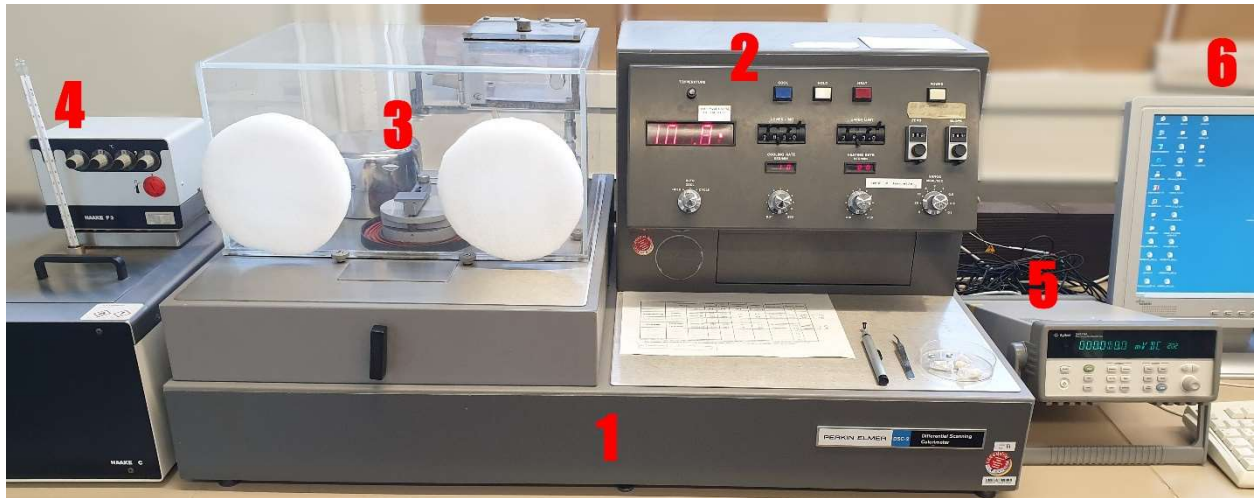


DIFFERENTIALKALORIMETRIE



1. Versuchsplatz

- 1 – DSC
- 2 – Schalttafel mit unterschiedlichen Anzeigen und Einstellmöglichkeiten
- 3 – Probekammer
- 4 – Kryostat
- 5 – Datalogger
- 6 – Computer mit Software zum Aufzeichnen der Messwerte

2. Thermodynamische Beschreibung von Umwandlungserscheinungen

Umwandlung 1. Ordnung

Stehen am Umwandlungspunkt zwei Phasen ' und " eines reinen Stoffs im thermodynamischen Gleichgewicht, so sind ihre spezifischen Freien Enthalpien \tilde{G}' und \tilde{G}'' gleich groß:

$$\tilde{G}' = \tilde{G}'' \quad (1)$$

Die Tilde ($\tilde{\quad}$) bezeichnet im Folgenden immer spezifische Größen, also z.B. die Freie Enthalpie pro (Kilo-)Gramm. In einer (dreidimensionalen) $\tilde{G}(p, T)$ - Darstellung sind die Freien Enthalpien Flächen, die sich in den Umwandlungslinien, den so genannten Koexistenzkurven, schneiden.

Betrachtet man kleine Änderungen an der Koexistenzkurve bei $p = \text{const}$ bzw. $T = \text{const}$, so zeigen die Kurven $\tilde{G}(p = \text{const}, T)$ und $\tilde{G}(p, T = \text{const.})$ bei der Umwandlungstemperatur T_u bzw. beim Umwandlungsdruck p_u Knicke.

Daraus folgt, dass die ersten Ableitungen

$$\left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial T} \right)_p = -\tilde{S} \quad ; \quad \left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial p} \right)_T = \tilde{V} \quad (2)$$

an dieser Stelle unstetig sind, wobei \tilde{S} und \tilde{V} die spezifische Entropie und das spezifische Volumen sind. Entsprechend der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung berechnet sich die spezifische Enthalpie \tilde{H} nach

$$\left(\frac{\partial(\tilde{G}/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\tilde{H}}{T^2} \quad (3)$$

Wichtige zweite Ableitungen von \tilde{G} sind

$$\left(\frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial T^2}\right) = -\frac{c_p}{T}; \quad \left(\frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial T \partial p}\right) = \alpha; \quad \left(\frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial p^2}\right) = -\kappa \quad (4)$$

mit:

c_p : der spezifischen isobaren Wärmekapazität

α : dem spezifischen isobaren Ausdehnungskoeffizienten und

κ : der spezifischen isothermen Kompressibilität

c_p , α und κ werden bei T_u bzw. p_u unendlich.

Eine so definierte Umwandlung ist nach der Klassifikation von EHRENFEST eine Umwandlung 1. Ordnung. Ganz allgemein gilt, dass eine Umwandlung n -ter Ordnung bei der n -ten Ableitung der Freien Enthalpie eine Unstetigkeitsstelle aufweist, während die $(n+1)$ -te Ableitung unendlich wird (vgl. Abb. 1).

Die Koexistenzkurve gehorcht der folgenden Differenzialgleichung:

$$\begin{aligned} d\tilde{G}' &= d\tilde{G}'' \\ \left(\frac{\partial \tilde{G}'}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \tilde{G}'}{\partial p}\right)_T dp &= \left(\frac{\partial \tilde{G}''}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \tilde{G}''}{\partial p}\right)_T dp \\ -\tilde{S}' dT + \tilde{V}' dp &= -\tilde{S}'' dT + \tilde{V}'' dp \end{aligned} \quad (5)$$

Es folgt

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_u = \frac{\tilde{S}' - \tilde{S}''}{\tilde{V}' - \tilde{V}''} = \frac{\Delta \tilde{S}}{\Delta \tilde{V}} = \frac{\Delta \tilde{H}}{T \Delta \tilde{V}} \quad (6)$$

Das tiefgestellte „u“ in der letzten Zeile deutet an, dass es sich um Druck und Temperatur an der Umwandlungslinie handelt.

Glg. 6 ist die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung, die die Druckabhängigkeit der Umwandlungstemperatur einer „zweiphasigen“, also einer Umwandlung 1. Ordnung beschreibt. Mit dem Begriff der „Zweiphasigkeit“ ist gemeint, dass Phasenkoexistenz zwischen beiden Phasen bestehen kann (als z. B. Koexistenz von Feststoff und Schmelze), während bei Übergängen 2. Ordnung diese Koexistenz unmöglich ist. Eine Erklärung gibt die Landau-Theorie der Phasenübergänge, die über den Rahmen dieses Praktikums hinausgeht.

Umwandlung 2. Ordnung

Bei der Umwandlung 2. Ordnung stellen die Freien Enthalpien der beiden sich ineinander umwandelnden Zustandsformen ' und ' in der $\tilde{G}(p, T)$ -Auftragung Flächen dar, die längs der Umwandlungslinie deckungsgleich werden. Schnitte bei konstantem p und T zeigen jetzt für die Kurven $\tilde{G}(T)$ und $\tilde{G}(p)$ auch bei T_u und p_u einen kontinuierlichen Verlauf. Die ersten Ableitungen von \tilde{G} zeigen bei T_u und p_u Knicke. Die zweiten Ableitungen sind an diesen Stellen unstetig. Die dritten Ableitungen werden bei T_u und p_u unendlich. Analog zur Behandlung der Umwandlung 1. Ordnung ergibt sich bei der Umwandlung 2. Ordnung die Differentialgleichung der Umwandlungskurve aus der Stetigkeit der Funktionen $\tilde{S}(T, p)$ und $\tilde{V}(T, p)$, wobei im folgenden spezifische Größen verwendet werden:

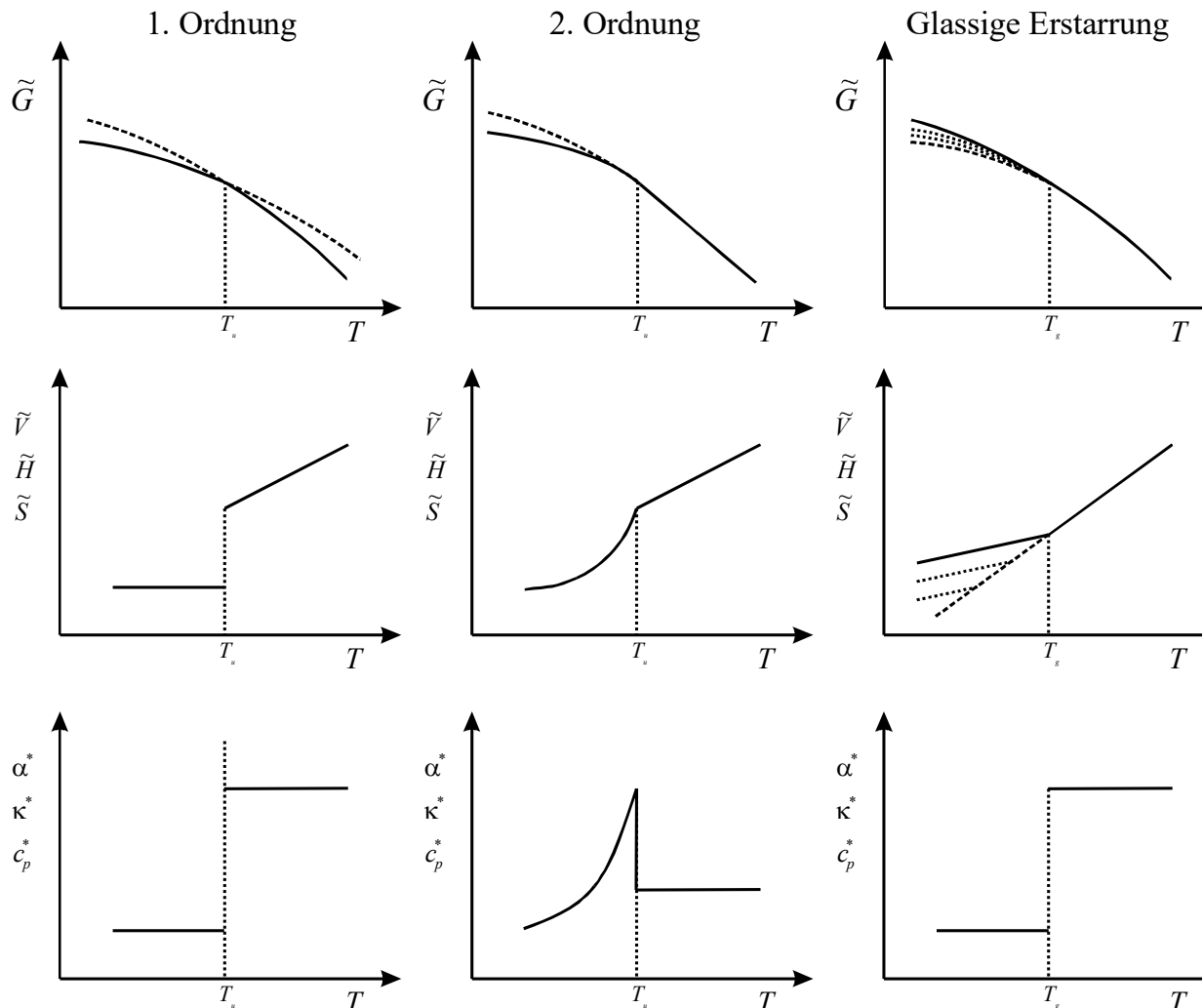


Abb. 1: Vergleich der Änderung thermodynamischer Größen bei Umwandlungen 1. Ordnung, 2. Ordnung und bei der glasigen Erstarrung. Für die Umwandlung 1. Ordnung deuten die gestrichelten Linien metastabile Zustände an (z.B. Unterkühlung und Überhitzung). Für die Phasenumwandlung 2. Ordnung sind diese Zustände instabil. Im Fall der glasigen Erstarrung stellen die verschiedenen gestrichelten Linien das Verhalten bei langsameren Abkühlraten dar.

$$\begin{aligned}
d\left(\frac{\partial \tilde{G}'}{\partial T}\right) &= d\left(\frac{\partial \tilde{G}''}{\partial T}\right) \\
\left(\frac{\partial^2 \tilde{G}'}{\partial T^2}\right) dT + \left(\frac{\partial^2 \tilde{G}'}{\partial T \partial p}\right) dp &= \left(\frac{\partial^2 \tilde{G}''}{\partial T^2}\right) dT + \left(\frac{\partial^2 \tilde{G}''}{\partial T \partial p}\right) dp \\
-\frac{c_p'}{T} dT + \alpha' dp &= -\frac{c_p''}{T} dT + \alpha'' dp \quad (7) \\
c_p'' - c_p' &= \Delta c_p \quad \alpha' - \alpha'' = \Delta \alpha \\
\left(\frac{dp}{dT}\right)_u &= \frac{\Delta c_p}{T \Delta \alpha}
\end{aligned}$$

Analog lässt sich ableiten:

$$\begin{aligned}
d\left(\frac{\partial \tilde{G}'}{\partial p}\right) &= d\left(\frac{\partial \tilde{G}''}{\partial p}\right) \\
\kappa' dp + \alpha' dT &= \kappa'' dp + \alpha'' dT \quad (8) \\
\left(\frac{dp}{dT}\right)_u &= \frac{\Delta \alpha}{\Delta \kappa}
\end{aligned}$$

Diese Gleichungen sind die so genannten EHRENFESTSchen Gleichungen für eine Umwandlung 2. Ordnung. Sie geben die Druckabhängigkeit der Umwandlungstemperatur bei einer Umwandlung 2. Ordnung als Funktion der Sprunggrößen $\Delta \alpha$, Δc_p und $\Delta \kappa$ an.

Die beiden Gleichungen lassen sich zusammenfassen zu:

$$\frac{\Delta \alpha}{\Delta \kappa} = \frac{\Delta c_p}{T \Delta \alpha} \quad (9)$$

Die glasige Erstarrung

Nicht alle Stoffe gehen beim Abkühlen in den kristallinen Zustand über, bei dem die Moleküle an festen Plätzen in einem dreidimensionalen Gitter angeordnet sind. Viele Stoffe lassen sich ebenfalls in den festen Zustand überführen, ohne dass dabei eine dreidimensionale periodische Anordnung von Molekülen oder Atomen entsteht. Dieser amorphe feste Zustand wird *Glaszustand* genannt. Viele hochmolekulare Substanzen, sowohl anorganischen als auch organischen Ursprungs, können ebenso wie abgeschreckte Metallschmelzen Gläser bilden. Häufig entscheidet die Abkühlgeschwindigkeit aus der isotropen Schmelze darüber, ob eine Substanz in den kristallinen oder in den glasigen Zustand überführt wird. Bei Polymeren ist es nichts Ungewöhnliches, dass beide Zustände gleichzeitig vorliegen, d. h. dass Teile der Substanz die geordnete Struktur von Kristallen zeigen und andere nicht. Abb. 2 zeigt die Volumen-Temperatur-Kurve einer Substanz, die sowohl kristallisieren als auch glasig erstarren kann. Bei hohen Temperaturen liegt die Substanz im flüssigen Zustand vor. Kühlt man die Substanz ab und kristallisiert sie bei der Schmelztemperatur T_m nicht aus, so erhält man bei weiterem Abkühlen eine unterkühlte Schmelze, deren thermischer Ausdehnungskoeffizient mit dem der Schmelze oberhalb T_m identisch ist. Bei tiefen Temperaturen knickt die Kurve bei T_e ab und geht bei T_{gl} wieder in einen linearen Verlauf über. Das Temperaturintervall zwischen T_e und T_{gl} stellt den Einfrierbereich dar. Die

Glastemperatur T_g erhält man aus der Kurve, indem der lineare Kurvenverlauf der unterkühlten Schmelze zu tieferen Temperaturen hin und der lineare Verlauf im Glasgebiet zu höheren Temperaturen hin linear extrapoliert werden. Der Schnittpunkt der beiden entspricht der Glastemperatur T_g .

Wie bei einer Umwandlung 2. Ordnung wird beim Glasübergang erst in der 2. Ableitung der Freien Enthalpie eine Unstetigkeit beobachtet. Daher spricht man in der Literatur auch oftmals von einer Umwandlung pseudo 2. Ordnung. Bitte beachten Sie jedoch, dass die glasige Erstarrung keine Umwandlung im EHRENFESTSchen Sinne darstellt.

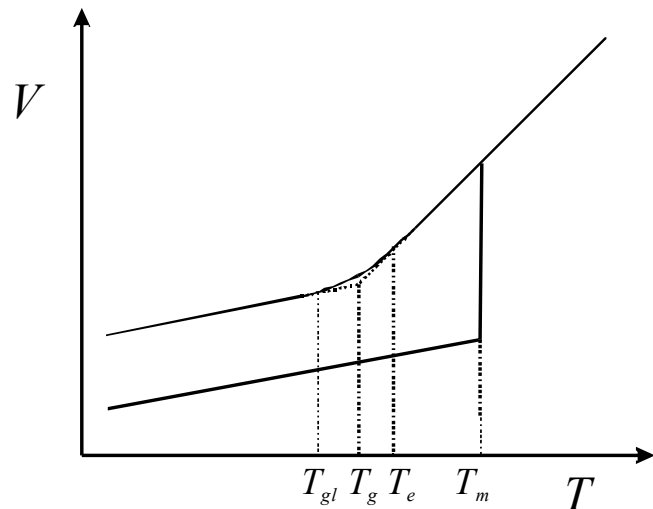


Abb. 2: Schematische Volumen-Temperatur-Kurve

Dies zeigt sich deutlich beim graphischen Vergleich der verschiedenen Umwandlungserscheinungen in Abb. 1: während sich Systeme, welche Umwandlungen 1. und 2. Ordnung zeigen, stets im thermodynamischen Gleichgewicht befinden (Systeme folgen den durchgezogenen Linien niedrigster Freier Enthalpie), verbleibt ein Glas im thermodynamisch ungünstigeren Zustand höherer Werte von G .

Der flüssigkristalline Zustand

Eine große Anzahl hauptsächlich organischer Verbindungen zeigt beim Schmelzen nicht einen einzelnen Phasenübergang fest – flüssig, sondern mehrere Phasenübergänge mit dazwischen liegenden neuen, thermodynamisch stabilen Phasen. Das mechanische Verhalten und die Symmetrieeigenschaften dieser Phasen liegen zwischen denen von kristallinen-festen und denen von flüssigen Phasen. Dieses ist der Grund, warum Substanzen, die diese Eigenschaften zeigen, Flüssigkristalle genannt werden. Die Ausdrücke „Flüssigkristall“, „Mesophase“ und „mesomorpher Zustand“ sind synonym.

Die verschiedenen Phasen unterscheiden sich durch ihre Unterschiede in den Positions- und Orientierungs-Fernordnungen. In einem Kristall sind die Moleküle in einem dreidimensionalen periodischen Gitter angeordnet, wobei bei nicht-kugelförmigen Molekülen die Moleküllängsachse eine Vorzugsrichtung aufweist. Zusätzlich zu den drei Positions-Fernordnungen tritt also eine Orientierungs-Fernordnung auf. Im Gegensatz hierzu haben die Moleküle in einer Flüssigkeit nur eine Nahordnung. Dieser Unterschied drückt sich z.B. in der Fließfähigkeit aus. Der Ordnungszustand der Mesophasen liegt zwischen dem eines Kristalls und dem einer Flüssigkeit. Der flüssigkristalline Zustand vereinigt daher Ordnung mit Beweglichkeit, d. h. die Beweglichkeit einer Flüssigkeit bleibt (zumindest teilweise) erhalten und gleichzeitig zeigen die Substanzen z. B. optische Anisotropie. Unter Anisotropie versteht man allgemein Richtungsabhängigkeit, Isotropie bezeichnet dementsprechend Richtungsunabhängigkeit. Eine grundlegende Voraussetzung für die Bildung einer Mesophase ist, dass die Moleküle eine hohe geometrische Anisotropie zeigen, also z. B. stäbchenförmig sind.

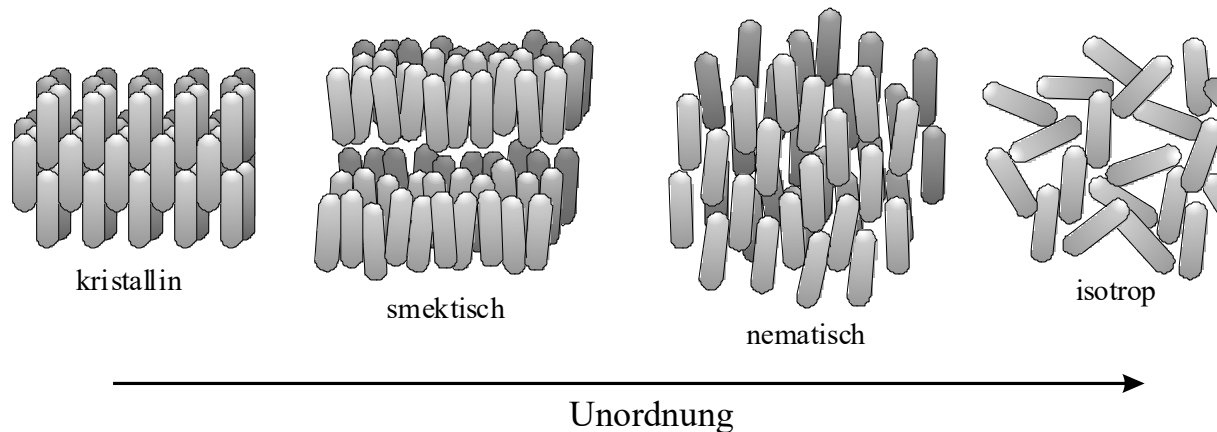


Abb. 3: Schematische Darstellung der Molekülanordnungen in verschiedenen Phasen

Beim Übergang von der Flüssigkeit zum Kristall erfolgt die Änderung der Ordnung bei flüssig-kristallinen Substanzen in mehreren Schritten: Kühlt man eine isotrope Schmelze geometrisch anisotroper Moleküle ab, so tritt unterhalb einer bestimmten Temperatur eine Orientierung der Moleküllängsachsen entlang einer Richtung (Vorzugsrichtung oder „Direktor“) auf. Diese gemeinsame Orientierung hat eine lange Reichweite (Fernordnung), ist aber nicht streng: im Mittel weisen die Moleküle eine Vorzugsorientierung auf, jedes einzelne kann aber mehr oder weniger von dieser abweichen.

Bezüglich ihres Schwerpunkts behalten die Moleküle ihre Beweglichkeit bei, durch ihre gemeinsame Orientierung wird die Schmelze als Ganzes anisotrop. Dieser Zustand ist der *nematische* Zustand. Die Anisotropie ist an einer Trübung der Schmelze erkennbar, die am Phasenübergang zur isotropen Schmelze hin verschwindet. Daher nennt man diese Umwandlungstemperatur auch Klärtemperatur. Die Trübung rührt daher, dass die Vorzugsrichtung i. d. R. räumlich variiert, wodurch es zu Fluktuationen der Doppelbrechung kommt.

Kühlt man eine Substanz, die sich im nematischen Zustand befindetet, weiter ab, so kann zusätzlich, wie in Abb. 3 dargestellt, zu der Orientierungsfernordnung eine eindimensionale Positionsfernordnung auftreten. Eine solche Phase wird smektische Phase genannt. Die Moleküllängsachsen weisen (ähnlich wie in der nematischen Phase) eine Vorzugsorientierung auf, zusätzlich tritt eine Ordnung der Molekülschwerpunkte auf: im Mittel liegen die Molekülschwerpunkte nun in äquidistanten Ebenen, es entsteht so eine lamellenartige Struktur. Dies entspricht einer *eindimensionalen* Fernordnung der Molekülschwerpunkte, auch wenn die lamellenartige Struktur zweidimensionale Schichten zeigt. Die Fernordnung der Schwerpunkte ist aber in der einen Dimension senkrecht zu den Schichten. Auch hier ist die Ordnung nicht streng. Ein Platzwechsel von Molekülen von einer Ebene zur nächsten ist möglich, aber weniger wahrscheinlich. Der Abstand zwischen den Molekülen, also die Lage ihrer Schwerpunkte *innerhalb der Schichten*, ist nicht festgelegt, so dass die Moleküle innerhalb der Ebenen leicht verschiebbar sind. Die Ebenen können auch aneinander abgleiten, so dass in der smektischen Phase eine gewisse Beweglichkeit existiert.

Die Abkühlung der smektischen Phase führt schließlich zum Kristall, bei dem neben der Orientierungs-Fernordnung Positions-Fernordnungen in *allen drei* Raumrichtungen auftreten.

Je nach Art der Moleküle können beim Abkühlen einer Substanz aus der Schmelze entweder beide flüssigkristallinen Phasen oder auch nur die smektische oder nur die nematische Phase erscheinen. Die genaueren Untersuchungen zeigen, dass es innerhalb der smektischen Phase weitere Teilordnungsphänomene geben kann. So haben z. B. die Moleküle in der sogenannte „smektisch C“ Phase eine Neigung relativ zur Flächennormalen: Während in der Phase „smektisch A“ die Vorzugsorientierung der Moleküle mit der Flächennormalen der Schichtstruktur übereinstimmt, ist die Vorzugsorientierung in der Phase „smektisch C“ um einen (von Null verschiedenen) Winkel gegen die Schichtnormale geneigt. Abb. 3 zeigt die Phase „smektisch A“. Die Benennung der verschiedenen smektischen Phasen mit Buchstaben erfolgte i. d. R. in der Reihenfolge ihrer Entdeckung und enthält keine Systematik

Differentialkalorimetrie (DSC)

Die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen ist aufgrund der auftretenden Wärmeeffekte oft relativ einfach durch die Thermoanalyse möglich. Am weitesten verbreitet ist die Methode der DSC (Differential Scanning Calorimetry). Dieses Verfahren ist im Folgenden kurz skizziert.

Bei der DSC werden die zu untersuchende Probe und eine Referenzprobe in kleinen, thermisch inerten Pfännchen getrennt geheizt (Abb. 4). Die Heizrate für die Referenz ist *konstant*; durch eine Steuereinheit wird die Wärmezufuhr zur Probe so geregelt, dass *keine* Temperaturdifferenz zwischen dem Temperaturfühler der Probe und dem der Referenz auftritt (isotherme Versuchsdurchführung).

Umwandlungserscheinungen 1. Ordnung wie Schmelzen, Sieden, Dehydratation, Kristallisation, Umwandlung nematisch \rightarrow isotrop etc. sind stets mit einer Umwandlungswärme oder Umwandlungsenthalpie („latente Wärme“, endotherm oder exotherm) verknüpft. Die Differenz der Heizleistung oder der Differenz-Wärmestrom $\Delta\dot{Q}$, die bzw. der erforderlich ist, um das Probenpfännchen auf der gleichen Temperatur zu halten wie das Referenzpfännchen, ist die *primäre Messgröße* des Differentialkalorimeters. Eine Ausgabe der Messgröße erfolgt als Spannung, die der Heizleistungsdifferenz proportional ist. Wird sie als Funktion der Zeit oder der Referenztemperatur aufgezeichnet, ergibt sich nach erfolgter Umwandlung der Probe ein „Peak“. Aus dem Abszissenwert des Beginns des Peak-Ausschlags („Onset-Temperatur“) lässt sich die Umwandlungstemperatur bestimmen, die Peakfläche ist proportional der Energie, die von der Probe für die Umwandlung aufgenommen oder dabei abgegeben wird.

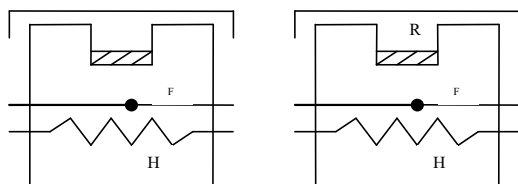


Abb. 4: Aufbau eines DSC-Messkopfes.
S: Probe, R: Referenz, F: Thermofühler,
H: Heizdraht

Abb. 5 zeigt ein Thermogramm, wie es z.B. beim Schmelzen einer Substanz erhalten wird. Entsprechend den Gepflogenheiten der praktischen Kalorimetrie werden endotherme Umwandlungen und Vergrößerungen der Wärmekapazität von der Basislinie aus nach oben geschrieben, exotherme Reaktionen und Verringerungen der Wärmekapazität entsprechend umgekehrt. Um dies zu gewährleisten ist das linke Pfännchen stets für die Probe vorgesehen, das **rechte** stets für die **Referenz**.

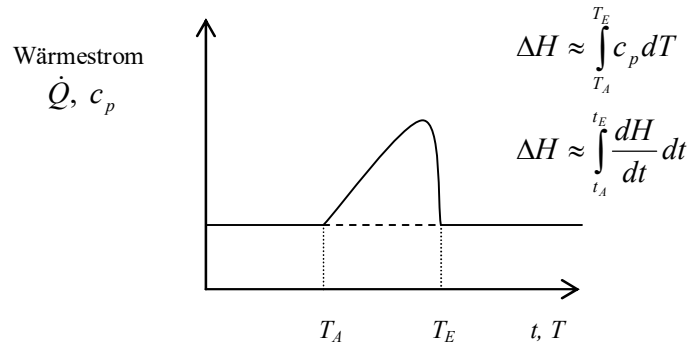


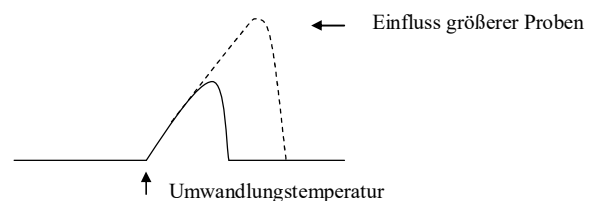
Abb. 5: Schematisches DSC-Thermogramm einer Umwandlung 1. Ordnung. Die obere Relation macht nur dann Sinn, wenn sich in dem betrachteten Temperaturintervall keine Phasenumwandlung mit latenter Wärme befindet.

In der Praxis spricht man auch meist statt von Wärmestromdifferenz $\Delta \dot{Q}$ zwischen Referenz und Probe einfach vom Wärmestrom \dot{Q} . Im Folgenden ist daher mit „Wärmestrom“ immer die Wärmestromdifferenz gemeint. Das DSC-Gerät kann feste und flüssige Proben analysieren. Die Proben werden in Aluminiumpfännchen eingeschlossen und in dieser Form in die DSC-Messzelle gebracht. Für höhere Messtemperaturen kommen auch Pfännchen aus Gold oder Platin zum Einsatz. Feste Proben können Filme, Pulver, Kristalle oder Granulate sein. Bei festen Proben sollte ein guter Oberflächenkontakt zwischen Probe und Pfännchen angestrebt werden. Die besten Probenformen sind dünne Scheibchen, Filme oder Pulverschichten in dünner Lage auf dem Pfännchenboden.

Probengröße und Heizrate beeinflussen Empfindlichkeit und Auflösung der Methode. Große Proben erhöhen die Empfindlichkeit (vgl. Abb. 6), wie auch eine schnelle Heizrate. Dagegen erhöht sich die Temporauflösung bei kleineren Probenmengen und niedriger Heizrate.

Umwandlungstemperaturen

Die Abweichung der tatsächlich in der Probe herrschenden Temperatur von der der Referenz hängt von der Programmgeschwindigkeit (= Heiz- oder Kühlrate) ab. Daher muss das Gerät vor der Messung bei der gewünschten Programmgeschwindigkeit kalibriert werden. Werden verschiedene Heizraten benötigt, so kann die Korrektur der einmal durchgeführten Kalibrierung auch rechnerisch oder grafisch erfolgen.



Eine scharfe Umwandlung erster Ordnung ist ein isothermer Vorgang. Da die Proben temperatur sich während des

Abb. 6: Schematische Darstellung eines endothermen Umwandlungspeaks 1. Ordnung als Funktion der Probengröße

Schmelzvorganges nicht erhöht, ist die Umwandlungstemperatur diejenige, bei der die Umwandlung zuerst gesehen wird. Ganz offenbar wird diese Temperatur nicht von der Probengröße beeinflusst im Gegensatz zur Peaktemperatur, die sowohl von der Probenmasse als auch von der Heiz-/Abkühl-Rate abhängt.

Bei einer breiten Umwandlung 1. Ordnung, die nicht isotherm ist (z.B. bei Mischungen), wird die Messkante eines Indium-Peaks unter den gleichen Bedingungen aufgenommen und durch das Peakmaximum gelegt (Abb. 7).

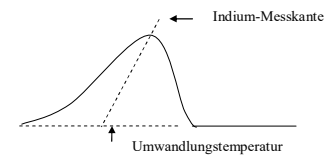


Abb. 7: Bestimmung der Umwandlungstemperatur mittels der Indium-Messkante.

Umwandlungsenthalpien

Zur Messung der gesamten Energie bei einer Umwandlung muss der Peak über die Zeit integriert werden:

$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dH}{dt} dt = \int_{t_1}^{t_2} \dot{Q} dt \quad (10)$$

wobei t_1 eine Zeit direkt vor Beginn des Peaks und t_2 eine Zeit direkt nach Ende des Peaks darstellen. Da statt des Wärmestroms \dot{Q} nur ein Spannungswert U ausgegeben wird, der dem Wärmestrom proportional ist, muss der Proportionalitätsfaktor K bekannt sein (z. B. aus einer Kalibrierung). Die Umwandlungsenthalpie erhält man dann nach

$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} K \cdot U_{\text{Signal}} dt \quad (11)$$

U_{Signal} ist dabei die Differenz zwischen ausgegebenem Spannungswert und dem Wert der (nicht unbedingt horizontalen) linearen Basislinie. Bei digitaler Datenverarbeitung werden Wärmestrom- und Zeitwerte nicht wie bei Verwendung analoger Schreiber kontinuierlich aufgenommen, sondern in diskrete Werte aufgeteilt. Aus dem infinitesimalen Zeitintervall dt wird dann ein Zeitintervall Δt zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messwerten. Als Näherungswert der Peakfläche wird dann statt des Integrals die Summe diskreter Werte berechnet:

$$\Delta H \approx \sum_{i=n_A}^{n_E} K \cdot U_{\text{Signal}, i} \cdot \Delta t_i = K \cdot \sum_{i=n_A}^{n_E} U_{\text{Signal}, i} \cdot \Delta t_i \quad (12)$$

Dabei ist i die laufende Nummer des jeweiligen Datenpunkts, n_A die Nummer eines Datenpunkts direkt vor Beginn des Peaks, n_E die Nummer eines Datenpunkts direkt nach Ende des Peaks und Δt_i ist das Zeitintervall zwischen den Messwerten $U_{\text{Signal}, i}$ und $U_{\text{Signal}, i+1}$. Dieses Verfahren wird auch als „numerische Integration“ bezeichnet. Mit der DSC erhaltene Peakflächen sind unabhängig von der Messtemperatur und der Heiz- oder Kühlrate. Für die Bestimmung des Proportionalitätsfaktors K ist daher eine einmalige Kalibrierung bei beliebiger Heizrate und Temperatur, d. h. auch mit einer beliebigen, geeigneten Kalibriersubstanz ausreichend. Der Proportionalitätsfaktor kann aber von gerätespezifischen Einstellungen (z. B. dem Empfindlichkeitsbereich oder einer internen Messwert-Verstärkung) abhängen.

Da die Wärmestromdifferenzen vom Unterschied der Wärmekapazitäten zwischen Probe und Referenz abhängig sind und die (extensiven) Wärmekapazitäten von der Probenmenge oder Probenmasse abhängen, sind auch die Peakflächen, die direkt proportional zur (extensiven) Umwandlungsenthalpie ΔH sind, proportional zur Masse bzw. Menge der Probe.

Messung von Wärmekapazitäten

Absolutmessungen der Wärmekapazität einer Probe sind mit der DSC schwierig und nur mit einer Kalibriersubstanz möglich, deren Wärmekapazität im Messbereich bekannt ist. Dies liegt daran, dass zum einen nur Wärmestromdifferenzen (zwischen Referenz und Probe) registriert werden und zum anderen der Wert der ausgegebenen Spannung i. d. R. durch eine additive Konstante (regelbare Gleichspannung, „Offset“) einen willkürlichen Nullpunkt hat. Statt

$$\dot{Q} = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \cdot \frac{dT}{dt} = c_p \cdot R \quad (13)$$

wobei R die Heizrate ist, wird also vielmehr

$$\Delta \dot{Q} \pm const. = \Delta c_p \cdot R \pm const \quad (14)$$

gemessen. Da sich die Wärmekapazität der Referenz bei der Umwandlungstemperatur der Probe praktisch nicht ändert und der Offset während der Messung gleichbleibt, sind *Änderungen* von Wärmekapazitäten (z. B. bei Umwandlungen 2. Ordnung oder Glasumwandlungen) dagegen leicht zu bestimmen:

$$\begin{aligned} \Delta c_p &= c_p(T_2) - c_p(T_1) \\ &= \Delta \Delta c_p = \left[\Delta c_p(T_2) \pm \frac{const.}{R} \right] - \left[\Delta c_p(T_1) \pm \frac{const.}{R} \right] \\ &= \Delta c_p(T_2) - \Delta c_p(T_1) \end{aligned} \quad (15)$$

In der ersten Zeile steht das „ Δ “ für die *Änderung* (z.B. durch Phasenumwandlung) in der Probe. Bei „ $\Delta \Delta c_p$ “ in der zweiten Zeile steht das linke Δ für diese Änderung, das rechte Δ drückt aus, dass nur Differenzen zur Referenz registriert werden. Mit Gleichung (14) ergibt sich die Änderung der Wärmekapazität in der Probe also zu

$$\begin{aligned} \Delta c_p &= \frac{1}{R} [\Delta \dot{Q}(T_2) - \Delta \dot{Q}(T_1)] \\ &= \frac{1}{R} \Delta \Delta \dot{Q} \end{aligned} \quad (16)$$

als Sprung der Messgröße bei der Änderung geteilt durch die Heizrate. Auch hier steht das erste Δ wieder für die Änderung in der Probe, das zweite für die Differenz zur Referenz. Dieses wird gemäß den Gepflogenheiten bei der DSC üblicherweise weggelassen. Mit dem Proportionalitätsfaktor K zwischen Wärmestrom und Ausgangsspannung gilt letztlich

$$\Delta c_p = \frac{K}{R} \cdot \Delta U_{\text{Signal}} \quad (17)$$

Hier ist ΔU_{Signal} die Differenz der Spannungswerte, die man durch Extrapolation der Messwerte aus den linearen Bereichen vor und nach der Umwandlung auf die Umwandlungstemperatur erhält. Durch Berücksichtigung der Probenmenge oder –masse erhält man die Änderung der molaren oder der spezifischen Wärmekapazität.

3. Aufgaben zum Praktikumsversuch „Differentialkalorimetrie“:

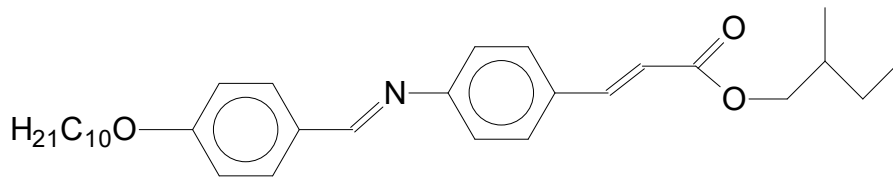
1. Kalibrierung mit Indium

- a) Bestimmen Sie anhand einer Kalibrierungsmessung mit Indium die Proportionalitätskonstante K zwischen Wärmestrom(differenz) und aufgezeichneter Spannung. Führen Sie die Kalibrierung sowohl anhand des Schmelzpeaks (Aufheizthermogramm) als auch des Kristallisationspeaks (Abkühlthermogramm) durch. Der Literaturwert der spezifischen Schmelzenthalpie von Indium beträgt 28,66 J/g.^[1]
- b) Bestimmen Sie die Abweichung der angezeigten/gemessenen Umwandlungstemperatur vom Literaturwert (429,57 K)^[2] und berücksichtigen Sie diese Abweichung bei der Bestimmung der Umwandlungstemperaturen aller weiteren Proben.
- c) Bestimmen Sie die Steigung im Bereich des linearen Anstiegs des Schmelzpeaks im Aufheizthermogramm („Indium-Messkante“).

¹ Quelle: Physikalisch-Technische Bundesanstalt (http://www.ptb.de/de/org/3/nachrichten3/2008/331_1.htm), abgerufen am 24.07.2015

² Quelle: H. Preston-Thomas, *Metrologia*, 1990, **27**, 3–10

2. Flüssigkristall „DOBAMC“



(S)-(+)-2-Methylbutyl-4-(4-decyloxybenzylideneamino)-cinnamat („DOBAMC“)

Phasenumwandlungen: cryst. – (S_H^{*}) – 76 °C – S_C^{*} – 92 °C – S_A^{*} – 117 °C – isotrop

- Der Stern (*) deutet an, dass die betreffende Phase chiral ist. Das Molekül hat am rechten Ende ein chirales Zentrum.

- (S_H^{*}): tritt nur in der Unterkühlung auf („monotrope Umwandlung“)! Monotrope Umwandlungen können dann auftreten, wenn ein Phasenübergang (hier S_C^{*} ↔ cryst.) so stark unterkühlt werden kann, dass eine weitere Phase (hier S_H^{*}), die dann stabiler als die unterkühlte Phase ist, auftreten kann. Die kristalline Phase ist dann allerdings immer noch stabiler als die S_H^{*}-Phase, letztere ist also nur metastabil. Dieses Phasenverhalten entspricht der Ostwaldschen Stufenregel. Neuere Untersuchungen zeigen, dass „smektisch H (S_H)“ eine kristalline Phase in dem Sinne ist, dass langreichweitige 3D Positionsordnung besteht. Der Kristall hat in einer bestimmten Scherebene eine sehr kleine kritische Scherspannung, oberhalb der er plastisch verformt. Das Material erscheint daher „flüssig“, obwohl es strukturell als Kristall gelten muss.

Lit: P. Keller, L. Liebert, L. Strzelecki, *J. Physique(Coll.)* **37**, C3-27 (1976)

- Ordnen Sie alle Umwandlungserscheinungen des Aufheiz- und Abkühlthermogramms anhand obigen Schemas zu und diskutieren Sie die Ordnungen der verschiedenen Phasenübergänge. Die Umwandlung S_C^{*} ↔ S_A^{*} ist u. U. schwer zu erkennen. Vergrößern Sie dazu ggf. den betreffenden Ausschnitt Ihrer Daten und führen Sie – wenn nötig – eine (lineare) Basislinienkorrektur durch.
- Bestimmen Sie aus dem Aufheizthermogramm die charakteristischen Größen des jeweiligen Übergangs (Umwandlungstemperaturen, $\Delta\tilde{H}$, $\Delta\bar{H}$ bei Umwandlungen 1. Ordnung, $\Delta\tilde{c}_p$, $\Delta\bar{c}_p$ bei Umwandlungen 2. Ordnung).
- Diskutieren Sie Unterkühlungseffekte durch Vergleich des Aufheiz- und Abkühlverhaltens.

4. Versuchsdurchführung

Die DSC ist ein empfindliches Messgerät, mit dem sehr kleine Probenmengen (im Milligramm-bereich) untersucht werden. Kleinste Verunreinigungen, auch äußerliche, führen daher zu verfälschten Messungen. Die Probenpfännchen sind daher mit äußerster Sorgfalt zu behandeln und *auf keinen Fall* mit den bloßen Fingern zu berühren! Zum Einsetzen und Herausnehmen der Proben oder der Deckelchen für die Probenkammern immer eine (Vakuum-)Pinzette verwenden.

Die Massen der Proben sind auf den Eppendorf-Gefäßen, in denen die Pfännchen aufbewahrt werden, vermerkt. *Notieren Sie die Massen* aller von Ihnen vermessen Proben für die spätere Auswertung.

Für das Einsetzen und Herausnehmen der Proben sollen die Pfännchen immer auf Temperaturen nahe Raumtemperatur abgekühlt sein.

Um die DSC auf eine Starttemperatur zu bringen, die über (bzw. unter) der aktuellen Temperatur liegt, wählt man die gewünschte Temperatur als „UPPER LIMIT“ (bzw. „LOWER LIMIT“) und stellt den „RANGE“-Wählknopf auf „S“. Den Programm-Modus („HOLD“, „AUTO COOL“, „CYCLE“) stellt man auf „HOLD“. Um die gewünschte Temperatur schnell zu erreichen, wählt man die maximale Heiz- (bzw. Kühl-)Rate (320 K/min) und drückt auf „HEAT“ (bzw. „COOL“). Im Abkühl-Betrieb kann diese hohe Kühlrate nur bis zu Temperaturen weit oberhalb der Raumtemperatur erreicht werden. Die tatsächliche Proben­temperatur wird daher von der angezeigten abweichen. Die Übereinstimmung von (angezeigter) Soll-Temperatur und Proben­temperatur wird durch das Leuchten der grünen „TEMPERATURE“-Leuchte angezeigt. Erlischt diese beim Abkühlen, so ist nach Erreichen der Zieltemperatur so lange zu warten, bis sie wieder aufleuchtet.

Zuerst ist das Aufheiz- und Abkühlthermogramm der Indium-Probe im Temperaturbereich 408 – 443 K mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min aufzunehmen. Setzen Sie dazu *bei Raumtemperatur* das (leere) Referenzpfännchen in die rechte, das Indium-Pfännchen in die linke Probenkammer ein. Beide Kammern müssen mit den Deckelchen verschlossen werden. Die Deckel *keinesfalls mit Gewalt* einsetzen oder in die Kammern hineindrücken. Sie müssen leicht hineingleiten und dürfen, falls sie etwas verkanten, nur leicht angestoßen werden. Ggf. muss man das Aufsetzen wiederholt versuchen.

Nach Erreichen der Starttemperatur ist das „UPPER LIMIT“ auf die Zieltemperatur 443 K zu setzen und das „LOWER LIMIT“ auf 408 K, Heiz- und Kühlrate sind auf 10 K/min einzustellen. Als „RANGE“ wählt man 0,5. Nun wird auf dem Rechner im Excel-Blatt „DSC-Messblatt“ der Start-Knopf gedrückt. Der Datenlogger nimmt nun ca. alle 0,8 Sekunden ein Messwert-Paar auf (die angezeigte Temperatur und die dem Wärmestrom proportionale Spannung, außerdem den jeweiligen Zeitpunkt). Die Anzeige auf dem Rechner wird nur ca. alle 2 Sekunden aktualisiert. Die gemessenen Spannungswerte können mit dem „ZERO“-Regler an der DSC so eingestellt werden, dass sie zu Beginn der Messung ungefähr bei 0 V liegen. Ein Drehen im Uhrzeigersinn verringert dabei die gemessene Spannung. Nun drückt man auf „HEAT“ und startet so die Aufnahme des Aufheizthermogramms. Nach Erreichen der als „UPPER LIMIT“ eingestellten Temperatur hält das Temperaturprogramm automatisch an (solange der Programm-Modus auf „HOLD“ steht). Nach einer kurzen Wartezeit, die im Wesentlichen dazu dient, auch in der Auftragung des Wärmestroms gegen die Zeit das Ende des Aufheizvorgangs zu erkennen, kann man bei weiterlaufender Datenaufnahme „COOL“ drücken und so das Abkühlthermogramm aufnehmen.

Nach Erreichen der Temperatur des „LOWER LIMIT“ hält die DSC wieder an. Nach wenigen Sekunden bei dieser Temperatur stoppt man die Datenaufnahme. Nach Drücken des STOP-Knopfs im Excel-Messblatt werden alle aufgenommenen Daten in das Excel-Messblatt übertragen.

Die DSC wird danach (wie oben beschrieben) auf ungefähr Raumtemperatur abgekühlt und die Indium-Probe herausgenommen und zurück in das Eppendorf-Gefäß verbracht. In die linke

Probenkammer wird dann das DOBAMC-Pfännchen eingesetzt. Nachdem die Messparameter (Starttemperatur 293 K, Endtemperatur beim Aufheizen 403 K, Endtemperatur beim Abkühlen 283 K, Aufheiz- und Abkühlrate 10 K/min, Range 0,5) für die DOBAMC-Probe eingestellt (und die Starttemperatur erreicht) ist, wird wie beim Indium beschrieben Aufheiz- und Abkühlthermogramm bei kontinuierlicher Messwerterfassung aufgenommen. Nach Abkühlen und Erreichen des LOWER LIMIT (283 K) werden die Daten wieder durch „STOP“ in das Excel-Messblatt übertragen.

5. Auswertung

Die Umwandlungstemperatur von Indium bestimmt man aus dem Aufheizthermogramm, indem man aus einigen Messwerten vor dem Peak die Basislinie zu höheren Temperaturen linear extrapoliert. Die Messwerte im linearen Anstiegsbereich zu Beginn des Peaks werden zu kleineren Temperaturen extrapoliert. Der Schnittpunkt der beiden Geraden gibt die genaue Onset-Temperatur des Peaks an. Die Extrapolationen und die Bestimmung des Schnittpunkts lassen sich z. B. mit Hilfe der „Trendlinie“ in Excel³ leicht durchführen. Die Steigung im linearen Anstiegsbereich des Peaks und die Abweichung der bestimmten Onset-Temperatur vom Literaturwert werden im Folgenden für die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen der beiden untersuchten Substanzen benötigt. Die Onset-Temperaturen bei verschiedenen Heizraten weichen i. d. R. leicht voneinander ab: da die Pfännchen eine gewisse thermische Trägheit haben, steigt beim Aufheizen die Onset-Temperatur leicht mit zunehmender Heizrate. Für die Bestimmung unbekannter Umwandlungstemperaturen sind daher immer die Korrekturwerte und die Steigung der Messkante bei derselben Heizrate zu verwenden, mit der auch die Probe vermessen wurde.

Zur Bestimmung der Umwandlungsenthalpien bzw. um die Proportionalitätskonstante K zu bestimmen, muss man die Peaks numerisch integrieren. Dazu muss zuerst eine geeignete unter den Peak gelegte (lineare) Basislinie berechnet werden. Sinnvollerweise wählt man dazu einen Messwert kurz vor Beginn des Peaks und einen zweiten kurz nach Ende des Peaks und berechnet ihre Verbindungslinie, z.B. mit Hilfe der „Trendlinie“ (s. Fußnote 3) oder durch Lösung des Gleichungssystems

$$y_1 = mx_1 + b \text{ und } y_2 = mx_2 + b .$$

Den Wert der Basislinie subtrahiert man von den Messwerten des Peaks für die jeweilige Zeit/Temperatur. Alle Differenzen werden mit dem Zeitintervall zwischen Messwert und

³ Vorsicht bei der Verwendung der Funktion „Trendlinie“ in Excel! Das Programm gibt die Parameter der Geraden (Steigung und Achsenabschnitt) in der Voreinstellung mit einer sehr geringen Anzahl signifikanter Stellen an, d.h. sehr grob gerundet. Berechnet man mit diesen gerundeten Werten den Schnittpunkt oder, wie im Folgenden beschrieben, die Peakflächen, kann der resultierende Fehler erheblich sein. Daher entweder bei Verwendung der „Trendlinie“ auf eine hinreichend große Genauigkeit der angegebenen und verwendeten Werte achten (mind. drei signifikante Stellen), oder die Geradengleichungen bzw. die Schnittpunkte auf anderem Weg mit der benötigten Genauigkeit berechnen (z. B. durch Lösen des Gleichungssystems anhand der gewählten Messpunkte oder mit Hilfe der Funktionen „Achsenabschnitt“ und „Steigung“ von Excel, o. ä.)

benachbartem Messwert multipliziert und über das gesamte Zeitintervall des Peaks summiert. Diese Summe entspricht dem numerisch berechneten Integral

$$\frac{\Delta H}{K} \approx \sum_{i=n_A}^{n_E} U_{\text{Signal}, i} \cdot \Delta t_i$$

Den Proportionalitätsfaktor K erhält man demnach aus der Integration der Umwandlungspeaks von Indium als

$$K = \frac{\Delta H_{\text{Lit}}}{\sum_{i=n_A}^{n_E} U_{\text{Signal}, i} \cdot \Delta t_i}$$

ΔH_{Lit} ist die (extensive!) Umwandlungsenthalpie *der vermessenen Probe* gemäß Literaturdaten. Da insgesamt zwei Indiumpeaks aufgenommen wurden (ein Aufheiz- und ein Abkühl-Peak), kann der Wert für K aus allen zwei Messungen gemittelt werden. Durch numerische Integration nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt man damit die Umwandlungsenthalpien zu den Phasenumwandlungen 1. Ordnung von DOBAMC aus den Peaks der Aufheizthermogramme (s. Gleichung (12)).

Die Umwandlungstemperaturen der Umwandlungen 1. Ordnung bei DOBAMC erhält man, indem man eine Gerade durch den Wert des Peakmaximums berechnet, wobei für die Steigung der Wert verwendet wird, der für die Indium-Messkante für die jeweilige Heizrate vorher bestimmt wurde. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der linearen Extrapolation der Basislinie vor Beginn des Peaks ergibt wieder (unter Berücksichtigung der Abweichung von gemessener und tatsächlicher Temperatur gemäß Indium-Messung) die gesuchte Umwandlungstemperatur.

Die Stufen von Umwandlungen 2. Ordnung (und Glasstufen) sind gegenüber den meist deutlichen Peaks der Umwandlungen 1. Ordnungen oft nur schwer zu erkennen. Um die Stufen besser erkennen und auswerten zu können, skalieren Sie die Ordinate für DOBAMC im Temperaturbereich 350 K – 370 K so, dass die Werte für die Aufheizkurve in diesem Bereich das Diagrammformat füllen. Falls die Messwerte in diesem Bereich insgesamt eine deutliche Steigung (positiv oder negativ) zeigen, was leicht durch einen unpassenden Wert der „SLOPE“-Korrektur geschehen kann, muss ggf. eine Basislinienkorrektur nachträglich durchgeführt werden: Ziehen Sie dazu eine möglichst gut passende lineare Basislinie von allen Messwerten im relevanten Temperaturbereich ab. In der korrigierten Messkurve sollte die für eine Umwandlung 2. Ordnung charakteristische Stufe bei hinreichender Vergrößerung deutlich zu erkennen sein. Bei einer Umwandlung 2. Ordnung wird die Umwandlungstemperatur als die Temperatur identifiziert, die dem Wendepunkt im Thermogramm entspricht. Dies kann mit ausreichender Genauigkeit visuell erfolgen. Eine Berechnung als Nullstelle der zweiten (numerischen) Ableitung wäre möglich. Da aber numerische Ableitungen i. d. R. sehr empfindlich auf Rauschen (leichte, statistische Abweichungen vom eigentlichen Wert nach oben und unten, die oft thermisch-elektrischen Ursprungs sind) in den Messwerten reagieren, ist dieses Verfahren oft nicht genauer als die Bestimmung des Wendepunkts durch reines Abschätzen.

Um die Änderung der Wärmekapazität bei einer Umwandlung 2. Ordnung nach Gleichung (17) zu bestimmen, muss man das ΔU_{Signal} (Sprung am Phasenübergang) bestimmen. Da aber die Basislinien vor und nach der Umwandlung i. d. R. nicht horizontal sind (auch nicht nach erfolgter Basislinien-Korrektur), muss man auch hier die Messwerte aus den linearen Bereichen vor und nach der Umwandlung extrapolieren und die Differenz der extrapolierten Werte bei der Temperatur/Zeit des Wendepunkts berechnen.

Bei allen ΔH und Δc_p -Werten ist zu beachten, dass man zunächst die extensiven Größen bestimmt. Alle Werte sind mit den Massen der Proben und den molaren Massen der jeweiligen Stoffe in spezifische und molare Größen umzurechnen.

Wörterliste Deutsch - Englisch

abkühlen	cool
Ableitung (einer Funktion)	derivative
aufheizen	heat
Ausdehnungskoeffizient	coefficient of thermal expansion, volumetric thermal expansivity
bestimmen	determine
Beweglichkeit	mobility
Differentialgleichung	differential equation
Druck	pressure
Ebene	plane
Enthalpie	enthalpy
Entropie	entropy
erstarren	freeze, solidify
Fernordnung	long range order
Fläche	area
Flüssigkristall	liquid crystal
Freie Enthalpie	free enthalpy / Gibbs free energy
glasige Erstarrung	vitrification
Glastemperatur	glass transition temperature
Glasumwandlung	glass transition
Gleichgewicht	equilibrium
isobar	isobaric
Isobare	isobar
isochor	isochoric
Isochore	isochor
isotherm	isothermal
Isotherme	isotherm
Knick	bend, kink
Kompressibilität	compressibility
Kristallgitter	crystal lattice
kristallisieren	crystallize (crystallise)
Krümmung	curvature
Nahordnung	short range order
Orientierungsordnung	orientational order
Phasenumwandlung	phase transition
Positionsordnung	positional order
Probe	sample
Schicht	layer
Schmelze	melt
schmelzen	melt
Schwerpunkt	center (centre) of mass
spezifische Wärme(kapazität)	specific heat (capacity)
Steigung (einer Funktion)	slope

stetig	continuous
Stoff (chemische Substanz)	substance
überhitzen	superheat
Umwandlung n. Ordnung	n th order transition
unendlich	infinite
unstetig	discontinuous
Unstetigkeitsstelle	point of discontinuity
unterkühlen	supercool
Volumen	volume
(spezifische / molare) Wärmekapazität (bei konstantem Volumen / Druck)	(specific / molar) heat capacity (at constant volume / pressure)
Zustand	state

Tip: die passenden englischen Ausdrücke findet man i.d.R. in einem englischen Text, der sich mit dem Thema befasst. Hier sei insbesondere auf <http://en.wikipedia.org> hingewiesen.

Ein gutes online Wörterbuch DE-En und EN-DE ist <http://dict.leo.org>. Dort gibt es auch Links zur Aussprache der Wörter.