

RECHNERGESTÜTZTE DTA- UND DMC-MESSUNGEN: APPARATUR UND METHODISCHE ASPEKTE

REINHARD SCHMIDT und GÜNTER SCHÖN

Institut für Anorganische Chemie, Universität Essen, D 4300 Essen (F.R.G.)

(Eingegangen am 13 Januar 1982)

ABSTRACT

The evaluation of data from DTA and calorimetric measurements is still, in most cases, made by hand. This is not only a highly time-consuming procedure, but also includes subjective errors. This is especially true for the determination of starting points and end points of DTA peaks. Via integration between these limits, errors are introduced into the calculation of peak areas, i.e. thermal energies. Since many research groups possess high-performance microcomputers or desktop computers, which are able to perform measurements with subsequent data evaluation by suitable software, we developed a computer-controlled DTA/DMC equipment.

In the present paper, we first describe the hardware coupling of a desktop computer to a DTA/DMC apparatus. We proceed with a discussion of the capabilities of both the apparatus and the data evaluation methods. A calorimetric measurement of the melting point of tin is the basis for a rating of the proposed numeric procedure for finding the peak limits and for peak integration in contrast to the evaluation of data by hand. With the argyrodite-cuprodite system, $\text{Ag}_{8-x}\text{Cu}_x\text{GeS}_6$, $0 \leq x \leq 4$, as an example, we present a proposed method for obtaining phase diagrams.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Auswertung von DTA-Messungen und kalorimetrischen Messungen (DMC-Messungen) erfolgt hauptsächlich auf 'manuellem Wege'. Dies ist einerseits zeitraubend und unterliegt andererseits subjektiven Fehlern. Insbesondere gilt das für die Bestimmung von Anfangs- und Endpunkten von DTA-Peaks. Über die Integration zwischen diesen Grenzen pflanzt sich dieser Fehler in die Berechnung von Peakflächen, d.h. Wärmeumsätzen, fort. Da in den meisten Forschungsgruppen leistungsfähige Mikro-Computer oder Tischrechner vorhanden sind, die über entsprechende Software Messungen ausführen und auswerten können, wurde von uns ein rechnergestützter DTA/DMC-Messplatz entwickelt.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst die hardwaremässige Kopplung zwischen Rechner und DTA/DMC-Messapparatur beschrieben. Es schliesst sich eine Diskussion der Leistungsfähigkeit der Apparatur und der Auswertmethoden an: Eine Messung am Schmelzpunkt von Zinn ist die Basis für eine Beurteilung des vorgeschlagenen numerischen Verfahrens zur Peakgrenzenermittlung und der Peakintegration im Gegensatz zu Handauswertungen. Am Beispiel des Argyrodit-Cuprodit-Systems $\text{Ag}_{8-x}\text{Cu}_x\text{GeS}_6$, $0 \leq x \leq 4$, wird eine anschauliche Methode zur Erstellung von Phasendiagrammen vorgestellt.

1. APPARATIVES

1.1 Verbindung von DTA und DMC mit Rechnerhardware

Im allgemeinen werden DTA- und DMC-Messungen mit grossem Zeitaufwand von Hand ausgewertet (siehe z.B. Lit. 1 und 2). Da in den meisten Forschungsgruppen leistungsfähige Mikroprozessoranlagen vorhanden sind, die für den vorgesehenen Zweck mitverwendet werden könnten, stellten wir uns die Aufgabe, ein mit leichten Modifikationen universell einsetzbares Datenerfassungs- und Verarbeitungssystem für DTA- und DMC-Messungen zu entwickeln, wobei im einzelnen folgende Randbedingungen eingehalten worden sind.

(i) Umfang und Entwicklungszeit für externe Elektronik sollten minimal gehalten werden. In diesem Zusammenhang war insbesondere nicht daran gedacht, Eingriffe in das Computer-Bussystem vorzunehmen.

(ii) Das Computer-System sollte nicht fest an die DTA-Apparatur gekoppelt sein, um auch für andere Arbeiten zur Verfügung zu stehen.

(iii) Die zu entwickelnde Software sollte trotz zu erwartender Komplexität allgemeinverständlich nutzbar sein, d.h. einen dialogbetrieb erlauben.

Bestrebungen, kleine programmierbare Rechner jedoch nur zur Auswer-

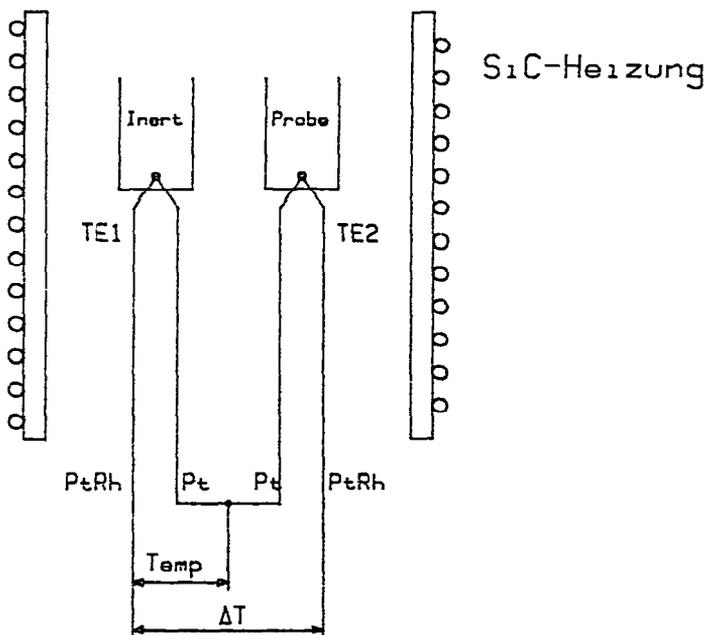


Abb. 1. Schematische Querschnittszeichnung der DTA-Apparatur. Symmetrisch im Inneren eines Ofens sind zwei Platin/Platin-Rhodium-Thermoelemente TE 1 und TE 2 angeordnet, auf die die Tiegel mit Inertmaterial und Probe aufgesetzt werden. TE 1 misst die Temperatur im Inertmaterial. TE 2 ist gegen TE 1 geschaltet und ermöglicht die Differenztemperaturmessung. Ähnlich zur DTA ist die DMC-Apparatur aufgebaut.

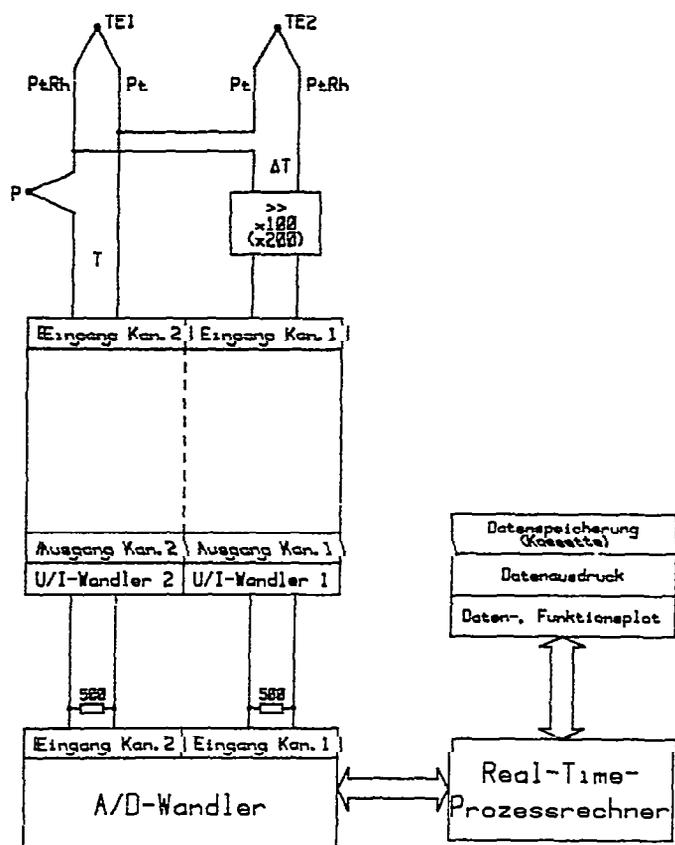


Abb. 2 Prinzip der benutzten Messschaltung. Oben ist die übliche Messwertaufnahme durch Zeitschreiber dargestellt; unten ist die Erweiterung der Rechner-Messwertfassung gezeigt.

tung von Thermogravimetriemessungen einzusetzen, sind erst kürzlich beschrieben worden [3,4].

Wir verwendeten eine Differenz-Thermo-Analyse-Apparatur (DTA) und Differential-Micro-Calorimetrie-Apparatur (DMC) der Firma Linseis (Selb, B.R.D.). Abbildung 1 gibt den schematischen Aufbau für beide Apparaturen wieder. Ein elektronischer Regler erlaubt umschaltbare Aufheizgeschwindigkeiten von $0,1$ bis $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$; die maximale Ofentemperatur liegt bei 1550°C für die DTA und bei 450°C für die DMC.

Abbildung 2 zeigt schematisch für beide Apparaturen die zur Messung benutzte elektrische Schaltung. Die beiden Thermoelemente TE1 und TE2 sind gegeneinander geschaltet, und die resultierende Differenzspannung wird über einen Vorverstärker auf den Eingang 1 eines Mehrkanal-Zeitschreibers gelegt. Ausserdem ist eines der Thermoelemente, etwa TE1, gegen ein Referenzthermoelement P, das elektronisch stabilisiert auf der Referenztemperatur gehalten wird, geschaltet. Die Differenzspannung zwischen TE1 und P kann somit zur Messung der Temperatur dienen, sie wird direkt auf den Eingang 2 des Schreibers gelegt.

Die Verstärker der Schreiberkanäle besitzen jeweils einen Ausgang, der für jede Eingangsempfindlichkeit eine zur Eingangsspannung proportionale Spannung im Bereich von 0 bis 10 V liefert.

1.2 Hardware

Die Ausgangssignale des Schreibers der DTA/DMC-Apparatur haben wir über Koaxialleitungen auf die Eingänge eines Vier-Kanal-A/D-Wandlers (59313 A/D-Converter, Hewlett-Packard) gelegt und dem Tischrechner HP 9825 (Hewlett-Packard) zugeführt. Da die speziellen räumlichen Verhältnisse Kabellängen von etwa 20 m erforderlich machen, wurde hier allerdings aus zwei Gründen eine strommässige Signalübertragung realisiert. Erstens können Spannungsabfälle entlang der Übertragungsleitung zu Fehlmessungen führen, und zweitens werden im allgemeinen, durch die weite räumliche Trennung bedingt, die Geräte verschiedene Erdungsverhältnisse aufweisen und somit Brummschleifen entstehen. Im Sinne von Punkt (i) sind dazu Spannungs-Strom-Wandler-Hybridschaltungen (Analog Devices) mit der erforderlichen externen Beschaltung unmittelbar an die Schreiberausgänge geschaltet worden. Diese Wandler besitzen galvanisch getrennte Ein- und Ausgänge, die die erdungsmässige Entkoppelung von DTA/DMC-Apparatur und Rechner gestatten.

Der Rechner hat einen 16 k-Byte umfassenden Arbeitsspeicher. Er nimmt vom A/D-Wandler die Messdaten auf und verarbeitet sie:

Es ist eine Abspeicherung auf Magnetkassetten möglich, sowie Datenausdruck und Daten- bzw. Funktionsplots. Zur weiteren Peripherie des Rechners gehört eine Real-Time-Clock (RTC), die Interruptmöglichkeiten bietet.

Dieser Aufbau gewährleistet insbesondere flexible Nutzung des Rechners wie oben in Punkt (ii) gefordert. Darüberhinaus ermöglicht eine serielle Schnittstelle RS 232 Datenübertragung zu einem schnellen Fortran-Grossrechner.

2 SOFTWARE

2.0 Vorbemerkungen

Zur Ausführung von DTA/DMC-Messungen mittels Mikroprozessor und anschliessender Auswertung sind geeignete Programme nötig. Der eingesetzte Rechner HP 9825 benutzt eine eng an Basic angelehnte Programmiersprache. Bei der Entwicklung der erforderlichen Programme haben wir insbesondere Wert darauf gelegt, einen Dialogbetrieb zu realisieren [s. Punkt 1.1(iii)]. Dies hat den Vorteil, dass auch nicht eingeweihten Nutzern die Bedienung im vollen Umfang ermöglicht wird. Darüberhinaus wurde das

erforderliche 'Gesamtprogramm' in mehrere separate Programme zerlegt, die sich gegenseitig aufrufen können. Dadurch wird der Programmspeicherbedarf klein und ermöglicht die Verwendung möglichst vieler Messpunkte.

In den folgenden Abschnitten werden vier verschiedene Programme in ihren Möglichkeiten beschrieben. Abschnitt 2.1. enthält die Beschreibung des Messwerverfassungsprogramms, in den Punkten 2.2 bis 2.4 werden Auswertprogramme beschrieben. Kapitel 3 befasst sich mit einer Diskussion des in 2.2 vorgestellten Peakermittlungsprogrammes und des in 2.4 beschriebenen Programmes zur Erstellung von Phasendiagrammen.

2.1 Messwerverfassungsprogramm

An das zur DTA/DMC-Messung zu entwickelnde Messwerverfassungsprogramm haben wir folgende zwei Forderungen gestellt (vgl. Abb. 3).

- (i) Informationen zum Messprotokoll müssen abgefragt werden und
- (ii) Informationen zu den Messbedingungen müssen abgefragt werden.

Beide Punkte sind mittels Dialogbetrieb realisiert worden. Dabei ist insbesondere der Punkt (ii) von Bedeutung: Die Werte von Aufheizgeschwindigkeit sowie Anfangs- und Endtemperatur der Messung bestimmen den zeitlichen Abstand zweier Messpunkte bei der vorgegebenen Zahl von insgesamt 1000 Punktepaaren ($\Delta T, T$) = (Diff.-Temp., Temp.).

Ferner ist die Art des eingesetzten Thermoelementes wichtig zur sofortigen Temperaturbestimmung. Für die einsetzbaren Thermoelemente existieren Tabellen der Thermospannung $U(T)$ als Funktion der Temperatur T . Nach Überprüfung der zugrundeliegenden Eichung sind Least-Square-Polynomfits an die Tabellenwerte gemacht worden; die ermittelten Funktionen $T = T(U)$ bzw. $U = U(T)$ sind im Messprogramm enthalten. Das Programm fragt in 1-Sekundenintervallen die Temperatur der Apparatur ab und startet die Aufnahme von Messpunkten ($\Delta T, T$), sobald T im vorgewählten Temperaturintervall für die Messung liegt. Die Real-Time-Clock führt mit dem zeitlichen Abstand benachbarter Messpunkte als Periode Interrupts zur Aufnahme der Messpunkte aus. Wenn wiederholte Messungen im selben Temperaturbereich gewünscht sind, werden nach jeder Messung die aufgenommenen Daten auf einer Bandkassette abgespeichert, und der Rechner wartet mit der neuen Messung, bis die Temperatur wieder in den gewählten Temperaturbereich kommt. Nach der vorwählbaren Zahl von Messdurchläufen beendet der Rechner die Messung.

2.2 Zeichenprogramm, Peakermittlung, Integration

Das Programm liest die auf Kassette abgespeicherten Daten in den Rechnerspeicher und ermittelt Extremwerte für Temperatur, Differenztemperatur und Zeit. Diese Werte sind die Basis für eine Plotskalierung, die im übrigen frei wählbar ist. Die Übersichtlichkeit und der Informationsge-

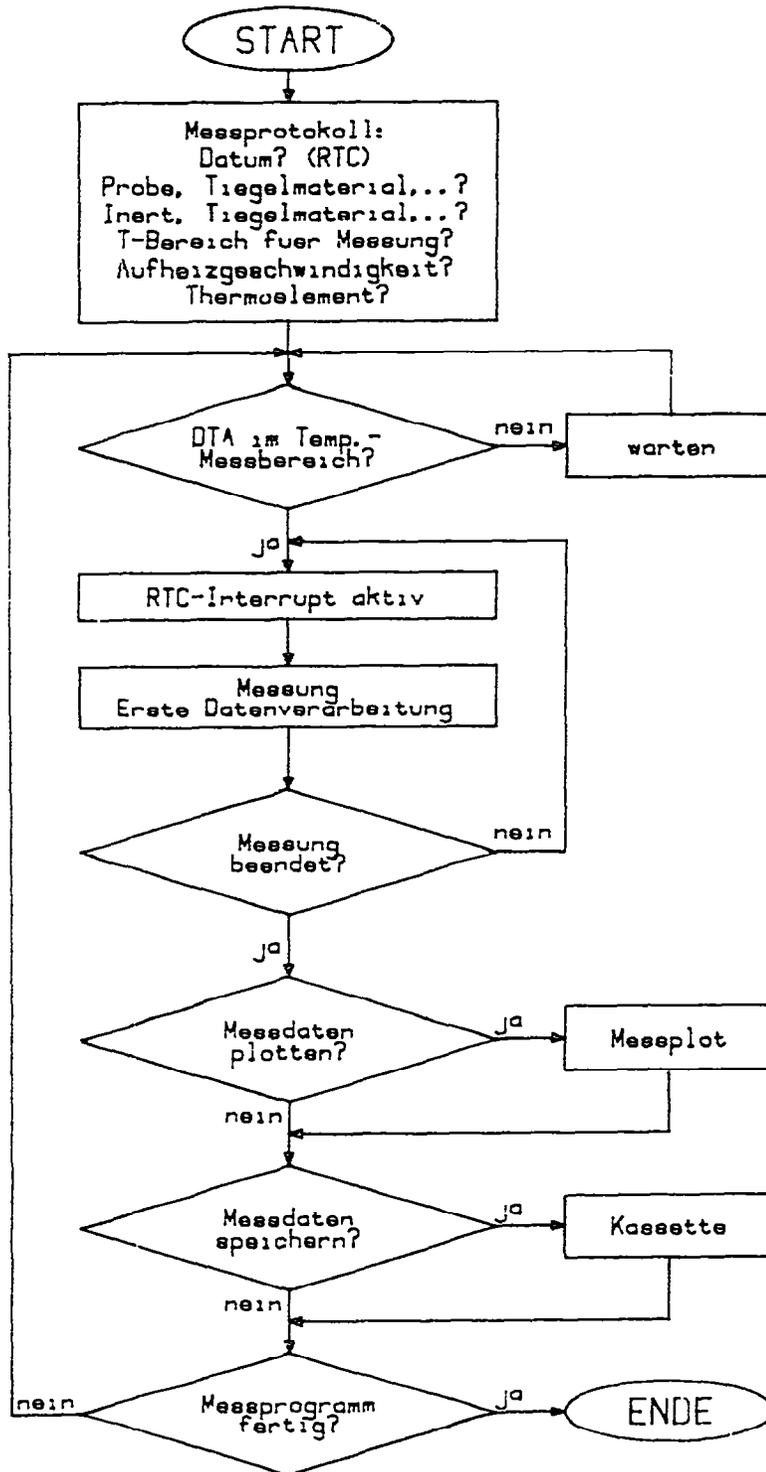


Abb. 3. Prinzipielles Flussdiagramm des Messwerterfassungsprogrammes. Wesentlich sind der zu Beginn erfolgende Dialog zum Messprotokoll, die Kontrolle, ob der Messtemperaturbereich erreicht ist, und die Messung mit erster Datenverarbeitung.

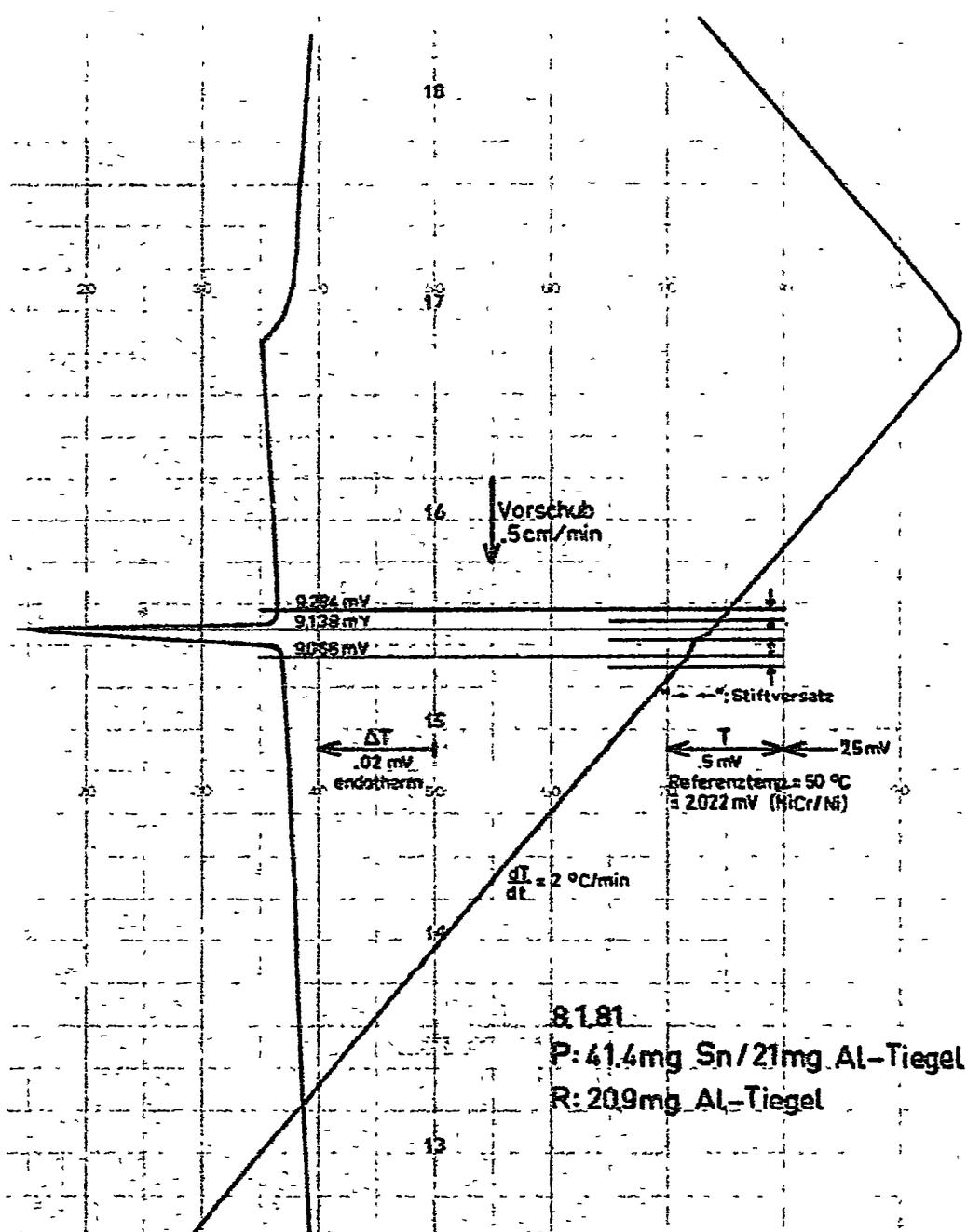


Abb. 4 Zeitschreiberkurve der DMC-Messung am Sn-Schmelzpunkt Die eingetragenen Resultate setzen zeitraubende Handauswertungen voraus

halt dieser Plots ist gegenüber den Zeitschreiberkurven der Messung wesentlich grösser. Die Abbildungen 4 und 5 stellen exemplarisch je eine von fünf Messungen am Schmelzpunkt von reinem Sn (99.999%) dar, wie man sie auf dem Zeitschreiber bzw. vom Rechner erhält.

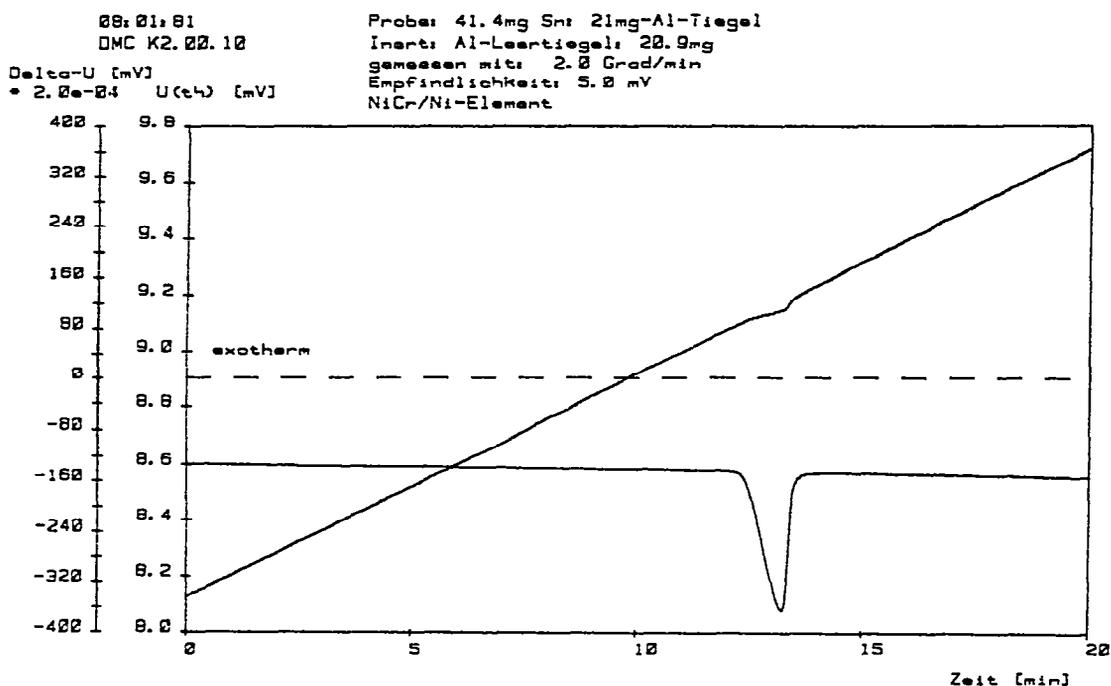


Abb 5 Rechnerplot der DMC-Messung aus Abb. 4 am Sn-Schmelzpunkt

Ferner ist dieses Programm in der Lage, über eine Statistik von Messpunkten Peakbeginn und Peakende eines ΔT -Signals zu berechnen: Dazu wird über eine Gruppe von N Punkten die Standardabweichung der Punkte vom Mittelwert bestimmt, worauf die Gruppe um einen Punkt weiter verschoben und erneut die Standardabweichung berechnet wird. Falls die Differenz der Standardabweichungen einen vorgegebenen Wert überschreitet, definiert man den betreffenden Punkt als Anfangs- bzw. Endpunkt des Peaks. Dieses Verfahren findet bereits in der Röntgenspektroskopie Anwendung [5]. Es wird hier erstmals im Bereich von DTA-Messungen benutzt.

Die Integration der ΔT -Kurve erfolgt innerhalb der ermittelten Peakgrenzen t_0 und t_n . Wir benutzen dazu einen Formalismus, der eng an die Simpson-Integration [6] ($0-n$ = Nummern der Messpunkte im Integrationsintervall)

$$\int_{t_0}^{t_n} \Delta T(t) dt = \frac{t_n - t_0}{3n} \left[\frac{\Delta T(t_0) + \Delta T(t_n)}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} \Delta T(t_i) + 2 \sum_{i=1}^n \Delta T\left(\frac{t_i + t_{i-1}}{2}\right) \right] \quad (1)$$

angelehnt ist. Die Voraussetzung aquidistanter Punkteverteilung im Integrationsintervall ist durch die Messung gegeben. Da ferner die Messpunkte

sehr dicht liegen, darf im letzten Term von Gl. (1)

$$\Delta T\left(\frac{t_i + t_{i-1}}{2}\right) = \frac{\Delta T(t_i) + \Delta T(t_{i-1})}{2}$$

gesetzt werden, so dass sich schliesslich über

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^{t_n} \Delta T(t) dt &= \frac{t_n - t_0}{3n} \left\{ \frac{\Delta T(t_0) + \Delta T(t_n)}{2} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{i=1}^{n-1} \Delta T(t_i) + \sum_{i=1}^n [\Delta T(t_i) + \Delta T(t_{i-1})] \right\} \\ &= \frac{t_n - t_0}{3n} \left\{ \frac{3}{2} [\Delta T(t_0) + \Delta T(t_n)] + 3 \sum_{i=1}^{n-1} \Delta T(t_i) \right\} \end{aligned}$$

die benutzte Formel

$$\int_{t_0}^{t_n} \Delta T(t) dt = \frac{t_n - t_0}{n} \left[\frac{\Delta T(t_0) + \Delta T(t_n)}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} \Delta T(t_i) \right] \quad (2)$$

ergibt. Im Kapitel 3 findet sich hierzu ebenfalls ein Vergleich mit den herkömmlichen Verfahren der Peakintegration, nämlich dem Auszählen von mm²-Kästchen und dem Wiegeverfahren.

2.3 Programm zur Ermittlung kinetischer Daten

DTA-Messungen und kalorimetrische Messungen werden zunehmend verwendet, um über die Kinetik chemischer Reaktionen und Umwandlungen Aufschluss zu erhalten. Insbesondere ist es interessant, numerische Werte für die Aktivierungsenergie, den Frequenzfaktor und den Ordnungsparameter [2,7–9] aus DTA-Messungen zu finden. Das Problem besteht darin, gewonnene Messdaten an Funktionen anzufitten, die die physikalischen Werte als Parameter enthalten.

Da solche Modellfunktionen im allgemeinen eine mathematisch komplizierte Struktur haben, wurde von uns eine leistungsfähige Least-Square-Fit-Methode realisiert. Beliebige nicht-lineare Funktionen werden hier linearisiert, und die Bestimmung der enthaltenen physikalischen Parameter wird auf die Lösung eines linearen Gleichungssystems reduziert. Dies geschieht iterativ, wobei das aus der numerischen Mathematik bekannte Verfahren der Householder-Transformation [10] Anwendung findet.

2.4 Programm für Phasendiagramme aus DTA-Messungen

Unser Ziel bei der Darstellung von Phasendiagrammen war es, suggestive Bilder dieser Diagramme zu erhalten. Das Programm ist im wesentlichen ein Plotprogramm, das aufgenommene Messdaten von den Magnetkassetten liest

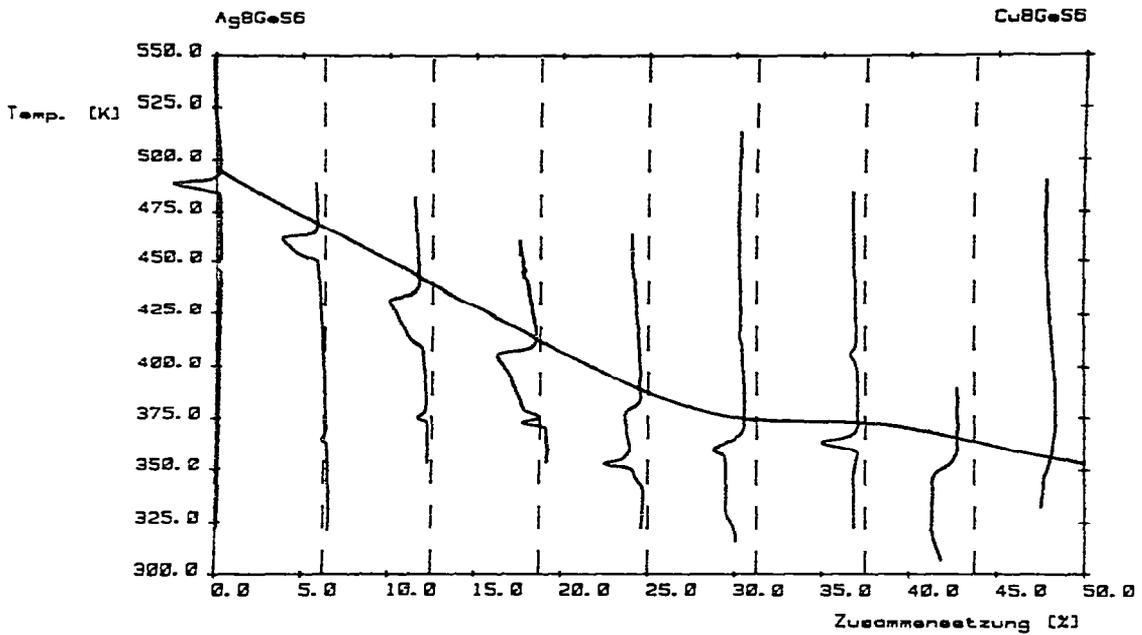


Abb. 6. Phasendiagramm von $\text{Ag}_{8-x}\text{Cu}_x\text{GeS}_6$, $0 \leq x \leq 4$, im Bereich $323 \sim T \sim 513$ K. Gezeigt sind endotherme Aufheizpeaks. Die Peakhöhe ist auf einen konstanten Wert normiert. Die eingezeichnete Linie ist die Phasengrenze für die β - γ -Umwandlung der Proben.

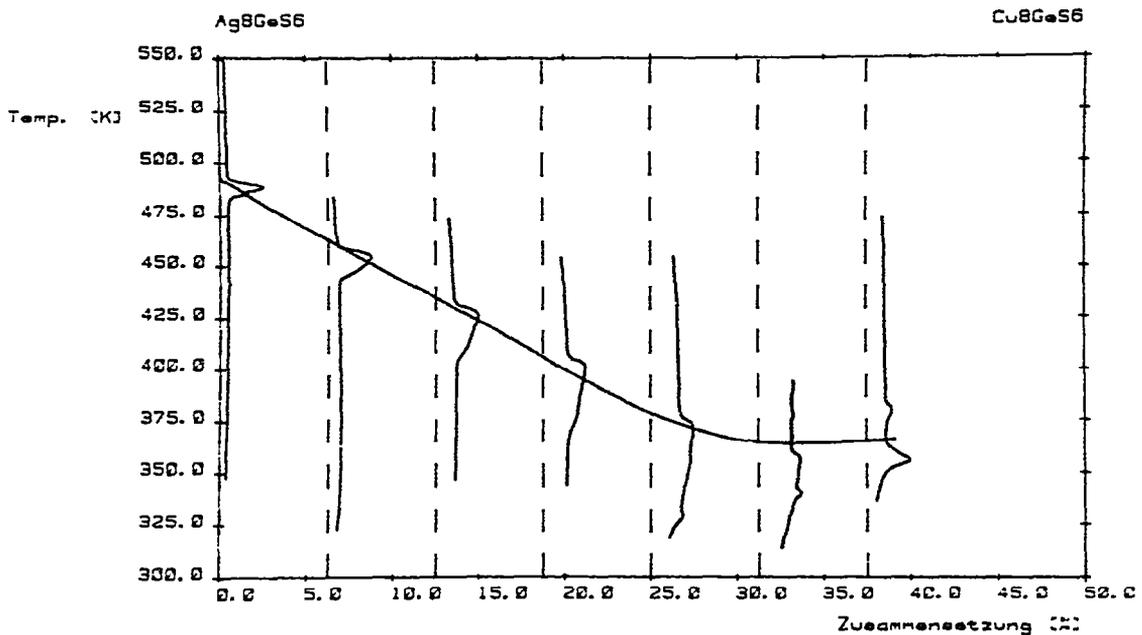


Abb. 7. Das Phasendiagramm von $\text{Ag}_{8-x}\text{Cu}_x\text{GeS}_6$, $0 \leq x \leq 4$, im Bereich $323 \sim T \sim 513$ K wie es sich mit den exothermen Abkühlpeaks darstellt. Die Phasengrenze für die β - γ -Umwandlung ist von Hand in das Diagramm gezeichnet. Die Peakhöhe ist auf einen konstanten Wert normiert.

und die Funktion $\Delta T(T)$ plottet. Im Gegensatz hierzu liefert die normale Messung die zeitabhängigen Funktionen $T(t)$ und $\Delta T(t)$. Die Temperatur T ist als Ordinate des Phasendiagramms aufgetragen, während die Abszisse zwei Bedeutungen hat: Einerseits ist hier die Konzentration aufgetragen, andererseits enthält die Abszisse wegen der Auftragung der Funktionen $\Delta T(T)$ einen Massstab für ΔT . Auch dieses Programm erfragt im Dialogbetrieb die zum Plot nötigen Informationen. Die erhaltenen Resultate sind sehr anschauliche Darstellungen von Phasendiagrammen [1,11], wie die Abb. 6 und 7 zeigen. Im Kapitel 3.2 finden sich nähere Ausführungen.

3. AUSGEWAHLTE BEISPIELE. DISKUSSION

3.1 Peakermittlung und Integration

Für das Metall Zinn (die Reinheit der Probe war 99.999%) ist fünfmal hintereinander in einer DMC-Messung der Schmelzpunkt gemessen worden. Dabei sind parallel zur Messwerterfassung mit dem Rechner auch Zeitschreiberkurven aufgenommen worden. Die Resultate der Handauswertung der Zeitschreiberkurven und der Rechnerauswertung werden in diesem Abschnitt verglichen und diskutiert.

(a) Peakgrenzenermittlung

In der Tabelle 1 sind für die fünf gemessenen Schmelzpeaks die Thermospannungswerte für Peakbeginn, Peakspitze und Peakende angeführt, wie sie aus der Zeitschreiberkurve abgelesen werden können und wie sie die Rech-

TABELLE 1

Vergleich zwischen Handauswertung und Rechnerauswertung

Wiedergegeben sind die Thermospannungswerte für Peakbeginn, Peakspitze und Peakende von fünf Messungen am Schmelzpunkt von Sn. Die letzten beiden Zeilen enthalten die Mittelwerte sowie die zugehörige Standardabweichung. Näheres erläutert der Text

	Anfang (mV)		Spitze (mV)		Ende (mV)	
	Hand	Rechner	Hand	Rechner	Hand	Rechner
Peak 1	9.066	9.072	9.138	9.147	9.284	9.232
Peak 2	9.058	9.052	9.146	9.122	9.246	9.207
Peak 3	9.042	9.067	9.118	9.142	9.222	9.227
Peak 4	9.036	9.062	9.128	9.132	9.236	9.217
Peak 5	9.050	9.067	9.134	9.142	9.262	9.227
Mittel	9.050	9.064	9.133	9.137	9.250	9.222
Fehler	± 0.011	± 0.007	± 0.009	± 0.009	± 0.021	± 0.009

nerauswertung ergibt. Die Übereinstimmung der Resultate ist gut, jedoch zeigt der Fehler für den Thermospannungswert des Peakendes, dass sich in die Handauswertung leicht grössere Ungenauigkeiten einschleichen können, die im wesentlichen auf subjektive Fehler zurückführbar sein dürften. Die vorgeschlagene statistische Methode (s.2.2) vermeidet solche Schwankungen, ist aber trotzdem nicht ganz frei von subjektiven Einflüssen. Da für DTA-Messungen gilt, dass das Ende eines thermischen Effektes zwischen Peakspitze und Peakende liegt [1,2], finden wir über die Handauswertung eine Thermospannung am Schmelzpunkt von 9.192 mV, während die Rechnerauswertung den Wert 9.180 mV liefert. Diese Werte sind die Mittelwerte aus den Thermospannungen für Peakspitze und Peakende. Die Übereinstimmung unserer auf zwei verschiedene Weisen ermittelten Werte zeigt, dass die hier benutzte Methodik und die Realisierung der Datenübertragung über eine Entfernung von 20 Metern einwandfreie Ergebnisse liefert. Die zur Peakgrenzenermittlung benutzte Methode führt zu gleichen Resultaten wie die Handauswertung, jedoch mit geringerer Streuung. Da die Peakgrenzen die Integrationsgrenzen für die Flächenberechnung des Peaks sind, ist dieses Resultat besonders wichtig.

Zur Peakgrenzenermittlung wurde im vorliegenden Fall über eine Gruppe von $N = 20$ Messpunkten des ΔT -Signals der Mittelwert berechnet und die Standardabweichung ermittelt. Wie schon in 2.2. erwähnt, ist dieses Ergebnis

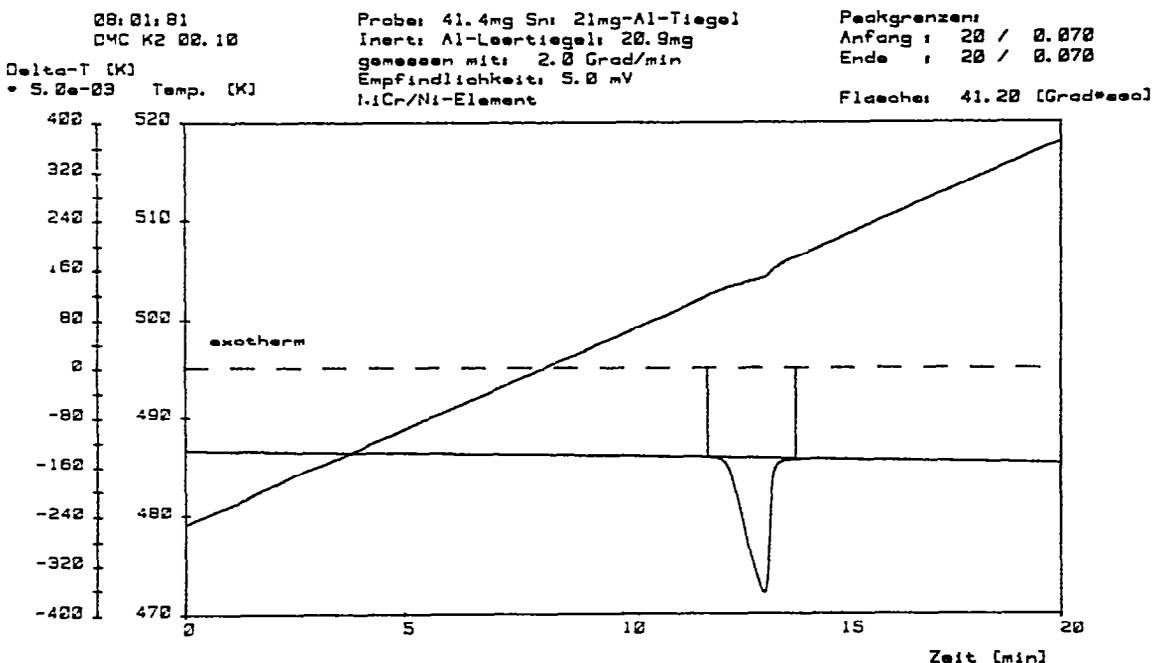


Abb. 8. vollständiger Rechnerplot der Messung am Schmelzpunkt von Sn. Mit der Darstellung absoluter Temperaturachsen, der Angabe von Peakgrenzen sowie der Auswertung der Peakfläche ist der Informationsgehalt wesentlich grösser als in Abb. 4. Die Gesamtzeit zur Erstellung des Diagramms beträgt etwa 12 min.

TABELLE 2
 Vergleich der Integrationsergebnisse für die fünfmal nacheinander gemessenen Schmelzpeaks von Sn
 Näheres siehe Text.

	Zählung		Wägung		Rechner	
	Fläche (K sec)	Konst. $\times 10^3$ (cal K ⁻¹ sec ⁻¹)	Fläche (K sec)	Konst. $\times 10^3$ (cal K ⁻¹ sec ⁻¹)	Fläche (K sec)	Konst. $\times 10^3$ (cal K ⁻¹ sec ⁻¹)
Peak 1	38.0 ± 1.5	15.69 ± 0.62	44.8 ± 0.6	13.31 ± 0.18	41.2	14.47
Peak 2	40.7 ± 1.9	14.65 ± 0.68	45.0 ± 0.9	13.25 ± 0.26	40.9	14.58
Peak 3	39.7 ± 3.5	15.02 ± 1.32	44.0 ± 0.1	13.55 ± 0.03	40.7	14.65
Peak 4	38.5 ± 3.5	15.48 ± 1.41	43.3 ± 1.3	13.77 ± 0.41	40.7	14.65
Peak 5	41.6 ± 2.2	14.33 ± 0.76	43.9 ± 0.5	13.58 ± 0.15	40.5	14.72
Mittel	39.7 ± 1.5	15.03 ± 0.56	44.2 ± 0.7	13.49 ± 0.21	40.8 ± 0.3	14.61 ± 0.09

mit dem Resultat der um einen Punkt verschobenen Punktgruppe verglichen worden. Eine Änderung in der Standardabweichung um den Wert $\epsilon = 0.07$ wurde als Kriterium für das Erreichen der Peakgrenze gewählt. In der speziellen Wahl von N und ϵ liegt also die Subjektivität dieser Methode begründet. Allerdings geht diese Subjektivität bei mehrfachen Messungen eines Peaks in immer gleicher Weise in die Auswertung ein; grössere Schwankungen werden so vermieden.

Allgemein lässt sich zur Wahl der Parameter N und ϵ in dieser statistischen Methode noch folgendes feststellen: Hat man es mit relativ scharf begrenzten Peaks zu tun, so empfiehlt sich ein kleiner Wert für N (nur 2% aller ΔT -Punkte in unserem Beispiel) und ein grösserer Wert für ϵ (7% in unserem Beispiel). Umgekehrt ist es bei langsam ansteigenden oder abfallenden Peaks, wo über ein grösseres Punktezahlintervall geringere Änderungen der Standardabweichungen vorkommen.

Zur Eichung der Apparatur am Schmelzpunkt von Sn ist nun noch festzustellen, dass der Thermospannung von 9.180 mV (Mittelwert aus Peakspitzen- und Peakende-Thermospannung) aus der Rechnerauswertung die Schmelztemperatur von 505.1 K [12,13] entspricht. Abbildung 8 zeigt den Rechnerplot der Messung mit dieser Eichung für die Thermolemente. Der aus der Handauswertung erhaltene Thermospannungswert für den Schmelzpunkt liegt um nur 0.13% höher (s. vorne). Dies rechtfertigt das beschriebene Vorgehen. Dem Bild ist auch das Integrationsergebnis für die Peakfläche zu entnehmen.

(b) Integration

Für das herkömmliche Verfahren des Auszählens von mm^2 -Kästchen ist jeder der fünf gemessenen Peaks fünfmal auf Millimeterpapier übertragen worden. Die erste Spalte der Tabelle 2 enthält in der linken Teilspalte die entsprechenden Mittelwerte und Standardabweichungen für die gefundene Peakfläche, die rechte Teilspalte zeigt die aus der eingesetzten Probenmasse (41.4 mg) und der Schmelzenthalpie 14.4 cal g^{-1} [13] von Sn berechnete kalorimetrische Eichkonstante der Apparatur. Zur Integration durch Wägung wurde jeder Peak fünfmal fotokopiert, ausgeschnitten und gegen eine 4 cm^2 grosse Referenzfläche, die aus der Nahe des jeweiligen Peaks genommen wurde, ausgewogen. Die linke Seite der zweiten Spalte der Tabelle 2 enthält die Einzelergebnisse und deren Fehler, rechts ist wieder die Eichkonstante angegeben. Diese Methode scheint relativ genauer zu sein, liefert jedoch um etwa 10% höhere Flächenwerte als das Auszahlverfahren. Die grosse Diskrepanz blieb auch bei wiederholter Auswertung bestehen. Entsprechend ist die Eichkonstante K um 10% kleiner, denn $K = m(\Delta H/A)$, wobei m die eingesetzte Probenmasse ist, ΔH die Schmelzenthalpie bezeichnet und A die Peakfläche ist. In beiden Verfahren sind demnach subjektive Einflüsse sowohl auf den Ergebniswert, wie auch auf den Fehler von entscheidener Bedeutung.

Die letzte Spalte der Tabelle 2 enthält schliesslich die Integrationsergebnisse, wie sie vom Rechner innerhalb der ermittelten Peakgrenzen nach Gl. (2) berechnet werden. Es ist in diesem Zusammenhang vielleicht bemerkenswert, dass die Rechnerintegration Werte liefert, die zwischen den Ergebnissen der ersten beiden Methoden liegen, dabei aber näher an die Resultate des Auszahlverfahrens reicht. Betrachtet man die Mittelwerte und Standardabweichungen der Ergebnisse der drei Verfahren, so lässt sich hier ebenso wie bei der Peakgrenzenermittlung eine bessere Konstanz der Rechnerwerte erkennen. Dies ist von Bedeutung im Hinblick auf eine Eichung der Apparatur mit dem Ziel, quantitative Warmemengen zu bestimmen.

3.2 Phasendiagramm des Argyrodit-Cuprodit-Systems

Die Verbindung Ag_8GeS_6 kommt auch in der Natur als das Mineral Argyrodit vor. Von diesem Mineral ausgehend wird eine ganze Stoffklasse als 'Argyrodite' bezeichnet [14–16]. In letzter Zeit galten etliche Untersuchungen [14,15] diesen Verbindungen. Insbesondere ist dabei die Eignung dieser Substanzen als Silberionenleiter von Interesse gewesen.

Entsprechend der Stochiometrie Ag_8GeS_6 lässt sich im Argyrodit teilweise Ag^+ durch Cu^+ substituieren; es gilt dann die neue Stochiometrie $\text{Ag}_{8-x}\text{Cu}_x\text{GeS}_6$, $0 \leq x \leq 8$. Reines Argyrodit, $x = 0$, hat nach unserer Messung [15] bei einer Temperatur von 219°C einen β - γ -Übergang (vgl. auch Lit. 17), der sich mit zunehmendem Einbau von Cu zu immer niedrigeren Temperaturen verschiebt. Erste Ergebnisse für die Parameterwerte $x = 1$ und $x = 2$ wurden von Matje [15] bereits beschrieben. Die Abb. 6 und 7 zeigen im Bereich von $0 \leq x \leq 4$ die DTA-Messungen zur Ermittlung des Phasendiagramms des Argyrodit-Cuprodit-Systems im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 240°C . Man erkennt deutlich das Absinken der Temperatur für den β - γ -Übergang, der zusätzlich durch die übliche Phasendiagrammdarstellung gekennzeichnet ist. Zudem scheint für $x \leq 2$ die Temperaturabsenkung für den β - γ -Übergang linear von der Konzentration abzuhängen. Zusätzlich sind speziell in den endothermen Aufheizkurven der Messungen (Abb. 6) kleine Peaks bei niedrigen Temperaturen zu finden, die zu Übergängen in noch nicht näher untersuchte 'Übergangsphasen' gehören könnten [15]. Ferner ist die Übereinstimmung der Lagen endothermer und exothermer Peaks (Aufheiz- und Abkühlkurven) recht gut.

DANKSAGUNG

Diese Arbeit ist im Rahmen eines Forschungsprojektes entstanden, das vom Forschungsminister des Landes NW (B.R.D.) finanziell gefördert wurde. Für private Mitteilungen und Ratschläge sind die Autoren den Herren Dr. P. Matje und Dr. U. Staudt zu Dank verpflichtet. Dr. U. Staudt stellte auch ein Plotprogramm für die Anfertigung von Zeichnungen zur Verfügung.

LITERATUR

- 1 D Schulze, Differentialthermoanalyse, DVW, Berlin, 1972.
- 2 M I Pope und M D. Judd, Differential Thermal Analysis, Heyden, London, 1977.
- 3 J.E. House, Jr., Thermochim. Acta, 48 (1981) 83.
- 4 J.E. House, Jr., Thermochim. Acta, 48 (1981) 165.
- 5 H.P. Klug und L.E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, Wiley, New York, London, 1974
- 6 I N Bronstein und K.A Semendjajew, Taschenbuch der Mathematik, Verl. H. Deutsch, Zurich, 1969
- 7 J.H Sharp, in R.C. Mackenzie (Ed.), Differential Thermal Analysis, Vol. 2, Academic Press, London, New York, 1972, p. 47.
- 8 J Šesták, V. Satava und W.W Wendlandt, Thermochim. Acta, 7 (1973) 333.
- 9 J Blazejowski, Thermochim. Acta, 48 (1981) 109.
- 10 J. Stoer, Einführung in die numerische Mathematik I, Springer, Berlin, 1976.
- 11 W Gutt und A.J Majumdar, in R.C. Mackenzie (Ed), Differential Thermal Analysis, Vol 2, Academic Press, London, New York, 1972, p 79.
- 12 R C Weast (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Cleveland, OH, 1974
- 13 W W Wendlandt, Thermal Methods of Analysis, Wiley, New York, 1974.
- 14 J von Unterrichter, Dissertation, Munchen, 1976.
- 15 P. Matje, Dissertation, Essen, 1979.
- 16 W.F. Kuhs, R. Nitsche und K Scheunemann, Mater. Res Bull., 14 (1979) 241.
- 17 O Gorochov, R. Fichet und J. Flahaut, C.R. Acad. Sci. Ser. C, 263 (1966) 1422