

W. F. Hemminger · H. K. Cammenga

# Methoden der Thermischen Analyse

Mit 181 Abbildungen in 234 Einzeldarstellungen



Springer-Verlag  
Berlin Heidelberg New York  
London Paris Toyko

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung und Begriffsbildung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Der Begriff „Thermische Analyse“ .....	1
1.2	Abgrenzung der Methoden der Thermischen Analyse .....	2
1.3	Zum Aussagewert thermoanalytischer Messungen .....	3
1.4	Übersicht über die Methoden der Thermischen Analyse .....	4
1.4.1	Thermogravimetrie (TG) .....	4
1.4.2	Differenzthermoanalyse (DTA) .....	5
1.4.3	Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DDK) .....	5
1.4.3.1	Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie .....	6
1.4.3.2	Dynamische Leistungskompensations-Differenz-Kalorimetrie .....	8
1.4.4	Dilatometrie .....	9
1.5	Vor- und Nachteile der thermoanalytischen Verfahren .....	9
1.6	Literatur .....	10
<b>2</b>	<b>Thermodynamik</b> .....	<b>11</b>
2.1	Unterteilung der Thermodynamik .....	11
2.2	Wichtige Grundbegriffe und Definitionen .....	11
2.3	Der 0. Hauptsatz und die Temperatur .....	12
2.4	Mischungen und Konzentrationsmaße .....	13
2.5	Partielle stoffmengenbezogene Größen .....	14
2.6	Reaktionslaufzahl .....	16
2.7	Thermischer Ausdehnungskoeffizient, Spannungskoeffizient und Kompressibilitätskoeffizient .....	16
2.8	Der 1. Hauptsatz und seine Funktionen .....	17

2.9	Der 2. Hauptsatz und die Entropie .....	21
2.10	Nernst-Wärmethorem („3. Hauptsatz“) und konventionelle Entropien .....	23
2.11	Charakteristische Funktionen .....	25
2.12	Gibbs-Phasengesetz .....	28
2.13	Phasengleichgewichte reiner Stoffe .....	29
2.14	Phasenumwandlungen anderer als 1. Ordnung .....	32
2.15	Phasengleichgewichte in Mischungen .....	35
2.16	Chemische Gleichgewichte .....	39
2.17	Literatur .....	42
<b>3</b>	<b>Apparative Gemeinsamkeiten, Versuchstechnik .....</b>	<b>43</b>
3.1	Temperatur-Zeit-Programme .....	43
3.1.1	Konstante Heizrate .....	43
3.1.2	Stufenweise Temperaturerhöhung und isotherme Versuchsführung .....	45
3.1.3	Temperatur-Zeit-Zyklen .....	46
3.1.4	Reaktionsgesteuerte Temperatur-Zeit-Programme .....	46
3.1.4.1	Quasi-isotherme Temperatursteuerung .....	46
3.1.4.2	Konstante Reaktionsgeschwindigkeit .....	47
3.2	Die Atmosphäre im Probenraum .....	47
3.2.1	Definierte Gasatmosphäre .....	47
3.2.2	Vakuum .....	49
3.2.3	Selbsterzeugte Atmosphäre .....	49
3.3	Probentiegel .....	51
3.4	Probenvorbereitung .....	54
3.5	Die Vergleichsprobe (Referenzprobe) .....	55
3.6	Literatur .....	56
<b>4</b>	<b>Thermogravimetrie .....</b>	<b>57</b>
4.1	Meßprinzip .....	57
4.2	Bestandteile einer Thermowaage .....	59
4.2.1	Ofen mit Temperaturregler .....	59
4.2.2	Waage .....	62

4.2.2.1	Waagen mit elektromagnetischer Kompensation .....	63
4.2.2.2	Waagen mit teilweise elektromagnetischer Kompensation .....	64
4.3	Aufzeichnung und Verarbeitung der Meßwerte .....	66
4.4	Temperaturkalibrierung der Thermowaage .....	69
4.5	Die Meßkurve und ihre Einflußgrößen .....	73
4.5.1	Einfluß der Wärmeleitung .....	75
4.5.1.1	Systematische Abweichung zwischen Proben-temperatur und gemessener Temperatur .....	75
4.5.1.2	Inhomogene Proben-temperatur .....	76
4.5.2	Parameter, die den Reaktionsablauf beeinflussen .....	79
4.5.2.1	Struktur der Probensubstanz .....	79
4.5.2.2	Gasdruck .....	82
4.5.2.3	Gasart .....	83
4.5.3	Störungen der Wägung .....	84
4.5.3.1	Auftriebskräfte .....	85
4.5.3.2	Weitere Störungen .....	88
4.5.4	Probenreaktionen als Ursache systematischer Unsicherheiten .....	91
4.6	Auswertung und Interpretation der Meßkurve .....	92
4.7	Charakterisierung und Auswahl von Thermowaagen .....	94
4.7.1	Begriffe zur Charakterisierung von Thermowaagen .....	95
4.7.2	Auswahlkriterien beim Kauf einer Thermowaage .....	96
4.8	Anwendungsmöglichkeiten .....	98
4.9	Literatur .....	99
<b>5</b>	<b>Differenzthermoanalyse und Dynamische (Scanning) Differenz-Kalorimetrie .....</b>	<b>100</b>
5.1	Definitionen, Begriffe, Einführung .....	100
5.1.1	Differenzthermoanalyse (DTA) .....	101
5.1.2	Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie .....	104
5.1.3	Dynamische Leistungskompensations-Differenz-Kalorimetrie .....	110
5.2	Bestandteile von Differenzthermoanalysegeräten und Dynamischen Differenz-Kalorimetern .....	112
5.2.1	Ofen mit Temperaturregler .....	112
5.2.2	Meßsysteme .....	114
5.2.2.1	Differenzthermoanalyse .....	115
5.2.2.2	Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter .....	119

5.2.2.3	Leistungskompensations-Differenz-Kalorimeter .....	124
5.2.2.4	Zusammenstellung von DTA-Geräten und Scanning-Kalorimetern .	125
5.2.2.5	Begriffe zur Beschreibung von DTA- und DSC-Meßsystemen .....	126
5.3	Aufzeichnung und Verarbeitung der Meßwerte .....	131
5.4	Die Meßkurve und ihre Einflußgrößen .....	132
5.4.1	Einfluß der Wärmeleitung .....	133
5.4.1.1	Systematische Abweichung zwischen Proben-temperatur und Meßtemperatur .....	133
5.4.1.2	Inhomogene Proben-temperatur .....	134
5.4.2	Parameter, die den Reaktionsablauf beeinflussen .....	134
5.4.2.1	Struktur der Probensubstanz .....	134
5.4.2.2	Gasdruck .....	135
5.4.2.3	Gasart .....	136
5.4.3	Probenunabhängige Störungen der Messung .....	138
5.4.4	Probenreaktionen als Ursache systematischer Unsicherheiten .....	138
5.5	Theoretische Grundlagen der Differenzthermoanalyse und der Scanning-Kalorimetrie .....	139
5.5.1	Einführung .....	139
5.5.2	Differenzthermoanalyse und Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie .	140
5.5.3	Leistungskompensations-Differenz-Kalorimetrie .....	149
5.5.4	Analyse eines Schmelz- und Erstarrungsprozesses .....	156
5.6	Vergleich der Meßprinzipien der Differenz-Scanning-Kalorimeter ..	164
5.7	Temperatur- und Enthalpiekalibrierung von DTA-Geräten und Scanning-Kalorimetern .....	167
5.7.1	Temperaturkalibrierung .....	167
5.7.2	Enthalpiekalibrierung .....	171
5.7.2.1	DTA-Geräte und Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter .....	172
5.7.2.2	Leistungskompensations-Differenz-Kalorimeter .....	179
5.7.3	Kalibriersubstanzen .....	180
5.8	Auswertung und Interpretation der Meßkurve .....	183
5.8.1	Auswertung der Meßkurve .....	183
5.8.1.1	Konstruktion der Basislinie .....	184
5.8.1.2	Entschmierung der Meßkurve .....	187
5.8.2	Interpretation der Meßkurve .....	193
5.9	Auswahlkriterien beim Kauf von DTA-Geräten und Scanning-Kalorimetern .....	194
5.10	Anwendungsmöglichkeiten .....	195

Inhaltsverzeichnis	XV
5.10.1 Die Ermittlung von Phasendiagrammen .....	196
5.11 Literatur .....	198
<b>6 Dilatometrie und Thermomechanische Analyse .....</b>	<b>201</b>
6.1 Grundlagen .....	201
6.2 Einsatzgebiete der Dilatometrie und TMA .....	202
6.3 Dilatometer für große Probenlängen .....	203
6.4 Thermomechanische Analysatoren mit konstanter Probenbelastung (TMA) .....	208
6.5 Dynamisch Mechanische Analysatoren (DMA) .....	210
6.6 Literatur .....	213
<b>7 Thermomikroskopie .....</b>	<b>214</b>
7.1 Einleitung .....	214
7.2 Einsatzbereiche der Thermomikroskopie und der Thermooptischen Analyse .....	214
7.3 Die Meßausrüstung in der Thermomikroskopie .....	216
7.4 Geräte für die Thermomikroskopie und die Thermooptische Analyse .....	217
7.5 Kalibrierung in der Thermomikroskopie .....	224
7.6 Anwendungsbeispiele .....	225
7.7 Literatur .....	230
<b>8 Simultane und Ergänzende Methoden .....</b>	<b>232</b>
8.1 Emissionsgasthermoanalyse (EGA) .....	233
8.2 Emanationsthermoanalyse (ETA) .....	236
8.3 Thermophotometrie (TP) .....	237
8.4 Thermomagnetometrie (TM) .....	239
8.5 Thermokonduktometrie .....	240
8.6 Thermosonimetrie (TS) .....	241
8.7 Heizröntgen-Methoden .....	242

8.8	Temperaturprogrammierte Durchflußpyrolyse mit einem Massenspektrometer als Detektor .....	244
8.9	Literatur .....	244
<b>9</b>	<b>Kinetik</b> .....	<b>246</b>
9.1	Grundlagen und Definitionen .....	246
9.2	Homogene und heterogene Reaktionen .....	248
9.3	Die Ermittlung kinetischer Daten aus thermoanalytischen Messungen .....	255
9.3.1	Allgemeines .....	255
9.3.2	Isotherme Messungen .....	257
9.3.3	Quasi-isotherme Messungen .....	260
9.3.4	Nicht-isotherme Messungen .....	262
9.3.4.1	Direkte Methoden .....	263
9.3.4.2	Integrale Methoden .....	264
9.3.4.3	Differentielle Methoden .....	265
9.4	Zusätzliche Experimente und Methoden .....	265
9.5	Literatur .....	266
<b>10</b>	<b>Identifizierung und Reinheit</b> .....	<b>268</b>
10.1	Identitätsprüfung .....	268
10.2	Reinheitsbestimmung mittels Dynamischer Differenz-Kalorimetrie .....	269
10.3	Zur praktischen Durchführung der Reinheitsbestimmung .....	276
10.4	Literatur .....	277
<b>11</b>	<b>Ein ausführlich dargestelltes Beispiel</b> .....	<b>278</b>
11.1	Literatur .....	289
	<b>Anhang I: Monographien, Forschungsberichte, Zeitschriften</b> .....	<b>290</b>
	<b>Anhang II: Lieferanten thermoanalytischer Geräte</b> .....	<b>293</b>
	<b>Sachverzeichnis</b> .....	<b>295</b>