

Einige Probleme im Zusammenhang mit der direkten Bestimmung der spezifischen Wärmen mittels Differential Scanning-Kalorimetrie

Von

Johann Mikler und Erich Reiffenstein

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Oktober 1974)

Some Problems in Connection with the Direct Determination of Specific Heats by Differential Scanning Calorimetry

The relation between sample mass and *DSC*-amplitude was investigated under various experimental conditions for vitreous quartz, both as discs and powders. Contrary to other authors³ proportionality has been found up to the highest masses (75 mg) used.

A statistical analysis of the data indicates that the accuracy of direct C_p -measurements by *DSC* can be increased by determining the blank value by extrapolation of the amplitudes for several masses to zero mass instead of using the usual procedure, which involves a run with the empty pans. The overall error of C_p due to instrument errors is estimated not to exceed 2%.

Bei der direkten Bestimmung der spezifischen Wärmen mit Hilfe der „Differential Scanning Calorimetry“ (*DSC*)¹ in der durch die Perkin-Elmer Geräte gegebenen Ausführungsform² werden die unter identischen Bedingungen registrierten Signale für Probe und Standard verglichen. Die unbekannte Wärmekapazität C_p (Probe) kann dann aus der Proportion

$$\frac{C_p(\text{Probe})}{\text{cal/K}} : \frac{C_p(\text{Standard})}{\text{cal/K}} = \frac{D(\text{Probe})}{\text{mm}} : \frac{D(\text{Standard})}{\text{mm}}$$

durch Ausmessen der *DSC*-Amplituden D bestimmt werden. Diese unterscheiden sich von den direkt gemessenen Signalen D' um eine Korrektur (Leerwert), die in einem gesonderten Versuch mit leeren Kapseln gleicher Masse ermittelt wird.

Die Gültigkeit dieser Beziehung setzt in jedem Fall eine Proportio-

nalität zwischen Masse und *DSC*-Amplitude voraus. Aus den gegebenen Beispielen¹ folgt, daß diese Beziehung für Massen bis zu 70 mg und in Spezialfällen (Au) bis zu wesentlich höheren Werten gut erfüllt sein muß. Im Gegensatz dazu finden *Vučelić* et al.³ im Zusammenhang mit Messungen an Zeolithen strenge Proportionalität nur bis zu etwa 22 mg und ab 30 mg beträchtliche Abweichungen nach unten, die in den C_p -Werten Fehler bis zu 10% verursachen. Dieses Verhalten wird zur Differentialthermoanalyse in Analogie gesetzt, wo für Phasenumwandlungen ähnliche, auch von der Theorie geforderte Abweichungen von der Proportionalität zwischen Masse und Peakfläche auftreten⁴. Da jedoch gerade bezüglich der Rolle des Wärmeüberganges grundlegende Unterschiede zwischen *DTA* und *DSC* bestehen⁵, kann nicht mit Sicherheit von dem einen auf das andere Phänomen geschlossen werden.

Da der instrumentell bedingte Fehler der Messung umso kleiner wird, je größer die Einwaage ist⁶, werden in der Praxis möglichst hohe Einwaagen angestrebt. Als Beispiel aus der letzten Zeit seien genannt: 87 mg⁷ bzw. 70 mg⁸. Beide Werte liegen außerhalb der in³ angegebenen Proportionalitätsgrenze und müßten demnach mit einem beträchtlichen Fehler behaftet sein. In einem Fall⁸ schließen jedoch die Ergebnisse gut an Tieftemperaturmessungen anderer Autoren an. Trotzdem schien eine Untersuchung dieses Problems unter einfachen und übersichtlichen Bedingungen geboten, da die genannte Übereinstimmung auch das Ergebnis einer zufälligen Kompensation der Abweichungen von Probe und Standard sein könnte.

Als Versuchsmaterial diente Quarzglas (kompakt und als Pulver), da beabsichtigt ist, dieses Material zur Einkapselung von flüchtigen, mit dem herkömmlichen Kapselmaterial reagierenden Substanzen für *DSC*-Messungen zu verwenden. Außerdem stellt es wegen seines geringen Wärmeleitvermögens einen Grenzfall hinsichtlich der zulässigen Versuchsbedingungen dar, so daß diese als Richtwerte für andere Substanzen mit besserer Wärmeleitfähigkeit gelten können.

Experimenteller Teil

Proben

Scheiben geeigneter Dicke wurden durch Zerschneiden eines Stabes (5 mm \varnothing) aus Vitreosil-Quarzglas (Thermal Quarz-Schmelze G.m.b.H.; Wiesbaden) hergestellt und die Schnittflächen poliert. Wegen des gleichen Querschnitts aller Proben stellte der thermische Widerstand für den Übergang Kapsel—Probe eine Konstante dar, und wegen der Verwendung ein und derselben Au-Kapsel für alle Versuche galt das gleiche auch für den thermischen Gesamt-widerstand zwischen Probenhalter und Probe. Einflüsse infolge Änderungen dieser Größe konnten somit aus der Diskussion ausgeschlossen werden.

Pulver vom gleichen Stab wurden durch Zerstoßen im Hartstoffmörser hergestellt und der Anteil < 200 mesh verwendet. Entsprechend den Angaben von Vučelić et al.³ wurde der Kapselinhalt nach dem Füllen stets dem gleichen Druck ausgesetzt. Dazu diente ein genau in die Kapsel passender Stempel, dessen oberes Ende zu einem Plateau, auf welches Gewichte gelegt werden konnten, erweitert war. Im Bereich der angewandten Drucke (bis 25 kg/cm^2) konnte jedoch ein Einfluß dieser Größe nicht nachgewiesen werden. Diese Arbeitsweise stellt nur sicher, daß das Pulver die Kapsel über den gesamten Querschnitt in gleicher Schichtdicke erfüllt. Um in dieser Hinsicht keine Störungen zu verursachen, wurde bei den Messungen mit Pulvern von einer Verwendung der zugehörigen Deckel (pan covers) abgesehen, während die kompakten Scheiben in bedecktem Zustand zur Messung gelangten. Dies führte in gewisser Hinsicht zu unerwarteten Ergebnissen, worüber bei der Darstellung der Ergebnisse berichtet wird.

Meßverfahren

Die Messungen wurden mit dem „Differential Scanning Calorimeter“ DSC-2 der Fa. Perkin-Elmer ausgeführt. Aufbau und Arbeitsweise wurden bereits beschrieben^{2, 9, 10}. Die Aufzeichnung der Kurven erfolgte mit Hilfe des Schreibers Model 56 (Perkin-Elmer) mit Temperaturmarkierung (effektive Breite: 238 mm). Als Spülgas fand Reinststickstoff Verwendung. Alle Proben (Scheiben, Pulver) wurden im Kalorimeter bei 940 K mindestens $\frac{1}{2}$ Stde. ausgeheizt, dann im Kalorimeter auf die gewünschte Temperatur abgekühlt und vor Beginn der eigentlichen Messung eine weitere halbe Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Jede Messung wurde mindestens 4mal wiederholt. Die Auswertemperaturen betragen 350 K, 450 K und 550 K. Die bei den entsprechenden Messungen durchfahrenen Temperaturintervalle waren [330 K, 370 K], [430 K, 470 K] und [530 K, 550 K] für die Aufheizgeschwindigkeiten 20 und 10 K min^{-1} bzw. [340 K, 360 K], [440 K, 460 K] und [540 K, 560 K] in Verbindung mit der Aufheizgeschwindigkeit von 5 K min^{-1} . Die Basislinie wurde für jeden der angegebenen Bereiche gesondert mit Hilfe der „ ΔT -balance“- und „slope“-Einstellung optimiert. Die Amplituden bei den genannten Temperaturen wurden mit Hilfe eines Katasterzirkels und eines in 0,5 mm unterteilten Maßstabes ausgemessen, wobei die Zehntelmillimeter geschätzt wurden. Bei den Angaben handelt es sich um Mittelwerte aus mindestens vier Wiederholungen eines Meßvorganges. Aus den Daten von etwa 200 Einzelbestimmungen wurde eine Standardabweichung von $\pm 0,35 \text{ mm}$ ermittelt. Dieser Wert berücksichtigt auch Langzeitschwankungen (Messungen an derselben Probe unter identischen Bedingungen, aber zu verschiedenen Zeitpunkten wurden als Wiederholung ein und desselben Meßvorganges angesehen) und stellt einen Mittelwert über die im Verlauf der Untersuchung angewandten Empfindlichkeitsbereiche ($2,5, 10 \text{ mcal s}^{-1}$) dar. Er scheint außerdem von der Größe des Signals unabhängig zu sein, so daß der relative Fehler dementsprechend variiert. Im Zusammenhang mit den Empfindlichkeitsbereichen des Geräts sei erwähnt, daß sie nicht exakt im Verhältnis ihrer Nominalwerte stehen. Wenn daher innerhalb einer Versuchsreihe zwei Empfindlichkeitsstufen zur Anwendung kamen, wurde zuerst der Wert dieses Verhältnisses empirisch bestimmt. Dies geschah durch Vergleich der an der gleichen Probe in den entsprechenden Bereichen unter sonst identischen Bedingungen aufgenommenen Signale.

Ergebnisse

Scheiben

Die unter verschiedenen Versuchsbedingungen erhaltenen Ergebnisse für kompakte Scheiben gleichen Querschnitts sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Bei den mit D' bezeichneten DSC -Amplituden handelt es sich

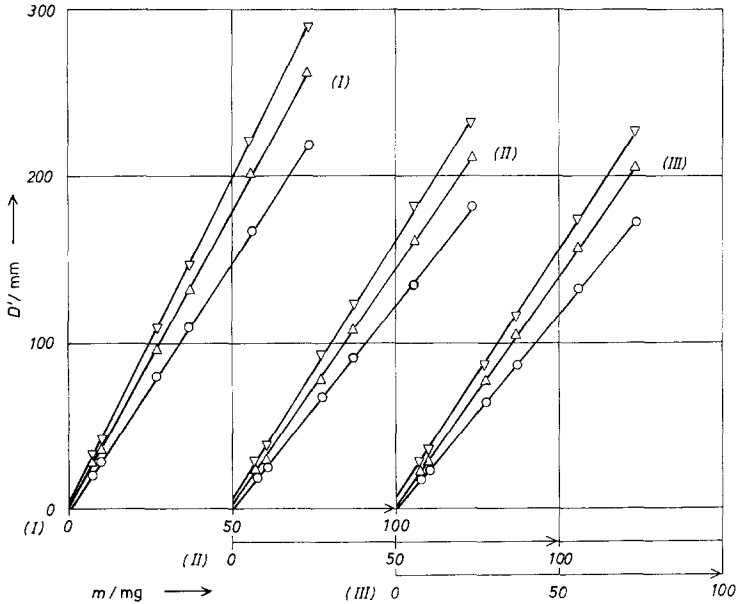


Abb. 1. Massenabhängigkeit der unkorrigierten DSC -Amplituden, D' . Quarzglasscheiben (5 mm \varnothing); \circ —, 350 K; \triangle —, 450 K; ∇ —, 550 K. Absz. I: Aufheizgeschw. = 5 K min^{-1} , Empfindlichk. = 2 mcal s^{-1} ; Absz. II: Aufheizgeschw. = 10 K min^{-1} , Empfindlichk. = 5 mcal s^{-1} ; Absz. III: Aufheizgeschw. = 20 K min^{-1} , Empfindlichk. = 10 mcal s^{-1}

um die unkorrigierten, d. h. mit dem Leerwert behafteten Werte. Der jeweils empirisch ermittelte Leerwert ist der zu $m = 0,00$ mg gehörigen Zeile zu entnehmen. Die Abbildung 1 zeigt die D' -Werte aus Tab. 1 in Abhängigkeit von der Probenmasse für Aufheizgeschwindigkeiten von 5 K min^{-1} (Absz. I) 10 K min^{-1} (Absz. II) und 20 K min^{-1} (Absz. III) für jeweils 3 Temperaturen (350, 450 und 550 K). Man sieht: der Zusammenhang läßt sich im untersuchten Bereich (bis 75 mg) in jedem Fall einwandfrei durch eine Gerade darstellen. Die Verwendung der unkorrigierten an Stelle der korrigierten Werte erfolgte, weil letztere der zusätzlichen Bedingung unterliegen, daß die entsprechenden Geraden durch den Nullpunkt gehen müssen und die Punkte bei Berücksichtigung

Tabelle 1. Massenabhängigkeit der DSC-Amplituden für Quarzglasscheiben bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten und Temperaturen

Masse mg	DSC-Ordinatenverschiebung/mm											
	Aufheizgeschw.: 5 K min ⁻¹ Empfindlichk.: 2 mecal s ⁻¹				Aufheizgeschw.: 10 K min ⁻¹ Empfindlichk.: 5 mecal s ⁻¹				Aufheizgeschw.: 20 K min ⁻¹ Empfindlichk.: 10 mecal s ⁻¹			
	350 K	450 K	550 K		350 K	450 K	550 K		350 K	450 K	550 K	
0,00	—	0,3	1,7	4,8	0,0	2,4	5,3	0,0	2,5	6,4		
7,69	20,9	26,8	26,8	33,5	19,1	23,7	28,0	18,1	22,8	28,1		
10,13	28,3	35,9	35,9	43,2	24,9	29,4	37,2	23,6	28,8	35,6		
27,56	80,5	96,0	96,0	109,1	67,3	77,6	92,3	64,0	77,0	86,5		
37,30	109,8	132,4	132,4	146,8	90,8	106,5	123,2	87,3	104,0	115,2		
55,98	168,0	202,1	202,1	222,8	134,5	161,0	181,5	132,6	157,1	174,1		
73,75	220,6	262,5	262,5	291,0	182,1	211,2	232,5	173,5	206,3	227,0		

Tabelle 2. Mittlerer Gewichtseinheitsfehler für verschiedene Varianten der Leerwertbestimmung bei der Wiedergabe der Massenabhängigkeit der DSC-Amplituden durch eine lineare Funktion

Aufheizgeschw. K min ⁻¹	DSC, Quarz (Scheiben)	Mittlerer Gewichtseinheitsfehler/mm																	
		Empfindlichkeit (Vollausschlag)				350 K				450 K				550 K					
		A		B		A		B		A		B		A		B		C	
5	2	0,62 (6)	1,01 (7)	1,51 (6)	1,61 (6)	1,75 (7)	2,20 (6)	1,38 (6)	1,43 (7)	1,74 (6)	1,50 (6)	1,34 (7)	1,35 (6)	1,09 (6)	1,19 (7)	1,50 (6)	1,93 (6)	1,74 (7)	1,77 (6)
10	5	0,60 (6)	0,56 (7)	0,59 (6)	0,57 (6)	0,83 (7)	1,21 (6)	1,15 (6)	1,27 (7)	1,65 (6)	1,50 (6)	1,34 (7)	1,35 (6)	1,09 (6)	1,19 (7)	1,50 (6)	1,93 (6)	1,74 (7)	1,77 (6)
20	10	0,60 (6)	0,56 (7)	0,59 (6)	0,57 (6)	0,83 (7)	1,21 (6)	1,15 (6)	1,27 (7)	1,65 (6)	1,50 (6)	1,34 (7)	1,35 (6)	1,09 (6)	1,19 (7)	1,50 (6)	1,93 (6)	1,74 (7)	1,77 (6)

A: Ausgleichung der unkorrigierten Amplituden, D' auf eine Gerade allgemeiner Form:

$D' = a + b \cdot m$, ohne Berücksichtigung des experimentell bestimmten ($m = 0$) Leerwertes.

B: Wie A, jedoch mit Berücksichtigung des experimentell bestimmten Leerwertes.

C: Ausgleichung der korrigierten DSC-Amplituden auf eine Gerade durch den Nullpunkt: $D = b' \cdot m$.
(In Klammern die Anzahl der Meßpunkte.)

Tabelle 3. Vergleich von gemessenen und nach Methode A berechneten DSC-Amplituden

Ordinatenverschiebung/mm (Auswertung nach Methode A)									
350 K				450 K			550 K		
Masse mg	$D'_{\text{beob.}}$	$D'_{\text{ber.}}$	% Abw.	$D'_{\text{beob.}}$	$D'_{\text{ber.}}$	% Abw.	$D'_{\text{beob.}}$	$D'_{\text{ber.}}$	% Abw.
Aufheizgeschwindigkeit: 5 K				min ⁻¹ ; Empf.: 2 mecal s ⁻¹			Vollauschlag		
0,00	— 0,3	— 2,6	88,5	1,7	— 1,0	270	4,8	2,8	— 71,4
7,69	20,9	20,7	— 0,97	26,8	26,5	— 1,13	33,5	32,8	— 2,13
10,13	28,3	28,1	— 0,71	35,9	35,3	— 1,70	43,2	42,4	— 1,89
27,56	80,5	80,9	0,49	96,0	97,8	1,84	109,1	110,4	1,18
37,30	109,8	110,4	0,54	132,4	132,8	0,30	146,8	148,5	1,14
55,98	168,0	167,0	— 0,60	202,1	199,8	— 1,15	222,8	221,4	— 0,63
73,75	220,9	220,9	0,00	262,5	263,5	0,38	291,0	290,9	— 0,03
Aufheizgeschwindigkeit: 10 K				min ⁻¹ ; Empf.: 5 mecal s ⁻¹			Vollauschlag		
0,00	0,0	— 0,2	100	2,4	— 1,2	300	5,3	5,9	10,2
7,69	19,1	18,6	— 2,69	23,7	22,5	— 5,33	28,0	29,8	6,04
10,13	24,9	24,6	— 1,22	29,4	29,4	0,00	37,2	37,4	0,53
27,56	67,3	67,3	0,00	77,6	79,2	2,02	92,3	91,4	— 0,98
37,30	90,8	91,1	0,33	106,5	107,0	0,47	123,2	121,7	— 1,23
55,98	134,5	136,8	1,68	161,0	160,3	— 0,44	181,5	179,6	— 1,06
73,75	182,1	180,3	1,00	211,2	211,0	— 0,009	232,5	234,8	0,98
Aufheizgeschwindigkeit: 20 K				min ⁻¹ ; Empf.: 10 mecal s ⁻¹			Vollauschlag		
0,00	0,0	— 0,4	100	2,5	0,7	— 257	6,4	4,3	— 48,8
7,69	18,1	17,7	— 2,26	22,8	22,1	— 3,17	28,1	27,5	— 2,18
10,13	23,6	23,5	— 0,43	28,8	28,9	0,35	35,6	34,9	— 2,01
27,56	67,0	64,7	— 3,55	77,0	77,5	0,65	86,5	87,4	1,03
37,30	87,3	87,7	0,46	104,0	104,6	0,57	115,2	116,8	1,37
55,98	132,6	131,8	— 0,61	157,1	156,7	— 0,26	174,1	173,1	— 0,58
73,75	173,5	173,7	0,12	206,3	206,2	— 0,05	227,0	226,7	— 0,13

dieses Umstandes stärker um die gezeichneten Geraden zu streuen schienen. Dies konnte durch verschiedene Arten der Datenbehandlung sichergestellt werden. Folgende Varianten wurden untersucht:

A: Ausgleichung der unkorrigierten Amplituden, D' , auf eine Gerade allgemeiner Form: $D' = a + b \cdot m$ ($m = \text{Masse}$), ohne Berücksichtigung

des experimentell bestimmten Leerwerts. Der Ordinatenabschnitt a hat dann die Bedeutung eines extrapolierten Leerwerts.

B : Wie A , jedoch unter Berücksichtigung der experimentell bestimmten Leerwerte.

C : Ausgleich der korrigierten Amplituden auf eine Gerade durch den Nullpunkt: $D = b' \cdot m$.

In Tab. 2 sind die für alle Versuchsreihen und Auswerteverfahren nach

$$S = \{(D_{\text{ber.}} - D_{\text{exp.}})^2 / (n - 2)\}^{1/2}$$

berechneten mittleren Gewichtseinheitsfehler¹¹ wiedergegeben. In Klammern ist die Anzahl der Meßpunkte angegeben. Die Zahlen legen die

Tabelle 4. Aus den Daten von Tab. 1 bestimmte Koeffizienten der Geradengleichung $D' = a + b \cdot m$, und deren Fehler S_a bzw. S_b

Heizrate	Temp.	a	S_a	$\frac{100 S_a}{a}$	b	S_b	$\frac{100 S_b}{b}$
K min ⁻¹	K						
5	350	— 2,5984	0,5367	20,66	3,0304	0,0103	0,34
5	450	— 1,0461	1,3681	130,78	3,5872	0,0262	0,73
5	550	2,7807	1,2661	45,53	3,9061	0,0243	0,62
10	350	— 0,1893	1,1368	600,53	2,4463	0,0218	0,89
10	450	0,5268	1,0289	195,31	2,8540	0,0917	0,69
10	550	5,9205	1,4575	24,61	3,1033	0,0279	0,90
20	350	— 0,4152	0,5452	131,31	2,3616	0,0104	0,44
20	450	0,6926	0,5432	78,43	2,7863	0,0104	0,37
20	550	4,3259	0,8592	19,86	3,0165	0,0165	0,55

Vermutung nahe, daß Methode A mit dem kleinsten Fehler behaftet ist. Dies läßt sich auch durch eine Varianzanalyse¹² belegen. Die ermittelte Konfidenzzahl beträgt etwa 90%. Dieses Ergebnis läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß der Betrag der Kapsel im Leerversuch — speziell bei Verwendung von Deckeln — ein anderer ist als bei der eigentlichen Messung, wo Kapselboden, Substanz und Deckel ein Sandwich bilden und solcherart einen anderen thermischen Widerstand ergeben als bei Abwesenheit einer Probenschicht. Dieser Sachverhalt wird auch durch die Zahlen von Tab. 3 und 4 veranschaulicht. In Tab. 3 werden die mit Hilfe der nach Methode A bestimmten Parameter der allgemeinen Geradengleichung berechneten Amplitudenwerte mit den beobachteten verglichen. Man erkennt sofort, daß die größten prozentuellen Abweichungen im Falle der experimentell bestimmten Leerwerte ($m = 0$) auftreten. In einigen Fällen bestehen sogar Unterschiede in der Größenordnung. Tab. 4 enthält die Fehler¹³ S_a und S_b der Parameter a und b ,

sowie deren nach Methode *A* ermittelten Werte. Auch hier zeigt sich, daß die mit dem Leerwert verbundene Unsicherheit (S_a) wesentlich größer ist als jene der Proportionalitätskonstanten (S_b).

Aus den genannten Fakten folgt, daß sich die Meßgenauigkeit steigern läßt, falls der Leerwert durch Extrapolation bestimmt wird. Dazu sind Messungen mit verschiedenen Probenmassen durchzuführen,

Tabelle 5. *Massenabhängigkeit der DSC-Amplituden für Quarzglaspulver bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten und 350 K*

DSC-Ordinatenverschiebung/mm			
Masse mg	Aufheizgeschw.: 10 K min ⁻¹ Empfindlichk.: 5 mcal s ⁻¹	Aufheizgeschw.: 20 K min ⁻¹ Empfindlichk.: 10 mcal s ⁻¹	
0,00	0,00	0,00	
7,60		17,31	
7,71	16,18		
12,78		28,82	
14,78	31,08		
18,32		39,86	
20,80	45,13		
25,09		54,65	
27,66	61,03		
30,97		68,70	
37,25	84,20		
37,74		84,90	
45,47 ^a	102,00		
45,48 ^a		102,06	

^a Entspricht dem Fassungsvermögen der verwendeten Au-Kapsel.

und die erhaltenen Ergebnisse auf eine Gerade allgemeiner Form auszugleichen. Der Ordinatenabschnitt stellt dann den extrapolierten Wert dar.

Pulver

Nachdem für den Fall kompakter Scheiben die geforderte Proportionalität praktisch über den gesamten Bereich und für alle Arbeitsbedingungen bestätigt werden konnte, wurden, um die Bedingungen von *Vučelić et al.*³ zu reproduzieren, auch Meßreihen mit Pulvern durchgeführt. Die Ergebnisse für Aufheizgeschwindigkeiten von 10 und 20 K min⁻¹ sind in Tab. 5 und Abb. 2 (Kreis-Symbole) wiedergegeben. Auch hier konnten keine gerichteten Abweichungen von der geforderten Proportionalität festgestellt werden, während *Vučelić et al.*³, wie erwähnt, Proportionalität nur bis zu Massen von etwa 22 mg finden.

Die genannten Autoren verwendeten Zeolithe mit einem relativ hohen Wassergehalt (23%) und führten die Entwässerung erst nach Füllen der Probenkapseln im Kalorimeter durch Erhitzen auf 773 K durch. Es ist daher denkbar, daß bei diesem Vorgang die Packung des Pulvers in der Kapsel empfindlich gestört wird, was eine Herabsetzung der Proportionalitätsgrenze bedingt.

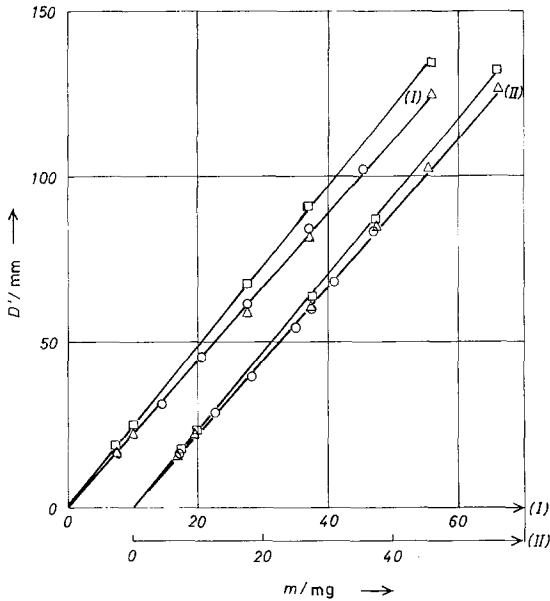


Abb. 2. Einfluß der Verwendungsweise (mit bzw. ohne Deckel) der Probenkapseln auf die Proportionalität zwischen Masse und *DSC*-Amplitude. —□—, Scheiben in Au-Kapseln mit Au-Deckel; —○—, Pulver in Au-Kapseln ohne Deckel; —△—, Scheiben in Au-Kapseln ohne Deckel. Absz. I: Aufheizgeschwindigkeit = 10 K min⁻¹; Empfindlichkeit = 5 mcal s⁻¹; *T* = 350 K. Absz. II: Aufheizgeschwindigkeit = 20 K min⁻¹; Empfindlichkeit = 10 mcal s⁻¹; *T* = 350 K

Effekte infolge verschiedener Verwendungsweisen der Kapseln

Vergleicht man die Experimente für kompakte Scheiben und Pulver, so zeigt sich, daß die jeweiligen Werte nicht der gleichen Geraden zugeordnet werden können. Es ist naheliegend, dieses Verhalten dem Unterschied im Zustand der Proben zuzuschreiben. Da aber im Falle des Pulvers die Messungen in offenen Kapseln durchgeführt wurden, mußte auch dieser Umstand als Ursache der genannten Aufspaltung in zwei Gerade in Betracht gezogen werden. Deshalb wurden einige Versuchsreihen mit kompakten Scheiben, diesmal jedoch in offenen

Kapseln, wiederholt. Der Abb. 2 kann entnommen werden, daß in diesem Fall die Meßwerte für Scheiben und Pulver auf dieselbe Gerade fallen. Das entsprechende Verhalten hängt also von der Art des Probeenschlusses und nicht vom Zustand der Proben selbst ab.

Es sei jedoch vermerkt, daß der geschilderte Sachverhalt für die experimentellen Leerwerte nicht gilt, falls die in Probe und Referenzzelle verwendeten Deckel gleiche Masse haben. Daraus läßt sich folgern, daß der thermische Gesamtwiderstand durch Einbringen eines Deckels nicht nennenswert geändert wird, wenn er in direktem Kontakt mit dem Kapselboden steht. Befindet sich jedoch eine Probenschicht dazwischen, dann verändert die Anwesenheit des Deckels den thermischen Widerstand.

Fehlerabschätzung

Sieht man von den ersten Werten für $m = 0$ und 7,69 mg ab, so entspricht den Werten aus Tab. 3 eine mittlere Abweichung von 0,8%. Streng genommen bezieht sich dieser Wert auf die Abweichungen von der Proportionalität zwischen Masse und *DSC*-Amplitude. Betrachtet man jedoch die Proportionalität als exakt vorgegeben, dann läßt sich diese Abweichung als Meßfehler interpretieren, da im vorliegenden Fall Fehlerbeiträge von den Proben ebenfalls ausgeschlossen werden können. Für eine C_p -Bestimmung sind zwei Messungen der beschriebenen Art durchzuführen, aus deren Resultaten ein Quotient gebildet wird. Der relative Gesamtfehler einer C_p -Bestimmung beträgt somit 1,6% oder, wenn man Einflüsse von Standard, Temperatureichung usw. berücksichtigt, etwa 2%.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *K. L. Komarek*, danken wir für sein förderndes Interesse.

Literatur

- ¹ *M. J. O'Neill*, *Analyt. Chem.* **38**, 1331 (1966).
- ² *E. S. Watson*, *M. J. O'Neill*, *J. Justin* und *N. Brenner*, *Analyt. Chem.* **36**, 1233 (1964).
- ³ *D. Vučelić*, *V. Vučelić* und *N. Juranić*, *J. Thermal Anal.* **5**, 459 (1973).
- ⁴ *L. G. Berg* und *V. G. Egunov*, *J. Thermal Anal.* **2**, 53 (1970).
- ⁵ *A. P. Gray*, in: *R. S. Porter* und *J. F. Johnson* (Hrsg.), *Analytical Calorimetry*, Vol. I, S. 209. New York: Plenum Press. 1968.
- ⁶ *M. J. Richardson* und *P. Burrington*, *J. Thermal Anal.* **6**, 351 (1974).
- ⁷ *A. J. Dash*, *Arthur Finch*, *P. J. Gardner* und *M. Cottrell*, *J. Chem. Engng. Data* **19**, 113 (1974).
- ⁸ *J. Mikler*, *H. Ipser* und *K. L. Komarek*, *Mh. Chem.* **105**, 977 (1974).
- ⁹ *M. J. O'Neill*, *Analyt. Chem.* **36**, 1238 (1964).

- ¹⁰ *M. J. O'Neill* und *R. L. Fyans*, Design of Differential Scanning Calorimeters and the Performance of a New System (Paper presented at the Eastern Analytical Symposium, New York, 1971), Perkin-Elmer Reprint, Order No. MA-9.
- ¹¹ *E. Hardtwig*, Fehler- und Ausgleichsrechnung (B. I. Hochschultaschenbuch 262/262a), S. 46 und 133. Mannheim-Wien-Zürich: Bibliographisches Institut. 1968.
- ¹² *E. Kreyszig*, Statistische Methoden und ihre Anwendungen, 4. Aufl., S. 239 ff. Göttingen: Vanderhoeck & Ruprecht. 1973.
- ¹³ *E. Hardtwig*, l. c. S. 127.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. Johann Mikler
Institut für Anorganische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 42
A-1090 Wien
Österreich