

Grundlagen der Thermischen Analysetechniken und ihre Anwendungen in der präparativen Chemie

Heiko Karl Cammenga* und Matthias Epple*

Die Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften und der Reaktivität neu synthetizierter Substanzen ergibt interessante Einblicke in deren Chemie. Mit der Thermischen Analyse erhält man bei kleinen Probenmengen (oft nur wenigen Milligramm) umfangreiche Informationen. Daneben können die aus der Thermischen Analyse gewonnenen Daten für die Syntheseplanung und -optimierung verwendet werden. Zu nennen sind hier vor allem die Identifizierung

von Substanzen und die Bestimmung ihrer Reinheit sowie die Bestimmung der charakteristischen Temperaturen und der Enthalpien von Phasenübergängen (Schmelzen, Verdampfen), Phasenumwandlungen und Reaktionen. Untersuchungen zur Kinetik von Folge- und Zersetzungsreaktionen sind ebenfalls gut möglich. Mit den heute erhältlichen Meßgeräten können derartige Untersuchungen meist schnell und mit wenig Aufwand durchgeführt werden. In die-

sem Beitrag sollen die Grundlagen der Thermischen Analysemethoden und an ausgewählten, nicht Vollständigkeit anstrebenden Beispielen ihre Anwendungen auf nieder- und hochmolekulare Stoffe vorgestellt werden.

Stichworte: Analytische Methoden · Phasenumwandlungen · Reaktionskinetik · Thermische Analyse

1. Einleitung

Als Thermische Analyse bezeichnet man allgemein die Untersuchung von Stoffeigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei zeichnen sich die Thermischen Analysemethoden durch eine große Vielfalt der Anwendungsmöglichkeiten aus. Die üblichen Einsatzbereiche erstrecken sich von der Gewinnung thermodynamischer und kinetischer Parameter in der Grundlagenforschung über die Werkstoffcharakterisierung bis hin zur routinemäßigen Qualitätskontrolle und -sicherung in der industriellen Praxis. In der Chemie sind thermisch induzierte Vorgänge (Phasenumwandlungen, Phasenübergänge, Reaktionen) und temperaturabhängige Substanzeigenschaften (Wärmekapazitäten, thermische Stabilität, mechanische Eigenschaften) von sehr großer Bedeutung. Da die Thermischen Analysemethoden eine Menge an Informationen dazu liefern können, nimmt die Gruppe der Anwender stetig zu. Als weitere Gründe für die wachsende Beliebtheit der Thermischen Analyse sind das große Angebot an kommerziell erhältlichen Meßgeräten und die damit verbundene leichte Handhabbarkeit zu nennen. Leider wird das Potential der aus den Meßkurven zugänglichen Informationen häufig nicht voll genutzt.

[*] Prof. Dr. H. K. Cammenga
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität
Hans-Sommer-Straße 10, D-38106 Braunschweig
Telefax: Int. + 531/391-5832

Dr. M. Epple
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg
Telefax: Int. + 40/4123-6348

In die präparative Chemie ist die Thermische Analyse bisher nur wenig vorgedrungen. Dies ist vermutlich auf die mangelnde Vertrautheit der auf dem Gebiet der Synthese tätigen Wissenschaftler mit den vielfältigen Möglichkeiten dieser Methoden zurückzuführen. In diesem Artikel sollen daher Grundlagen und potentielle Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt werden. Auch die Kenntnis der Grenzen der Meßmethoden ist für den Anwender wichtig, da die heute übliche computergestützte Auswertung nicht selten zu Fehlschlüssen und damit zu fehlerhaften Ergebnissen führt, die bei Kenntnis der hinter den Auswerteprogrammen stehenden Grundlagen hätten vermieden werden können.

Eine wichtige Hilfe wäre die Thermische Analyse für präparativ tätige Forscher z.B., um schnell Reinheit, Phasenlage und Stabilität neu hergestellter Substanzen bestimmen sowie Aduktbildung mit dem Lösungsmittel nachweisen zu können. Solche Informationen sind oft aus einer einzigen Messung mit wenig Aufwand zu erhalten. Auch unterschiedliche polymorphe Formen von Feststoffen können identifiziert werden. In Tabelle 1 sind einige aus thermoanalytischen Messungen erhältliche Größen zusammengestellt.

Aus der quantitativen Auswertung der Meßkurven können neben thermodynamischen Parametern (Wärmekapazitäten, Phasenübergangstemperaturen, Enthalpien) häufig auch kinetische Daten (Umwandlungs-, Reaktions- und Zersetzungsgeschwindigkeiten) erhalten werden. Die genaue Auswertung der Form eines Schmelzpeaks kann die Bestimmung der Gesamt-Verunreinigungskonzentration auch im Bereich von unter 1 Mol-% ermöglichen, d.h. in einem Konzentrationsbereich, in

Tabelle 1. Einige der aus thermoanalytischen Messungen erhältlichen Größen.

Meßgröße oder Vorgang	Symbol [a]	Meßmethode [b]
Schmelztemperatur	T_{fus}	DTA, DSC
Schmelzenthalpie	$\Delta_{\text{fus}}H$	DSC
Mischschmelztemperatur	T_{mix}	DTA, DSC
Siedetemperatur	T_{vap}	DTA, DSC, TG
Verdampfungsenthalpie	$\Delta_{\text{vap}}H$	DSC
Zersetzungstemperatur	T_{dec}	DTA, DSC, TG
Zersetzungenthalpie	$\Delta_{\text{dec}}H$	DSC
Reinheit	x_1	DSC
Enantiomerenreinheit	% ee	DSC
Wärmeleitfähigkeit	$C_p(T)$	DSC
Ausdehnungskoeffizient	α	TMA, Heizröntgen
Phasenumwandlungstemperatur	T_{tr}	DTA, DSC, TMA
Phasenumwandlungenthalpie	$\Delta_{\text{tr}}H$	DSC
Glasübergang	$T_g, \Delta C_{p,g}$	DSC, TMA, DMA
Reaktionsenthalpie	Δ_rH	DSC
Reaktionskinetik	$E_A, \lg(k_{\infty}) n$ [c]	DTA, DSC, TG, TOA, Heizröntgen, ...

[a] Der direkt oder indirekt bestimmten physikalischen Größe. [b] Die Abkürzungen werden im Text erläutert. [c] Daraus lassen sich Aussagen zum Mechanismus ableiten.

dem übliche Analysemethoden (z.B. spektrometrische) an ihre Grenzen stoßen. Die Prüfung der Enantiomerenreinheit von neu synthetisierten Pharmazeutika ist ein wichtiger Einsatzbereich.

Die Anwendungen beim Studium hochmolekularer Stoffe (Polymere) umfassen beispielsweise die Bestimmung thermischer und mechanischer Eigenschaften sowie die Messung von Polymerisations-, Kristallisations- und Zersetzungskinetiken. Ein interessanter Zweig der Thermischen Analyse ist die Bioka-

lorimetrie. Dabei wird das thermische Verhalten von Lebewesen (von Einzellern bis zu großen Säugetieren, auch Menschen) untersucht. Für Screeningverfahren zur Prüfung der Wirksamkeit von Pharmazeutika kann beispielsweise die Änderung der Wärmeproduktion von lebenden Kulturen herangezogen werden.

2. Grundlagen der Thermischen Analysemethoden

In diesem Abschnitt sollen die Grundlagen der Thermischen Analyse kurz vorgestellt werden. Ausführliche Informationen findet man in einer Reihe von Monographien^[1-11]. Die Definition der Thermischen Analyse nach DIN 51005 lautet^[12]:

„Thermische Analyse (TA): Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen ist.“

Diese Definition schließt auch isotherme Temperaturprogramme (d.h. Messungen bei konstanter Temperatur) und die Beobachtung freier (d.h. ungeregelter) Aufheiz- und Abkühlvorgänge mit ein. In den weitaus meisten Fällen werden jedoch Messungen mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit $\beta = dT/dt$ durchgeführt (Scanning-Betrieb), unter die strenggenommen auch die isothermen Messungen fallen ($\beta = 0$)^[14].

Als zu messende Probeneigenschaften kommen potentiell sehr viele Größen in Frage. Die gängigsten Methoden verfolgen

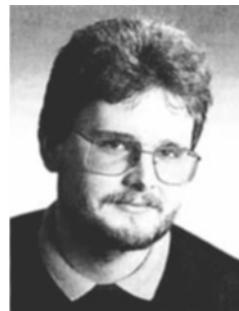
Heiko K. Cammenga, geb. 1938 in Bremen, studierte Chemie in Braunschweig und Helsinki. Nach seiner Promotion in Braunschweig 1967 über Präzisionsmessungen kleiner Dampfdrücke war er zunächst Assistent, danach Oberassistent am dortigen Institut für Physikalische Chemie. 1970-1971 arbeitete er auf Einladung von Prof. K. C. D. Hickman als Assistant Professor an der University of Rochester, NY, USA, an einem Projekt der U.S. Office of Saline Water über Grundlagen destillativer Meerwasserentsalzungsverfahren. 1973 habilitierte er sich in Physikalischer Chemie mit Arbeiten über die Kinetik der Verdampfung und Sublimation. Seit 1977 ist er Professor und Leiter der Abteilung für Angewandte Physikalische Chemie des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Braunschweig. Von der Mitbegründung 1985 an ist er Mitglied im Sonderforschungsbereich 179

„Wasser- und Stoffdynamik in Agrarökosystemen“. Seine Forschungsgebiete sind vielfältig: Kinetik und Mechanismen von (vor allem organischen) Festkörperreaktionen, Kinetik von Phasenübergangsprozessen, Chemie der Baustoffe und Baustoffschädigungsprozesse, Entwicklung und Verbesserung von Analysemethoden, ökologisch-chemische Prozesse. Er ist Autor/Coautor von mehreren Büchern und mehr als 120 Zeitschriftenbeiträgen. 1988 erhielt er den Preis der Schweizer Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie.

Matthias Epple, geb. 1966 in Reutlingen, studierte von 1984 bis 1989 Chemie an der Technischen Universität Braunschweig. 1992 promovierte er bei Prof. H. K. Cammenga über die Untersuchung der Kinetik von Festkörperreaktionen und Fest-fest-Phasenumwandlungen mit zeit- und temperaturauflöster Röntgendiffraktometrie. Das Jahr 1993 verbrachte er als Postdoktorand bei Prof. J. C. Berg am Department of Chemical Engineering an der University of Washington in Seattle, USA, und arbeitete auf dem Gebiet der Wiedergewinnung von Papierfasern durch Flotationsprozesse. Seit Januar 1994 beschäftigt er sich am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg bei Prof. A. Reller im Rahmen seiner Habilitation mit organischer Festkörperchemie.



H. K. Cammenga



M. Epple

die Masse m (Thermogravimetrie TG), die Temperaturdifferenz ΔT (Differenz-Thermoanalyse DTA), die Enthalpieänderung dH/dt (Dynamische Differenzkalorimetrie DDK; engl. Differential Scanning Calorimetry DSC^[18]) oder die Längenausdehnung einer Probe, l (Dilatometrie und Thermomechanische Analyse TMA). In Abbildung 1 sind schematisch diese vier wichtigsten Methoden dargestellt.

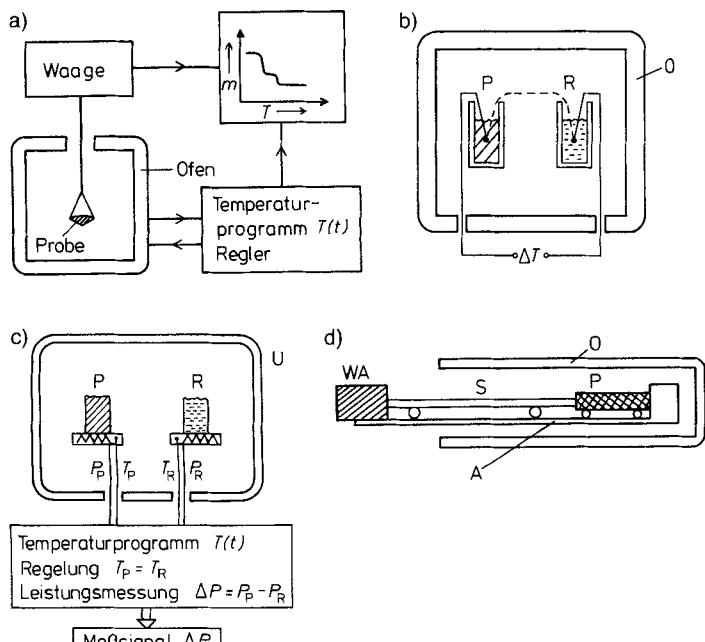


Abb. 1. Die vier gebräuchlichsten Methoden der Thermischen Analyse schematisch dargestellt. a) Thermogravimetrie (TG). b) Differenz-Thermoanalyse (DTA); P = Probe, R = Referenzprobe, O = Ofen, ΔT = Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzprobe. c) Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK, DSC); P = Probe, R = Referenzprobe, U = Umgebung, T_p = Temperatur der Probe, T_R = Temperatur der Referenzprobe, P_p = der Probe zugeführte elektrische Heizleistung, P_R = der Referenzprobe zugeführte elektrische Heizleistung, ΔP = Leistungsdifferenz. d) Thermomechanische Analyse (TMA); P = Probe, O = Ofen, S = Schubstange, A = Auflage, WA = Wegaufnehmer (nach Lit. [1, 19]).

Bei der Thermogravimetrie (TG, Abb. 1 a) wird die Änderung des Gewichts einer Probe als Funktion von Zeit und/oder Temperatur gemessen (z.B. Verfolgung der thermischen Zersetzung eines Salzhydrats). Die Probenmengen liegen je nach Ausführung im mg- bis g-Bereich. Im Normalfall reichen 10–20 mg einer Substanz aus, und die Detektion von relativen Gewichtsänderungen im Promille-Bereich ist ohne Schwierigkeiten möglich. Das Spülgas im Probenraum kann im allgemeinen variiert werden, d. h. es sind Messungen in inerten oder reaktiven Gasen und auch Messungen im Vakuum möglich. Die erreichbaren Temperaturen liegen bei etwa 1500 °C, in Spezialausführungen oberhalb 2000 °C. Kühlvorrichtungen ermöglichen Tieftemperaturmessungen ab/bis –150 °C.

Die Differenz-Thermoanalyse (DTA, Abb. 1 b) beruht auf der Messung der Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer inerten Vergleichsprobe im Verlauf eines Temperaturprogramms. Beide Proben sind möglichst symmetrisch in einen Ofen eingebracht. Die Temperaturen von Probe und Referenzprobe können direkt in den Proben oder in der Nähe der Proben gemessen werden. Im thermischen Gleichgewicht haben Ofen,

Probe und Referenzprobe die gleiche Temperatur. Wird der Ofen mit konstanter Geschwindigkeit aufgeheizt, so stellt sich nach einem durch die thermische Trägheit des Systems bedingten Einschwingvorgang eine konstante Temperaturdifferenz ΔT ein, die bei zunehmender Symmetrie der Versuchsanordnung immer kleiner wird. Im allgemeinen ist die ideale thermische Symmetrie durch unterschiedliche Wärmekapazitäten von Probe und Referenzprobe und durch bauartbedingte Unsymmetrien nicht gegeben, so daß die Temperaturdifferenz nicht Null wird, wohl aber konstant ist (stationärer Zustand). Dies bedeutet ein konstantes Signal des Kalorimeters (Basislinie, siehe Abschnitt 3.1 und Lit. [20]).

Zum Erreichen des stationären Zustandes benötigt das System eine gewisse Zeit, während der sich das Meßsignal der Basislinie asymptotisch annähert. Solche Einschwingvorgänge treten stets auch beim Wechsel der Aufheizgeschwindigkeit im Verlauf eines Meßprogramms auf, in jedem Fall aber zu Beginn der Messung (siehe z.B. Abb. 10 und 12). Sie dürfen auf keinen Fall mit thermischen Ereignissen verwechselt oder gar integriert werden!

Tritt nun in der Probe ein thermisches Ereignis ein (Änderung der Wärmekapazität, Schmelzen, Sieden, Phasenumwandlung, Reaktion), wird der stationäre Zustand gestört. Das führt dazu, daß die Temperatur der Probe gegenüber der Temperatur der Referenzprobe vorausseilt (exothermes Ereignis) oder zurückbleibt (endothermes Ereignis), d. h. das Meßsignal weicht von der Basislinie ab. Die Temperaturdifferenz wird gegen die Meßzeit oder die Temperatur aufgetragen. Je nach Bauart des Kalorimeters kann das gemessene Signal ΔT qualitativ oder quantitativ ausgewertet werden. Der realisierbare Temperaturbereich liegt bei der DTA etwa zwischen –190 und 3000 °C.

Ein ganz ähnliches Meßprinzip liegt der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC, Abb. 1 c) zugrunde. Hier wird die bei thermischen Ereignissen auftretende Temperaturdifferenz durch zwei unabhängige Kompensationsheizungen ausgeglichen, die jeweils unter der Probe und unter der Referenzprobe angebracht sind. Die zum Ausgleich einer auftretenden Temperaturdifferenz notwendige Heizleistung wird registriert. Bei dieser Anordnung wird direkt die verbrauchte oder freigesetzte Wärme q gemessen. In dieser Bauart wird die Dynamische Differenzkalorimetrie daher als Leistungskompensierte DSC bezeichnet (Temperaturbereich etwa –180 bis 800 °C)^[23].

Die Proben werden für DSC-Messungen in kleine Behälter („Tiegel“, z.B. aus Aluminium, Edelstahl, Gold oder Glas) eingefüllt, um die Messung nicht von den unterschiedlichen Probenformen abhängig zu machen (je nach Probenoberfläche und -form sind Wärmeabstrahlung und -ableitung unterschiedlich) und um eine Reaktion der Probe mit dem Kalorimeter zu verhindern (Korrosion!). Dabei ist auf eine eventuelle Reaktion der Probe mit dem Tiegelmaterial, z.B. einen Angriff durch Säuren oder Basen auf die häufig verwendeten Aluminiumtiegel zu achten. Eine Zusammenstellung der Verträglichkeiten zwischen wichtigen Kalibriersubstanzen (siehe unten) und Tiegelmaterialien enthält Lit.^[24] Es sind für mehrere Geräte auch Spezial-Hochdruckiegel erhältlich. Die Probenmenge beträgt in der Regel nur wenige mg.

Im Fall der Dilatometrie oder Thermomechanischen Analyse (TMA, Abb. 1 d) ist die Länge einer Probe die beobachtete Eigenschaft. Im einfachsten Fall wird die Probe in einen Ofen

eingebraucht und aufgeheizt, wobei nur die Längenänderung gemessen wird. Damit lassen sich Ausdehnungskoeffizienten bestimmen und Umwandlungen (z.B. der Glasübergang bei Polymeren) detektieren. Während bei der Dilatometrie eine möglichst kleine Kraft auf die Probe ausgeübt wird, wird bei der Thermomechanischen Analyse eine konstante Kraft angelegt (meist eine Druckkraft, seltener eine Zugkraft).

Bei der Erweiterung, der Dynamisch-Mechanischen Analyse (DMA), ist die ausgeübte Kraft zeitlich, z.B. sinusförmig, veränderlich. Die mechanische Reaktion der Probe auf die Veränderung wird verfolgt. Aus der Eindringtiefe des Meßstempels und der zeitlichen Verzögerung können wichtige viskoelastische Probeneigenschaften (Speichermodul E' , Verlustmodul E'' , $\tan \delta = \tan(E''/E')$) berechnet werden. Eine besonders große Rolle spielt die DMA bei der Untersuchung von polymeren Stoffen.

Neben diesen vier „klassischen“ Methoden gibt es eine Vielzahl weiterer Meßmethoden, die auf der Verfolgung der Temperaturabhängigkeit anderer Größen aufbauen. Einige sollen hier beispielhaft genannt werden:

- Die Thermooptische Analyse (TOA)^[7, 25] beruht auf der Verfolgung der optischen Eigenschaften einer Probe (Absorption, Strahlungsemission). Ein Spezialfall ist die Thermomikroskopie^[26–31], mit der viele wichtige ergänzende Informationen gewonnen werden können. Häufig thermomikroskopisch untersucht werden Änderungen von Kornform und Korngröße (Gefügeänderungen), Phasenumwandlungen, Phasenübergänge, Keimbildungsprozesse, Ausscheidungsvorgänge, Rekristallisationen und Festkörperreaktionen. Bei der Thermophotometrie^[7, 32] werden optische Eigenschaften temperaturabhängig gemessen (z.B. IR, VIS, UV, Brechungsindex, Polarisation, Lumineszenz).
- Bei der Emissionsgasanalyse (EGA) (engl. Evolved Gas Analysis)^[7, 33] werden die von einer Probe freigesetzten Gase detektiert und gegebenenfalls quantitativ analysiert, beispielsweise durch Gaschromatographie/Massenspektrometrie oder FT-IR-Spektroskopie. Die Emissionsgasanalyse wird oft simultan mit der Thermogravimetrie eingesetzt.
- Bei der Emanationsthermoanalyse (ETA)^[34, 35] wird die Freisetzung von radioaktivem Radon aus vorher geeignet präparierten Proben verfolgt. Damit können z.B. strukturelle Änderungen einer Probe (Mikrorisse, Phasenumwandlungen, Sintern, Schmelzen) sehr empfindlich detektiert werden.
- Bei der Thermokonduktometrie^[7] wird die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Sie eignet sich besonders zur Detektion von Phasenumwandlungen im festen Zustand.
- Heizröntgenmethoden^[36–42] verfolgen das Röntgenbeugungsmuster einer Probe. Diese Methoden ermöglichen vielfältige Rückschlüsse auf Fest-fest-Phasenumwandlungen und Festkörperreaktionen. Sie können sowohl an Pulvern als auch (mit Synchrotronstrahlung^[43]) an Einkristallen angewendet werden. Mit ihnen können auch Ausdehnungskoeffizienten bestimmt werden^[2].

Häufig werden thermoanalytische Verfahren auch kombiniert. Derartige Meßverfahren bezeichnet man als Simultane Methoden. Weit verbreitet ist z.B. der gleichzeitige Einsatz von TG und DTA, durch den man einen Masseverlust einem be-

stimmten thermischen Ereignis zuordnen kann. Bei einer aufeinanderfolgenden Vermessung mit zwei verschiedenen Verfahren ist dagegen wegen unterschiedlicher Meßbedingungen (Probenhalter, Ofentyp, Temperaturzuordnung, Atmosphäre,...) oft die Vergleichbarkeit eingeschränkt. Auch Unterschiede von Probe zu Probe, wie sie bei Festkörpern in der Regel auftreten, spielen bei den Simultanen Methoden keine Rolle. Nachteilig ist bei ihnen, daß die Empfindlichkeit des Meßsystems gegenüber denen der (optimierten) Einzelmethoden häufig herabgesetzt ist. Als „Ergänzende Methoden“ werden alle übrigen Meßverfahren bezeichnet, die zur Charakterisierung einer Probe beitragen können. Unter diesen Begriff fallen insbesondere die oben angeführten seltener eingesetzten thermoanalytischen Methoden.

Abschließend soll noch kurz auf die Kalibrierung der thermoanalytischen Meßgeräte eingegangen werden. Da die Temperatur bei fast allen Verfahren nicht direkt am Ort der Probe gemessen wird, besteht eine gewisse Unsicherheit hinsichtlich der „wahren“ Temperaturen, die den beobachteten Vorgängen zugeordnet werden sollen. Diese können ermittelt werden, indem man genau bekannte Referenzmaterialien (mit bekannten Schmelztemperaturen, Phasenumwandlungstemperaturen, Wärmekapazitäten, Ausdehnungskoeffizienten, ...; siehe z.B. Lit.^[44]) mit der jeweiligen Methode untersucht und die gemessenen Temperaturen mit den thermodynamischen Gleichgewichtstemperaturen korreliert. Aus den beobachteten Abweichungen kann dann eine Kalibrierfunktion ermittelt werden^[45], mit der die gemessenen Temperaturen korrigiert werden können.

3. Messungen an niedermolekularen Stoffen

Den präparativ tätigen Chemiker interessieren in erster Linie Eigenschaften niedermolekularer Stoffe. Mit der Thermischen Analyse können vielfältige thermodynamische und kinetische Stoffdaten ermittelt werden, die unter anderem zur Identifizierung synthetisiert Stoffe und zur Optimierung von Synthesen verwendet werden können (siehe Tabelle 1). In diesem Abschnitt sollen die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt und an repräsentativen Beispielen demonstriert werden.

3.1. Phasenumwandlungen und Phasenübergänge reiner Substanzen

Die Kenntnis von Phasenübergangstemperaturen und -enthalpien ist für die Auslegung von Synthesen und für die industrielle Produktion wichtig. Besonders zur Reinigung werden Phasenübergangsprozesse genutzt (Destillation, Sublimation, Kristallisation). Dabei gilt es, eine Zersetzung der Substanz zu vermeiden und eine möglichst gute Trennung zu erreichen.

Die Ermittlung von Phasenübergangstemperaturen zählt zu den ältesten Anwendungen der Thermischen Analyse (Phasendiagramme aus Abkühlkurven). Mit den heute erhältlichen DSC-Geräten ist eine schnelle und genaue Bestimmung mit Heizprogrammen möglich. Der Zeitaufwand für Übersichtsmessungen ist nur klein. Zu den zugänglichen Informationen zählen in erster Linie charakteristische Temperaturen und Enthalpien für thermisch induzierte Prozesse.

Zur Ermittlung thermodynamischer Parameter wird in der Regel die DSC herangezogen. In Abbildung 2 ist ein typischer Schmelzpeak dargestellt. Durch die Änderung der Wärmekapazität beim Schmelzen ändert sich im allgemeinen die Basislinie^[20], weshalb eine geeignete Interpolation vorgenommen werden muß. Aus der Peakform lassen sich die fünf Temperaturen

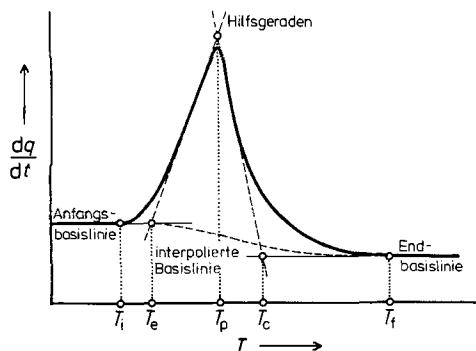


Abb. 2. Ein endothermer Peak, wie er beim Schmelzen einer reinen Substanz im DSC erhalten wird. Aus der Peakform lassen sich die fünf charakteristischen Temperaturen T_i , T_e , T_p , T_c und T_f entnehmen; siehe Text (nach Lit. [46]).

T_i (Peakbeginn-Temperatur), T_e (Peak-onset-Temperatur), T_p (Maximum- oder Peak-Temperatur), T_c (Peak-offset-Temperatur) und T_f (Peakende-Temperatur) entnehmen. Zur Charakterisierung von Schmelz- und Phasenumwandlungstemperaturen wird allgemein die Peak-onset-Temperatur T_e empfohlen^[46]. Diese Temperatur ist definiert als Schnittpunkt der Tangente an die ansteigende Peakflanke mit der linear extrapolierten Anfangsbasislinie. Die Peak-onset-Temperatur ist (im Gegensatz zu T_p) weitgehend unabhängig von Aufheizgeschwindigkeit und Probenmenge und leichter festzulegen als die Peakbeginn-Temperatur T_i .

Die den Phasenumwandlungen und -übergängen zugehörigen Enthalpien können leicht durch Integration des Peaks (ein Produkt aus Wärmestrom und Zeit ergibt eine Wärmemenge) erhalten werden. Hierbei stellt sich das Problem der Basislinienkonstruktion unter dem Peak^[20]. Meist wird dazu eine lineare Interpolation vorgenommen, jedoch können auch andere Konstruktionen sinnvoll sein^[22].

Im Routinebetrieb lassen sich Schmelztemperaturen reiner Stoffe im allgemeinen mit einer Wiederholgenauigkeit von besser als 0.5 K bestimmen; Enthalpien sind, je nach der Güte des Meßgerätes und der vorgenommenen Kalibrierung^[22], auf einige Prozent genau meßbar. Zur Ermittlung von Siedetemperaturen kann man die üblichen geschlossenen DSC-Tiegel mit einer feinen Nadel anstechen, um dem gebildeten Dampf das Entweichen zu ermöglichen. Um die schon unterhalb der Siedetemperatur beginnende Verdampfung einzuschränken, kann man zusätzlich eine kleine Kugel auf das Loch legen, die als „Ventil“ wirkt und beim Erreichen der Siedetemperatur die Öffnung freigibt, wodurch schärfere Siedepeaks erhalten werden. Durch DSC bei verschiedenen vorgegebenen Drücken^[50, 51] kann die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Umgebungsdruck ermittelt werden. Aus der so erhaltenen Dampfdruckkurve kann nach der Clausius-Clapeyron-Gleichung die Verdampfungsenthalpie berechnet werden.

Flüssigkristalline Phasen werden in erster Linie von langgestreckten, asymmetrischen Molekülen gebildet. Ihre Eigenschaften liegen zwischen denen kristalliner und flüssiger Phasen. Zur Untersuchung der Übergänge zwischen den verschiedenen flüssigkristallinen Phasen können DSC, temperaturauflöste Röntgendiffraktometrie (im allgemeinen mit Synchrotronstrahlung^[48, 49]) und Polarisationsmikroskopie (TOA) vorteilhaft herangezogen werden.

Fest-fest-Phasenumwandlungen treten recht häufig auf^[5, 52, 53]. Man unterscheidet Umwandlungen allgemein nach ihrer Ordnung. Nach Ehrenfest ist eine Phasenumwandlung von derselben Ordnung wie die niedrigste Ableitung der Gibbs-Energie G , die bei der Umwandlung einen Sprung aufweist. Beispielsweise ist bei einer Umwandlung erster Ordnung G stetig, während die Ableitungen von G nach T und nach p unstetig sind (z.B. S , V , H). Die Enthalpie-Temperatur-Kurve einer Umwandlung erster Ordnung weist daher an der Umwandlungstemperatur einen Sprung auf (Beispiele: Schmelzen, Verdampfen). Umwandlungen höherer Ordnung zeigen unter anderem in der $C_p(T)$ -Kurve einen bereits weit vor der Umwandlung ansteigenden Verlauf, der an der Umwandlungstemperatur in einem Maximum endet (Beispiele: A -Umwandlung, magnetische Umwandlung).

In Abbildung 3 ist eine DSC-Meßkurve von Coffein 1 dargestellt. Die Tieftemperaturphase β -Coffein wandelt sich bei 141 ± 2 °C in einer Phasenumwandlung erster Ordnung in die Hochtemperaturphase α -Coffein um ($\Delta_{\text{trs}}H = 4.1 \pm 0.2$ kJ mol⁻¹). Bei 236.0 ± 0.2 °C schmilzt das α -Coffein ($\Delta_{\text{fus}}H = 21.6 \pm 0.5$ kJ mol⁻¹)^[1, 54, 55]. Der Phasen-

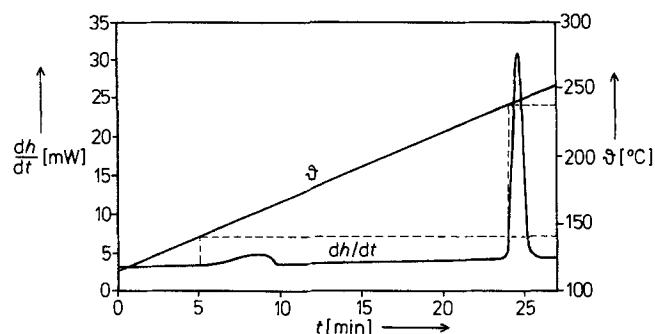
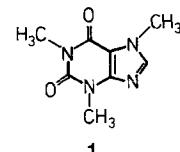


Abb. 3. DSC-Meßkurve von Coffein 1 (Aufheizgeschwindigkeit 5 K min⁻¹). Bei 141 °C läuft die Phasenumwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ ab, bei 236 °C das Schmelzen. Rechts ist die Temperatur aufgetragen, links der Wärmestrom (endotherme Peaks zeigen nach oben, exotherme Peaks nach unten).

umwandlungspeak ist nicht so „scharf“ wie der Schmelzpeak, da bei der Phasenumwandlung im festen Zustand Keimbildungsprozesse eine gewisse Zeit benötigen. Um festzustellen, ob es sich um eine Umwandlung erster Ordnung handelt, wurden dilatometrische Messungen durchgeführt. In Abbildung 4 ist die Längenänderung eines Preßlings aus β -Coffein mit der Temperatur dargestellt. Deutlich ist der Sprung in l bei der Umwandlungstemperatur, d.h. es handelt sich um eine Umwandlung erster Ordnung.

Eine Umwandlung höherer Ordnung läuft bei 72–74 °C in Phenanthren ab. Abbildung 5a zeigt eine DSC-Meßkurve, Ab-

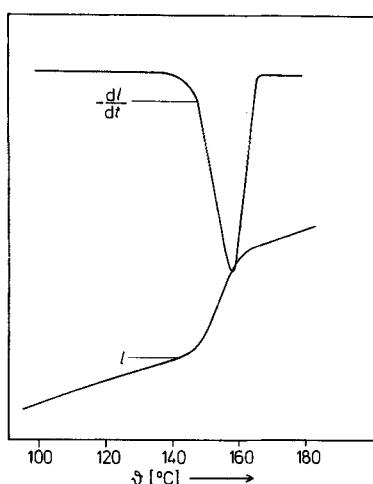


Abb. 4. Längenänderung eines Preßlings aus β -Coffein mit der Temperatur. Die untere Kurve zeigt die Längenänderung l , die obere die Ableitung der unteren Kurve nach der Zeit, $d(l)/dt$. Bei etwa 140°C beginnt die Phasenumwandlung $\beta \rightarrow \alpha$. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 1 K min^{-1} (nach Lit. [1, 54]).

bildung 5b die röntgendiffraktometrisch ermittelten Gitterparameter. Bei beiden Meßmethoden zeigt sich der Beginn der Umwandlung bereits bei niedrigeren Temperaturen; bei $72-74^{\circ}\text{C}$ findet sie dann mit einem steilen Anstieg der Umwandlungsgeschwindigkeit ihren Abschluß. Die Natur dieser Umwandlung wurde durch Einkristall-Röntgenbeugung bei

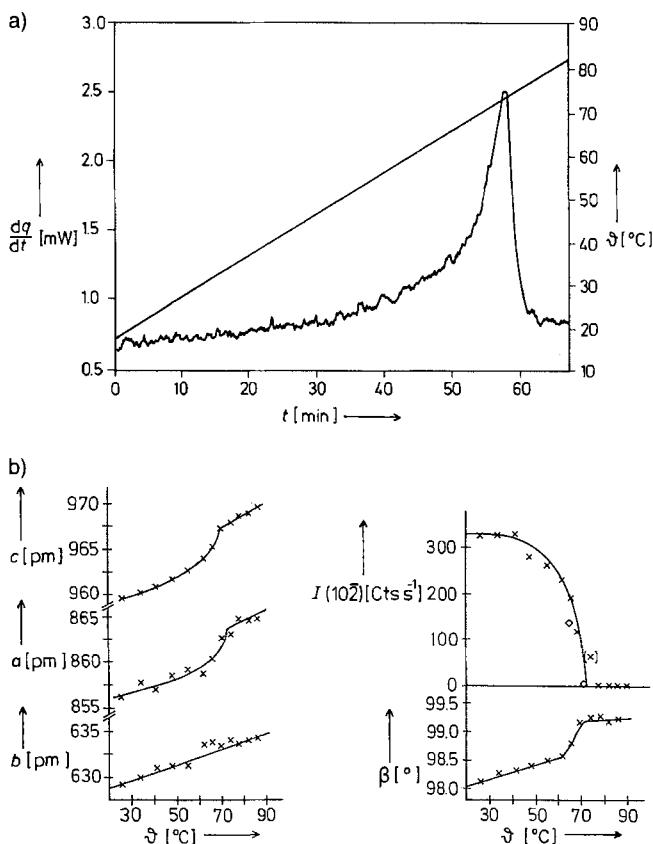


Abb. 5. Verfolgung der Fest-fest-Phasenumwandlung von Phenanthren. a) DSC-Meßkurve (Aufheizgeschwindigkeit 1 K min^{-1} ; nach Lit. [1]. b) Röntgendiffraktometrische Verfolgung der Gitterparameter a , b , c und β sowie des für die Umwandlung charakteristischen Röntgenreflexes (102) (Temperaturprogramm: isotherme Stufen). Für den (102)-Reflex sind auch die aus Einkristalluntersuchungen [56] ermittelten Werte als \diamond eingezeichnet (nach Lit. [41]).

erhöhter Temperatur geklärt^[56]. Es handelt sich um eine Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung, wobei die Phenanthrenmoleküle in der Hochtemperaturphase zwei verschiedene Orientierungsmöglichkeiten haben (Abb. 6). Bei Raumtemperatur liegen alle Phenanthrenmoleküle in der schwarz gezeichneten Orientierung vor. In der Hochtemperaturphase werden die weiß und die schwarz gezeichneten Lagen mit gleicher Wahrscheinlichkeit eingenommen, d. h. die Symmetrie des einzelnen Phenanthrenmoleküls im Kristall nimmt strukturell betrachtet zu.

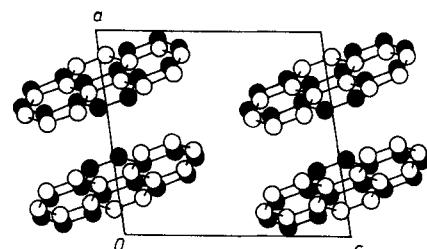
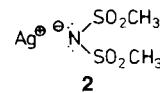


Abb. 6. Projektion der Anordnung der Phenanthrenmoleküle im Kristall auf die a/c -Ebene. In der Hochtemperaturphase können die Moleküle mit gleicher Wahrscheinlichkeit in der schwarzen und in der weißen Orientierung vorliegen (nach Lit. [56]).

Wenn die zu untersuchenden Proben ein komplexeres thermisches Verhalten zeigen oder wenn nichts über die Proben bekannt ist, reichen die mit DSC erhältlichen Informationen häufig nicht aus. Das liegt daran, daß die DSC nur die recht unspezifische Größe „Enthalpieänderung“ verfolgt. Allein durch DSC-Messungen kann nicht eindeutig zwischen einer endothermen Phasenumwandlung, einem Schmelzvorgang und einer endothermen Reaktion unterschieden werden. In unklaren Fällen müssen andere Meßmethoden herangezogen werden. Besonders die Untersuchung von Feststoffen gestaltet sich dabei schwierig, da das Auftreten von Polymorphie weit verbreitet ist: Etwa ein Drittel der organischen Festkörper zeigt zwei oder mehr polymorphe Formen. Als zusätzliche Methoden können andere thermoanalytische Verfahren (siehe Abschnitt 2) herangezogen werden. Dies wurde am Coffein (Abb. 4, Einsatz der Dilatometrie) und am Phenanthren (Abb. 5, Einsatz von Heizröntgenmethoden) demonstriert.

Schwierigkeiten bereiten Fälle, in denen die ablaufenden Vorgänge mit nur kleinen Enthalpieänderungen, keiner Massenänderung und geringer Längenänderung verbunden sind (z.B. manche Fest-fest-Phasenumwandlungen). Dies ist der Fall bei einer Fest-fest-Phasenumwandlung in wasserfreiem Silberdimesylamid **2**, die als Umwandlung höherer Ordnung nur einen sehr kleinen thermischen Effekt und keine Diskontinuität im Ausdehnungsverhalten zeigt sowie naturgemäß nicht mit einem Masseverlust verbunden ist^[57].

Für die Untersuchung von **2** wurden daher die Thermokonduktometrie und die temperaturaufgelöste Röntgendiffraktometrie herangezogen. In Abbildung 7 ist der Logarithmus der Leitfähigkeit gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Deutlich ist der Knick bei etwa 142°C , der auf eine Phasenumwandlung hinweist. Die röntgendiffraktometrischen Messungen führten zum quantitativen Nachweis einer Umwandlung höherer Ordnung^[58].



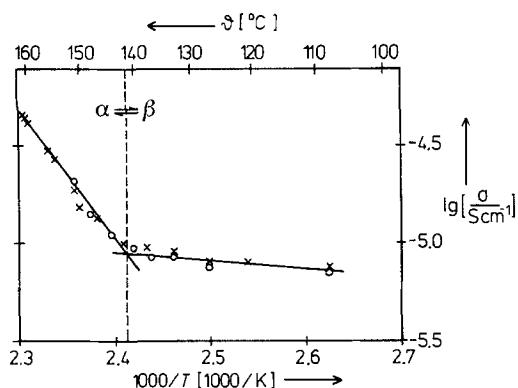


Abb. 7. Thermokonduktometrische Verfolgung der Phasenumwandlung $\alpha \rightleftharpoons \beta$ in wasserfreiem **2** (Pulverpreßling, 2000 Hz). Es wurde vom Viertelhydrat **2** \cdot $1/4$ H₂O ausgegangen, welches durch Erhitzen dehydratisiert wurde. Aufgenommen wurden die darauffolgende Abkühlkurve (o) und das erneute Aufheizen (x).

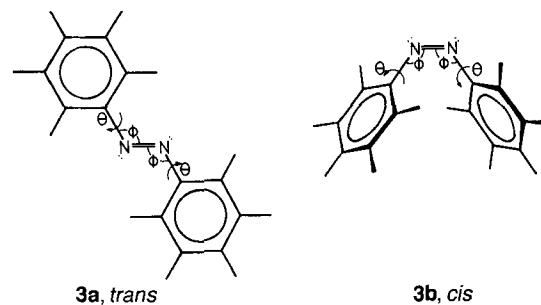
3.2. Ermittlung der Phasendiagramme von Mischungen

Wie schon erwähnt ist eine klassische Anwendung der Thermischen Analyse die Bestimmung der Phasendiagramme von Mischungen oder Legierungen aus Abkühlkurven (Verfolgung der Probentemperatur bei freiem Abkühlen). Die Kenntnis der Phasenlage ist auch bei Synthesen wichtig, denn die erhaltenen Stoffe sind häufig mehr oder weniger verunreinigt.

Eine der einfachsten Methoden zur Überprüfung der Identität und der Reinheit ist die Bestimmung der Mischschmelztemperatur $T_{\text{fus}}^{\text{mix}}$, die leicht aus einer DSC-Messung erhalten werden kann. Weitergehende Informationen liefert die klassische Methode der Reinheitsbestimmung nach van't Hoff. Diese beruht auf der Schmelz- bzw. Gefriertemperaturerniedrigung, die eine reine Substanz durch die Beimischung einer Verunreinigung erfährt (Kryoskopie). Dabei wird stillschweigend das Vorliegen eines eutektischen Phasendiagramms vorausgesetzt (vgl. Lehrbücher der Physikalischen Chemie), bei dem die Verunreinigung einer reinen Komponente immer zu einer Erniedrigung der Schmelztemperatur führt. Tritt jedoch Mischkristallbildung zwischen den beiden Komponenten auf, liegt die Schmelztemperatur der Mischung zwischen den Schmelztemperaturen der reinen Substanzen, d. h. die Methode der Schmelztemperaturerniedrigung ist nicht anwendbar. Dieser nicht seltene Fall wird häufig nicht berücksichtigt.

Solche einfachen und auch komplexe Phasendiagramme lassen sich mit den Methoden der Thermischen Analyse gut bestimmen. Dazu werden unterschiedlich zusammengesetzte Mischungen aus den reinen Stoffen vermessen. Die üblicherweise verwendete Methode ist die DSC. Für schwierigere Fragen werden oft auch (Heiz-)Röntgendiffraktometrie, thermooptische Methoden und die temperaturabhängige Messung der elektrischen Leitfähigkeit oder des Elektrodenpotentials^[59] herangezogen.

Die Vorgehensweise soll im folgenden am Beispiel des pseudobinären Phasendiagramms von *cis*- und *trans*-Azobenzol demonstriert werden. *cis*-Azobenzol **3b** wandelt sich bei erhöhter Temperatur sowohl im festen Zustand als auch in der Schmelze langsam in *trans*-Azobenzol **3a** um^[60–63]. Durch wiederholtes Aufschmelzen einer Probe von reinem *cis*-Azobenzol, teilweises Isomerisieren in der Schmelze und Wiederabkühlen lässt sich das gesamte Phasendiagramm in kleinen Schritten bestimmen. Da-



neben können natürlich auch eingewogene Mischungen hergestellt und vermessen werden.

Aufschmelzkurven von *cis*-/*trans*-Azobenzolmischungen unterschiedlicher Zusammensetzung sind in Abbildung 8 wiedergegeben. Deutlich ist die Veränderung der Schmelzpeaks der

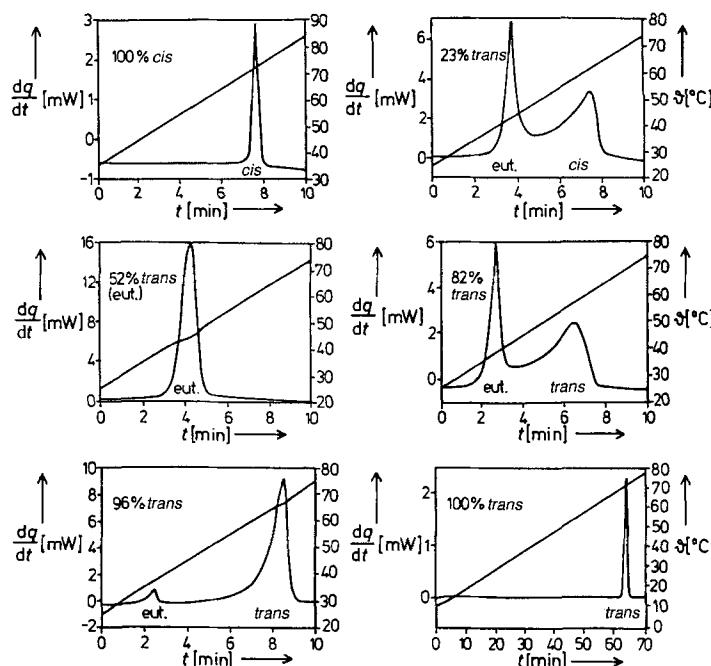


Abb. 8. Aufschmelzkurven von Mischungen aus *cis*- und *trans*-Azobenzol **3**. Die Schmelztemperatur des Eutektikums (eut.) beträgt 41.4 °C, die von *cis*-Azobenzol **3b** 71.6 °C und die von *trans*-Azobenzol **3a** 68.3 °C.

reinen Substanzen sowie des Eutektikumspeaks bei verschiedenen Anteilen der Komponenten zu erkennen. Aus den Schmelztemperaturen der Mischungen lässt sich das Phasendiagramm konstruieren, das in Abbildung 9 dargestellt ist. Das Eutekti-

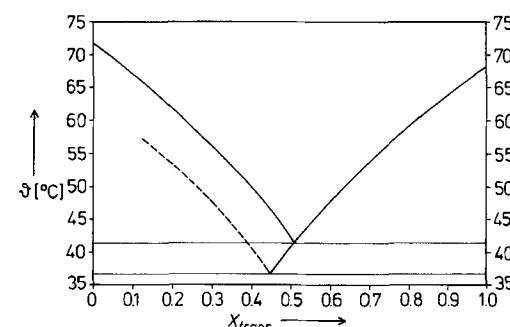


Abb. 9. Das pseudobinäre Phasendiagramm von *cis*- und *trans*-Azobenzol **3**. Für Einzelheiten siehe Text.

kum aus *cis*- und *trans*-Azobenzol schmilzt bei 41.4 °C mit einem Anteil von 52% *trans*-Azobenzol. Beim Abschrecken von geschmolzenen Mischungen aus *cis*- und *trans*-Azobenzol tritt vermutlich noch eine weitere Modifikation des *cis*-Azobenzols auf, die mit *trans*-Azobenzol ebenfalls ein Eutektikum bildet (eutektische Temperatur 36.7 °C). Auch die Schmelztemperatur des *cis*-Azobenzols wird erniedrigt (gestrichelte Liquidus-Kurve)^[61–63]. Dies ist ein Beispiel dafür, daß auch in (scheinbar) einfachen Systemen unerwartet komplexe Phänomene auftreten können.

3.3. Identifizierung und Reinheitsbestimmung

Die Reinheit von synthetisierten Substanzen ist oft von entscheidender Bedeutung für den weiteren Syntheseweg. Während im vorhergehenden Abschnitt auf größere Mengen an Fremdstoffen eingegangen wurde, soll in diesem Abschnitt die kalorimetrische Bestimmung von kleinen Verunreinigungskonzentrationen beschrieben werden.

Die DSC-Meßkurve einer Probe läßt sich schnell aufnehmen, und bereits aus der visuellen Analyse der Form eines Schmelzpeaks kann die Reinheit grob abgeschätzt werden. In Abbildung 10 sind Schmelzkurven von Naphthalin dargestellt, das

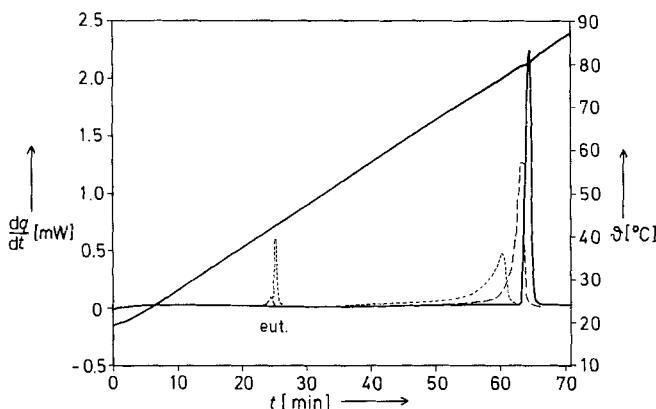


Abb. 10. Der Einfluß der Verunreinigungskonzentration x_{3a} auf die DSC-Aufschmelzkurve von Naphthalin. Die durchgezogene Kurve entspricht zonengereinigtem (hochreinem) Naphthalin, die gestrichelte Kurve Naphthalin mit einem Zusatz von 0.98 Mol-% 3a und die punktierte Kurve Naphthalin mit einem Zusatz von 5.01 Mol-% 3a (nach Lit. [1]); eut. = Eutektikum.

definiert mit *trans*-Azobenzol 3a verunreinigt wurde. Reines Naphthalin liefert einen sehr scharfen Schmelzpeak mit sehr steil ansteigender linker Flanke. Mit zunehmender Verunreinigungskonzentration wird der Schmelzpeak breiter und flacher (bei etwa gleich bleibender Peakfläche!). Die extrapolierte Peak-onset-Temperatur nimmt ab. Dies hat seinen Grund in der mit steigender Verunreinigungskonzentration nach der Schröder-van-Laar-Gleichung oder dem van't-Hoff-Gesetz zunehmenden Schmelztemperaturerniedrigung [Gl. (a)]. T_0 ist die

$$T_0 - T_m = \frac{RT_0T_m}{\Delta_{\text{fus}}H_A} \ln x_A \approx \frac{RT_0^2}{\Delta_{\text{fus}}H_A} x_B \quad (a)$$

Schmelztemperatur der reinen Substanz A (im Beispiel Naphthalin), T_m die der verunreinigten Substanz A, x_A der Stoffmen-

genanteil der Hauptkomponente A in der flüssigen Phase (Schmelze), x_B der der Verunreinigung B (im Beispiel *trans*-Azobenzol) in der flüssigen Phase und $\Delta_{\text{fus}}H_A$ die Schmelzenthalpie der reinen Substanz A.

Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Gleichung ist das Auftreten eines Eutektikums aus A und B. Die Gleichung ist außerdem nur unter bestimmten Bedingungen gültig (siehe Lit.^[66]), zu denen in erster Linie ein hinreichend kleines x_B , thermische Stabilität der Komponenten auch in der Schmelze und ein eingestelltes thermodynamisches Gleichgewicht gehören (weder Temperatur- noch Konzentrationsgradienten). Aus der letzten Forderung resultieren eine kleine zu verwendende Aufheizgeschwindigkeit β (üblicherweise 1–2 K min⁻¹) und eine kleine Probenmenge (wenige mg). Als Faustregel gilt, daß eine Substanz sehr rein ist, wenn die ansteigende (linke) Flanke des Schmelzpeaks steiler ist als die abfallende (rechte) Flanke.

Genauere Reinheitswerte liefert die quantitative Analyse der Form des Schmelzpeaks. Dabei wird davon ausgegangen, daß zunächst das Eutektikum aus A und B schmilzt. In das geschmolzene Eutektikum schmilzt nun mit steigender Temperatur nach und nach die reine Komponente A (hier Naphthalin) ein, wodurch die Konzentration von B (hier *trans*-Azobenzol) stetig kleiner wird. Man bewegt sich also entlang der Löslichkeitskurve von B in A, die näherungsweise durch die van't-Hoff-Gleichung gegeben ist. Wenn alles A (Naphthalin) geschmolzen ist, hat die entstandene Schmelze die Verunreinigungskonzentration x_B .

Aus der Auftragung der jeweiligen Schmelztemperatur gegen den geschmolzenen Anteil, der leicht aus dem Verhältnis des Integrals der Meßkurve bis zur jeweiligen Schmelztemperatur zum Gesamtintegral bestimmt werden kann, erhält man durch Linearisierung aus der Steigung die Verunreinigungskonzentration x_B und aus dem extrapolierten Achsenabschnitt die Schmelztemperatur der reinen Komponente A (siehe hierzu Lit.^[1, 64, 65]). Vorteilhaft an dieser Methode sind besonders die kleinen noch erfaßbaren Verunreinigungskonzentrationen (weniger als 0.1 Mol-%), die mit herkömmlichen Methoden (z.B. NMR, UV, IR, MS) oft nicht mehr quantitativ detektierbar sind.

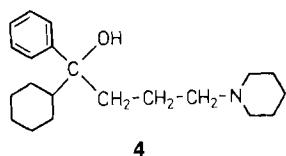
Da die Schmelztemperaturerniedrigung als kolligative Eigenschaft nicht von der Art der gelösten Teilchen, sondern nur von ihrer Zahl abhängt, ist die ermittelte Verunreinigungskonzentration x_B als summarische Größe zu betrachten. Alle Fremdstoffe, die Eutektika mit der Hauptkomponente bilden, werden gemeinsam erfaßt. Das unterscheidet diese Methode von anderen empfindlichen Methoden (GC, HPLC, ...), die Verunreinigungen einzeln nachweisen können, aber nicht direkt die Reinheit der Probe ergeben. Die Forderung nach dem idealen Verhalten aller Komponenten in der Schmelze begrenzt den sicher detektierbaren Konzentrationsbereich auf $x_B \approx 5$ Mol-% (für eine Abschätzung der mit der van't-Hoff-Gleichung zu erwartenden Fehler durch Näherungen siehe Lit.^[66]).

Eine weitere Methode, die bisher nur wenig angewendet wurde, beruht auf der mathematischen Simulation einer Meßkurve unter Zuordnung geeigneter Wärmeleitstrecken und Zeitkonstanten für das Kalorimeter und der Berechnung des Wärmestroms in die Probe^[66, 67]. Dabei werden berechnete Aufschmelzkurven mit einer an der Probe gemessenen Kurve

verglichen. Die Verunreinigungskonzentration wird rechnerisch so lange variiert, bis eine optimale Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Meßkurve erzielt ist.

Eine wichtige praktische Anwendung der kalorimetrischen Reinheitsanalyse ist die Bestimmung der Enantiomerenreinheit von synthetisierten Substanzen. Diese ist besonders bei Pharmazeutika von Bedeutung. Hier kann die kalorimetrische Bestimmung wertvolle Ergebnisse liefern^[68–71].

Diese Anwendung soll am Beispiel des selektiven Antimuskarinikums 1-Cyclohexyl-1-phenyl-4-piperidino-1-butanol (Hexahydro-Difenidol) **4** demonstriert werden. In Abbildung 11 ist



Reinheit der Enantiomere konnte jeweils zu 99.7 Mol-% bestimmt werden. Die Abschätzung der Reinheit durch bloße Schmelzpunktbestimmung würde hier zu völlig falschen Ergebnissen führen. Der Kurvenverlauf zwischen den Schmelztemperaturen der reinen Enantiomere und der Eutektika ergibt sich durch Anwendung der nicht vereinfachten Gleichung (a) (Schröder-van-Laar-Gleichung; mittlere Teilgleichung), der zwischen den beiden Eutektika aus der Gleichung von Prigogine und Defay^[68, 70].

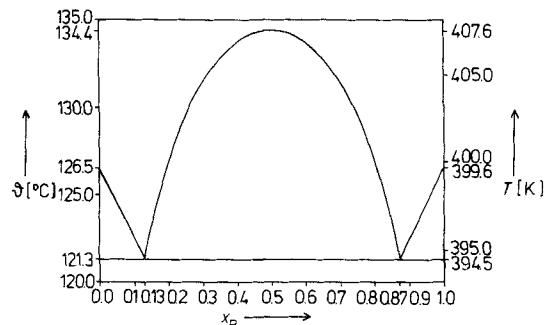


Abb. 11. Das kalorimetrisch bestimmte Phasendiagramm der beiden Enantiomere von **4**. Die beiden Komponenten bilden ein Dystektikum (nach Lit. [70]).

3.4. Bestimmung thermochemischer Parameter

Neben reinen, thermisch nicht reagierenden Stoffen, deren Analyse in den vorhergehenden drei Abschnitten besprochen wurde, können auch chemische Reaktionen gut mit Thermischen Analysemethoden untersucht werden. Dabei können sowohl thermodynamische Daten (Wärmekapazitätsänderung $\Delta_r C_p$, Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$, Gleichgewichtskonstante K_p und Gibbs-Energie $\Delta_r G$) als auch kinetische Daten erhalten werden. Auf die Untersuchung von Reaktionskinetiken wird wegen der großen Bedeutung dieser Anwendung in Abschnitt 3.5 getrennt eingegangen.

Mit der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) kann an kleinen Probenmengen (2–4 mg) in wenigen Stunden die Übersichtsmessung eines unbekannten oder neu synthetisierten Stoffes ausgeführt werden. Eine solche Messung liefert Informatio-

nen über ablaufende Phasenumwandlungen und Reaktionen, darunter auch Zersetzungsreaktionen. Obwohl die erhaltenen Temperatur- und Enthalpiewerte meist noch recht ungenau sind, lassen sich doch wertvolle Rückschlüsse auf Identität, Reinheit und Stabilität der Probe ziehen^[72–74]. Häufig werden unerwartete Vorgänge wie Phasenumwandlungen und Reaktionen gefunden. Diese einfach zugänglichen Ergebnisse sollten besonders für den präparativ arbeitenden Chemiker interessant sein. Erfahrungsgemäß erfordert eine quantitative Erfassung der auftretenden Effekte eine größere Zahl von Messungen. Allerdings wird eine quantitative Beschreibung des Systems nicht immer notwendig sein.

Hier soll die Bestimmung mehrerer thermochemischer Parameter am Beispiel von **2 · 1/4 H₂O**, dem Silberdimesylamid-Viertelhydrat, demonstriert werden. In Abbildung 12 ist die DSC-Meßkurve eines Aufheizvorgangs dargestellt. Die Dehydratisierung a zeigt sich oberhalb 120 °C als ein breiter, endo-

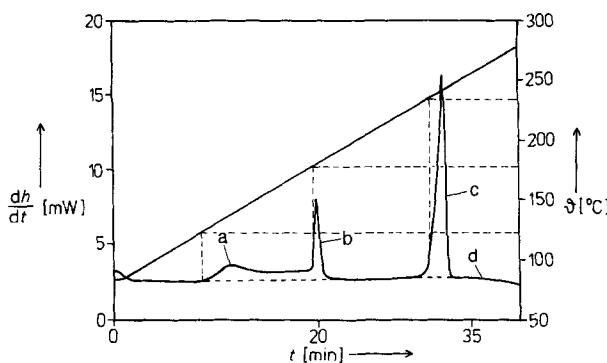


Abb. 12. DSC-Meßkurve von **2 · 1/4 H₂O**. Die Dehydratisierung (a) beginnt oberhalb 100 °C und wird bei 174 °C von einer sehr schnell ablaufenden Phasenumwandlung (b) abgeschlossen. Bei 238 °C schmilzt die nunmehr wasserfreie Substanz (c). In der Schmelze tritt eine exotherme Zersetzung (d) ein. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5 K min⁻¹ (nach Lit. [75]).

thermer Peak. Bei 174 °C wird sie mit einer sehr schnell ablaufenden Phasenumwandlung abgeschlossen, während der Rest des Hydratwassers abgegeben wird (spitzer, endothermer Peak b). Die Summe aus Dehydratisierungs- und Phasenumwandlungsenthalpie wurde durch Integration zu + 18.42 kJ mol⁻¹ ermittelt^[75]. Nach der Dehydratisierung und Phasenumwandlung ist die Substanz gelblich, was auf eine Zersplitterung der Kristalle in viele kleine Partikel unter Erhaltung der äußeren Morphologie zurückzuführen ist^[75].

Aus dem Schmelzvorgang c kann die Schmelztemperatur zu 237.7 °C ermittelt werden. Die kalorimetrisch bestimmte Reinheit der Probe ist 99.6 Mol-% (Schmelzenthalpie 26.48 kJ mol⁻¹). Erst in der Schmelze beginnt die exotherme Zersetzung d, die sich durch einen Abfall der Basislinie bemerkbar macht.

Hier wird deutlich, wie die aus Thermischen Analysen-Daten erhältlichen Informationen für die Syntheseplanung nützlich sein können. Silberdimesylamid **2** wird als Ausgangsstoff in Synthesen eingesetzt und muß dazu in wasserfreier Form vorliegen^[58], d.h. dehydratisiert werden. Die optimale Dehydratisierungstemperatur liegt bei etwa 180–190 °C, da dort das gesamte Kristallwasser schnell abgegeben wird und noch keine Zersetzung eintritt. Die Thermische Analyse zeigt auch, daß die

Gelbfärbung nach der Dehydratisierung nicht auf eine Zersetzung zurückzuführen ist, wie man bei oberflächlicher Betrachtung hätte annehmen können. Die Information über die hohe Reinheit ist von großem Wert für die weitere Syntheseplanung.

3.5. Kinetische Parameter aus thermoanalytischen Messungen

Die aus Thermischen Analyseverfahren erhältlichen Meßgrößen lassen sich häufig mit dem Reaktionsfortschritt korrelieren. In der Thermogravimetrie ist der Quotient aus dem Masseverlust $\Delta m(t)$ zur Zeit t und dem maximalen Masseverlust $\Delta m(t = \infty)$ gleich dem bis zum Zeitpunkt t abgereagierten Anteil, dem Umsatz. Der Umsatz wird allgemein über die Reaktionslaufzahl ξ definiert und mit α bezeichnet (siehe Lehrbücher der Physikalischen Chemie) [Gl. (b)]. Bei einer vollständig ablaufenden Reaktion erreicht α den Maximalwert 1. Der Zusammenhang zwischen Umsatz und Masseverlust ist durch Gleichung (c) gegeben, wobei $\Delta m(t)$ der Masseverlust bis zum

$$\alpha = \frac{\xi}{\xi_{\max}} \quad (b)$$

$$\alpha(t) = \frac{\Delta m(t)}{\Delta m(t = \infty)} = \frac{m(t = 0) - m(t)}{m(t = 0) - m(t = \infty)} \quad (c)$$

Zeitpunkt t , $\Delta m(t = \infty)$ der am Ende der Reaktion, $m(t)$ die Probenmasse zum Zeitpunkt t , $m(t = 0)$ die vor der Reaktion und $m(t = \infty)$ die nach Abschluß der Reaktion sind.

Diese einfache Beziehung gilt natürlich nur für einstufige, vollständig ablaufende Reaktionen, bei denen die Ausgangsstanz unzersetzt eingesetzt wird. Ein Beispiel ist die thermische Zersetzung von $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die ohne die Bildung von niedrigeren Hydraten abläuft^[76]. Bei der Dehydratisierung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ zu CuSO_4 , die bekanntlich über Zwischenstufen abläuft, wäre diese Berechnung auf die jeweiligen Einzelschritte anzuwenden.

Für den Zusammenhang zwischen Reaktionsenthalpie und Umsatz gilt bei der DSC eine ähnliche Beziehung. Hier wird die Teilfläche eines Reaktionspeaks bis zum Zeitpunkt t mit der Gesamtpeakfläche verglichen [Gl. (d)]. Dabei ist $\Delta_r H(t)$ die

$$\alpha(t) = \frac{\Delta_r H(t)}{\Delta_r H} = \frac{\int_{t_i}^t \left(\frac{dH}{dt} \right) dt}{\int_{t_i}^{t_f} \left(\frac{dH}{dt} \right) dt} \quad (d)$$

Reaktionsenthalpie (= Teilpeakfläche) bis zum Zeitpunkt t , $\Delta_r H$ die gesamte Reaktionsenthalpie (= Gesamtpeakfläche zwischen t_i und t_f), t_i der Zeitpunkt des Peakbeginns (Temperatur T_i), t_f der Zeitpunkt des Peakendes (Temperatur T_f) und dH/dt die Enthalpieänderung (= Wärmestrom) zum Zeitpunkt t .

Neben den für die Thermogravimetrie erwähnten Voraussetzungen muß bei der DSC zusätzlich gegeben sein, daß kein weiteres thermisches Ereignis (Phasenumwandlung, Schmelzen, Verdampfen) während der Reaktion stattfindet und daß die stoffmengenbezogene Reaktionsenthalpie nicht vom Umsatz

abhängt. Das bedeutet beispielsweise, daß sich die Enthalpie bei der Umsatzänderung von $\alpha = 0$ auf $\alpha = 0.1$ um denselben Betrag ändern muß wie von $\alpha = 0.6$ auf $\alpha = 0.7$.

Thermogravimetrie und DSC sind die am häufigsten zur Bestimmung kinetischer Daten eingesetzten Thermischen Analysemethoden. Weitere Methoden wie die Thermooptische Analyse, die Emissionsgasanalyse und die Röntgendiffraktometrie können ebenfalls für kinetische Messungen herangezogen werden.

Ein besonderes Merkmal der Thermischen Analysemethoden ist die Anwendbarkeit der Nichtisothermen Reaktionsanalyse. Klassisch werden kinetische Messungen isotherm bei mehreren Temperaturen durchgeführt. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten trägt man nach Arrhenius auf ($\ln k$ gegen $1/T$) und erhält, sofern eine Gerade resultiert, die Aktivierungsenergie und den Stoßfaktor. Dieses Verfahren kann zeit- und materialaufwendig sein.

Durch nichtisotherme Messungen ist es im Prinzip möglich, aus einer einzigen Messung mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit die Aktivierungsparameter E_A und $\ln k_\infty$ zu bestimmen^[25, 78-80]. Dieses Verfahren bewirkt eine erhebliche Verkürzung der Meßzeit. Obwohl die notwendigen Auswerteverfahren schon seit über dreißig Jahren zur Verfügung stehen, wird diese Meßmethode vergleichsweise wenig verwendet und ist daher für viele Chemiker ungewohnt. Aus diesem Grund soll hier kurz das wichtigste Auswerteverfahren für nichtisotherm gewonnene Daten vorgestellt werden, das auch häufig in den kommerziell vertriebenen TA-Programmpaketen enthalten ist. Es handelt sich um das Verfahren nach Borchardt und Daniels^[81].

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird über den mit Gleichung (b) eingeführten Umsatz α definiert [Gl. (e)]. Dabei ist

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (e)$$

$d\alpha/dt$ die Reaktionsgeschwindigkeit, $k(T)$ die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante und $f(\alpha)$ eine für den jeweiligen Reaktionsmechanismus charakteristische Funktion. Für eine Reaktion erster Ordnung ist beispielsweise $f(\alpha) = 1 - \alpha$, für eine Reaktion n -ter Ordnung gilt $f(\alpha) = c_0^{n-1} (1 - \alpha)^n$ mit c_0 als Anfangskonzentration^[82]. Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k wird die Arrhenius-Gleichung (f) angesetzt, in der k_∞ der Stoßfaktor (häufig auch als k_0 , A oder Z bezeichnet) und E_A die Aktivierungsenergie ist. Die Kombination beider Gleichungen ergibt den Ausdruck (g). Für eine Reaktion n -ter Ordnung gilt somit Gleichung (h). Durch Logarithmieren erhält man daraus Gleichung (i).

$$k(T) = k_\infty \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (f)$$

$$k(T) = \frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} = k_\infty \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (g)$$

$$k(T) = \frac{d\alpha/dt}{c_0^{n-1} (1 - \alpha)^n} = k_\infty \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (h)$$

$$\begin{aligned} \ln k(T) &= \ln (d\alpha/dt) - (n-1) \cdot \ln (c_0) - n \cdot \ln (1 - \alpha) \\ &= \ln k_\infty - \frac{E_A}{RT} \end{aligned} \quad (i)$$

Im günstigsten Fall ist die Reaktionsordnung n bekannt. Dann ist $k(T)$ für alle Temperaturen aus den Größen $d\alpha/dt$, c_0 und α berechenbar. Man trägt $\ln k(T)$ gegen $1/T$ auf und erhält bei richtig gewähltem n durch Lineare Regression aus der Steigung die Aktivierungsenergie E_A und aus dem Achsenabschnitt den Stoßfaktor k_∞ . Wenn die Reaktionsordnung n nicht bekannt ist, kann durch Multiple Lineare Regression (MLR) eine optimale Anpassung der drei Parameter E_A , k_∞ und n erreicht werden^[84, 85].

Diese Vorgehensweise ist in Abbildung 13 demonstriert. Untersucht wurde die thermisch induzierte Umlagerung von (Di-

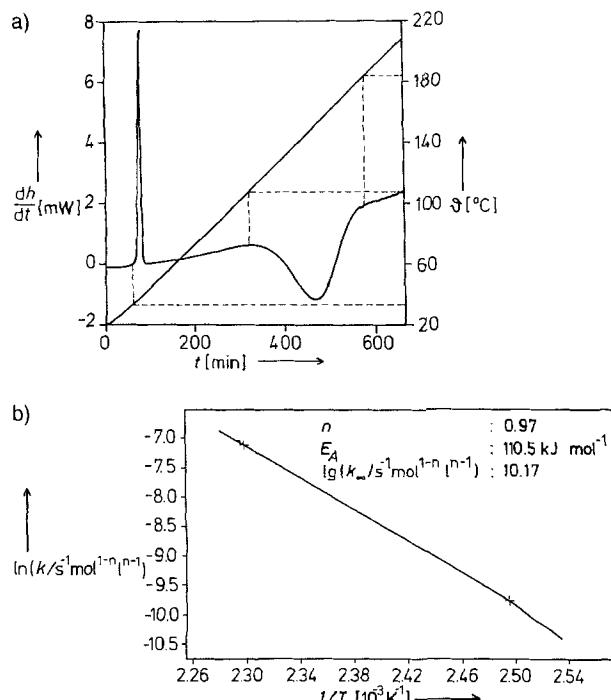
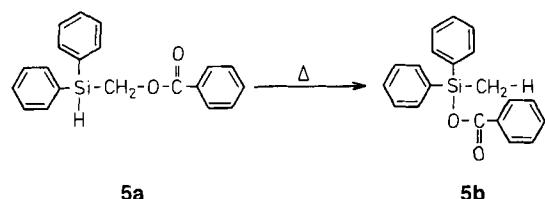


Abb. 13. Bestimmung der Kinetik der Umlagerung des Benzoesäureesters **5a** in **5b** mit Hilfe der Dynamischen Differenzialkalorimetrie (DSC). a) DSC-Meßkurve (Aufheizgeschwindigkeit 0.3 K min^{-1}). Bei 39.4°C schmilzt die Substanz (scharfer endothermer Schmelzpeak). Zwischen 105 und 180°C findet die exotherme Umlagerung statt. b) Kinetische Auftragung, erhalten durch Multiple Lineare Regression (MLR) für eine Reaktion n -ter Ordnung. Die berechneten Ausgleichsparameter sind eingetragen. Die Kreuze markieren den für die MLR herangezogenen Bereich.

phenylsilyl)methylbenzoat **5a**. Dieses schmilzt bei 39.4°C (Schmelzenthalpie $\Delta_{\text{fus}}H = 25.74 \text{ kJ mol}^{-1}$). In der Schmelze tritt die Umlagerung in den Silylester **5b** im Temperaturbereich von 105 – 180°C ein. Die wie in Abschnitt 3.4 beschrieben ermittelte Reaktionsenthalpie beträgt $\Delta_rH = -169.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die kinetische Analyse des exothermen Reaktionspeaks mit Multipler Linearer Regression ergab eine Reaktion erster Ordnung ($n = 0.97$) mit einer Aktivierungsenergie E_A von $110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$



und einem Stoßfaktor $\lg(k_\infty/\text{s}^{-1} \text{ mol}^{1-n} \text{ l}^{n-1}) \approx \lg(k_\infty/\text{s}^{-1})$ von 10.17 . Diese Ergebnisse stimmen gut mit den auf klassischem Wege (NMR, isotherm) gemessenen und mit theoretisch berechneten Ergebnissen überein^[86, 87].

Neben dem Verfahren von Borchardt und Daniels gibt es eine Reihe weiterer Auswerteverfahren für nichtisotherme Messungen. Man unterscheidet dabei im wesentlichen die folgenden Verfahren:

- **Direkte Methoden** verwenden den Umsatz α und die Umsatzgeschwindigkeit $d\alpha/dt$. Sie sind besonders geeignet für DTA- und DSC-Messungen, deren Meßsignal proportional zu $d\alpha/dt$ ist. Wichtigste Methode ist die von Borchardt und Daniels^[81].
- **Integrale Methoden** verwenden nur den Umsatz α ^[88–90]. Sie eignen sich besonders für Meßmethoden wie Thermogravimetrie und Heizröhrenmethoden, da hier das Meßsignal (Masse, Intensität) direkt mit dem Umsatz verknüpft ist.
- **Differentielle Methoden** verwenden die Ableitung der Umsatzgeschwindigkeit $d\alpha/dt$ nach der Zeit oder der Temperatur^[91–93]. Diese Methoden reagieren sehr empfindlich auf verrauschte Meßkurven und sind daher bei vielen Messungen nicht oder nur nach Meßkurvenglättung anwendbar.
- Einige Methoden verwenden nur *ausgezeichnete Punkte* der Meßkurve, z.B. das Maximum der Umsatzgeschwindigkeit $d\alpha/dt$ ^[94–100]. Dabei sind meist mehrere Messungen mit verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten erforderlich. Diese Verfahren basieren häufig auf vereinfachenden Annahmen, die nicht immer gerechtfertigt sind.

Da diese Methoden immer nur mathematische Varianten derselben kinetischen Grundgleichungen (siehe oben) sind, sollten sie für eine gegebene Reaktion eigentlich identische Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren ergeben. Bedingt durch die für die Ableitung der Auswertungsgleichungen gemachten unterschiedlichen Näherungen und die unterschiedliche Empfindlichkeit gegen verrauschte Meßkurven kann aber gelegentlich eine Abhängigkeit von der gewählten Meßmethode und von der verwendeten Aufheizgeschwindigkeit β auftreten. In zunehmendem Maße werden daher auch nichtlineare Anpassungsmethoden (auch für Folge-, Gleichgewichts- und Parallelreaktionen) verwendet, die ohne Näherungen eine numerische Optimierung durchführen^[101]. Hier ist aber ebenfalls Vorsicht geboten, wenn der untersuchte Prozeß nicht genau bekannt ist. Je mehr Variablen (d. h. kinetische Parameter von Reaktionsteilschritten) an eine Meßkurve angepaßt werden, desto besser wird natürlich die mathematische Anpassung sein. Dies sollte aber nicht zur kritiklosen Übernahme der berechneten Aktivierungsparameter und Reaktionsmechanismen verleiten.

Auf die sehr gut untersuchte thermische Isomerisierung von *cis*- zu *trans*-Azobenzol in der Schmelze (**3b** → **3a**, Isomerisierungsenthalpie nach DSC: $\Delta_{\text{iso}}H_{298}^\ominus = -48.2 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[61–63] wurden mehrere Auswerteverfahren angewendet. Dazu wurden DSC-Messungen bei sechs Aufheizgeschwindigkeiten durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse für die Aktivierungsenergie sind in Abbildung 14 zusammengestellt^[102]. Neben den nach Borchardt und Daniels^[81], Ellerstein^[92], Coats und Redfern^[88], Freeman und Carroll^[91], Kissinger^[96] und mit Multipler Linearer Regression^[84] aus den DSC-Meßkurven ermittelten Werten sind auch die Ergebnisse isotherm durchgeföhrter

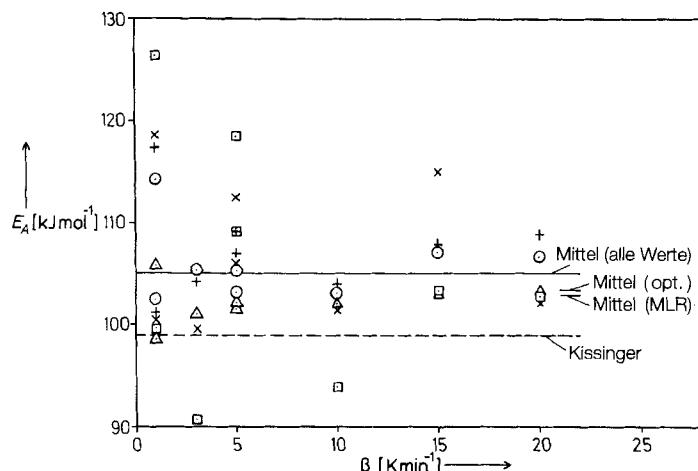


Abb. 14. Die mit mehreren Auswerteverfahren anhand von DSC-Messungen analysierte Isomerisierung von *cis*-Azobenzol **3b** in der Schmelze. Aufgetragen sind die berechneten Aktivierungsenergien der Isomerisierung (Reaktion erster Ordnung) gegen die verwendete Aufheizgeschwindigkeit β . Es wurden ermittelt \circ nach Borchardt und Daniels [81], \times nach Ellerstein [92], $+$ nach Coats und Redfern [88], \triangle mit Multipler Linear Regression [84] und \square nach Freeman und Carroll [91]. Zusätzlich sind die mit der Methode von Kissinger [96] erhaltenen Werte und die aus diskontinuierlichen (isothermen) optischen Messungen [60] wiedergegeben. Die Mittelwerte der Multiplen Linearen Regression und aller nichtisothermen Messungen sind eingezzeichnet (nach Lit. [102]).

spektralphotometrischer Messungen (diskontinuierlich, klassische Arrhenius-Auswertung)^[60] eingezzeichnet.

Die Übereinstimmung der klassisch ermittelten Werte mit dem Mittelwert der kalorimetrischen Messungen ist gut. Deutlich zu erkennen ist jedoch auch, daß die Verfahren stets etwas unterschiedliche Ergebnisse liefern. Bei kleinen Aufheizgeschwindigkeiten nimmt das Signal-Rausch-Verhältnis der DSC-Meßkurve ab, was sich in einer größeren Streuung der erhaltenen Aktivierungsenergien äußert. Besonders empfindlich reagieren die differentiellen Verfahren nach Ellerstein sowie nach Freeman und Carroll auf das zunehmende Rauschen. Die gewählte Aufheizgeschwindigkeit kann also einen deutlichen Einfluß auf das Ergebnis haben.

Zusammenfassend kann aber gesagt werden, daß die nichtisothermen Auswerteverfahren Meßergebnisse liefern, die mit denen aus isothermen Messungen übereinstimmen. Es sollten jedoch im Einzelfall stets die Aufheizgeschwindigkeit variiert und die berechneten kinetischen Daten kritisch bewertet werden, um gravierende Fehlschlüsse zu vermeiden. Dies gilt um so mehr, als heute Kinetik-Auswerteprogramme von den Geräteherstellern angeboten werden, deren komfortable und leichte Bedienbarkeit zu einem allzu unkritischen Umgang mit den erhaltenen Ergebnissen verleiten kann.

Bei den bisher angeführten Beispielen handelt es sich um chemische Reaktionen in homogener Phase. Allgemein ist die Anwendbarkeit der kinetischen Verfahren und die Übereinstimmung mit klassisch isotherm erhaltenen Werten in diesen Fällen gut^[63, 78, 86, 102]. Schwieriger gestaltet sich die Untersuchung heterogener Reaktionen, d. h. wenn wenigstens ein Reaktionspartner in fester Phase vorliegt.

Während die möglichen Mechanismen für Reaktionen (wie dargegeben durch die Funktionen $f(\alpha)$ ^[82]) in homogener Phase meist die nullte, erste und zweite Ordnung umfassen, liegen die Verhältnisse bei Festkörperreaktionen völlig anders. Bedingt

durch die starre Orientierung der Moleküle spielen Keimbildungs-, Diffusions- und Wärmeleitungsphänomene entscheidende Rollen. Die sich ergebenden Geschwindigkeitsgesetze sind häufig komplex^[82], obwohl sie unter Zugrundelegung vieler Vereinfachungen abgeleitet wurden. Auswahl und Verifizierung des „richtigen“ Reaktionsmechanismus sind schwierig. Trotz umfangreicher theoretischer und praktischer Bemühungen ist es bis heute nicht gelungen, eine einheitliche Theorie der Festkörperreaktionen zu entwickeln. Die Grundlagen der Festkörperreaktionskinetik, wie sie sich heute darstellt, sind in mehreren Monographien zu finden^[5, 103 – 108].

Die Bedeutung der kinetischen Parameter E_A und k_∞ für Festkörperreaktionen ist umstritten (siehe hierzu z. B. Lit.^[109 – 113]). Zunehmend wird die Meinung vertreten, daß die berechneten Größen ausschließlich formalen Charakter, d. h. keine physikalisch-chemische Bedeutung haben^[114]. Tatsächlich ist das Konzept der Aktivierungsenergie ursprünglich für stoßinduzierte Reaktionen in der Gasphase entwickelt worden und schon in flüssigen Phasen nicht mehr uneingeschränkt gültig.

Die umfassende Charakterisierung einer Festkörperreaktion ist erheblich schwieriger (und damit aufwendiger) als die einer Reaktion in homogener Phase. Ergänzende Untersuchungen, z. B. mit optischen und elektrischen^[159] Methoden sowie Beugungsmethoden, müssen in der Regel durchgeführt werden.

Ein Beispiel für die Anwendung einer ergänzenden Methode bei der Untersuchung einer Festkörperreaktion zeigt Abbildung 15. Lithiumsulfat-Monohydrat wurde als möglicher kinetischer Standard für Festkörperreaktionen diskutiert^[76]. Wir stellen hier die Verfolgung seiner Dehydratisierung mit zeit- und temperaturauflöster Röntgenpulverdiffraktometrie vor^[77]. Während des Aufheizens mit konstanter Geschwindigkeit werden laufend Pulverdiffraktogramme der Probe aufgenommen. Im Verlauf der Dehydratisierung werden die Hydratreflexe (E) kleiner, bis sie ganz verschwunden sind. Parallel dazu entstehen die Anhydratreflexe (P). Die Reflexe konnten indiziert werden^[115]. Aus den Reflexintensitäten kann das jeweilige Mengenverhältnis von Hydrat und Anhydrat berechnet^[41], d. h. der Umsatz bestimmt werden. Aus den temperatur- und zeitabhängigen Umsatzdaten kann nun auf die Kinetik der Festkörperreaktion geschlossen werden. Die Meßdaten deuten auf einen Keimbildungsmechanismus A_2 nach Avrami und Erofeev hin^[82].

Die Röntgenreflexe des Hydrats nehmen jedoch während der Dehydratisierung nicht monoton ab, wie es zu erwarten wäre. Statt dessen ist z. B. in Scan 9 der (101)-Reflex plötzlich deutlich intensiver als in den Vorgänger-Scans, im nächsten Scan dagegen ist er wieder schwach. Auch an den anderen Hydratreflexen lassen sich derartige Effekte beobachten. Sie deuten darauf hin, daß während der Dehydratisierung Prozesse ablaufen, die nicht durch einfache kinetische Modelle erfaßt werden. Weder DSC- noch TG-Messungen gaben Hinweise auf diese Prozesse^[77]. Solche Beobachtungen zeigen, daß es sich bei Festkörperreaktionen um sehr komplexe Vorgänge handelt, die nur durch den Einsatz möglichst vieler Methoden beschreibbar werden (siehe hierzu z. B. Lit.^[116]).

Aus diesem Grund sollten nichtisotherme kinetische Messungen bevorzugt in homogener (flüssiger) Phase durchgeführt werden. Die DSC ist dafür meist die Methode der Wahl. In günstigen Fällen lassen sich hiermit, wie in den Abschnitten 3.4 und

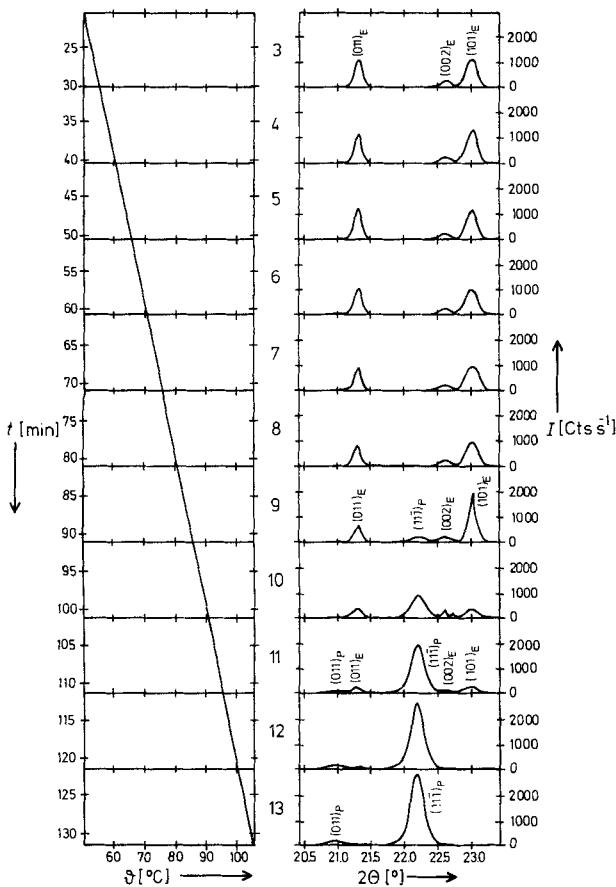


Abb. 15. Eine Messung mit temperaturauflöster Röntgendiffraktometrie (TXRD) an Lithiumsulfat-Monohydrat. Links ist die Temperatur gegen die Zeit aufgetragen, rechts die aufgenommenen Diffraktogramme (Scans 3 bis 13). Die Aufheizgeschwindigkeit betrug $+0.5 \text{ K min}^{-1}$, die Winkelgeschwindigkeit bezogen auf $2\theta 0.3^\circ \text{ min}^{-1}$. Die Reflexe von Edukt E ($= \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Produkt P ($= \text{Li}_2\text{SO}_4$) sind indiziert (nach Lit. [77]).

3.5 gezeigt, mit mg-Mengen aus sehr wenigen Messungen alle energetischen und kinetischen Parameter einer Reaktion ermitteln. Selbstverständlich kann die nichtisotherme Arbeitsweise auch auf andere Meßmethoden (z.B. die große Vielfalt der spektrometrischen Techniken^[117, 118]) vorteilhaft angewendet werden, wovon leider bisher nur ganz sporadisch Gebrauch gemacht wird.

4. Messungen an hochmolekularen Stoffen (Polymeren)

Ein bedeutendes Anwendungsgebiet der Thermischen Analyse ist die Untersuchung hochmolekularer Stoffe^[10, 119–122]. Die hauptsächlich verwendeten Techniken sind die DSC, die Thermogravimetrie und die thermomechanischen Verfahren. Die untersuchten Vorgänge und Größen umfassen Glasübergangstemperaturen (DSC, TMA, DMA), Kristallinitätsgrade und Schmelzprozesse (DSC), Polymerisationsgeschwindigkeiten (DSC), Wärmekapazitäten (DSC), Kristallisationsgeschwindigkeiten (TOA), Erweichungsvorgänge (TMA, DMA), mechanische Größen wie Ausdehnungskoeffizient, Elastizität, Speichermodul und Verlustmodul (TMA, DMA), thermische Stabilität (TG, DSC) sowie die Ermittlung der Zusammenset-

zung und Verträglichkeit mehrkomponentiger Mischungen (DSC, TG, TMA, DMA). Diese Anwendungen sollen im folgenden an Beispielen kurz illustriert werden.

Glasübergänge zeigen sich bei DSC-Messungen als Versatz in der Basislinie (in Richtung endotherm, Wärmekapazitätsänderung ΔC_p). Der Glasübergang in Polyethylenterephthalat (PET) ist in Abbildung 16 dargestellt (78.7–83.7 °C). Die Kenntnis

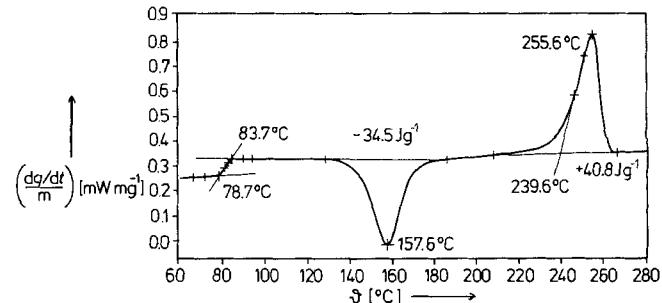


Abb. 16. Aufschmelzkurve von PET, gemessen mit DSC. Bei 78–84 °C zeigt sich der Glasübergang als endotherme Stufe. Bei einer Peakttemperatur von 158 °C erfolgt die exotherme Rekristallisation (Kristallisationsenthalpie -34.5 J g^{-1}), bei einer Temperatur von 240 °C (Onset) bzw. 256 °C (Maximum) das Schmelzen (Schmelzenenthalpie $+40.8 \text{ J g}^{-1}$). Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 K min^{-1} (nach Lit. [123]).

von Glasübergangstemperaturen ist wichtig für die Beurteilung der elastischen Eigenschaften und zur Abschätzung der Verträglichkeit der Einzelkomponenten in Polymermischungen (Polymerblends). In Abbildung 16 sind weiterhin die exotherme Kristallisation amorpher Bereiche und der Schmelzvorgang zu sehen. Durch Vergleich der gemessenen Schmelzenenthalpie mit der für ein zu 100 % kristallines Polymer tabellierten Schmelzenenthalpie kann der kristalline Anteil der Probe abgeschätzt werden (Polymere enthalten im allgemeinen sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche).

Das Verhältnis aus Glasübergangstemperatur T_g und Schmelztemperatur T_{fus} kann Aufschluß über die Art des Polymers geben. Für hochsymmetrische, hochkristalline Homopolymere aus sehr kleinen Monomerbausteinen (z.B. Polyethylen, Polyoxymethylen) liegt T_g/T_{fus} unter 0.5, für bestimmte unsymmetrische Polymere bei mehr als 0.76. Für die große Mehrzahl der Polymere gilt $T_g/T_{\text{fus}} \approx 2/3$ ^[123].

Polymerisationsgeschwindigkeiten können gut mit DSC gemessen werden^[124]. Aus Lage und Form des in der Regel exothermen Reaktionspeaks können wichtige Informationen über die zur vollständigen Aushärtung notwendige Behandlung (Dauer, Temperatur, Katalysatorart und -menge) gewonnen werden. Außerdem kann der Reaktionspeak mit den in Abschnitt 3.5 vorgestellten kinetischen Auswertemethoden analysiert werden.

TMA und DMA dienen zur Messung der temperaturabhängigen mechanischen Eigenschaften^[125]. Neben dem Ausdehnungskoeffizienten kann auch die Antwort der Probe auf die Aufprägung einer zeitlich, z.B. sinusförmig veränderlichen Kraft gemessen werden. Damit lassen sich häufig Glasübergangstemperaturen deutlicher erfassen als durch DSC-Messungen (starke Zunahme der Elastizität beim Erwärmen über die Glasübergangstemperatur hinaus).

Die thermische Stabilität von Polymeren kann durch DSC- oder TG-Messungen abgeschätzt werden. Die Zersetzung äußert sich als exothermer oder endothermer Peak im DSC bzw. als Massenabnahme bei der Thermogravimetrie. Eine wichtige Anwendung der thermischen Zersetzung von polymeren Werkstoffen ist die Bestimmung der Zusammensetzung von Proben aus mehreren Komponenten. Als Untersuchungsmethode dient die Thermogravimetrie. Durch die quantitative Verfolgung des Masseverlustes in Abhängigkeit von Temperatur und Spülgasart werden die Massenanteile der einzelnen Komponenten ermittelt. Dies kann z.B. zur Wareneingangskontrolle dienen.

In Abbildung 17 ist die TG-Meßkurve der Zersetzung einer Mischung aus Naturkautschuk und einem Ethylen-Propylen-Copolymer wiedergegeben. Begonnen wird die Messung im

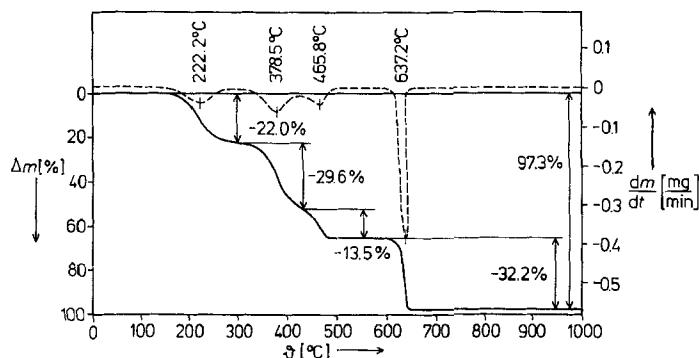


Abb. 17. TG-Meßkurve der Zersetzung einer Mischung aus Naturkautschuk und einem Ethylen-Propylen-Copolymer. Die durchgezogene Linie stellt die Massenkurve dar (linke Skala, Δm), die gestrichelte Linie das differentielle Massensignal dm/dt (rechte Skala). Für Einzelheiten siehe Text.

Stickstoffstrom. Von etwa 150–300 °C wird der Weichmacher (ein niedrig siedender Adipinsäureester) abgegeben (22.0 Gew.-%). Es schließen sich die Pyrolyse des Kautschuks (29.6 Gew.-%) und des Ethylen-Propylen-Copolymers (13.5 Gew.-%) an. Bei 600 °C wird von Stickstoff auf Luft umgeschaltet. In einem scharfen Peak brennt der enthaltene Ruß (32.2 Gew.-%) ab. Ein eventueller Rückstand (hier: 2.7 Gew.-%) besteht aus Asche und Füllstoff, in diesem Falle Zinkoxid ZnO (nach Lit.^[126]).

Die einzelnen Bestandteile lassen sich so mit guter Genauigkeit ermitteln. Diese Methode stößt an ihre Grenzen, wenn die Zersetzungreaktionen einzelner Bestandteile stark überlappen. Durch langsameres Aufheizen kann dann häufig eine bessere Auftrennung der Peaks erzielt werden. Wenn auch dies nicht zum Erfolg führt, müssen weitere Untersuchungsmethoden (z.B. TG/DTA simultan, EGA mit Massenspektrometrie oder FT-IR) mit herangezogen werden.

5. Anwendungen der Thermischen Analyse in der industriellen Praxis

Die Anwendungen der Thermischen Analyse in der industriellen Produktion und in der Routineanalytik sind vielfältig. Hier sind zu nennen: Eingangskontrolle von Vorprodukten, laufende Kontrolle der Produktion durch die Analyse von entnommenen Proben und Untersuchung von Endprodukten zur

Qualitätssicherung^[11]. Die im wesentlichen angewendeten Analysemethoden sind:

- die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) zur Bestimmung von Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdruck, Reinheit, Reaktionswärme und thermischer Stabilität
- die Thermogravimetrie (TG) zur Bestimmung von Feuchtigkeitsgehalt, Anteilen flüchtiger Bestandteile, thermischer Stabilität sowie freigesetzten Gasen und verbleibenden Rückständen nach Verbrennung und/oder Pyrolyse (auch gekoppelt mit Gaschromatographie oder Massenspektrometrie)
- die dilatometrischen Analyseverfahren (Dilatometrie, TMA, DMA) zur Bestimmung des mechanischen Verhaltens (Ausdehnungskoeffizienten, Glasübergangstemperaturen, Elastizität, Plastizität) insbesondere von Polymeren (siehe Abschnitt 4).

Außer zur Produktkontrolle und Qualitätssicherung kann die Thermische Analyse auch genutzt werden, um wichtige Informationen über das Gefahrenpotential von zersetzbaren Stoffen zu erhalten (siehe hierzu Lit.^{[127]–[132]}). Solche Daten sind nicht nur für die großtechnische Praxis, sondern auch für den präparativ tätigen Chemiker wichtig, da es auch im Labor und in Pilotanlagen auf die Verhütung von Unfällen ankommt. Im folgenden soll eine kurze Schilderung der sicherheitstechnischen Methoden gegeben werden.

Exotherme Zersetzung sind ein beträchtliches Gefahrenpotential, z.B. von Nitroarenen, Isocyanaten, Azo- und Hydrazoverbindungen, Aziden, Amino-Halogenverbindungen (z.B. halogensubstituierten Anilinen), Oximen, Epoxiden, Peroxiden und *N*-Oxiden. Die Gefährlichkeit dieser Stoffe ist in der hohen exothermen Zersetzungsentnergie begründet, die aus der Bildung kleiner, sehr stabiler Moleküle (N_2 , H_2O , CO_2) resultiert. Die meisten derartigen Zersetzung verlaufen zudem autokatalytisch.

Die Zersetzungsenthalpie $\Delta_{\text{dec}}H$ ($p = \text{const.}$) kann durch DTA- und DSC-Messungen bestimmt werden. In vielen Fällen ist sie auch aus den tabellierten thermodynamischen Bildungsenthalpien berechenbar, wobei allerdings stets eine Unsicherheit in den angenommenen Reaktionsprodukten und im vorausgesetzten vollständigen Umatz liegt. Für organische Verbindungen ist meist die näherungsweise Berechnung mit Inkrementmethoden möglich. In Lit.^[129] wird die chemische Struktur mit der Zersetzungsenthalpie $\Delta_{\text{dec}}U$ ($V = \text{const.}$) verglichen, wodurch eine näherungsweise Abschätzung möglich wird. Die Zersetzungsenthalpie wird zweckmäßig auf die Masse des chemischen Stoffes bezogen und in J g^{-1} angegeben. Einige typische Werte sind: -1740 J g^{-1} für Nitrobenzol, -1882 J g^{-1} für 4-Nitroanilin, -800 J g^{-1} für Azobenzol, -830 J g^{-1} für 3,5-Dimethoxyanilin, -920 J g^{-1} für Maleinsäureanhydrid, -406 J g^{-1} für Glucose und -835 J g^{-1} für Natriumazid^[128].

Aussagekräftiger ist der adiabatische Temperaturanstieg ΔT_{ad} , der als Quotient aus Zersetzungsenthalpie und Wärmekapazität definiert ist [Gl. (j)]. Ein adiabatischer Temperaturanstieg von 50–100 K wird im allgemeinen als ungefährlich angesehen^[127]. Ist die Wärmekapazität C_p nicht bekannt, so kann

$$\Delta T_{\text{ad}} = - \frac{\Delta_{\text{dec}}H}{C_p} \quad (j)$$

für organische Stoffe folgende Näherung verwendet werden: $C_p \rho \approx 1.7 \text{ J cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$ (ρ = Dichte in g cm^{-3})^[127]. C_p lässt sich aber auch mit DSC ermitteln^[11] oder nach Inkrementmethoden näherungsweise errechnen^[10].

Nichtexplosive Stoffe können leicht mit DSC und TG auf die Gefahr einer exothermen Zersetzung hin untersucht werden. Hierzu wird eine schnelle Übersichtsmessung mit 10 K min^{-1} bis etwa 500°C durchgeführt. Wenn sich kein exothermer Peak im DSC und kein starker Massenverlust im TG zeigen, ist die Substanz als ungefährlich anzusehen^[127]. Wenn ein exothermer Peak auftritt, muß durch zusätzliche Experimente (Messungen mit langsamem Aufheizen, adiabatische Warmlagerversuche, Abschätzung des adiabatischen Temperaturanstiegs und der adiabatischen Induktionszeit) die Gefährlichkeit weiter untersucht werden^[127, 128]. Durch adiabatische Temperversuche, z.B. in Dewar-Gefäß, können Aussagen über das Langzeitlagerverhalten von instabilen Substanzen gemacht werden.

In diesem Zusammenhang ist interessant, daß das Wärmeübergangsverhalten eines 2m^3 -Rührkessels in etwa dem eines 500cm^3 -Dewar-Gefäß entspricht^[133]. Eine Pulverschüttung mit ähnlichem Wärmeübergangsverhalten wie der Rührkessel hat ein kleineres Volumen von 0.1 m^3 ^[127]. Dies macht deutlich, wie schnell sich bei der Übertragung von chemischen Synthesen aus dem Labor in den Betrieb (oder auch nur bei der Lagerung von Chemikalien) Gefahren durch Wärmeableitungsprobleme ergeben können.

Die Zersetzungstemperatur kann durch Zusätze und Verunreinigungen stark herabgesetzt werden. Dies macht Abbildung 18 deutlich. Hier sind DTA-Meßkurven von 3-Nitrobenzoësäure in reiner Form und mit verschiedenen Zusätzen dargestellt. Es zeigt sich eine Verschiebung des Zersetzungspunkts zu tieferen Temperaturen, insbesondere bei Schwermetallzusatz.

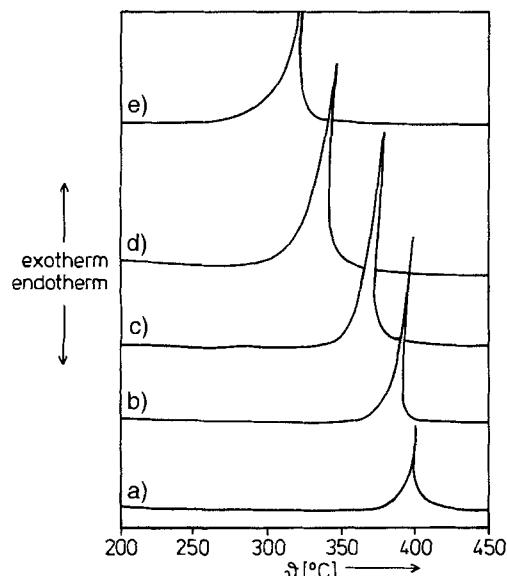


Abb. 18. DTA-Meßkurven der Zersetzung von 3-Nitrobenzoësäure unter Zusatz verschiedener Salze. Es wurde gemessen a) an der reinen Substanz, b) mit einem Zusatz von 1.6 Gew.-% NaCl, c) mit einem Zusatz von 1.3 Gew.-% FeCl₃, d) mit einem Zusatz von 1.5 Gew.-% VCl₃ und e) mit einem Zusatz von 1.6 Gew.-% MoCl₅. Es ist zu beachten, daß in dieser Abbildung anders als in den übrigen das exotherme Signal nach oben gezeichnet ist (nach Lit. [128]).

6. Biokalorimetrie

Die Biokalorimetrie ist die Anwendung kalorimetrischer Methoden zum Studium biologischer Prozesse. Die Kalorimetrie lebender Organismen ist schon sehr alt. Bereits vor über 200 Jahren untersuchten Lavoisier und Laplace die Wärmeproduktion von Meerschweinchen mit ihrem neu entwickelten Eiskalorimeter^[13]. Da der Wärmeaustausch mit der Umgebung zu den grundlegenden Eigenschaften lebender Systeme gehört, eröffnet sich für die Biokalorimetrie mit ihren inzwischen weit empfindlicheren Meßmethoden ein breites Feld an Anwendungen, das sich von der Untersuchung von Mikroorganismen, über die von Pflanzen und Insekten bis zu der des Menschen erstreckt^[134–137].

Eine Untersuchung von Mikroorganismen soll potentielle Anwendungsmöglichkeiten aufzeigen. In Abbildung 19 ist das Wachstum eines *E. coli*-Bakterienstamms ohne und mit Zugabe von antibakteriellen Agentien dargestellt. Die Zugabe von Amoxycillin und Clavulinsäure verursacht eine starke Hemmung des Bakterienwachstums, die sich in einer abnehmenden Wärmeproduktion äußert. In Kontrollexperimenten wurde festgestellt, daß die Zugabe von Amoxycillin oder Clavulinsäure allein keine Auswirkungen auf das Wachstum hat^[138, 139]. Derartige Messungen können wichtige Beiträge zur Beurteilung der Wirksamkeit von Pharmazeutika liefern^[138, 140].

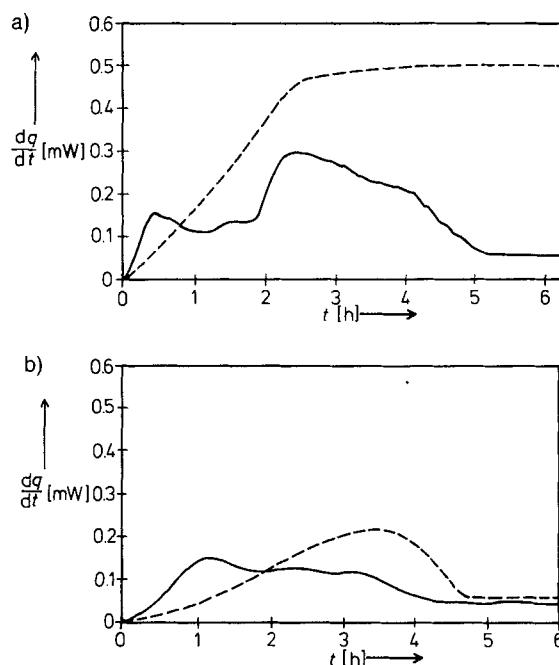


Abb. 19. Wärmeproduktion-Zeit-Diagramme des Wachstums von *E. coli*-Bakterien (durchgezogene Linie: Wärmeproduktion, gestrichelte Linie: Wachstumskurve). a) Ungestörtes Wachstum; b) gehemmtes Wachstum nach Zugabe antibakterieller Agentien (nach Lit. [138, 139]).

7. Zusammenfassung und Ausblick

Wir hoffen, gezeigt zu haben, daß die Thermische Analyse den Ruf einer nur qualitativen Meßmethode zu Unrecht hat. Bei sorgfältig durchgeföhrten Untersuchungen und einer kritischen Bewertung der gewonnenen Meßdaten kann sie vielmehr quan-

titative Aussagen über Stoffeigenschaften, Thermodynamik und Kinetik ermöglichen. Wie bei allen Analysemethoden ist eine gewisse Grundkenntnis der Funktionsweise von Apparaten, Algorithmen und Auswerteprogrammen notwendig.

Die Thermische Analyse ist eine leicht zu handhabende Methode zur Messung von thermodynamischen und kinetischen Stoffeigenschaften. Die vier am häufigsten eingesetzten Methoden der Thermogravimetrie, Differenz-Thermoanalyse, Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und dilatometrische Verfahren können in vielfältiger Weise zur Charakterisierung von synthetisierten Stoffen herangezogen werden. Die Einsatzmöglichkeiten in der technischen Praxis sind groß. Als besondere Vorzüge sind der geringe Zeitaufwand und die kleinen Probenmengen zu nennen.

Neben diesen etablierten Methoden werden zunehmend weitere Meßmethoden entwickelt. Da fast alle physikalischen Meßverfahren (zumindest prinzipiell) auch unter Temperaturführung angewendet werden können, wird dieser Trend sicher anhalten. Solche ergänzenden Methoden können in vielen Fällen tiefere Einblicke in die ablaufenden Prozesse ermöglichen. Besonders die kinetischen Untersuchungen sollten von derartigen Neuentwicklungen profitieren. Obwohl die meisten derartigen Verfahren (noch?) nicht kommerziell verfügbar sind, haben wir sie bewußt in unsere Anwendungsbeispiele mit aufgenommen, um die Vielfalt der erzielbaren Ergebnisse zu demonstrieren. Außerdem sollten auch die Grenzen aufgezeigt werden, an denen die Aussagekraft der mit gängigen Verfahren erhältlichen Ergebnisse nicht mehr für eine eindeutige Charakterisierung ausreicht.

Wir danken Henning Arnecke, Sigurd Bauerecker, Dr. Heino Bothe, Dr. Sabine Elsgehausen, Prof. Dr. Claus Führer, Dr. Peter Gabel, Dietmar Hamann, Erwin Kaisersberger, Kerstin Martin, Gerlind Öhlschläger, Dr. Joachim Reichelt, Dr. Stefan M. Sarge, Petra B. Schneider, Axel Steer, Dr. Ingeborg Steppuhn, Manfred Steppuhn, Dr. Uwe Ulbrich und Martin Welzel für Beiträge zu dieser Arbeit sowie dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF) für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 11. Januar 1993,
veränderte Fassung am 5. Februar 1994 [A 941]

- [1] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer, Berlin, 1989.
- [2] K. Heide, *Dynamische thermische Analysenmethoden*, 2. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982.
- [3] W. Hemminger, G. Höhne, *Grundlagen der Kalorimetrie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1979; *Calorimetry – Fundamentals and Practice*, Verlag Chemie, Weinheim, 1984.
- [4] M. J. Pope, M. D. Judd, *Differential Thermal Analysis*, Heyden, London, 1977.
- [5] J. Šesták, *Thermophysical Properties of Solids – Their Measurements and Theoretical Thermal Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [6] W. Smykatz-Kloss, *Differential Thermal Analysis, Applications and Results in Mineralogy*, Springer, Berlin, 1984.
- [7] W. W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, 3. Aufl., Wiley, New York, 1986.
- [8] G. Widmann, R. Riesen, *Thermoanalyse – Anwendungen, Begriffe, Methoden*, 3. Aufl., Hüthig, Heidelberg, 1990.
- [9] M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Chapman and Hall, London, 1988.
- [10] B. Wunderlich, *Thermal Analysis*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [11] E. L. Charlsley, S. B. Warrington, *Thermal Analysis – Techniques and Applications*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992.

- [12] Die geltende Norm in Deutschland ist die DIN 51005 „Thermische Analyse (TA), Begriffe“ vom August 1993. Weitere hier relevante Normen sind DIN 51004 (Schmelztemperaturbestimmung mit DTA), DIN 51006 (Thermogravimetrie), DIN 51007 (Differenzthermoanalyse) und DIN 51045 (thermische Längenänderung fester Körper) (zum Teil erst als Gelbdruck erschienen). Die deutschen Normen können beim Beuth-Verlag, Berlin, bezogen werden. Definitionen und Vorschriften wurden auch von der International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC) [13] und der American Society for Testing and Materials (ASTM) herausgegeben. Wichtige ASTM-Vorschriften sind E473-85 (Definition von Begriffen in der TA), E472-86 (Darstellung thermoanalytischer Daten), E1142-90 (Terminologie), E967-83 und E968-83 (Kalibrierung von DSC), E914-83 und E1131-86 (Thermogravimetrie), E793-85 und E794-85 (Schmelzen und Erstarren), E831-86 (Thermische Ausdehnung), E928-85 (Reinheit mit TA), E537-86 und E487-79 (Thermische Stabilität), E698-79 (Kinetik), D3417-83 (Schmelzen und Erstarren von Polymeren) und D3417-82 (Phasenumwandlungen von Polymeren).
- [13] J. O. Hill, *For Better Thermal Analysis and Calorimetry*, 3. Aufl., ICTAC, 1991.
- [14] Neben den üblicherweise verwendeten Temperaturprogrammen mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit (einschließlich isothermer Messungen) gibt es noch eine Reihe weiterer Temperatur-Zeit-Programme. Von einiger Bedeutung sind stufenweise isotherme Temperaturprogramme [15], bei denen die Ofentemperatur in einer Reihe von Schritten erhöht wird und auf jeder Temperatur eine voreingestellte Zeit gehalten wird. Speziell für die Untersuchung von Reaktionen entwickelt wurden die quasi-isotherme Temperatursteuerung [15, 16] und die Einstellung einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit [17], die häufig eine bessere Auswertung der Kinetik von Festkörperreaktionen ermöglichen. Mit den meisten Geräten sind außerdem die Durchführung von Aufheiz-Abkühl-Programmen sowie das wiederholte Durchlaufen eines Temperaturprogramms (wichtig für Untersuchungen zur Reversibilität von Vorgängen) möglich. Eine verhältnismäßig neue Methode ist die modulierte oder oszillierende DSC (MDSC oder ODSC), bei der einem linearen Temperaturprogramm eine Sinusschwingung überlagert wird. Mit ihr lassen sich reversible und irreversible (Teil-)Vorgänge unterscheiden (P. J. Gill, S. R. Sauerbrunn, M. Reading, *J. Therm. Anal.* 1993, 40, 931–939).
- [15] O. T. Sørensen, *Thermochim. Acta* 1981, 50, 163–175; *J. Therm. Anal.* 1992, 38, 213–228.
- [16] F. Paulik, J. Paulik, *J. Therm. Anal.* 1992, 38, 197–211; J. Paulik, F. Paulik, *Simultaneous Thermoanalytical Examination by Means of the Derivatograph (Compr. Anal. Chem.)*, 1959–, 1981, 12.
- [17] J. Rouquerol, *Thermochim. Acta* 1989, 144, 209–224; J. Málek, J. Šesták, F. Rouquerol, J. Rouquerol, J. M. Criado, A. Ortega, *J. Therm. Anal.* 1992, 38, 71–87; J. Rouquerol, S. Bordère, F. Rouquerol, *Thermochim. Acta* 1992, 203, 193–202.
- [18] Im folgenden wird durchgehend die gebräuchlichere englische Abkürzung DSC verwendet.
- [19] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Labo* 1990, 21(4), 7–19.
- [20] Man unterscheidet in der Thermischen Analyse bei Geräten im Scanning-Betrieb die Nulllinie, die Grundlinie und die Basislinie. Als Nulllinie wird das Signal des leeren Meßgerätes, d.h. ohne Probentiegel, bezeichnet. Die Grundlinie gibt das Meßsignal mit leeren Probentiegeln an. Den Bereich der Messung, in dem bei befülltem Probentiegel kein thermisches Ereignis stattfindet, nennt man Basislinie. Im Falle eines einfachen Peaks, wie er in Abb. 2 dargestellt ist, ist die Basislinie vor und nach dem thermischen Ereignis bekannt. Naturgemäß ist während eines thermischen Ereignisses die Basislinie nicht meßbar, muß also konstruiert werden. Dafür sind mehrere Verfahren entwickelt worden [1, 21, 22]. Das einfachste Basislinienkonstruktionsverfahren ist eine lineare Interpolation.
- [21] S. M. Sarge, *Thermochim. Acta* 1991, 187, 323–334; W. F. Hemminger, S. M. Sarge, *J. Therm. Anal.* 1991, 37, 1455–1478.
- [22] S. M. Sarge, E. Gmelin, G. W. H. Höhne, H. K. Cammenga, W. Hemminger, W. Eysel, *PTB-Mitt.* 1993, 103, 491–512; *Thermochim. Acta* 1994, 247, 129–168.
- [23] Die ebenfalls häufig anzutreffende „Wärmestrom-DSC“ oder „quantitative DTA“ basiert auf einem Meßprinzip ähnlich dem der DTA. Hier ist, durch die spezielle Bauart bedingt, die auftretende Temperaturdifferenz proportional der Differenz der Wärmeströme zu den beiden Proben. Unter der Annahme eines konstanten Wärmestroms zur Referenzprobe kann dann aus dem Meßsignal ΔT der Wärmestrom q von oder zur Probe berechnet werden, d.h. es ist eine quantitative Messung der Enthalpieänderung wie bei der Leistungskompensierten DSC möglich. Die maximal erreichbaren Temperaturen liegen mit 1500 °C deutlich höher als bei der Leistungskompensierten DSC. Ob man diese Methode als DTA oder DSC einordnet, ist eine Definitionsfrage (siehe hierzu z.B. Lit. [1]).
- [24] H. K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin, W. Hemminger, G. W. H. Höhne, S. M. Sarge, *PTB-Mitt.* 1992, 102, 13–18; *Thermochim. Acta* 1993, 219, 333–342.
- [25] E. Koch, *Non-isothermal Reaction Analysis*, Academic Press, London, 1977.
- [26] L. Kofler, A. Kofler, *Thermo-Mikro-Methoden*, Verlag Chemie, Weinheim, 1954.
- [27] W. C. McCrone, *Fusion Methods in Chemical Microscopy*, Wiley, New York, 1957.

- [28] M. G. Lozinskij. *High Temperature Metallography*, Pergamon, New York, 1961.
- [29] H. H. Ernons, H. Keune, H. Seyfarth, *Chemische Mikroskopie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973.
- [30] M. Kuhnert-Brandstätter, *Thermomicroscopy of Organic Compounds (Compr. Anal. Chem. 1959–, 1982, 16)*.
- [31] H. K. Cammenga, W. F. Hemminger, *Labo* 1990, 21(6), 7–19.
- [32] D. J. Johnson, D. A. C. Compton, P. L. Canale, *Thermochim. Acta* 1992, 195, 5–20.
- [33] G. Szekely, M. Nebuloni, L. F. Zerilli, *Thermochim. Acta* 1992, 196, 511–532.
- [34] V. Balek, J. Tolgyessy, *Enantiothermal Analysis and other Radiometric Enantioanalysis Methods (Compr. Anal. Chem. 1984, 12, Part C)*.
- [35] V. Balek, *Thermochim. Acta* 1991, 192, 1–17.
- [36] N. Gérard, *J. Phys. E* 1974, 7, 509–510.
- [37] B. Baumgartner, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1987.
- [38] J. Plevert, J. P. Auffredic, M. Louer, D. Louer, *J. Mater. Sci.* 1989, 24, 1913–1918.
- [39] N. Eisenreich, W. Engel, *J. Therm. Anal.* 1989, 35, 577–584; V. Kolarik, M. Juez-Lorenzo, N. Eisenreich, W. Engel, *ibid.* 1992, 38, 649–655; A. Deimling, W. Engel, N. Eisenreich, *ibid.* 1992, 38, 843–853; W. Engel, N. Eisenreich, M. Alonso, V. Kolarik, *ibid.* 1993, 40, 1017–1024.
- [40] M. Epple, H. K. Cammenga, *J. Therm. Anal.* 1992, 38, 619–626.
- [41] M. Epple, H. K. Cammenga, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1992, 96, 1774–1778.
- [42] M. Epple, *J. Therm. Anal.* 1994, 42, 559–593.
- [43] Zu Anwendungen der Synchrotronstrahlung, auch im Hinblick auf zeit- und temperaturabhängige Phänomene, siehe B. Lengeler, *Adv. Mater.* 1990, 2, 123–131; *Synchrotron-Radiation in Chemistry and Biology I–III (Top. Curr. Chem. 1988, 145; ibid. 1988, 147; ibid. 1989, 151)*; A. K. Cheetham, A. P. Wilkinson, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1594–1608; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1557–1570.
- [44] Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties (Hrsg.: K. N. Marsh), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1987.
- [45] Zur Temperaturkalibrierung eignen sich insbesondere Substanzen, die als Fixpunkte der Internationalen Temperaturskala von 1990 (ITS-90) ausgewählt wurden. Ein Verfahren zur Temperaturkalibrierung für DTA und DSC wird in Lit. [24, 46] vorgeschlagen. Eine Auswahl empfohlener Kalibriermaterialien im Temperaturbereich von 120–1350 K enthält Lit. [24]. Zur ITS-90 siehe Lit. [47]. Neben der Temperaturkalibrierung kann für TG-Geräte zusätzlich eine Massenkalibrierung, für DSC-Geräte eine Wärme- und Wärmestromkalibrierung und für Dilatometer eine Längenkalibrierung vorgenommen werden. Das von der Gesellschaft für Thermische Analyse (GEFTA) empfohlene Verfahren zur Wärme- und Wärmestromkalibrierung von DSC-Geräten ist in Lit. [22] dargestellt.
- [46] G. W. H. Höhne, H. K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin, W. Hemminger, *PTB-Mitt.* 1990, 100, 25–31; *Thermochim. Acta* 1990, 160, 1–12.
- [47] H. Preston-Thomas, *Metrologia* 1990, 27, 3–10; W. Blanke, *PTB-Mitt.* 1989, 99, 411–418.
- [48] P. Laggner, *Top. Curr. Chem.* 1988, 145, 173–202; in *Subcellular Biochemistry, Vol. 23* (Hrsg.: H. J. Hilderson, G. B. Ralston), Plenum, New York, 1994, S. 451–491.
- [49] M. Caffrey, *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* 1989, 18, 159–186.
- [50] K. Blankenhorn, G. W. H. Höhne, *Thermochim. Acta* 1991, 187, 219–224.
- [51] H. G. Wiedemann, *Thermochim. Acta* 1991, 187, 245–256.
- [52] C. N. R. Rao, K. J. Rao, *Phase Transitions in Solids*, McGraw-Hill, New York, 1978; E. K. H. Salje, *Phase Transitions in Ferroelastic and Co-Elastic Crystals*, Cambridge, 1990.
- [53] I. Prigogine, R. Defay, *Chemische Thermodynamik*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1962.
- [54] H. Bothe, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1980.
- [55] H. Bothe, H. K. Cammenga, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 1981, 127, 193–206; M. Epple, H. K. Cammenga, S. M. Sarge, R. Djedrich, V. Balek, *Thermochim. Acta* 1995, 250, 29–39.
- [56] V. Petříček, I. Cisařová, L. Hummel, J. Kroupa, B. Březina, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1990, 46, 830–832.
- [57] H. K. Cammenga, M. Epple, B. Baumgartner, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* 1990, 87, 1249–1256.
- [58] M. Nägeke, P. G. Jones, A. Blaschette, D. Schomburg, H. K. Cammenga, M. Epple, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993, 619, 1027–1036.
- [59] H. J. Seifert, G. Thiel, *Thermochim. Acta* 1986, 100, 81–107.
- [60] E. Wolf, H. K. Cammenga, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 1977, 107, 21–38.
- [61] S. Elgehausen, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1988.
- [62] S. Elgehausen, S. M. Sarge, G. Öhlschläger, H. K. Cammenga, *J. Therm. Anal.* 1989, 35, 515–526.
- [63] H. K. Cammenga, S. M. Sarge, S. Elgehausen, *Solid State Ionics* 1989, 32/33, 625–629.
- [64] *Purity Determination by Thermal Methods* (Hrsg.: R. L. Blaine, C. K. Schoff), ASTM STP 838, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1984.
- [65] E. E. Marti, *Thermochim. Acta* 1972, 5, 173–220.
- [66] S. Bauerecker, S. M. Sarge, H. K. Cammenga, *J. Therm. Anal.* 1989, 35, 527–539.
- [67] S. Sarge, S. Bauerecker, H. K. Cammenga, *Thermochim. Acta* 1988, 129, 309–324.
- [68] J. Jaques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, Wiley, New York, 1981.
- [69] R. Tacke, H. Lino, L. Ernst, E. Lambrecht, U. Moser, E. Mutschler, S. Sarge, H. K. Cammenga, *Chem. Ber.* 1987, 120, 1229–1237.
- [70] R. Tacke, C. Strohmann, S. Sarge, H. K. Cammenga, D. Schomburg, E. Mutschler, G. Lambrecht, *Liebigs Ann. Chem.* 1989, 137–143.
- [71] C. Strohmann, S. Bauerecker, H. K. Cammenga, P. G. Jones, E. Mutschler, G. Lambrecht, R. Tacke, *Liebigs Ann. Chem.* 1991, 523–527.
- [72] M. Yalpani, W. R. Scheidt, K. Seevogel, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 1684–1690.
- [73] M. Yalpani, R. Köster, M. Boese, M. Sulkowski, *Chem. Ber.* 1989, 122, 9–17.
- [74] T. S. A. Hor, L. T. Phang, L. K. Liu, Y. S. Wen, *J. Organomet. Chem.* 1990, 397, 29–39.
- [75] H. K. Cammenga, M. Epple, A. Blaschette, M. Nägeke, *Thermochim. Acta* 1989, 151, 171–178.
- [76] Die Dehydratisierung des Lithiumsulfat-Monohydrats verläuft nach den bisherigen Messungen in einem Schritt ohne die Bildung von Zwischenprodukten. Weitere Hydrate sind nicht bekannt. Aus diesem Grund wurde es eine Zeitlang als kinetisches Referenzmaterial für Festkörperreaktionen im Kinetics Committee der ICTAC diskutiert. Zu neueren Messungen im Hinblick auf die Kinetik der Dehydratisierung siehe V. B. Okhotnikov, N. A. Simakova, B. I. Kidyakov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 1989, 39, 345–350; H. Tanaka, N. Koga, J. Šesták, *Thermochim. Acta* 1992, 203, 203–220; A. K. Galwey, N. Koga, H. Tanaka, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990, 86, 531–537; J. Huang, P. K. Gallagher, *Thermochim. Acta* 1991, 192, 35–45; M. E. Brown, A. K. Galwey, A. Wan Po, *ibid.* 1992, 203, 221–240; *ibid.* 1993, 220, 131–150; Lit. [77].
- [77] M. Epple, H. K. Cammenga, *Solid State Ionics* 1993, 63–65, 307–311.
- [78] E. Koch, *Angew. Chem.* 1983, 95, 185–201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1983, 22, 225–240.
- [79] N. Sbirrazzoli, D. Brunel, L. Elegant, *J. Therm. Anal.* 1992, 38, 1509–1524.
- [80] J. H. Flynn, *Thermochim. Acta* 1992, 203, 519–526.
- [81] H. J. Borchardt, F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.* 1957, 79, 41–46.
- [82] Reaktionen in homogener Phase sind überwiegend einfache Reaktionen n -ter Ordnung, für die $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ mit n als Reaktionsordnung gilt. Die Einführung der Funktion $f(z)$ ist in erster Linie dadurch begründet, daß in der Kinetik von heterogenen Reaktionen erheblich komplexere Zeitgesetze auftreten, die z.B. durch Keimbildungs- und Diffusionsprozesse begründet sein können. Für die dreidimensionale Diffusion (Jander-Gleichung) gilt beispielsweise $f(z) = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1} (1 - \alpha)^{2/3}$. Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für heterogene Reaktionen sind in mehreren Arbeiten aufgeführt [1, 7] oder hergeleitet [2, 83, 105, 107].
- [83] A. Fevre, M. Murat, *J. Therm. Anal.* 1975, 7, 429–443, 445–463.
- [84] H. Wyden, G. Widmann in *Angewandte Chemische Thermodynamik und Thermoanalytik* (Hrsg.: E. Marti, H. R. Oswald, H. G. Wiedemann), Birkhäuser, Basel, 1979, S. 284–290.
- [85] S. Boy, K. Böhme, *Thermochim. Acta* 1978, 27, 390–392.
- [86] R. Tacke, F. Wiesenberger, B. Becker, R. Rohr-Aehle, P. S. Schneider, U. Ulbrich, S. M. Sarge, H. K. Cammenga, T. Koslowski, W. von Niessen, *Chem. Ber.* 1992, 125, 591–605.
- [87] S. Sarge, H. K. Cammenga, B. Becker, R. Rohr-Aehle, R. Tacke, *J. Therm. Anal.* 1988, 33, 1185–1192.
- [88] A. W. Coats, J. P. Redfern, *Nature (London)* 1964, 201, 68–69.
- [89] C. D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.* 1961, 5, 285–292.
- [90] A. J. Kassman, *Thermochim. Acta* 1985, 84, 89–99.
- [91] E. S. Freeman, B. Carroll, *J. Phys. Chem.* 1958, 62, 394–397.
- [92] S. M. Ellerstein in *Analytical Chemistry* (Hrsg.: R. S. Porter, J. F. Johnson), Plenum, New York, 1968, S. 279–287.
- [93] J. Vachuška, M. Voboril, *Thermochim. Acta* 1971, 2, 379–392.
- [94] D. W. van Krevelen, C. van Heeren, F. J. Huntjens, *Fuel* 1951, 30, 253–259.
- [95] P. Murray, J. White, *Trans. Br. Ceram. Soc.* 1955, 54, 204–238.
- [96] H. E. Kissinger, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)* 1956, 57, 217–221; *Anal. Chem.* 1957, 29, 1702–1706. Auf diesen Arbeiten beruht eine ASTM-Norm zur Kinetik: ANSI/ASTM-Norm E 698-79, 1979, S. 1–8.
- [97] H. H. Horowitz, G. Metzger, *Anal. Chem.* 1963, 35, 1464–1468.
- [98] R. N. Rogers, L. C. Smith, *Thermochim. Acta* 1970, 1, 1–9.
- [99] T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1965, 38, 1881.
- [100] T. Ozawa, *Thermochim. Acta* 1992, 203, 159–165.
- [101] J. Opfermann, E. Kaisersberger, *Thermochim. Acta* 1992, 203, 167–175.
- [102] H. K. Cammenga, S. M. Sarge, unveröffentlicht.
- [103] J. A. Hedwall, *Einführung in die Festkörperchemie*, Vieweg, Braunschweig, 1952.
- [104] D. A. Young, *Decomposition of Solids*, Pergamon, London, 1966.
- [105] B. Delmon, *Introduction à la Cinétique Hétérogène*, Editions Technip, Paris, 1969.

- [106] H. Schmalzried, *Festkörperreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1971; *Solid State Reactions*, Academic Press, New York, 1974; *Chemical Kinetics of Solids*, VCH, Weinheim, 1995.
- [107] W. E. Brown, D. Dollimore, A. K. Galwey, *Compr. Chem. Kinet.* 1969–, 1980, 22.
- [108] V. V. Boldyrev, M. Bulens, B. Delmon, *The Control of the Reactivity of Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [109] J. Šesták, *J. Therm. Anal.* 1979, 16, 503–520.
- [110] J. H. Flynn, M. Brown, J. Šesták, *Thermochim. Acta* 1987, 110, 101–112.
- [111] J. Šesták, *J. Therm. Anal.* 1988, 33, 1263–1265.
- [112] J. H. Flynn, M. Brown, E. Segal, J. Šesták, *Thermochim. Acta* 1989, 148, 45–47.
- [113] J. H. Flynn, *J. Therm. Anal.* 1990, 36, 1579–1593.
- [114] M. Maciejewski, A. Reller, *Thermochim. Acta* 1987, 110, 145–152; M. Maciejewski, *J. Therm. Anal.* 1988, 33, 1269–1277; *ibid.* 1992, 38, 51–70.
- [115] *Structure Reports, Vol. 53 A* (Hrsg.: G. Ferguson, J. Trotter), International Union of Crystallography, 1988; *Crystal Structures, Vol. 3* (Hrsg.: R. W. G. Wyckoff) 2. Aufl., Wiley, New York, 1965.
- [116] E. V. Boldyrev, *React. Solids* 1990, 8, 269–282; *J. Therm. Anal.* 1992, 38, 89–97; V. V. Boldyrev, *ibid.* 1993, 40, 1041–1062.
- [117] F. M. Mirabella, Jr., M. J. Shankernarayanan, *Microbeam Anal.* 1988, 23, 233–235.
- [118] M. E. E. Harju, J. Valkonen, U. A. Jayasoorya, *Spectrochim. Acta Ser. A* 1991, 47, 1395–1398.
- [119] E. A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, Orlando, FL, USA, 1981.
- [120] P. J. Haines, *Thermochim. Acta* 1989, 148, 365–373.
- [121] D. W. van Krevelen, *Properties of Polymers*. 3. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [122] Y. K. Godovsky, *Thermophysical Properties of Polymers*, Springer, Heidelberg, 1992.
- [123] E. Kaisersberger, H. Möhler, *DSC an Polymerwerkstoffen*, Bd. 1, Netzschr-Jahrbücher für Wissenschaft und Praxis, Selb, 1991.
- [124] H. J. Flammersheim, N. Eckardt, J. Opfermann, *Thermochim. Acta* 1993, 229, 281–287.
- [125] J. B. Henderson, W.-D. Emmerich, *J. Therm. Anal.* 1991, 37, 1825–1831.
- [126] H. Möhler, A. Stegmayer, E. Kaisersberger, *Thermische Analyse in der Polymerindustrie*, Firmenschrift, Netzschr-Gerätebau, Selb.
- [127] T. Grewer, H. Klusacek, U. Löffler, R. L. Rogers, J. Steinbach, *DECHEMA Monogr.* 1988, 111; *J. Loss Prev. Process Ind.* 1989, 2, 215–223.
- [128] T. Grewer, O. Klais, *Exotherme Zersetzung. Untersuchung der charakteristischen Stoffeigenschaften* (Schriftenreihe *Humanisierung des Arbeitslebens*, Bd. 84), VDI-Verlag, Düsseldorf, 1988; T. Grewer, *Thermal Hazards of Chemical Reactions*, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [129] T. Grewer, *Thermochim. Acta* 1991, 187, 133–149.
- [130] L. D. Tuma, *Thermochim. Acta* 1991, 192, 121–128.
- [131] R. Raemy, *J. Therm. Anal.* 1992, 38, 437–443.
- [132] Ein Sonderband von *Thermochimica Acta* beschäftigt sich ausschließlich mit Sicherheitstechnik: *Safety Techniques (Thermochim. Acta* 1993, 225, 143–301).
- [133] R. L. Rogers, T. K. Wright, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.* 1986, 97, 121.
- [134] *Application of Calorimetry in Life Sciences* (Proceedings of the International Conference in Berlin 1976) (Hrsg.: I. Lamprecht, B. Schaarschmidt), Walter de Gruyter, Berlin, 1977.
- [135] *Biological Microcalorimetry* (Hrsg.: A. E. Beezer), Academic Press, London, 1980.
- [136] I. Wadsö in *Thermal and Energetic Studies of Cellular Biological Systems* (Hrsg.: A. M. James), Wright, 1987, S. 34–67.
- [137] Ein umfassender Überblick über die Biokalorimetrie ist erschienen: Sonderband: *Calorimetry in the Biological Sciences (Thermochim. Acta* 1991, 193); *Biological Calorimetry (Thermochim. Acta* 1990, 172, 1–266).
- [138] G. Buckton, S. J. Russell, A. E. Beezer, *Thermochim. Acta* 1991, 193, 195–214.
- [139] E. Semenitz, P. A. Casey, W. Pfaller, G. Gstraunthaler, *Cancer Chemotherapy (Basel)* 1983, 29, 192–207.
- [140] B. Chowdhry, A. E. Beezer, E. J. Greenhow, *Talanta* 1983, 30, 208–243.

Herbert Bendlin

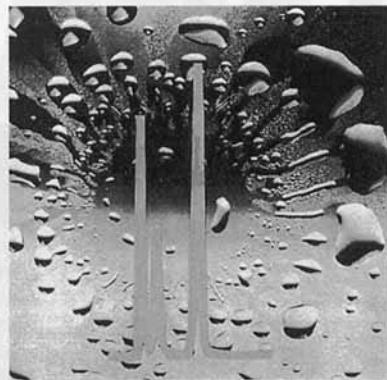
Reinstwasser von A bis Z Grundlagen und Lexikon

1995. XII, 211 Seiten mit 54 Abbildungen. Gebunden.
DM 98.-/öS 764.-/sFr 98.-. ISBN 3-527-28746-9

Die zunehmende Anwendungsvielfalt von Reinstwasser in Industrie und Forschung hat viele neue Verfahrenstechniken zu dessen Herstellung hervorgebracht.

Einen Einblick in die gängigen Methoden und Materialien zur Reinstwasserherstellung vermittelt der Grundlagenteil dieses Buches. Die Benutzer von Wasseraufbereitungsanlagen werden dabei mit allen wesentlichen technologischen Voraussetzungen und wichtigen Fachbezeichnungen, Normen und Vorschriften vertraut gemacht. Dies erleichtert die Bedienung der Anlagen und hilft den Anwendern, optimale Ergebnisse zu erzielen.

Die Querverweise von den Grundlagen zum lexikalischen Teil machen auch Neueinsteigern eine schnelle Einarbeitung in die Materie möglich. Das Lexikon umfaßt alle wichtigen Begriffe der Reinstwasser-technologie und stellt die Zusammenhänge durch Abbildungen und Tabellen übersichtlich und verständlich dar.



VCH, Postfach 10 11 61
69451 Weinheim
Fax (0 62 01) 606-184