

# Kopplung kalorimetrischer mit optischen Methoden und deren Anwendung zur Entschmierung von DSC-Kurven<sup>1</sup>

U. Ulbrich \* und H.K. Cammenga

*Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig, Hans-Sommer-  
Straße 10, 38106 Braunschweig (Germany)*

(Eingegangen am 16. Juni 1993; angenommen am 17. Juni 1993)

## **Zusammenfassung**

Das Mettler FP 84-Kalorimeter wird für simultane thermo-optische Messungen in den Lichtweg eines Polarisationsmikroskops gebracht. Das optische Signal sollte im Gegensatz zum thermischen Signal nicht durch den Kalorimeteraufbau verschmiert sein. Eine Entschmierung der gemessenen DSC-Werte kann unter anderen mit zwei Verfahren durchgeführt werden: nach der Tian-Gleichung und durch Lösung des Faltungsintegrals. Die für die Lösung des Faltungsintegrals benötigte Apparatefunktion des verwendeten Kalorimeters ist zugänglich aus der thermischen Antwort auf einen kurzen Lichtimpuls, der auf einen schwarzen Körper im Probeniegel trifft. Ziel ist ein Vergleich der beiden Entschmierungsverfahren mit dem optischen Signal aus der Doppelbrechungs-Änderung eines Kristalls.

## **Coupling of calorimetric with optical methods and its application to the deconvolution of DSC curves**

### **Abstract**

The Mettler FP 84 calorimeter is positioned in the light path of a polarisation microscope for simultaneous thermo-optical measurement. In contrast to the thermal signal the optical signal should not be convoluted by the calorimeter. A desmearing of the measured DSC signal is possible by two procedures: by using the equation of Tian or by solving the convolution integral. To solve the convolution integral it is necessary to know the apparatus function. This may be obtained from the thermal response on a short light pulse which hits a black object in the sample pan. The aim is to compare the two procedures of desmearing with the optical signal by a change in double refraction of a crystal.

\* Korrespondent.

<sup>1</sup> Vorgestellt auf den 10. Ulmer Kalorimetrietagen, Ulm, Deutschland, 17.–19. März 1993.

## GERÄTEKONFIGURATION

Das Mettler Thermoanalysensystem FP 800 besteht aus dem Steuergerät FP 80 und der DSC-Meßzelle FP 84, in der mit Aluminiumtiegel, die kalt verschweißt werden, gemessen werden kann. Der Ofen des FP 84 besteht aus zwei aufklappbaren Nickelplatten, zwischen denen sich die Meßfühlerplatte befindet. Es sind Messungen von  $-60$  bis  $+300^{\circ}\text{C}$  bei einer maximalen Heizrate von  $\pm 20 \text{ K min}^{-1}$  möglich. Weiterhin ist eine gleichzeitige Untersuchung der thermischen und optischen Eigenschaften einer Probe möglich, dazu wird die Probe in kleine Saphir- oder Glastiegel gefüllt.

Für die thermo-optischen Messungen wird das FP 84 in den Lichtweg eines Mikroskops gebracht. Das Licht der Mikroskoplampe durchläuft vor und hinter dem Mettler-Kalorimeter zwei Polarisationsfilter. Ein Photowiderstand wird als Detektor von einer Konstantspannungsquelle ( $1.5 \text{ V}$ ) gespeist, mit einem Digitalmikroamperemeter gemessen und an den Meßrechner ausgegeben.

Eine unmittelbare Anwendung dieser simultanen thermo-optischen Analysenmethode ergibt sich daraus, daß das optische Signal im Gegensatz zur DSC-Messung nicht thermisch "verschmiert" ist. Ein Vergleich des — mit verschiedenen Verfahren entschmierten — thermischen Meßsignals mit der optischen Messung kann Hinweise auf die Güte der Entschmierung geben.

In der Literatur beschreiben viele Autoren "ihr" Entschmierungsverfahren; auch viele Anwender — soweit sie denn überhaupt entschmieren — haben auf ihrem Auswerterechner meist nur ein Standardprogramm installiert und entschmieren damit alle Messungen gleichartig. Die beiden "Bibeln" der Thermischen Analyse beschreiben auch jeweils nur eine grundlegende Entschmierungsmethode: die Entschmierung nach Tian über die Ableitung(en) der Meßkurve und mittels der Bestimmung von Signalzeitkonstanten des Kalorimeters [1] bzw. die Entschmierung über die Apparatfunktion des Kalorimeters und eine Lösung des Faltungsintegrals [2].

## ENTSCHMIERUNG VON DSC-KURVEN

*Verschmierung*

Das DSC-Signal eines Kalorimeters wird prinzipiell verfälscht aufgezeichnet; es ist durch Wärmeleitstrecken und deren Wärmewiderstände thermisch verschmiert (verzerrt und verzögert). In Analogie zur elektrischen Netzwerktheorie kann ein Kalorimeter dargestellt werden mit

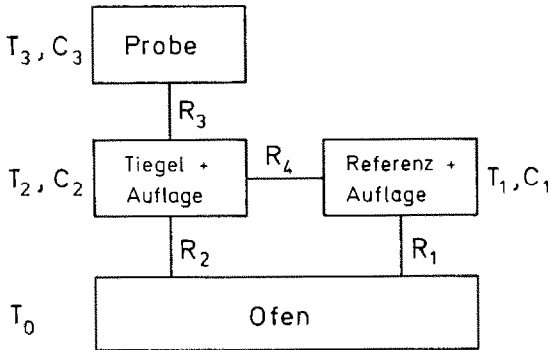


Abb. 1. R-C-Modell eines DSC-Kalorimeters.

einigen (wenigen) Wärmekapazitäten und Wärmewiderständen. Wie Abb. 1 zeigt, sind dies der Ofen des Kalorimeters (der eine im Vergleich zur Probe und Vergleichsprobe unendliche Wärmekapazität haben soll), der Probentiegel einschließlich der Probentiegelaufgabe (die auch einen Teil der Meßfühlerplatte des Kalorimeters beinhaltet), der Referenztiegel einschließlich der Referenztiegelaufgabe und natürlich die zu vermessende Probe selbst, die für dieses Modell als in sich (thermisch) homogen angenommen wird.

### Entschmierung nach der Tian-Gleichung

#### Tian-Gleichung 1. Ordnung

Ebenso wie das Produkt eines elektrischen Widerstandes mit einer Coulomb'schen Kapazität ergibt auch das Produkt eines Wärmewiderstandes mit einer Wärmekapazität eine Zeitkonstante. Ohne die Widerstände und Kapazitäten des Kalorimeters einzeln zu kennen, sind Zeitkonstanten direkt aus der DSC-Messung zugänglich. Zur Entschmierung der Meßkurve nach der Tian-Gleichung wird die Ableitung, multipliziert mit der Signalzeitkonstanten, auf die Originalkurve addiert:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{\text{decon}} = \left(\frac{dq}{dt}\right) + \tau_1 \left(\frac{d^2q}{dt^2}\right) \quad (1)$$

#### Tian-Gleichung 2. Ordnung

Ausgehend von einem Deltasignal (einem Signal der Breite Null und von unendlicher Höhe, dessen Integral genau Eins ergibt) als Funktion von Wärmefreisetzung der Probe wird das gemessene Signal als die Summe zweier Exponentialfunktionen dieses Impuls-signals angenommen (so genannte Impulsantwort). Mathematisch läßt sich durch Addition des

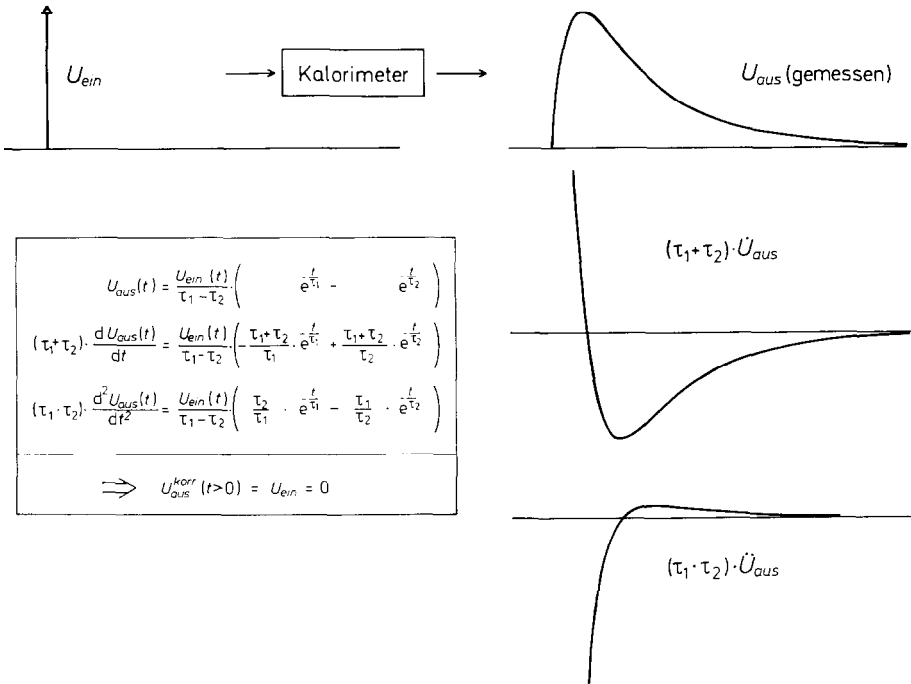


Abb. 2. Enterschmierung nach der Tian-Gleichung 2. Ordnung.

Meßsignale mit der ersten und der zweiten Ableitung des (verschmierten) Meßsignals, multipliziert mit der Summe bzw. dem Produkt nun zweier Signalzeitkonstanten, die tatsächliche (Ausgangs)-Funktion zurückberechnen (Abb. 2).

### Direkte Entschmierung über die Apparatfunktion

Betrachtet man die Verschmierung des tatsächlichen Signals  $g(x)$  in der Probe als eine mathematische Verknüpfung mit einer Apparatfunktion  $f(x)$  des verwendeten Kalorimeters, so kann man über ein sogenanntes Faltungsintegral die verschmierte Kurve  $h(x)$  berechnen (Abb. 3). Dieser Weg ist jedoch meist nur für Testzwecke der verwendeten Algorithmen sinnvoll, wenn eine synthetisch am Rechner erzeugte theoretische (wahre) Funktion  $g(x)$  mit einer bekannten, gemessenen Apparatfunktion  $f(x)$  zu einer numerisch verschmierten Kurve umgerechnet wird, bei der (als Ausgangskurve) die entschmierten Daten bekannt sind und für einen späteren Vergleich herangezogen werden können.

In der Praxis muß dagegen der umgekehrte Weg beschritten werden: aus einer gemessenen DSC-Kurve  $h(x)$  und einer ebenfalls durch geeignete Experimente zugänglichen Apparatfunktion  $f(x)$  soll numerisch die (unbekannte) wahre Signalform  $g(x)$  ermittelt werden. Das bedeutet

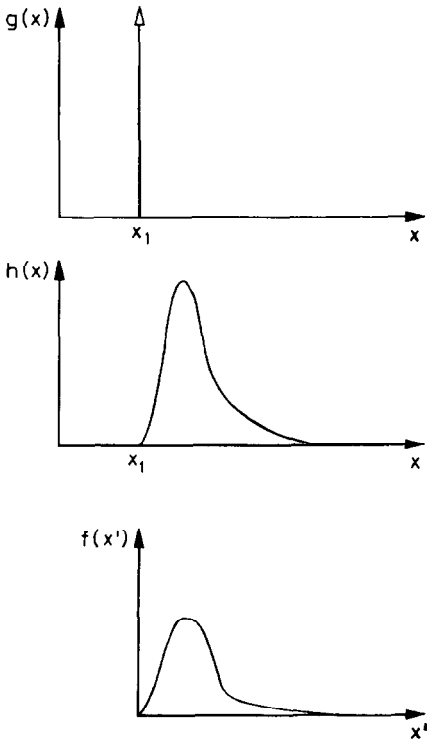


Abb. 3. Theoretische Funktion, gemessene Funktion und Apparatfunktion [2].

mathematisch die Lösung des Faltungsintegrals, die nicht direkt zugänglich ist wie das Faltungsprodukt, sondern für die Iterationsalgorithmen angewendet werden müssen.

#### *Diskretisierung des Faltungsintegrals*

Das mathematische Faltungsintegral

$$h(x) = \int g(x - x')f(x') dx' \quad (2)$$

liegt für alle Anwendungen in der DSC-Kalorimetrie nicht als geschlossene analytische Funktion vor, sondern bedingt durch die Meßwertaufnahme existieren sowohl die verschmierte Funktion  $h(x)$  als auch die Apparatfunktion  $f(x)$  in Form von diskreten, äquidistanten Punkten auf der Zeit — bzw. bei konstanter, bekannter Heizrate auch auf der Temperaturachse:

$$h_n = \sum_{i=1}^n g_{n-i+1}f_i \quad (3)$$

Somit erhält man für  $n$  Punkte der gemessenen Funktion  $h(x)$  genau  $n$  Gleichungen, die als Unbekannte genau  $n$  Punkte der wahren Funktion

$g(x)$  enthalten. Die  $n$  Gleichungen mit  $n$  Unbekannten sind lösbar; diese Gleichungen ergeben aufgelöst nach der theoretischen Funktion  $g(x)$

$$g_n = \frac{1}{f_1} \left( h_n - \sum_{i=1}^n g_{n-i} f_{i+1} \right) \quad (4)$$

Da in allen Berechnungen eine Division durch das erste Element der Apparatefunktion  $f_1$  erfolgt und dieses in der Regel einen kleinen Zahlenwert hat, ist die genaue Bestimmung dieses ersten Elements wichtig. Der hierbei gemachte Fehler tritt nicht nur im ersten berechneten Punkt  $g_1$  auf, sondern pflanzt sich mit diesem Algorithmus über alle Punkte der berechneten Funktion  $g(x)$  fort. Die Fehler der ersten Werte von  $g(x)$  werden in der weiteren Berechnung mit den größer werdenden Gewichten der gemessenen Werte  $h(x)$  multipliziert, was wiederum zu wachsenden Fehlern in den neuen  $g(x)$ -Werten führt. In diesem Fall existiert also eine relative ungünstige "Fehlerfortpflanzung". Dies ist jedoch keine Eigenart der hier vorgestellten Entfaltungsmethode, sondern gilt stets für die Entfaltungsoperation als einem grundsätzlich differentiellen Verfahren [3–5].

#### *Rekursion des Faltungsintegrals*

In einem anderen Ansatz zur Lösung des Faltungsintegrals

$$h(x) = \int g(x - x') f(x') dx' \quad (5)$$

geht Höhne [6] rekursiv von der gemessenen Funktion (0. Näherung) aus

$$g_0(x) = h(x) \quad (6)$$

und bestimmt nun durch Rückfaltung der 0. Näherung mit der Apparatefunktion  $f(x)$  und Differenzbildung die Abweichung von der gemessenen Funktion  $h(x)$ . Die Abweichung wird zur 0. Näherung addiert; dadurch erhält man die 1. Näherung

$$g_1(x) = g_0(x) + \left[ h(x) - \int g_0(x) f(x) dx \right] \quad (7)$$

Auf gleichem Weg erhält man nun aus der 1. Näherung die 2. Näherung

$$g_2(x) = g_1(x) + \left[ h(x) - \int g_1(x) f(x) dx \right] \quad (8)$$

Allgemein kann man den Schritt von der  $(i - 1)$ . Näherung zur  $i$ . Näherung

schreiben

$$g_i(x) = g_{i-1}(x) + \left[ h(x) - \int g_{i-1}(x)f(x) dx \right] \quad (9)$$

### *Fourier-Transformation*

Einem Faltungsintegral im Zeit-Raum entspricht eine Multiplikation im Fourier-Raum, d.h. eine Multiplikation der beiden Fourier-Transformierten von Apparatfunktion

$$F(\omega) = \int \exp(-2\pi i\omega t)f(t) dt \quad (10)$$

und wahrer Funktion

$$H(\omega) = \int \exp(-2\pi i\omega t)h(t) dt \quad (11)$$

ergibt die Fourier-Transformierte der gemessenen Funktion:

$$G(\omega) = F(\omega)H(\omega) \quad (12)$$

$$g(t) = \int \exp(2\pi i\omega t)G(\omega) d\omega$$

## ENTSCHMIERUNG DER GEMESSENEN KURVEN

### *Bestimmung der Geräteparameter des FP 84*

Die für die Lösung des Faltungsintegrals benötigte Apparatfunktion des verwendeten Kalorimeters ist aus einem schnellen, schlagartigen thermischen Ereignis zugänglich, z.B. aus dem thermischen Signal einer keimbildungsgesteuerten Phasenumwandlung oder aus der thermischen Antwort auf einen kurzen Lichtimpuls, der auf einen schwarzen Körper im Probeniegel des Kalorimeters trifft. Dies kann entweder der Lichtstrahl eines Diaprojektors sein, der durch den kurz geöffneten Verschluss einer Spiegelreflexkamera fällt, oder ein noch lichtintensiverer Laserstrahl (Abb. 4).

Im Kalorimeter wird im Glastiegel ohne Deckel schwarzes Eisenoxid als Lichtabsorber vermessen. Das Experiment zur Bestimmung einer Sprungantwort ließ sich nur bezüglich des Ausschaltsprungs des Lasers durchführen, eine Messung des Einschaltsprungs ist zunächst an der fehlenden

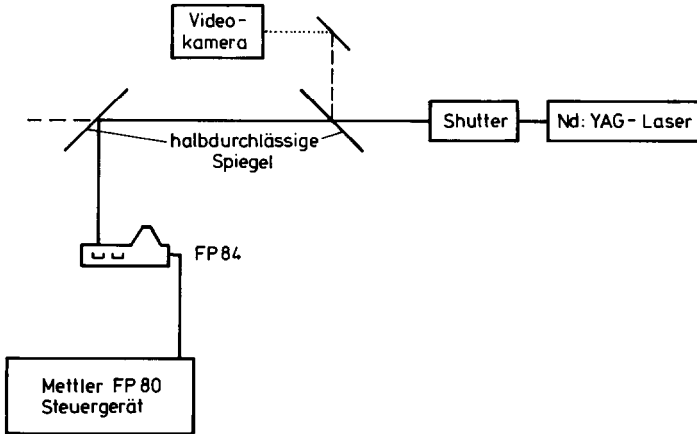


Abb. 4. Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Apparatefunktion.

Langzeitkonstanz der Laserenergie — bedingt durch eine ungenügende Stabilität von dessen Thermostatentemperatur — gescheitert.

#### *Bestimmung der Apparatefunktion*

Sehr gut läßt sich dagegen eine Impulsantwort (die Breite des Laserimpulses liegt mit einer Sekunde im Bereich des Meßpunkteabstandes des Kalorimeters) aufnehmen. Die ersten (unterschiedlich großen) Impulse in Abb. 5 werden kontinuierlich belichtet, die Zeitbestimmung erfolgt während der Messung manuell. Eine nachfolgende Auszählung auf der Videoaufzeichnung ergibt Werte zwischen 0.96 und 1.06 s. Die späteren (gleichmäßigeren) Impulse werden gepulst und mit vorgegebener Pulszahl

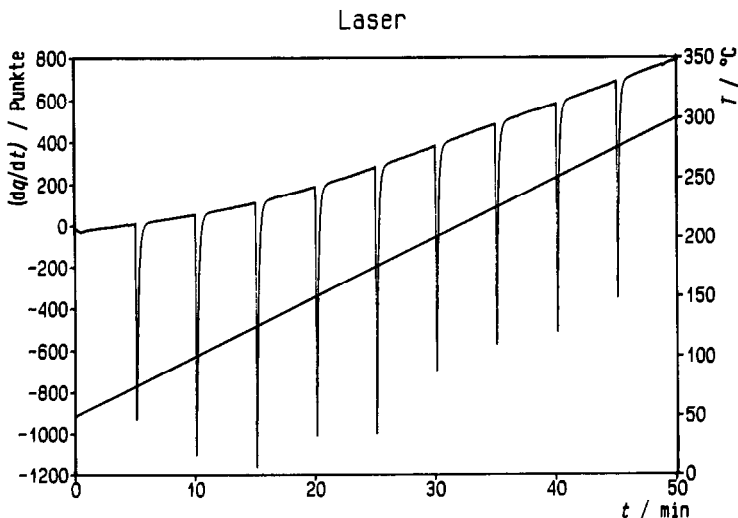


Abb. 5. Impulsantwort des Kalorimeters auf eine Bestrahlung mit Laserenergie.



automatisch gestoppt; Pulszahl und -frequenz sind so gewählt, daß sich als Impulsdauer ebenfalls 1,0 s ergibt (Abb. 5).

Die so gemessenen Impulsantworten werden noch basislinienkorrigiert und auf ein Integral von 1 normiert; daher ist eine unterschiedliche Bestrahlungsenergie der einzelnen Messungen nicht entscheidend. Ein Vergleich der verschiedenen erhaltenen Apparatefunktionen über die Temperatur (50–250°C) ergibt innerhalb einer Meßreihe von Apparatefunktionen, die mit einem Temperaturabstand von 25 K aufgenommen sind, einerseits zwischen benachbarten Messungen nur minimale Unterschiede, aber andererseits auch eine erkennbare Tendenz über die gesamte Meßreihe, daß bei höheren Temperaturen die Relaxation des Impulses zurück zur Basislinie etwas schneller erfolgt. Demgegenüber ergeben Vergleiche von Apparatefunktionen bei gleichen Temperaturen aus verschiedenen Meßreihen jedoch merkbare Unterschiede, die vermutlich aus der thermischen Ankopplung der Probe im Tiegel bzw. aus eventuellen Positionsunterschieden des Glastiegels im Kalorimeter (Lage auf den Meßpunkten der Thermosäule) herrühren.

#### *Bestimmung der größten Signalzeitkonstanten*

Die größte Signalzeitkonstante  $\tau_{\text{sig}}$  des Kalorimeters kann aus dem auslaufenden Teil des Meßsignals, also dem exponentiellen Einlaufen in den stationären Zustand, bestimmt werden. Hier stehen mehrere verschiedene mathematische Algorithmen zur Verfügung, die alle einen exponentiellen Verlauf der DSC-Kurve voraussetzen (siehe dazu Abb. 6.)

*Tangentenmethode* Die Tangentenmethode bestimmt die Zeitdifferenz zwischen einem Punkt im abklingenden Teil der DSC-Kurve und dem Schnittpunkt der Tangente an diesem Kurvenpunkt mit der Basislinie, die genau der gesuchten Zeitkonstanten entspricht. Dabei muß die Tangente so weit hinter dem Wendepunkt liegen, daß sich an verschiedenen Kurvenpunkten gleiche Werte für  $\tau_{\text{sig}}$  ergeben [1]. In Abb. 6(a) sind zwei

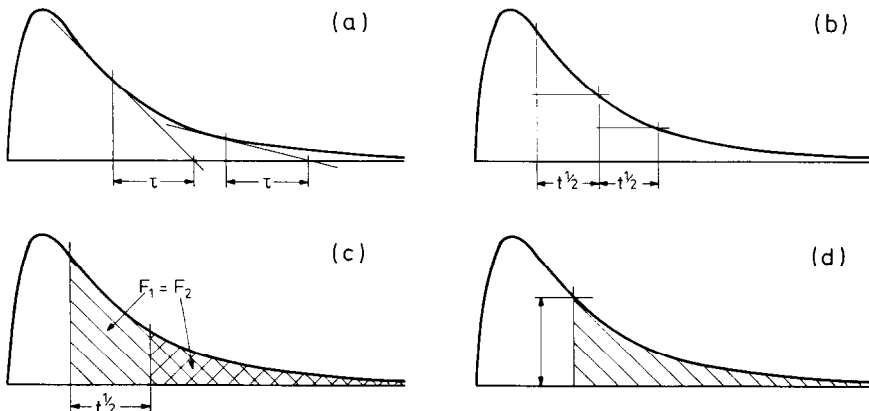


Abb. 6. Bestimmung der größten Signalzeitkonstanten.

Tangenten an verschiedenen Punkten der DSC-Kurve dargestellt. Der mathematische Algorithmus lautet:

$$\tau_{\text{sig}} = \frac{(dq/dt) - (dq/dt)_{\text{basis}}}{-(d^2q/dt^2)} \quad (13)$$

*Halbwertsmethode.* Die Halbwertsmethode bestimmt im abklingenden Teil des Meßsignals die Halbwertszeit, aus der sich direkt die Zeitkonstante bestimmen läßt. Da heute alle Kalorimeter zur Meßwertaufnahme an einen Rechner (im Gegensatz zu den früher verwendeten Analogschreibern) angeschlossen sind, werden ihre Meßwerte nicht nur digitalisiert, sondern auch in diskreten Zeitabständen abgespeichert. Diese Zeitdifferenz zwischen zwei Werten bestimmt entscheidend auch die Genauigkeit bzw. den Fehler der aus der Halbwertsmethode erhaltenen Signalzeitkonstanten:

$$\tau_{\text{sig}} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \quad (14)$$

Dieses Verfahren kann differentiell, also durch direkte Bestimmung des halben Wertes zwischen DSC-Kurve und Basislinie (Abb. 6(b)) und/oder integral angewendet werden, also durch Bestimmung der halben Fläche unter dem abklingenden Kurventeil (Abklingfläche) der DSC-Kurve (Abb. 6(c)).

*Methode der verbleibenden Abklingfläche.* Eine dritte Methode geht von der verbleibenden Abklingfläche aus und dividiert diese durch den momentanen Wert der DSC-Kurve (Abb. 6(d)):

$$\tau_{\text{sig}} = \frac{\int [(dq/dt) - (dq/dt)_{\text{basis}}] dt}{(dq/dt) - (dq/dt)_{\text{basis}}} \quad (15)$$

*Methode nach dem Reaktionsmaximum.* Ein viertes Verfahren geht von dem Maximum der DSC-Kurve aus und berechnet unter der Annahme, daß bereits hier nur noch die größte Zeitkonstante wirke, daraus diese Signalzeitkonstante [7]:

$$\tau_{\text{sig}} = \frac{t_{\text{max}} - t}{\ln(dq/dt) - \ln(dq/dt)_{\text{max}}} \quad (16)$$

*Vergleich der Bestimmungsmethoden.* Alle vier Verfahren zur Berechnung von  $\tau_{\text{sig}}$  können auf eine gemessene Impulsantwort, auf eine gemessene Sprungantwort des Kalorimeters und auch auf fast jede beliebige Meßkurve angewendet werden, da bei großen Unterschieden

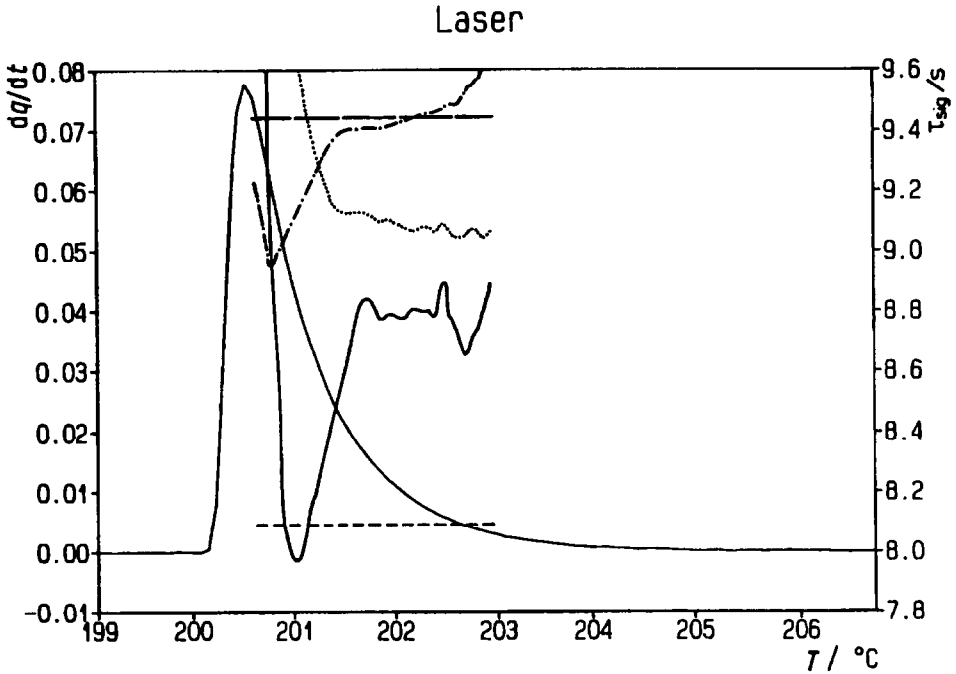


Abb. 7. Zeitlicher Vergleich unterschiedlich berechneter Signalzeitkonstanten: —, Tangentenmethode, ---, differentielle Halbwerts-methode; — · —, integrale Halbwerts-methode; · · ·, Abklingfläche, · · ·, Reaktionsmaximum.

zwischen der ersten und der zweiten Signalzeitkonstanten (meist eine Größenordnung) der Fehler durch noch nicht ganz abgeklungene weitere Exponentialfunktionen vernachlässigbar ist. Ein dennoch auftretender Fehler ist beim letztgenannten Verfahren durch den Algorithmus bedingt, da dieser davon ausgeht, daß bereits im Maximum nur noch die gesuchte Signalzeitkonstante wirksam sei; andererseits aber ist hier die Streuung bei sehr kleinen Meßwerten (ganz zum Schluß des auslaufenden Meßsignals) deutlich geringer als bei den anderen Methoden (Abb. 7).

### Vergleich des thermischen mit dem optischen Signal

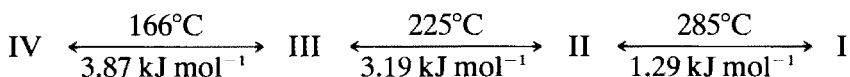
Zum Vergleich von DSC und thermo-optischer Analyse (TOA) müssen zwei unterschiedliche, simultan gemessene Signale einander gegenübergestellt werden. Einen solchen Vergleich haben Hess und Eysel bereits versucht [8].

Das thermische DSC-Signal ist ein differentielles Signal, während das Doppelbrechungssignal sich integral verhält. Als mathematische Manipulation vor einem Vergleich kann nun entweder das optische Signal differenziert oder das thermische Signal integriert werden. Obwohl beide Wege theoretisch dieselbe Vergleichbarkeit erwarten lassen, ist der Fehler bei der Programmierung einer Differenzierung des TOA-Signals (Peakverbreiterung ohne reale Veränderung in der Probe, Verstärkung des Signalrauschens) ungleich größer als der Fehler bei der Programmierung einer Integration des DSC-Signals, so daß dieser Weg im folgenden gewählt wird.

Vor einer Integration werden die thermischen Meßwerte kalibriert und basislinienkorrigiert, die optischen Meßwerte werden evtl. mit invertierter Achsenskalierung aufgetragen. Anschließend werden die thermischen Meßwerte einer Reihe verschiedener Entschmierungsverfahren unterworfen und die Ergebnisse gemeinsam in einem Plot dargestellt.

#### MESSUNGEN AN RUBIDIUMNITRAT

Während die meisten doppelbrechenden Salze bei einer Phasenumwandlung einen Wechsel zwischen zwei unterschiedlich stark doppelbrechenden Phasen aufweisen, treten bei Rubidiumnitrat direkte Übergänge von einer doppelbrechenden zu einer einfachbrechenden Phase, von dieser wieder zu einer doppelbrechenden und schließlich nochmals zu einer einfachbrechenden Phase auf [9]:



In der visuellen Beobachtung der Probe durch das Mikroskop während des nicht-isothermen Temperaturprogramms sieht man im polarisierten Licht deutlich den Übergang zwischen der dunklen (einfachbrechenden) und der farbigen (doppelbrechenden) Phase bzw. umgekehrt. Wenn mehrere Kristalle (Nadeln) gemeinsam in einem Experiment vermessen werden, kann man manchmal auch visuell die getrennten Umwandlungszeitpunkte der Kristalle beobachten.

Im folgenden werden nur die Abkühlumwandlungen untersucht, die Aufheizmessungen sind alle thermisch kontrolliert.

#### *Phasenumwandlung II → III*

Dieser Phasenübergang ist auch in der Abkühlmessung noch am stärksten thermisch kontrolliert und damit der relativ langsamste der drei

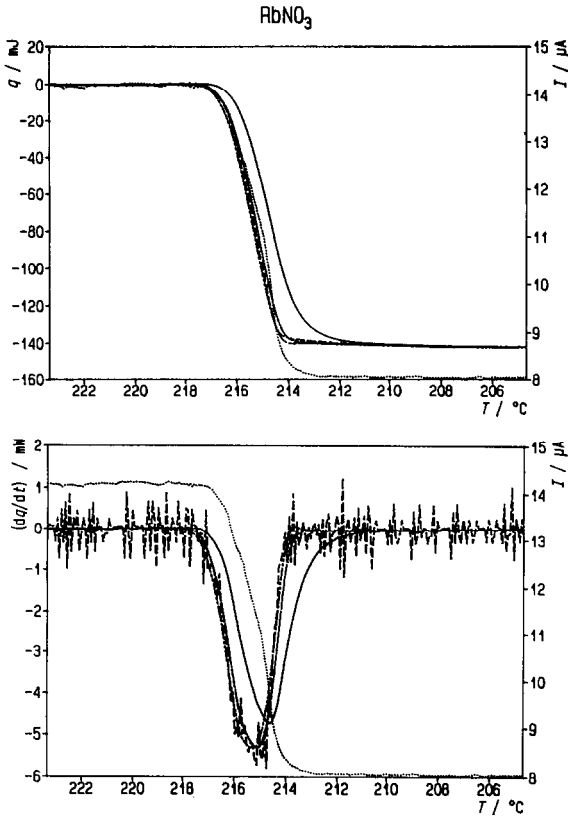


Abb. 8. Phasenumwandlung II  $\rightarrow$  III: — Meßkurve, - - - Tian 1. Ordnung,  $\cdots\cdots$  Tian 2. Ordnung; - - - - Lösung des Faltungsintegrals,  $\cdots\cdots\cdots$  TOA.

hier untersuchten Umwandlungen. Die im polarisierten Licht farbigen Kristalle werden dunkel, in zwei der Messungen ist eine Keimbildung im Volumen und das anschließende Wachsen des Keims über die gesamte Länge des Kristalls beobachtet worden.

Die nach drei verschiedenen Verfahren entschlerten Meßkurven in Abb. 8 unterscheiden sich nicht; da eine Auswahl des Entschmierungsverfahrens nicht erforderlich ist, reicht ein einfacher, schneller Algorithmus wie die Entschmierung nach der Tian-Gleichung 1. Ordnung völlig aus.

### Phasenumwandlung I $\rightarrow$ II

Diese Phasenumwandlung ist nicht mehr allein thermisch kontrolliert, es zeigt sich gleichfalls eine kinetische Kontrolle über die Keimbildung, eine Unterkühlung findet aber nicht statt. Die im polarisierten Licht dunklen Kristalle zeigen jetzt bunte Doppelbrechungsfarben, deren Entstehen im Mikroskop beobachtet werden kann.

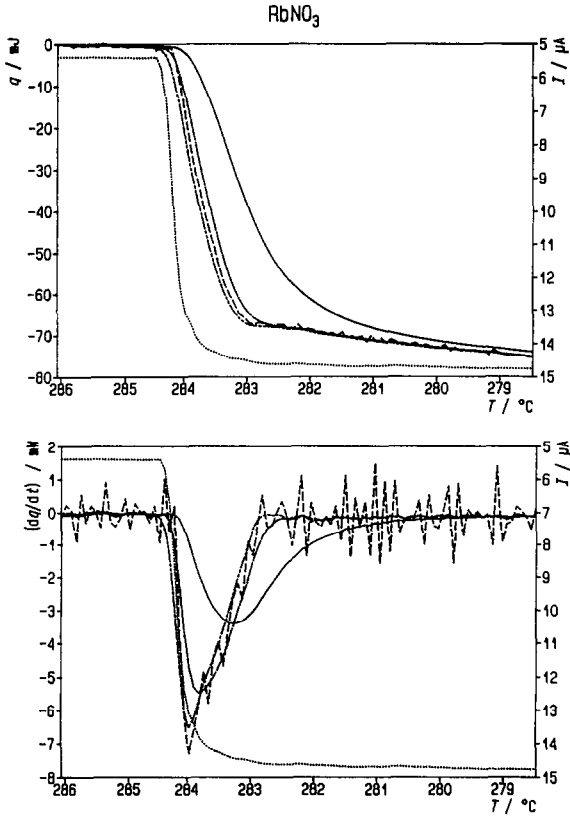


Abb. 9. Phasenumwandlung I→II: — Meßkurve, - - - Tian 1. Ordnung, — · — Tian 2. Ordnung, · · · · Lösung des Faltungsintegrals, · · · · TOA.

Die nach drei verschiedenen Verfahren entschmierten Meßkurven in Abb. 9 unterscheiden sich jetzt, die Unterschiede der Leistungsfähigkeit einzelner Entschmierungsverfahren zeigen sich in der differentiellen Auftragung am besten in der Spitze des entschmierten DSC-Peaks und in der integralen Auftragung im Vergleich des Peak-Onsets.

#### Phasenumwandlung III→IV

Dieser Phasenübergang ist in der Abkühlmessung deutlich unterkühlt und keimbildungsgesteuert. Im polarisierten Licht treten während der Umwandlung wieder die bekannten Doppelbrechungsfarben niedriger Ordnung auf.

Die nach drei verschiedenen Verfahren entschmierten Meßkurven in Abb. 10 unterscheiden sich deutlich. Zur Entschmierung solch schneller Reaktionen ist nun eine sorgfältige Auswahl des Entschmierungsverfahrens und eine zeitaufwendigere Bestimmung der Apparatefunktion des benutzten Kalorimeters erforderlich.

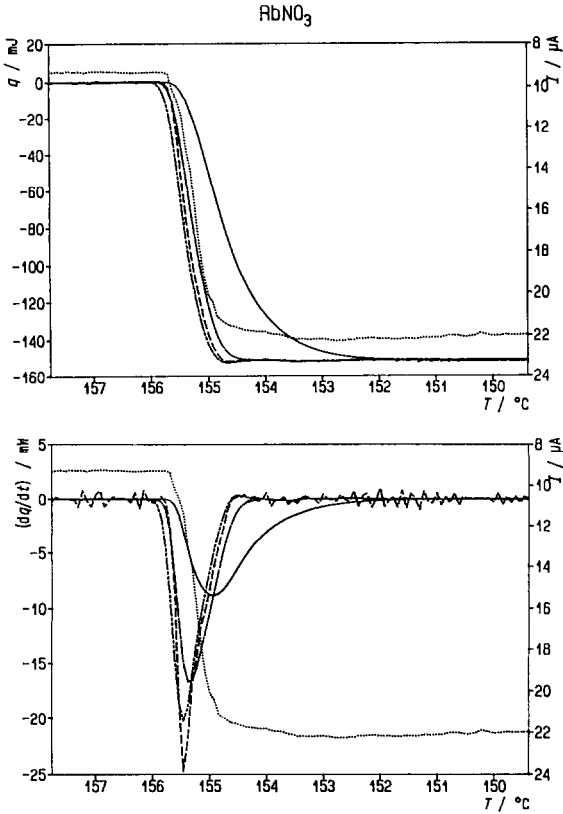


Abb. 10. Phasenumwandlung III  $\rightarrow$  IV: — Meßkurve, — · — Tian 1. Ordnung, — · · — Tian 2. Ordnung; - - - Lösung des Faltungsintegrals, · · · · · TOA.

## LITERATUR

- 1 W.F. Hemminger und H.K. Cammenga, Methoden der Thermischen Analyse, Springer-Verlag, Berlin, 1. Aufl., 1989, Kap. 5.8.1.2.
- 2 W. Hemminger und G. Höhne, Grundlagen der Kalorimetrie, Verlag Chemie, Weinheim, 1979, Kap. 6.3.
- 3 F.R. Keßler, Numerische Entfaltung von Meßwertfunktionen zur zeitdynamischen Signalanalyse, Abh. Braunsch. Wiss. Ges., 41 (1989) 211–221.
- 4 St. Wiesner and E. Woldt, An algorithm for the reconstruction of the true specimen signal of a differential scanning calorimeter, Thermochim. Acta, 187 (1991) 357–362.
- 5 H.-J. Flammersheim, N. Eckardt and W. Kunze, The deconvolution of DSC curves in the experimental time domain, Thermochim. Acta, 187 (1991) 269–274.
- 6 G.W.H. Höhne, On de-smearing of heat-flow curves in calorimetry, Thermochim. Acta, 22 (1978) 347–362.
- 7 St. Sarge, Dynamische Kalorimetrie zur Bestimmung der Reinheit organischer und anorganischer Substanzen und der Energetik und Kinetik elementorganischer Umlagerungsreaktionen, Dissertation, TU Braunschweig, 1988, S. 34, Gl. (4.5).
- 8 S. Hess and W. Eysel, Comparison of DSC and optical transmission measurements of polymorphic transitions, J. Therm. Anal., 35 (1989) 627–638.
- 9 K.-H. Breuer and W. Eysel, The calorimetric calibration of differential scanning calorimetry cells, Thermochim. Acta, 57 (1982) 317–329.