

# **NOUVELLES SUBSTANCES D'INTERCOMPARAISON PROPOSEES POUR L'ETALONNAGE EN TEMPERATURE ET EN ENERGIE D'ANALYSEURS THERMIQUES (OU CALORIMETRIQUES) DIFFERENTIELS**

*par Raphaël Sabbah\* et Lahcen El Watik*

CENTRE DE THERMODYNAMIQUE ET MICROCALORIMÉTRIE DU C. N. R. S. 26, RUE  
DU 141<sup>e</sup> R. I. A., 13003 MARSEILLE, FRANCE

(Manuscrit reçu le 17 janvier 1990; sous forme révisée le 5 mars 1990)

Several organic compounds as new reference materials for temperature and energy calibration of DTA and DSC apparatuses were studied in the range of temperature 300-600 K.

## **Introduction**

L'analyse thermique différentielle a connu au cours de ces deux dernières décennies un développement considérable. Initialement prévue pour suivre les changements ou transitions de phases, elle fut très vite utilisée à d'autres fins plus quantitatives comme la détermination du degré de pureté d'une substance, son enthalpie de fusion et la température de sa fusion (ou de son point triple) et/ou de ses transitions.

D'un abord simple, les expériences réalisées à l'aide de cette technique nécessitent généralement peu de temps. C'est la raison pour laquelle les analyseurs thermiques (ou calorimétriques) différentiels sont de plus en plus nombreux dans les laboratoires de recherche fondamentale et industriels.

Afin de pouvoir pleinement utiliser le côté quantitatif de cette technique dans les meilleures conditions d'exactitude et de reproductibilité, il est indispensable d'étalonner très soigneusement les appareils correspondants.

\* A qui les demandes de tirés à part devront être adressées

*John Wiley & Sons, Limited, Chichester  
Akadémiai Kiadó, Budapest*

Dans l'intervalle 300-600 K où sont généralement étudiés les composés organiques, les substances d'intercomparaison proposées par l'I. C. T. A, l'I. U. P. A. C. et le Comité International des Poids et Mesures [1, 2a, 3] pour l'étalonnage en température des analyseurs thermiques (ou calorimétriques) différentiels sont peu nombreuses et irrégulièrement réparties à l'intérieur de cet intervalle. Quant à l'étalonnage de ces appareils en énergie, - contrairement à la calorimétrie classique où, à de rares exceptions près, l'effet Joule demeure l'étalon primaire-, il nécessite l'utilisation de substances d'intercomparaison pour lesquelles l'enthalpie de fusion ou de transition soit reconnue comme reproductible et exacte par la Communauté Scientifique Internationale. De telles substances existent, leur nombre est faible et elles sont mal réparties dans l'intervalle de température qui nous intéresse [2b]. Aussi, avons-nous pensé qu'il était utile d'entreprendre avec l'analyseur thermique, précédemment mis au point au laboratoire [4], une étude de composés organiques pouvant être proposés comme substances d'intercomparaison dans l'intervalle ci-dessus indiqué.

## Partie expérimentale

### 1) Substances utilisées:

Dans ce travail, nous avons utilisé:

- le naphthalène (pureté 99,96%). C'est un produit Carlo Erba, échantillon pour calorimétrie;

- le fluorène (pureté 98-99%), l'acide diphénylacétique (pureté 99%), le carbazole (pureté 98-99%), l'acide anisique (pureté 98-99%), l'anthraquinone (pureté 99%), la benzanilide (pureté 99%), le triphénylène (pureté 98%), le pérylène (pureté > 99%), l'acide iodo-4 benzoïque (pureté 98%), l'hexachlorobenzène (pureté 97%) et la chloro-2 anthraquinone (pureté 97%). Ce sont des produits Aldrich;

- le phénanthrène (pureté 99%). C'est un produit Fluka;

- l'acide benzoïque (pureté 99,997%). C'est un produit du N. B. S., échantillon 39i.

A part l'acide benzoïque et le naphthalène dont les puretés ont été jugées suffisantes, toutes les autres substances ont été repurifiées.

Le phénanthrène, la benzanilide, le fluorène, le carbazole et l'acide anisique ont été recristallisés dans l'éthanol absolu puis sublimés sous une pression résiduelle de  $10^{-2}$  Torr, soit une fois dans le cas du phénanthrène et

de la benzanilide, respectivement à 70 et 110°, soit deux fois consécutives à 50° dans le cas du fluorène et à 110° dans les deux autres cas.

L'acide diphénylacétique et l'antraquinone ont été recristallisés dans une solution aqueuse renfermant 50% en volume d'éthanol, puis sublimés deux fois consécutives sous une pression résiduelle de  $10^{-2}$  Torr respectivement à 110 et 180°.

Quant à l'hexachlorobenzène, la chloro-2 anthraquinone, le pérylène et le triphénylène, ils ont été sublimés sous une pression résiduelle de  $10^{-2}$  Torr, les deux premiers à 100°, les deux autres respectivement à 180 et 160°.

En ce qui concerne l'acide iodo-4 benzoïque, nous l'avons sublimé trois fois consécutives sous une pression résiduelle de  $10^{-2}$  Torr à 140°.

Au moment de la préparation des échantillons, nous avons pris la précaution de manipuler les substances colorées à l'abri de la lumière.

## 2) *Appareillage, mode opératoire, technique et mesures:*

### 2.1) Dispositif expérimental:

Avec notre analyseur thermique différentiel, il est possible de travailler dans l'intervalle  $77 < T/K < 600$ . Il comprend pour cela deux versions distinctes: l'une s'étend de 77 à 300 K (appelée version basse température) [5], l'autre de 300 à 600 K (appelée version moyenne température). Nous avons utilisé l'appareillage correspondant à cette dernière version, décrit dans la référence [4].

L'élément nouveau est un serpentin métallique bobiné autour du four. Il servira à évacuer sa chaleur à l'aide d'un courant d'air comprimé, ce qui permettra un refroidissement rapide du four et un accroissement du nombre d'expériences par jour.

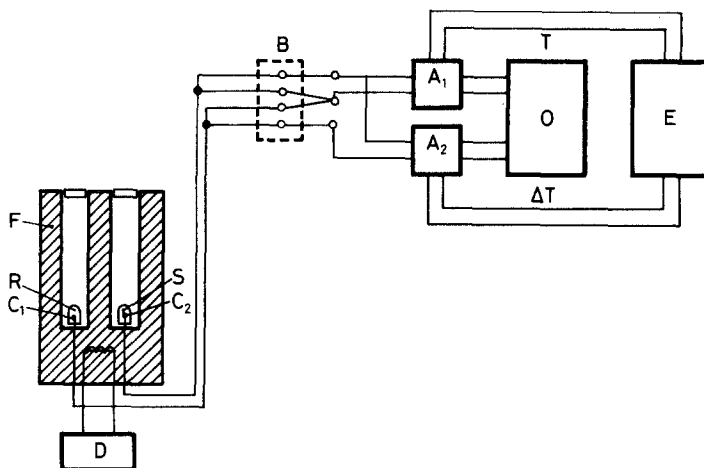
Dans ce travail, nous avons utilisé:

- une vitesse de montée en température du four de  $0.2 \text{ K min}^{-1}$ ;
- les mêmes cellules que celles qui ont été précédemment décrites [4, 5];
- une quantité d'environ 100 mg de substance par essai.

Les pesées ont été effectuées à l'aide d'une balance "Mettler", type M5, sensible au microgramme et dont l'exactitude est de l'ordre de  $\pm 2 \mu\text{g}$ . En ce qui concerne la préparation des échantillons et leur mise en container, ces opérations sont conduites de la façon décrite dans les références 4 et 5.

## 2.2) Mesure de la température:

Comme on le sait, dans les expériences d'analyse thermique différentielle, on mesure la température de l'échantillon et la différence entre la température de ce dernier et celle de la référence (dans notre cas, alumine- $\alpha$ ). Avec notre appareillage, ces mesures sont faites à l'aide de deux thermocouples, l'un est solidaire de l'échantillon, l'autre de la référence (Fig. 1). La différence entre les f.e.m. délivrées par ces deux thermocouples est amplifiée par un microvoltmètre AOIP, type EVA, utilisé sur une



**Fig. 1** Schéma de montage et de mesure. A1 et A2: amplificateurs, B: source froide maintenue à  $(19.50 \pm 0.01)^\circ\text{C}$ , C1 et C2: thermocouples (thermocoax, type 2ABI 15), D: programmeur de température du nr four, E: enregistreur, F: four, O: ordinateur, R: référence (dans le cas présent: alumine- $\alpha$ ), S: substance à étudier

sensibilité de  $300 \mu\text{V}$ . Le signal ainsi amplifié est envoyé simultanément à un enregistreur SEFRAM, type Gépérac, pour le visualiser, et à un multimètre Keithley, modèle 175, pour le digitaliser. Un autre multimètre Keithley, modèle 196, est utilisé sur la sensibilité  $300 \mu\text{V}$  (résolution  $100 \text{ nV}$ ) pour mesurer la f.e.m. correspondant à la température de l'échantillon. Les données issues de ces deux multimètres sont envoyées vers un ordinateur en vue de leur traitement.

### 2.3) Mode opératoire et principe de la technique:

Ils ont été décrits précédemment [4]. Rappelons simplement ici que pour déterminer la température du point triple et la pureté de l'échantillon soumis à l'analyse, nous utilisons sa courbe de fusion et l'équation de Clausius-Clapeyron.

Si l'on admet que les impuretés présentes dans l'échantillon sont solubles dans la phase liquide, insolubles dans la phase solide et qu'elles forment dans la phase liquide une solution idéale, l'application de la loi de Raoult permet alors d'écrire la relation suivante:

$$N = \Delta_{\text{fus}}H_m / RT_0^2)F (T_0 - T) \quad (1)$$

dans laquelle  $\Delta_{\text{fus}}H_m$  et  $T_0$  sont respectivement l'enthalpie molaire de fusion et la température du point triple,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $F$  la fraction du produit fondu et  $N$  la fraction molaire totale des impuretés contenues dans l'échantillon.

La courbe  $T = f(1/F)$  pour  $3 < 1/F < 8$  est une droite dont l'extrapolation à  $1/F = 0$  fournit la température du point triple  $T_0$ . Sa pente permet le calcul de  $N$  connaissant  $\Delta_{\text{fus}}H_m$ .

### 2.4) Etalonnage de l'appareil en température:

L'acquisition et le traitement automatique des données nous a obligés à revoir le principe de cette opération. Dans le présent travail, l'étalonnage en température a été effectué en deux temps:

1°) utilisation de la table de conversion des microvolts en degrés Celsius pour le thermocouple chromel-alumel [6] et la méthode d'interpolation pour déterminer la température de l'échantillon au cours de l'expérience;

2°) détermination d'un coefficient correctif:

$\alpha = T_{0(\text{littérature})} / T_{0(\text{expérimentale})}$  à partir duquel il est possible de corriger la valeur de la température.

### 2.5) Etalonnage de l'appareil en énergie:

Pour la raison évoquée au début du paragraphe précédent, nous avons été amenés à reprendre ce travail en y apportant une simplification par rapport à ce qui a été consigné dans la référence [4].

Pour chacune des substances d'intercomparaison choisies (Cf. Tableau 2), nous avons calculé un coefficient  $k = Q / S$ ,  $S$  étant l'aire correspondant à la quantité d'énergie ( $Q$ ) mise en jeu par la fusion d'une masse  $m$  de substance dont on connaît l'enthalpie molaire de fusion  $\Delta_{\text{fus}}H_m$ .

Nous avons alors remarqué qu'il y avait une relation linéaire entre  $k$  et  $T^3$ :

$$k / (\text{J } \mu\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}) = 1.392 \cdot 10^{-4} + 1.362 \cdot 10^{-12} (T/\text{K})^3 \quad (2)$$

Les coefficients ont été déterminés par lissage et sont valables dans l'intervalle  $200 < T/\text{K} < 600$  [5]. Une relation analogue a précédemment été obtenue par Heide [8].

## 2.6) Mesure de l'enthalpie molaire de fusion d'une substance:

L'enthalpie molaire de fusion d'une substance est alors déterminée à partir de la relation:

$$\Delta_{\text{fus}}H_m = S \cdot k \cdot M/m \quad (3)$$

dans laquelle  $M$  représente la masse molaire de la substance étudiée.

## 2.7) Calcul de la pureté d'une substance:

La pureté, en mol%, de l'échantillon étudié est alors égale à:

$$100(1-N) = 100 + 100p\Delta_{\text{fus}}H_m / (RT_0^2) \quad (4)$$

$p$  étant la pente de la courbe  $T = f(1/F)$ .

Les incertitudes qui accompagnent nos valeurs expérimentales représentent l'écart moyen ( $\sigma_m$ ) calculé à partir d'au moins trois essais. Elles concernent, dans tous les cas, la reproductibilité de nos mesures.

## Discussion

Rechercher des substances d'intercomparaison que l'on pourra proposer pour l'étalonnage et sa vérification en analyse thermique (ou calorimétrique) différentielle revient à sélectionner parmi les composés susceptibles de convenir, ceux qui peuvent être purifiés sans grande difficulté

de façon à expérimenter des échantillons de pureté supérieure ou égale à 99.9 mol%. En effet, d'après la loi de Raoult et à condition que la constante cryoscopique de la substance  $\lambda = RT_0^2 / \Delta_{\text{fus}} H_m$  soit inférieure à 100 K, l'incertitude sur la température de fusion de la substance pure ne dépasse alors pas 0.1 K. En conséquence, on aura soin de choisir, parmi plusieurs substances pouvant convenir, celles qui possèdent la constante cryoscopique la plus faible.

D'autres causes d'erreurs peuvent aussi entacher les valeurs de la température et de l'enthalpie molaire de fusion. C'est le cas de la présence de polymorphisme dans la substance étudiée surtout lorsque ce phénomène intervient près du changement d'état qui nous intéresse. En conséquence, on veillera à ce que les substances proposées n'en présentent pas.

Les traces d'eau adsorbées par les substances hygroscopiques sont comptées parmi les impuretés décelées en analyse thermique (ou calorimétrique) différentielle. Aussi, veillera-t-on à ne retenir que les substances peu ou pas sensibles à l'humidité du milieu environnant.

Aucun résultat qualitatif et quantitatif ne pourra être obtenu par analyse thermique (ou calorimétrique) différentielle si la substance se décompose à la fusion. De plus, certaines techniques de purification, comme la fusion de zone et la sublimation, nécessitent un apport calorifique pour pouvoir être réalisées; si bien qu'il faudra aussi s'assurer, avant toute proposition, de la bonne tenue de la substance avec la température.

Enfin, comme l'analyse thermique (ou calorimétrique) différentielle ne se pratique pas toujours en cellule hermétiquement fermée, il est bon que la pression de vapeur des substances proposées soit aussi peu élevée que possible. L'expérience a montré que les composés dont la pression de vapeur saturante est inférieure à 0.1 Torr à 298.15 K et à 12 Torr environ à leur point de fusion ( $T_{\text{fus}} > 298.15$  K) pouvaient être retenues comme substances d'intercomparaison [11].

Nous ajouterons à ces conditions d'autres critères de sélection plus pratiques tenant compte de la possibilité de pulvériser l'échantillon soumis à l'analyse et de la réactivité possible de la substance étudiée avec le matériau des cellules.

Avant de poursuivre notre discussion, il est bon de rappeler que l'étalonnage d'un analyseur thermique (ou calorimétrique) différentiel est fondé sur une méthode de substitution: on mesure la différence de température (ou de quantité d'énergie), entre une référence et l'échantillon, nécessaire pour produire un effet thermique identique à celui que l'on étudie. Il est donc recommandé de faire en sorte que les variations du signal

en fonction du temps, obtenues pendant l'étalonnage et le traitement thermique que l'on étudie, soient aussi voisines que possible du point de vue cinétique et intensité. Une identité totale entraînerait, bien entendu, la compensation de certaines erreurs communes aux deux expériences. Par ailleurs, il est préférable de procéder à l'étalonnage dans le même intervalle de température que celui du processus étudié.

Après avoir utilisé la majeure partie des substances proposées par les organisations internationales pour étalonner notre analyseur thermique différentiel (Tableaux 1, 2), nous avons entrepris, en tenant compte des recommandations indiquées au début de cette discussion, la recherche et l'étude de composés, consignés dans les Tableaux 3 et 4, pouvant être proposés comme substances d'intercomparaison dans l'intervalle 300-600 K et répartis aussi régulièrement que possible dans cette intervalle.

La pureté des échantillons utilisés, nous a, dans certains cas, posé un problème. En effet, à partir d'un certain seuil, il est quelquefois difficile d'améliorer, avec les techniques de purification que nous possédons (Cf. substances utilisées) et sans y consacrer beaucoup de temps, la pureté d'une substance. Nous avons toujours essayé de faire en sorte que le rapport qualité/prix soit le meilleur tout en étant le plus judicieux possible.

Ayant constaté comme plusieurs autres auteurs (11, 18) que les résultats acquis au cours de la première fusion se différencient de ceux qui sont obtenus au cours des fusions ultérieures, nous avons pris la précaution de travailler sur des échantillons préalablement fondus au moment du remplissage de nos ampoules. Cette observation pourrait, entre autres, être due à la variation de l'aire spécifique de l'échantillon.

Reportons-nous au Tableau 3 relatif aux températures du point triple (ou de fusion) des substances étudiées. Nous constatons que pour les seuls phénanthrène et chloro-2 anthraquinone, on trouve plus de deux valeurs consignées dans la littérature. Par contre, une seule valeur est signalée pour la benzanilide et l'hexachlorobenzène et aucun résultat n'est mentionné pour l'acide iodo-4 benzoïque. Au cours de nos expériences avec cette substance, nous avons remarqué qu'elle avait une légère tendance à se décomposer à la température de fusion en libérant l'iode qu'elle contient. Opérant en ampoule scellée, cette décomposition avec libération d'iode se manifeste par une légère coloration de l'échantillon que nous découvrons en fin de fusion. Cela dit, nous avons consigné dans les Tableaux 3 et 4 les résultats obtenus avec cette substance à titre purement indicatif.

La divergence dans les valeurs de la littérature en ce qui concerne la température de fusion est, à notre avis, liée à plusieurs facteurs:



Tableau 1 Etalonnage de l'appareil d'A.T.D. en température

Substance	Pureté, mol %	Température du point triple*, K		$\alpha$
		nos valeurs	littérature	
Naphtalène	99.978±0.001	353.73±0.02	353.39±0.02 (2b)	0.9990
Fluorène	99.958±0.001	387.85±0.01	387.94 (7)	1.0002
Acide benzoïque	99.993±0.001	396.18±0.02	395.52±0.02 (2b)	0.9983
Acide diphénylacétique	99.950±0.002	421.04±0.04	420.44±0.02 (2b)	0.9986
Acide anisique	99.813±0.002	456.70±0.02	456.13±0.02 (1)	0.9988
Carbazole	99.911±0.003	518.33±0.01	518.49±0.02 (1)	1.0003
Anthraquinone	99.790±0.020	557.53±0.02	557.74±0.01 (1)	1.0004

\*Définie par rapport à l'IPTS-68

Tableau 2 Etalonnage de l'appareil d'A.T.D. en énergie

Substance	$M^*$ , g/mol	$m$ , g	$\Delta_{fus}H_m$ kJ/mol	$RT_0^2 / \Delta_{fus}H_m$ , K	Surface, $\mu Vs$	$Q$ , J	$k \cdot 10^4 = Q/S$ , J( $\mu Vs$ )
Naphtalène	128.1735	0.090610	19.060 ± 0.016 (2b, 9)	54.51	67880 ± 46	13.474132	1.985 ± 0.002
Fluorène	166.2224	0.103079	19.578 ± 0.003 (7)	63.96	55271 ± 478	12.140847	2.197 ± 0.019
Ac. benzoïque	122.1234	0.108568	18.063 ± 0.021 (2b 9)	72.06	71617 ± 611	16.058051	2.242 ± 0.019
ADA**	212.2481	0.095888	31.271 ± 0.018 (2b, 9)	47.03	59000 ± 276	14.127399	2.395 ± 0.011

\* Les masses molaires ont été calculées à partir du tableau des masses atomiques de 1987 (10)

\*\* Acide diphénylacétique

Tableau 3 Température du point triple des substances étudiées

Substance	$T_{\text{point triple}}$ (exp.)*		$T_{\text{point triple ou fusion}}$ (littérature)
	K		
Phénanthrène	373.81 ± 0.01		371.3 ± 0.5(12) 371.97(13) 372.39(7)**
Benzamide	436.49 ± 0.01		436.72(13)
Triphénylène	471.06 ± 0.03		473.6 ± 0.4(12) 471.01(15)
Chloro-2-antraquinone	483.02 ± 0.03		482.58(13) 482.18 ± 0.01(14) 482.75(17) 482.73(11)** 483.55(2a)
Hexachlorobenzène	501.87 ± 0.01		505(19)
Acide iodo-4 benzoïque	544.74 ± 0.10		
Pérylène	551.29 ± 0.01		553.9 ± 0.3(12) 550.95(16)

\*Définie par rapport à l'IFTS-68

Note: Les valeurs soulignées correspondent aux températures du point triple de la substance. Seules les valeurs accompagnées de deux astérisques se réfèrent à l'IFTS-68

Tableau 4 Enthalpies de fusion des substances étudiées

Substance	$M^*$ , g/mol	Pureté, mol %	$\lambda$ , K	notre valeur	$\Delta_{\text{fus}} H_m$ , kJ/mol littérature
Phéthanthrène	178.2334	99.74±0.01	73.95	15.72±0.10	16.74±0.29(12) 16.46±0.02(7)
Benzanilide	197.2365	99.933±0.02	53.53	29.61±0.12	
Acide anisique	152.1497	99.813±0.002	61.10	28.33±0.14	29.72±0.23(18) 28.43(11)
Tripénylène	228.2933	99.85±0.01	76.34	24.19±0.09	25.10±0.46(12) 24.74±0.01(15)
Chloro-2-antraquinone	242.6611	99.895±0.007	49.82	38.96±0.52	35.63±0.29(18) 34.67(11)
Hexachlorobenzène	284.7822	99.969±0.002	83.97	24.96±0.40	23.85(19)
Carbazole	167.2102	99.911±0.003	82.61	27.08±0.48	26.41(11)
Acide iodo-4 benzoïque	248.0200	99.80±0.04	72.74	33.94±0.83	
Pérylène	252.3153	99.889±0.002	77.61	32.58±0.14	31.76±0.59(12) 31.87(16)
Antraquinone	208.2163	99.79±0.02	75.54	34.26±0.55	33.97(11)

\*Les masses molaires ont été calculées à partir du tableau des masses atomiques de 1987 (10)

Note: Les valeurs soulignées ont été obtenues par calorimétrie adiabatique. Toutes les autres valeurs de la littérature ont été obtenues par A. T. D. ou A. C. D.

1°) les auteurs la déterminent soit au début du changement de phase [17, 18], soit au sommet du pic du thermogramme la caractérisant [13].

2°) la vitesse de la montée en température varie dans d'assez larges proportions d'un travail à un autre. Plus celle-ci est élevée et plus les températures qui nous intéressent sont décalées vers le haut.

Enfin, pour peu de substances, nous avons trouvé une température correspondant à leur point triple. Aussi, avons-nous utilisé leur température de fusion qui diffère peu de la température de leur point triple.

Compte tenu de la remarque précédente, de la pureté de nos substances, de la valeur de leur constante cryoscopique (Cf. Tableau 4), nous pensons que les résultats de nos mesures, consignés dans le Tableau 3, se placent bien par rapport aux valeurs déjà connues. En conséquence, les substances proposées comme matériaux de référence pour l'étalonnage en température d'analyseurs thermiques (ou calorimétriques) différentiels paraissent bien s'intégrer aux étalons déjà admis dans l'intervalle 300-600 K.

Avant d'examiner le Tableau 4 relatif aux enthalpies molaires de fusion des substances étudiées, nous souhaitons attirer l'attention du lecteur sur le fait que les expériences, réalisées par analyse thermique (ou calorimétrie) différentielle par les auteurs cités en référence, ont été faites en utilisant des quantités de produits généralement situées entre 1 et 3 mg et ne dépassant pas 10 mg. Comme nous opérons sur une quantité moyenne de produit de l'ordre de 100 mg, nous estimons que l'erreur commise par ces auteurs sur la masse de substance est vraisemblablement supérieure à la nôtre.

L'examen des valeurs de la littérature relatives à l'enthalpie molaire de fusion des substances étudiées fait apparaître:

- des divergences pouvant atteindre 5% dans le cas de l'acide anisique;
- une carence de valeur dans le cas de la benzanilide.

Notre travail comble cette lacune et apporte pour les autres substances des résultats qui se situent bien par rapport aux valeurs peu nombreuses de la littérature. En ce qui concerne le phénanthrène et la chloro-2 anthraquinone, notre valeur est inférieure d'environ 5% dans le premier cas et supérieure d'environ 9% dans le second aux valeurs de la littérature.

\* \* \*

Remarque:

L'un de nous (L.EL WATIK) est particulièrement reconnaissant envers le gouvernement marocain pour l'octroi d'une bourse lui ayant permis de préparer une thèse de doctorat au laboratoire. Ce travail en constitue une partie.

**Bibliographie**

- 1 Report of the Committee on Standardization, Thermal Analysis, Proc. 7th. Int. Conf. Thermal Analysis, B. Miller Ed., J. Wiley, Chichester, Vol. 1, 1982, p. 792.
- 2 IUPAC-Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties, K. N. Marsh, Ed., Blackwell, Oxford, 1987, a) Chap. 8; b) Chap. 9.
- 3 H. Kienitz, E. Brunner. Reference Materials for Thermometric Fixed Points in Experimental Thermodynamics, Vol. 2, B. Le Neindre and B. Vodar Ed., Butterworths, London, 1975, Chap 2.
- 4 R. Sabbah, I. Antipine. *J. Thermal Anal.*, 32 (1987) 1929.
- 5 P. Knauth, R. Sabbah. *J. Thermal Anal.*, 36 (1990) 969.
- 6 R. L. Powell, W. J. Hall, C. H. Hyink Jr, L. S. Sparks. Thermocouple Reference Tables based on the IPTS-68, NBS Monograph 125, 1974.
- 7 H. L. Finke, J. F. Messerly, S. H. Lee, A. G. Osborn, D. R. Douslin. *J. Chem. Thermodyn.*, 9 (1977) 937.
- 8 K. Heide. *Dynamische Thermische Analysenmethoden*, 2 Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982.
- 9 R. J. L. Andon, J. E. Connett. *Thermochim. Acta*, 42 (1980) 241.
- 10 Atomic weights of the elements 1987. *Pure Appl. Chem.*, 60 (1988) 841.
- 11 A. S. Lindsey, H. M. Paisley, B. E. Broderick, J. M. Ellender. *NPL Report Chem.*, 64, 1977.
- 12 F. Casellato, C. Vecchi, A. Girelli et B. Casu. *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 361.
- 13 E. Pella et M. Nebuloni. *J. Thermal Anal.*, 3 (1971) 229.
- 14 V. G. Colarusso et M. A. Semon. *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1521.
- 15 W. K. Wong et E. F. Westrum Jr. *J. Chem. Thermodyn.*, 3 (1971) 105.
- 16 W. K. Wong et E. F. Westrum Jr. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 61 (1980) 207.
- 17 B. Wunderlich et R. C. Bopp. *J. Thermal Anal.*, 6 (1974) 335.
- 18 J. E. Callanan, S. A. Sullivan, D. F. Vecchia. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 91 (1986) 123.
- 19 C. Plato, A. R. Glasgow Jr. *Anal. Chem.*, 41 (1969) 330.

**Zusammenfassung** — Im Temperaturbereich 300-600 K wurden einige organische Verbindungen als neue Referenzsubstanzen für die Temperatur- und Energieeichung bei DTA und DSC untersucht.