse (DTA) ist eine unter anderem in der Pharmazie häufig genutzte Methode zur Charakterisierung von Arzneistoffen. Sie ist als thermische Methode zur Materialuntersuchung allerdings weitaus vielseitiger und findet so auch in den Materialwissenschaften, der Chemie, Physik und Kristallographie ihre Anwendung. In diesem Versuch soll die DTA dazu genutzt werden, thermische Eigenschaften von Stoffgemischen zu untersuchen. Insbesondere die Schmelzvorgänge bei Mischungen verschiedener Chloride stehen im Vordergrund.

# 1 Einleitung

## 1.1 Begriffe

### Stoffgemische

Das Mischungsverhältnis eines Stoffgemisches aus zwei Komponenten A und B lässt sich anhand des *Stoffmengenanteils*  $\chi_i$  oder  $x_i$  (auch Molenbruch genannt) eines der Stoffe quantifizieren. Dies gilt, weil in 2-komponentigen Systemen  $x_A + x_B = 1$  ist. Der verwendete Molenbruch wird dann oft einfach als  $x$  bezeichnet. Dieser berechnet sich z.B. wie folgt:

$$x = x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (1.1)$$

mit  $n_i = \frac{m_i}{M_i}$  (Stoffmenge der Komponente  $i$ )  
 $m_i$  ... Masse der Komponente  $i$  im Gemisch,  
 $M_i$  ... molare Masse der Komponente  $i$

### Wärme

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik erklärt die Wärme  $Q$  zu einer Energieform. Sie wird reversibel von einem System aufgenommen oder abgegeben, welches dabei seine Temperatur  $T$  ändert. Es gilt:

$$\Delta Q = T \Delta S \quad (1.2)$$

Dabei ist  $S$  die Entropie des Systems.

### Phasen

Als Phasen werden die unterschiedlichen Zustandsformen einer makroskopischen Substanz bezeichnet. Ein Beispiel sind die Aggregatzustände fest, flüssig und gasförmig. In einem thermodynamischen System können verschiedene Phasen gleichzeitig nebeneinander existieren.

Man spricht auch von zwei verschiedenen Phasen, wenn z.B. 2 Komponenten eines Stoffgemisches zwar beide im festen Aggregatzustand aber nicht mischbar sind (d.h. es im Festkörper Bereiche nur aus Stoff A bzw. B gibt und keinen Mischkristall). Auch ein fester Stoff kann in verschiedenen Phasen (Kristallstrukturen) auftreten. So sind Graphit und Diamant beides reiner Kohlenstoff (C) in verschiedenen Kristallstrukturen. ZnS kommt in der Natur sowohl als das Mineral Zinkblende (kubisch) als auch Wurtzit (hexagonal) vor.

## 1.2 Phasenübergänge und Phasendiagramme

### 1.2.1 Phasenübergänge

Bei der Umwandlung von einer Phase in eine andere verändern sich i.A. grundlegende physikalische Eigenschaften der vorliegenden Substanz. Man unterscheidet oft zwischen dem *kontinuierlichen* (2. Ordnung) und dem *diskontinuierlichen* (1. Ordnung)

Phasenübergang. Der diskontinuierliche Phasenübergang zeigt eine Unstetigkeit in der Entropie  $S$  (entspricht der **ersten** partiellen Ableitung der *freien Enthalpie*  $G$  nach der Temperatur  $T$ ) am Ort des Phasenübergangs (bei der Temperatur  $T_0$ ). Dies ist wegen (1.2) gleichbedeutend damit, dass eine Umwandlungswärme für diesen Phasenübergang aufgebracht werden muss. Dieses Verhalten wird bei der DTA ausgenutzt, indem diese Umwandlungswärme zu einem temporären Abknicken der DTA-Kurve und damit zu einem Peak führt, wie weiter unten in Abschnitt 1.3 beschrieben wird. Die Fläche unter diesem Peak ist proportional zur Umwandlungswärme. Der kontinuierliche Phasenübergang zeigt erst in höheren partiellen Ableitungen der freien Enthalpie Unstetigkeiten (meist hervorgerufen durch Singularitäten in entsprechenden Zustandsgrößen) und die Entropie ist stetig. Somit gibt es auch keine Umwandlungswärme. Solche Phasenübergänge können mittels der DTA nur schwer erfasst werden<sup>1</sup>, daher wird hierauf nicht weiter eingegangen.

### 1.2.2 Phasendiagramme

In einem Phasendiagramm sind Zustände und die dazugehörigen Phasen in Abhängigkeit von Zustandsgrößen dargestellt. Bei einkomponentigen Systemen (z.B.  $H_2O$ ) werden häufig  $p - V$ - oder  $p - T$ -Diagramme genutzt. In diesem Versuch werden Schmelzvorgänge in Mischsystemen betrachtet, daher zeigen die im folgenden vorgestellten Phasendiagramme die Temperatur  $T$  in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil  $x$ .

Die folgenden Beschreibungen von unterschiedlichen Systemen für Stoffgemische und die entsprechenden Abbildung sind [2] und [3] entnommen.

#### Eutektische Systeme

Zwei feste Stoffe A, B schmelzen bei  $T_A$  bzw.  $T_B$ . Falls sich A und B im flüssigen Zustand vollständig mischen, im festen Zustand jedoch gar nicht, so bilden sie ein eutektisches System. Das bedeutet, es gibt eine intermediäre Zusammensetzung  $A_{1-x}B_x$  (das Eutektikum), deren Schmelzpunkt kleiner als  $T_A$  und  $T_B$  ist (Abb. 1.1). Wird eine Schmelze mit dieser Zusammensetzung  $x = x_{\text{eut}}$  abgekühlt, so erstarrt sie bei  $T_{\text{eut}}$  plötzlich (wie ein reiner Stoff) zu einem eutektischen Gefüge, das oft aus A- und B-Lamellen oder anderen Strukturen mit enger Durchdringung besteht. Die meisten Stoffpaare (A, B), bei denen sich die Kristallstrukturen von A und B unterscheiden, bilden eutektische Systeme.

Werden Schmelzen mit Zusammensetzungen  $x < x_{\text{eut}}$  abgekühlt, so kristallisiert ab Unterschreiten der *liquidus* reines A so lange unter allmählicher Abkühlung und Anreicherung von B in der Schmelze, bis  $T_{\text{eut}}$  erreicht ist. Anschließend erstarrt die restliche Schmelze eutektisch. Umgekehrt kristallisiert aus Schmelzen mit Zusammensetzungen  $x > x_{\text{eut}}$  zuerst B. Unter der Annahme idealer Mischbarkeit (ohne Auftreten von Exzess-Enthalpie) in der flüssigen Phase kann die *liquidus* auf beiden Seiten des Eutektikums durch

$$x = 1 - \exp \left[ -\frac{Q_A}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right) \right] \quad (1.3)$$

$$x' = \exp \left[ -\frac{Q_B}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} \right) \right] \quad (1.4)$$

beschrieben werden ( $Q_i$  – Schmelzwärmen der reinen Komponenten,  $T_i$  – Schmelztemperaturen (in Kelvin)).

---

<sup>1</sup>In der Regel treten kleinere Abweichungen von der Basislinie oder deren Versatz auf.)

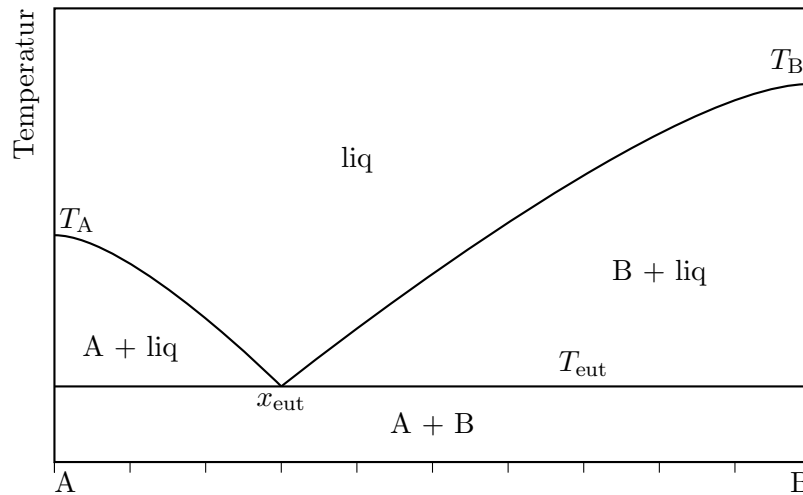


Abbildung 1.1: Eutektisches System A–B mit gekrümmten *liquidus*-Linien und horizontaler *solidus* bei  $T_{\text{eut}}$

### Systeme mit vollständiger Mischbarkeit in beiden Phasen

Zwei feste Stoffe A, B schmelzen bei  $T_A$  bzw.  $T_B$ . Falls sich A und B im festen Zustand vollständig mischen, so bilden sie ein Mischkristall-System. (In der Regel ist dann auch die Mischbarkeit im flüssigen Zustand vollständig.) Sowohl *solidus* (untere Linie in Abb. 1.2) als auch *liquidus* (obere Linie) sind gebogen und jede Zusammensetzung  $0 < x < 1$  ist durch einen Schmelzbereich gekennzeichnet. Beim Abkühlen solcher flüssigen Mischungen mit  $x = x_1$  kristallisiert zuerst ein Mischkristall einer Zusammensetzung  $x_2 \neq x_1$ .  $x_2$  ist reicher an der höher schmelzenden Komponente (im Beispiel B) als  $x_1$ . Die restliche Schmelze verarmt dabei unter weiterer Kristallisation an der höher schmelzenden Komponente und „rutscht“ an der *liquidus* entlang, bis  $T$  die *solidus* unterschritten hat. Da sich hierbei die Schmelzzusammensetzung kontinuierlich ändert, wird auch der kristallisierende Festkörper kontinuierlich reicher an der höher schmelzenden Komponente. Dieser letztlich eine Stofftrennung bedeutende Vorgang wird Segregation genannt.

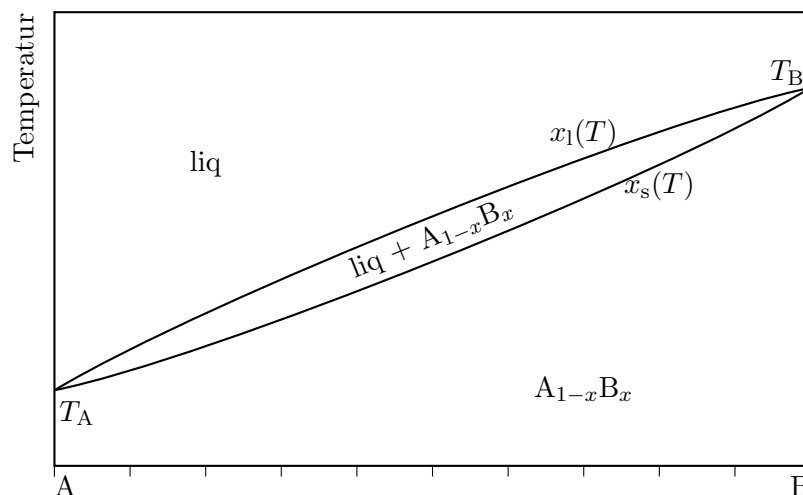


Abbildung 1.2: System A–B mit vollständiger Mischbarkeit in flüssiger und fester Phase

Notwendige (aber nicht hinreichende) Voraussetzung dafür, dass A und B vollständig mischbar sind, ist identische Kristallstruktur. Als erste Näherung für die *solidus*- und

*liquidus*-Linie kann folgender Ausdruck angenommen werden

$$x_s = \frac{\exp \left[ -\frac{Q_A}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right) \right] - 1}{\exp \left[ -\frac{Q_A}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right) \right] - \exp \left[ -\frac{Q_B}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} \right) \right]} \quad (1.5)$$

$$x_l = \exp \left[ -\frac{Q_B}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} \right) \right] \times x_s \quad (1.6)$$

$$(T_A \lesseqgtr T \lesseqgtr T_B)$$

wenn die Wärme  $Q$  und die Temperatur  $T$  des Phasenübergangs für beide reinen Substanzen bekannt ist.

Gleichungen (1.5) und (1.6) beschreiben monoton wachsende oder fallende Funktionen, die für den Fall  $Q_A = Q_B$  eine symmetrische Gestalt des in Abb. 1.2 dargestellten linsenförmigen 2-Phasen-Feldes „liq +  $A_{1-x}B_x$ “ ergeben. Dieser Fall tritt auf, falls die sich in flüssiger und fester Phase unbegrenzt mischenden Komponenten A und B keine signifikante energetische Wechselwirkung aufweisen; oder mit anderen Worten wenn bei der Herstellung der Mischung Wärmeenergie weder freigesetzt noch verbraucht wird. Ist die Wechselwirkung jedoch bedeutend, so müssen Gleichungen (1.5) und (1.6) durch *Excess*-Terme ergänzt werden. Dann und nur dann können beide Funktionen lokale Minima (oder seltener: Maxima) aufweisen. Falls dies der Fall ist, so handelt es sich stets um einen gemeinsamen Extremwert beider Funktionen in einem *azeotropen* Punkt (siehe z.B. Abb. 1.9).

### Systeme mit teilweiser Mischbarkeit der festen Phasen

Solche Systeme stellen einen Übergang zwischen rein eutektischen und vollständig mischbaren dar und sind in der Praxis häufig anzutreffen. Sie treten dann auf, wenn Struktur und/oder Bindungstyp von A und B eine vollständige Mischbarkeit zwar nicht zulassen; wenn aber trotzdem A in begrenztem Umfange B einbauen kann und umgekehrt.

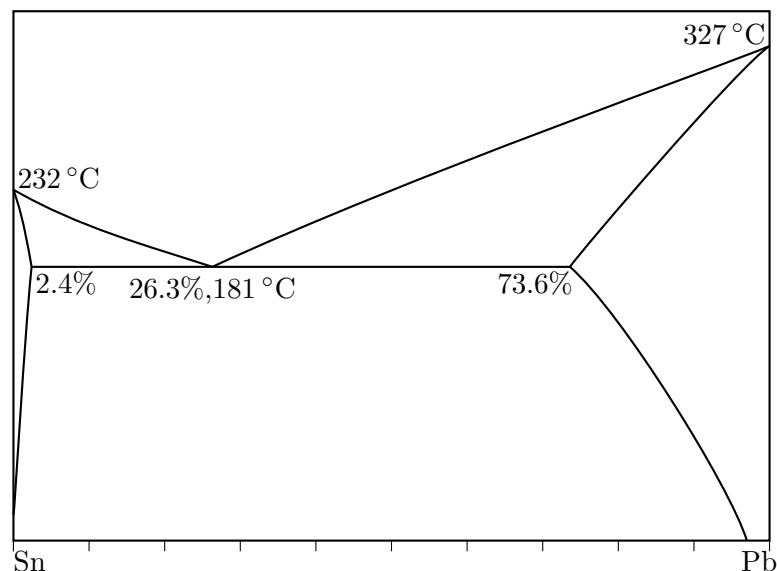


Abbildung 1.3: Phasendiagramm Blei – Zinn mit vollständiger Mischbarkeit in flüssiger und teilweiser Mischbarkeit in beiden festen Phasen. (Konzentrationskala in mol-%.)

„Lötzinn“ ist ein wichtiges Beispiel für ein solches System: Reines Zinn schmilzt bei

232 °C und vermag unter Schmelzpunktniedrigung maximal 2.4 mol-% Pb einzubauen. Dabei bleibt die tetragonal innenzentrierte Kristallstruktur des Zinns erhalten; es werden lediglich einzelne Sn-Atome durch Pb substituiert. Umgekehrt können in der allseitig flächenzentriert kubischen Struktur von Pb bis zu 26.4% der Atome durch Sn ersetzt werden. Mischungen, die mehr als 2.4% und weniger als 73.6% Pb enthalten führen zu eutektischen Gefügen. Die Lamellen des Eutektikums bestehen abwechselnd aus Lamellen  $\text{Sn}_{0.976}\text{Pb}_{0.024}$  und  $\text{Sn}_{0.264}\text{Pb}_{0.736}$ . Das kommerzielle Lötzinn besteht aus Sn-Pb-Legierungen mit Zusammensetzungen nahe der eutektischen  $\text{Sn}_{0.737}\text{Pb}_{0.263}$ .

### Systeme mit intermediärer kongruent schmelzender Verbindung

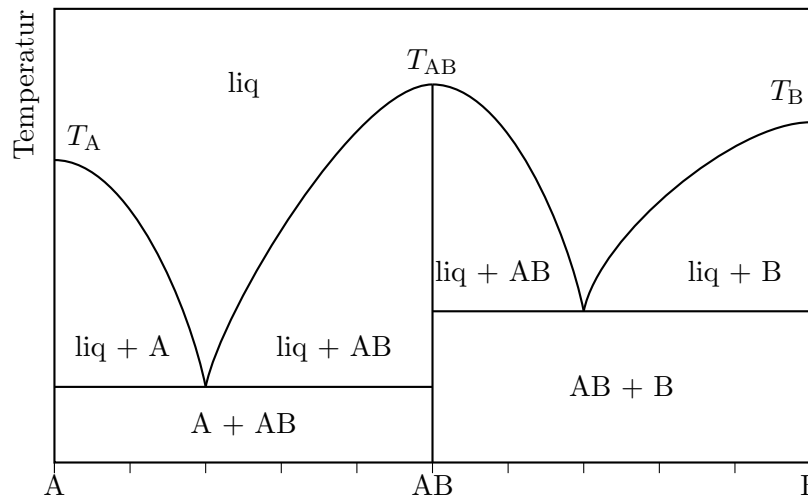


Abbildung 1.4: System A–B mit vollständiger Mischbarkeit in flüssiger Phase und intermediärer Verbindung AB mit kongruentem Schmelzverhalten.

Zwei feste Stoffe A, B schmelzen bei  $T_A$  bzw.  $T_B$ . Es möge außerdem eine chemische Verbindung AB existieren, die bei  $T_{AB}$  vollständig unter Bildung einer Schmelze gleicher Zusammensetzung (also je 50 mol-% A und B) schmilzt (Abb. 1.4). Ein solches Schmelzverhalten wird als kongruent bezeichnet, weil Festkörper AB und die bei  $T_{AB}$  im Gleichgewicht stehende Schmelze die gleiche Zusammensetzung haben.

Ein solches System A–B kann ohne Einschränkung in zwei Teilsysteme A–AB und AB–B aufgespalten werden. Diese beiden Teilsysteme aber entsprechen völlig dem eutektischen Typ. Da beide Teilsysteme voneinander unabhängig sind, kann insbesondere durch das Schmelzen bzw. Erstarren von Zusammensetzungen, die in einem der Teilsysteme liegen, keine Phase entstehen, die nur in dem anderen Teilsystem existiert. (In Abb. 1.4 kann im Gleichgewicht aus Zusammensetzungen  $0 \leq x < 0.5$  kein B erhalten werden.)

### Systeme mit intermediärer inkongruent schmelzender Verbindung

Zwei feste Stoffe A, B schmelzen bei  $T_A$  bzw.  $T_B$ . Es möge außerdem eine chemische Verbindung AB existieren, die sich bei  $T_{AB}$  unter Bildung einer Schmelze und eines Festkörpers anderer Zusammensetzung als AB zersetzt (Abb. 1.5). Ein solches Schmelzverhalten wird als inkongruent bezeichnet, weil Festkörper AB und die bei  $T_{AB}$  im Gleichgewicht stehende Schmelze verschiedene Zusammensetzung haben. Am inkongruenten Schmelzpunkt findet die *peritektische Reaktion*



statt. Im in Abb. 1.5 dargestellten Falle lautet diese

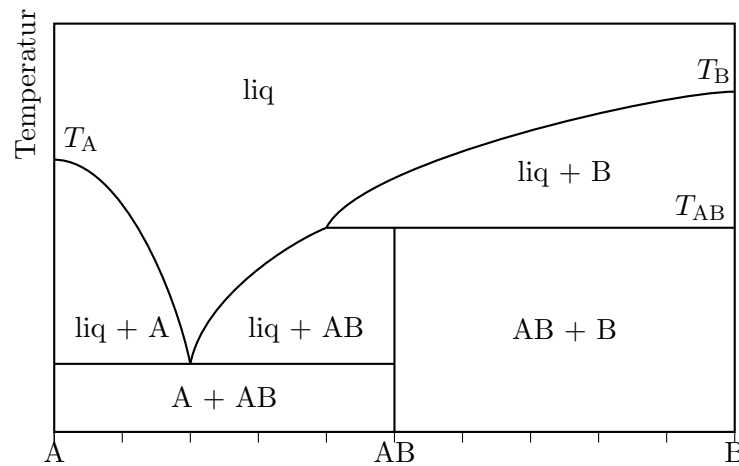
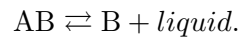


Abbildung 1.5: System A–B mit vollständiger Mischbarkeit in flüssiger Phase und intermediärer Verbindung AB mit inkongruentem Schmelzverhalten (peritektische Zersetzung).

Im Falle von Abb. 1.5 kristallisiert aus Schmelzen mit  $0 \leq x \lesssim 0.2$  zuerst A. Aus Schmelzen mit  $0.2 \lesssim x \lesssim 0.4$  kristallisiert zuerst AB. Aus Schmelzen mit  $0.4 \lesssim x \leq 1.0$  kristallisiert zuerst B.

### Systeme mit Umwandlungen zwischen festen Phasen

Abb. 1.6 ähnelt Abb. 1.4, mit dem Unterschied, dass sowohl die Komponente B als auch die intermediäre Verbindung AB eine Phasenumwandlung erleiden. Das heißt, unterhalb einer bestimmten Umwandlungstemperatur  $T_{Tr}$  liegt die jeweilige Substanz in einer anderen Kristallstruktur vor („Tiefphase“) als oberhalb („Hochphase“).  $T_{Tr}$  ist in den Bereichen (Phasenfeldern), in denen B bzw. AB vorkommen, als horizontale Linie erkennbar. Oberhalb der Linie liegt die Hochphase und darunter die Tiefphase vor, gegebenenfalls noch zusammen mit einer weiteren Phase wie in Abb. 1.6 der Flüssigkeit.

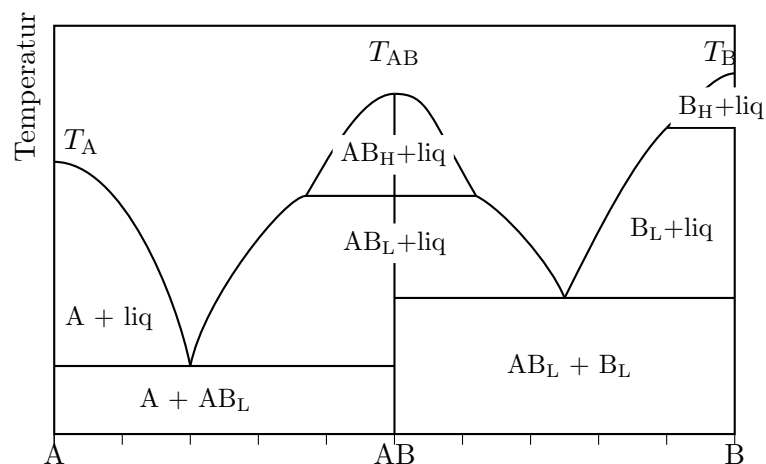


Abbildung 1.6: System A–B mit vollständiger Mischbarkeit in flüssiger Phase und intermediärer kongruent schmelzender Verbindung AB. Sowohl AB als auch B erleiden Umwandlungen zwischen Hochphasen (Index „H“) und Tiefphasen (Index „L“).



### 1.3 Differentialthermoanalyse

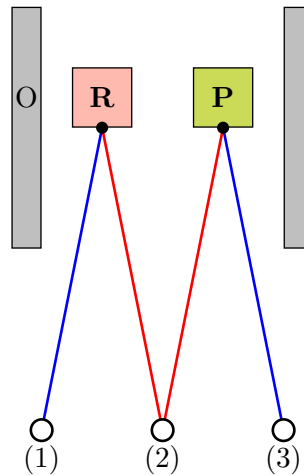


Abbildung 1.7: Prinzip der Differentialthermoanalyse. **R** – Referenz, **P** – Probe, **O** – Ofen

Eine Möglichkeit für Stoffgemische ein Phasendiagramm zu bestimmen, ist die Differentialthermoanalyse (DTA). Dabei wird eine Probe **P** mit einer Referenz **R** verglichen (Abb. 1.7). Beide befinden sich in gleichartigen Tiegeln, die wiederum von einem Probenträger innerhalb eines Ofens gehalten werden. In der Nähe von Proben- und Referenztiegel befindet sich jeweils ein Thermoelement, d.h. ein aus 2 Drähten (Durchmesser einige zehntel Millimeter) geschweißtes Drahtpaar. Aufgrund des Seebeck-Effektes liegt zwischen den elektrischen Kontakten (1)–(2) eine elektrische Spannung an, die eine Funktion von  $T$  am Punkt **R** ist. Die Spannung (2)–(3) hängt von  $T$  am Punkt **P** ab. Durch die Messung der Spannung (1)–(3) ist aber die direkte Bestimmung von  $\Delta T = T(\mathbf{R}) - T(\mathbf{P})$  möglich. Dieses Messprinzip erhöht die Genauigkeit gegenüber der (im Prinzip denkbaren) Messung von  $T(\mathbf{R})$  und  $T(\mathbf{P})$  mit anschließender numerischer Differenzbildung. Weil  $\Delta T$  direkt gemessen wird spricht man von *Differentialthermoanalyse*.

Die Idee der DTA besteht darin, sowohl die Temperatur  $T$  am Referenztiegel als auch die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zu messen, während der Ofen zeitlinear geheizt (oder gekühlt) wird. Der Referenztiegel ist entweder leer oder mit einer inerten Substanz (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) gefüllt. Während des Heizens erhöht sich folglich seine Temperatur entsprechend  $T(t) = T_0 + t \cdot \dot{T}$  gleichmäßig. Gleiches gilt für den Probentiegel, solange in diesem keine Prozesse stattfinden, die Wärmeenergie erzeugen oder verbrauchen (wie z.B. Schmelzvorgänge). Solange solche Vorgänge nicht stattfinden, ist also  $\Delta T = 0$  (für ideale thermische Symmetrie der Anordnung) oder wenigstens  $\Delta T \approx \text{const.}$ , falls beide Tiegel etwas verschiedene Wärmekapazität besitzen oder falls einer der Tiegel etwas stärker geheizt wird. Wird aber z.B. beim Schmelzen der Probe Wärmeenergie verbraucht, so steigt die Temperatur der Probe etwas langsamer als die des Referenztiegels an und folglich steigt  $|\Delta T|$ . Nach Ende des Wärme verbrauchenden Vorganges nähern sich die Temperaturen beider Tiegel wieder an und  $|\Delta T|$  fällt auf den ursprünglichen Wert zurück –  $\Delta T$  hat einen (Schmelz-)Peak durchlaufen (siehe Abb. 1.8).

Es ist jedoch nicht üblich, den Prozess durch  $\Delta T$  in Abhängigkeit der Zeit darzustellen, sondern entweder direkt die gemessene Spannung in  $\mu\text{V}$  oder für eine Vergleichbarkeit normiert auf die Probenmasse ( $\mu\text{V}/\text{mg}$ ). Wird die Messanordnung durch Eichsubstanzen mit bekannten  $T$ -Effekten und Wärmeumsätzen kalibriert, lässt sich das Messsignal direkt als Leistung ausgeben ( $\text{mW}/\text{mg}$ ) und über die Peakfläche die Reaktionswärme bestimmen.

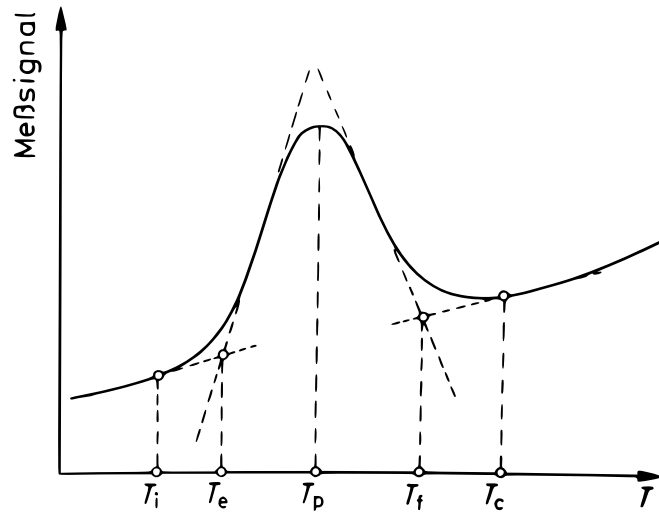


Abbildung 1.8: Charakteristische Temperaturen einer Messkurve, aus [4]. Da die Temperatur des Reaktionsbeginns ( $T_i$ , erste Abweichung von der Basislinie) häufig nur schwer zu bestimmen ist, wird als Reaktionstemperatur meist der Onset  $T_e$  (Schnittpunkt Wendetangente mit Basislinie) angegeben.

Durch das zeitlineare Heizen ist es möglich, die aufgenommenen Kurve abhängig von der Temperatur und nicht der Zeit darzustellen.

Es existieren verschiedene Normen hinsichtlich der Orientierung des Messsignals, d.h. ob ein Wärmefluss von der Probe weg als einen Peak nach oben oder unten dargestellt wird. Häufig wird ein Pfeil mit dem Vermerk „Exo“ in das Diagramm eingezeichnet, um die Messkurve eindeutig festzulegen.

Beispielmessungen und deren Auswertung sind in Abb. 1.9 und 1.10 dargestellt.

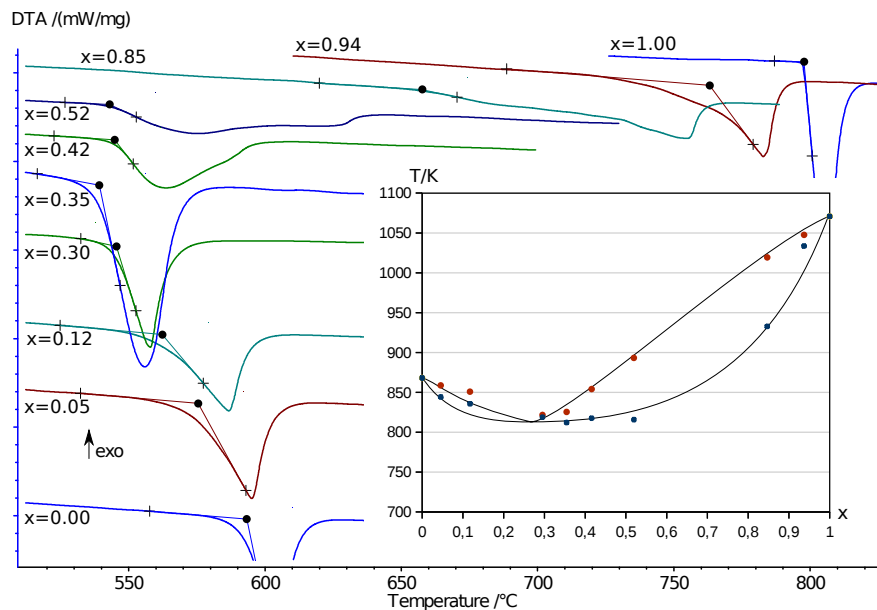


Abbildung 1.9: DTA-Kurven eines Systems A–B mit vollständiger Mischbarkeit für verschiedene Molbrüche. Schwarz markiert sind die Onsets der Schmelzpeaks, die auch im  $T$ - $x$ -Phasendiagramm eingefügt sind. Die *liquidus*-Werte (rot) sind aus der Peakbreite abgeleitet. Es sind die theoretischen Verläufe der *liquidus*- und *solidus*-Linie eingezeichnet.

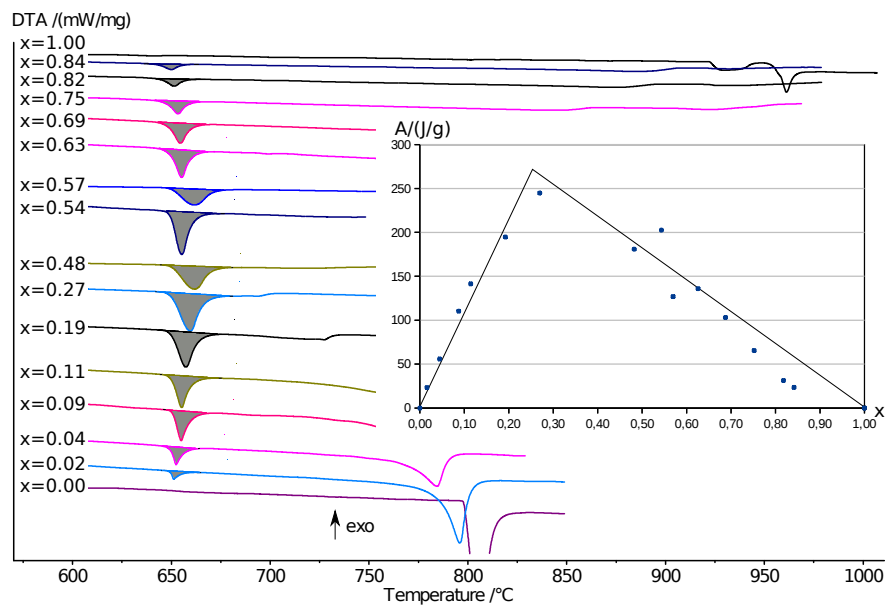


Abbildung 1.10: DTA-Kurven eines eutektischen Systems für verschiedene Molbrüche. Erkennbar ist der konstante Onset der Schmelzpeaks. Grau markiert ist die Fläche der Peaks, die der Schmelzwärme entsprechen. Die Zahlenwerte sind in der eingefügten Grafik dargestellt und haben ein Maximum am eutektischen Punkt.

## 2 Versuchsaufbau



Abbildung 2.1: Proben- und Referenztiegel auf dem Halter

### 2.1 Apparatur

Die Tiegel für die Probe und die Referenzsubstanz befinden sich, wie in Abb. 2.1 zu sehen, auf einem Probenhalter, welcher in seinen zwei Spitzen je ein Thermoelement trägt. Der Ofen ist eine zylinderförmige Kammer, die per Hand über den Probenhalter geschoben wird (s. Bild Deckblatt – rechts oben). Die sonstige Steuerung des Geräts findet am PC statt.

Um eine ungewollte Oxidation der Substanz im Ofen zu vermeiden, findet die Messung unter Argon-Atmosphäre statt. Hierbei sollte darauf geachtet werden, dass die Atmosphäre schon vor Beginn des Heizvorgangs hergestellt ist.

### 2.2 Steuerungsprogramm

Über die Steuerungssoftware **Measurement Programm STA 409 CD (Netzsch)** lassen sich verschiedene Heizprogramme des Ofens definieren. So lassen sich isotherme Abschnitte, sowie lineares Heizen und Abkühlen mit Zieltemperaturen und Heiz-/Kühlraten  $\dot{T}$  einstellen. In der Regel stellt  $\dot{T} = 10 \text{ K/min}$  einen guten Kompromiss zwischen Messzeit, Auflösung und Empfindlichkeit dar. Die Zieltemperatur sollte über der erwarteten Schmelztemperatur des reinen Stoffes liegen. Sollen Effekte bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden, ist es wichtig die Starttemperatur deutlich unter dem interessierenden Bereich zu wählen, da der Ofen einige Zeit benötigt, um ein zeitlineares Heizen zu erreichen. Soll ein Stoffgemisch untersucht werden, welches aber

üblicherweise erst in zwei getrennten festen Phasen vorliegt, muss ein zweifacher Heiz- und Abkühlprozess stattfinden, damit mit dem ersten Schmelzen eine homogene Probe entsteht.

Abbildung 2.2: *Measurement Definition*-Fenster – Maske zur Eingabe der Tiegel- und Probenmassen und zur Benennung des Datensatzes

Ein neues Heizprogramm kann unter dem Menüpunkt **Measurement Definition** (s. Abb. 2.2 und 2.3) festgelegt werden. Zieltemperaturen und Temperaturschritte können auch nach dem Start der Messung noch verändert werden. Unter **Gases and Switches** lässt sich der Argon-Zufluss einschalten. Über das Menü **Tools**→**Run Analysis for Snapshot** kann der aktuelle Stand der Messung an das Analyseprogramm **Proteus** übergeben werden.

## 2.3 Analyseprogramm

Für die Auswertung der gespeicherten Messreihen eignet sich das Programm **Proteus Thermal Analysis**. Hier lassen sich die DTA-Kurven in Abhängigkeit der Temperatur darstellen, einzelne Heiz- bzw. Abkühlperioden anzeigen, sowie Onset, Offset (End) und Flächeninhalt von Peaks ausgeben. Die erzeugten Diagramme können als \*.pdf, \*.png und \*.wmf ausgegeben werden.

**Measurement Definition**

Fast definition | Setup | Header | **Temperature Program** | Last Items

Nr	Type	°C	K/min	Time	pts/min	pts/K	STC	O2	Ar
1	●	20.0					<input checked="" type="checkbox"/>	0	20
2	↕	680.0	10.00	1:06:00	100.00	10.00	<input checked="" type="checkbox"/>	0	20
3	↕	300.0	10.00	0:38:00	100.00	10.00	<input checked="" type="checkbox"/>	0	20
4	↕	700.0	10.00	0:40:00	100.00	10.00	<input checked="" type="checkbox"/>	0	20
5	↕	100.0	10.00	1:00:00	100.00	10.00	<input checked="" type="checkbox"/>	0	20
6	↕	730.0					<input checked="" type="checkbox"/>	0	20
7	↕	20.0	40.00	0:02:00			<input checked="" type="checkbox"/>	0	20
8	↕	20.0		1:00:00			<input checked="" type="checkbox"/>	0	20

**Step Conditions**

☒ STC

Gas 1 MFC  
☐ Flow active  
 OXYGEN 0 ml/min

Gas 2 MFC  
☒ Flow active  
 ARGON 20 ml/min

Gas 3 MFC  
☐ Flow active  
 <no gas> 0 ml/min

**Category**

Start temperature: 20.0 °C

Please enter a number between 0.0 and 1600.0

**Step Category**

Initial Standby  
 Initial  
 Dynamic  
 Isothermal  
 Final  
 Final Standby

Add  
 Update Current Step  
 Insert Dynamic Step  
 Insert Isothermal Step  
 Delete Current Step

Points  
 Segment: 0  
 Total: 20400  
 Total Time 04:24

**Legend**

● inputs not complete ● inputs OK ● inputs must be verified ● page cannot be accessed ● inputs must be confirmed

<- Backward Help OK Measure Cancel Forward ->

Abbildung 2.3: *Measurement Definition*-Fenster – Maske zur Eingabe des Heizprogramms

## 2.4 Gravimetrie

Erfolgt während des Heizvorgangs ein Übergang von fester oder flüssiger Substanz zur gasförmigen Phase, lässt sich dies durch eine Verringerung der Probenmasse  $m$  feststellen. Als Ursache dafür kommt vor allem die Verdampfung von Wasser in Frage, welches entweder von hygroskopischen Salzen absorbiert werden kann, oder aber vergleichsweise fest und stöchiometrisch in die Kristallstruktur eingebaut ist („Kristallwasser“). Bei sehr hoher Temperatur ist unter Umständen aber auch Verdampfung der Probensubstanz zu beobachten. Um eine Beobachtung dieser Vorgänge zu ermöglichen, ist der Probenhalter mit einer darunter befindlichen Waage mechanisch verbunden. Liegt eine Mischung unterschiedlicher Substanzen vor, sollte berücksichtigt werden, dass bei unterschiedlichen Siedetemperaturen sich die Massenzusammensetzung ändern kann. Bei einer Untersuchung des Übergangs fest–flüssig sollte der Massenverlust möglichst gering gehalten werden.

## 3 Versuchsdurchführung

Unabhängig von den verwendeten Stoffen und den dadurch entstehenden Systemen (siehe Abschnitt 1.2.1) laufen die Messungen wie im folgenden beschrieben ab.

Messen Sie mit der Präzisionswaage den Referenz- und den Proben Tiegel. Notieren Sie sich die Werte. Füllen Sie in den Proben Tiegel eine kleine Menge des Stoffes A (einige 10 Milligramm reichen in der Regel aus). Messen und notieren Sie sich die Zuwaage. Definieren Sie ein Heizprogramm, dass die interessierenden Temperaturbereiche abdeckt und starten Sie die DTA-Messung. Wägen Sie den Proben Tiegel samt Probe nach der Messung erneut, um etwaige Massenverluste zu bemerken. Geben Sie eine kleine Menge des Stoffes B hinzu. Achten Sie dabei auf unterschiedliche molare Massen, wenn Sie die Menge abschätzen. Passen Sie Ihr Heizprogramm an die neue Mischung an und starten Sie eine neue DTA-Messung. Fahren Sie so weiter fort. Es ist sinnvoll eine neue Messreihe mit reinem Stoff B zu starten und sukzessive Stoff A hinzuzufügen, also von der anderen Seite des Molbruchs zu beginnen.

*Hinweis:* Eine verlässliche Quelle zu den chemischen Eigenschaften vieler Stoffe und Stoffgemische ist <http://www.webelements.com>.

### 3.1 Aufgaben

1. Ordnen Sie das Ihnen vorliegende Stoffgemisch einem der in 1.2.2 vorgestellten Systeme zu.
2. Erzeugen Sie ein  $T - x$ -Phasendiagramm für das Stoffgemisch. Vergleichen Sie, soweit möglich, mit theoretischen Vorhersagen bzw. anderen Messungen.

### 3.2 Arbeitsschutz

1. Elektrische und Gasleitungen dürfen nicht eigenmächtig verändert werden.
2. Öffnen Sie den DTA-Ofen keinesfalls oberhalb 100°C, um Verbrennungen; aber auch Schädigung der Proben zu vermeiden.
3. Nahrungsaufnahme im Labor ist verboten. Toiletten (zum Waschen der Hände) befinden sich auf dem Gange links.
4. Im IKZ besteht Rauchverbot.

# Literaturverzeichnis

- [1] Prof. W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 4: Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010
- [2] Dr. D. Klimm, *Mikroanalytik*, Skript zur Vorlesung, 2012
- [3] Dr. D. Klimm, *Phase Diagrams*, lecture notes, 2012 ff
- [4] W.F. Hemminger, H.K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1989