

THERMO-OPTISCHE ANALYSE/UNTERSUCHUNGEN VON FESTKÖRPERREAKTIONEN

KLAUS HEIDE

Otto Schott Institut, Sektion Chemie, Friedrich Schiller Universität Jena, Jena (D. D. R.)

(Eingegangen am 3. April 1972)

ABSTRACT

Based on the fact that structural and optical properties in solid-state materials are interrelated, a thermo-optical analysis (TOA) may be used to investigate the course of solid-state reactions.

An automated measuring process is possible, where use is made of the changes in light intensity that occur as a result of the temperature-dependent double refraction properties in crystallographically oriented intersection surfaces. This phenomenon is accessible to relatively simple and reliable measurement.

When measurements were carried out with cleavage platelets of glauberite crystals $[\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_2]$, the change in the orientation of the optical axes could be observed up to the point of decomposition.

It has been shown in an experiment with decomposition reactions of gypsum that light intensity measurements at one cut surface, in the two positions of bright and dark field, will simultaneously yield quantitative information on changes in optical orientation and on the formation of nuclei in the early stage.

The method also works in investigating phase conversions of the first order in cases where the conversion is accompanied by a change in optical properties. Thermo-optical analyses of KClO_4 and K_2CrO_3 (ICTA temperature standards) shows that this method may be used as an effective tool in investigating α - β conversions.

ZUSAMMENFASSUNG

Aufgrund der gesetzmässigen Beziehung zwischen den strukturellen und optischen Eigenschaften von Festkörpern kann die Thermo-Optische Analyse (TOA) zur Untersuchung von Festkörperreaktionen herangezogen werden.

Ein automatisierter Messvorgang wird durch die Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung in kristallographisch orientierten Schnitten infolge der dabei hervorgerufenen Lichtintensitätsänderung möglich, sie stellt eine relativ gut messbare Grösse dar.

Z.B. können auch Phasenumwandlungen 1. Ordnung gemessen werden, die beim Umwandlungspunkt eine charakteristische Änderung zeigen. Durch Messungen

an KClO_4 und K_2CrO_3 (ICTA-Temperaturstandards) werden die Anwendungsmöglichkeiten der TOA zur Charakterisierung von α - β Umwandlungen bestätigt.

Bei Messungen an Glauberit [$\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_2$] konnte an Spaltplättchen die Änderung der optischen Achsenlage bis zum Zersetzungspunkt verfolgt werden.

Durch Messungen der Intensitätsänderung können, wie am Gips gezeigt wird, in einem Schnitt bei Hell- und Dunkelstellung, sowohl die Änderung der optischen Orientierung als auch die Frühstadien der Keimbildung bei Zersetzungsreaktionen quantitativ gemessen werden.

EINLEITUNG

Durch die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen den optischen Eigenschaften von Festkörpern und ihrer Struktur besitzen diese teilweise relativ leicht meßbaren Eigenschaften eine besondere Bedeutung bei der Charakterisierung fester Phasen. In

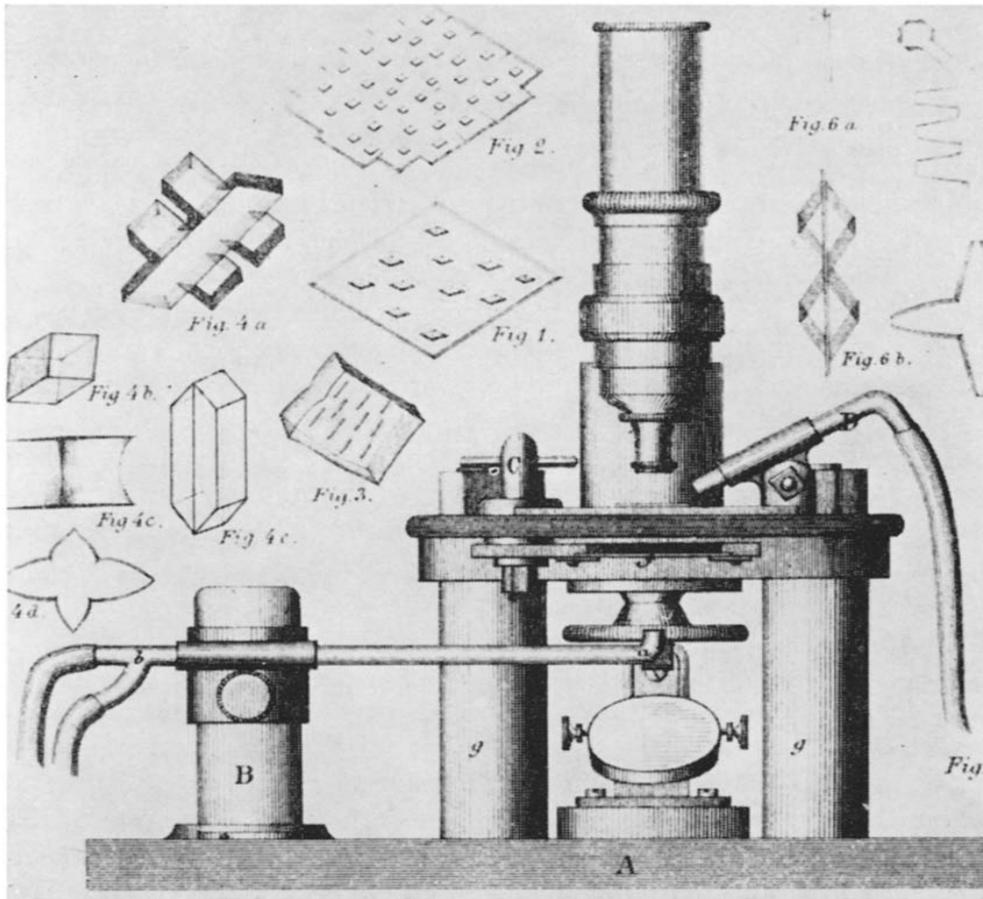


Abb. 1. Heiztischmikroskop nach Lehmann, 1871¹, mit schematischen Darstellungen einiger Zersetzungsstrukturen. Die Heizung erfolgte durch eine Gasflamme. Die Regulierung der Temperatur konnte durch ein zusätzliches Gebläse erreicht werden.

der Mineralogie und Petrographie ist es bereits Jahrhunderte eine alte Tradition, aus den optischen Daten den Phasenbestand einer Probe zu bestimmen und darüber hinaus Rückschlüsse über die Genese des entsprechenden Produktes zu erhalten. Neben der Untersuchung natürlicher Produkte unterschiedlicher Temperatur und Druckgeschichte begann man aber auch schon vor *ca.* einhundert Jahren mit entsprechenden Heitzmikroskopen direkt den Einfluß der Temperatur auf die optischen Konstanten zu untersuchen und schaffte hierdurch eine quantitative Grundlage zum Verständnis der in der Natur beobachteten "Hochtemperaturoptik" bestimmter Minerale¹⁻².

Zusammen mit diesen für die Stoffkonstanten und ihre Temperaturkoeffizienten interessanten Messungen erfolgte eine gründliche und umfangreiche Untersuchung über die Kinematik des Umbildungsvorganges z.B. bei Zersetzungsreaktionen (Abb. 1).

Ähnliche Untersuchungen wurden in den 30-er Jahren unter dem Gesichtspunkt der Beschreibung der Umbildungskinetik von ganz anderer Seite wieder aufgegriffen (s. z.B., Lit. 3) ohne, daß zu den früheren Arbeiten unmittelbare Beziehungen zu bestehen scheinen.

Obwohl durch zahlreiche Beispiele der Vorteil einer mikroskopischen Betrachtung von Umbildungsvorgängen offensichtlich wird (z.B. auch Lit. 4), ist bis zu dem heutigen Tag ein überwiegend beschreibendes Stadium in der Hochtemperaturmikroskopie nicht überschritten worden.

Die Hauptursache für diesen Tatbestand ist in dem Problem der Meßwertgewinnung selbst zu sehen. Die Mikroskopie erfordert bis heute für die Gewinnung sicherer Meßdaten eine bestimmte Übung, und ihre Aussagekraft wird im wesentlichen noch von den subjektiven Voraussetzungen des Beobachters bestimmt. Ein umfassender Einsatz der thermo-optischen Analyse erfordert eine weitgehende Automatisierung. Im folgenden soll an einigen Beispielen besonders unter diesem Aspekt der Einsatz der mikroskopischen Methoden bei der Analyse von Festkörperreaktionen gezeigt werden und dabei die Spezifik der Hochtemperaturmikroskopie im Rahmen der thermoanalytischen Verfahren im Vergleich zu den "klassischer Methoden" herausgestellt werden.

EXPERIMENTELLES

Theoretische Grundlagen

Auf Grund ihrer optischen Eigenschaften können die Festkörper in sieben Gruppen eingeordnet werden [Liebisch⁵]: 1, isotrop, einfach brechend; 2, isotrop mit optischer Drehung; 3, anisotrop einachsige; 4, anisotrop einachsige mit optischer Drehung; 5, anisotrop zweiachsige, optische und kristallographische Symmetrieachsen fallen zusammen; 6, anisotrop zweiachsige, eine optische Symmetrieachse fällt mit der kristallographischen Symmetrieachse oder Normalen zur Symmetrieebene zusammen; und 7, anisotrop zweiachsige, zwischen optischen Symmetrieachsen und kristallographischer Orientierung bestehen keine Beziehungen.

Eine der wesentlichsten Meßgrößen in der Kristalloptik ist der Brechungs-

exponent n bei bekannter kristallographischer Orientierung als Funktion der Temperatur. Weiterhin

$$\alpha = f(T)_{\lambda, d}$$

$$\Delta = \pm(n'_T - n'_z) = f(T)$$

$$\sigma = f(T, \lambda)_z$$

$$\cos V = \frac{n_x}{n_\beta} \sqrt{\frac{n_z^2 - n_\beta^2}{n_T^2 - n_x^2}}$$

wobei α = optischer Drehwinkel bei konstanter Plattendicke und Wellenlänge; Δ = Doppelbrechung (optischer Charakter); σ = Dispersion; und $2V$ = optischer Achsenwinkel.

Im Hinblick auf die Analyse von Umbildungsreaktionen ist das Verhalten der $n(T)$ -Funktion und der hieraus abgeleiteten Größen am Umwandlungspunkt von ganz besonderem Interesse. Aus den vorliegenden allerdings nicht sehr zahlreichen Messungen⁵⁻⁸ läßt sich für kleinere Temperaturbereiche ein angenähert linearer Verlauf der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex beobachten. Eine Berechnung über den ganzen Bereich der thermischen Stabilität der Phase ist zur Zeit jedoch nicht möglich. Wenn man berücksichtigt, daß zwischen der Lichtbrechung und der Dichte $S = m/V$ in vielen Fällen eine direkte Proportionalität besteht, kann ein direkter Vergleich mit anderen thermischen Eigenschaften vorgenommen werden.

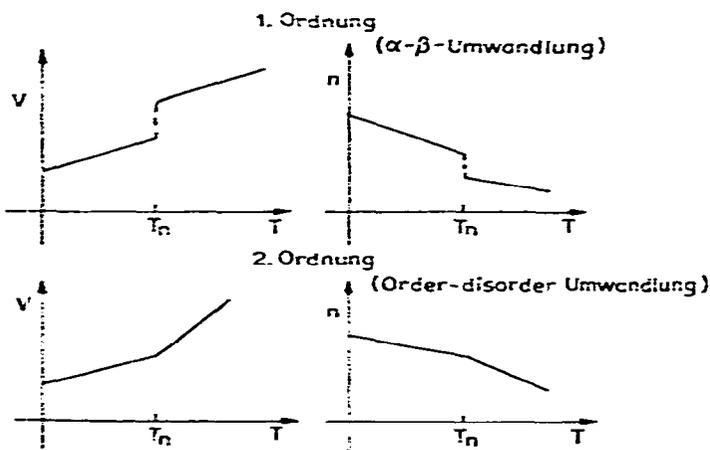


Abb. 2. Theoretisch zu erwartende Änderung der Brechzahl in Abhängigkeit von der Temperatur im Vergleich zur Volumenänderung bei Reaktionen 1. und 2. Ordnung.

Die Lichtbrechung am Umwandlungspunkt sollte bei Reaktionen 1. Ordnung eine Unstetigkeit zeigen bzw. bei Umwandlungen 2. Ordnung eine Knickstelle (vergl. Abb. 2). Aus den experimentellen Daten ist dies nicht direkt abzuleiten, da

einerseits die Meßpunkte im eigentlichen Umwandlungsbereich nicht dicht genug liegen und andererseits bereits weit vor der Umwandlung keine lineare $n(T)$ -Funktion mehr vorliegt (Abb. 3).

So läßt sich die Brechzahländerung des Quarzes von -140°C bis ca. 200°C durch folgende Beziehung beschreiben:

$$n(T)_e = 1.5538 - 4.4 \times 10^{-6} T \quad (^{\circ}\text{C})$$

$$n(T)_o = 1.5447 - 4.4 \times 10^{-6} T \quad (^{\circ}\text{C})$$

Über dieser Temperatur wächst der Temperaturkoeffizient progressiv an und erreicht unmittelbar am Umwandlungspunkt Werte, die um eine Größenordnung über dem Ausgangswert liegen. Da dieses Verhalten nur durch eine entsprechende Änderung in der Struktur verständlich gemacht werden kann, ist dieses Ergebnis ein wichtiger Hinweis auf die außerordentliche Strukturempfindlichkeit der optischen Eigenschaften.

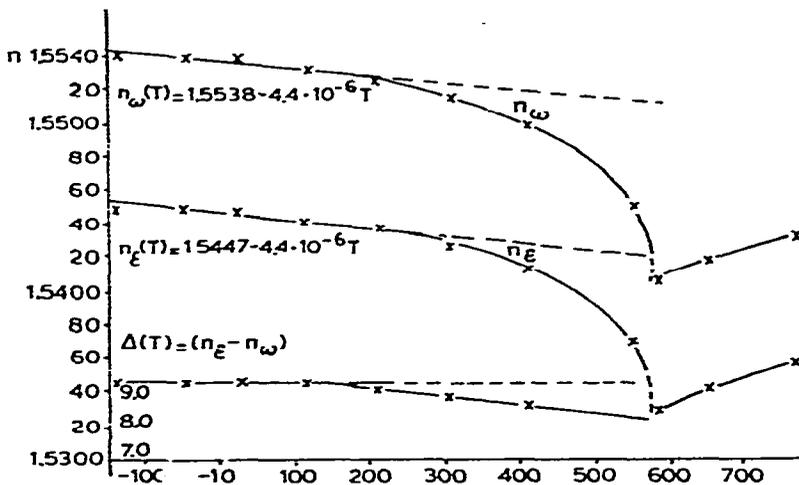


Abb. 3. Lichtbrechung (n_o und n_e) und Doppelbrechung Δ beim Quarz als Funktion der Temperatur⁸.

Die direkte Bestimmung der $n(T)$ -Funktion ist mit relativ großen apparativen und präparativen Schwierigkeiten verbunden. Es erhebt sich die Frage inwieweit die aus den Brechungssexponenten abgeleiteten Größen für eine Messung günstiger sind.

Die $\Delta(T)$ -Funktion kann relativ leicht quantitativ durch entsprechende Gangunterschiedsmessungen bei konstanter Dicke in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen werden. Bei definierten kristallographischen Schnittlagen können aus diesen Messungen qualitative Angaben über die $n(T)$ -Funktion gewonnen werden⁹.

Die $\Delta(T)$ -Funktion läßt sich durch

$$\Delta(T) = (n'_7 - n'_2) \times \frac{n'_7 / \Delta T}{\Delta n'_j / \Delta T} \cong k \frac{dn'_7}{-dn'_2} \quad (1)$$

wiedergeben.

Die Doppelbrechungsänderung kann mit einem Polarisationsmikroskop relativ leicht durch die Intensitätsänderung eines Objektes zwischen gekreuzten Polarisatoren gemessen werden. Nach der Fresneleschen Beziehung ergibt sich die gemessene Intensität I als Funktion der Doppelbrechung und der Lage der Indikatrix zu den Schwingungsrichtungen der Polarisatoren zu:

$$I = I_0 \sin^2 2\varphi \times \sin^2 \pi \frac{d}{\lambda} (n'_y - n'_x) \quad (2)$$

wobei φ = Winkel des Hauptschnittes zu den Schwingungsrichtungen der Polarisatoren; d = Dicke; λ = Wellenlänge; $n'_y - n'_x$ = Doppelbrechung; und I_0 = Einfallende Intensität.

Geht man von einer bekannten Schnittlage und einer ausgezeichneten Stellung (Hell- oder Dunkelstellung) aus ergibt sich die Funktion I als eine Abhängige der Doppelbrechung:

$$I_{\Delta}(T) = K_{\Delta} \Delta(T) \quad (3)$$

Weiterhin kann man durch Anwendung der Beziehung (3)¹ die Abhängigkeit der Orientierung der Indikatrix als Funktion der Temperatur messen, wenn man voraussetzt, daß die Änderung durch Doppelbrechung im Verhältnis zu den Änderungen durch die Orientierung zu vernachlässigen sind

$$I_{\varphi}(T) = K_{\Pi} \sin^2 2\varphi(T) \quad (4)$$

Im Hinblick auf die Phasenumwandlung müssen I_{Δ} und I_{φ} unterschiedlich berücksichtigt werden. So wird z.B. bei einer Phasenumwandlung anisotrop-isotrop

$$I_{\Delta}(T) = 0 \text{ bei } T_u \quad (5)$$

Während eine Drehung eines Hauptschnittes um 45° zu $I_{\varphi}(T) = 0$ (6) führt, ohne, daß dieser Temperaturwert in Beziehung zu einer thermodynamischen Phasenumwandlung steht.

Eine weitere Problematik für die Auswertung der $I(T)$ -Funktion ergibt sich bei Berücksichtigung der Keimorientierung und Keimdicke am Umwandlungspunkt, auf die jedoch in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen werden soll.

Apparative Voraussetzungen

Die apparativen Anforderungen müssen nach den verschiedenen Aufgabenstellungen differenziert werden. Folgende Anwendungsbereiche der thermo-optischen Analyse können hier genannt werden:

(1) Bestimmung der Temperaturkoeffizienten einer kristallinen Phase in Abhängigkeit von ihrer strukturellen Orientierung.

(2) Bestimmung der Reaktionstemperatur von Phasenumwandlungen und Art der Reaktion (Schmelze, Zersetzung usw.).

(3) Bestimmung der Kinetik von Phasenumwandlungen und Festkörperreaktionen.

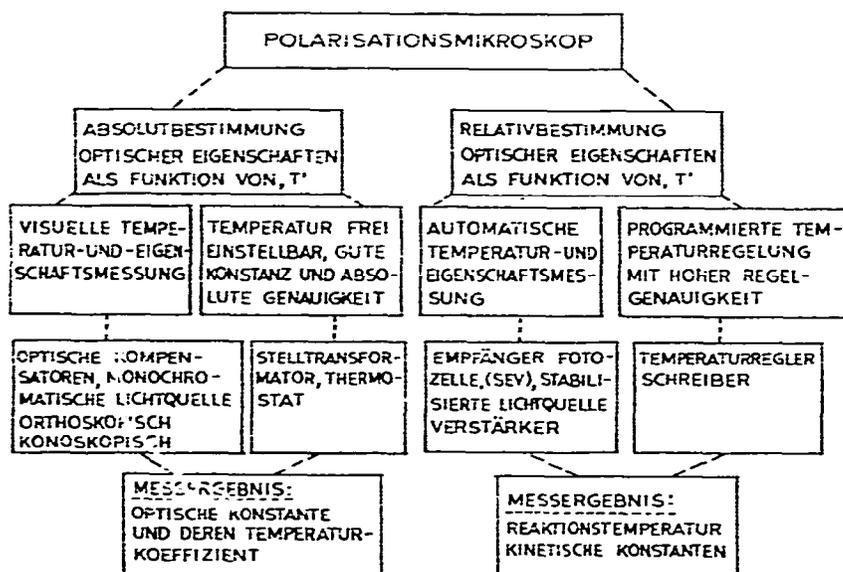


Abb. 4. Schematische Darstellung der Einsatzmöglichkeiten und apparativen Voraussetzungen für die TOA.

Zur Lösung der ersten Problemstellung werden besonders Absolutbestimmungen optischer Konstanten notwendig, während für die beiden anderen Probleme die Messung der relativen Änderung einer Eigenschaft zweckmäßig ist.

Schematisch leiten sich hieraus zwei apparative Grundlinien ab, wie sie im Schema Abb. 4 zu sehen sind.

MESSERGEBNISSE

Im Hinblick auf die Automatisierung steht die Messung relativer Eigenschaftsänderungen in dieser Darstellung im Mittelpunkt.

Das Problem der Temperaturbestimmung von Phasenumwandlungen kann durch Lichtintensitätsmessungen sowohl bei Einkristallen als auch bei Körnerpräparaten bestimmt werden. Am Umwandlungspunkt ändert sich die Doppelbrechung relativ stark, was in dem gemessenen Intensitätsverlauf nachgewiesen werden kann. Zur Temperatur-Eichung der Apparatur wurden für die Messungen Proben der ICTA Temperatur-Standards herangezogen¹⁰.

In Abb. 5 und Abb. 6 sind die Meßergebnisse der Thermo-Optischen-Analyse (TOA) im Vergleich zu den DTA-Kurven wiedergegeben. Beim KClO_4 ändert sich die Intensität sprunghaft zu einem relativ niedrigen Wert am Umwandlungspunkt in guter Übereinstimmung zu der DTA-Kurve. Anders verhält sich das K_2CrO_4 . Hier kann man deutlich sehen, daß der Punkt der geringsten Intensität relativ gut mit der

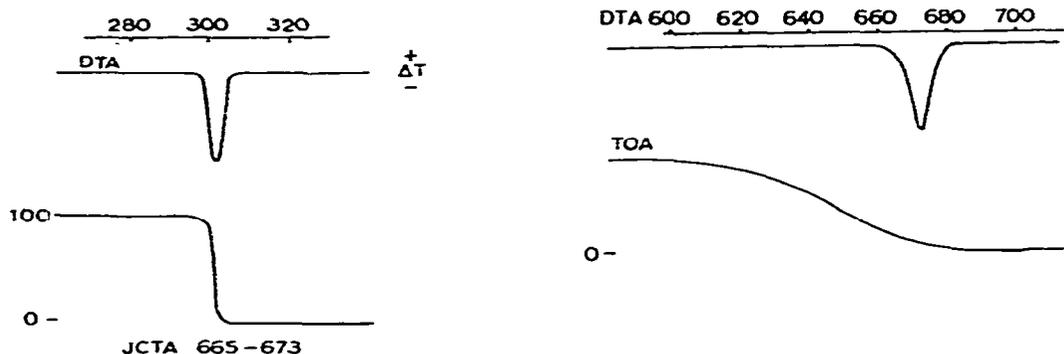


Abb. 5. Thermo-Optische Analyse der α - β -Umwandlung von KClO_4 (NBS-ICTA Temperatur Standard Nr. 758) im Vergleich zu DTA-Messungen. (Der Wert „100“ entspricht in allen Abbildungen der Intensität zu Beginn der Messung, der Wert „0“ der minimalsten Intensität.) Aufheizgeschwindigkeit *ca.* $1^\circ/\text{min}$ Körnerpräparat gekreuzte Polarisatoren. Heiztisch und Photozelle zum POLMIA VEB Carl Zeiss, Jena (D. D. R.); Objektträger, Kieselglas; Registriereinrichtung und Verstärker, DTA 0 2; Wagomat. Halle/S. (D. D. R.).

Abb. 6. TOA und DTA der α - β -Umwandlung von K_2CrO_4 (NBS-ICTA Temperatur Standard Nr. 760). Aufheizgeschwindigkeit, $10^\circ/\text{min}$ Körnerpräparat gekreuzte Polarisatoren (weiter wie unter Abb. 5).

thermoanalytischen definierten Umwandlungstemperatur zusammenfällt. Auffallend ist jedoch die gut reproduzierbare Änderung der Intensität viele Grad vor dem eigentlichen Umwandlungspunkt. Auf die Ursachen dieser Erscheinung kann in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen werden. Die gemessenen Effekte werden in der gleichen Intensität mit umgekehrten Vorzeichen beim Abkühlen registriert, was ein wichtiger Hinweis für den reversiblen Charakter der Phasenumwandlung ist.

Aus der Literatur sind schon seit langem Beispiele^{6,7} von Mineralien bekannt, die eine besonders ausgeprägte Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Temperatur zeigen. Besonders günstig für die Präparation ist hier der Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und der Glauberit ($\text{CaNa}_2[\text{SO}_4]_2$). Beide Mineralien sind leicht als Einkristalle zu erhalten und eignen sich auf Grund der vollkommenen Spaltbarkeit nach (010) beim Gips und (001) beim Glauberit sehr gut für die Herstellung dünner Einkristallpräparate. Eine eingehende Zusammenstellung der Literatur über die thermo-optischen Eigenschaften finden sich in dem Handbuch der Mineralogie⁶. Mit der oben beschriebenen Methode wurde die Änderung der Intensität an entsprechenden Spaltblättchen untersucht. Beim Glauberit liegt bei Zimmertemperatur die optische Achsenebene senkrecht zu (010) *ca.* 30° gegen die kristallographische *c*-Achse geneigt. Bei steigender Temperatur wird der Achsenwinkel 0° (zwischen 20°C und 40°C für die einzelnen Wellenlängen) um dann parallel (010) mit zunehmender Temperatur ständig zuzunehmen. Die Intensitätskurve bei Beobachtung senkrecht zur Fläche (001) ist in Abb. 7 wiedergegeben. Dem Minimum der Intensität bei 230 – 250°C entspricht der Austritt der optischen Achse auf (001). Bei weiter steigender Temperatur wandert die Achse wieder aus dem Gesichtsfeld, was durch die Erhöhung

der Doppelbrechung verfolgt werden kann. Das zweite Intensitäts-minimum folgt aus der irreversiblen Zersetzung in Na_2SO_4 und CaSO_4 . Bis zu dieser Zersetzungstemperatur sind alle Änderungen reversibel. Nach Vermessungen auf dem *U*-Tisch

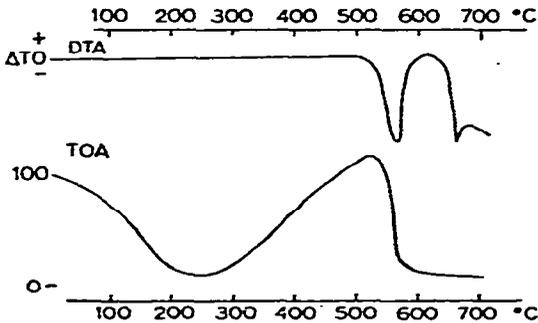


Abb. 7. TOA und DTA von Glauberit $\text{CaNa}_2[\text{SO}_4]_2$. Spaltblättchen, // (001), grau-weiß I. Ordnung; Hellstellung; Probengewicht, ca. 1 mg; Aufheizgeschwindigkeit, $10^\circ/\text{min}$; (weiter wie unter Abb. 5).

entspricht die Änderung der optischen Achsenlage von Zimmertemperatur bis 230°C einem Winkel von ca. 20° .

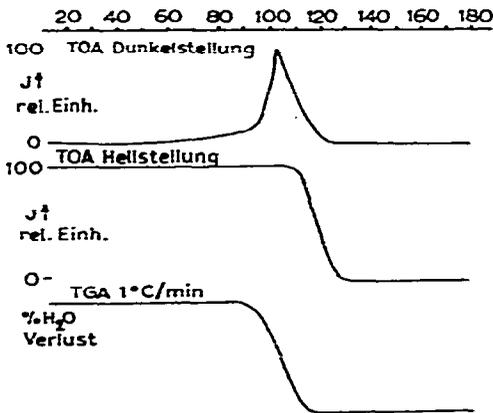


Abb. 8. TOA und TGA von Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Spaltblättchen, // (010), grau-weiß I. Ordnung; Dunkel- und Hellstellung; Probengewicht für TOA, ca. 1 mg; Probengewicht für TG, ca. 5 mg (TG-Analyse mit Mettler Thermoanalyzer, TA1, Greifensee, Schweiz; Atmosphäre, N_2 , 5 l/h; TG-Bereich, 10 mg.); Aufheizgeschwindigkeit: ca. $2^\circ/\text{min}$.

Beim Gips liegt die optische Achsenebene parallel zur Spaltfläche (010). Mit steigender Temperatur ändert sich sowohl der optische Achsenwinkel als auch die Lage der Indikatrix. Abb. 8 gibt die Intensitätskurve bei Beobachtung senkrecht (010) in zwei ausgezeichneten Stellungen wieder.

Geht man von der Dunkelstellung zwischen gekreuzten Polarisatoren aus, so läßt sich bereits ab ca. 60°C eine langsam zunehmende Änderung der Intensität feststellen. Bis ca. 90°C läßt sich diese Intensitätszunahme mit der Temperatur-

abhängigkeit der Lage der Indikatrix in Verbindung bringen. Über *ca.* 95°C beobachtet man in einem kleinen Temperaturbereich bis *ca.* 105°C eine deutliche Aufhellung, oberhalb dieser Temperatur fällt die Intensität wieder auf den Wert Null ab. Dieses Verhalten ergibt sich aus der Bildung orientierter Keime, deren optische Orientierung *ca.* 45° gegen die Ausgangsorientierung geneigt ist. Die Keime wachsen relativ schnell und die sich im weiteren ergebende Überlagerung führt im Endergebnis zu einer Trübung des Gesichtsfeldes und damit zu der beobachteten Intensitätsabnahme. Der gleiche Effekt führt Hellstellung zu einer generellen Intensitätsverminderung. Auf Grund der wesentlich größeren Gesamtintensität sind die geringen Änderungen vor der Zersetzung nicht nachweisbar.

Bis zur Überlagerung der Keime entspricht die Intensitätsänderung der Keimbildungsgeschwindigkeit und Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Diese Tatsache ermöglicht den Einsatz der TOA zur Bestimmung der quantitativen Parameter der Zersetzungskinetik¹¹.

LITERATUR

- 1 O. Lehmann, *Z. Kristallogr. Mineral.*, 1 (1877) 97.
- 2 A. Arzruni, *Z. Kristallogr. Mineral.*, 1 (1877) 165.
- 3 W. E. Garner, in W. E. Garner (Ed.), *Chemistry of the Solid State*, Butterworths, London, 1955, p. 213 ff.
- 4 W. C. McCrone, in H. G. McAdie (Ed.), *Proc. Toronto Symp. 3rd*, Toronto, 1969, p. 29.
- 5 T. Liebisch, *Physikalische Kristallographie*, von Veit und Co., Leipzig, 1891, p. 538 ff.
- 6 C. Hintze, *Handbuch der Mineralogie*, 1. Bd., 3. Abt., 2. Hälfte, W. de Gruyter und Co., Berlin und Leipzig, 1930, p. 4286 ff.
- 7 P. Niggli, *Lehrbuch der Mineralogie*, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1924, p. 382 ff.
- 8 C. Frondel, *System of Mineralogy*, Vol. III, J. Wiley and Son, New York and London, 1962, p. 130.
- 9 K. Heide, in H. G. Wiedemann (Ed.), *Therm. Anal., Proc. Int. Conf. 3rd*, Vol. II, Birkhäuser Verlag, Basel, 1972, pp. 523–536.
- 10 H. G. McAdie, in H. G. Wiedemann (Ed.), *Therm. Anal., Proc. Int. Conf. 3rd*, Vol. I, Birkhäuser Verlag, Basel, 1972, pp. 591–608.
- 11 H. P. Brückner und K. Heide, *Z. Chem.*, 10 (1970) 125.