

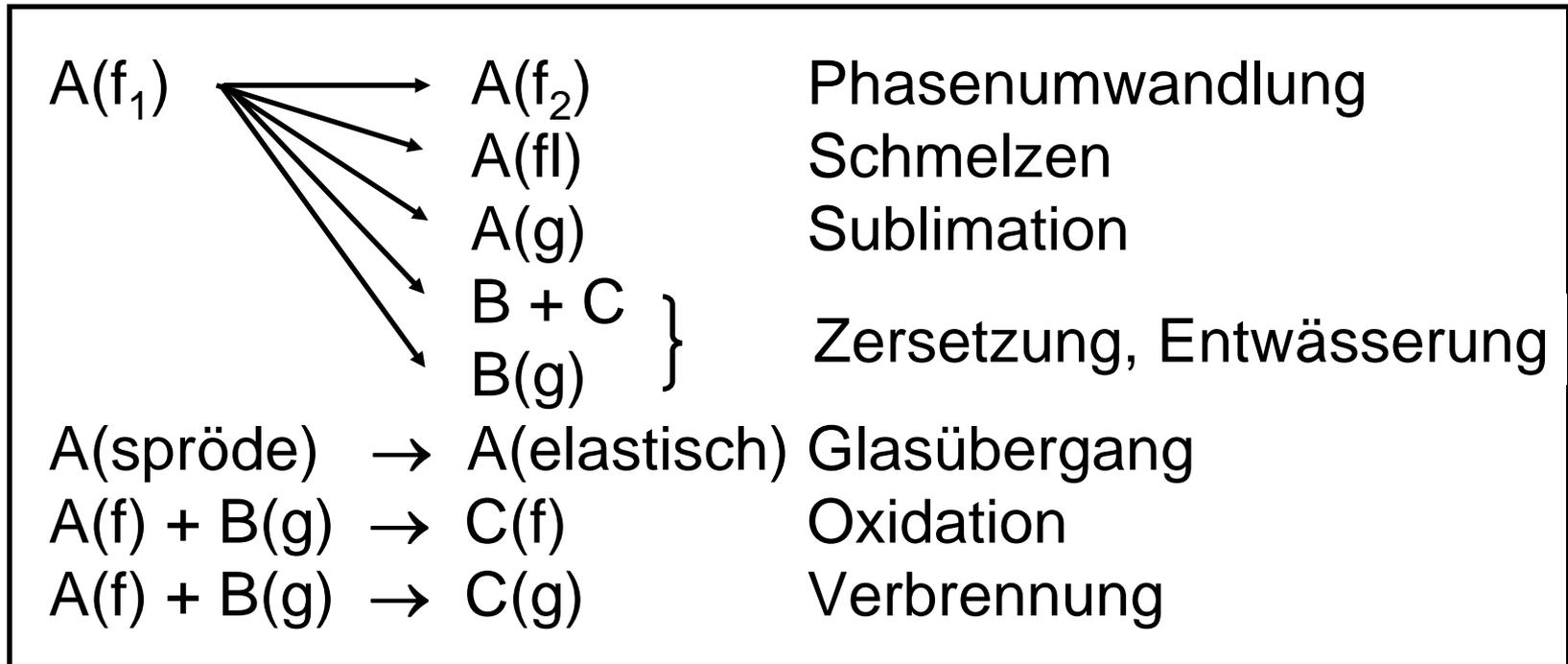
# Thermische Analyse

## Was ist Thermische Analyse?

Thermische Analyse (TA) bezeichnet eine Gruppe von Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz bzw. eines Substanz- und/oder Reaktionsgemisches als Funktion der Temperatur oder Zeit gemessen werden, während die Substanz einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen wird (nach ICTA bzw. DIN 51005).

# Thermische Analyse

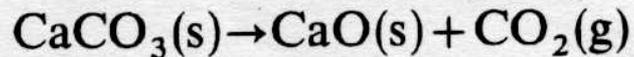
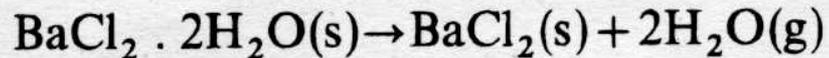
Die wichtigsten thermischen Prozesse



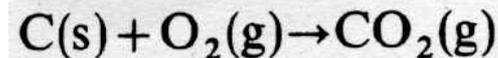
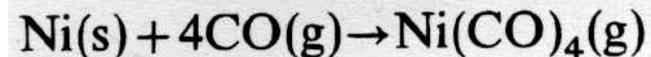
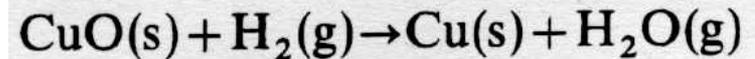
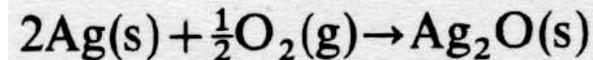
# Thermische Analyse

## Thermische Reaktionen

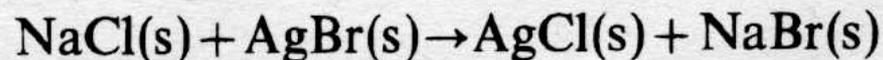
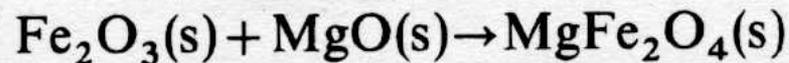
### Zersetzungsreaktionen



### Gasreaktionen



### Festkörperreaktionen



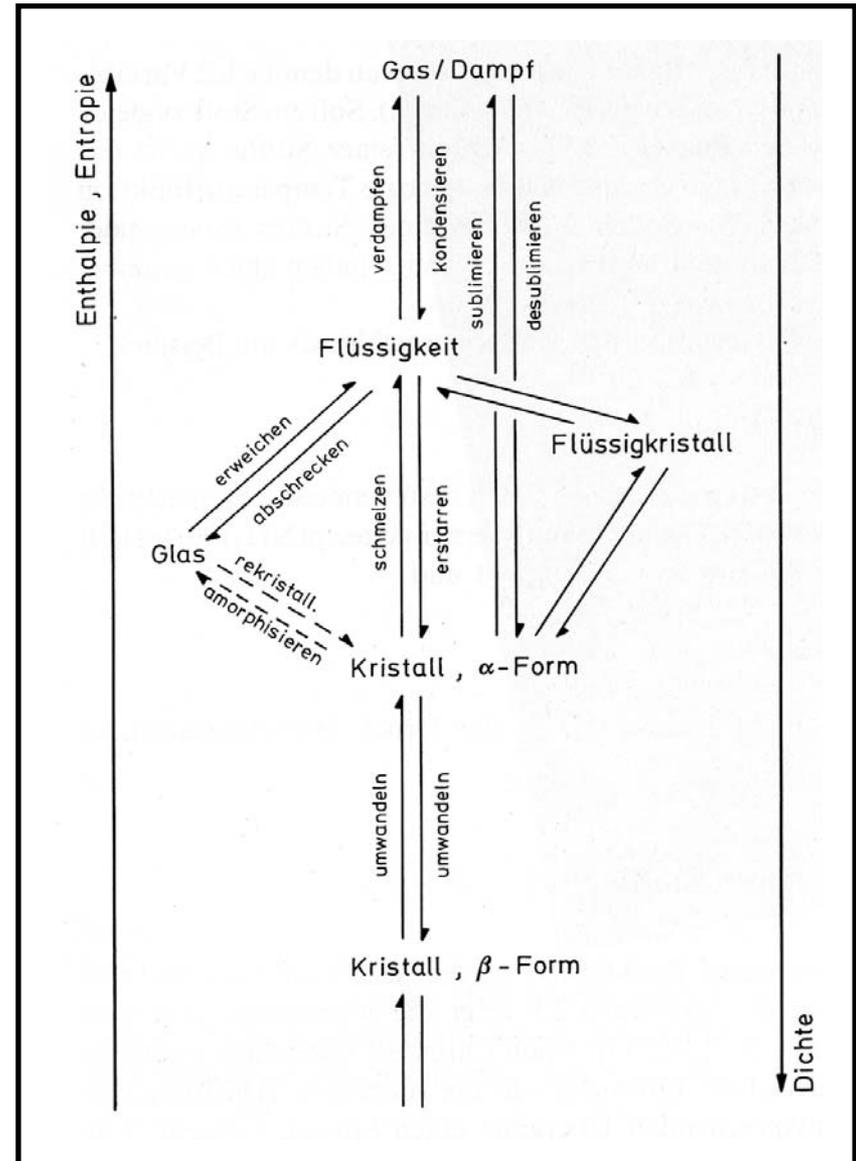
# Thermische Analyse

## Phasenumwandlungen

Phasenumwandlungen können 1. oder höherer Ordnung sein. Die Ordnung entspricht nach *Ehrenfest* der kleinsten Ableitung der Gibbs-Energie  $G$  nach einer intensiven Zustandsgröße ( $T$ ,  $p$  etc.), die unstetig ist (z.B. einen Sprung aufweist).

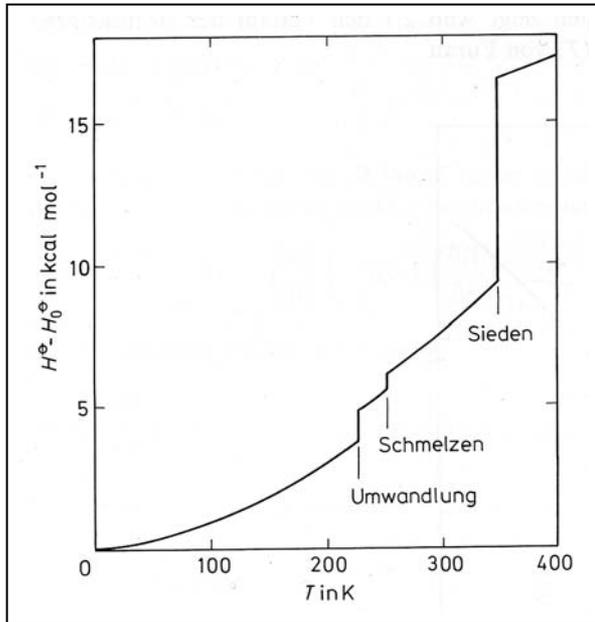
1. Ordng. (z.B. Verdampfen, Schmelzen):  
 $G$  stetig,  $S$ ,  $V$ ,  $H$ ,  $C_p$ ,  $\alpha$ ,  $X$  unstetig.
2. Ordng. (z.B. Glasübergang, magn. U.):  
 $G$  und  $(dG/dT)_h$  und  $(dG/dh)_T$  stetig,  
spez. Wärme  $c_p$ , Suszeptibilität  $x$  unst.

Heute spricht man von *kontinuierlichen* und *diskontinuierlichen* Phasenübergängen

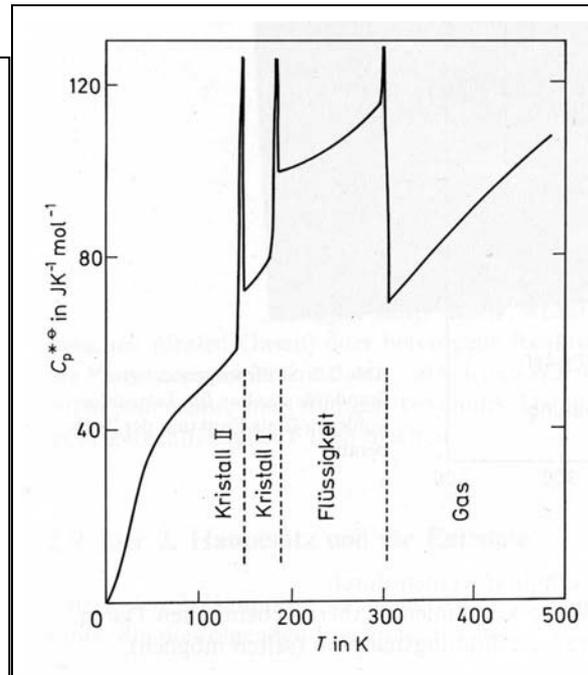


# Thermische Analyse

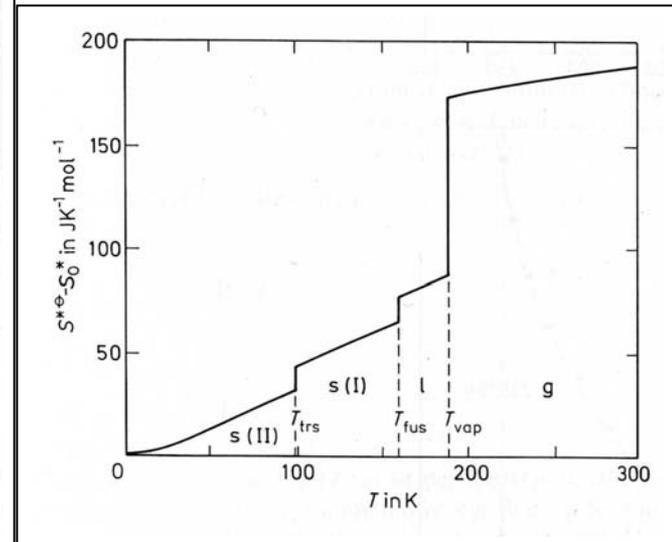
Verlauf von Enthalpie  $H-H_0$ , Wärmekapazität  $C_p$  und Entropie  $S$  als Funktion der Temperatur  $T$  bei Phasenumwandlungen 1. Ordnung.



Standardenthalpie  
von  $\text{CCl}_4$  vs.  $T$



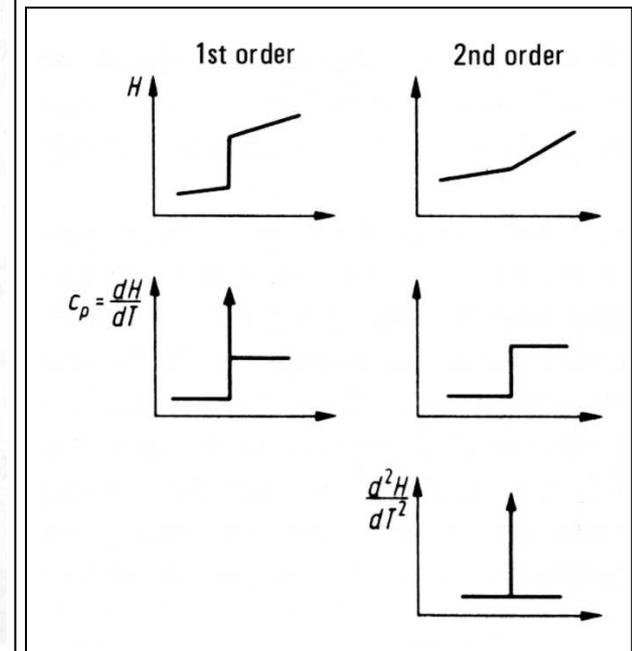
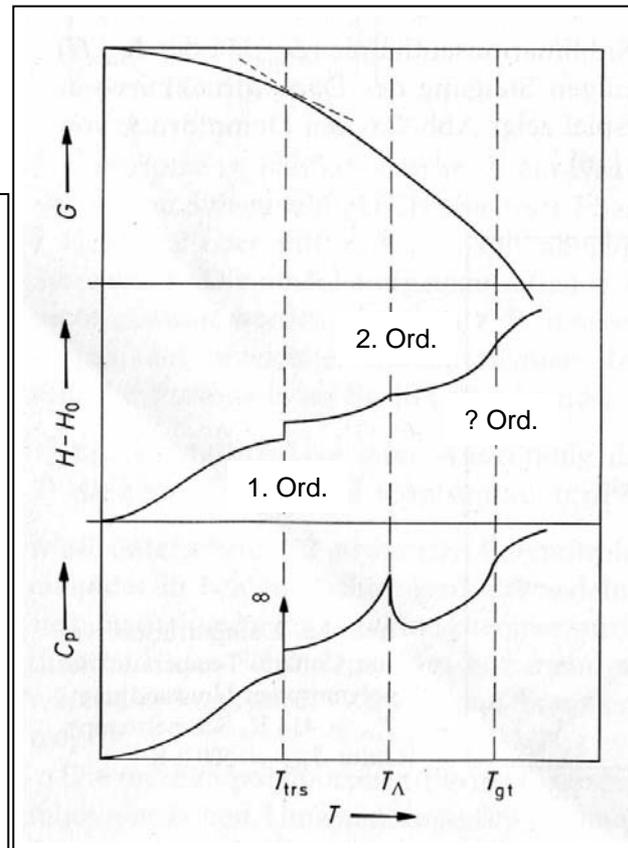
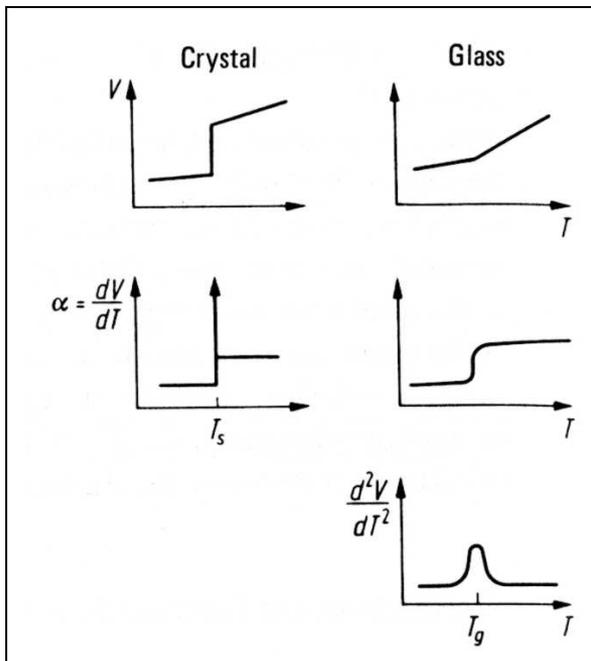
Wärmekapazität  
von Furan vs.  $T$



Entropie  
von HCl vs.  $T$

# Thermische Analyse

Verlauf verschiedener Zustandsfunktionen mit der Temperatur für verschiedene Phasen und Phasenumwandlungstypen



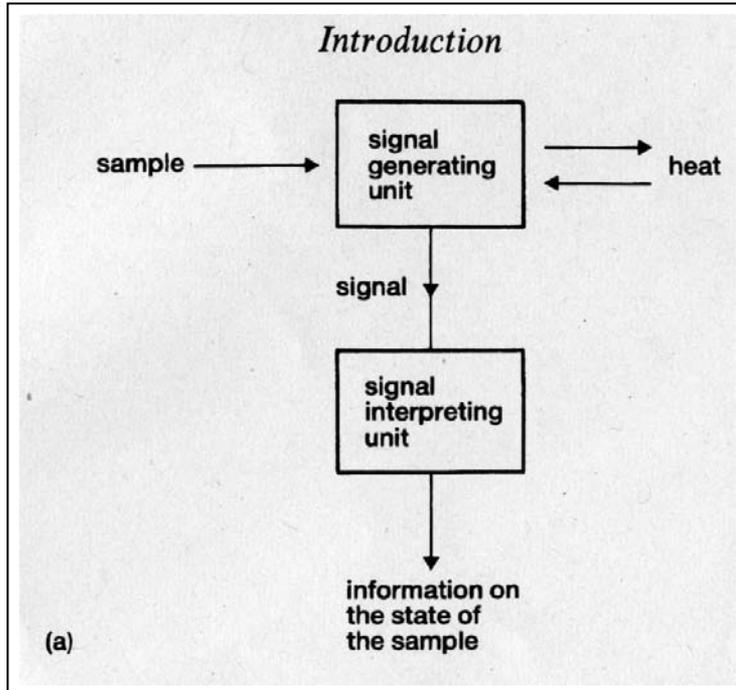
Volumenänderung

Phasenumwandlungen  
1. und höherer Ordnung

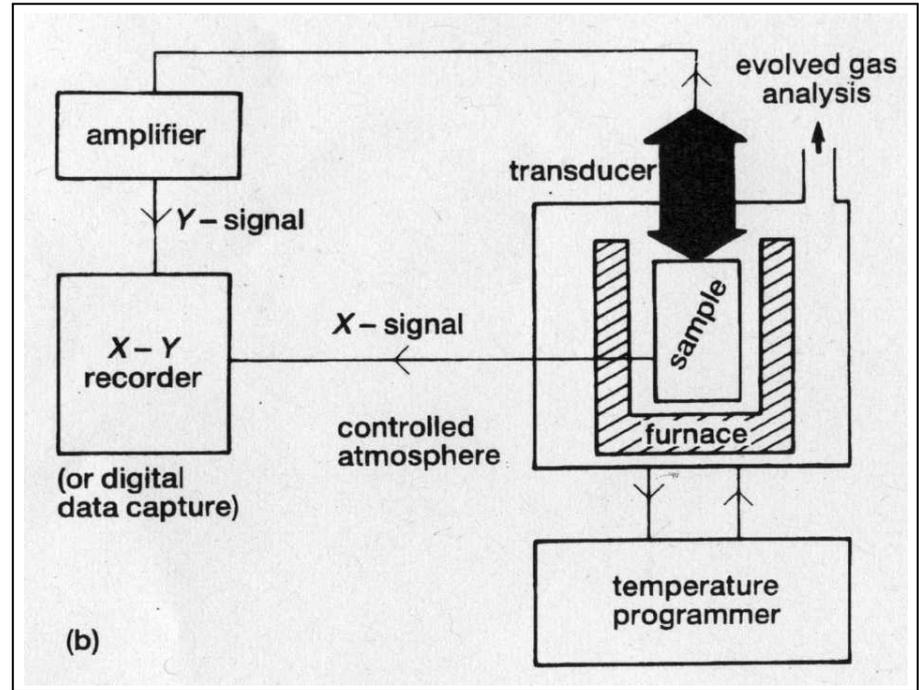
Enthalpieänderung

# Thermische Analyse

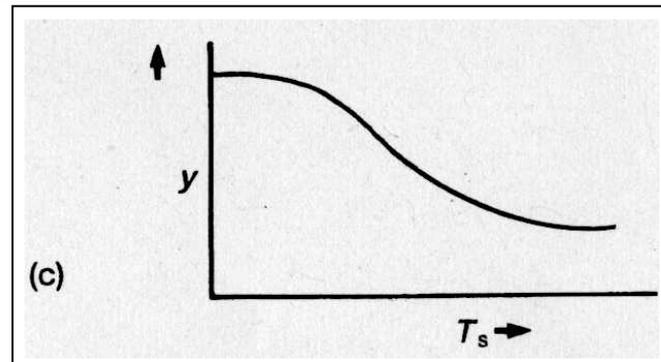
## Prinzip der Thermoanalyse



a) TA-Prinzip



b) Instrument



c) Meßsignal

# Thermische Analyse

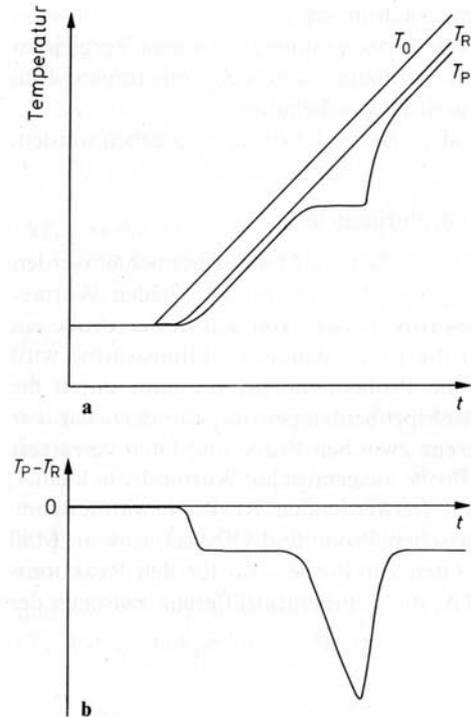
## Die wichtigsten Methoden

| <b>Eigenschaft</b>    | <b>Technik</b>                          | <b>Abkürzung</b> |
|-----------------------|---|------------------|
| Temperatur            | Differenzthermoanalyse                  | DTA              |
| Wärmestrom, Enthalpie | Differenz-Scanning-Kalorimetrie         | DSC              |
| Masse (+ IR, MS, UV)  | Thermogravimetrie (+ Charakterisierung) | TG               |
| Längenausdehnung      | Dilatometrie, Thermomechan. Analyse     | TMA              |

Thermooptische Analyse, Thermomikroskopie, Thermophotometrie, Thermomagnetometrie, Thermoelektrometrie, Thermosonimetrie, Emissionsgast-, Emanationsthermoanalyse, Heizröntgen-Methoden

# DTA

## Differenzthermoanalyse Prinzip der Messung



Probe und inerte Vergleichsprobe werden einem Temperaturprogramm  $T = f(t)$  unterworfen und  $T_P(T)$ ,  $T_R(T)$  und  $\Delta T(T) = T_P(T) - T_R(T)$  gemessen und gegen  $T$  bzw. die Zeit  $t$  aufgetragen (dazu ist Kalibrierung erforderlich).

Endotherme Effekte (z.B. Schmelzen) werden nach oben, exotherme Effekte (z.B. Kristallisat.) nach unten aufgetragen (DIN 51005).

Gebräuchliche Aufheizraten: 2-20 K/Min.

Schmelzpunkt hängt nicht von Heizrate ab,

Reaktionstemperaturen hängen von Heizrate ab

Peakanfangs-(Onset-)temperatur ist „richtig“

# DTA

## Differenzthermoanalyse Meßgerät

Einfachste und meistverwendete TA-Technik

Verwendet für:  
Schmelzprozesse  
Rekristallisation  
Verbindungsbildung  
Zersetzung  
Phasenübergänge  
Phasendiagramme

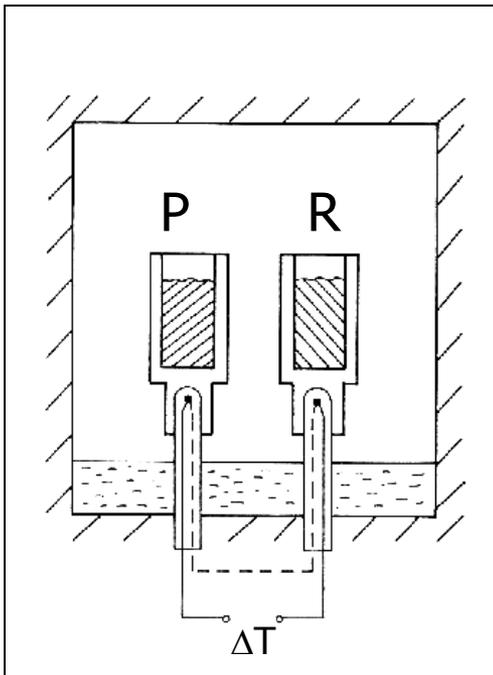


# DTA

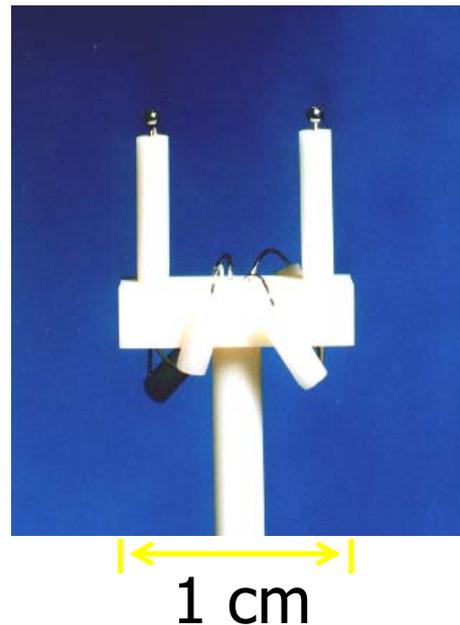
## Differenzthermoanalyse

### Meßkopf (Differenzschaltung der Thermoelemente) und Meßprogramm

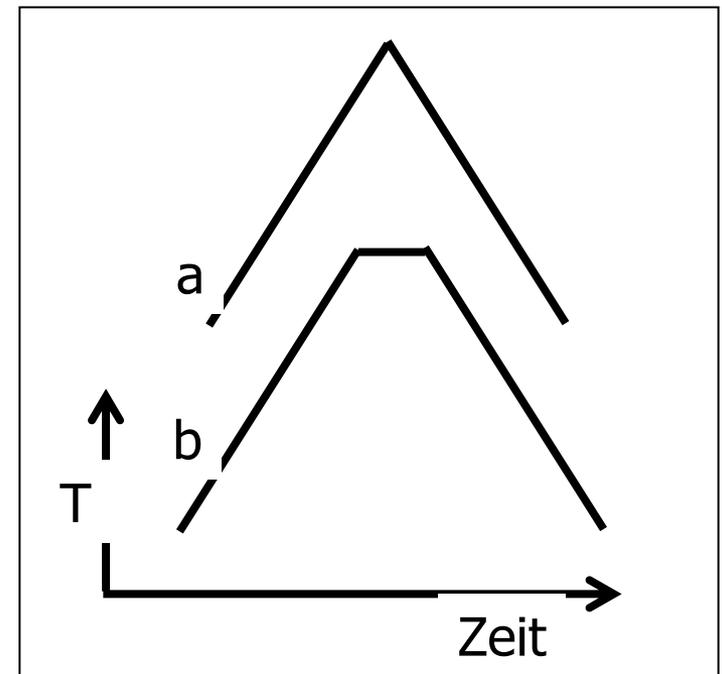
Schema



Meßkopf

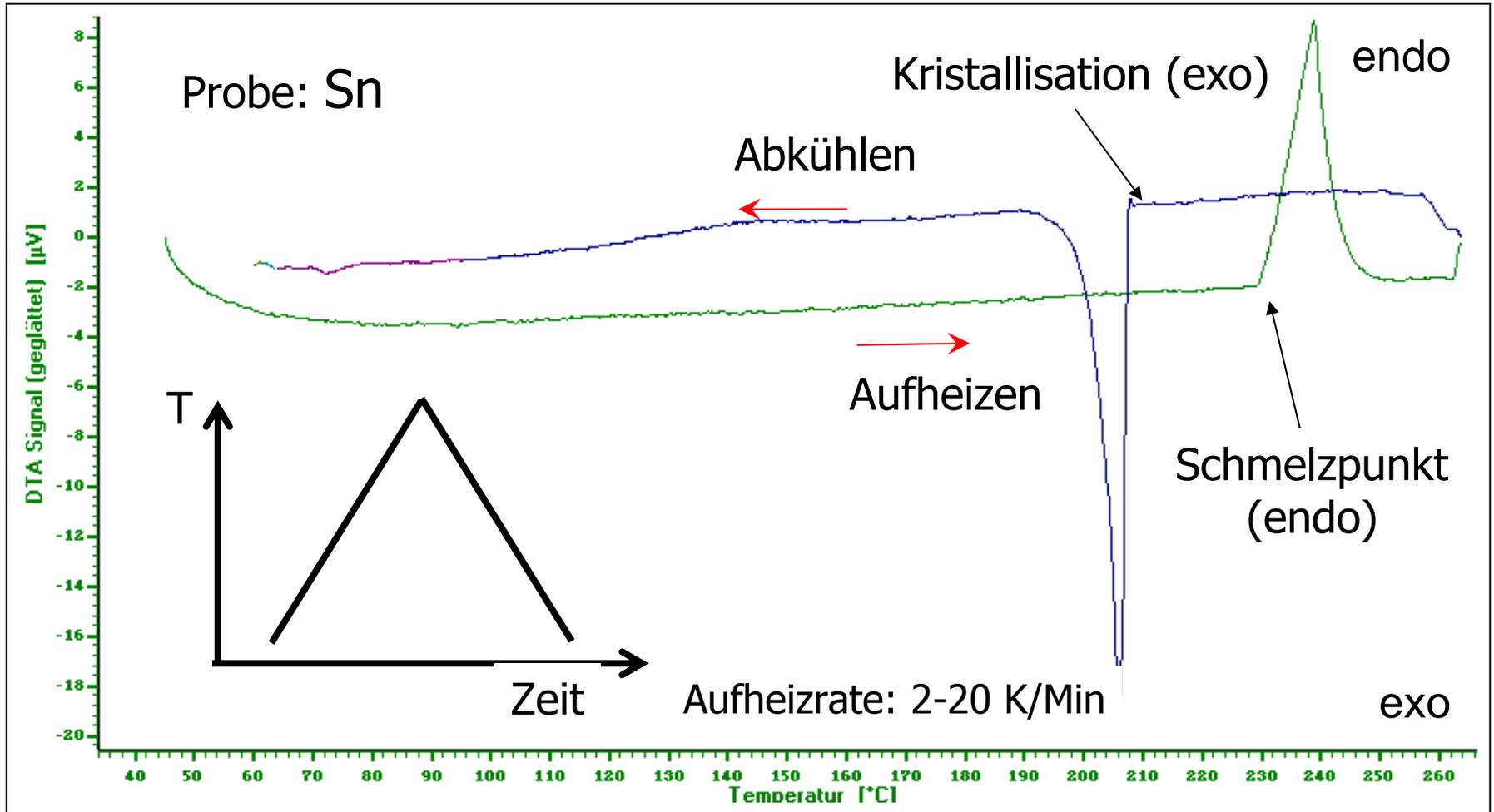


Temperatur-  
Programme



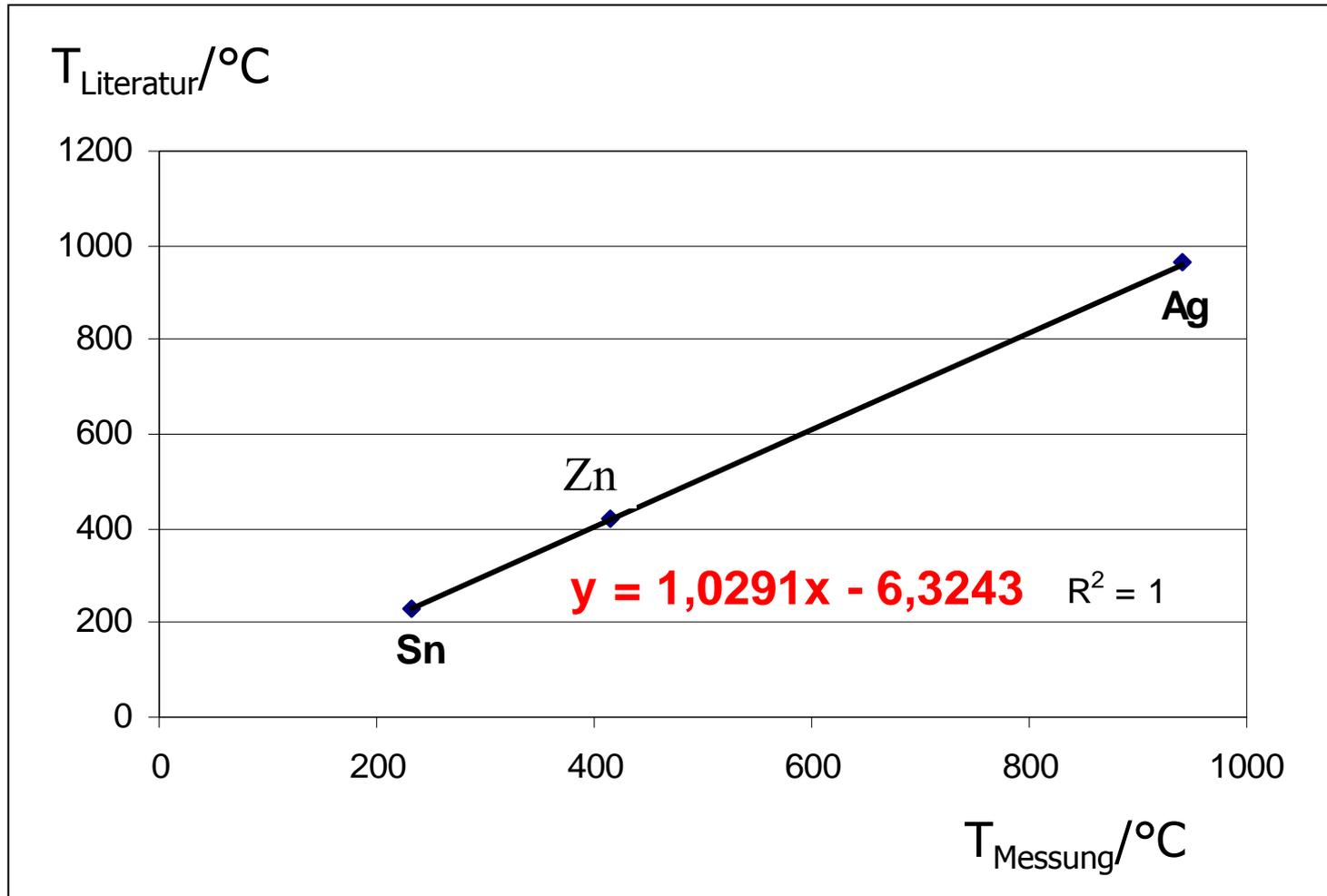
# DTA

## Differenzthermoanalyse Kalibrierung



# DTA

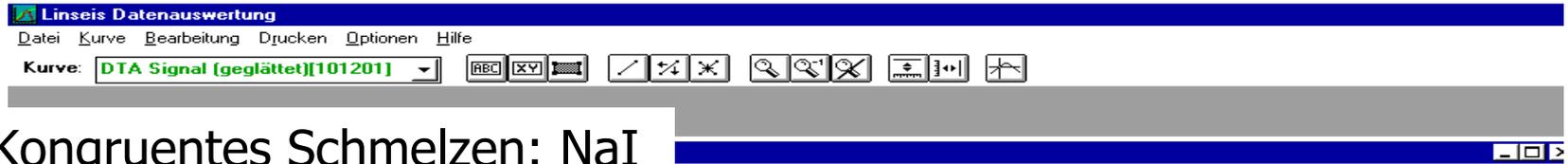
## Differenzthermoanalyse Kalibrierung



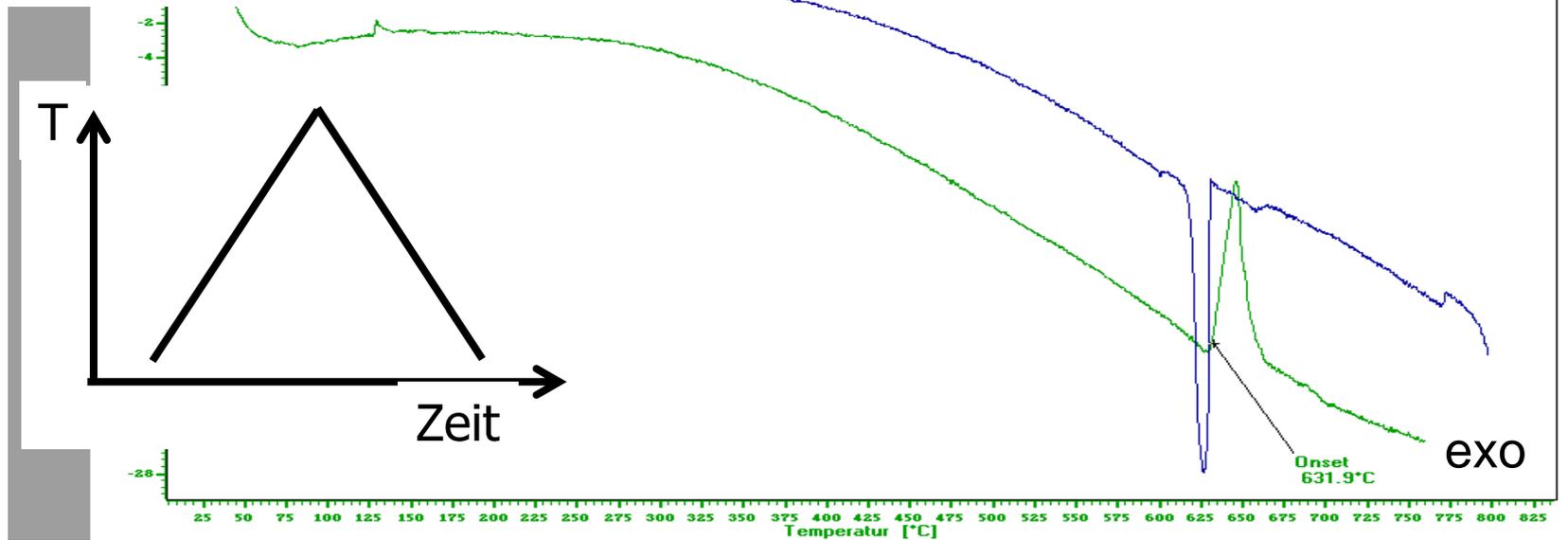
# DTA

## Differenzthermoanalyse Schmelzpunktbestimmung

endo



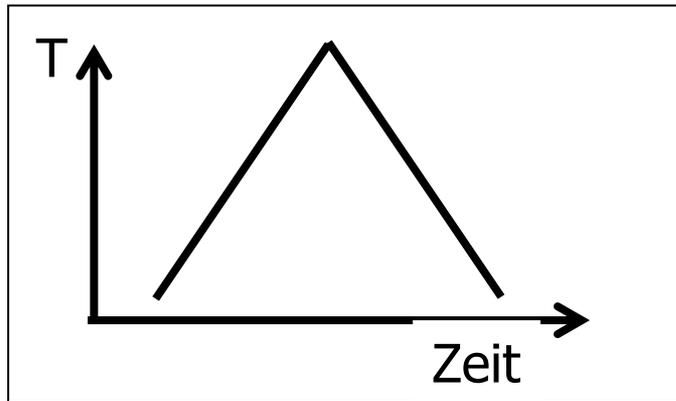
Kongruentes Schmelzen: NaI  
(Schmelzen ohne Zersetzung)



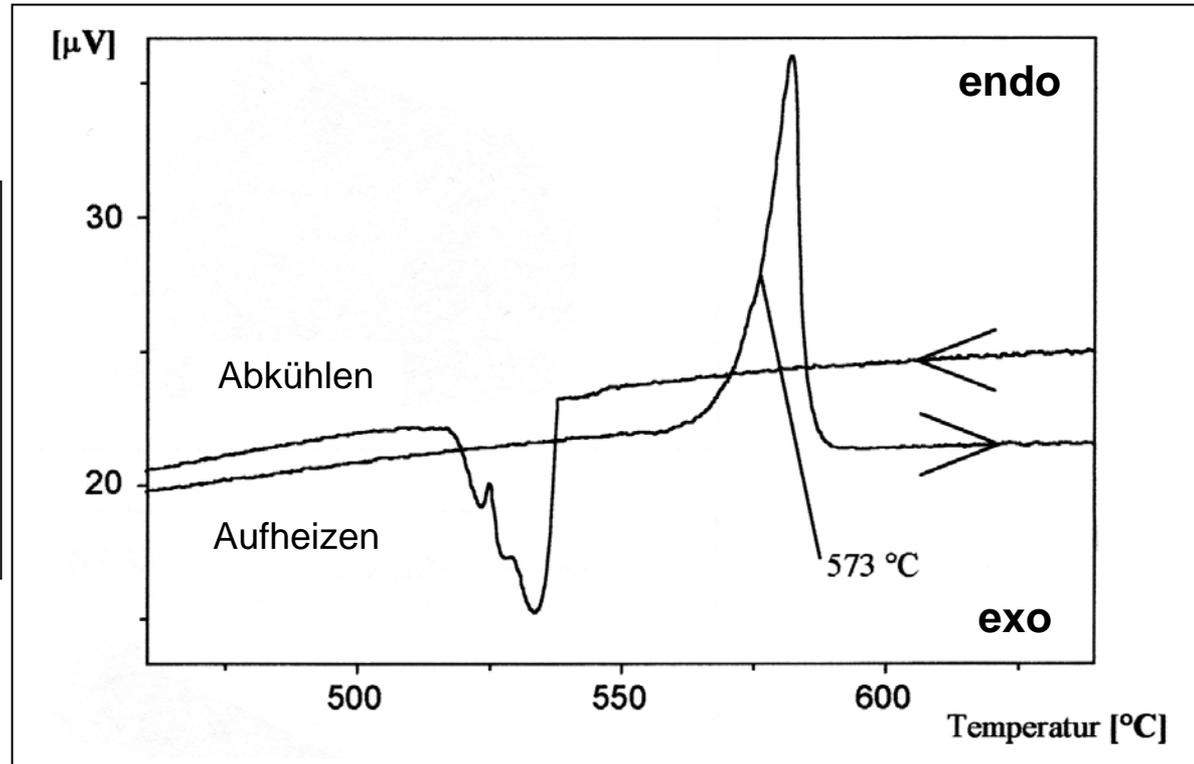
# DTA

## Differenzthermoanalyse

Inkongruentes Schmelzen:  $\text{SnIn}_4\text{Se}_4$   
(Schmelzen unter Zersetzung)

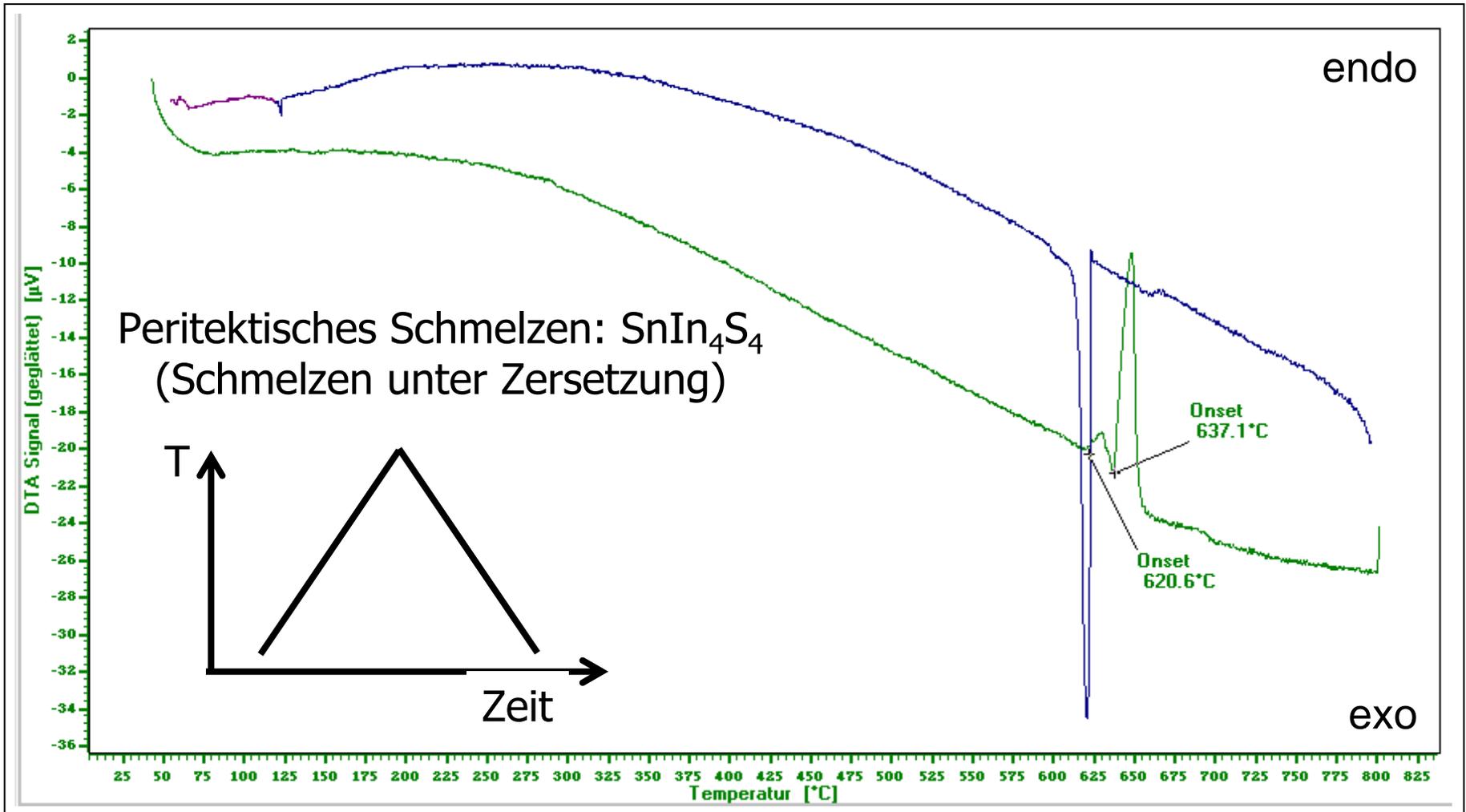


Temperaturprogramm



# DTA

## Differenzthermoanalyse

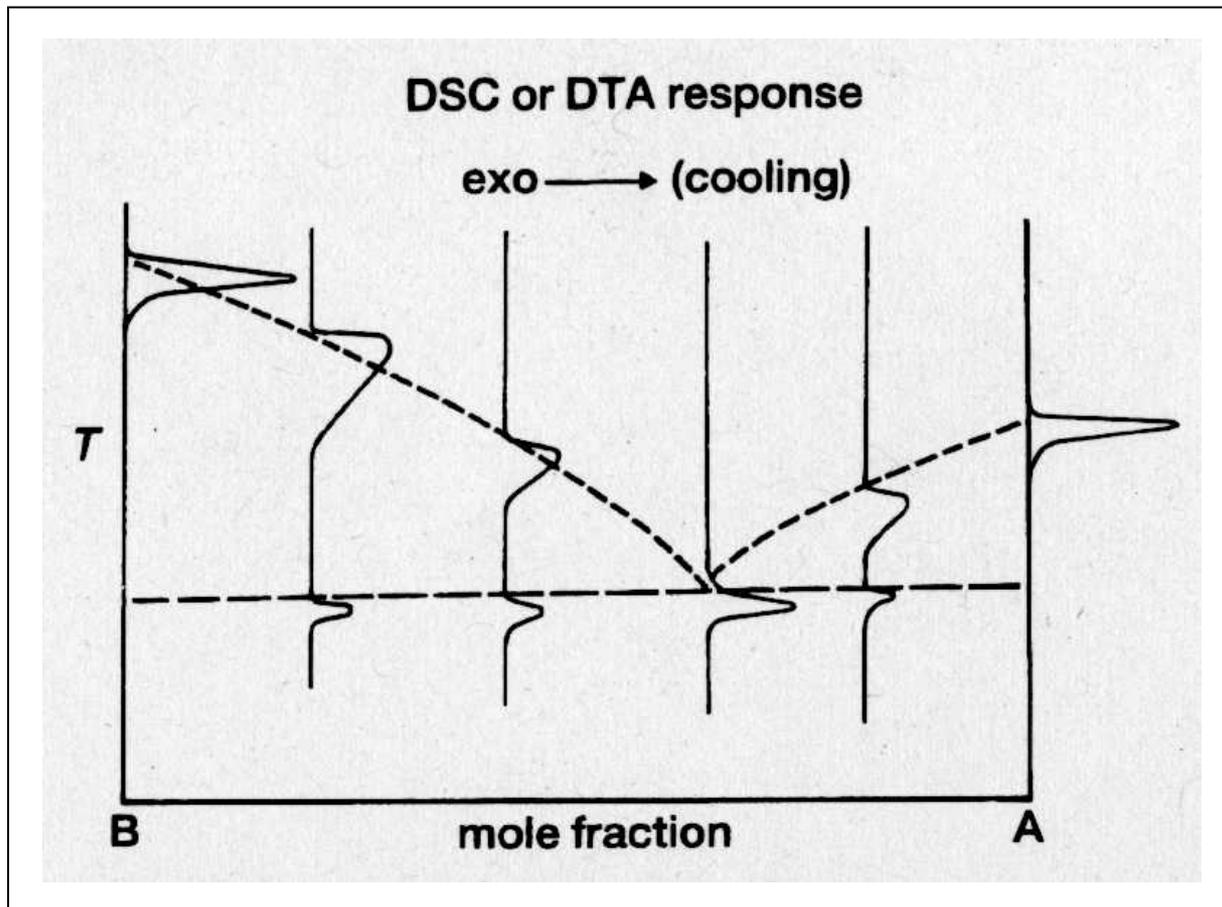


# DTA

## Differenzthermoanalyse

### Bestimmung von Phasen-(Zustands-)diagrammen

Aufnahme von DTA-Kurven für verschiedene Zusammensetzungen

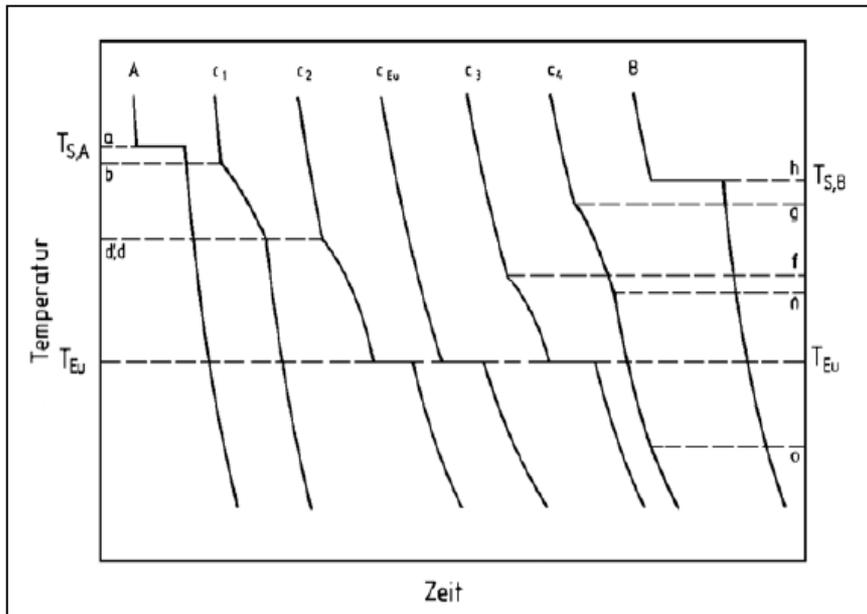


# DTA

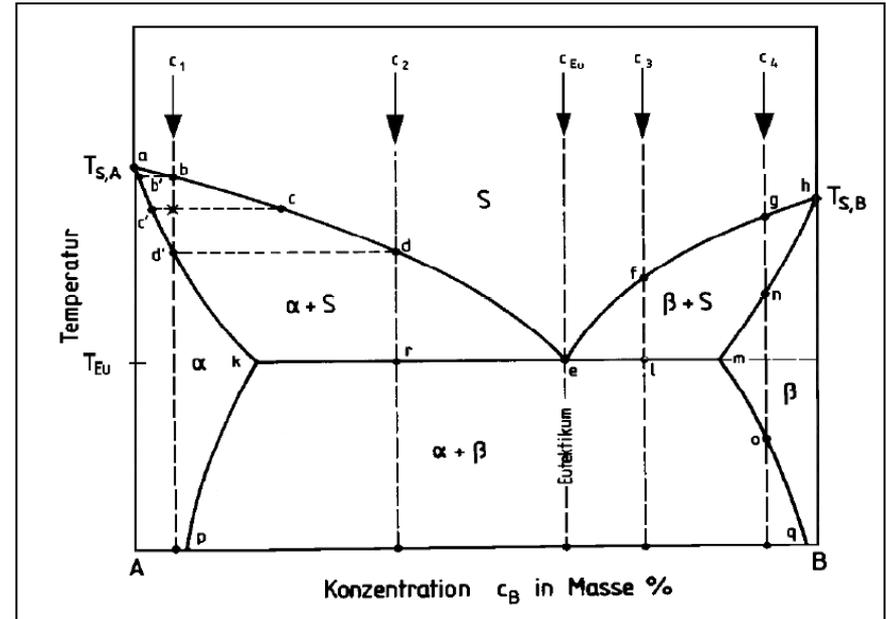
## Differenzthermoanalyse

### Bestimmung von Phasen-(Zustands-)diagrammen

Aufnahme von DTA-Kurven für verschiedene Zusammensetzungen



Abkühlkurven für ein Zweistoffsystem

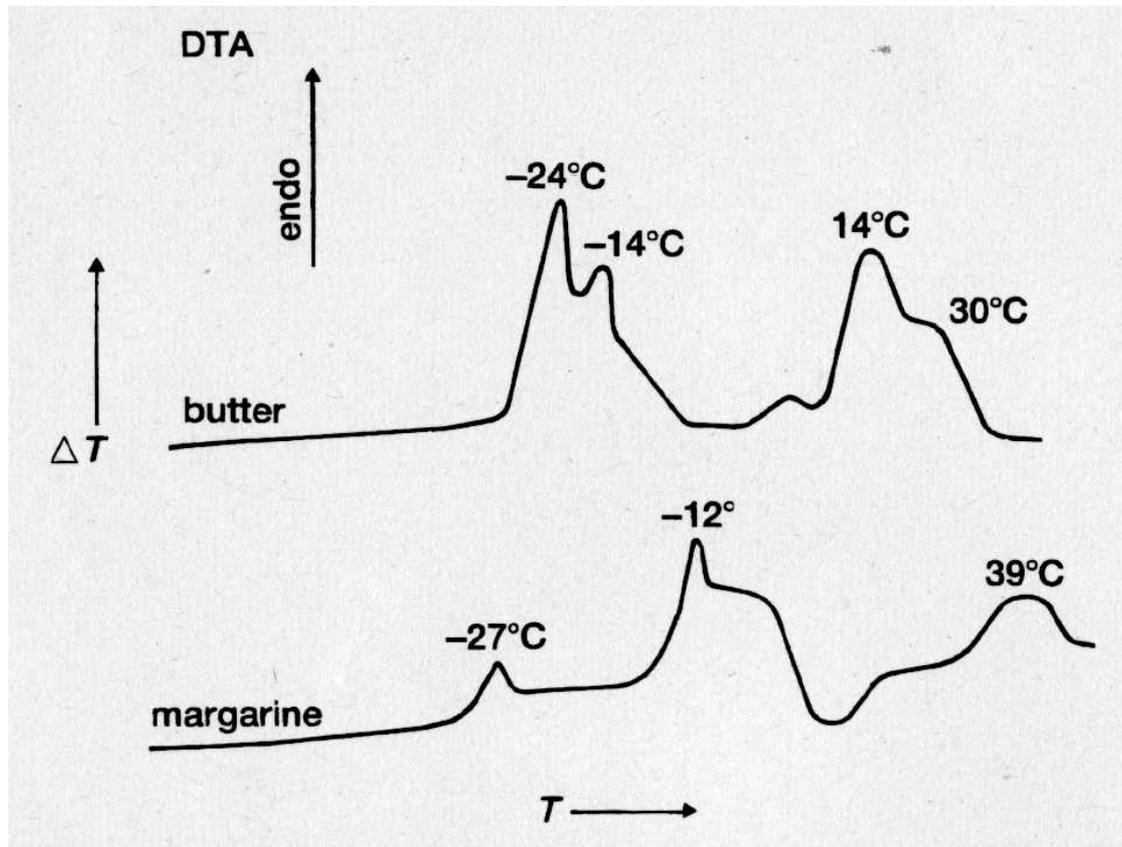


Eutektisches Zweistoffsystem

# DTA

## Differenzthermoanalyse

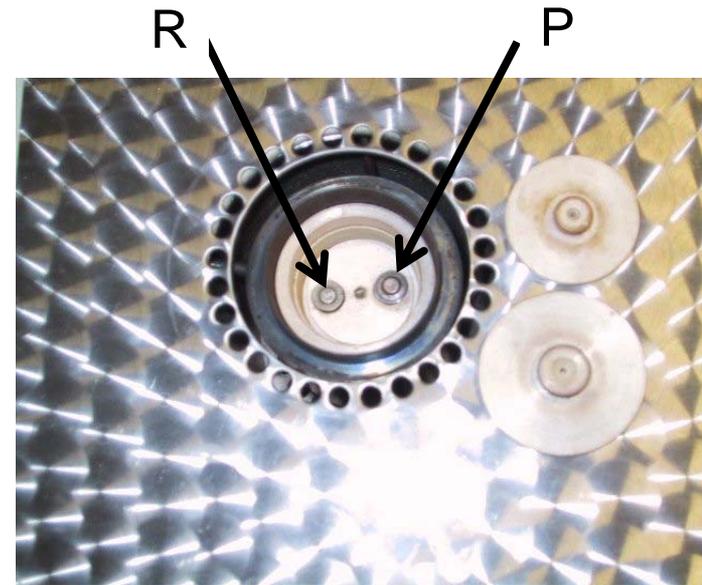
Butter und Margarine – wo liegt der Unterschied?



# DSC

## Differenz-Scanning-Kalorimetrie

Verwendet für: Schmelz-, Erstarrungs-, Umwandlungsprozesse



Unterschied zwischen DTA und DSC:

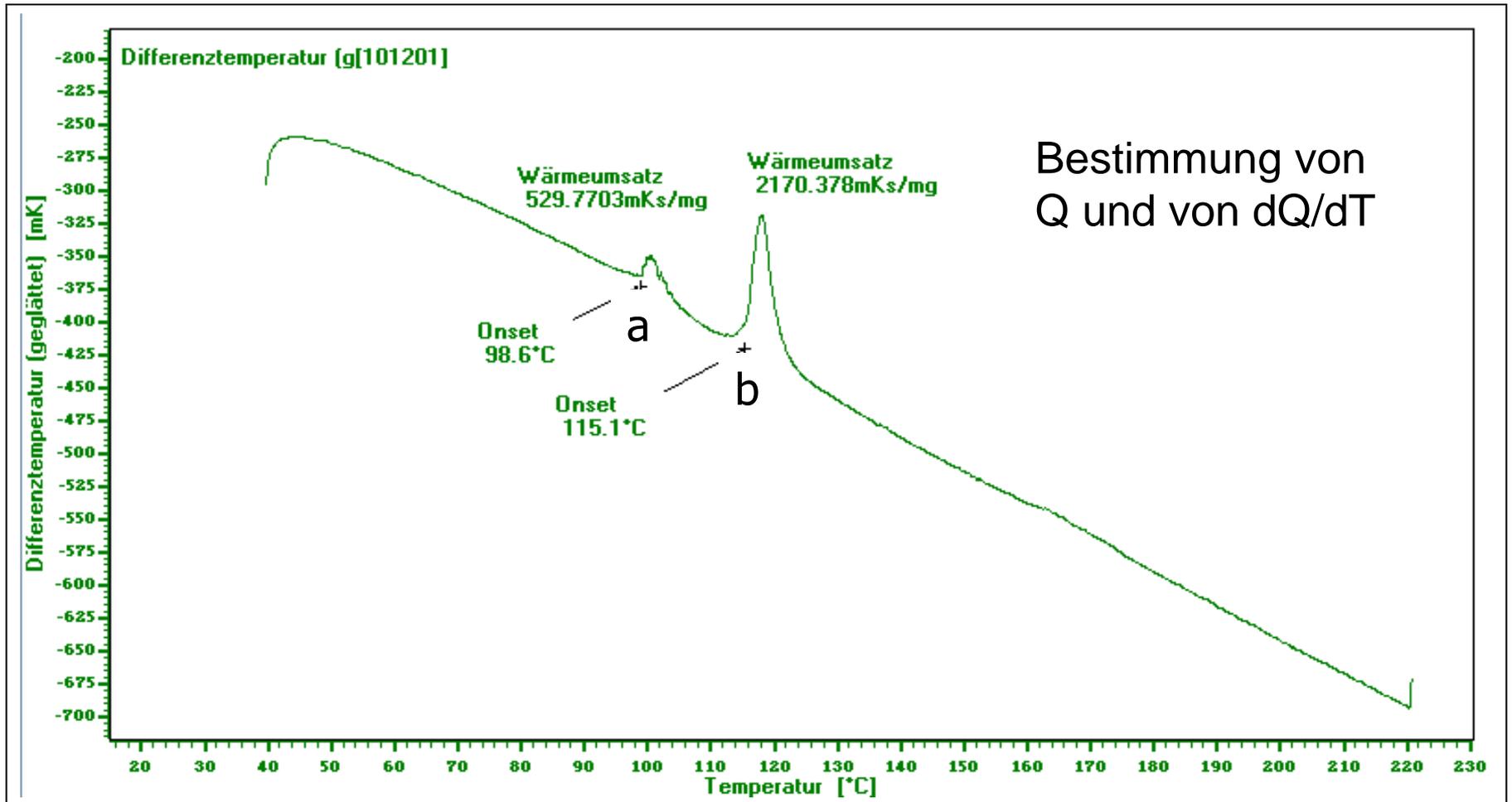
DTA: Messung von  $\Delta T = T_P - T_R$  zwischen Probe und Referenz

DSC: Messung von Strom, Leistung für  $\Delta T = T_P - T_R = 0$  vs.  $T$

# DSC

## Differenz-Scanning-Kalorimetrie

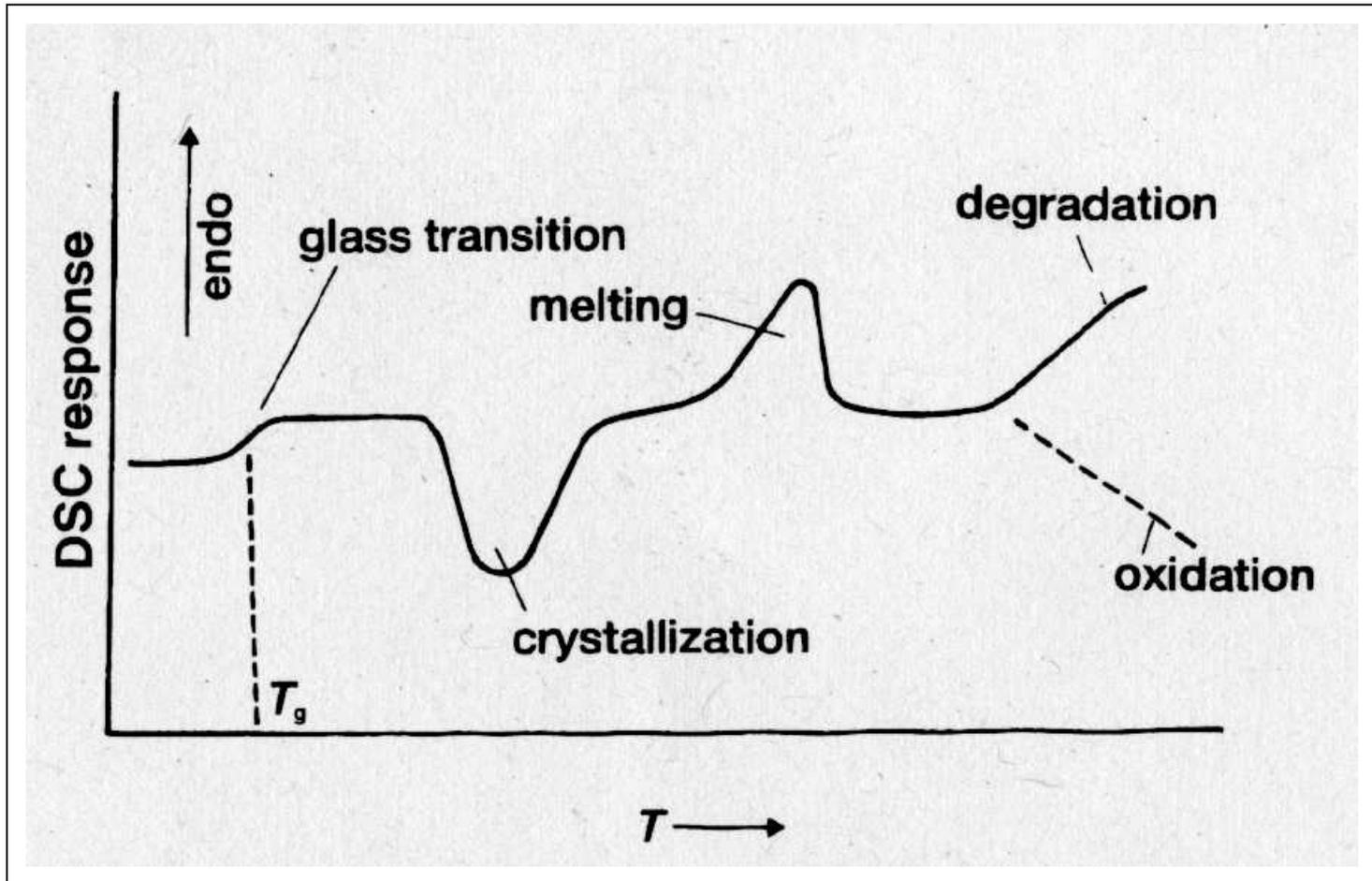
Bestimmung von Wärmeumsatz bzw. Enthalpie



# DSC

## Differenz-Scanning-Kalorimetrie

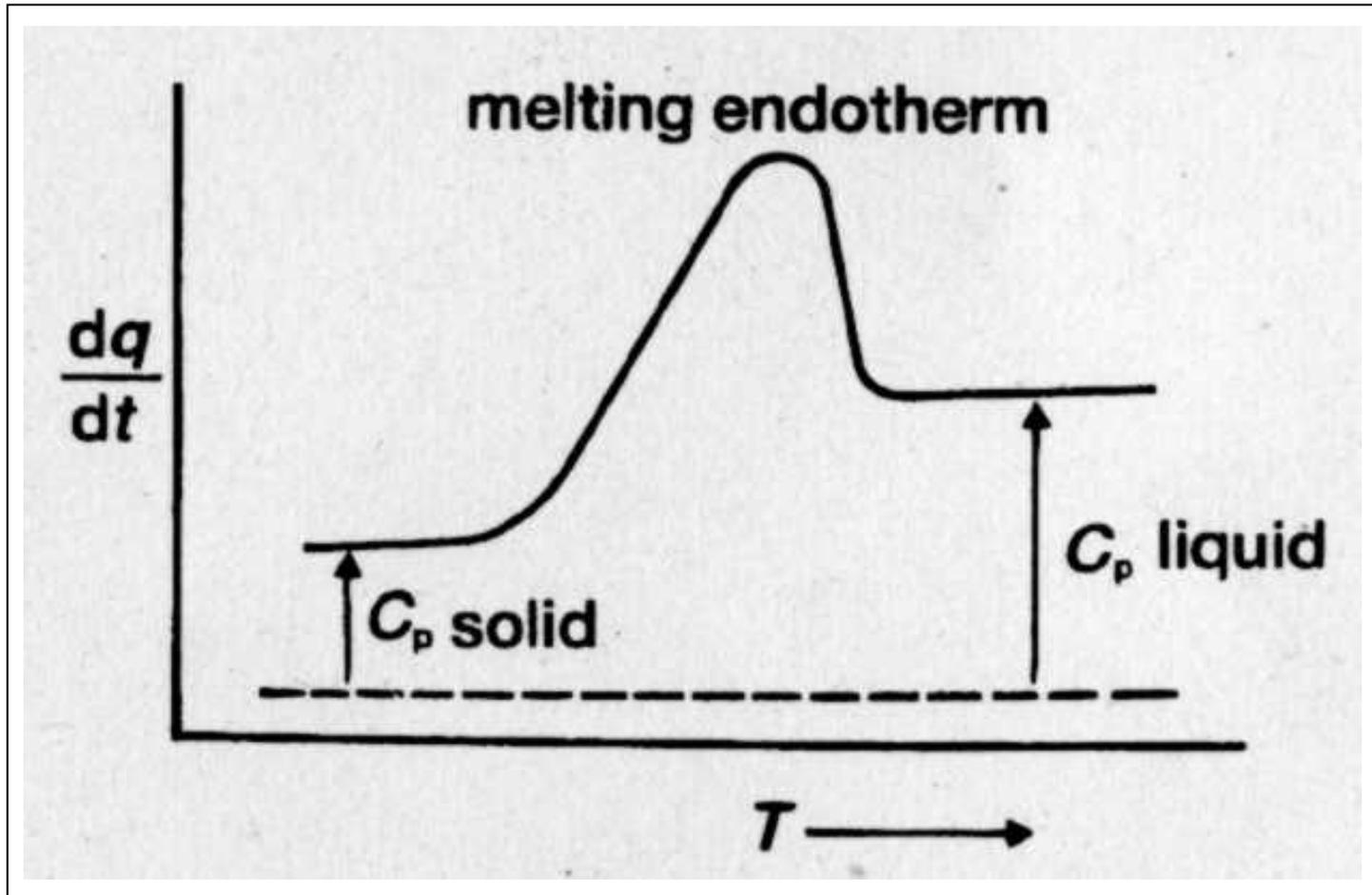
Phasenanalyse und Wärmeumsätze eines Polymers



# DSC

## Differenz-Scanning-Kalorimetrie

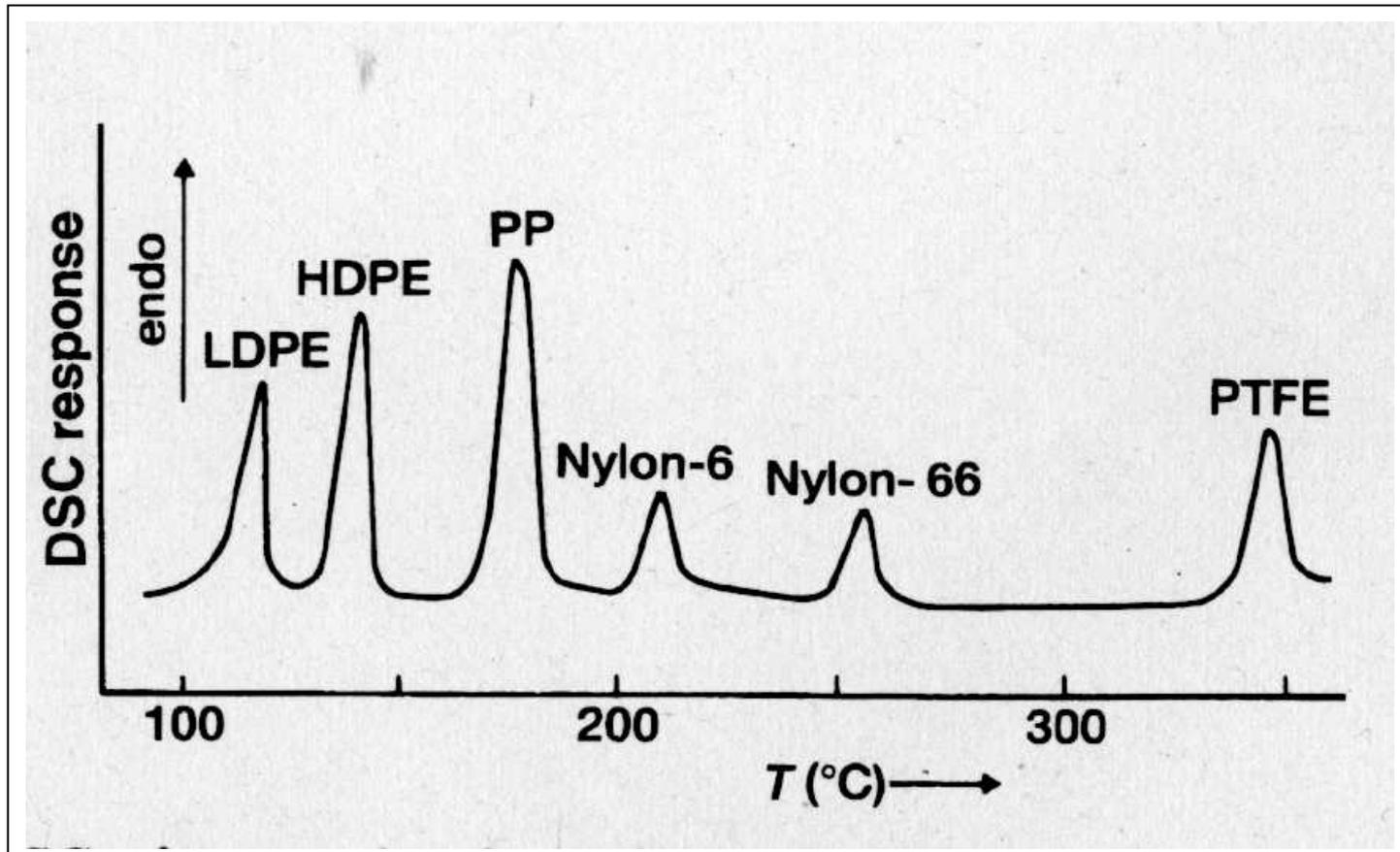
Bestimmung der Wärmekapazitätsänderung aus der DSC-Kurve



# DSC

## Differenz-Scanning-Kalorimetrie

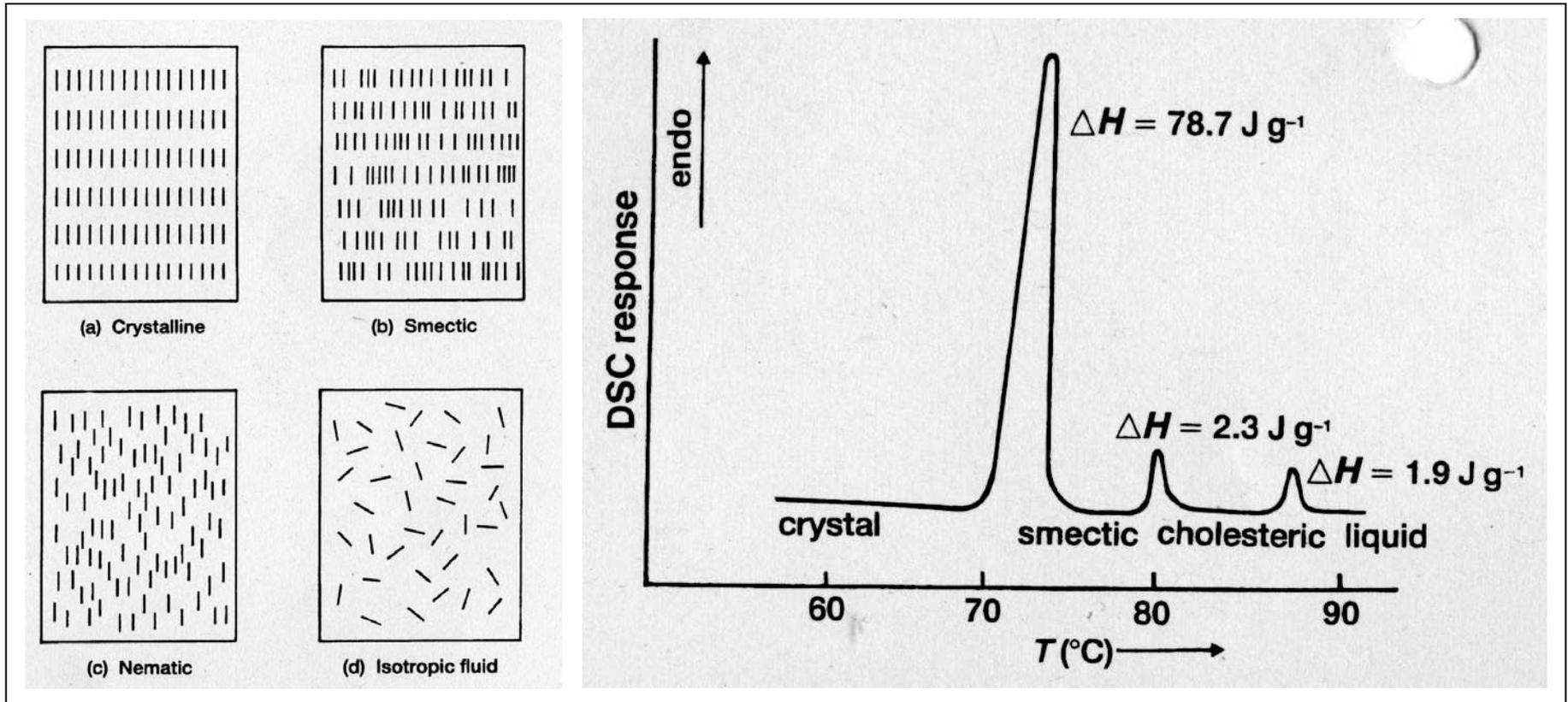
Phasenanalyse und Wärmeumsätze eines Polymers



# DSC

## Differenz-Scanning-Kalorimetrie

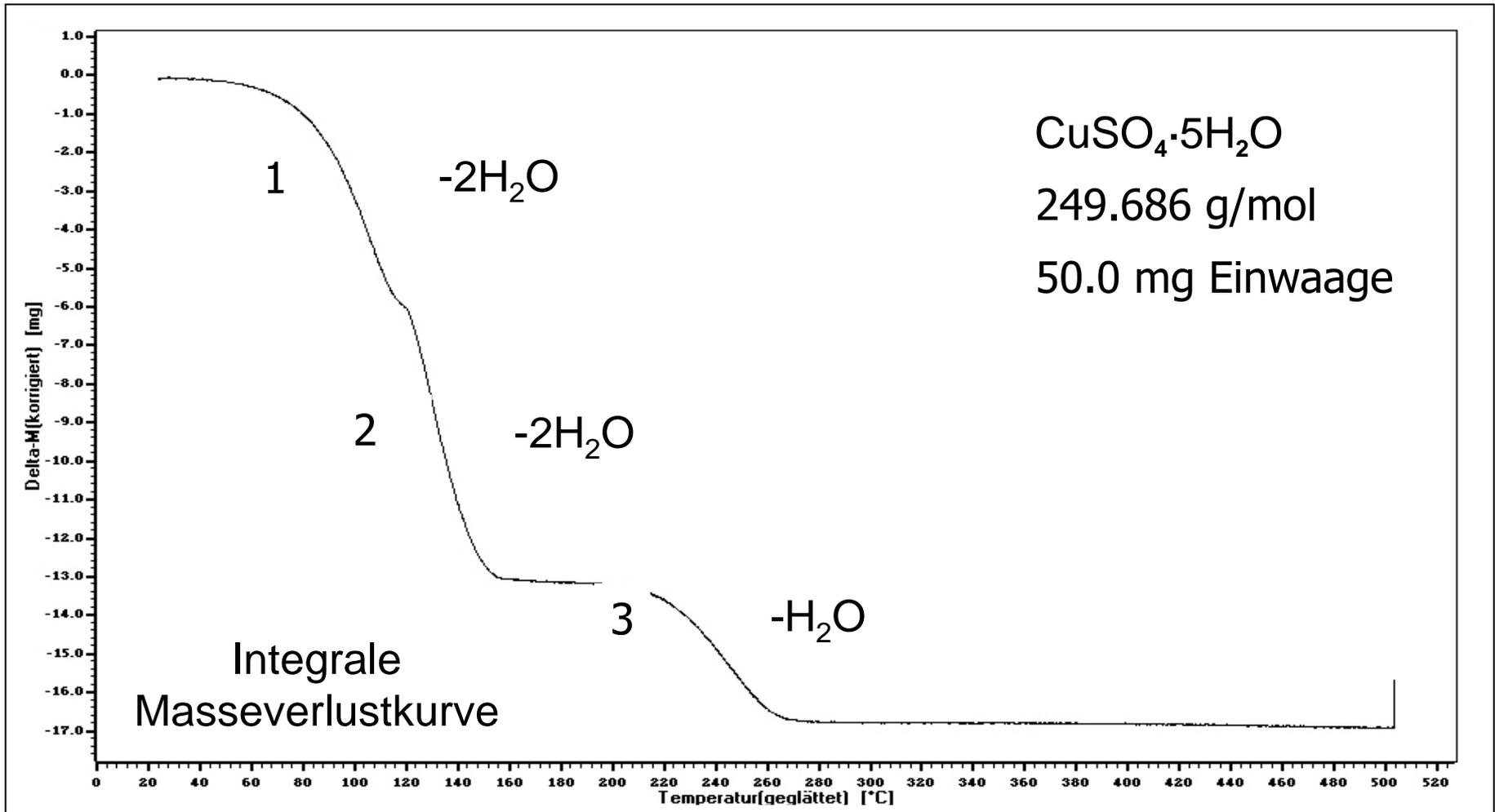
Phasenanalyse und Wärmeumsätze eines Flüssigkristalls



# TG

## Thermogravimetrie

Entwässerung von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :

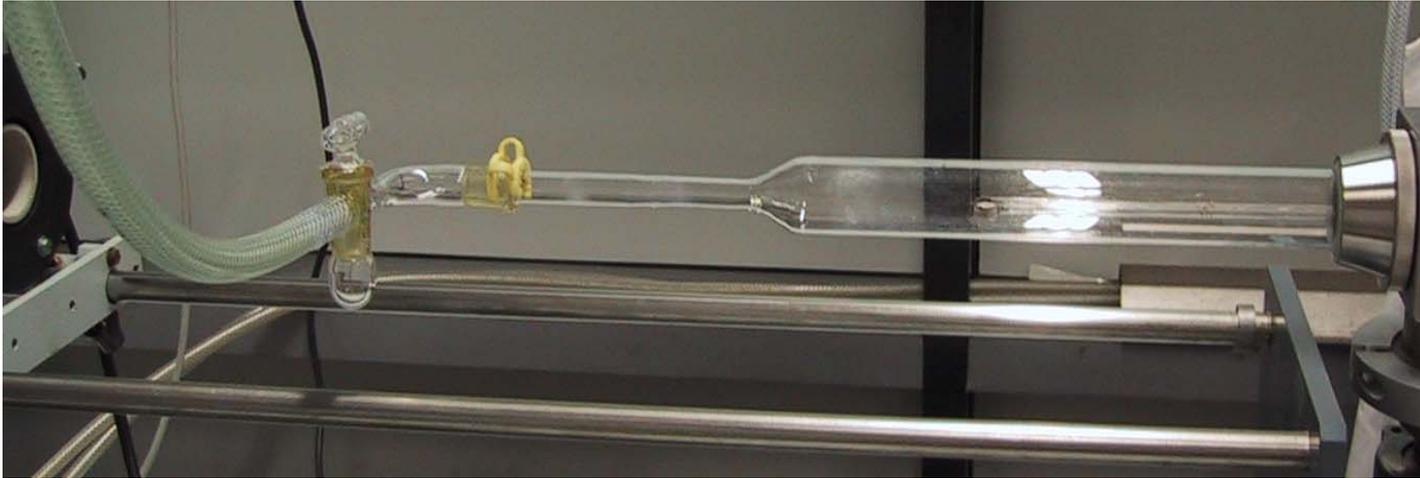


# DTA/TG/DTG

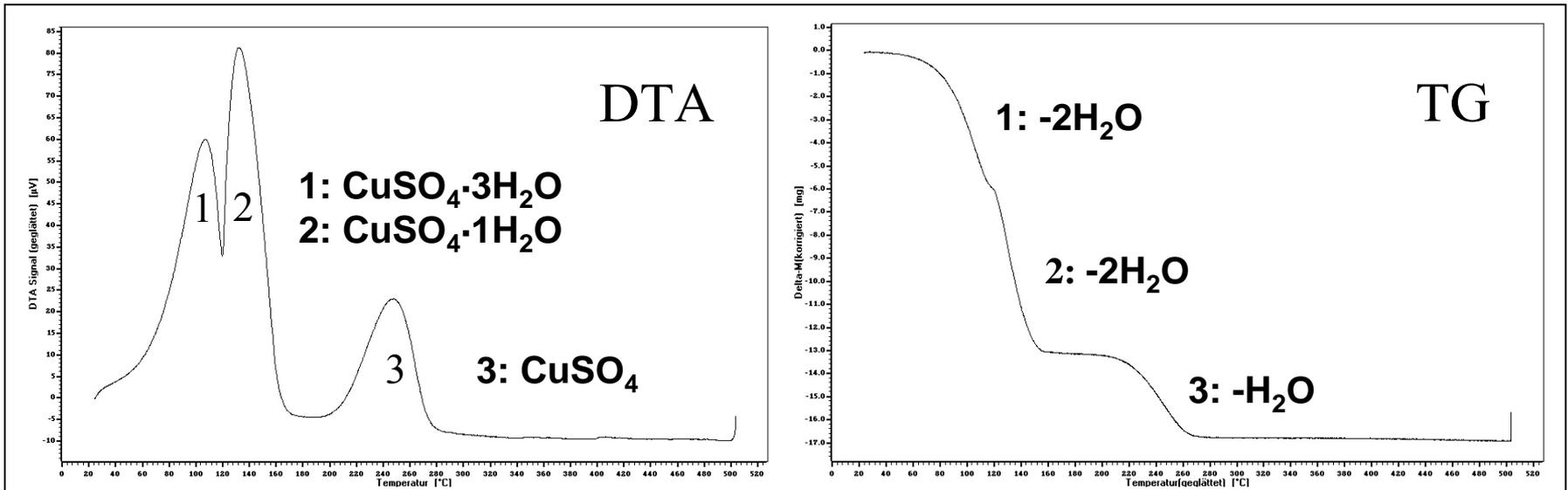
Simultane DTA-, TG-, und DTG-Messung



# DTA/TG/DTG

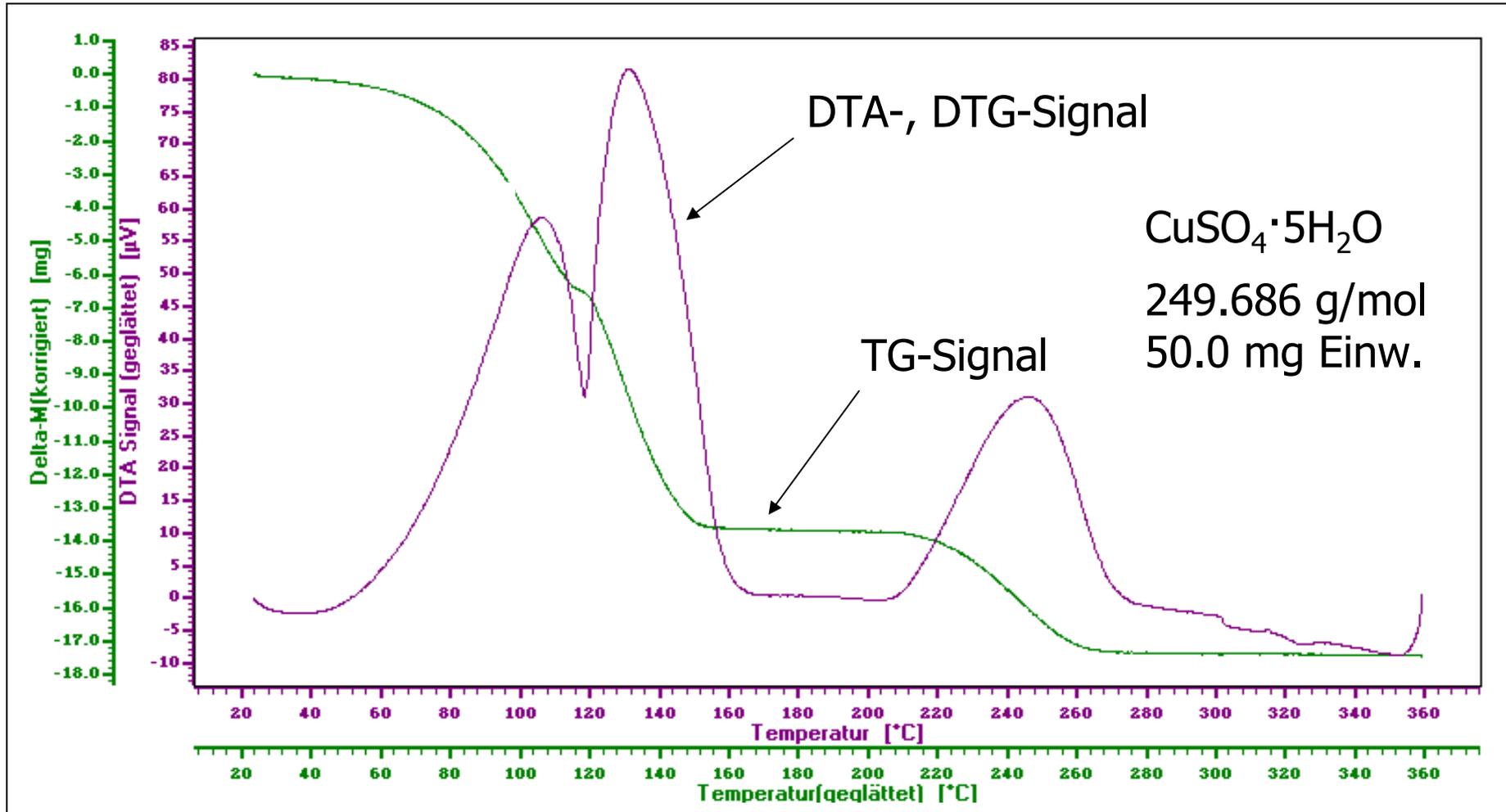


Entwässerung von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



# DTA/TG/DTG

Entwässerung von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



# Thermische Analyse

## Literatur

Hans Naumer und Wolfgang Heller (Hrsg.), *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, Georg Thieme Verlag, 1990

W.F. Hemminger, H.K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*  
Springer-Verlag, 1989

Michael E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Chapman an Hall, 1988