

BEOBACHTUNG VON FESTSTOFFUMWANDLUNGEN MIT SIMULTANER DTA- UND MIKROWELLENABSORPTIONS- MESSUNG

HANS-LOTHAR KELLER

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, D 2300 Kiel 1 (B.R.D.)

(Eingegangen am 2 März 1982)

ABSTRACT

A combination of differential thermal analysis and the microwave cavity perturbation method was developed and used to investigate solid state transformations as well as the fusion of inorganic compounds. The results of experiments with test samples are reported. The combined method seems to be applicable for organic and inorganic compounds.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über den Aufbau zur simultanen Untersuchung mit der Differentialthermoanalyse und der Mikrowellenresonatorstörungsmethode berichtet. Die Untersuchungen dienen zur Feststellung von Feststoffumwandlungen unterschiedlichen Charakters. Die Apparatur gestattet die Untersuchung luftempfindlicher Substanzen, da in evakuierten Quarzampullen gearbeitet wird. Es werden die Ergebnisse der Testmessungen an NH_4Cl , AgJ , KClO_4 und PbCl_2 vorgestellt. Die Kombination dieser beiden Messmethoden ist für die Anwendung auf anorganische und organische Verbindungen geeignet.

EINLEITUNG

Die Systeme $\text{TlCl}/\text{PbCl}_2$ [1] und $\text{TlBr}/\text{PbBr}_2$ [2] wurden mittels Differential-Thermoanalyse und Röntgenbeugungsmethoden kürzlich neu untersucht. Bei den Verbindungen Tl_3PbCl_5 und Tl_3PbBr_5 wurde jeweils eine sehr langsam verlaufende Umwandlung der Kristallstruktur beobachtet. Thermoanalytisch ist dieser Vorgang recht schwierig zu erfassen, dagegen tritt die Phasenumwandlung bei Röntgenbeugungsuntersuchungen mit einer Guinier–Simon-Kamera offen zutage. Die geringe Umwandlungsgeschwindigkeit erlaubte die Darstellung grobkristalliner Proben von Tl_3PbCl_5 und Tl_3PbBr_5 . Die Bestimmung der Kristallstrukturen der Hoch- und Tieftemperaturmodifikationen beider Verbindungen [3–7] zeigten, dass während der kristallographischen Umwandlungen Metallionen diffundieren müssen. Um diesen Vorgang direkt nachweisen zu können, wurden Mikrowellenexperi-

mente in einem offenen Resonator (Fabry-Perot Resonator) ausgeführt. Ansatzpunkt für diese Untersuchungen stellte die Arbeit von Gebhardt et al. [8] über Leitfähigkeitsmessungen von AgJ im Mikrowellenbereich dar. Im Gegensatz zur Bestimmung der frequenzabhängigen Ionenleitfähigkeit des α -AgJ wurde bei den eigenen Messungen [2,6] eine Temperaturabhängigkeit im kleinen Frequenzbereich zwischen 13,12 und 13,13 GHz ermittelt. Methodisch bedingte Unsicherheiten traten bei Temperaturvergleichen der Ergebnisse aus DTA- und Mikrowellenuntersuchungen für Substanzen mit mehreren, eventuell dicht aufeinanderfolgenden Umwandlungen auf. Zur Behebung dieses Nachteils wurde eine Messanordnung entworfen, die simultane DTA- und Mikrowellenmessungen erlaubt. Die ersten Ergebnisse mit einigen Testsubstanzen sollen hier vorgestellt werden.

EXPERIMENTELLES

Die zur Verfügung stehende Messzelle für die simultane DTA- und Mikrowellenuntersuchung ist für luftempfindliche Substanzen geeignet. Als Gefäßmaterial wurde Quarzglas gewählt, da es eine relativ geringe Störung des Resonators bewirkt und sich gegenüber vielen Substanzen inert verhält. Um eine grosse Empfindlichkeit der Mikrowellenmessung zu erhalten, ist die Wandstärke des Quarzrohres gering zu halten. Wir verwendeten Rohre mit Wandstärken zwischen 0,2 und 0,8 mm. Die in Abb. 1 skizzierte Messzelle ist für Substanzmengen zwischen 200 und 500 mg dimensioniert. Im unteren Bereich befindet sich auf einem Führungsrohr (Innen \varnothing 2 mm, Aussen \varnothing 3 mm) der Probenraum (Innen \varnothing 3,5 mm, Aussen \varnothing 5 mm). In diesen Raum ragt eine eingeschmolzene Quarzkapillare von 1,5 mm Aussendurchmesser (Wandstärke 0,2 mm), die der Aufnahme des Thermoelements dient (vgl. Abb. 1, Teil A). Am oberen Ende der Ampulle wurde nach erfolgtem Abschmelzen unter Vakuum eine zweite, fast identische Konstruktion (Abb. 1, Teil B) angeschmolzen. In diesem Probenbecher befindet sich die Vergleichssubstanz für die DTA-Messung. Auf eine Einschmelzung zur Aufnahme des Thermoelements 2 wurde verzichtet. Das Ende des Thermoelements taucht direkt in die Vergleichssubstanz (hier SiO_2). Die Messzelle ist von einem Heissluft durchströmten Quarzrohr konzentrisch umgeben. Die Lufttemperatur wird mit Hilfe eines Widerstandsthermometers (Pt 100) und eines Thyristorreglers vorgegeben. Die Probentemperatur wird mit dem Thermoelement 1 ermittelt. Es wurden Mantelthermoelemente mit einem Thermopaar aus Fe/Konst. von 1 mm Durchmesser verwendet. Die Temperatur- und DTA-Werte wurden von einer DTA-Registriereinheit (Fa. Netzsch) verarbeitet. Die hier beschriebene DTA-Messanordnung zeigt aufgrund des unterschiedlichen Abstandes der Proben- und Vergleichssubstanz von der Heizquelle auch eine Temperaturdifferenz zwischen beiden Messstellen. Dieser Nachteil musste wegen der Kombination mit der Mikrowellenun-

tersuchung in Kauf genommen werden. Die Auswertung wurde hierdurch jedoch nicht wesentlich beeinträchtigt. Der Verlauf der Basislinie liess sich über weite Strecken durch Geradengleichungen beschreiben, so dass durch

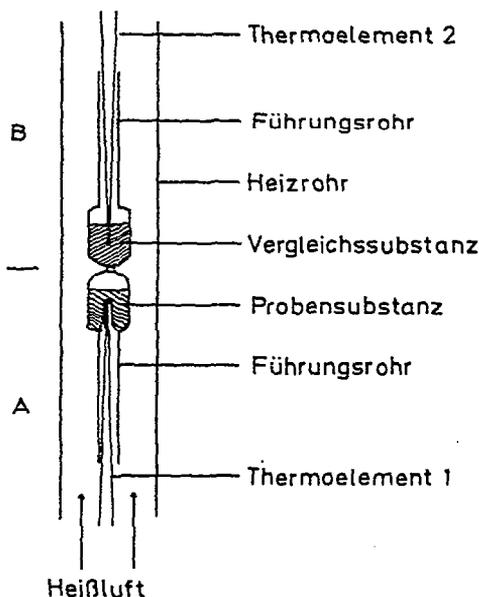


Abb. 1. Messzelle für simultane DTA- und Mikrowellenuntersuchungen.

Differenzbildung der Messwerte und dieser berechneten Geraden ein horizontales DTA-Diagramm zu erhalten ist.

Für die simultane Messung wurde die DTA-Messzelle in einen Fabry-Perot-Resonator eingebracht. Heiz- und Führungsrohre stehen senkrecht zur

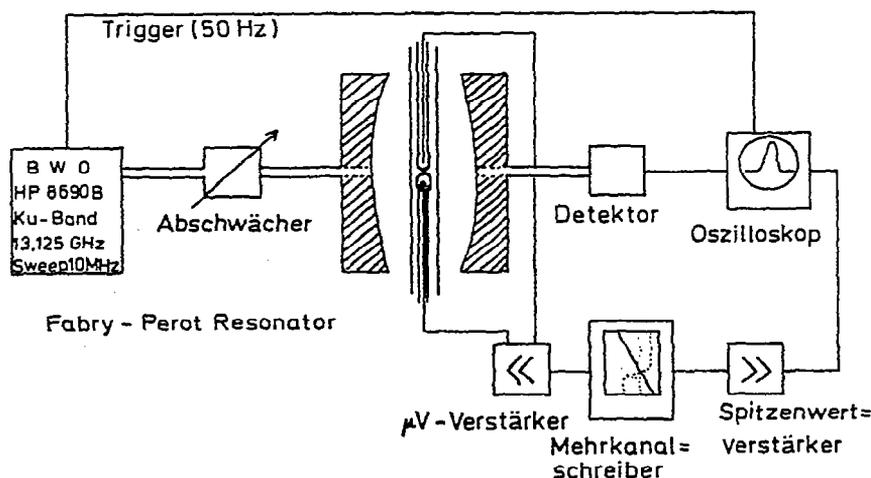


Abb. 2. Simultanmessplatz für DTA-Mikrowellenabsorption.

Resonatorachse und dienen gleichzeitig zur Justage der Probe im Zentrum des Resonators, der möglichst mit einer Fundamentalmode TEM_{00q} ($q = 2n + 1$) betrieben wird. In diesem Falle befindet sich die Probe im Maximum eines H-Feldes und der störende Einfluss der Quarzapparatur und der Thermolemente ist am geringsten. Die hier angesprochenen Störungen sind jedoch von einer solchen Grössenordnung, dass quantitative Aussagen bezüglich der Leitfähigkeit mit Sicherheit unzulässig sind. Aus diesem Grunde wurde bewusst ein möglichst geringer Aufwand für den im folgenden beschriebenen Mikrowellenmessplatz betrieben.

Elektromagnetische Strahlung im Ku-Frequenzband (12,40–18,00 GHz) wurde mit einem Rückwärtswellenoszillator (Hewlett Packard HP 8690 B) erzeugt. Zur Darstellung der Resonatorcurve wurde die Frequenz von 13,12 bis 13,13 GHz im 50 Hz-Rhythmus variiert. Die Mikrowellenstrahlung wurde mit Rechteckhohlleitern ($15,80 \times 7,90$ mm innen) über einen variablen Abschwächer in den abstimmbaren Fabry-Perot-Resonator (Spiegel \varnothing 200 mm) geleitet. Von dem gegenüberliegenden Hohlspiegel führte ein Rechteckhohlleiter zu einer Detektordiode, die mit einem Kathodenstrahl-oszilloskop verbunden war. Das Y-Signal des Oszilloskops wurde über einen Spitzenwertverstärker auf einen Messverstärkereingang der DTA-Registriereinheit (Netzsch) gegeben und auf einem Schreiber mit den zugehörigen Temperatur- und DTA-Signalen registriert (vgl. Abb. 2).

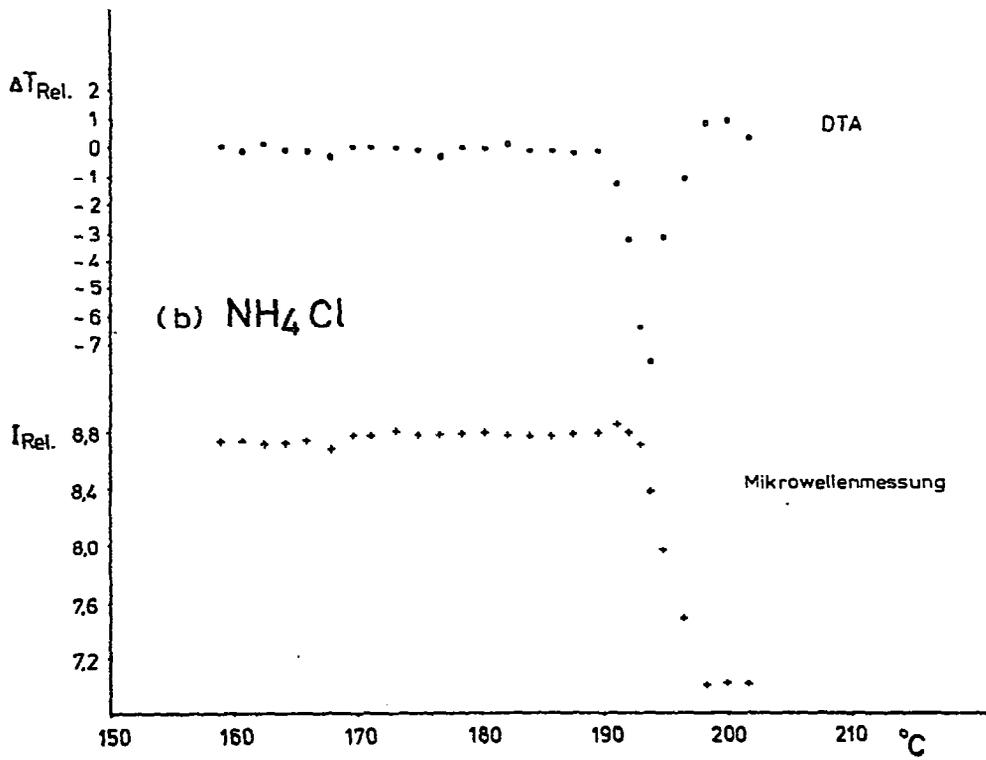
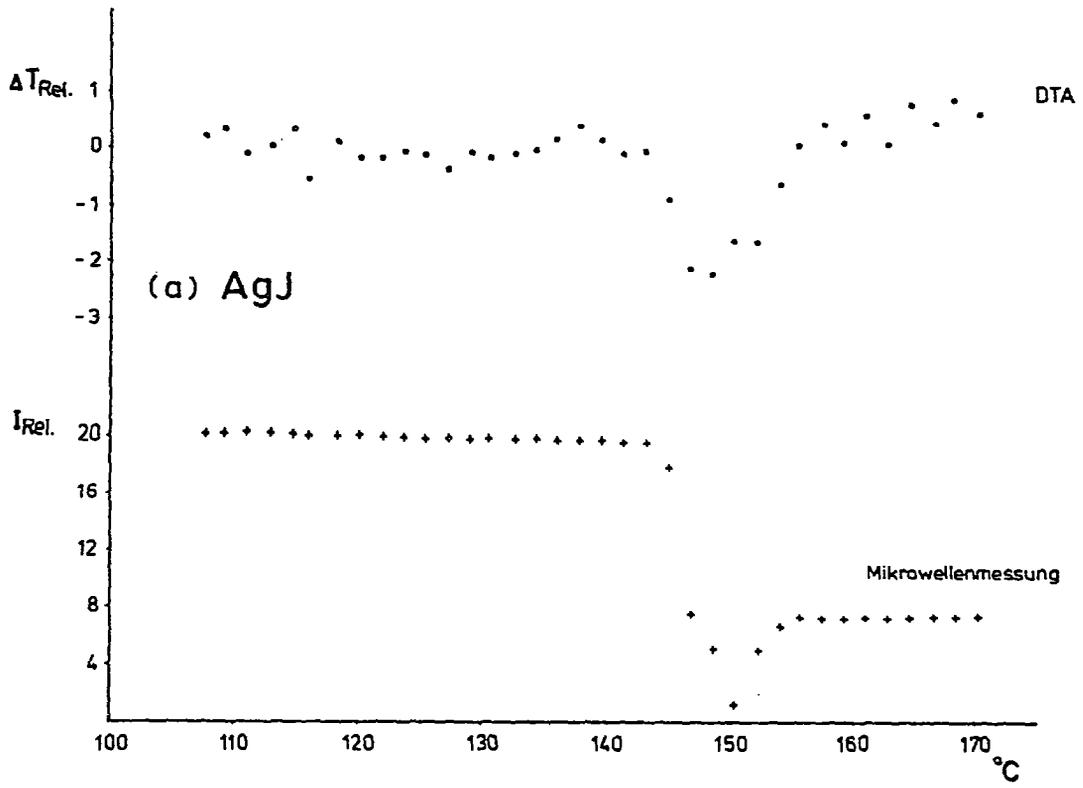
MESSERGEBNISSE

Zur Überprüfung der kombinierten Apparatur wurden Testsubstanzen ausgewählt, deren thermisches Verhalten bekannt war, z.B. handelte es sich um AgJ, NH_4Cl , $KClO_4$ und $PbCl_2$. Silberjodid wurde vor allem gewählt, da hieran die Leitfähigkeit bereits mit Mikrowellenmessungen [8] untersucht war und es somit eine grobe Empfindlichkeitsabschätzung der hier verwendeten Apparatur gestattete.

TABELLE 1

Angaben zur simultanen DTA-Mikrowellenabsorptionsmessung

Substanz	Eingangsempfindlichkeit der Messverstärker für DTA-Mikrowellenabsorption	Heizrate ($^{\circ}C \text{ min}^{-1}$)	Beobachteter Effekt	T_u ($^{\circ}C$)	Literatur
AgJ	50 μV 2 mV	15	Umwandlung	147	9
NH_4Cl	50 μV 2 mV	15	Umwandlung	196	10
$KClO_4$	100 μV 2 mV	15	Umwandlung	299,5	11
$PbCl_2$	100 μV 5 mV	15	Schmelzpunkt	498	9



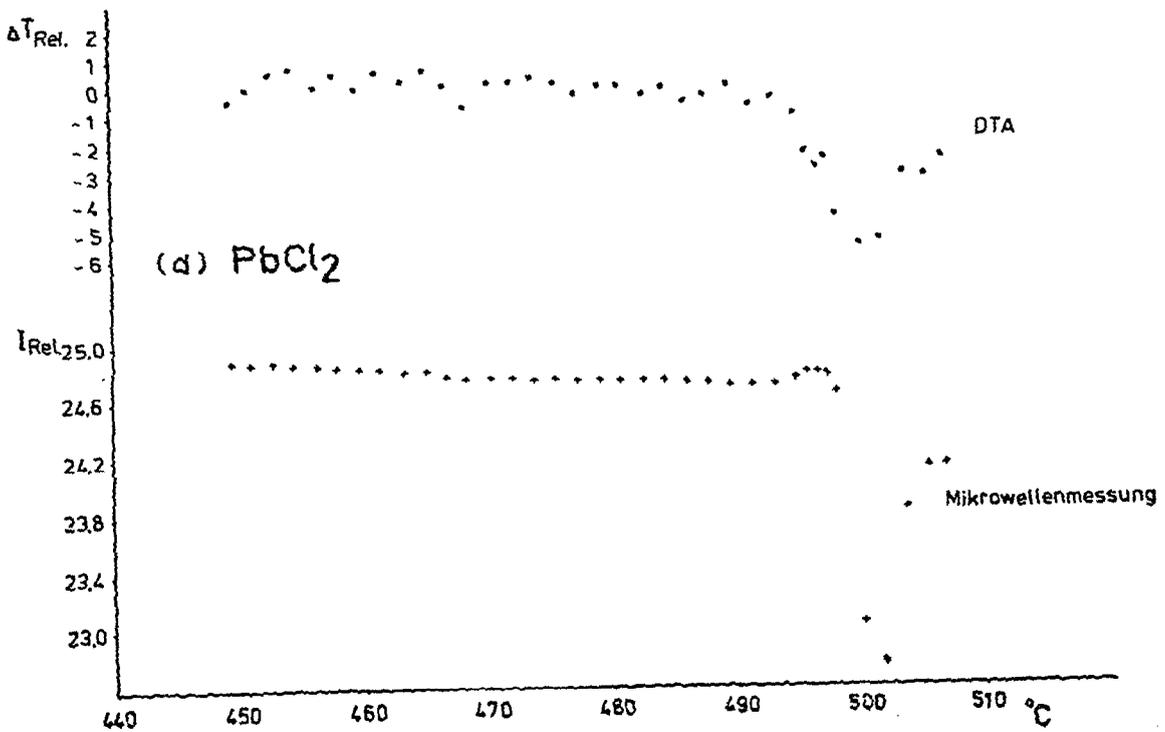
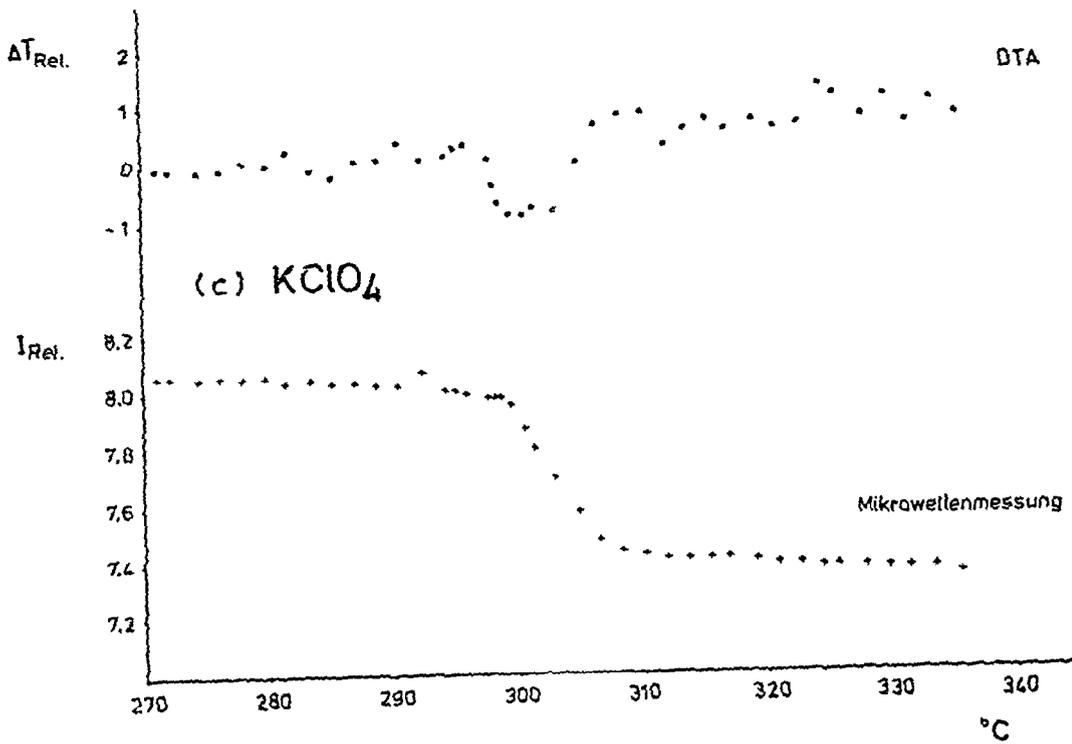


Abb. 3. Ergebnisse der Simultanmessungen an (a) AgI ; (b) NH_4Cl ; (c) KClO_4 ; und (d) PbCl_2 .

In Abb. 3 sind die Ergebnisse für die Testsubstanzen als Diagramme wiedergegeben, die zugehörigen Messparameter sind in Tabelle I aufgelistet.

Zwischenzeitlich sind eine Reihe von Arbeiten über reine Mikrowellenmessungen mittels Störungen einer resonanten Cavity mit unterschiedlichsten Substanzen [12–15] erschienen. Diese Arbeiten zeigen einen breiten Anwendungsbereich dieser Methode an, der durch eine gleichzeitig erfolgende DTA-Messung noch wesentlich erweitert wird.

VERDANKUNGEN

Herrn Prof. Dr. H. Dreizler und Herrn Dr. R. Schwarz, Institut für Physikalische Chemie, Universität Kiel, danke ich für Ihre Unterstützung und die Bereitstellung der Geräte für die Mikrowellenmessungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung durch wertvolle Sachmittel.

LITERATUR

- 1 H.-L. Keller, *J. Solid State Chem.*, im Druck.
- 2 H.-L. Keller, D. Haueis und W. Naujokat, *Rev. Chim. Miner.*, 18 (1981) 178.
- 3 H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 432 (1977) 141.
- 4 P.M. Skarstad, C.R. Hubbard, R.S. Roth und H.S. Parker, *J. Solid State Chem.*, 30 (1979) 65.
- 5 H.-L. Keller, *J. Less Common Met.*, 78 (1981) 281.
- 6 H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 482 (1981) 154.
- 7 H.-L. Keller, unveröffentlicht.
- 8 K.-F. Gebhardt, P.D. Scoper, J. Merski, T.J. Balle und W.H. Flyare, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 272 und persönliche Mitteilung.
- 9 K.K. Kelley, *Bull. U.S. Bur. Mines*, 476 (1949).
- 10 K.J. Rao und C.N.R. Rao, *J. Mater. Sci.*, 1 (1966) 238.
- 11 E.L. Charsley, *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.*, (1980) 223; Meeting of the Chemical Society Analytical Division Thermal Methods Group, Nov. 1979.
- 12 J.N. Dahiya, S.K. Jani und J.A. Roberts, *J. Chem. Phys.*, 74 (1981) 3609.
- 13 W. Bauhofer, *J. Phys. E*, 14 (1981) 934.
- 14 S.K. Khanna, G. Grüner, R. Orbach und H.U. Beyeler, *Phys. Rev. Lett.*, 47 (1981) 255.
- 15 G. Luther und H. Roemer, *Phys. Status Solidi B*, 106 (1981) 511.