Thermische Untersuchungen an Argyroditen

vom Typ $A^{m+}_{\frac{12-n}{m}} B^{n+} X^{2-}_{6}$

mit einem Eigenbaudropkalorimeter und Diffusionsversuche

Dissertation
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

Fachbereich Biologie / Chemie
der Universität Osnabrück

eingereicht von
Dipl. Chem., Dipl. Ing. (FH) Jens Besser

Osnabrück 2001

Für Ilka

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1994 bis September 2001 im Institut für Chemie, Fachbereich Anorganische Chemie an der Universität Osnabrück unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Roger Blachnik erstellt.

Datum der Einreichung: 26.09.2001

Berichterstatter: Professor Dr. R. Blachnik
Professor Dr. H. Reuter

Erklärung:

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen verwendet habe. Diejenigen Stellen der Arbeit, die anderen Werken wörtlich oder sinngerecht entnommen wurden, sind in jedem einzelnen Fall unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.
Ein früherer Promotionsversuch an einer deutschen Hochschule hat nicht stattgefunden.

Osnabrück, den 24. September 2001 Jens Besser

Dank

Herrn Prof. Dr. R. Blachnik danke ich für die vielseitige und interessante Themenstellung und die aufmerksame Betreuung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Reuter danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. B. Gather danke ich für die ständige Diskussion und Hilfsbereitschaft.

Ebenso gilt mein Dank allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Anorganische Chemie, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung....8
2. Dropkalorimeter....9
2.1. Vorwort....9
2.1.1. Theoretische Grundlagen; Kalorimetrie....10
2.1.1.1. Isotherme Betriebsart....11
2.1.1.2. Adiabatische Betriebsart....11
2.1.1.3. Isoperibole Betriebsart....11
2.2. Der Aufbau des Drop-Kalorimeters....13
2.2.1. Der Ofen....13
2.2.2. Aufbau des Kalorimeterblockes....14
2.2.3. Das Wasserbad....16
2.2.4. Die Dropampulle....17
2.2.5. Die Probenaufhängung....17
2.2.6. Die Befestigung des Kalorimeters....17
2.2.7. Die Sicherheitseinrichtungen....18
2.2.8. Die Ofenheizung....18
2.2.9. Thermoelement im Ofen....19
2.2.10. Pt 1000 Messfühler Vierpunktmessung....20
2.2.10.1. Kenndaten Pt 1000 Messfühler....20
2.2.10.2. Eigenerwärmung des Pt 1000 Messfühler....20
2.2.10.3. Zusammenhang zwischen Temperatur und Widerstand:....21
2.2.10.4. Auflösung....22
2.2.10.5. Vierpunktmessung....22
2.2.11. Der Kalibrierheizer....24
2.2.12. Die Messwerterfassung....24
2.3. Das Turbo Pascal Programm....25
2.3.1. Die Menüpunkte....25
2.3.1.1. Messung starten:....25
2.3.1.2. Anzeige:....25
2.3.1.3. Berechnung (numerische Integration):....26
2.3.1.4. Werte Drucken:....28
2.3.1.5. Ende:....28
2.4. Messungen mit dem Drop-Kalorimeter....29
2.4.1. Messung der Temperaturkonstanz im Ofen....29
2.4.1.1. Temperaturbestimmung von Probenampullen im Ofen....29
2.4.1.2. Temperaturprofil des Ofens....30
2.4.1.3. Temperaturkonstanz im Wasserbad bzw. Messblock....32
2.4.2. Ablauf einer Messung....32
2.5. Schema zur Auswertung von Drop - Kalorimeterdaten....34
2.5.1. Ideale und reale Messkurve....34
2.5.2. Berechnung der Enthalpiewerte....35
2.6. Kalibrierung....37
2.6.1. Theoretische Betrachtung der elektrischer Kalibrierung....37
2.6.2. Bestimmung des Wasserwertes mittels Kalibrierung....39
2.6.2.1. Elektrische Kalibrierung....39
2.6.2.2. Kalibrierung mittels Drop....40
2.6.2.3. Kenndaten des Drop-Kalorimeters....40
2.6.3. Überprüfung des Kalorimeters mittels einer Silber - Stange....41

2.7. Darstellung und Identifizierung der Probensubstanzen....43
2.8. Messungen mit dem Drop-Kalorimeter....44
2.8.1. Ag_7PS_6....44
2.8.1.1. Darstellung und Identifizierung von Ag_7PS_6....44
2.8.1.2. Enthalpie und Wärmekapazität von Ag_7PS_6....44
2.8.2. Ag_7PSe_6....47
2.8.2.1. Darstellung und Identifizierung von Ag_7PSe_6....47
2.8.2.2. Enthalpie und Wärmekapazität von Ag_7PSe_6....47
2.8.3. Ag_7AsS_6....50
2.8.3.1. Darstellung und Identifizierung von Ag_7AsS_6....50
2.8.3.2. Enthalpie und Wärmekapazität von Ag_7AsS_6....50
2.8.4. Ag_7AsSe_6....53
2.8.4.1. Darstellung und Identifizierung von Ag_7AsSe_6....53
2.8.4.2. Enthalpie und Wärmekapazität von Ag_7AsSe_6....53
2.8.5. Ag_8GeS_6....56
2.8.5.1. Darstellung und Identifizierung von Ag_8GeS_6....56
2.8.5.2. Enthalpie und Wärmekapazität von Ag_8GeS_6....56
2.8.6. Ag_8GeSe_6....59
2.8.6.1. Darstellung und Identifizierung von Ag_8GeSe_6....59
2.8.6.2. Enthalpie und Wärmekapazität von Ag_8GeSe_6....59
2.8.7. Ag_8GeTe_6....62
2.8.7.1. Darstellung und Identifizierung von Ag_8GeTe_6....62
2.8.7.2. Enthalpie und Wärmekapazität von Ag_8GeTe_6....62
3. Diffusion an kristallinen Feststoffen....65
3.1. Ziel der Versuche....65
3.1.1. Kurze Beschreibung der Mikrosonde....65
3.1.1.1. Probenart und Menge....65
3.1.1.2. Nachweisgrenze....65
3.1.1.3. Messmethode....65
3.1.1.4. Gerätetyp....65
3.2. Eigene Vorarbeiten....67
3.2.1. Das System Cobaltoxid - Titandioxid....68
3.2.1.1. Pulverproben Cobaltoxid - Titandioxid....68
3.2.2. Einkristallproben Cobaltoxid - Titandioxid....69
3.3. Diffusion von Selen in Einkristalle der Form Cu_6PS_5X (X=Halogen)....72
3.3.1. Variante der Diffusion an Einkristallen....72
3.3.2. Diffusion von Selen in Cu_6PS_5Cl....73
3.3.3. Diffusion von Selen in Cu_6PS_5Br....75
3.3.4. Diffusion von Selen in Cu_6PS_5I....77
4. Anhang....79
4.1. Tabellen:....79
4.1.1. Abhängigkeit Strom / Temperatur....79
4.1.2. Tabellen Drop-Kalorimeter Messwerte und interpolierte Werte....80
4.1.2.1. Tabellen Ag_7PS_6....80
4.1.2.2. Tabellen Ag_7PSe_6....83
4.1.2.3. Tabellen Ag_7AsS_6....85
4.1.2.4. Tabellen Ag_7AsSe_6....87
4.1.2.5. Tabellen Ag_8GeS_6....89
4.1.2.6. Tabellen Ag_8GeSe_6....91
4.1.2.7. Tabellen Ag_8GeTe_6....93

4.1.3. Tabellen Diffusionsversuche....95
4.1.3.1. Diffusion von Selen in Cu_6PS_5Cl....95
4.1.3.2. Diffusion von Selen in Cu_6PS_5Br....99
4.1.3.3. Diffusion von Selen in Cu_6PS_5I....104
4.2. Das Turbo Pascal Programm....109
5. Literaturverzeichnis....120
6. Abstract....122
7. Lebenslauf....123

1. Einleitung

Diese Arbeit schließt unmittelbar an meine Diplomarbeit an, die dort begonnenen Themen wurden hier weitergeführt. Es wurden dropkalorimeterisch zur Ermittlung der Enthalpie und Wärmekapazität weitere Verbindungen untersucht. An durch chemischen Transport erzeugten Einkristallen, wurden Diffusionsversuche durchgeführt.

2. Dropkalorimeter

2.1. Vorwort

Im ersten Teil der Dissertation wird der Wiederaufbau eines bereits 1969 von R. Blachnik und K. Dreyer entwickelten- isoperibolen Metallblock-Drop-Kalorimeters beschrieben, welches einigen baulichen Veränderungen unterzogen wurde. Nach Beendigung der Rekonstruktion sind Kalibriermessungen und Messungen von Feststoffen durchgeführt worden.

Mit dem hier vorgestellten Dropkalorimeter können Enthalpiedifferenzen von Feststoffen und Flüssigkeiten $\Delta H_{T\text{-}298,15}$ im Temperaturbereich von 350 K bis 1400 K gemessen werden. Die Probe wird dazu in Quarzglasampullen eingeschmolzen und im Kalorimeterofen auf eine definierte Temperatur erhitzt. Nach dem Aufheizen wird die Ampulle in den durch Schleusen abgetrennten Messblock fallengelassen, weshalb dieser Vorgang als Drop bezeichnet wird. Die gedropte Ampulle gibt ihre Wärme an den auf 298,15 K temperierten Messblock ab, wodurch dieser sich erwärmt. Über den sich dadurch ergebenden Temperatursprung im Messblock und dessen Wasserwert (K) läßt sich die Enthalpie ΔH der Probe berechnen.

Wie bereits erwähnt, wurde das Dropkalorimeter 1969 von R. Blachnik und K. Dreyer entwickelt. Die ersten Kalibriermessungen wurden 1971 von B. Gather durchgeführt, wobei im Metallblock ein Thermistor als Temperaturmessfühler eingesetzt wurde. Die hiermit erreichte Reproduzierbarkeit der Messungen lag bei ±0,08 %. Erste Veränderungen am Dropkalorimeter wurden 1972 von P. Wallbrecht vorgenommen. Dabei wurde die Flip-Flop-Regelung des Außenbades in eine Proportionalregelung umgestellt und anstatt des Thermistors kam nun eine Temperatur-Messbrücke nach C.G. Maier zum Einsatz. Während des Wiederaufbaues sind weitere Veränderungen durchgeführt worden. So wird die Wasserbadtemperierung nicht mehr mittels Proportionalregelung, sondern durch einen Thermostat der Firma Julabo vorgenommen, wodurch eine Umgestaltung des Wasserbadgefäßes erforderlich wurde. Weiterhin wurden die Widerstandsmessbrücke und das Spiegelgalvanometer durch einen Platin Widerstandsmessfühler (Pt 1000) bzw. im 2. Schritt durch ein NTC Messfühler und ein Digitalmultimeter abgelöst. Eine vollkommen neue Veränderung stellt der Anschluss eines Computers an das Kalorimeter dar. Hierbei werden die Messdaten, zu deren Auswertung ein Turbo Pascal Programm entwickelt wurde, mit Hilfe einer IEEE Schnittstelle vom Digitalmultimeter zum Computer übertragen.

2.1.1. Theoretische Grundlagen; Kalorimetrie

Im Allgemeinen kann man bei einem Kalorimeter zwischen der *Umgebung* und dem eigentlichen *Messsystem* unterscheiden. Anhand der Funktion eines jeden Bauteiles wird dessen Zugehörigkeit zur Umgebung oder zum Messsystem festgelegt. Dabei gilt, dass Teile, die die Grenzfläche durchdringen können oder diese bilden, zum Messsystem gehören, falls sie an der durch Probenreaktion verursachten Änderung teilnehmen. Jedoch lassen sich Bauteile wie Zuleitungen, Isolationen, Halterungen usw. nicht eindeutig zuordnen. Die Bedingungen, unter denen ein Messsystem steht, hängen von der Umgebung ab. Daher muss die Umgebung ihrerseits von der Außenwelt (Labor) abgetrennt sein, damit Störeinflüsse auf die Messungen verhindert werden.

Im folgenden soll die homogene Temperatur der Umgebung mit T_U und die homogene Temperatur des Messsystems mit T_M bezeichnet werden. Durch die Weise wie sich T_U und T_M zueinander verhalten, lassen sich die Kalorimeter verschiedenen Betriebsarten zuordnen, die jeweils Idealzustände darstellen:
1. adiabatisch
2. isotherm
3. isoperibol.

In der Praxis erreichen Kalorimeter jedoch meist Zustände zwischen zwei Betriebsarten. Daher sollte eher von quasiadiabatischen, quasiisothermen und quasiisoperibolen Betriebsarten gesprochen werden.

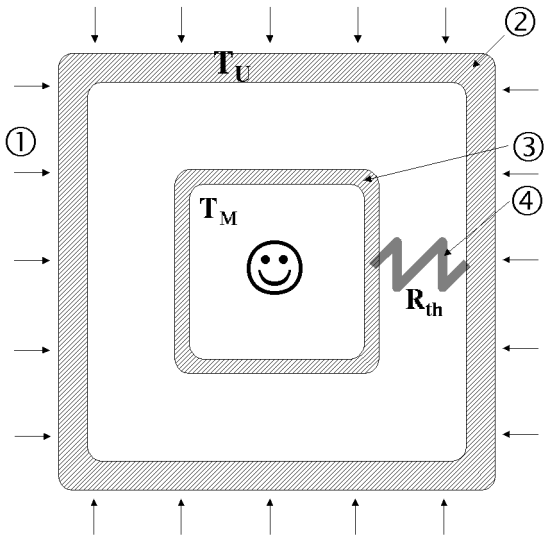


Abbildung 2.1.1.1 Schematische Darstellung eines Kalorimeters

Isothermer Betrieb: $T_U = T_M$ = konstant; R_{th} = sehr klein
Adiabatischer Betrieb: $T_U = T_M$; R_{th} = sehr groß
Isoperiboler Betrieb: T_U = konstant; $T_M = T_{M(t)}$; R_{th} = definiert

R_{th} = Wärmewiderstand
T_M = Temperatur des Messsystems

T_U = Temperatur der Umwelt
1 Außenwelt, 2 Umgebung, 3 Messsystem, 4 Wärmewiderstand

2.1.1.1. Isotherme Betriebsart

$T_U = T_M$ = konstant
R_{th} = sehr klein

Wird bei Kalorimetern eine isotherme Betriebsart angenommen, sind die Temperaturen der Umgebung und des Messsystems gleich und konstant (siehe Abbildung 2.1.1.1 Schematische Darstellung eines Kalorimeters). In den Gedankenexperimenten der phänomenologischen Thermodynamik versteht man unter Isothermie, dass ein Messsystem über einen extrem kleinen Wärmewiderstand (R_{th}) Wärme mit der Umgebung austauscht. Bedingung für die Umgebung ist hierbei, dass sie eine unendliche Wärmekapazität bei konstanter Temperatur besitzt. Ein isothermer Betrieb ist nur dann möglich, wenn die Messeffekte elektrisch oder durch eine Phasenumwandlung kompensiert werden. Dabei sind T_U und T_M zeitlich und örtlich konstant. Aufgrund dessen fließt keine Wärme. In der Praxis ist dieses jedoch nicht realisierbar. Daher darf der Begriff isotherm nicht so eng gefasst werden, um auf reale Kalorimeter anwendbar zu sein.

2.1.1.2. Adiabatische Betriebsart

$T_U = T_M$
R_{th} = sehr groß

Bei einem adiabatischen Kalorimeter (siehe Abbildung 2.1.1.1 Schematische Darstellung eines Kalorimeters) findet im Idealfall kein Wärmeaustausch zwischen dem Messsystem und der Umgebung statt, was allerdings nur dann möglich ist,
1. wenn die Probenreaktion sehr schnell abläuft, damit keine nennenswerte Wärmemenge zu- oder abgeführt wird.
2. wenn eine möglichst gute thermische Isolierung besteht.
3. wenn die Temperatur der Umgebung der des Messsystems nachgeführt wird.

Normalerweise wird in der Praxis die Temperatur der Umgebung (T_U) der des Messsystems (T_M) mit Hilfe elektronischer Regelung angepasst.

2.1.1.3. Isoperibole Betriebsart

T_U = konstant
$T_M = T_{M(t)}$
R_{th} = definiert

Unter isoperiboler [1] Betriebsart versteht man, dass ein Kalorimeter mit konstanter Umgebungstemperatur bei unterschiedlichen Temperaturen des Messsystems arbeitet. Bei einem isoperibolen Kalorimeter hat der Wärmewiderstand zwischen Umgebung und Messsystem einen endlichen, genau definierten Wert. Ein Beispiel für diese Betriebsart stellt das Metallblock-Drop-Kalorimeter dar. Hierbei entspricht das Wasserbad der Umgebung, der Kupferblock dem Messsystem und die isolierende Luft-

1. Der Begriff isoperibol (gleichartige Umgebung) wurde von Kubaschewski und Hultgren 1962 eingeführt.

schicht zwischen äußerem Kalorimeter Gefäß und dem Messblock dem definierten Wärmewiderstand. Da die Umgebungstemperatur konstant ist, stellt der Wärmefluss eine Funktion dar, die nur von der Temperatur des Messsystems abhängt. Der Zusammenhang ist meist linear, was durch Kalibriermessungen festgestellt werden kann.

2.2. Der Aufbau des Drop-Kalorimeters

In Abbildung 2.2.1.1 Dropkalorimeter Einheit ist eine schematische Darstellung des hier verwendeten Dropkalorimeters zu sehen.

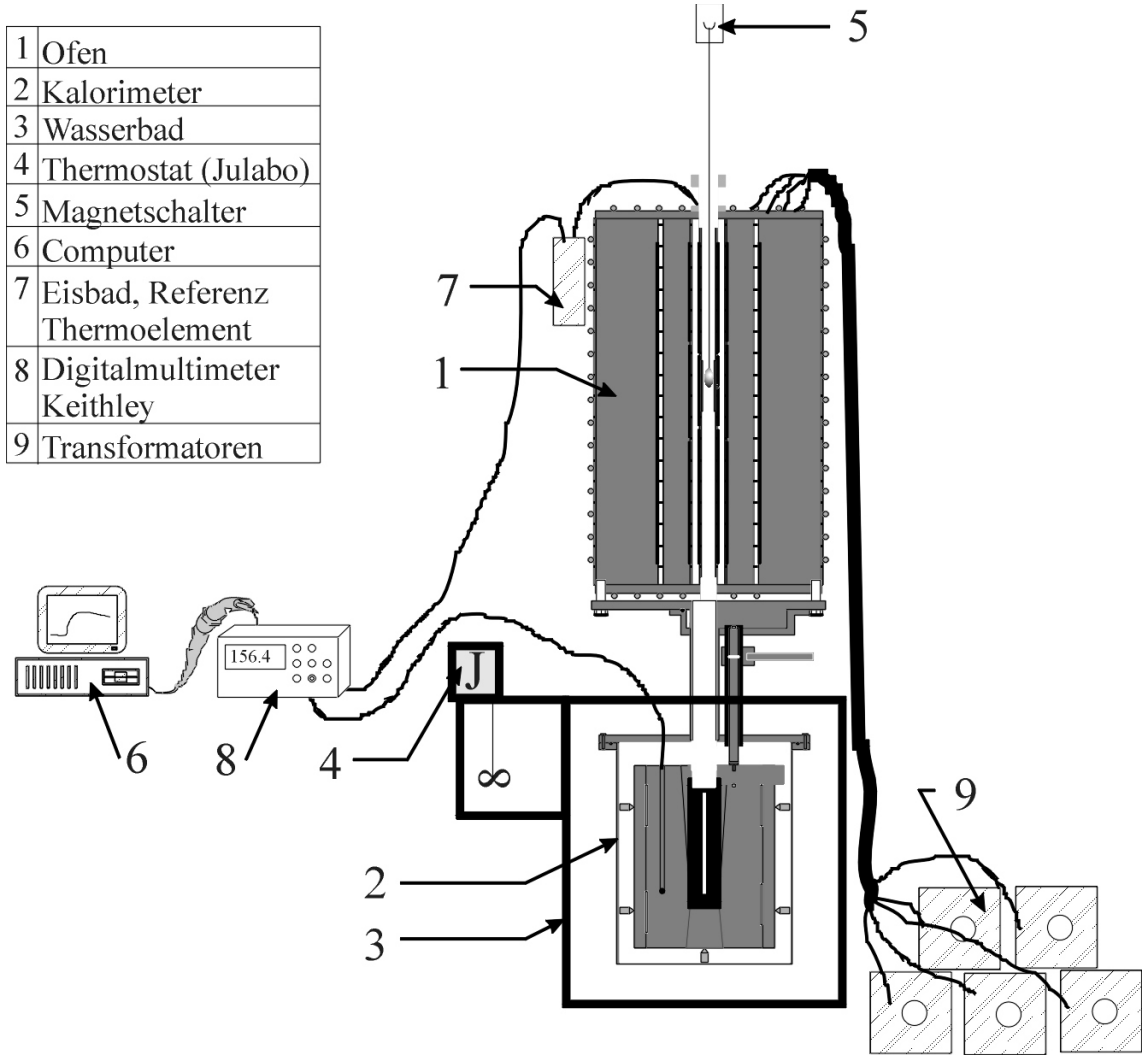
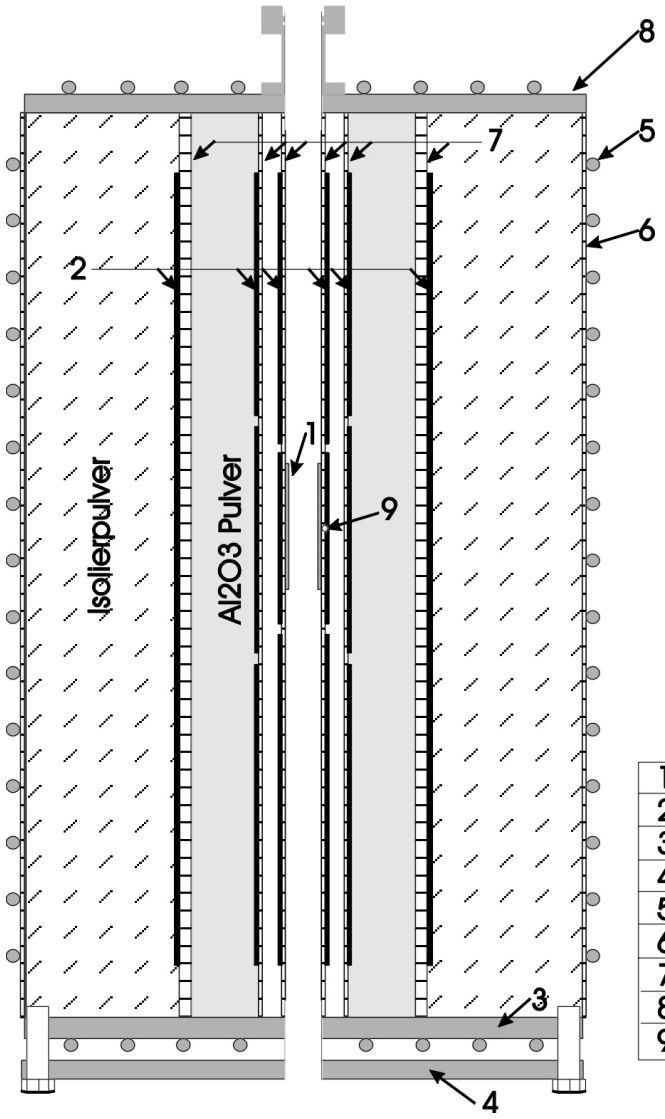


Abbildung 2.2.1.1 Dropkalorimeter Einheit

2.2.1. Der Ofen

Der Ofen des Kalorimeters besteht aus einem Kupfermantel, auf dem eine Kupferkühlschlange aufgelötet ist. Der Ofenboden und -deckel sind aus Messing gefertigt und ebenfalls gekühlt. Im Ofen befinden sich drei zentrisch ineinandergesteckte Al_2O_3 –Rohre. Zwischen dem Mantel und dem äußeren Al_2O_3 -Rohr dient Kieselgur als Isolationsmaterial. Der Hohlraum zwischen dem äußeren und dem mittleren Al_2O_3 -Rohr wurde mit Al_2O_3 -Pulver gefüllt. In das innere Al_2O_3 -Rohr wurde eine Nickelhülse eingepasst, die aufgrund ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit eine Zone mit konstanter Temperatur bildet. Weiterhin befinden sich im Ofen fünf voneinander unabhängige Heizwicklungen, wobei auf dem äußeren Al_2O_3 -Rohr eine und auf den beiden inneren Rohren jeweils zwei Heizwicklungen angebracht sind. Die Regelung erfolgt über fünf Transformatoren, die über Amperemeter an den Ofen angeschlossen sind (siehe Abbildung 2.2.1.1 Dropkalorimeter Einheit). Durch diese Anordnung der Heizkreise und die Einstellung der richtigen Stromstärke erreicht man eine Zone mit



1	Hülse	Ni
2	Heizwicklung	Kantal
3	Boden	Ms 58
4	Grundplatte	Ms 58
5	Kühlrohr	Cu
6	Mantel	Ms 58
7	Rohr	Al_2O_3
8	Deckel	Ms 58
9	Thermoelement	Pt-PtRh10

Abbildung 2.2.1.2 Ofen

guter Temperaturkonstanz. Gegenüber dem Kalorimeterblock dient eine Gummidichtung zur Isolierung des Ofens. Um die Temperatur einer Probe im Ofen messen zu können, ist ein Pt-PtRh(10) Thermoelement zwischen dem inneren Al_2O_3-Rohr und der Nickelhülse des Ofens eingebaut.

2.2.2. Aufbau des Kalorimeterblockes

Die gesamte, am Ofen befestigte Einheit bezeichnet man als Kalorimeterblock (siehe Abbildung 2.2.2.1 Kalorimeterblock). Der isoliert eingelagerte, innere Teil wird Messblock genannt.

Kalorimeterblock Bauteilliste
1. Halteplatte
2. erste Schleuse
3. Fallrohr
4. Deckel
5. O-Ring
6. zweite Schleuse
7. Kupferblock, massiv
8. Abstandhalter aus Plexiglas
9. Widerstandsthermometer Kupfer / Konstantan
10. konischer Probenaufnehmer aus Kupfer
11. Kalibrierheizer
12. Pt 1000 / NTC150
13. Kalorimetergefäß
14. Probenraum
15. Probenboden, konisch aus Kupfer
16. Stab zur Betätigung der Schleuse
17. Äußerer Messblockmantel aus Messing
18. Hülse aus Kupfer, herausnehmbar

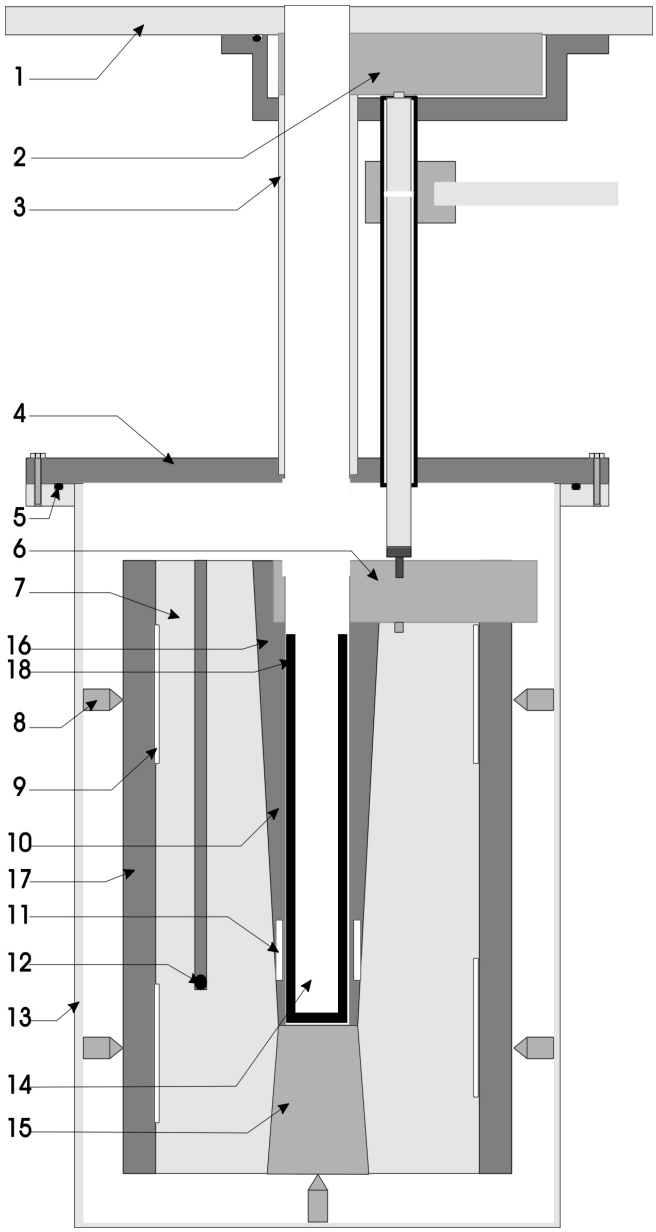


Abbildung 2.2.2.1 Kalorimeterblock

Der Kalorimeterblock ist mittels einer Halteplatte (Abb. Nr.1) am Ofen angeschraubt. Die dazu verwendeten Schrauben wurden thermisch und elektrisch isoliert, damit Störeinflüsse des Ofen keine Einwirkung auf die Temperaturmessung im Messblock nehmen können. Die Isolierung besteht aus Hart-PVC Buchsen, die von oben und unten in die Bohrungen der Halteplatte eingesetzt sind. An der Unterseite der Halteplatte befindet sich die erste Schleuse (Abb. Nr.2), an die sich ein ca. 15 cm langes Fallrohr (Abb. Nr.3) anschließt. Dieses ist fest mit dem Deckel (Abb. Nr.4) des Kalorimetergefäßes verbunden. Zwischen Deckel und dem Gefäß (Abb. Nr.13) ist zur Abdichtung ein Gummi-O-Ring (Abb. Nr.5) eingesetzt. Alle bis hier erwähnten Teile des Kalorimeterblockes sind aus Messing gefertigt. Der Messblock dagegen besteht aus sechs zusammengesteckten Kupferteilen. Zur Probeaufnahme dient eine herausnehmbare Kupferhülse (Abb. Nr.18) mit zwei cm Durchmesser. Damit die Probenampulle bei einem Drop nicht so hart aufschlägt, wurde die Hülse mit Kupferwolle ausgepolstert. Die Probenhülse steckt in einem konischen Kupferrohr (Abb. Nr.10), das ebenso wie die zweite Schleuse (Abb. Nr.6) in einen Kupferblock (Abb. Nr.7) eingepasst ist. In einer Vertiefung im Kupferrohr ist eine Kalibrierheizwicklung (Abb. Nr.11) mit ca. 90 Ω Widerstand gewickelt. Für die Messung der Temperatur des Messblockes ist ein Pt 1000

Messfühler (Abb. Nr.12) [2] mit Wärmeleitpaste in ein Sackloch eingesetzt. Die Bohrung ist so tief, dass der Widerstandsmessfühler (siehe Pt 1000) in Höhe der Probe angebracht ist. Alternativ zum Pt 1000 Messfühler kann die Temperatur auch über eine Kupfer-Konstantan-Messbrücke (Abb. Nr.9) gemessen werden. Die Messwicklungen dafür sind in zwei Vertiefungen des Kupferblockes gewickelt, so dass sich in ihnen jeweils eine Kupfer- und eine Konstantanwicklung mit je ca. 125 Ω befinden. Die äußere Schicht des Messblockes bildet ein ein cm dicker, hochglanzvernickelter Kupfermantel (Abb. Nr.17). Der gesamte Messblock ruht in dem hochglanzvernickelten Kalorimetergefäß und ist auf neun Plexiglaspyramiden (Abb. Nr.8) gelagert. Durch die entstehende Luftschicht wird der Messblock thermisch vom Kalorimetergefäß isoliert. Zusätzlich wird die Technik der Hochglanzvernickelung zur Minimierung des Wärmeverlustes durch Strahlung bei allen Teilen des Kalorimeterblockes eingesetzt. Damit keine Strahlungswärme des Ofens in den darunter liegenden Teil des Kalorimeters gelangen kann, werden Messblock und Ofen durch ein Schleusensystem voneinander getrennt. Beide Schleusen werden synchron von außen mit Hilfe eines Hebels geöffnet und geschlossen. Der Messingstab, welcher früher die untere Schleuse betätigte, wurde durch einen weniger wärmeleitenden Plexiglasstab ersetzt. Im äußeren Messingtopf sind zwei Bohrungen angebracht, in die je eine Messingröhren eingelötet wurde, durch die die Messleitungen geführt werden.

2.2.3. Das Wasserbad

Das Wasserbad dient dazu den Kalorimeterblock auf eine konstante Temperatur von 298,15 K zu temperieren. Das mit ca. 50 Litern Wasser gefüllte Wasserbadgefäß ist von außen mit Styroporplatten isoliert, damit der Wärmeaustausch mit der Umwelt relativ gering gehalten wird. Die Regeltemperatur des Bades wird mit einem Thermostaten der Firma Julabo eingestellt. Zusätzlich kann die Temperatur im Wasserbad mit einem NTC 100 Messfühler[3] gemessen werden. Diese Temperaturmessung dient nur zur Überprüfung der Temperaturkonstanz des Bades. Die dazu benötigte Umrechnung vom Ohm in Kelvin erfolgt über eine Kurvenanpassung (siehe Formel 1 NTC Bad (Ohm in Kelvin)), welche zwischen 295,5 K und 301,5 K gültig ist.

$$t_{NTC100} = (a*R) + (b*R^2) + (c*\sqrt{R}) + d$$

Formel 1 NTC Bad (Ohm in Kelvin)

- t = Temperatur [K]
- R = Widerstand [Ω]
- a = 0,00071280754
- b = -8,0183653 E^{-10}
- c = -0,47953152
- d = 386,40341

Die Werte für die Kurvenanpassung wurden durch Kalibrierung mit dem Pt 1000 Messfühler erhalten, wobei sich dieser sowie der NTC 100 Messfühler in Glasampul-

2 Pt 1000 ist ein Platin-Widerstandsmessfühler, der bei 273,15 K einen Widerstand von 1000 Ω hat.

3 NTC-Widerstände haben einen negativen Temperaturkoeffizienten, d.h. ihr Widerstand sinkt bei zunehmender Temperatur. Der Zahlenwert gibt den ungefähren Widerstand bei 298 K an. Die Kennlinie ist nicht linear!

len direkt im Wasserbad befanden. Die Temperatur wurde dabei schrittweise erhöht. Die für die Enthalpieberechnung benötigte Absoluttemperatur wird im Messblock mit dem Pt 1000 Messfühler gemessen. Steigt die Raumtemperatur über 297 K, muss das Wasserbad mit Hilfe der eingebauten Kupferkühlschlangen gekühlt werden. Um eine bessere Durchmischung des Bades zu gewährleisten, ist ein Rührer installiert, der über eine Riemenscheibe mit einem Elektromotor betrieben wird. Die Flügel des Rührers bewegen sich zentrisch um den Kalorimeterblock, wodurch eine turbulente Strömung erzeugt wird.

2.2.4. Die Dropampulle

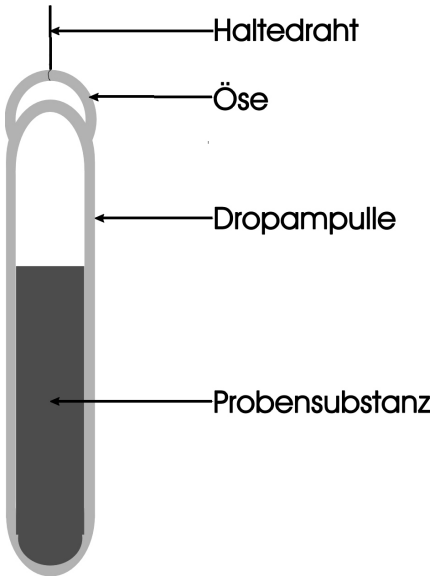


Abbildung 2.2.4.1 Dropampulle

Um eine Probensubstanz im Drop-Kalorimeter messen zu können, muss die Probe in eine Ampulle (siehe Abbildung 2.2.4.1 Dropampulle) eingeschmolzen werden, die einen Durchmesser von 15 mm und eine Länge von ca. 50 mm hat. Die an einem Ende angeschmolzene Öse dient zur Befestigung.

Herstellen einer Dropampulle
Die Dropampullen können leicht aus Quarzglas hergestellt werden: An einen rundgeschmolzenen Boden eines Quarzrohres wird mit einem Quarzglasstab ein geschlossener Ring mit ca. fünf mm Durchmesser angeschmolzen. In das Quarzrohr wird in ca. 50 mm Entfernung vom Ring eine Einengung angebracht. Die Ampulle wird sorgfältig gereinigt und über Nacht im Trockenschrank getrocknet. In die trockene Ampulle wird dann an der Analysenwaage die Probensubstanz eingewogen und unter Vakuum an der Verengung abgeschmolzen. Die Ampulle und der Abschmelzrest werden nochmals gewogen, um die Masse an Quarzglas zu bestimmen.

2.2.5. Die Probenaufhängung

An der Öse der Ampulle wird ein Ni/Cr-Haltedraht angebracht, der mittels einer Schlinge in einen Elektromagneten eingehängt wird. Der Draht muss so bemessen sein, dass die Ampulle mittig in der Nickelhülse (siehe Abbildung 2.2.1.2 Ofen) im Ofen hängt, damit sie gleichmäßig erhitzt werden kann. Der Haltemechanismus besteht aus einem Stift, der durch die Betätigung des Elektromagneten zurückgezogen wird, so dass die Schlinge abrutscht und die Ampulle mit dem Haltedraht in den Messblock fällt. Der Draht ist so lang, dass er noch aus dem Ofen herausragt, so dass man die Ampulle nach der Messung einfach aus dem Kalorimeter ziehen kann.

2.2.6. Die Befestigung des Kalorimeters

Das Kalorimeter ist mit einer Stahlkonstruktion höhenverschiebbar an der Wand befestigt. Bei der Aufhängung wurde darauf geachtet, dass das Kalorimeter soweit aus dem Wasserbad herausgehoben werden kann, dass man ohne Probleme das Kalorimetergefäß öffnen kann, um eventuell zerbrochene Ampullen zu entfernen. Hierbei ist anzumerken, dass die Kalorimetereinheit mit Ofen ca. 85 kg wiegt. Aus diesem

Grund musste sie mit einem Gegengewicht über Stahlseile austariert werden. Zur Führung läuft das Kalorimeter mit vier Lagern auf zwei polierten Edelstahlstangen, wodurch ein leichtes Herausheben und Absenken in das Wasserbad möglich ist.

2.2.7. Die Sicherheitseinrichtungen

Da Temperaturen bis zu 1373 K im Ofen herrschen, ist es notwendig zu kühlen. Mögliche Probleme sind aber:

- Ausfall des Kühlwassers
- Platzen eines Kühlwasserschlauches

In beiden Fällen ist mit größeren Schäden zu rechnen. Um eine Überhitzung des Ofens zu verhindern, wurde ein Durchflussmesser am Kühlwasserrückfluss installiert, der bei zu geringem Durchfluss die Ofenheizung abschaltet. Zur Minimierung des Schadens liegt beim Kalorimeter ein Wassermelder auf dem Fußboden, der bei austretendem Kühlwasser ein Magnetventil am Kühlwasserzulauf abschaltet. In beiden Fällen springt die Anlage nicht mehr selbständig an, sondern muss nach der Schadensbehebung vom Bediener neu angeschaltet werden.

2.2.8. Die Ofenheizung

Die Heizwicklungen im Ofen werden mit fünf voneinander unabhängigen Transformatoren individuell mit Spannung versorgt (siehe Tabelle 4.1.2.7 Ag7AsSe6 gemessene Werte, Abbildung 2.2.8.1 Schaltplan Ofen).

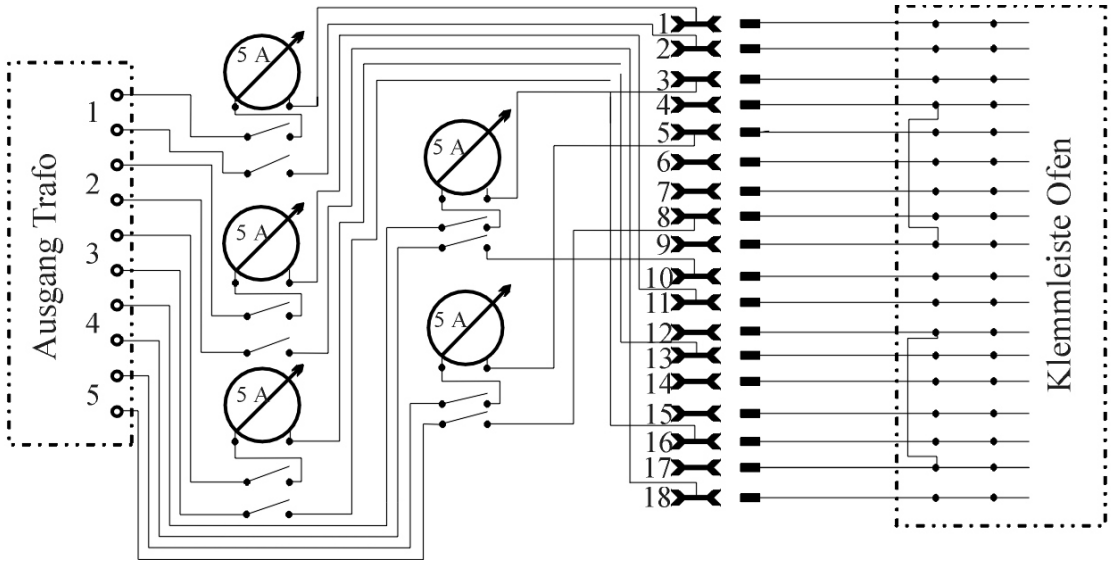


Abbildung 2.2.8.1 Schaltplan Ofen

Die auftretenden Schwankungen der Netzspannung werden mit einem Spannungskonstanter ausgeglichen, dessen abgegebene Spannung auf 218 V ± 0,25 V geregelt ist. Die maximal verfügbare Leistung beträgt 1,3 kW.
An Stelle der üblichen Regelung über Phasenanschnittsteuerung wurde die aufwendigere Methode der Spannungsregelung über Transformatoren vorgezogen, da hierbei keine Ausschaltimpulse auftreten.

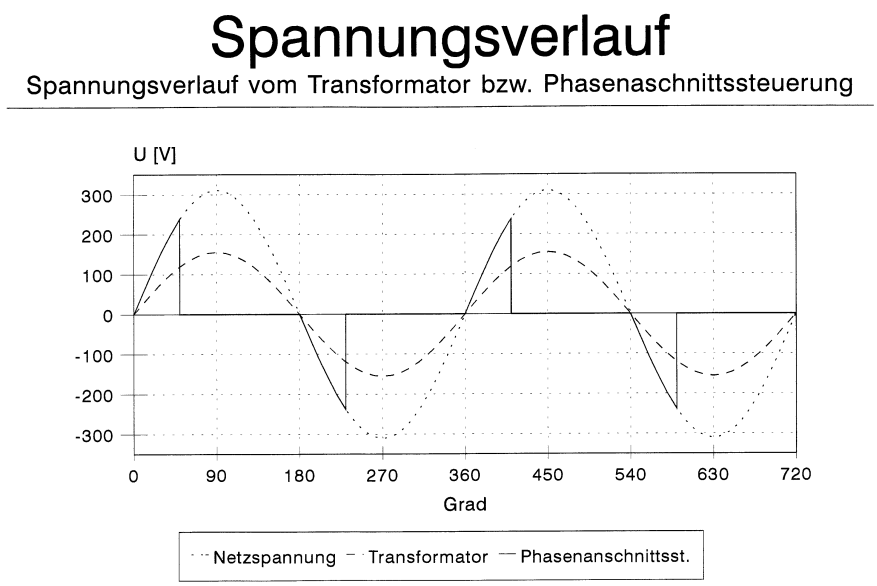


Abbildung 2.2.8.2 Phasenanschnittssteuerung

Bei einer Phasenanschnittssteuerung (siehe Abbildung 2.2.8.2 Phasenanschnittssteuerung) wird die Spannung während einer Amplitude ausgeschaltet, d.h. der Zeitpunkt des Abschaltens bestimmt die Höhe der maximal abgegebenen Spannung, die in den Heizwicklungen durch Induktion 220 V um ein Vielfaches übersteigen kann. Diese Spannungsspitzen und die daraus resultierenden magnetischen Felder können die Spannungs- bzw. die Widerstandsmessung im Ofen und im Messblock beeinträchtigen. Um diese Effekte zu verhindern, wurde von der Phasenanschnittssteuerung Abstand genommen.

2.2.9. Thermoelement im Ofen

Die Messung der Thermospannung zur Ermittlung der absoluten Ofentemperatur erfolgt mit einem Digitalmultimeter K192 der Firma Keithley im Messbereich von 0,2 Volt. Während der Messung werden die Lötstellen (Platin-Kupfer und Platin/Rhodium- -Kupfer) des Thermoelementes in Eiswasser gekühlt (siehe Abbildung 2.2.9.1 Thermoelement), dessen Temperatur von 273,15 K gleichzeitig als Referenztemperatur dient.

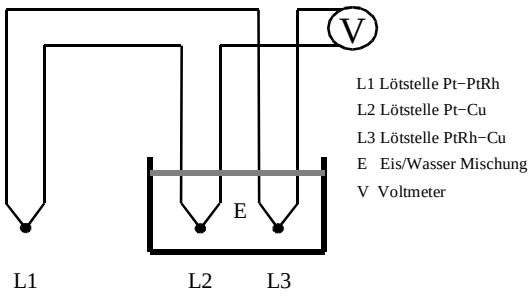


Abbildung 2.2.9.1 Thermoelement

Da sich bei Spannungsmessungen im V-Bereich der lichtelektrische Effekt (Photoeffekt) bemerkbar zu machen beginnt, müssen entweder farbgleiche Leitungen oder genügend lichtundurchlässige Isolierungen eingesetzt werden, um diesen Effekt zu kompensieren oder erst gar nicht auftreten zu lassen. Zur Messung der Thermospannung wurden auch verschiedene Thermospannungsverstärker getestet. Alle zeigten jedoch eine nicht lineare Verstärkung der Thermospannung, weshalb bei der Messung auf Verstärker verzichtet wurde, da das Digitalmultimeter allein eine höhere Messgenauigkeit erzielt. Die Genauigkeit und die Auflösung des Multimeters zur Spannungsmessung sind in Tabelle 2.2.9.1 Spannungsmessung aufgeführt.

Spannungsmessung V	Auflösung μV	Eingangswiderstand GΩ	Drift über 1 Jahr μV
0,2	1	1	3
2	10	1	2
20	100	0,01	2

Tabelle 2.2.9.1 Spannungsmessung

2.2.10. Pt 1000 Messfühler Vierpunktmessung

Durch die gesteigerte Leistungsfähigkeit von Digitalmultimetern ist es inzwischen auch möglich, sehr genaue Widerstandsmessungen durchzuführen (Messgenauigkeit und Auflösung des Messgerätes bei Widerstandsmessungen Tabelle 2.2.10.1 Widerstandsmessung). Daher kommt erstmals zur Messung der Messblocktemperatur ein Platinwiderstand (Pt 1000 Messfühler) zum Einsatz. Der Messbereich des Multimeters liegt dabei bei zwei kΩ. Der Messwiderstand besteht aus einem Aluminiumoxid-Plättchen, auf das Platin aufgebracht ist. Um Beschädigung zu vermeiden, wird die Platinschicht durch eine spezielle Abdeckung geschützt. An einer Seite des Plättchens sind zwei Anschlussdrähte angebracht, an deren Enden der Widerstandswert gemessen wird.

Widerstand kΩ	Auflösung mΩ	Messstrom mA	Drift über 1 Jahr mΩ
0,2	1	2	3
2	10	2	2
20	100	0,4	2

Tabelle 2.2.10.1 Widerstandsmessung

2.2.10.1. Kenndaten Pt 1000 Messfühler

Die Abmessungen des Pt 1000 Messfühler Plättchens betragen 1,3mm x 2mm x 10 mm. Der Temperaturbereich erstreckt sich von 223,15 K bis 773,15 K, wobei der Nennwiderstand bei[4] 0°C, $R_0 = 1000\Omega$ ist. Der eingebaute Pt 1000 Messfühler hat eine Grenzabweichung entsprechend DIN IEC 751 Klasse B.

Klasse	Grenzabweichung in °C
A	0,15 ± 0,002 |t|
B	0,15 ± 0,005 |t|

Tabelle 2.2.10.2 Grenzabweichung

Der Eigenerwärmungskoeffizient S beträgt 0,005°C/mW.

2.2.10.2. Eigenerwärmung des Pt 1000 Messfühler

Im folgenden werden einige Abkürzungen verwendet, welche vorab erklärt werden sollen:

4 Die in Tabelle 2.2.10.2 Grenzabweichung angegebenen Temperaturen sind Herstellerangaben, sie entsprechen nicht den SI-Einheiten

- I = Strom [mA]
- R = Widerstand [Ω]
- R_T = Widerstand bei einer bestimmten Temperatur [Ω]
- R_0 = Widerstand bei 0°C [Ω]
- R_{100} = Widerstand bei 100°C [Ω]
- ΔT_E = Eigenerwärmung [°C]
- P = zugeführte elektrische Leistung [mW]
- S = Eigenerwärmungskoeffizient [°C/mW]
- α = Temperaturkoeffizient [$°C^{-1}$]
- T_{100} = Differenztemperatur [°C]
- T = Temperatur [°C]
- T_{korr} = Korrigierte Temperatur [°C]

Jeder Messwiderstand wird mittels des Stromes, der ihn durchfließt, geringfügig erwärmt. Diese Erwärmung führt zu einem Messfehler, dem sogenannten Eigenerwärmungsfehler ΔT_E. Dieser Fehler ist abhängig von der zugeführten Leistung (P)

$$P = I^2 * R$$

Formel 2

und dem Eigenerwärmungskoeffizienten (S). Die Eigenerwärmung läßt sich aus folgender Formel errechnen:

$$\Delta T_E = P * S$$

Formel 3

Durch Einsetzen von Formel 2 in Formel 3 erhält man:

$$\Delta T_E = I^2 * R * S$$

Formel 4

Der empfohlene Maximalstrom für die Messung des Widerstandes beträgt zwei mA.

2.2.10.3. Zusammenhang zwischen Temperatur und Widerstand:

Für den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Widerstand und der Temperatur gelten als Grundwerte für Platin- Widerstandsmessfühler folgende Formeln:
Für den Bereich von -200°C bis 0°C:

$$R_T = R_0 * \left(1 + AT + BT^2 + C * \left[T - 100\right] * T^3\right)$$

Formel 5

Für den Bereich von 0°C bis 500°C:

$$R_T = R_0 * \left(1 + AT + BT^2\right)$$

Formel 6

Für beide Gleichungen gelten folgende Konstanten:

- $A = 3{,}980802 \times 10^{-3}\ °C^{-1}$
- $B = -5{,}802 \times 10^{-7}\ °C^{-2}$
- $C = -4{,}27350 \times 10^{-12}\ °C^{-4}$

Für die Widerstandsmessfühler, die der obigen Beziehung

genügen, ist der Temperaturkoeffizient:

- $\alpha = 0{,}003850\ [\Omega * \Omega^{-1} * °C^{-1}]$

α ist wie folgt festgelegt:

$$\alpha = \frac{R_{100} - R_0}{T_{100} * R_0} \left[\Omega * \Omega^{-1} * °C^{-1} \right]$$

Formel 7

Bei den 1000 Ω Widerstandsmessfühlern wird Proportionalität nach DIN IEC 751 angenommen. Ersetzt man R_{100} durch den gemessenen Widerstand (R) und T_{100} durch die resultierende Temperatur (T), erhält man nach dem Umstellen folgende Gleichung:

$$T = \frac{R - R_0}{\alpha * R_0} \left[\Omega * \Omega^{-1} * °C \right]$$

Formel 8

Durch Abziehen der Eigenerwärmung (Formel 4) von der berechneten Temperatur (Formel 8) ergibt sich folgende Formel für die korrigierte Temperatur:

$$T = \frac{R - R_0}{\alpha * R_0} - I^2 * R * S$$

Formel 9

Setzt man den empfohlenen Strom für die Widerstandsmessung (zwei mA) und den Eigenerwärmungskoeffizienten S ein, so ergibt sich zur Bestimmung der Temperatur für den eingebauten Pt 1000 Messfühler Gleichung:

$$T_{korr} = \frac{R - 1000}{3{,}85} - 0{,}002^2 * R * 0{,}005 \left[\frac{\Omega * °C}{\Omega} - \frac{A^2 * \Omega * °C}{mW} \right]$$

Formel 10

Die Formel 10 wird in dem Messwerterfassungsprogramm verwendet, um die gemessenen Widerstandswerte in Temperaturwerte umzurechnen.

2.2.10.4. Auflösung

Legt man die Auflösung der Widerstandsmessung des Digitalmultimeters K192 zugrunde, kann man die kleinste noch messbare Temperaturdifferenz ermitteln. In dem Messbereich bis 2000Ω ist die kleinste noch messbare Widerstandsdifferenz ein mΩ. Setzt man diese Widerstandsdifferenz in Formel 10 ein, erhält man die maximale Temperaturauflösung. Bei 298,15 K beträgt sie 0,0026 K.

2.2.10.5. Vierpunktmessung

Um die vom Hersteller angegebene Messgenauigkeit des Digitalmultimeters zur Ermittlung der Messblocktemperatur zu erreichen, müssen die Messleitungen am *Ende* der Anschlussdrähte des Pt 1000 Messfühler angelötet werden (siehe Abbildung 2.2.10.1Pt 1000 Messfühler)

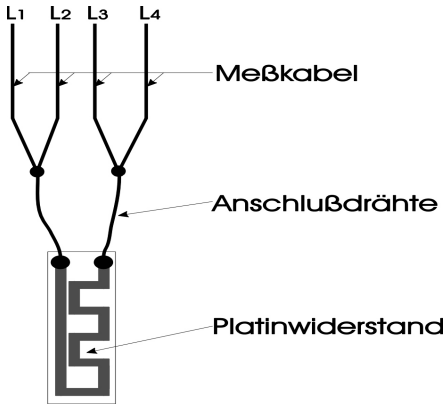
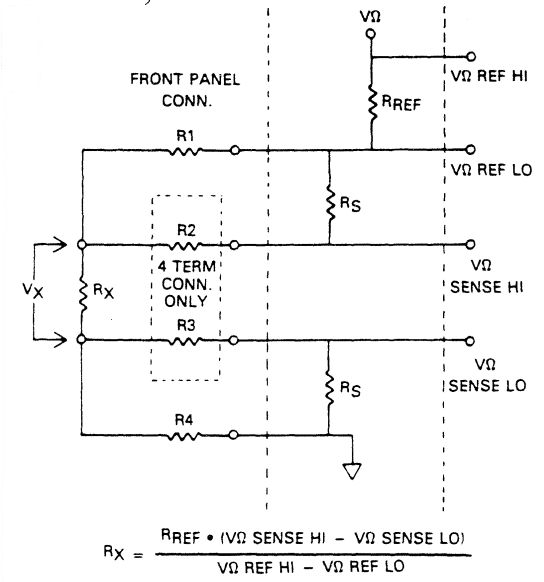


Abbildung 2.2.10.1Pt 1000 Messfühler

Bei einer üblichen Zweipunktmessung des Widerstandes mit einem Digitalmultimeter kann der Widerstand nur indirekt gemessen werden.
Dafür wird der zu messende Widerstand (R_X) mit einem Referenzwiderstand (R_{REF}) in Reihe geschaltet. Es wird eine bekannte Spannung (4,3 V) angelegt und der Spannungsabfall an den beiden Widerständen (R_X und R_{REF}) gemessen. Bei kleinen Widerständen ist dieser Abfall sehr gering, so dass der Spannungsabfall in den Messleitungen zu Verfälschungen des Messergebnisses führen kann. Daher wird eine Vierpunktmessung eingesetzt, bei der vier Messleitungen bis zu dem zu messenden Widerstand geführt werden. Somit ist der Strom, der durch R_2 und R_3 fließt, sehr viel kleiner als der durch R_1 und R_4 fließt. Hierdurch liegt der Wert der Spannung, die vom Messgerät gemessen wird, sehr viel näher an der tatsächlich abfallenden Spannung des zu messenden Widerstandes. Prinzipiell wird bei der Vierpunktmessung der Messfehler, welcher durch die Messleitungen entsteht, eliminiert.



R_x = der zu messende Widerstand [Ω]
R_1, R_4 = Widerstand der Messleitungen [Ω]
R_2, R_3 = Widerstand der Messleitungen [Ω]
R_{REF} = Referenzwiderstand [Ω]
R_s = Vorwiderstände [Ω]
V_X= Spannung an R_x [V]
V_Ω = Messspannung (4,3 V) [V]
VΩREFHI = Spannung (4,3V) [V]
VΩREFLO = Messspannung [V]
VΩSENSEHI = Messspannung [V]
VΩSENSELO = Messspannung [V]

Abbildung 2.2.10.2 Schaltplan Vierpunktmessung

Der unbekannte Widerstand läßt sich dann über die folgende Formel berechnen:

$$R_X = \frac{R_{REF} * \left(V\Omega SENSE HI - V\Omega SENSE LO \right)}{V\Omega REF HI - V\Omega REF LO}$$

Formel 11

2.2.11. Der Kalibrierheizer

Im Messblock des Kalorimeters ist ein Kalibrierheizer eingebaut, mit dem elektrisch kalibriert werden kann. Die Heizwicklung besteht aus Konstantan und hat einen Widerstand von 90 Ω. Wird an die Wicklung mittels eines stabilisierten Netzgerätes eine definierte Spannung angelegt, kann der Strom, die Spannung und die Zeit des Heizens sowie die Erwärmung des Messblockes (ΔT_s) bestimmt werden. Aus diesen Daten errechnet sich der Wasserwert *K*.

2.2.12. Die Messwerterfassung

Bei dem ursprünglichen Drop-Kalorimeter wurde die Spannungsmessung im Ofen bzw. die Widerstandsmessung im Messblock mit einem Spiegelgalvanometer ausgeführt, welches durch das Digitalmultimeter K192 ersetzt wurde. Dieses Gerät besitzt ein IEEE Interface und kann mit einer Erweiterungskarte an einen PC angeschlossen werden. Somit ist die Möglichkeit gegeben, Messdaten ohne Ablese- und Übertragungsfehler direkt auf der Festplatte abzuspeichern. Die IEEE Messwerterfassungskarte wurde aus Kostengründen selbst hergestellt. Die Datenerfassung und - auswertung wird von einem Turbo Pascal Programm vorgenommen.

2.3. Das Turbo Pascal Programm

Das eingesetzte Turbo Pascal Programm erfüllt prinzipiell zwei Aufgaben:
- Erstens soll es die übertragenen Messwerte erfassen und abspeichern.
- Zweitens soll es einen Teil der Auswertung übernehmen.

Die benötigte Peripherie setzt sich aus einem IBM kompatiblen Computer, mit IEEE Karte, VGA Karte und Bildschirm, Festplatte, Laufwerk und Tastatur zusammen. Das Programm besteht aus einem unter DOS ausführbaren File (K192.EXE).
Der Quellencode dieses Programms ist im Anhang abgedruckt (siehe Kapitel 4.2, Seite 109).
Beschreibung der einzelnen Programmpunkte

2.3.1. Die Menüpunkte

Das Programm gliedert sich in sechs Menüpunkte:
- Messung starten
- Anzeige
- HG3 Umwandlung
- Berechnung
- Werte drucken
- Ende

Die einzelnen Menüpunkte können durch die Cursor- Tasten angewählt und mit Return ausgeführt werden.

2.3.1.1. Messung starten:

Im ersten Menüpunkt *Messung starten* erscheint zunächst die Frage nach einem Dateinamen. Dieser kann maximal acht Buchstaben umfassen. Die Erweiterung *.KAL* wird selbständig vom Programm hinzugefügt. In dieser Datei werden am Ende der Messung die Messwerte abgespeichert. Nach der Eingabe des Dateinamens beginnt der Computer die vom Digitalmultimeter gesendeten Messwerte abzuspeichern. Die ersten 21 Messwerte werden dazu verwendet, die Ofentemperatur zu ermitteln. Es wird ein Mittelwert aus diesen Werten gebildet, welcher dann am Ende der Messwertdatei steht. Dieser Wert ist in mV abgespeichert. Als nächstes Bild sieht man die Aufforderung *Umschalten auf Blocktemperatur* und *weiter mit irgendeiner Taste.* Nach dem Betätigen einer Taste beginnt der Computer erst eine Minute später mit dem Aufzeichnen der Blocktemperatur, da der Pt 1000 Messfühler ca. 35 bis 40 s benötigt, um konstante Messwerte zu liefern. Diese Verzögerung ist darauf zurückzuführen, dass erst beim Umschalten die Eigenerwärmung des Pt 1000 Messfühler beginnt. Diese Eigenerwärmung wird nach der Formel 4 ermittelt und mit Hilfe des Computers vom Messwert abgezogen, zuvor muss der Messwert von Ω in °C umgewandelt werden. Diese Umrechnung wird ebenfalls vom Computer mittels der Formel 10 durchgeführt. Wenn 3000 Messwerte aufgenommen sind, werden sie in die am Anfang geöffnete Datei geschrieben. Nach dem Betätigen einer beliebigen Taste erscheint das Hauptmenü.

2.3.1.2. Anzeige:

Dieser Programmpunkt kann nur im Anschluss an eine Messung angewählt werden und ermöglicht das Ansehen der gemessenen Werte.

2.3.1.3. Berechnung (numerische Integration):

Nach dem Laden einer Messdatei kann in diesem Programmpunkt die aufgenommene Kalorimeterkurve auf dem Bildschirm dargestellt werden. Die Kurve wird der Bildschirmgröße automatisch angepasst. An dieser Kurve kann man die Integrationsgrenzen ersehen, die für die folgende Rechnung eingegeben werden müssen. Der Computer errechnet dann eine Ersatzkurve mit einer definierten Sprungtemperatur nach folgendem Schema:
Anhand der Integrationsgrenzen werden zwei lineare Regressionen vom ersten Messwert bis zur ersten Integrationsgrenze und von der zweiten Integrationsgrenze bis zum letzten Messwert durchgeführt. Die untere Gerade soll Basislinie, die obere Gerade Abkühlungskurve genannt werden.
Die theoretischen Grundlagen für die Abkühlung durch Wärmeleitung im Kalorimeter werden durch das Newtonsche Abkühlungsgesetz (siehe Formel 12 Newtonsche Abkühlung) beschrieben:

$$\frac{dT}{dt} = k * \left(T_0 - T \right)$$

Formel 12 Newtonsche Abkühlung

- $\frac{dT}{dt}$ = Änderungsgeschwindigkeit der Temperatur
- T_0 = Umgebungstemperatur
- T = Temperatur des Messblockes
- k = Abkühlungskonstante

Die Abkühlungskonstante k kann in erster Näherung als konstant angenommen werden, solange die Temperaturdifferenz zwischen T und T_0 kleiner als 6 K ist. Daher kann für die Abkühlungskurve Linearität angenommen, obwohl Newtonsche Abkühlung vorliegt. Um nun den Temperatursprung aus der gemessenen Kurve zu ermitteln und den Sprungzeitpunkt festzulegen, gibt es mehrere Verfahren z.B. den Wendepunkt der Kurve zu verwenden, oder auf Flächengleichheit (Fg1 = Fg2; siehe Abbildung 2.3.1.1 Flächengleichheit) zu extrapolieren.
Da die Kalorimeterkurven im Bereich des Wendepunktes nicht symmetrisch sind, wird hier nach dem Verfahren der Flächengleichheit gearbeitet. Die untere Grenze der ersten Fläche bildet die verlängerte Basislinie, und die obere Grenze der zweiten Fläche wird durch die extrapolierte Abkühlungskurve festgelegt. Die Berechnung der Flächen erfolgt numerisch von Messpunkt zu Messpunkt, indem man die Flächen der Vierecke unter bzw. über der Kurve ermittelt (siehe Abbildung 2.3.1.1 Flächengleichheit).

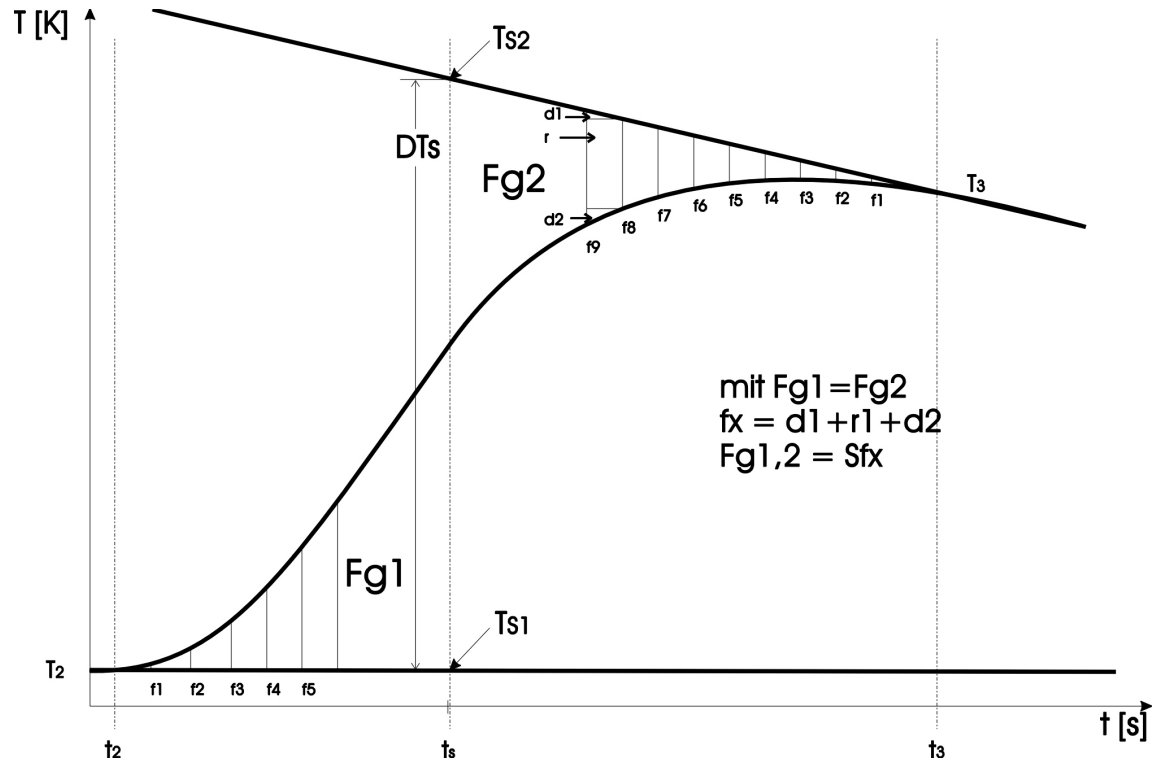


Abbildung 2.3.1.1 Flächengleichheit

Dabei beginnt das Programm für die erste Fläche bei der ersten Integrationsgrenze und für die zweite Fläche bei der zweiten Integrationsgrenze. Beide Werte werden verglichen und bei der kleineren Fläche wird das nächste Viereck berechnet und zu dieser Fläche addiert. Nun findet wieder ein Vergleich statt usw. Da die zwei Integrationen in Bezug auf die Zeitachse aufeinander zulaufen, ist irgendwann der Zeitpunkt erreicht, an dem sie sich treffen. Hier sind die Zeiten für die zu berechnenden Vierecke und die Flächen fast gleich groß. Der durch den verbleibenden Flächenunterschied entstehende Fehler ist auf der Zeitachse kleiner als eine Sekunde! Der hierdurch für den Temperatursprung auftretende Fehler ist kleiner als 0,000071 K, was weit unter der Messgenauigkeit des Multimeters liegt. Da die Messwerte in einem Abstand von einer Sekunde aufgenommen werden, errechnen sich die zwei Flächen aus ca. 1625 Vierecken. Jedes dieser Vierecke besteht wiederum aus zwei Dreiecken und einem Rechteck. Damit erhält man ca. 4875
Flächen, die für jede Messkurve berechnet werden müssen. Aus diesen Berechnungen erhält man den Zeitpunkt, an dem die Flächen gleich groß sind. Mit dieser Zeit berechnet der Computer durch Extrapolation der Basislinie und der Abkühlungskurve zwei Temperaturen, aus denen die Differenztemperatur bestimmt wird. Für diesen Prozess benötigt der Computer weniger als fünf Sekunden. Die auf dem Bildschirm erscheinende Auswertung sieht wie folgt aus:

```
Auswertung Drop-Kalorimeter  Datei: (Dateiname)
Bitte geben Sie die Integrationsgrenzen an.
1:Integrationsgrenze: 375
2. Integrationsgrenze: 2000

Lin. Reg. 1 y =  5.20110587827471E-
0008Cx+2.49874011331704E+0001
Lin. Reg. 2 y = -3.56175312434814E-
0005Cx+2.58899036506482E+0001
```

```
Fläche 1 = 9.31595068768365E+0001   Nr. = 521
Fläche 2 = 9.26604336561868E+0001   Nr. = 520
Temperatur 1   = 298.13743    K
Temperatur 2   = 299.02078    K
Differenztemperatur = 0.88335 K
Ofentemperatur = 0.0043320    mV
Ofentemperatur = 509.98  K
```

Die Integrationsgrenzen wurden bereits beschrieben. Mit *Lin. Reg. 1* und *Lin. Reg.* 2 sind die linearen Regressionen der Basislinie und der Abkühlungskurve abgekürzt. *Fläche 1* ist die Fläche (Fg1) oberhalb der Basislinie und die Fläche unterhalb der Abkühlungskurve wird *Fläche 2* (Fg2) genannt (siehe Abbildung 2.3.1.1 Flächengleichheit). *Temperatur 1* (T_{S1}) und *Temperatur 2* (T_{S2}) sind die Temperaturen auf der Basislinie und der Abkühlungskurve zu der Zeit, bei der die Flächen gleich groß sind. Zieht man T_{S1} von T_{S2} ab, erhält man die Differenztemperatur ΔT_S. Am Ende der Bildschirmseite stehen noch die Temperaturen des Ofens. Der erste Wert ist die gemessene Spannung am Thermoelement in mV, und der zweite Wert ist bereits der in Kelvin korrigierte und umgerechnete Temperaturwert. Die Spannungen werden programmintern durch Interpolation von eingegebenen Spannungs- und Temperaturwerten ermittelt. Nach dem Betätigen irgendeiner einer Taste erscheint wieder das Hauptmenü des Programmes.

2.3.1.4. Werte Drucken:

Dieser Programmpunkt ist identisch mit dem Programmpunkt *Berechnung*. Hier werden aber vor dem Zurückschalten in das Hauptmenü die ausgegebenen Daten auf einem Drucker ausgedruckt.

2.3.1.5. Ende:

Wird *Ende* angewählt, wird das Programm beendet.

2.4. Messungen mit dem Drop-Kalorimeter

2.4.1. Messung der Temperaturkonstanz im Ofen

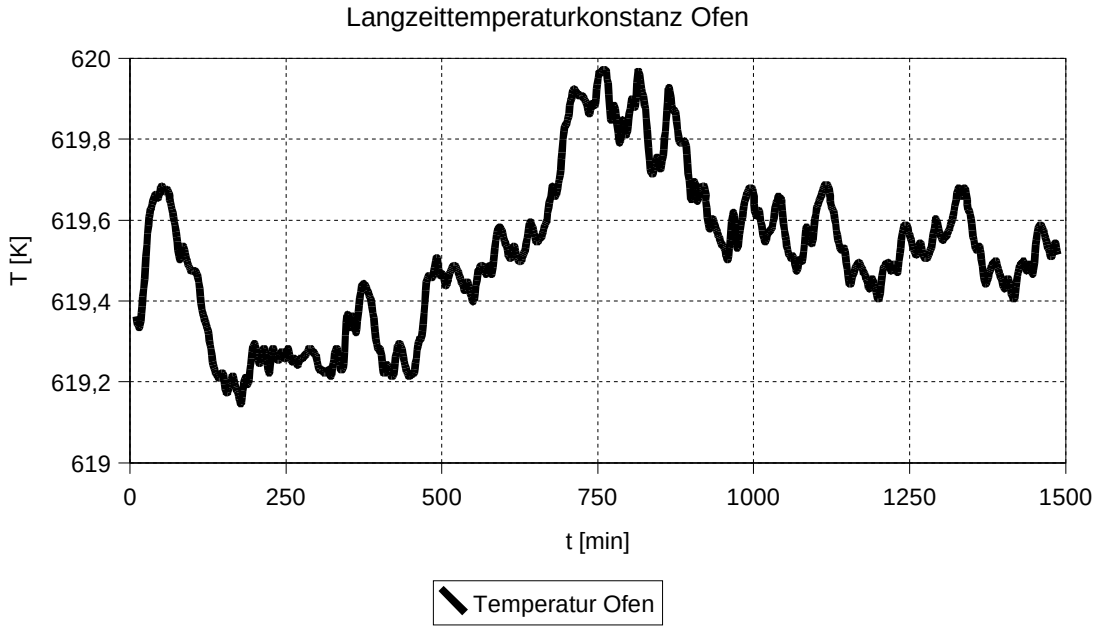


Abbildung 2.4.1.1 Langzeittemperaturkonstanz im Ofen
Maximaldifferenz Ofen über 1500 min = ± 0,39 K

Die Temperaturkonstanz im Ofen über einen längeren Zeitraum wurde mit Hilfe des eingebauten Thermoelements gemessen. Da der Ofen nicht geregelt wird, hängen die Temperaturschwankungen stark von Faktoren wie Raumtemperatur, Temperatur des Kühlwassers, Zugluft usw. ab. Daher kann von vornherein davon ausgegangen werden, dass ein Temperaturdrift vorhanden ist.
Die für das Drop-Kalorimeter festgestellte maximale Temperaturdrift von ± 0.39 K erstreckt sich über einen Zeitraum von ca. 300 min. Da bei einem Experiment die Zeitdifferenz zwischen Ofentemperaturmessung und dem Drop jedoch nur ca. 7 Minuten beträgt, wirken sich die Temperaturschwankungen nicht beeinträchtigend auf eine Messung aus, weshalb in dieser Zeit Temperaturkonstanz im Ofen angenommen werden (siehe Abbildung 2.4.1.1 Langzeittemperaturkonstanz im Ofen Maximaldifferenz Ofen über 1500 min = ± 0,39 K) darf.

2.4.1.1. Temperaturbestimmung von Probenampullen im Ofen

Um die Genauigkeit der Temperaturabweichung im Ofen zu ermitteln, wurde eine Messampulle hergestellt, die mit Al_2O_3 -Pulver gefüllt ist. In die Mitte wurde ein Pt-PtRh(10)-Thermoelement gesteckt, mit dem die Temperatur dieser Ampulle gemessen wird. Bei verschiedenen Heizströmen werden die Ofentemperaturen mit den Messampullentemperatur verglichen (siehe *Tabelle 2.4.1.1 Thermoelement Ofen*)

Thermoelement Ofen	Thermoelement Messampulle
283,49 K	283,14 K
490,32 K	489,71 K
614,86 K	615,77 K

Thermoelement Ofen	Thermoelement Messampulle
615,87 K	616,88 K
815,25 K	813,35 K
815,25 K	813,25 K
996,82 K	994,37 K
996,92 K	994,47 K
997,01 K	994,56 K
1131,42 K	1127,96 K
1162,69 K	1159,45 K
1164,95 K	1161,52 K
1176,18 K	1173,15 K
1176,63 K	1173,41 K
1176,98 K	1173,68 K
1212,26 K	1208,81 K
1212,35 K	1208,90 K
1212,44 K	1208,81 K
1212,53 K	1208,90 K

Tabelle 2.4.1.1 Thermoelement Ofen

Hierbei ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Ofen- und der Messampullentemperatur. Es läßt sich folgende Gleichung ableiten, mit der die Probenampullentemperatur berechnet werden kann:

$$T_{Ampulle} = 0{,}995998 * T_{Ofen} + 1{,}46133$$

Formel 13

Ein Maß für die Güte der Anpassung einer Funktion an die Werte ist der Korrelationskoeffizient r. Er ist hier r = 0,999998. Die Korrektur wird im Programm *K192.EXE* berücksichtigt. Das im Ofen eingebaute Thermoelement kann damit zur Bestimmung der Probenampullentemperatur verwendet werden.

2.4.1.2. Temperaturprofil des Ofens

Zur Überprüfung des vertikalen Temperaturprofils wurde mit der speziellen Messampulle (vgl.) über eine Länge von 40 cm die Temperatur im Ofen gemessen (siehe Tabelle 2.4.1.2 Temperaturprofil). Dabei entspricht Null der Mitte des Ofens.

Entfernung von der Mitte des Ofens	gemessene Messampullentemperaturen				
20 cm	387,4 K	564,3 K	775,2 K	1002,9 K	1287,9 K
15 cm	387,5 K	564,5 K	775,3 K	1003,3 K	1288,2 K
10 cm	387,5 K	564,5 K	775,3 K	1003,4 K	1288,3 K
5 cm	387,5 K	564,5 K	775,3 K	1003,4 K	1288,3 K

Entfernung von der Mitte des Ofens	gemessene Messampullentemperaturen				
0 cm	387,5 K	564,5 K	775,3 K	1003,4 K	1288,3 K
-5 cm	387,5 K	564,5 K	775,3 K	1003,4 K	1288,3 K
-10 cm	387,5 K	564,5 K	775,3 K	1003,4 K	1288,3 K
-15 cm	387,4 K	564,4 K	775,2 K	1003,3 K	1288,2 K
-20 cm	387,2 K	564,1 K	775,1 K	1002,9 K	1289,6 K

Tabelle 2.4.1.2 Temperaturprofil

Bei dieser Messung ergab sich, dass durch die vorliegende Anordnung der Heizkreise und die Einstellung der richtigen Stromstärke eine ca. 20 cm lange Zone mit einer Temperaturkonstanz von ± 0,05 K im Ofen erreicht wird. Diese Konstanz gilt für einen Temperaturbereich von 350 K bis 1200 K. Da der Ofen unten mit einer Gummidichtung gegenüber dem Kalorimeterblock abgedichtet ist und der Innendurchmesser des Ofens nur 20 mm ist, im Bereich der Nickelhülse der Durchmesser nur ca. 17 mm. beträgt, kann keine Konvektion stattfinden. Damit kann Temperaturkonstanz auch über den Rohrquerschnitt angenommen werden, was sich ebenfalls durch fünf Messungen (siehe Tabelle 2.4.1.3 Temperaturprofil Ofen) bestätigt, die mit Hilfe eines Stab-Thermoelementes durchgeführt wurde.

Temperatur	Abstand von einem Punkt der Wandung in der Höhe der Nickelhülse
935,2	1,5 mm
935,2	5 mm
935,2	10 mm
935,2	12,5 mm
935,2	15,5 mm

Tabelle 2.4.1.3 Temperaturprofil Ofen

2.4.1.3. Temperaturkonstanz im Wasserbad bzw. Messblock

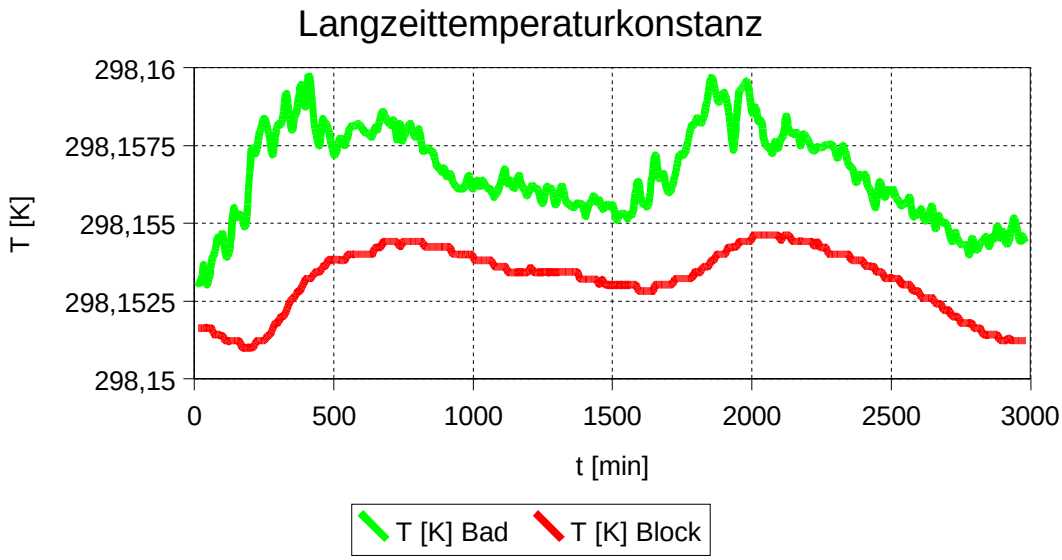


Abbildung 2.4.1.2 Langzeittemperaturkonstanz

Für die Güte einer Messung ist es sehr wichtig, dass während der Messzeit keine Temperaturschwankungen oder Drifts der Basislinie auftreten. Zur Ermittlung der Temperaturdrift wurden mit dem NTC 100 Messfühler Messungen über eine Stunde und über 50 Stunden angestellt. Bei der Temperaturmessung über eine Stunde wurden Temperaturschwankungen von ±0,0014 K im Wasserbad und ±0,0007 K im Messblock ermittelt (siehe Abbildung 2.4.2.1 Kurzzeittemperaturkonstanz). Die Temperaturmessung über 50 Stunden ergaben Temperaturschwankungen von ± 0,0035 K im Wasserbad und ± 0,0018 K im Messblock (siehe Abbildung 2.4.1.2 Langzeittemperaturkonstanz). Aufgrund dieser Messergebnisse darf während einer Messung Temperaturkonstanz sowohl im Wasserbad als auch im Messblock angenommen werden.

2.4.2. Ablauf einer Messung

Bevor man eine Messung durchführen kann, sind folgende Vorbereitungen nötig:

- Der Ofen muss anhand der Stromstärke/Temperatur-Tabelle (siehe Tabelle 4.1.2.7 Ag7AsSe6 gemessene Werte) auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Da hierbei keine Regelung möglich ist, sondern nur feste Stromstärken eingestellt werden können, dauert ein Aufheizen von 290 K auf 1300 K ca. drei bis vier Tage. Erst nach dieser Zeit ist die Temperatur im Ofen konstant.

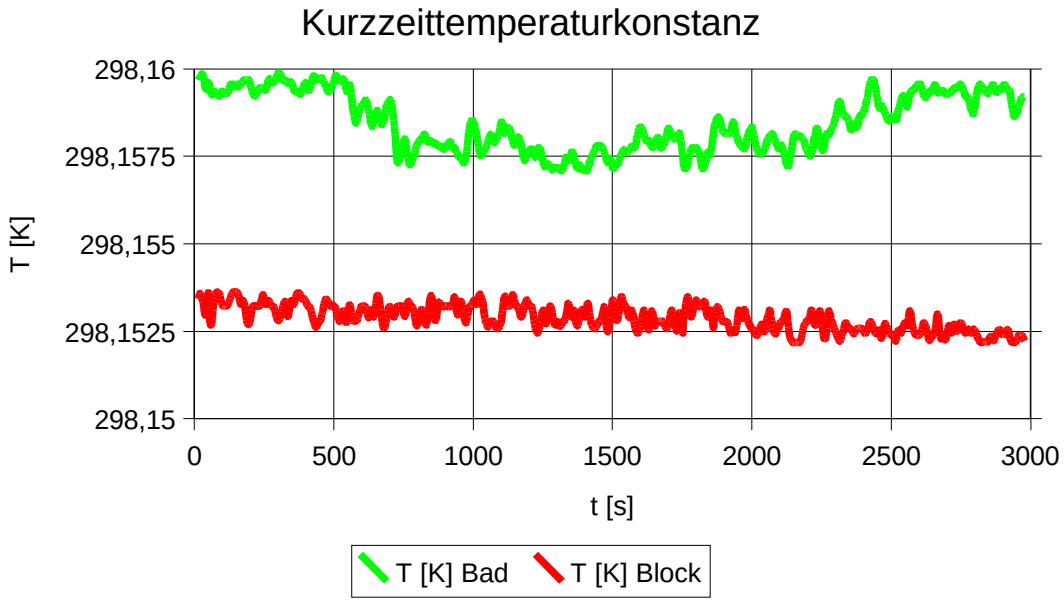


Abbildung 2.4.2.1 Kurzzeittemperaturkonstanz

- Die Probe muss wie in Kapitel Seite hergestellt und an einem Draht in die Mitte des Ofens gehängt werden. Hat der Ofen eine konstante Temperatur, benötigt die Probe ungefähr fünf Stunden[5], um von 290 K auf 1300 K aufgeheizt zu werden. Erst dann kann man davon ausgehen, dass die Aufheizperiode abgeschlossen ist.
- Die Badtemperatur muss mit dem Thermostaten auf 298,15 K eingeregelt werden. Hierbei kann davon ausgegangen werden, dass nach einem Experiment ebenfalls sechs bis neun Stunden vergehen, bis die Temperatur im Messblock konstant 298,15 K beträgt. Diese Zeit ist sehr davon abhängig wie gut der Messblock nach einem Experiment mit flüssigem Stickstoff oder Trockeneis vorgekühlt wurde. Durch diese zeitliche Begrenzung sind am Tag nur zwei Messungen bei gleicher Ofentemperatur möglich.
- Sind alle Temperaturen konstant, kann das Programm *K192.EXE* gestartet werden. Man wählt den Menüpunkt *Messung starten* und gibt den Dateinamen ein. Bevor jedoch die Messung begonnen wird, muss das Digitalmultimeter auf Spannungsmessung umgeschaltet werden. Jetzt werden die zwei Anschlüsse für die Spannungsmessung kurzgeschlossen und die Taste *Zero* gedrückt. Die Kurzschlussbrücke wird entfernt, und die Kabel des Thermoelementes werden angeschlossen. Nun kann die Messwertaufnahme am Computer gestartet werden. Nach 21 Sekunden muss auf Widerstandsmessung umgeschaltet werden.
- Nachdem eine Taste am Computer gedrückt wurde, beginnt nach einer Minute die Widerstandsmessung.
- Zur Aufnahme der Basislinie wartet man ca. 375 - bis 400 Sekunden.
- Jetzt wird die Schleuse des Kalorimeterblockes geöffnet, der Probenauslöser gedrückt und die Schleuse wieder geschlossen.
- Nach 3000 Sekunden werden die Messwerte gespeichert. Die Messung ist beendet.
- Die Probe kann an dem Draht herausgezogen und eine neue Messung vorbereitet werden.

5 Diese Messung wurde mit der Ampulle gemacht, in die ein Thermoelement eingebaut ist.

2.5. Schema zur Auswertung von Drop - Kalorimeterdaten

2.5.1. Ideale und reale Messkurve

Abbildung 2.5.1.1 Ideale Kalorimeterkurve zeigt die Messkurve eines idealen Kalorimeters und die eines realen Kalorimeters. In diesen Kurven wird die Temperatur in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Die Kurven bestehen aus drei Teilen. Die Vorperiode beginnt, wenn das Kalorimeter messbereit ist und dauert bis zum Beginn des wärmeliefernden Prozesses. In dieser Zeit (t_1 bis t_2) ist die Messblocktemperatur konstant.
Mit der Auslösung des wärmeliefernden Prozesses beginnt die Hauptperiode, die solange andauert bis Newtonsche Abkühlung einsetzt. Bei einem idealen Kalorimeter ohne Trägheit ist die Hauptperiode unendlich kurz ($t_2 = t_3$) und es gibt keinen Wärmeverlust. Die auftretende Differenztemperatur ist der freigesetzten Wärmemenge proportional und kann direkt abgelesen werden.

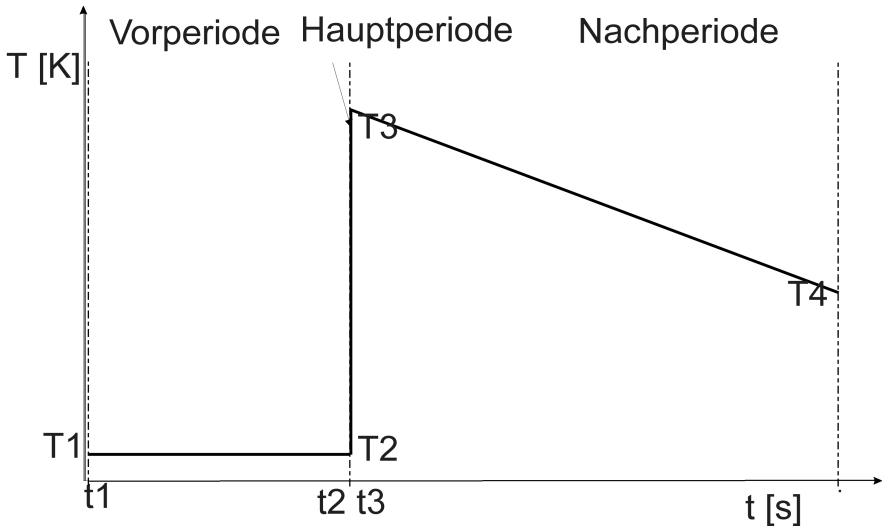


Abbildung 2.5.1.1 Ideale Kalorimeterkurve

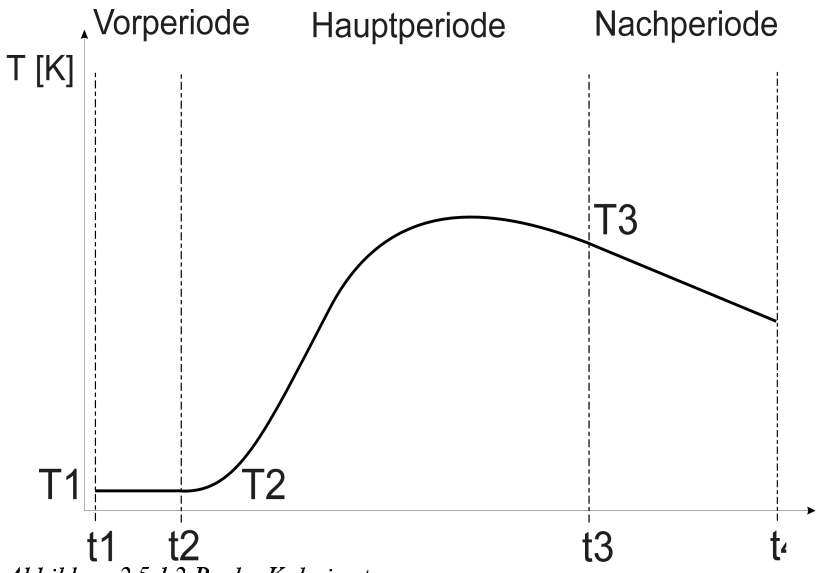


Abbildung 2.5.1.2 Reales Kalorimeter

Im Gegensatz dazu haben reale Kalorimeter (siehe Abbildung 2.5.1.2 Reales Kalorimeter) eine Hauptperiode mit endlicher Länge (t_2 bis t_3), und erfahren Wärmeverluste während der Hauptperiode. Die Nachperiode beginnt bei beiden Kalorimeterarten mit t_3 und endet mit dem Abbruch der Messung (t_4). Sie verläuft, wie schon die Vorperiode, mit einen konstanten Temperaturgang.
Bei einem Drop - Kalorimeter dieser Bauart ist es nicht vermeidbar, dass ein kleiner Teil der im kalorischen Prozess freigesetzten Wärme an die Umgebung (Wasserbad) abgegeben wird. Dieser Wärmeverlust hat folgende Ursachen:

- Wärmeleitung über die elektrischen Zuleitungen
- Wärmestrahlung
- Wärmeleitung über Konstruktionsteile

Die größte Bedeutung kommt wahrscheinlich der Wärmeleitung über Konstruktionsteile zu. Um eine reale Kurve auszuwerten, erstellt man eine äquivalente, ideale Ersatzkurve mit einer ablesbaren Differenztemperatur (siehe Kapitel 2.3.1.3, Abbildung 2.3.1.1 Flächengleichheit).

2.5.2. Berechnung der Enthalpiewerte

Vorab eine Begriffsbestimmung:
- K = Wasserwert [J/K]
- T_{Ofen} = Korrigierte Ofentemperatur [K]
- T_s = Sprungtemperatur (Absolutwert [K])
- ΔT_s = Differenztemperatur [K]
- Q = Wärmeinhalt der Probe bei einem Übergang von der Ofentemperatur (T_{Ofen}) auf die Sprungtemperatur (T_s)
- $H_{TOfen} - H_{298,15}$ = Enthalpiedifferenz [J]
- T_0 = Bezugstemperatur = 298,15 K

Sind nun die Differenztemperatur (ΔT_s), die Sprungtemperatur (T_s), die Ofentemperatur (T_{Ofen}) und der Wasserwert (K) des Kalorimeterblockes bekannt, kann die im Temperaturintervall $T_{Ofen} - T_s$ von der Probe abgegebene Wärmemenge

berechnet werden. Die Wärmemenge Q einer Probe errechnet sich aus Gleichung Formel 14 Wärmemenge Probe

$$Q_{T_{Ofen}-T_s} = K * \Delta T_s \quad [J]$$

Formel 14 Wärmemenge Probe

Je höher nun die Ofentemperatur (T_{Ofen}) liegt, desto höher ist auch die Sprungtemperatur (T_s). Alle Wärmemengen müssen auf eine Bezugstemperatur ($T_0 = 298{,}15K$) korrigiert werden. Diese fehlende Korrekturwärmemenge (Q_K) aus dem Temperaturintervall 298,15 K bis zur Sprungtemperatur T_s kann in erster Näherung aus der Extrapolation der Wärmekapazitäten bis T = 298,15 K ermittelt werden. Dazu wird an die gemessenen Wärmemengen (Q) eine Kurve folgender Form [6] angepasst:

$$Q = (a * T) + b * T^{-1} + d \qquad \text{bzw.}$$

Formel 15 Wärmemengen 1

$$Q = (a * T) + (b * T^2) + c * T^{-1} + d$$

Formel 16 Wärmemengen 2

Aus den ersten Ableitungen der Gleichungen Formel 15 Wärmemengen 1 bzw. Formel 16 Wärmemengen 2 ergeben sich die Wärmekapazitäten des Probenkörpers (siehe Formel 18 Wärmekapazitäten 2.bzw. Formel 17 Wärmekapazitäten 1).

$$c_p = a - (b * T^{-2}) \qquad \left[\frac{J}{K * Ampulle}\right] \qquad \text{bzw.}$$

Formel 17 Wärmekapazitäten 1

$$c_p = a + (2 * b * T) - (c * T^{-2}) \qquad \left[\frac{J}{K * Ampulle}\right]$$

Formel 18 Wärmekapazitäten 2

Multipliziert man diese Wärmekapazität ($c_{p\ Ampulle}$) mit der zugehörigen Temperaturdifferenz T_{Sprung} - $T_{298,15}$ so erhält man die Korrekturwärmemenge. Die Summe aus der Korrekturwärmemenge und dem gemessenen Wärmeinhalt des Probenkörpers stellt den Wärmeinhalt des Probenkörpers für den Bereich T_{Ofen} - $T_{298,15}$ dar.
Um die Enthalpiedifferenz der Probe zu erhalten, muss von der korrigierten Wärmemenge noch die Enthalpie der Quarzampulle subtrahiert und auf ein Mol bezogen werden. Zur Ermittlung der Wärmekapazitäten wird wieder eine Kurve der Form Formel 15 Wärmemengen 1 an die Messwerte angepasst, woraus sich die Enthalpiedifferenzen berechnen lassen. Durch die erste Ableitung dieser Funktion erhält man die Wärmekapazitäten.

6Die Kurvenanpassung wurde mit Hilfe des DOS Programmes ChemFIT durchgeführt.

2.6. Kalibrierung

2.6.1. Theoretische Betrachtung der elektrischer Kalibrierung

Die elektrische Kalibrierung wird mit Hilfe des eingebauten Kalibrierheizers durchgeführt. Bei diesem Verfahren wird dem Messblock eine definierte Wärmemenge Q zugeführt. Ebenso werden Spannung und Strom im Sekundentakt mit Digitalmultimetern gemessen und aufgezeichnet. Die Heizzeit wird mit einer Stoppuhr bestimmt. Am Ende der Aufheizperiode werden die Strom- und Spannungswerte gemittelt. Aus diesen Messwerten läßt sich die freigesetzte Wärmemenge nach dem Joule'schen Gesetz (siehe Formel 19 Joule' sches Gesetz) berechnen. Obwohl Strom, Spannung und Zeit sich sehr genau bestimmen lassen, ist die elektrische Kalibrierung mit Fehlern behaftet. Bei einem Versuch gibt die Ampulle zu Beginn viel, dann aber immer weniger Wärme an den Messblock ab, bis sie schließlich die Temperatur des Blockes erreicht, aber steigt die Temperatur des Messblockes nicht linear an (siehe Abbildung

$$Q = U * I * T \quad [J]$$

Formel 19 Joule' sches Gesetz

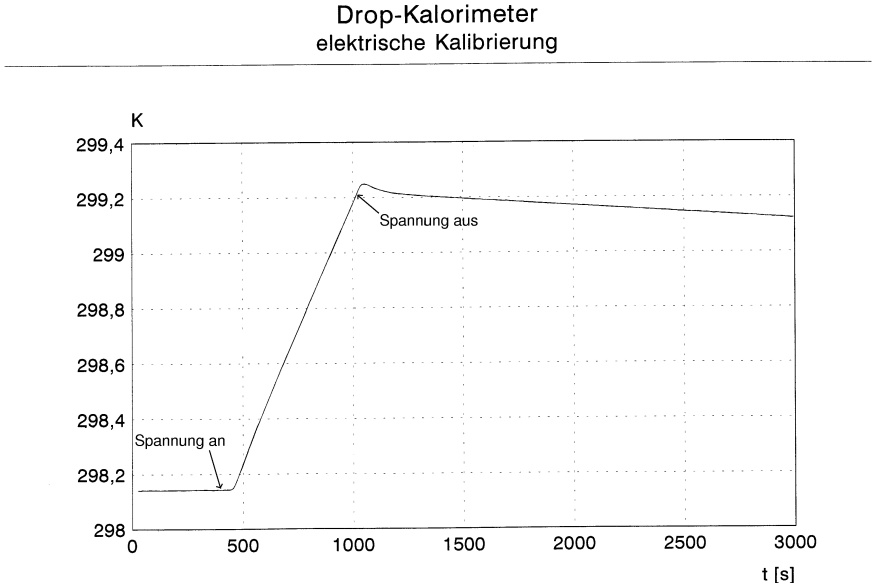


Abbildung 2.6.1.1 Elektrische Kalibrierung

2.6.1.3 Kalibrierung mit einer Ampulle) Bei der elektrischen Kalibrierung dagegen wird über die gesamte Zeit des Heizens ein konstanter Wärmestrom an den Messblock abgegeben. Daraus resultiert eine lineare Temperaturerhöhung, die nach dem Ende des Aufheizvorganges kurzzeitig noch anhält (siehe Abbildung 2.6.1.1 Elektrische Kalibrierung)
Im Messblock ist am Ende der Kalibrierung ein relativ großer Temperaturunterschied zwischen Kalibrierheizer und Außenwand des Messblockes entstanden (hohe Temperatur am Kalibrierheizer, niedrige Temperatur an der Außenwand des Messblockes). Da der Messfühler mitten zwischen Außenwand und Probenraum angebracht ist, entsteht eine Totzeit zwischen dem Anschalten der Spannung und der ersten messbaren Temperaturerhöhung. Diese Totzeit tritt ebenfalls beim Ausschaltvorgang auf. Nach dem Abschalten des Kalibrierheizers kann daher noch eine Temperaturerhöhung gemessen werden. Anschließend wird aber kurzzeitig eine relativ starke Temperaturerniedrigung bis auf die lineare Abkühlungskurve beobachtet (siehe Abbildung 2.6.1.1 Elektrische Kalibrierung)
Es wird vermutet, dass diese Totzeit durch die Massenverhältnisse und den Tempera-

turgradienten (von innen nach außen) zu erklären ist. Im Kalorimeter verhalten sich Masse des Messblockes von der Mitte bis zum Messpunkt zur Masse des

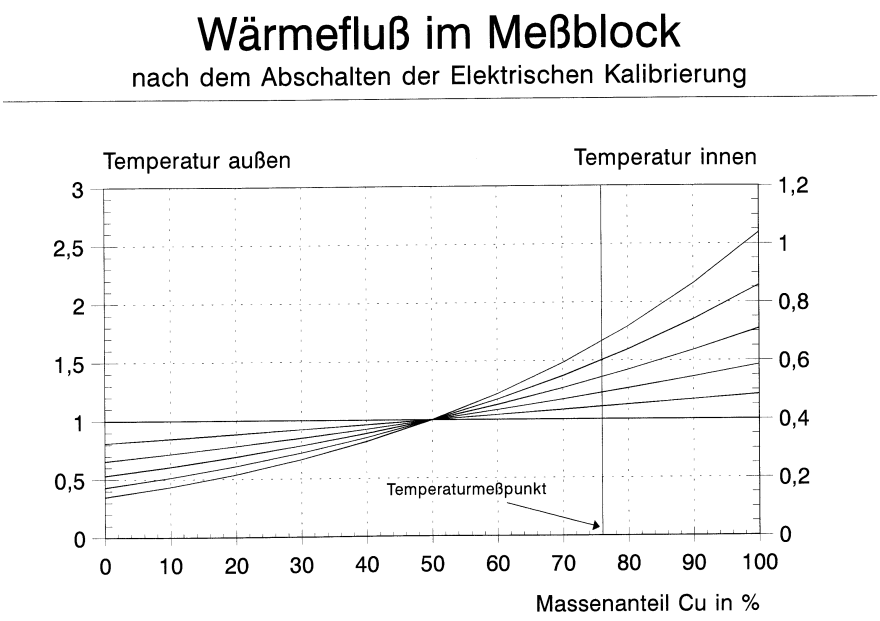


Abbildung 2.6.1.2 Wärmefluss

Messblockes vom Messpunkt bis zur Außenwand im Verhältnis 1 : 3,27. Nach dem Ende der Heizperiode fließt auch weiterhin Wärme vom Kalibrierheizer zur Außenwand. Je größer der Temperaturgradient zwischen Kalibrierheizer und Messblockaußenwand , desto steiler sind auch die Kurven (siehe Abbildung 2.6.1.2 Wärmefluss), die die Temperaturverteilung im Block darstellen. Mit zunehmender Zeit wird die Temperaturdifferenz von innen nach außen immer kleiner. Am Ende ist

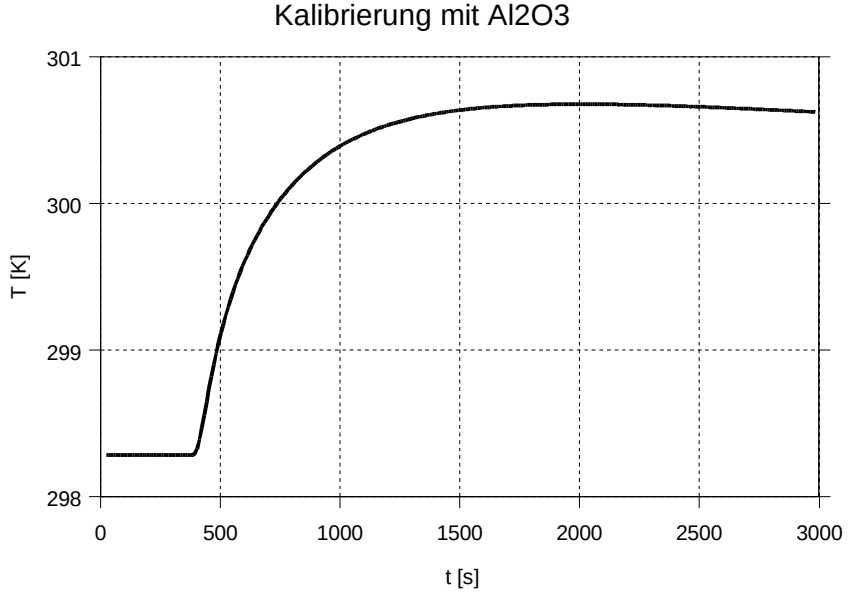


Abbildung 2.6.1.3 Kalibrierung mit einer Ampulle

wieder ein konstanter Temperaturgradient vorhanden, und es setzt Newtonsche Abkühlung ein.
Die in Abbildung 2.6.1.1 Elektrische Kalibrierung gezeigte Kurve zeigt daher nicht die Gleichgewichtstemperatur des Kalorimeters, sondern nur die Temperatur, die am

Messpunkt herrscht. Um die gesamte Wärmemenge, die dem Kalorimeter zugeführt wurde, zu berücksichtigen, muss auch der »Überschwinger« bei der Auswertung in die Flächenberechnung eingehen.

2.6.2. Bestimmung des Wasserwertes mittels Kalibrierung

Es wurde auf zwei verschiedene Weisen kalibriert, um Fehler der Methoden zu erkennen und auszuschließen. Insgesamt wurden 20 Kalibrierexperimente durchgeführt, mit denen dann der Wasserwert ***K*** des Kalorimeters bestimmt wurde.

2.6.2.1. Elektrische Kalibrierung

(siehe Tabelle 2.6.2.1 K -Werte elektrisch und gedropt) Um denen eines Drops vergleichbare Voraussetzungen zu schaffen, muss die Aufheizgeschwindigkeit einem Versuch mit Ampullen sehr ähnlich sein. Dieser Effekt wird erreicht, wenn bei einem Widerstand des Kalibrierheizers von ca. 90 Ω eine Spannung von ca. 35 V eingestellt wird. Die Aufheizzeit sollte 400 bis 700 Sekunden betragen, was der Versuchsdauer und Wärmeabgabe einer gedropten Ampulle am ehesten entspricht.

Der Wasserwert ist wie folgt definiert:

$$K = \frac{Q}{(\Delta T_S)} \left[\frac{J}{K}\right]$$

Formel 20 Wasserwert

Durch Einsetzen von Gleichung Formel 19 Joule‘ sches Gesetz erhält man:

$$K = \frac{(U * I * t)}{(\Delta T_S)} \left[\frac{J}{K}\right]$$

Formel 21 Wasserwert

Aus den 20 ***K*** -Werten wird das arithmetische Mittel gebildet, wodurch sich der Wasserwert

$$\textbf{\textit{Wasserwert K}} = \mathbf{7382{,}8} \left[\frac{\boldsymbol{J}}{\boldsymbol{K}}\right]$$

ergibt. Mit den vorliegenden Messwerten für die Wasserwerte kann mit Hilfe der *Standardabweichung vom Mittelwert* (Formel 22 Standardabweichung) die Reproduzierbarkeit einer Messung ermittelt werden.

$$s_x = \sqrt{\left(\frac{\sum x^2 - n * \bar{x}^2}{n-1}\right)}$$

Formel 22 Standardabweichung

Durch Einsetzen der *K* -Werte ergibt sich die
Standardabweichung (s): s = 6,79

2.6.2.2. Kalibrierung mittels Drop

Kalibrierung mittels einer bekannten Menge α-Al_2O_3 Pulvers, welche in eine SiO_2 Ampulle eingeschmolzen wurde (siehe Tabelle 2.6.2.1 K -Werte elektrisch und gedropt). Da die Enthalpie von SiO_2 und α-Al_2O_3 gut bekannt sind (siehe [Barin1], [Barin2]) konnte auf den K - Wert zurückgerechnet werden.

2.6.2.3. Kenndaten des Drop-Kalorimeters

An dieser Stelle sollen alle wichtigen Betriebsdaten aufgelistet werden:

Maximale Ofentemperatur	1400 [K]
Temperatur des Wasserbades	298,15 [K]
Wasserwert K	7382,8 [J/K]
Temperaturkonstanz im Ofen 1500 min	±0,39 [K]
Temperaturkonstanz im Bad 3000 s	±0,0014 [K]
Temperaturkonstanz im Bad 3000 min	±0,0035 [K]
Temperaturkonstanz im Block 3000s	±0,0007 [K]
Temperaturkonstanz im Block 3000 min	±0,0018 [K]
Auflösung der Temperaturänderung des Messblockes mit PT1000	0,0026 [K]
Auflösung der Temperaturänderung des Messblockes mit NTC150	0,00012 [K]
Auflösung der Temperatur des Ofens	0,1 [K]
Kleinste auflösbare Wärmemenge	1,9 [J]

U [V]	I [A]	t [K]	**Δt [K]**	Elektrisch K - Wert [J/mol]	Al2O3 K -Wert [J/mol]
35,080	0,38681	400	0,734434	7390,3	7374,3
35,086	0,38688	425	0,781062	7386,1	7382,3
35,083	0,38684	450	0,827542	7379,8	7385,5
35,149	0,38757	475	0,875974	7386,9	7375,5
34,333	0,37858	500	0,879309	7391,0	7383,2
34,533	0,38078	525	0,934327	7388,7	7382,4
34,225	0,37739	550	0,962706	7379,2	7380,1
34,546	0,38092	560	0,999215	7374,9	7374,3
34,541	0,38087	570	1,015717	7382,7	7377,5
34,566	0,38114	580	1,034750	7384,5	7381,7
35,080	0,38681	590	1,083569	7388,4	7377,4
34,706	0,38269	600	1,076924	7399,8	7383,8
35,249	0,38868	610	1,132645	7378,7	7382,8
30,722	0,33876	620	0,872918	7392,0	7380,0
34,350	0,37876	630	1,111284	7375,7	7377,4
34,865	0,38444	640	1,162831	7377,0	7378,7
33,350	0,36774	650	1,081079	7373,9	7376,9
31,568	0,34809	660	0,984188	7369,0	7377,7
34,541	0,38087	680	1,213721	7370,6	7380,0
34,566	0,38114	700	1,248329	7387,5	7382,5
			Mittelwert	7382,8	7379,7
			σx	8,0121	3,2667

Tabelle 2.6.2.1 K -Werte elektrisch und gedropt

2.6.3. Überprüfung des Kalorimeters mittels einer Silber - Stange

Das Dropkalorimeter wurde vor den ersten Messungen und dann weiterhin in regelmäßigen Abständen (ca. alle vier Wochen) mit einer Silberstange ohne Quarzglasmantel als Probensubstanz überpüft. Mit dieser Methode können auch Fehler, die durch das Quarzglas und dessen Enthalpieberechnung entstehen, ermittelt werden. Ergebnisse siehe Tabelle 2.6.3.1 Enthalpie Silber.

Probenbeschreibung (Silberstange):

- 12,7 mm Durchmesser
- Masse = 98,2829g
- Reinheit: 99,995%
- Lieferant: Heraeus (0094212)

T [K]	Eigene Werte $\Delta H(T_{-298.15K})$ [J/mol]	[Barin1] [Barin2] $\Delta H(T_{-298.15K})$ [J/mol]	Differenz $\Delta H(T_{-298.15K})$ [J/mol]	Differenz ΔH in %
756,8	12163	12168	5	-0,04
794,0	13067	13210	143	-1,0
814,5	13721	13790	69	-0,5
1042,3	20454	20475	21	-0,1
1048,2	20933	20632	301	1,4
1052,6	20645	20765	120	-0,6
1053,0	20803	20778	25	0,1

Tabelle 2.6.3.1 Enthalpie Silber

2.7. Darstellung und Identifizierung der Probensubstanzen

Die Probensubstanzen wurden stöchiometrisch auf einer Analysenwaage eingewogen, in einer Quarzglasampulle unter Vakuum abgeschmolzen. Die Probe wurde dann im Ofen aufgeschmolzen, gut durchgeschüttelt und anschließend getempert. Die Temperzeiten betrugen minimal sechs Wochen. Die Gesamteinwaage betrug in der Regel ca. 15 g, da für die Dropkalorimetrie Probenmengen von ca. 10 g benötigt werden. Der Rest wurde für die Identifizierung benötigt (Röntgenographie, - Sonde, Thermische Analyse (TA)).

2.8. Messungen mit dem Drop-Kalorimeter

2.8.1. Ag_7PS_6

2.8.1.1. Darstellung und Identifizierung von Ag_7PS_6

In einer auf 0,1 bis 0,01 Pa evakuierten Quarzampulle wurde ein stöchiometrisches Gemisch der Elemente aufgeschmolzen (1150 K), gut durchmischt und anschließend noch sechs Wochen bei 1000 K getempert.

Nach [WKuhs], kristallisiert Ag_7PS_6 bei Raumtemperatur kubisch mit der Raumgruppe $P2_13$ und einer Gitterkonstante $a = 10{,}402 \times 10^{-10}$ m. Bei Atmosphärendruck zeigte sich ein rascher reversibler Phasenübergang bei 495 K. Ein Schmelzpunkt wurde nicht angegeben.
Nach [UWickel], wurde der Phasenübergang bei Atmosphärendruck mit 538 K ±2 K, der kongruente Schmelzpunkt mit 1065 K ±2 K ermittelt. Unterhalb von 538 K wurde eine kubische Modifikation mit der Raumgruppe $P2_13$, $a = 10{,}397 \times 10^{-10}$ m bestimmt. Oberhalb 538 K konnte eine kubische azentrische Raumgruppe $F\bar{4}3m$ mit $a = 10{,}486 \times 10^{-10}$m ermittelt werden.
Neuere Untersuchungen von [Andr] zeigten den Phasenübergang bei Atmosphärendruck bei 539 K ±2 K, der kongruente Schmelzpunkt wurde mit 1092 K ±2 K ermittelt.

Die dargestellte Substanz wurde mit Hilfe der thermischen Analyse, röntgenografischer Pulveraufnahme und Elektronenstrahl Mikrosondenaufnahmen überprüft.
In unserer Eigenbau TA wurde bei 539 K ±2 K ein Phasenübergang und bei 1090 K ±2 K das kongruente Aufschmelzen beobachtet.
Die pulverdiffraktometrische Messung ergab unterhalb von 538 K eine kubisch Modifikation mit der Raumgruppe $P2_13$ mit $a = 10{,}40 \times 10^{-10}$ m.

2.8.1.2. Enthalpie und Wärmekapazität von Ag_7PS_6

Mit dem Dropkalorimeter wurde die Enthalpiedifferenz ΔH (H_T-$H_{298,15}$) und daraus die Wärmekapazität von Ag_7PS_6 im Temperaturbereich von 298,15 K bis 1090 K bestimmt (siehe Tabelle 4.1.2.1 Ag_7PS_6 gemessene Werte).
Es wurde eine Phasenumwandlung bei 539 K beobachtet. In dem Temperaturbereich von 298,15 K bis 539 K (siehe Tabelle 4.1.2.2 Ag_7PS_6 interpolierte Werte) ergeben sich für die unten genannten Funktionen folgende Koeffizienten:

$H_T - H_{298,15} = (a \cdot T) + (b \cdot T^{-1}) + c$
$cp = a - (b \cdot T^{-2})$

- a = 573,12
- b = 26906593
- c = -260848
- Std-Err = 2826,1
- r^2 = 0,98966

Aus der Funktionsanpassung von 539 K bis 1090 K (siehe Abbildung 2.8.1.1 Enthalpie von Ag_7PS_6) ergeben sich für die unten genannten Funktionen folgende Koeffizienten:

$H_T - H_{298,15} = (a \cdot T) + (b \cdot T^{-1}) + c$
$cp = a - (b \cdot T^{-2})$

- a = 562,62
- b = 89882283
- c = -356767
- Std-Err. = 5594,81
- r^2 = 0,993814

Betrachtet man die Enthalpiekurve von Ag_7PS_6 (siehe Abbildung 2.8.1.1 Enthalpie von Ag_7PS_6) so kann man zwei Phasenumwandlungen beobachten. Bei 539 K erhält man eine Umwandlungsethalpie von 15032 J/Mol. Ebenso läßt sich die Schmelzenthalpie bei 1090 K berechnen, sie beträgt 57269 J/Mol. Mit den ermittelten Koeffizienten kann durch die erste Ableitung auch die Wärmekapazität bestimmt werden (siehe Abbildung 2.8.1.2 Wärmekapazität von Ag_7PS_6).

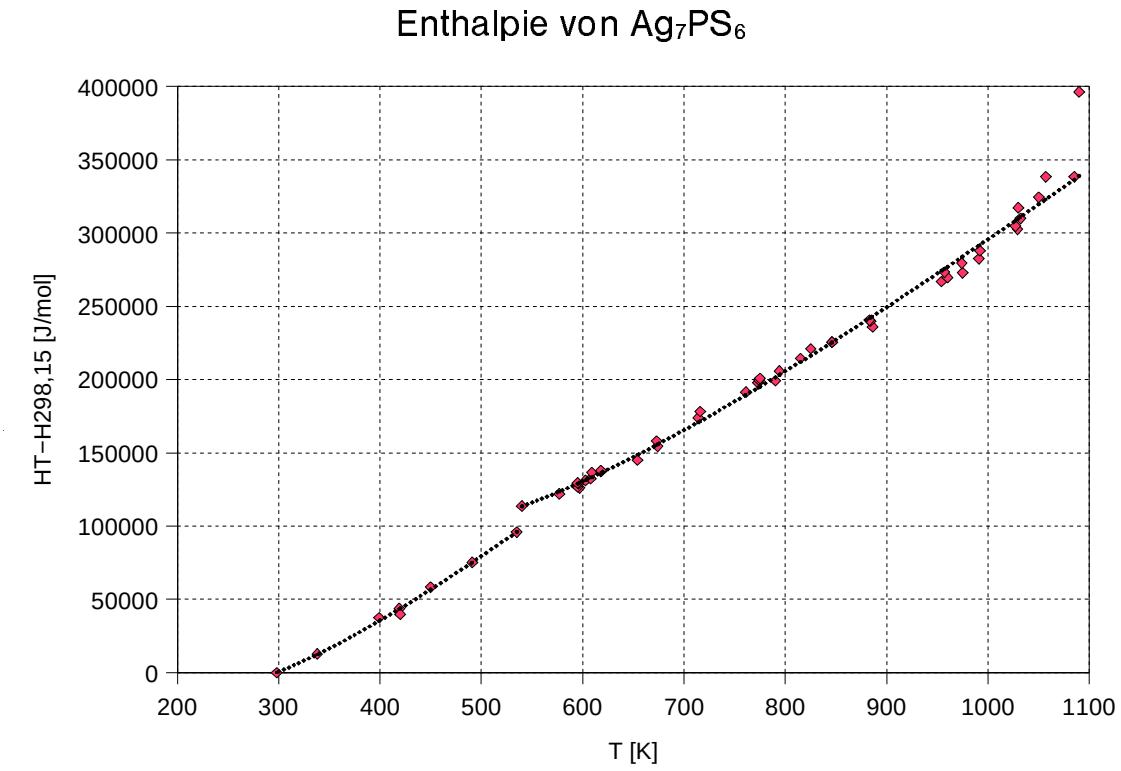


Abbildung 2.8.1.1 Enthalpie von Ag_7PS_6

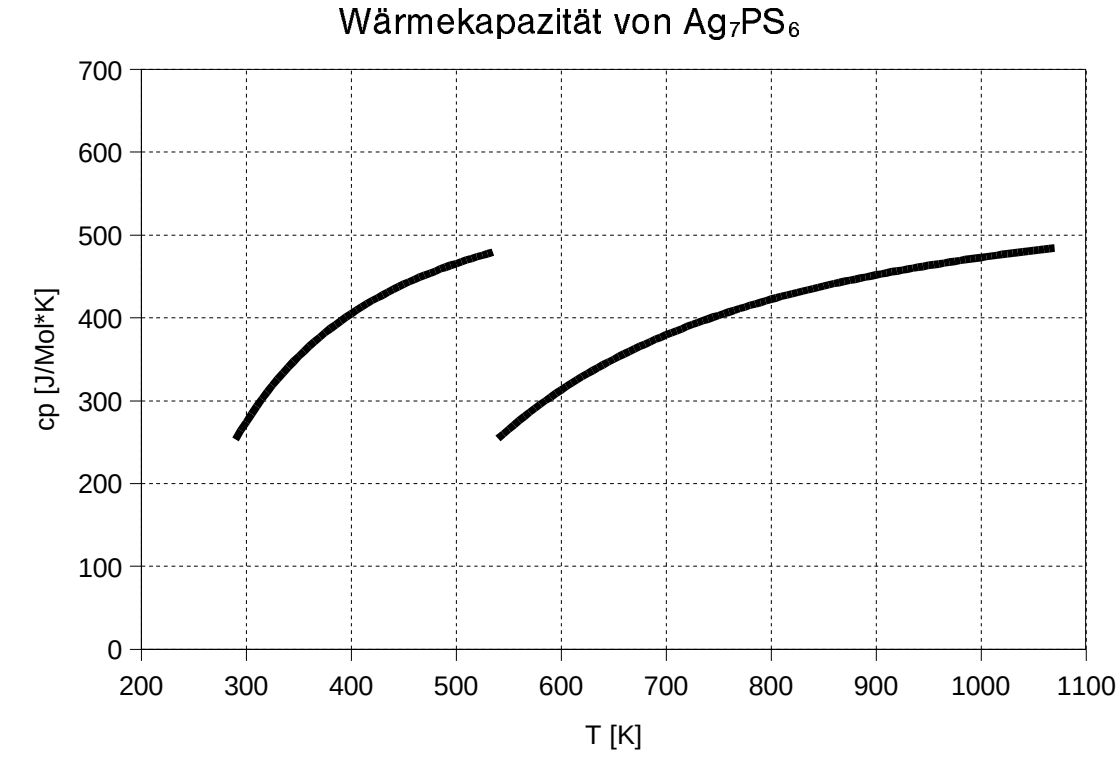


Abbildung 2.8.1.2 Wärmekapazität von Ag_7PS_6

2.8.2. Ag_7PSe_6

2.8.2.1. Darstellung und Identifizierung von Ag_7PSe_6

In einer auf 0,1 bis 0,01 Pa evakuierten Quarzampulle wurde ein stöchiometrisches Gemisch der Elemente aufgeschmolzen (1050 K), gut durchmischt und anschließend noch sechs Wochen bei 900 K getempert.

Nach [WKuhs], kristallisiert Ag_7PSe_6 bei Raumtemperatur kubisch mit der Raumgruppe F43m mit einer Gitterkonstante a = 10,780 x 10^{-10} m. ([WKuhs] a = 10,768 x 10^{-10} m) Bei Atmosphärendruck zeigte sich ein rascher reversibler Phasenübergang [WKuhs], bei 430 K. Ein Schmelzpunkt wurde nicht angegeben. Nach [UWickel], wurde der Phasenübergang bei Atmosphärendruck mit 439 K ±2 K, der kongruente Schmelzpunkt mit 973 K ±2 K ermittelt. Unterhalb von 439 K wurde eine kubisch Modifikation mit der Raumgruppe $P2_13$, a = 10,785 x 10^{-10} m bestimmt. Oberhalb 439 K konnte eine kubische azentrische Raumgruppe F43m mit a = 10,550 x 10^{-10} m ermittelt werden.
Neuere Untersuchungen von [Andr] zeigten den Phasenübergang bei Atmosphärendruck bei 441 K ±2 K, der kongruente Schmelzpunkt wurde mit 976 K ±2 K ermittelt.

Die dargestellte Substanz wurde mit Hilfe der thermischen Analyse, röntgenografischer Pulveraufnahme und Elektronenstrahl Mikrosondenaufnahmen überprüft.
In unserer Eigenbau TA wurde bei 439 K ±2 K ein Phasenübergang und bei 975 K ±2 K das kongruente Aufschmelzen beobachtet.
Die pulverdiffraktometrische Messung ergab unterhalb von 439 K eine kubisch Modifikation mit der Raumgruppe $P2_13$ mit a = 10,78 x 10^{-10}m.

2.8.2.2. Enthalpie und Wärmekapazität von Ag_7PSe_6

Mit dem Dropkalorimeter wurde die Enthalpiedifferenz ΔH (H_T-$H_{298,15}$) und daraus die Wärmekapazität von Ag_7PSe_6 im Temperaturbereich von 298,15 K bis 975 K bestimmt (siehe Tabelle 4.1.2.3 Ag_7PSe_6 gemessene Werte).
Es wurde eine Phasenumwandlung bei 439 K beobachtet. In dem Temperaturbereich von 298,15 K bis 439 K (siehe Tabelle 4.1.2.4 Ag_7PSe_6 interpolierte Werte) ergeben sich für die unten genannten Funktionen folgende Koeffizienten:

$H_T - H_{298,15} = (a \cdot T) + (b \cdot T^{-1}) + c$
$cp = a - (b \cdot T^{-2})$

- a = 878,44
- b = 63940250
- c = -475397
- Std-Err. = 1112,35
- r^2 = 0,998886

Aus der Funktionsanpassung von 439 K bis 975 K (siehe Abbildung 2.8.2.1 Enthalpie

von Ag_7PSe_6) ergeben sich für die unten genannten Funktionen folgende Koeffizienten:

$H_T - H_{298,15} = (a \cdot T) + (b \cdot T^{-1}) + c$
$cp = a - (b \cdot T^{-2})$

- a = 444,44
- b = 16978748
- c = -162049
- Std-Err. = 1881,51
- r^2 = 0,999269

Betrachtet man die Enthalpiekurve von Ag_7PSe_6 (siehe Abbildung 2.8.2.1 Enthalpie von Ag_7PSe_6) so kann man zwei Phasenumwandlungen beobachten. Bei 439 K erhält man eine Umwandlungsethalpie von 14686 J/Mol. Ebenso läßt sich die Schmelzenthalpie bei 975 K berechnen, sie beträgt 41386 J/Mol. Mit den ermittelten Koeffizienten kann durch die erste Ableitung auch die Wärmekapazität bestimmt werden (siehe Abbildung 2.8.2.2 Wärmekapazität von Ag_7PSe_6).

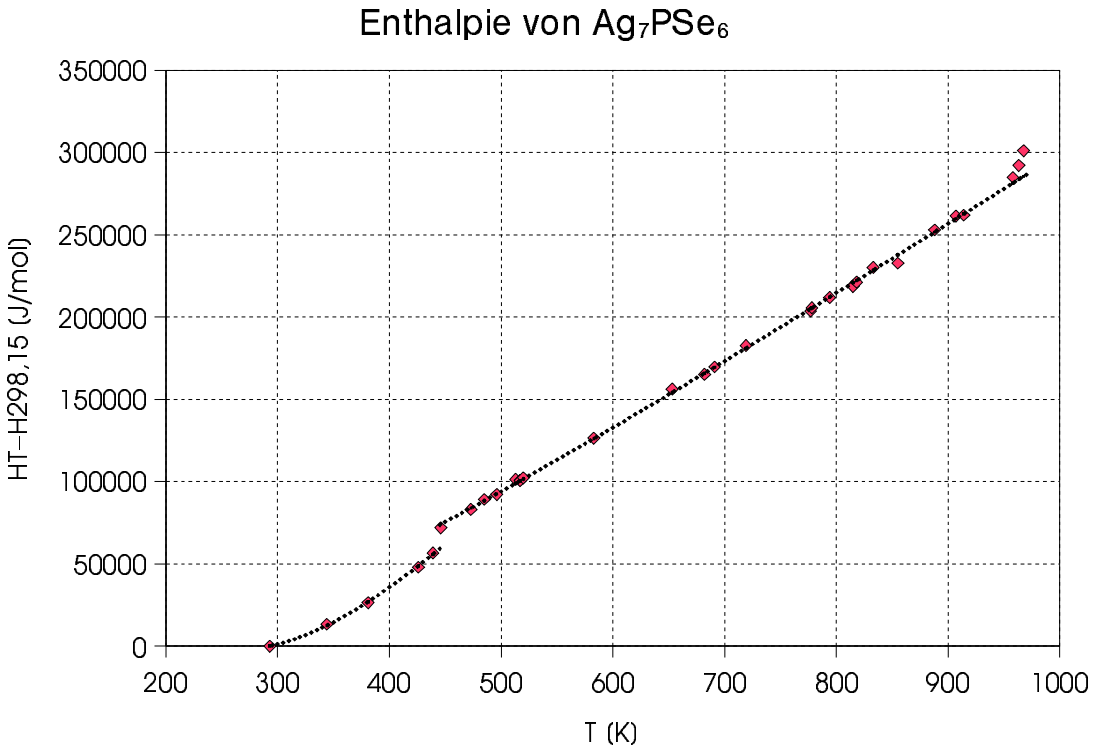


Abbildung 2.8.2.1 Enthalpie von Ag_7PSe_6

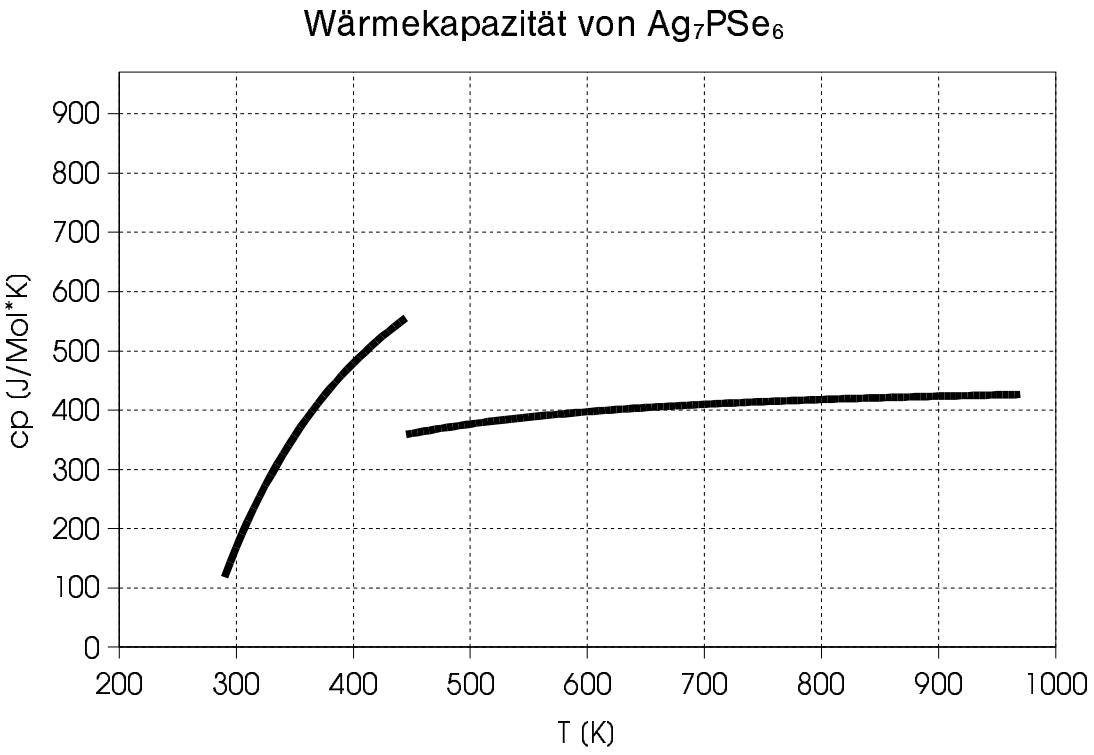


Abbildung 2.8.2.2 Wärmekapazität von Ag_7PSe_6

2.8.3. Ag_7AsS_6

2.8.3.1. Darstellung und Identifizierung von Ag_7AsS_6

In einer auf 0,1 bis 0,01 Pa evakuierten Quarzampulle wurde ein stöchiometrisches Gemisch der Elemente aufgeschmolzen (850 K), gut durchmischt und anschließend noch sechs Wochen bei 800 K getempert.

Nach [UWickel], wurde der Phasenübergang bei Atmosphärendruck mit 533 K ±2 K, der kongruente Schmelzpunkt mit 833 K ±2 K ermittelt. Unterhalb von 533 K wurde eine kubisch Modifikation mit der Raumgruppe $P2_13$, a = 10,469 x 10^{-10} m ±0,002 x 10^{-10} m, bestimmt. Oberhalb 533 K konnte eine kubische azentrische Raumgruppe $F\bar{4}3m$ mit a = 10,550 x 10^{-10} m ±0,005 x 10^{-10} m, ermittelt werden.

Die dargestellte Substanz wurde mit Hilfe der thermischen Analyse, röntgenografischer Pulveraufnahme und Elektronenstrahl Mikrosondenaufnahmen überprüft.
In unserer Eigenbau TA wurde bei 533 K ±2 K, ein Phasenübergang und bei 833 K ±2 K das kongruente Aufschmelzen beobachtet.
Die pulverdiffraktometrische Messung ergab unterhalb von 533 K ±2 K eine kubisch Modifikation mit der Raumgruppe $P2_13$ mit a = 10,469 x 10^{-10} m ±0,002 x 10^{-10} m.

2.8.3.2. Enthalpie und Wärmekapazität von Ag_7AsS_6

Mit dem Dropkalorimeter wurde die Enthalpiedifferenz (H_T - $H_{298,15}$) und daraus die Wärmekapazität von Ag_7AsS_6 im Temperaturbereich von 298,15 K bis 844 K bestimmt (siehe Tabelle 4.1.2.5 Ag_7AsS_6 gemessene Werte).

Es wurde eine Phasenumwandlung von α-Ag_7AsS_6 zu β-Ag_7AsS_6 bei 553 K beobachtet.
In dem Temperaturbereich von 298,15 K bis 553 K (siehe Tabelle 4.1.2.6 Ag_7AsS_6 interpolierte Werte) ergeben sich für die unten genannten Funktionen folgende Koeffizienten:

$H_T - H_{298,15} = (a \cdot T) + (b \cdot T^{-1}) + c$
$cp = a - (b \cdot T^{-2})$

- a = 582,3727364
- b = 29360893,17
- c = -270673,7495
- Std-Err. = 2174,74
- r^2 = 0,996295

Aus der Funktionsanpassung von 553 K bis 833 K (siehe Tabelle 4.1.2.6 Ag_7AsS_6 interpolierte Werte) ergeben sich für die unten genannten Funktionen folgende Koeffizienten:

$H_T - H_{298,15} = (a \cdot T) + (b \cdot T^{-1}) + c$

$cp = a - (b \cdot T^{-2})$

- a = 477,7683642
- b = 34071032,33
- c = -216023,1994
- Std-Err. = 1588,67
- r^2 = 0,998378

Betrachtet man die Enthalpiekurve von Ag_7AsS_6 (siehe Abbildung 2.8.3.1 Enthalpie von Ag_7AsS_6) so kann man zwei Phasenumwandlungen beobachten. Bei 553 K erhält man eine Umwandlungsethalpie von 13568 J/Mol. Ebenso läßt sich die Schmelzenthalpie bei 833 K berechnen, sie beträgt 36458 J/Mol. Mit den ermittelten Koeffizienten kann durch die erste Ableitung auch die Wärmekapazität bestimmt werden (siehe Abbildung 2.8.3.2 Wärmekapazität von Ag_7AsS_6).

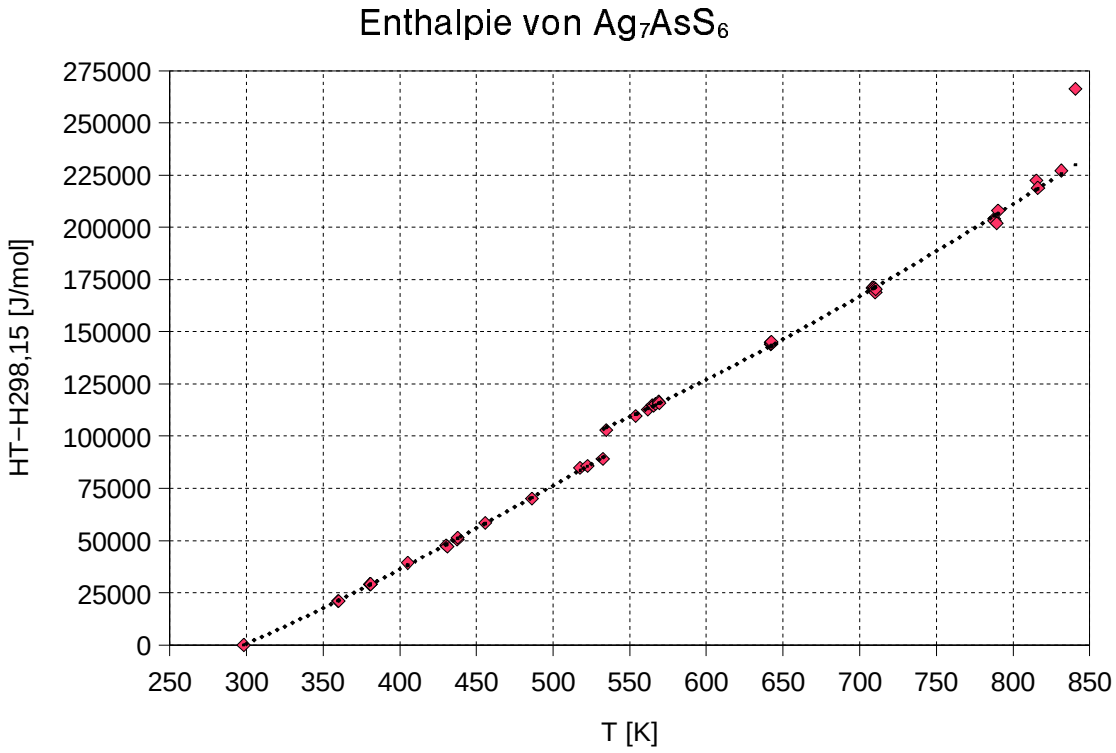


Abbildung 2.8.3.1 Enthalpie von Ag_7AsS_6

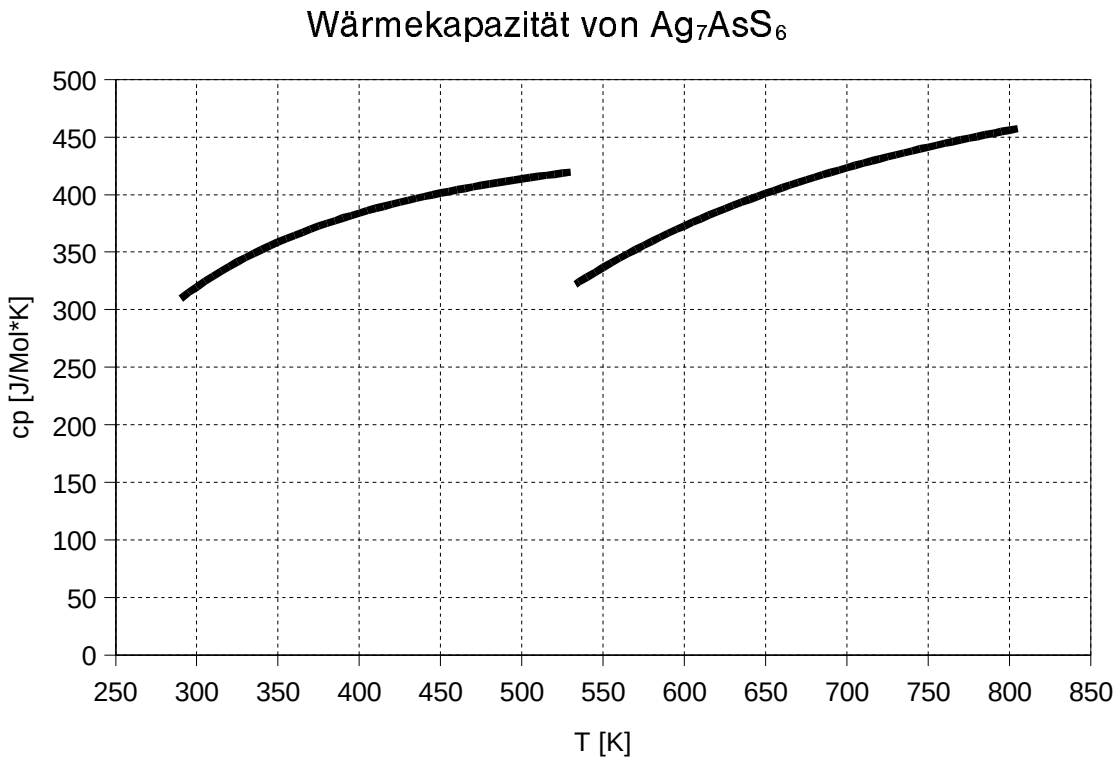


Abbildung 2.8.3.2 Wärmekapazität von Ag_7AsS_6

2.8.4. Ag_7AsSe_6

2.8.4.1. Darstellung und Identifizierung von Ag_7AsSe_6

In einer auf 0,1 bis 0,01 Pa evakuierten Quarzampulle wurde ein stöchiometrisches Gemisch der Elemente aufgeschmolzen (750 K), gut durchmischt und anschließend noch sechs Wochen bei 610 K getempert.

Nach [CCarcaly] und [PToffoli], kristallisiert Ag_7AsSe_6 bei Raumtemperatur kubisch mit der Raumgruppe $P2_13$ mit einer Gitterkonstante $a = 10,876 \times 10^{-10}$ m. Bei Atmosphärendruck zeigte sich ein rascher reversibler Phasenübergang bei 423 K. Die Hochtemperaturphase wird von [CCarcaly] als kubisch ($F\bar{4}3m$) mit einer Gitterkonstante von $10,92 \times 10^{-10}$ m ermittelt Ein Schmelzpunkt wurde nicht angegeben.

Nach [UWickel], wurde der Phasenübergang bei Atmosphärendruck mit 437 K ±2 K, der peritektische Schmelzpunkt mit 633 K ±2 K ermittelt. Unterhalb von 437 K wurde eine kubisch Modifikation mit der Raumgruppe $P2_13$, $a = 10,844 \times 10^{-10}$ m bestimmt. Oberhalb 437 K konnte eine kubische azentrische Raumgruppe $F\bar{4}3m$ mit $a = 10,879 \times 10^{-10}$ m ermittelt werden.

Die dargestellte Substanz wurde mit Hilfe der thermischen Analyse, röntgenografischer Pulveraufnahme und Elektronenstrahl Mikrosondenaufnahmen überprüft.
In unserer Eigenbau TA wurde bei 437 K ±2 K ein Phasenübergang und bei 633 K ±2 K das peritektische Aufschmelzen beobachtet.
Die pulverdiffraktometrische Messung ergab unterhalb von 437 K eine kubische Modifikation mit der Raumgruppe $P2_13$ mit $a = 10,84 \times 10^{-10}$m.

2.8.4.2. Enthalpie und Wärmekapazität von Ag_7AsSe_6

Mit dem Dropkalorimeter wurde die Enthalpiedifferenz ΔH (H_T-$H_{298,15}$) und daraus die Wärmekapazität von Ag_7AsSe_6 im Temperaturbereich von 298,15 K bis 633 K bestimmt (siehe Tabelle 4.1.2.7 Ag_7AsSe_6 gemessene Werte).
Es wurde eine Phasenumwandlung bei 437 K beobachtet. In dem Temperaturbereich von 298,15 K bis 437 K (siehe Tabelle 4.1.2.8 Ag_7AsSe_6 interpolierte Werte) ergeben sich für die unten genannten Funktionen folgende Koeffizienten:

$H_T - H_{298,15} = (a \cdot T) + (b \cdot T^{-1}) + c$
$cp = a - (b \cdot T^{-2})$

- a = 735,4849523
- b = 31866121,58
- c = -326538,5818
- Std-Err. = 6102,93
- r^2 = 0,946115

Aus der Funktionsanpassung von 437 K bis 633 K (siehe Abbildung 2.8.4.1 Enthalpie von Ag_7AsSe_6) ergeben sich für die unten genannten Funktionen folgende Koeffizi-

enten:

$H_T - H_{298,15} = (a \cdot T) + (b \cdot T^{-1}) + c$
$cp = a - (b \cdot T^{-2})$

- a = 518,4796793
- b = 24039418,02
- c = -212543,6205
- Std-Err. = 2188,98
- r^2 = 0,993459

Betrachtet man die Enthalpiekurve von Ag_7AsSe_6 (siehe Abbildung 2.8.4.1 Enthalpie von Ag_7AsSe_6) so kann man nur eine Phasenumwandlungen beobachten. Bei 437 K erhält man eine Umwandlungsethalpie von 1605 J/Mol. Die Schmelzenthalpie läßt sich hier nicht bestimmen, da Ag_7AsSe_6 bei 633 K peritektisch schmilzt. Mit den ermittelten Koeffizienten kann durch die erste Ableitung auch die Wärmekapazität bestimmt werden (siehe Abbildung 2.8.4.2 Wärmekapazität von Ag_7AsSe_6).

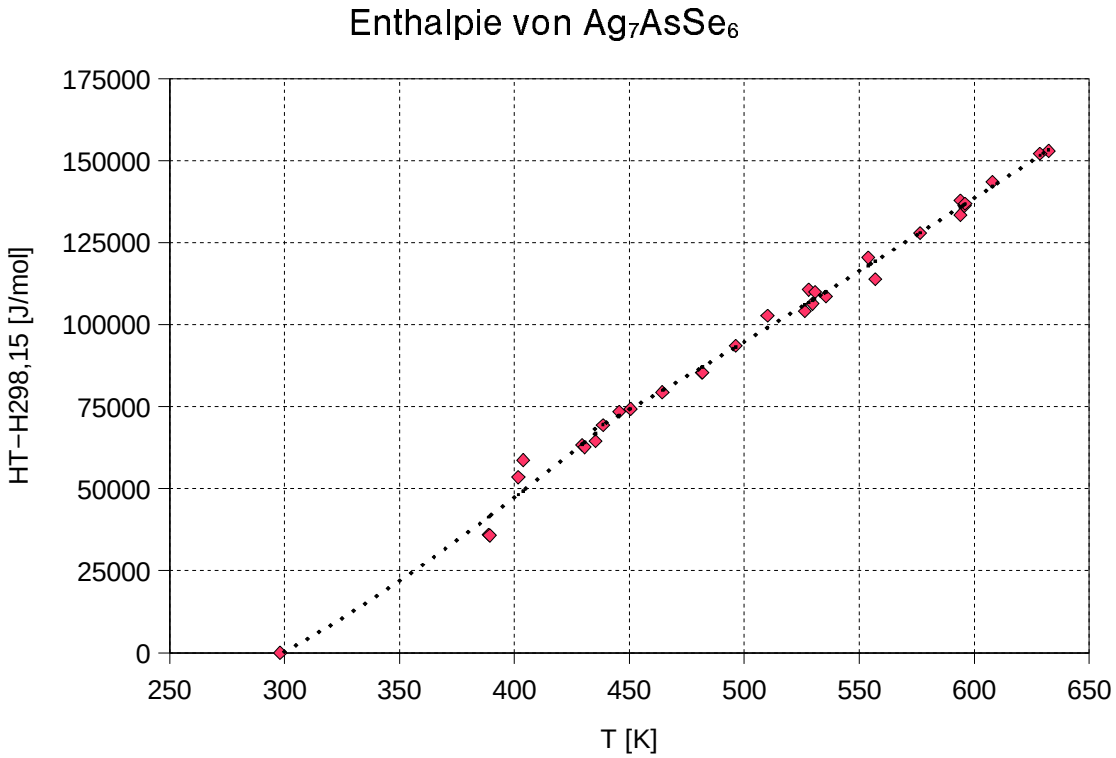


Abbildung 2.8.4.1 Enthalpie von Ag_7AsSe_6

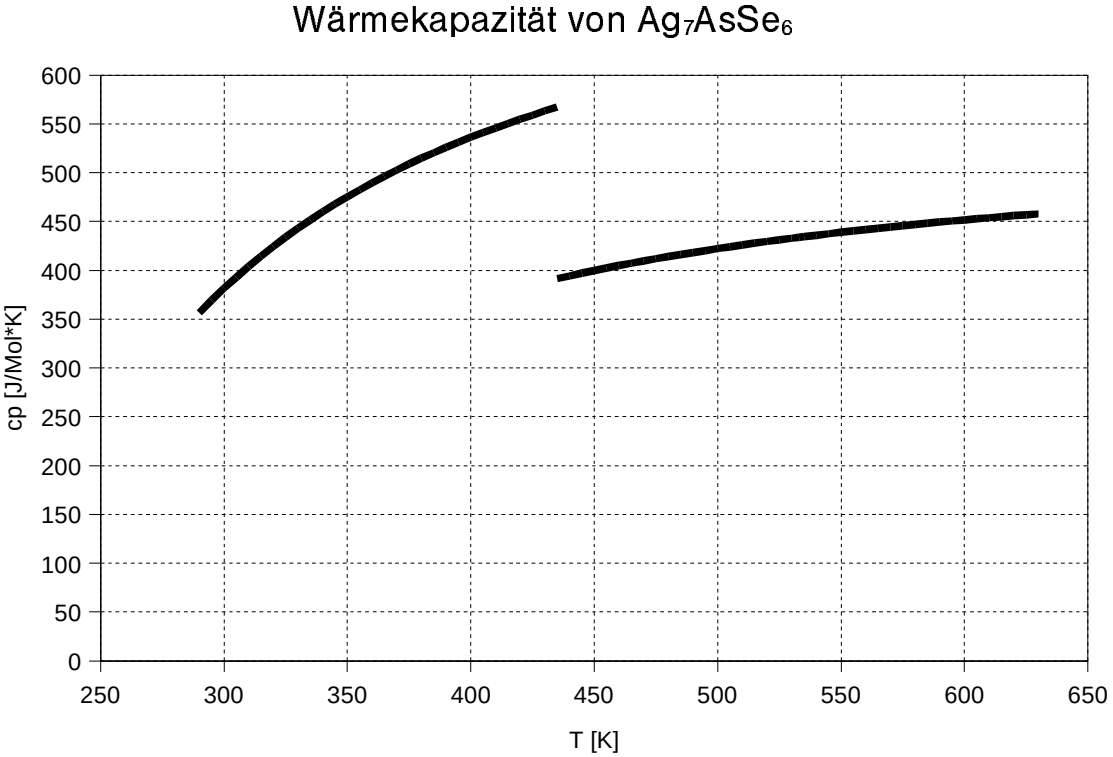


Abbildung 2.8.4.2 Wärmekapazität von Ag_7AsSe_6

2.8.5. Ag_8GeS_6

2.8.5.1. Darstellung und Identifizierung von Ag_8GeS_6

In einer auf 0,1 bis 0,01 Pa evakuierten Quarzampulle wurde ein stöchiometrisches Gemisch der Elemente aufgeschmolzen (1250 K), gut durchmischt und anschließend noch sechs Wochen bei 1100 K getempert.

In der Literatur [Gmel], [HHahn], wird Ag_8GeS_6 wie folgt beschrieben. Bei Raumtemperatur kristallisiert es kubisch - innenzentriert wahrscheinlich mit der Raumgruppe T^3-I23 oder T^5-I2$_1$3 mit einer Gitterkonstante $a = 21{,}19 \times 10^{-10}$ m.
Bei Atmosphärendruck zeigt sich ein rascher reversibler Phasenübergang bei 496 K, in ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit der Gitterkonstante $a = 10{,}70 \times 10^{-10}$ m.
Ag_8GeS_6 schmilzt kongruent bei 1228 K [Goroch].

Laut Literatur [GEulenberger] wird unterhalb von 496 K eine orthorhombische Raumgruppe Pna2$_1$ mit
- $a = 15{,}149 \times 10^{-10}$ m
- $b = 7{,}476 \times 10^{-10}$ m
- $c = 10{,}589 \times 10^{-10}$ m

gefunden. Hiernach wird das Ge-S Teilgitter als eine orthorhombische Deformation eines Ge-S Grundgitters mit der azentrischen Raumgruppe F$\bar{4}$3m beschrieben

Die dargestellte Substanz wurde mit Hilfe der thermischen Analyse, röntgenografischer Pulveraufnahme und Elektronenstrahl Mikrosondenaufnahmen überprüft. In unserer Eigenbau TA wurde bei 496 K ±2 K ein Phasenübergang und bei 1228 K ±5 K das kongruente Aufschmelzen beobachtet. Die Zusammensetzung wurde mit Hilfe einer Elektronenstrahlmikrosonde überprüft. Die pulverdiffraktometrische Messung ergab unterhalb von 496 K die orthorhombische Raumgruppe Pna2$_1$ mit
- $a = 15{,}14 \times 10^{-10}$ m
- $b = 7{,}47 \times 10^{-10}$ m
- $c = 10{,}59 \times 10^{-10}$ m.

2.8.5.2. Enthalpie und Wärmekapazität von Ag_8GeS_6

Mit dem Dropkalorimeter wurde die Enthalpiedifferenz ΔH (H_T-$H_{298,15}$) und daraus die Wärmekapazität von Ag_8GeS_6 im Temperaturbereich von 298,15 K bis 1228 K bestimmt (siehe Tabelle 4.1.2.9 Ag_8GeS_6 gemessene Werte).
Es wurde eine Phasenumwandlung bei 496 K beobachtet. In dem Temperaturbereich von 298,15 K bis 496 K (siehe Tabelle 4.1.2.9 Ag_8GeS_6 gemessene Werte) ergeben sich für die unten genannten Funktionen folgende Koeffizienten:

$H_T - H_{298,15} = (a \cdot T) + (b \cdot T^{-1}) + c$
$cp = a - (b \cdot T^{-2})$

- a = 543,1667516
- b = 6677409,392

- c = -183359,2992
- Std-Err = 1875,34
- r^2 = 0,997983

Aus der Funktionsanpassung von 496 K bis 1228 K (siehe Tabelle 4.1.2.9 Ag_8GeS_6 gemessene Werte) ergeben sich für die unten genannten Funktionen folgende Koeffizienten:

$H_T - H_{298,15} = (a \cdot T) + (b \cdot T^{-1}) + c$
$cp = a - (b \cdot T^{-2})$

- a = 567,2296546
- b = 10926976,37
- c = -192612,1349
- Std-Err. = 1875,34
- r^2 = 0,997983

Betrachtet man die Enthalpiekurve von Ag_8GeS_6 (siehe Abbildung 2.8.5.1 Enthalpie von Ag_8GeS_6 und Tabelle 4.1.2.10 Ag_8GeS_6 interpolierte Werte) so kann man zwei Phasenumwandlungen beobachten. Bei 496 K erhält man eine Umwandlungsethalpie von 11250 J/Mol. Ebenso läßt sich die Schmelzenthalpie bei 1228 K berechnen, sie beträgt 102000 J/Mol. Mit den ermittelten Koeffizienten kann durch die erste Ableitung auch die Wärmekapazität bestimmt werden. (siehe Abbildung 2.8.5.2 Wärmekapazität von Ag_8GeS_6), diese ist hier über die Phasen fast konstant.

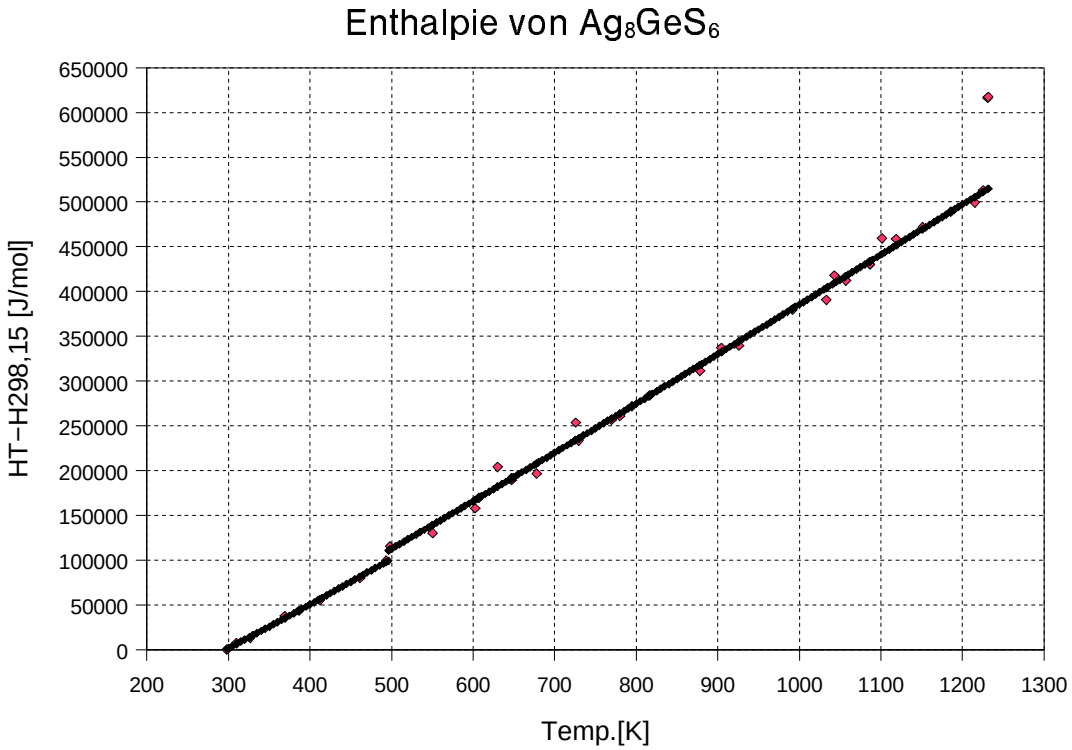


Abbildung 2.8.5.1 Enthalpie von Ag_8GeS_6

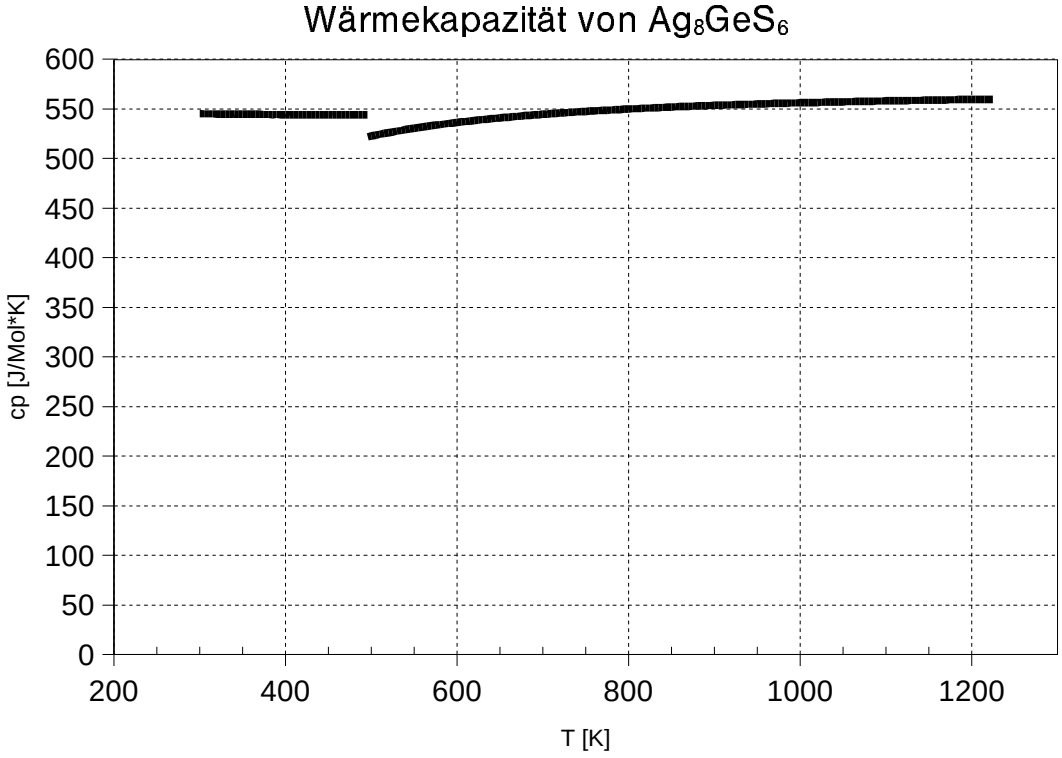


Abbildung 2.8.5.2 Wärmekapazität von Ag_8GeS_6

2.8.6. Ag_8GeSe_6

2.8.6.1. Darstellung und Identifizierung von Ag_8GeSe_6

In einer auf 0,1 bis 0,01 Pa evakuierten Quarzampulle wurde ein stöchiometrisches Gemisch der Elemente aufgeschmolzen (1250 K), gut durchmischt und anschließend noch sechs Wochen bei 1100 K getempert.

Unterhalb von 277 K [Gmel] existiert eine nicht kubische α-Form [Goroch]. Bei Raumtemperatur liegt Ag_8GeSe_6 in der β-Form nach [HHahn] primitiv kubisch mit $a = 10{,}91 \times 10^{-10}$ m wahrscheinlich mit der Raumgruppe O^2-$P4_232$, bzw. nach [Goroch] $a = 10{,}95 \times 10^{-10}$ m. Nach späteren Untersuchungen wurde bei Raumtemperatur von [CPistorius] eine monokline Phase postuliert.
Beim Erwärmen geht die β-Form bei $t_{\beta,\gamma} = 321$ K in die kubisch-flächenzentrierte γ-Form $a = 10{,}99 \times 10^{-10}$ m über [Goroch], [CPistorius]. Ag_8GeSe_6 schmilzt bei 1175 K kongruent laut [Goroch] und [JFlahau].

Die dargestellte Substanz wurde mit Hilfe der thermischen Analyse, röntgenografischer Pulveraufnahme und Elektronenstrahl Mikrosondenaufnahmen überprüft.
In unserer Eigenbau TA wurde bei 322 K ±2 K ein Phasenübergang von der β- in die γ-Form und bei 1175 K ±5 K das kongruente Aufschmelzen beobachtet. Die pulverdiffraktometrische Messung ergab unterhalb bei Raumtemperatur (β-Form) eine kubische Raumgruppe mit $a = 10{,}93 \times 10^{-10}$ m.

2.8.6.2. Enthalpie und Wärmekapazität von Ag_8GeSe_6

Mit dem Dropkalorimeter wurde die Enthalpiedifferenz ΔH (H_T-$H_{298,15}$) und daraus die Wärmekapazität von Ag_8GeSe_6 im Temperaturbereich von 321 K bis 1175 K bestimmt (siehe Abbildung 2.8.6.1 Enthalpie von Ag_8GeSe_6).
Die Phasenumwandlung bei 321 K konnte mit dem Drop Kalorimeter zwar beobachtet werden (ein Messpunkt unterhalb von 321 K), eine Auswertung ist hier jedoch nicht sinnvoll, da die Phasenumwandlung sehr nahe an der unteren Messgrenze des Kalorimeters liegt.
Daher wurde hier nur der Temperaturbereich von 321 K bis 1175 K (siehe Tabelle 4.1.2.11 Ag_8GeSe_6 gemessene Werte) betrachtet. Es ergaben sich im Temperaturbereich 321 K bis 1175 K für die unten genannten Funktionen folgende Koeffizienten:

$H_T - H_{298,15} = (a \cdot T) + (b \cdot T^{-1}) + c$
$cp = a - (b \cdot T^{-2})$

- a = -80174,188
- b = 4949,02
- c = 399,836
- Std-Err. = 4450,93
- r^2 = 0,998098

Die interoplierten Werte sind in Tabelle 4.1.2.12 Ag_8GeSe_6 interpolierte Werte dargestellt. Betrachtet man die Enthalpiekurve von Ag_8GeSe_6 (siehe Abbildung 2.8.6.1 Enthalpie von Ag_8GeSe_6) so kann man hier nur die Schmelzenthalpie bei 1175 K ermitteln, sie beträgt 154286 J/Mol. Mit den ermittelten Koeffizienten kann durch die erste Ableitung auch die Wärmekapazität bestimmt werden (siehe Abbildung 2.8.6.2 Wärmekapazität von Ag_8GeSe_6).

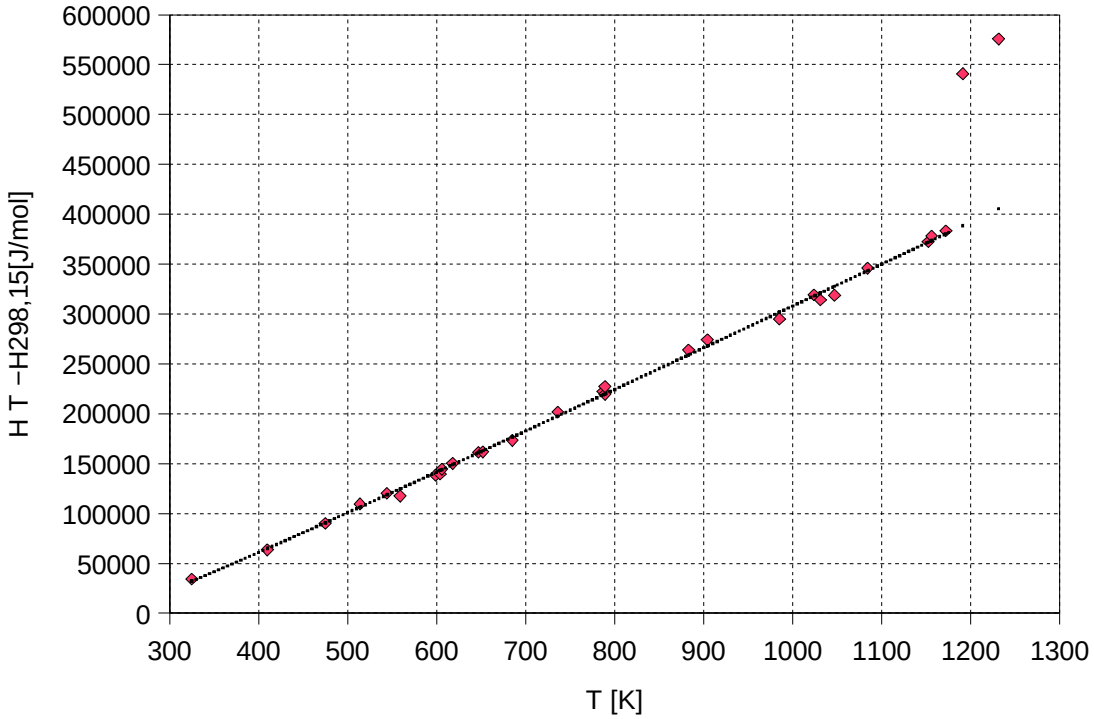


Abbildung 2.8.6.1 Enthalpie von Ag_8GeSe_6

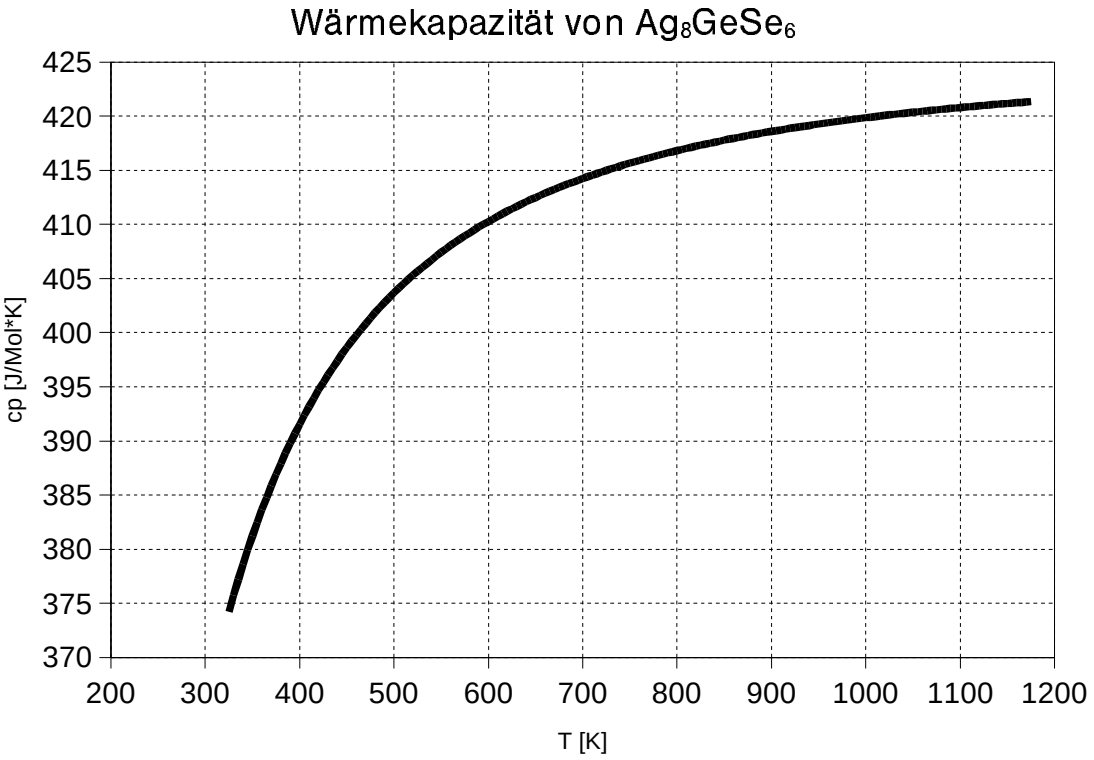


Abbildung 2.8.6.2 Wärmekapazität von Ag_8GeSe_6

2.8.7. Ag_8GeTe_6

2.8.7.1. Darstellung und Identifizierung von Ag_8GeTe_6

In einer auf 0,1 bis 0,01 Pa evakuierten Quarzampulle wurde ein stöchiometrisches Gemisch der Elemente aufgeschmolzen (960 K), gut durchmischt und anschließend noch sechs Wochen bei 920 K getempert.

In der Literatur [Gmel], werden außer der γ-Phase (Existenzbereich 246 K bis 918 K [Goroch]) noch zwei weitere Phasen beschrieben. Die Umwandlungstemperatur ($t_{\beta\gamma}$) [CPistorius] wird unter Atmosphärendruck bei $t_{\beta\gamma} = 246$ K beim Erwärmen, bei $t_{\gamma\beta} = 236$ K beim Abkühlen gefunden. Die Umwandlungstemperatur ($t_{\alpha\beta}$) wird bei $t_{\alpha\beta} = 227$ K gefunden.
Bei Raumtemperatur liegt Ag_8GeTe_6 in der γ-Form nach [Goroch] kubisch-flächenzentriert mit $a = 11{,}570 \times 10^{-10}$ m, nach [Katty] mit der azentrischen Raumgruppe $F\bar{4}3m$ mit $a = 11{,}563 \times 10^{-10}$ m, nach [Range] rhomboedrisch mit $a = 8{,}176 \times 10^{-10}$ m $\alpha = 60{,}0°$.

Die dargestellte Substanz wurde mit Hilfe der thermischen Analyse, röntgenografischer Pulveraufnahme und Elektronenstrahl Mikrosondenaufnahmen überprüft.
In unserer Eigenbau TA wurde bei 918 K ±2 K das peritektische Aufschmelzen beobachtet. Die pulverdiffraktometrische Messung ergab bei Raumtemperatur (γ-Form) eine kubische Raumgruppe, wahrscheinlich $F\bar{4}3m$ mit $a = 11{,}56 \times 10^{-10}$ m.

2.8.7.2. Enthalpie und Wärmekapazität von Ag_8GeTe_6

Mit dem Dropkalorimeter wurde die Enthalpiedifferenz ΔH (H_T-$H_{298,15}$) und daraus die Wärmekapazität von Ag_8GeTe_6 im Temperaturbereich von 298,15 K bis 918 K bestimmt (siehe Tabelle 4.1.2.13 Ag_8GeTe_6 gemessene Werte).
In dem Temperaturbereich von 298 K bis 918 K ergeben sich für die unten genannten Funktionen folgende Koeffizienten:

$H_T - H_{298,15} = (a \cdot T) + (b \cdot T^{-1}) + c$
$cp = a - (b \cdot T^{-2})$

- a = 486,6644
- b = 13744254
- c = -184634,1
- Std-Err. = 4887,29
- r^2 = 0,996709

Die interoplierten Werte sind in Tabelle 4.1.2.14 Ag_8GeTe_6 interpolierte Werte dargestellt.
Im Falle von Ag_8GeTe_6 kann mit dem Dropkalorimeter kein Phasenübergang beobachtet werden, da die Phasenübergänge entweder unterhalb 300 K liegen oder es sich hier um ein peritektisches Aufschmelzen handelt

(siehe Abbildung 2.8.7.1 Enthalpie von Ag_8GeTe_6). Mit den ermittelten Koeffizienten kann durch die erste Ableitung auch die Wärmekapazität bestimmt werden (siehe Abbildung 2.8.7.2 Wärmekapazität von Ag_8GeTe_6)

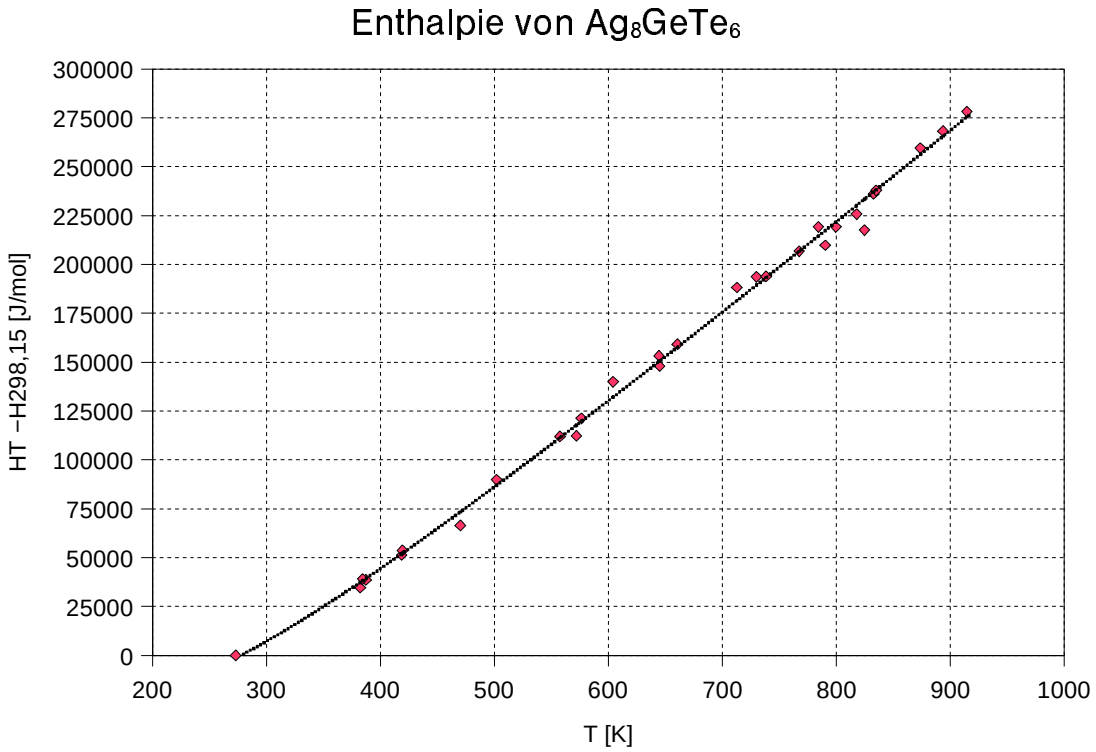


Abbildung 2.8.7.1 Enthalpie von Ag_8GeTe_6

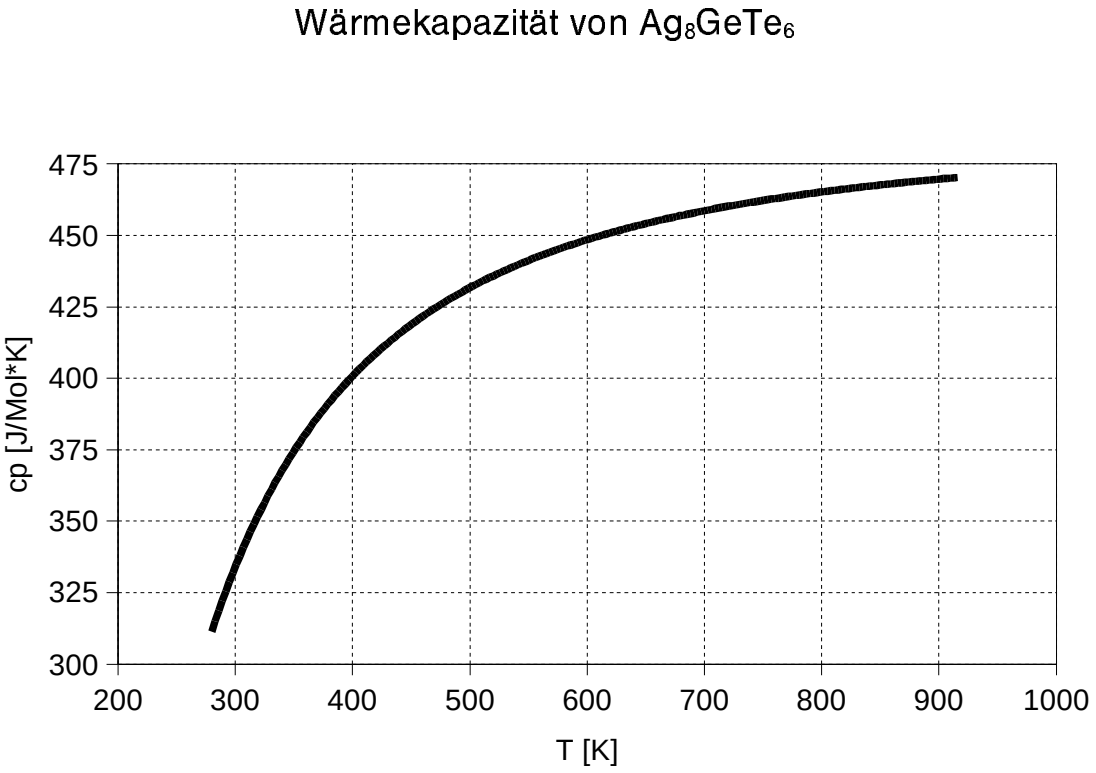


Abbildung 2.8.7.2 Wärmekapazität von Ag_8GeTe_6

3. Diffusion an kristallinen Feststoffen

3.1. Ziel der Versuche

Das Ziel dieser Arbeit ist es neue Verbindungen durch Diffusion darzustellen und / oder Phasen zu bestimmen. Anlass für dies Überlegung war die Tatsache, dass in dem System CoO-TiO_2 durch Diffusion das komplette Verbindungsspektrum dargestellt werden kann (siehe Abbildung 3.2.1.1 Phasendiagramm CoO - TiO_2 und Abbildung 3.2.2.1 Cobalt - Titanoxid - Diffusionsprofil). Bei einem geeigneten System können somit durch einen Linienscan alle Phasen eines Systems bestimmt werden.

3.1.1. Kurze Beschreibung der Mikrosonde

3.1.1.1. Probenart und Menge

Die Elektronenstrahl-Mikrosonde erlaubt ab der Ordnungszahl 5 (Bor) die qualitative und quantitative Analyse aller chemischen Elemente. Voraussetzung hierbei ist allerdings die Vakuumbeständigkeit der Proben.
Die Analyse kann im Idealfall auf einer sehr kleinen Stelle, erfolgen ca. 2 bis 3 μm^2. Somit sind auch kurze Diffusionsstrecken gut zu messen.

3.1.1.2. Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenzen liegen bei Routine-Aufwand im Bereich von 0,5 Gew. % und können mit erhöhtem Messaufwand bis auf wenige Hundert ppm verbessert werden. Wie gut die Nachweisgrenze für ein bestimmtes Element im Einzelfall ist, hängt vom Element und vom zu untersuchenden Material ab.

3.1.1.3. Messmethode

Die Probe wird mit Elektronen hoher Energie beschossen, wodurch in der Probe eine elementspezifische Röntgenstrahlung erzeugt wird. Mit Hilfe der Kristallspektrometern kann man diese Röntgenstrahlung in einem Zählrohr messen.

In einem Kristallspektrometer wird die für ein spezifisches chemisches Element charakteristische Strahlung über einen Kristall herausgefiltert und dann auf einen Gasdurchflußzähler (Proportional-Zählrohr) reflektiert. Hier wird dann jeweils diese eine spezifische Wellenlänge (die einem bestimmten chemischen Element entspricht) gemessen. Eine größere Anzahl von Elementen kann dadurch bestimmt werden, dass man die Kristalle in den Spektrometern nacheinander so einstellt, dass unterschiedliche Röntgenstrahlen in den Detektor reflektiert werden. Durch die Verwendung von drei Spektrometern, können gleichzeitig drei verschiedene Elemente erfasst werden.

3.1.1.4. Gerätetyp

Alle in dieser Arbeit erstellten Messungen wurden mit einer Cameca SX50 Mikrosonde an der Universität Osnabrück gemacht. Diese Sonde verfügt über drei wellendispersive Spektrometer die mit LiF, TAP, PET, PC1 und PC2 Kristallen ausgerüstet sind (siehe Tabelle 3.1.1.1 Kristallbestückung der Spektrometer).

Spektrometer 1	Spektrometer 2	Spektrometer 3
PET	PET	PET
LIF	-	PC1
TAP	-	PC2
-	LIF	TAP

Tabelle 3.1.1.1 Kristallbestückung der Spektrometer

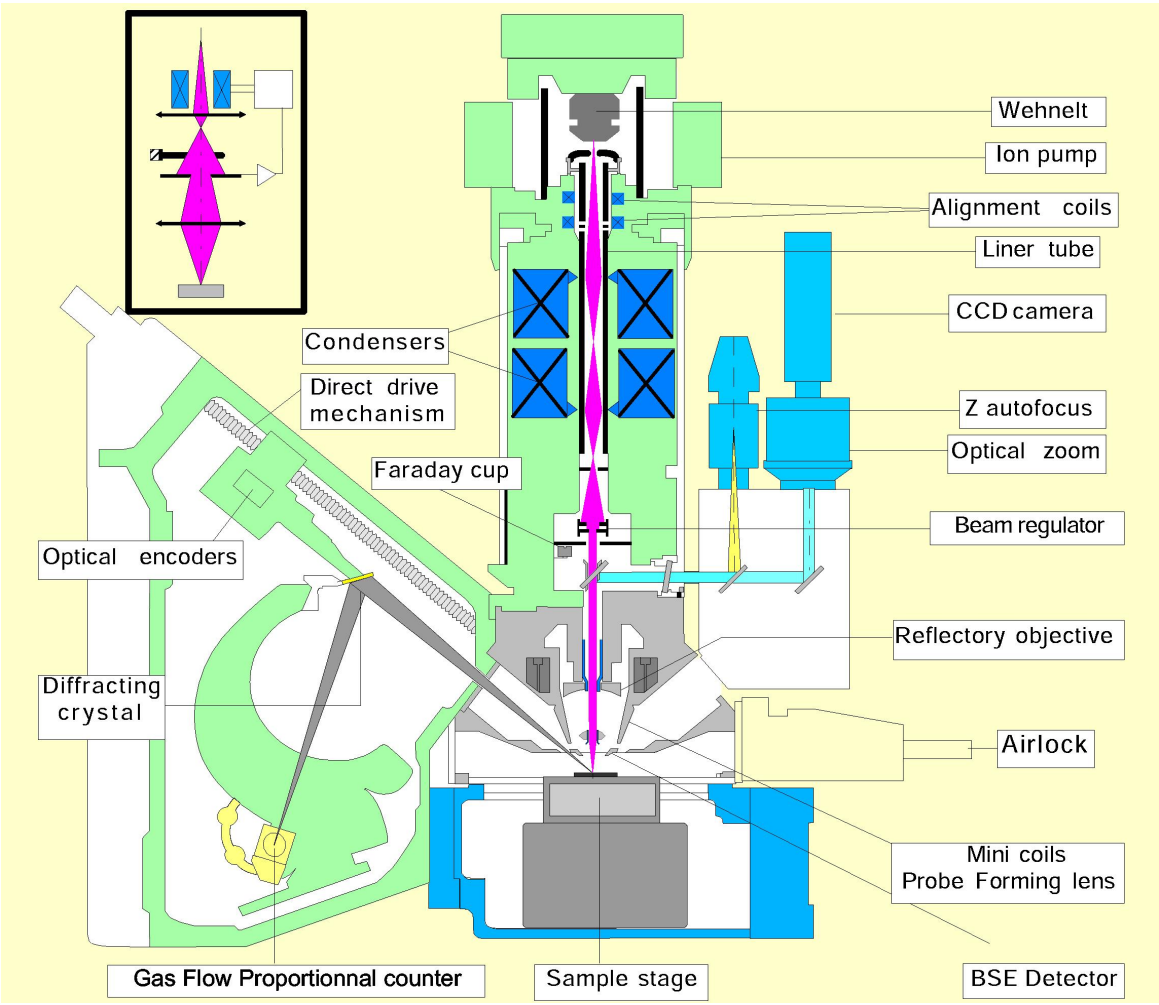


Abbildung 3.1.1.1 Schemazeichnung SX50

3.2. Eigene Vorarbeiten

Mit Hilfe von Diffusionsproben kann man versuchen, die Konstitution eines Mehrstoffsystems zu bestimmen. Grundlage dieser Methode ist die ortsaufgelöste quantitative chemische Analyse mit der Mikrosonde im μm-Bereich, wobei jedoch gerade diese hohe laterale Auflösung besondere Anforderungen an die Präparation stellt. Zur Herstellung einer Diffusionsprobe bringt man die zu untersuchenden Elemente bzw. Verbindungen des Systems an einer planaren Fläche in Kontakt und tempert die Probe bei geeigneter Temperatur. An der Kontaktfläche finden dann Diffusionsprozesse der beteiligten Verbindungen statt, die im Idealfall zu einer kompletten Bildung aller möglichen stabilen Phasen des Systems führen. Diese lassen sich dann mit der Mikrosonde anhand von Konzentrationsmessungen am Querschliff der Probe nachweisen.

3.2.1. Das System Cobaltoxid - Titandioxid

Das System Cobaltoxid - Titandioxid ist bereits lange bekannt und gut erforscht. Siehe Abbildung 3.2.1.1 Phasendiagramm CoO - TiO_2. Dies System wurde als Beispiel oder „Idealsystem“ herangezogen und diese Methode eingeübt.

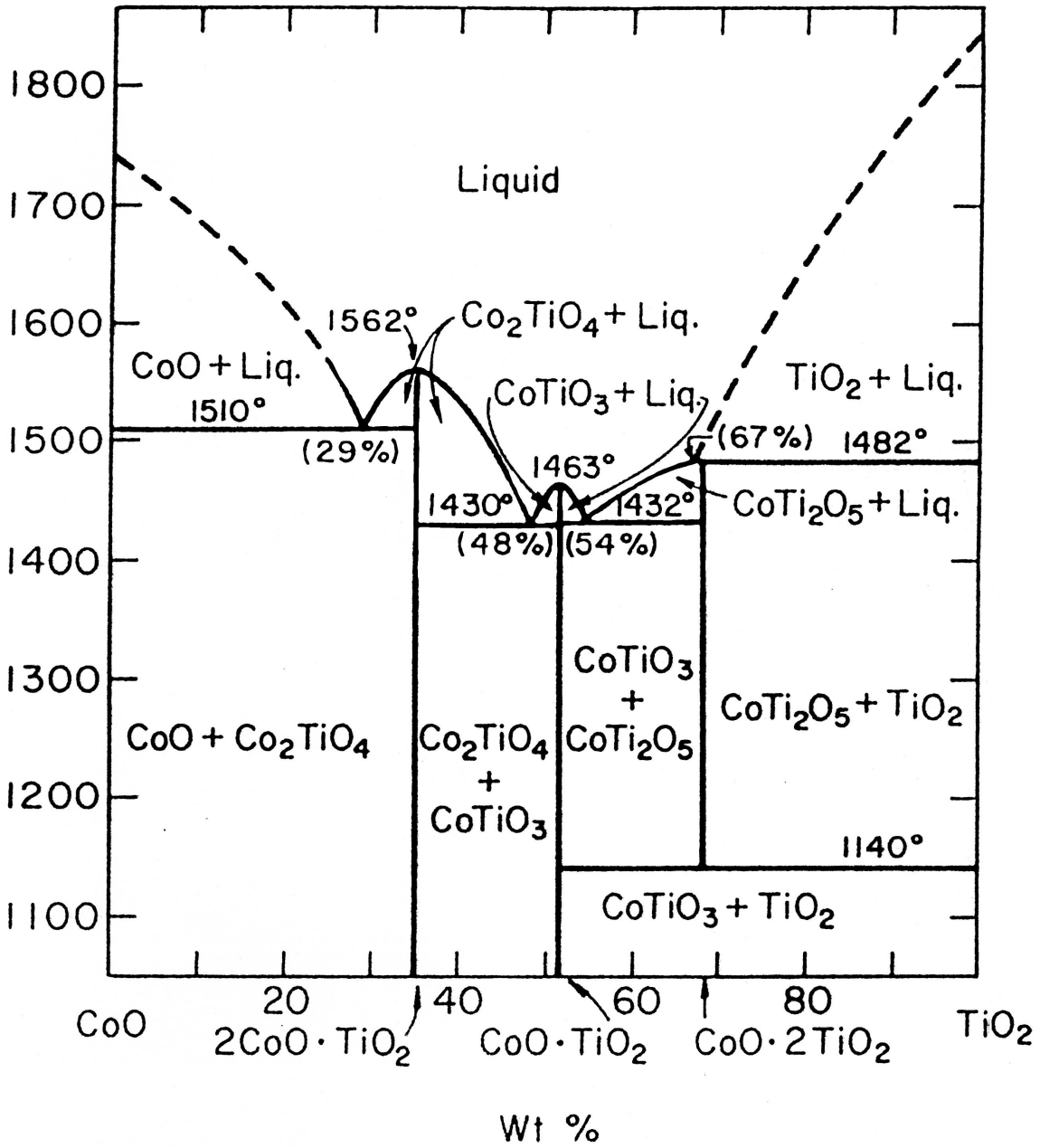


Abbildung 3.2.1.1 Phasendiagramm CoO - TiO_2

3.2.1.1. Pulverproben Cobaltoxid - Titandioxid

Hierzu wurden zuerst Pulverproben der Verbindungen zu Tabletten gepresst, die dann anschließend unter Druck aneinander gebracht getempert wurden. Bei der Analyse konnten jedoch die erwarteten Phasen nicht nachgewiesen werden. Es zeigte sich, dass aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten der beteiligten Diffusi-

onsprozesse eine Unterscheidung einzelner Phasen nicht möglich war, da die stattfindende Oberflächendiffusion die Effekte der Phasenausbildung durch Volumendiffusion überdeckte.

3.2.2. Einkristallproben Cobaltoxid - Titandioxid

Daraufhin wurden statt mit Pulverproben die Versuche mit Einkristallen der Oxide durchgeführt. Die anschließende Analyse zeigte bei einer linienförmigen Abtastung der Probe in Diffusionsrichtung die exakte Einstellung der diversen Phasen in eindrucksvoller Weise (siehe.Abbildung 3.2.2.1 Cobalt - Titanoxid - Diffusionsprofil) In den Abbildung 3.2.2.2 Image Sonde Titan und Abbildung 3.2.2.3 Image Sonde Cobalt werden die Titankonzentrationen,von links nach rechts fallend bzw. die Cobaltkonzentrationen, von links nach rechts steigend in einem Querschliff als unterschiedliche Farben dargestellt.

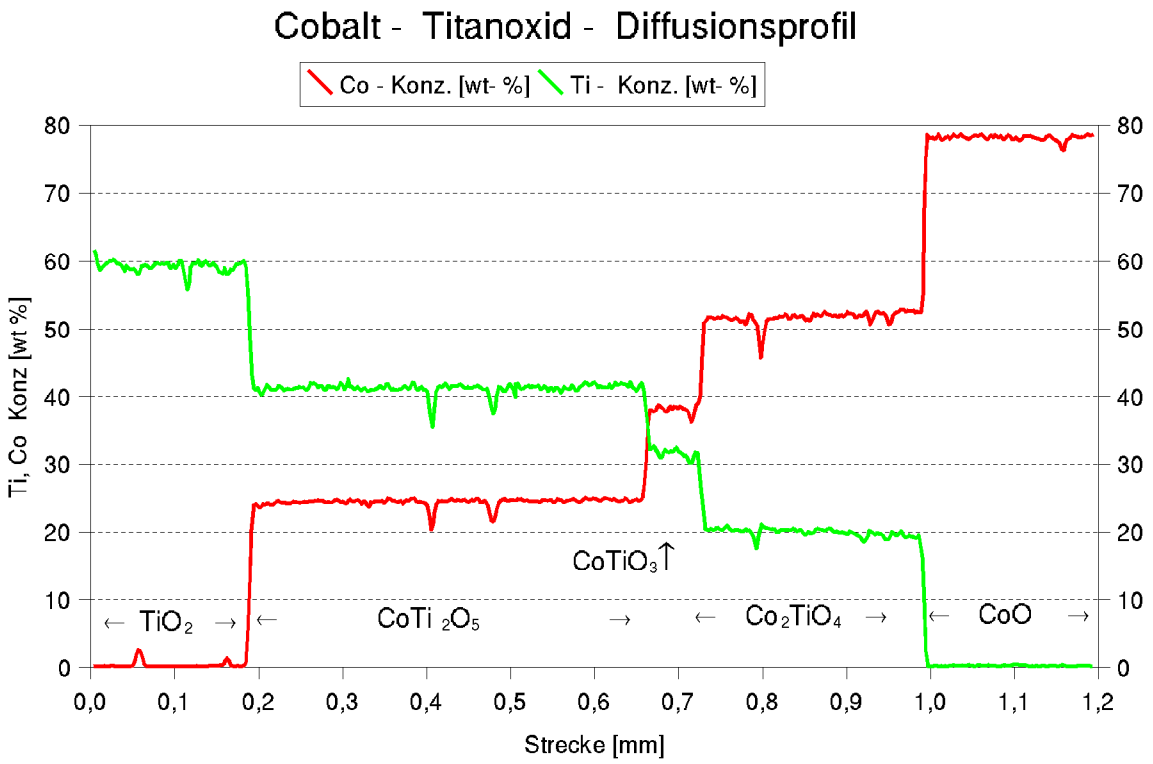


Abbildung 3.2.2.1 Cobalt - Titanoxid - Diffusionsprofil

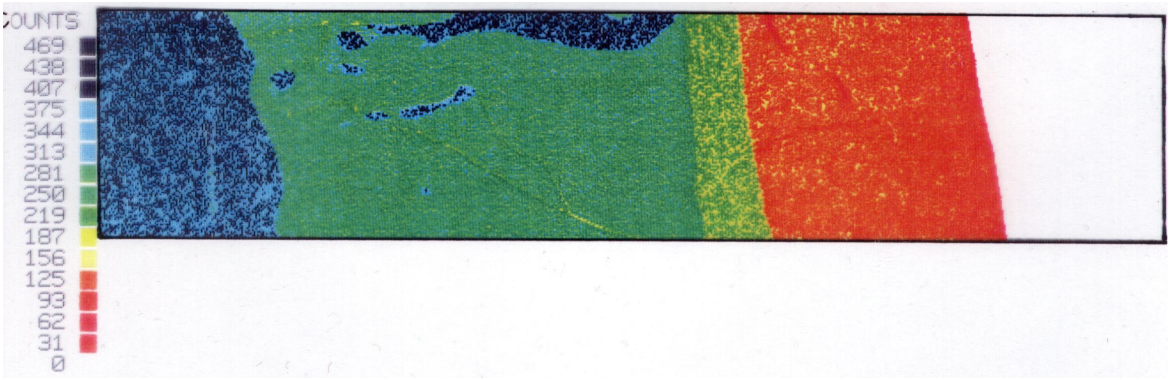


Abbildung 3.2.2.2 Image Sonde Titan

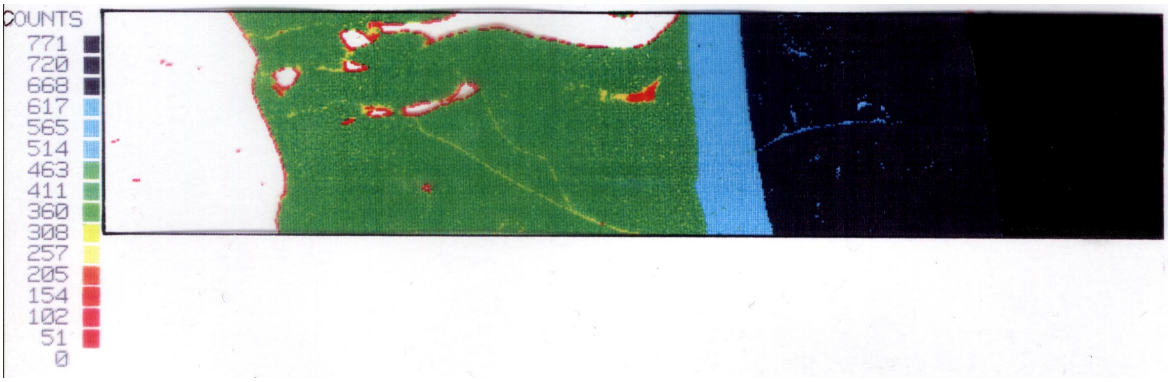


Abbildung 3.2.2.3 Image Sonde Cobalt

Die Methode der Konstitutionsbestimmung mittels Diffusionsproben wurde erfolgreich implementiert. Die Anwendung dieser Methode bedingt jedoch den Einsatz von Einkristallen der beteiligten Verbindungen und Elemente. Eine Untersuchung von neuen Systemen ist demnach von der Verfügbarkeit von Einkristallen der zu untersuchenden Verbindungen abhängig.

3.3. Diffusion von Selen in Einkristalle der Form Cu_6PS_5X (X=Halogen)

3.3.1. Variante der Diffusion an Einkristallen

Es stellte sich als sehr problematisch dar, die Einkristalle plan und mit hohem Druck aufeinander zu pressen. Versuche mit Federkraft und verschiedenen Einbettmassen wurden durchgeführt. Diese waren präparativ sehr aufwendig und oft erfolglos, da die Federkraft bei hohen Temperaturen nachlässt oder die Einbettmasse mit den Kristallen (meist undefiniert) reagierte. Auch wurde teilweise der Spalt zwischen den Kristallen mit steigender Reaktionszeit immer größer siehe Abbildung 3.3.1.1 Photo $Cd_{13}P_4S_{22}I2$ auf HgS

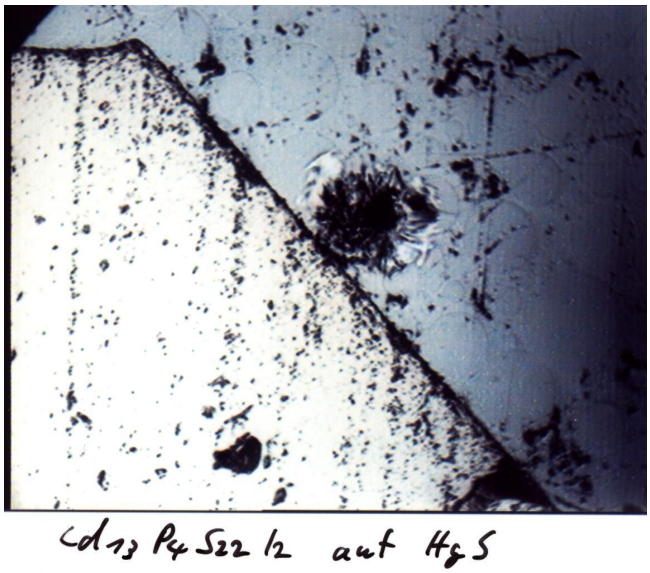


Abbildung 3.3.1.1 Photo $Cd_{13}P_4S_{22}I2$ auf HgS

Daher wurden Einkristalle in Elemente gelegt, die bei der Diffusionstemperatur bereits flüssig sind. Hierdurch wird wieder ein definierter Zustand erreicht. Die einbettende Substanz umschließt den Kristall vollständig wie Selen oder der Kristall „schwimmt“ auf der Flüssigkeit (Quecksilber). Im zweiten Fall ist eine Diffusion fast ausschließlich an der Kristallunterseite zu beobachten. An der Seite, die nicht mit dem flüssigen Quecksilber in Verbindung kommt, ist nur schwache oder keine Diffusion von Quecksilber in den Kristall zu beobachten. Die schwache Diffusion ist wahrscheinlich auf gasförmiges Quecksilber zurückzuführen.

In dieser Arbeit wurden nur Versuche mit Selen und einige nicht erfolgreiche Versuche mit Quecksilber durchgeführt. Es wäre aber auch vorstellbar Schwefel, Tellur, Gallium, Blei oder Zinn zu verwenden. Auch denkbar wäre ein gasförmiges Medium, z.B. Chlor oder Brom.

3.3.2. Diffusion von Selen in Cu_6PS_5Cl

Ein durch chemischen Transport hergestellter Cu_6PS_5Cl Kristall wurde in flüssiges Selen gelegt und vier Wochen bei 623 K getempert. Dann wurde der Kristall mit dem umhüllenden Selen in Einbettmasse gebettet und angeschliffen. Die Anschliffffläche sollte im rechten Winkel zur Grenzfläche Kristall - Selen sein. Die mit Kohlenstoff besputterte Probe wurde in der Mikrosonde vermessen.

Transportbedingungen:

- Einwaage ges. 10 g
- Eduktseite 835 K,
- Produktseite 765 K
- Transportzeit 336 h

Parameter Mikrosonde:

- Spannung 20 kV
- Strom 20 nA
- Standards Cu_6PS_5Br Kristall, transportiert, selenfrei
  Selen, elementar
- Kristalle Spektrometer 1; LiF: Cu, Se
  Spektrometer 2; PET: P, S
  Spektrometer 3; PET: Cl
- Messart Quantitativ, kleinstmöglicher Strahldurchmesser Ca 1 - 2 μm
  Strahl feststehend, Tisch wurde in μm Schritten bewegt.
- Messlänge 200 μm, der schwarze Strich zeigt die Messstrecke an
  siehe Abbildung 3.3.2.1 Photo Cu_6PS_5Cl in Se Interpretation der Abbildung 3.3.2.2 Diffusion von Se in Cu_6PS_5Cl:

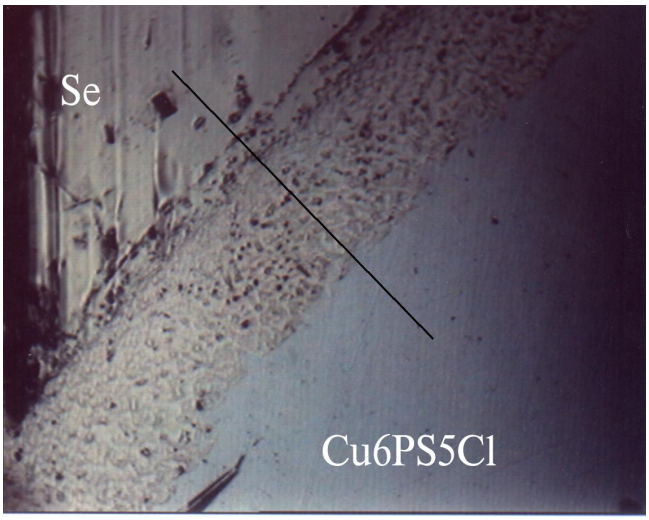


Abbildung 3.3.2.1 Photo Cu_6PS_5Cl in Se

Auf der linken Seite des Diagramms befindet sich der eingebettete Kristall Cu_6PS_5Cl (Strecke; Punkte 0 - 25), auf der rechten Seite ist das umhüllende Selen zu sehen (Strecke; Punkte 92 - 120). Zwischen diesen beiden Grenzphasen ist im Bereich (Strecke; Punkte 25 - 42) eine Phase sichtbar, die die formale Zusammensetzung Cu_5PS_5Cl hat, hierbei müsste ein Cu - Atom in der Oxidationsstufe +2, die anderen vier Cu Atome in der Oxidationsstufe +1 vorliegen. Diese Verbindung müsste aber noch genauer untersucht werden. Eine andere mögliche Erklärung für diese Zusammensetzung ist das Herausdiffundieren von Kupfer aus dem Cu_6PS_5Cl Kristall. Ab dem Messpunkt 25 nimmt die Konzentration an Kupfer kontinuierlich ab, Schwefel, Iod und Phosphor steigen leicht an. Das Eindiffundieren von Selen in diese Phase kann nicht beobachtet werden. Von Messpunkt 42 bis Messpunkt 58 kann nicht genauer definiert werden, da die Konzentrationen stark schwanken. Ab Messpunkt 59 bis 70 kann eine Phase $Cu_{3,5}PS_{3,5}Se_{2,5}$ +Se postuliert werden, welche aber nicht gesichert nachgewiesen werden kann. Ab dem Messpunkt 76 ist ein starker Anstieg der Selenkonzentration zu beobachten, ab Messpunkt 92 kann von einer reinen Selenphase ausgegangen werden.

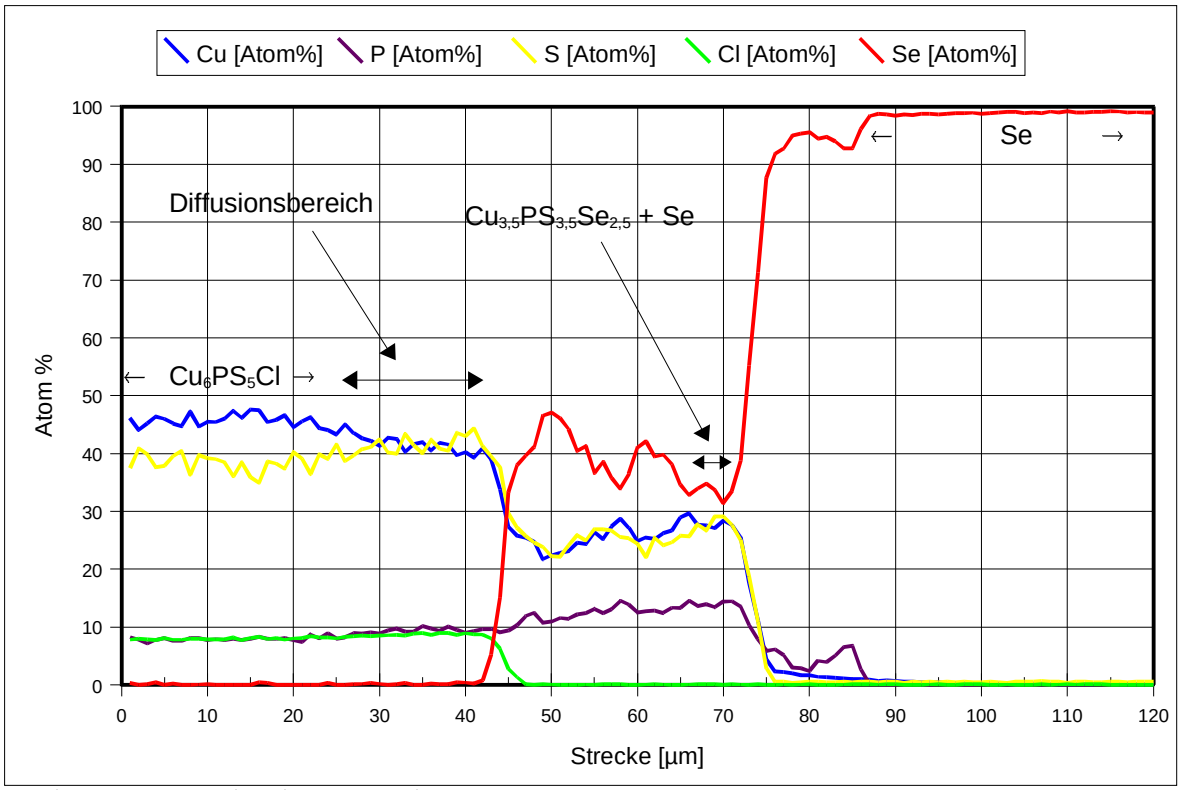


Abbildung 3.3.2.2 Diffusion von Se in Cu_6PS_5Cl

3.3.3. Diffusion von Selen in Cu_6PS_5Br

Ein durch chemischen Transport hergestellter Cu_6PS_5Br Kristall wurde in flüssiges Selen gelegt und vier Wochen bei 623 K getempert. Dann wurde der Kristall mit dem umhüllenden Selen in ein Einbettmasse gebettet und angeschliffen. Die Anschliffflä-che sollte im rechten Winkel zur Grenzfläche Kristall - Selen sein. Die mit Kohlen-stoff besputterte Probe wurde in der Mikrosonde vermessen.

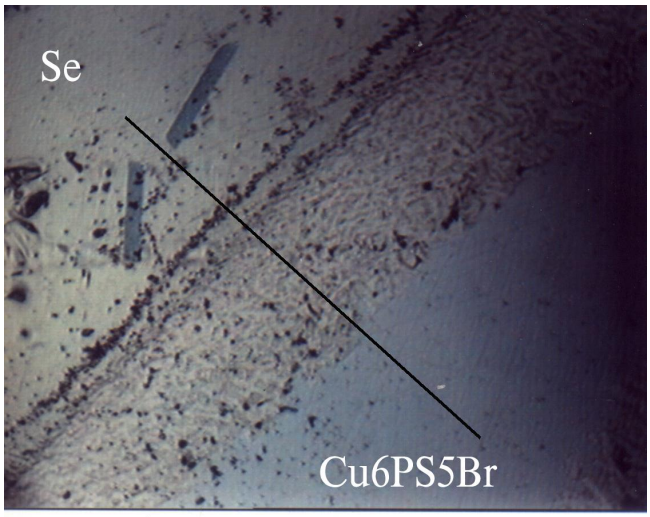
Transportbedingungen:

- Einwaage ges. 10 g
- Eduktseite 835 K,
- Produktseite 765 K
- Transportzeit 336 h

Parameter Mikrosonde:

- Spannung 25 kV
- Strom 20 nA
- Standards Cu_6PS_5Br Kristall, transportiert
  Selen, elementar
- Kristalle Spektrometer 1; LiF: Cu, Se
  Spektrometer 2; PET: P, S
  Spektrometer 3; PET: Br
- Messart Quantitativ, kleinstmöglicher Strahldurchmesser Ca 1 - 2 μm
  Strahl feststehend, Tisch wurde in μm Schritten bewegt.
- Messlänge 180 μm, der schwarze Strich zeigt die Messstrecke an
  siehe Abbildung 3.3.3.1 Photo Cu_6PS_5Br in Se.

Interpretation der Abbildung 3.3.3.2 Diffusion von Se in Cu_6PS_5Br:



Cu_6PS_5Br in Se

Abbildung 3.3.3.1 Photo Cu_6PS_5Br in Se

Auf der linken Seite des Diagramms befindet sich der eingebettete Kristall Cu_6PS_5Br (Strecke; Punkte 0 - 50), auf der rechten Seite ist das umhüllende Selen zu sehen, jetzt mit leichten Verunreinigungen von eindiffundiertem Kupfer (Strecke; Punkte 130 - 180). Zwischen diesen beiden Grenzphasen ist im Bereich (Strecke; Punkte 57 - 63) eine Phase sichtbar, die analog Cu_3PS_4 ist. Ihre Zusammensetzung lautet $Cu_3PS_{1,3}Se_{2,7}$, ab Messpunkt 64 bis Messpunkt 88 ist eine stark ansteigende Selen- und eine fallende Kupfer- und Schwefelkonzentration zu beobachten. Ab Messpunkt 88 kehrt sich dieses Bild wieder um, bis schließlich Messpunkt 100 erreicht wird. Hier kann die Verbindung $Cu_{3,5}PS_{1,2}Se_{4,8}$ beobachtet werden, welche analog zu $Cu_{3,5}PS_6$ ist. Ab dem Messpunkt 115 ist ein starker Anstieg der Selenkonzentration zu beobachten, ab Messpunkt 135 besteht die Substanz fast ausschließlich aus Selen, es ist nur noch ein schwacher Gradient an Kupfer nachzuweisen, welcher beim Messpunkt 180 bereits fast bei null angelangt ist. Hier endet auch die Messung, da ab hier nur noch Selen zu erwarten ist.

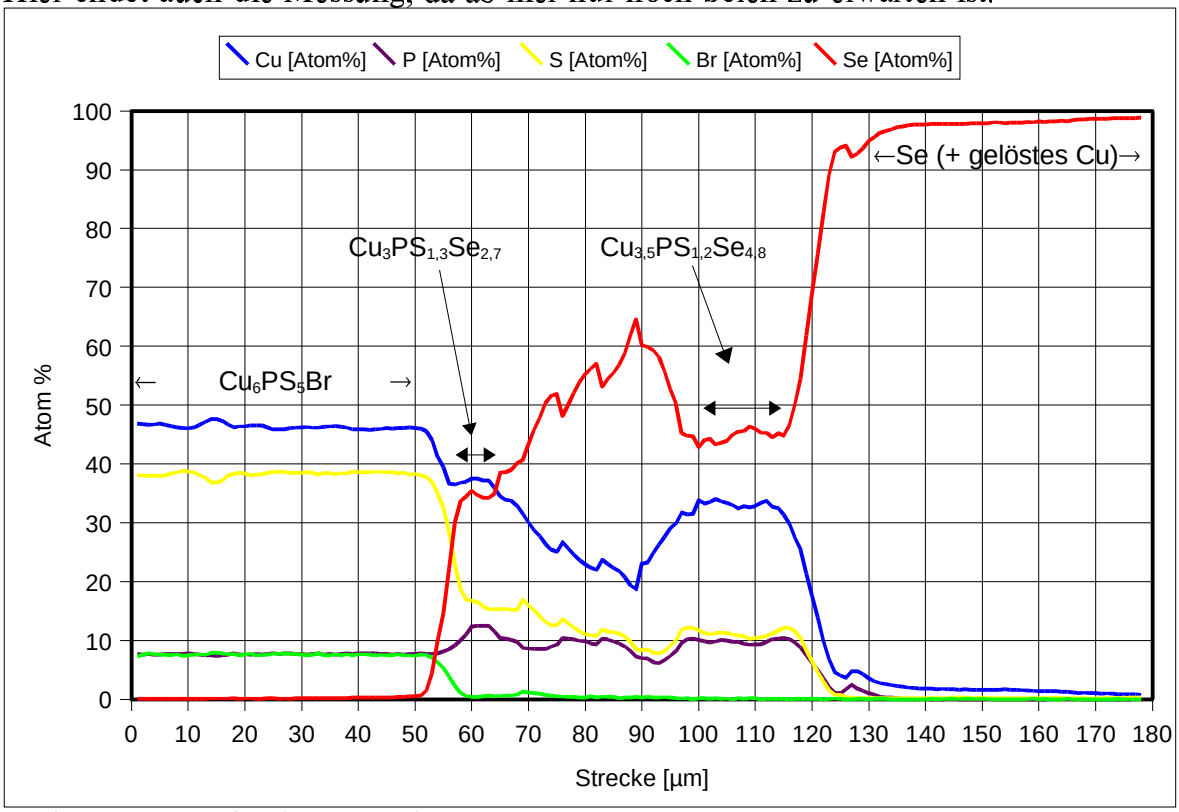


Abbildung 3.3.3.2 Diffusion von Se in Cu_6PS_5Br

3.3.4. Diffusion von Selen in Cu_6PS_5I

Ein durch chemischen Transport hergestellter Cu_6PS_5I Kristall wurde in flüssiges Selen gelegt und vier Wochen bei 623 K getempert. Dann wurde der Kristall mit dem umhüllenden Selen in ein Einbettmasse gebettet und angeschliffen. Die Anschliffflä-che sollte im rechten Winkel zur Grenzfläche Kristall - Selen sein. Die mit Kohlen-stoff besputterte Probe wurde in der Mikrosonde vermessen.

Transportbedingungen:

- Einwaage ges. 10 g
- Eduktseite 835 K,
- Produktseite 765 K
- Transportzeit 336 h

Parameter Mikrosonde:

- Spannung 20 kV
- Strom 20 nA
- Standards Cu_6PS_5I Kristall, transportiert, Selenfrei
  Selen, elementar
- Kristalle Spektrometer 1; LiF: Cu, Se
  Spektrometer 2; PET: P, S
  Spektrometer 3; PET: I
- Messart Quantitativ, kleinstmöglicher Strahldurchmesser Ca 1 - 2 μm
  Strahl wird über die Probe geschwenkt.
- Messlänge 200 μm, der schwarze Strich zeigt die Messstrecke an
  siehe Abbildung 3.3.4.1 Photo Cu_6PS_5I in Se

Interpretation der Abbildung 3.3.4.2 Diffusion von Se in Cu_6PS_5I:

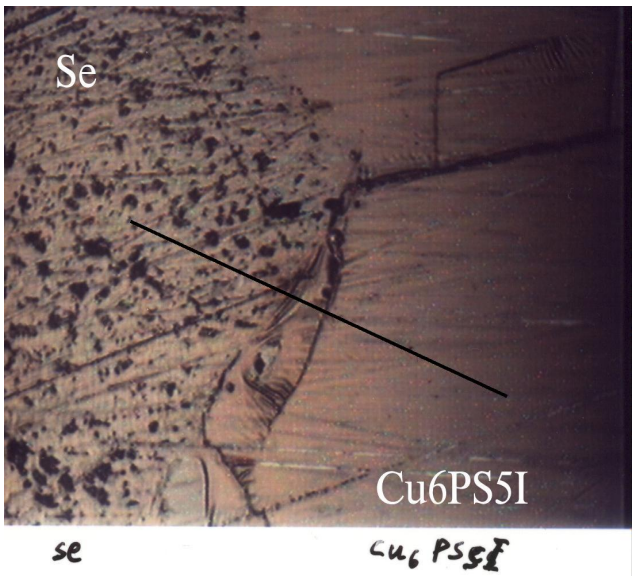


Abbildung 3.3.4.1 Photo Cu_6PS_5I in Se

Auf der linken Seite des Diagramms befindet sich der eingebettete Kristall Cu_6PS_5I (Strecke; Punkte 0 - 20), auf der rechten Seite ist das umhüllende Selen zu sehen. (Strecke; Punkte 100 - 150). Zwischen diesen beiden Grenzphasen ist im Bereich (Strecke; Punkte 20 - 45) eine Phase mit der Zusammensetzung $Cu_6PS_{5-x}Se_x$ sichtbar. Noch weiter rechts ab Punkt 46 bis Punkt 70 ist ein klassischer Diffusionsbereich, Schwefel und Iod werden abgereichert, Selen wird aufkonzentriert. Im Bereich Punkt 80 bis 88 kann noch Cu_7PSSe_5 beobachtet werden, welches analog zu Cu_7PS_6 sein sollte. Ab dem Messpunkt 89 ist ein starker Anstieg der Selenkonzentration zu beobachten, man kann ab hier von einer reinen Selenphase ausgehen.

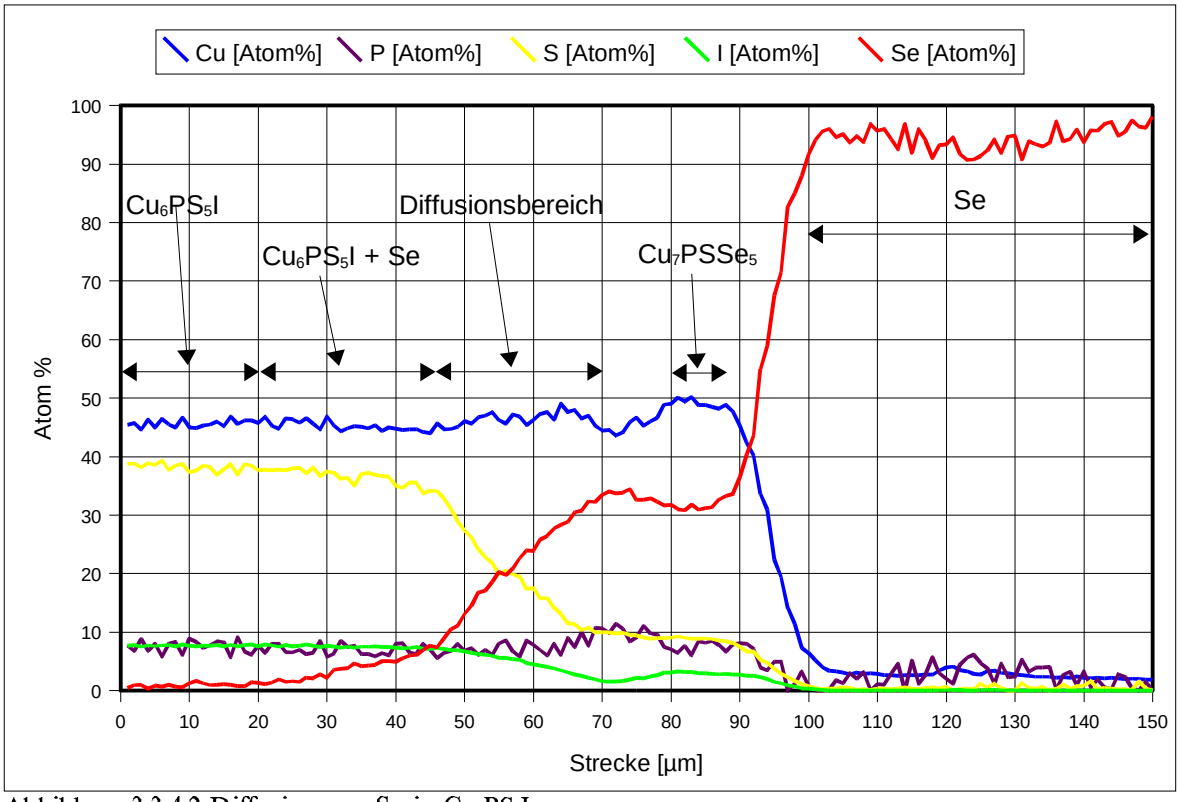


Abbildung 3.3.4.2 Diffusion von Se in Cu_6PS_5I

4. Anhang

4.1. Tabellen:

4.1.1. Abhängigkeit Strom / Temperatur

Tabelle 4.1.1.1 Abhängigkeit Strom / Temperatur

T [K]	Wicklung 1 [A]	Wicklung 2 [A]	Wicklung 3 [A]	Wicklung 4 [A]	Wicklung 5 [A]
306	0,23	0,17	0,14	0,17	0,09
333	0,44	0,37	0,28	0,36	0,17
358	0,53	0,45	0,33	0,43	0,20
377	0,55	0,53	0,41	0,46	0,27
406	0,60	0,60	0,48	0,54	0,30
428	0,63	0,66	0,49	0,58	0,34
462	0,69	0,80	0,56	0,64	0,44
508	0,73	0,90	0,63	0,70	0,51
539	0,77	0,96	0,68	0,74	0,54
559	0,81	1,01	0,74	0,79	0,54
586	0,84	1,04	0,75	0,84	0,58
636	0,91	1,12	0,81	0,93	0,61
667	0,93	1,17	0,88	0,98	0,60
695	0,97	1,24	0,89	1,01	0,65
736	1,05	1,30	0,91	1,04	0,70
774	1,11	1,41	0,90	1,07	0,69
810	1,16	1,51	0,84	1,06	0,74
877	1,43	1,47	0,86	1,13	0,73
949	1,72	1,44	0,89	1,21	0,72
968	1,84	1,47	0,90	1,25	0,76
1008	1,85	1,46	0,96	1,26	0,71
1050	1,85	1,55	0,94	1,26	0,79
1126	1,90	1,60	1,10	1,41	0,87

4.1.2. Tabellen Drop-Kalorimeter Messwerte und interpolierte Werte

4.1.2.1. Tabellen Ag_7PS_6

Tabelle 4.1.2.1 Ag_7PS_6 gemessene Werte

T [K]	ΔH[J/Mol] gemessen	ΔH [J/Mol] berechnet.	cp [J/Mol*K] berechnet
298	0	233	270
338	12785	12473	338
399	37507	35263	404
419	43764	43507	420
420	39864	43927	421
450	58333	56850	440
491	75243	75355	462
535	95876	96065	479
540	113595	113498	254
577	122042	123641	293
597	126123	129675	310
595	126888	129056	309
596	128845	129365	310
595	129365	129056	309
603	131161	131553	315
608	132543	133140	319
609	136518	133460	320
618	137275	136374	327
618	137856	136374	327
654	145008	148622	352
674	154456	155797	365
673	158152	155432	364
714	174026	170831	386
716	178138	171604	387
761	191433	189499	407
773	197706	194417	412
790	199191	201479	419
774	199580	194829	413
775	200825	195242	413
794	205866	203157	420
815	214476	212055	427
825	220961	216344	431

T [K]	ΔH[J/Mol] gemessen	ΔH [J/Mol] berechnet.	cp [J/Mol*K] berechnet
846	225581	225455	437
846	225581	225455	437
886	235952	243163	448
884	239947	242268	448
883	240518	241820	447
954	266876	274191	464
960	269547	276977	465
975	272861	283976	468
957	273280	275583	464
974	279364	283508	468
991	282443	291490	471
992	287978	291961	471
1029	302598	309520	478
1027	304729	308565	477
1032	309985	310954	478
1030	317211	309998	478
1050	324444	319588	481
1057	338410	322960	482
1090	396221	338952	

Tabelle 4.1.2.2 Ag_7PS_6 interpolierte Werte

T[K]	ΔH [J/Mol] interpoliert 289K - 538K	ΔH [J/Mol] interpoliert 538K - 1065K	cp [J/Mol*K] interpoliert 289K - 538K	cp [J/Mol*K] interpoliert 533K - 1065
298	274		270	
300	778		274	
350	16621		353	
400	35668		405	
450	56850		440	
500	79527		465	
550	103291		484	
575	115492		492	
575		123058		291
600		130610		313
650		147218		350
700		165472		379
750		185043		403
800		205683		422
850		227206		438

T[K]	ΔH [J/Mol] interpoliert 289K - 538K	ΔH [J/Mol] interpoliert 538K - 1065K	cp [J/Mol*K] interpoliert 289K - 538K	cp [J/Mol*K] interpoliert 533K - 1065
900		249462		452
950		272337		463
1000		295737		473
1050		319588		481
1070		329241		484

4.1.2.2. Tabellen Ag_7PSe_6

Tabelle 4.1.2.3 Ag_7PSe_6 gemessene Werte

T [K]	ΔH [J/Mol] gemessen	ΔH [J/Mol] berechnet	cp [J/Mol*K] berechnet
293	0	212	134
344	13456	12660	338
381	26534	27111	438
426	48055	48913	526
439	56740	55888	547
446	71976	74240	359
473	83124	84067	369
485	89299	88512	372
496	92282	92625	375
513	101453	99046	380
517	100668	100568	381
517	100931	100568	381
520	102388	101711	382
583	126432	126183	394
653	156323	154172	405
682	165306	165955	408
691	169790	169631	409
719	182790	181118	412
777	203829	205133	416
778	205728	205549	416
794	211905	212220	418
815	218660	221003	419
815	219010	221003	419
818	221205	222260	419
833	230190	228552	420
855	232861	237806	421
888	253037	251734	423
907	261463	259778	424
914	262032	262746	424
958	284944	281448	426
975	290231	288887	427
978	331151	289765	427

Tabelle 4.1.2.4 Ag_7PSe_6 interpolierte Werte

T [K]	ΔH [J/Mol] interpoliert 289K - 439K	ΔH [J/Mol] interpoliert 439K - 973K	cp [J/Mol*K] interpoliert 289K - 439K	cp [J/Mol*K] interpoliert 439K - 973K
298	943		158	
300	1270		168	
350	14744		356	
400	35830		479	
439	55888		547	
439		71736		356
450		75680		361
500		94129		377
550		113264		388
600		132913		397
650		152958		404
700		173315		410
750		193920		414
800		214727		418
850		235700		421
900		256813		423
950		278042		426
975		288694		427

4.1.2.3. Tabellen Ag_7AsS_6

Tabelle 4.1.2.5 Ag_7AsS_6 gemessene Werte

T[K]	ΔH[J/Mol] gemessen	ΔH [J/Mol] berechnet	cp [J/Mol*K] berechnet
298,15	0	19	318
359,71	21011	21161	364
360,11	21051	21306	365
380,71	29074	28933	375
380,79	29128	28963	375
380,86	29115	28989	375
405,16	39299	38246	386
430,37	47815	48098	395
430,93	47176	48320	395
437,53	50567	50936	398
437,79	51458	51040	398
455,63	58543	58181	403
486,23	69994	70632	411
517,7	84854	83662	417
522,38	85644	85617	418
532,36	89180	89799	420
534,78	102852	104210	324
553,86	109601	110542	340
561,79	112672	113262	346
564,89	114847	114339	348
565,64	114660	114600	349
566,92	115424	115048	350
568,81	116505	115711	351
569,12	115898	115820	352
642,1	144079	143237	397
642,13	144821	143248	397
642,31	144300	143320	397
642,42	145300	143364	397
708,37	171096	170573	427
708,8	171325	170757	427
709,45	170966	171034	427
710,16	170102	171338	427
710,2	168944	171355	427
710,24	170382	171372	427

T[K]	ΔH[J/Mol] gemessen	ΔH [J/Mol] berechnet	cp [J/Mol*K] berechnet
787,68	204030	205496	453
787,82	203109	205559	453
789,45	201933	206298	453
790,33	207909	206697	453
815,34	222565	218121	460
816,24	218909	218535	460
831,48	227194	225578	464
840,8	266371	229913	466

Tabelle 4.1.2.6 Ag_7AsS_6 interpolierte Werte

T[K]	ΔH [J/Mol] interpoliert 289K - 533K	ΔH [J/Mol] interpoliert 533K - 833K	cp [J/Mol*K] interpoliert 289K - 533K	cp [J/Mol*K] interpoliert 533K - 833K
298	-29		318	
300	609		320	
350	17649		359	
400	36260		384	
450	55917		401	
500	76308		414	
533	90068		420	
533		103636		322
550		109237		337
600		127015		373
650		146389		401
700		167017		423
750		188648		441
800		211094		456
833		226284		464

4.1.2.4. Tabellen Ag_7AsSe_6

Tabelle 4.1.2.7 Ag_7AsSe_6 gemessene Werte

T[K]	ΔH[J/Mol] gemessen	ΔH [J/Mol] berechnet	cp [J/Mol*K] berechnet
298,15	0	-374	377
388,79	36056,2	41373	525
389,24	35747,2	41609	525
401,7	53515,9	48234	538
403,75	58737,7	49339	540
429,46	63363,6	63523	563
430,52	62663,2	64120	564
435,26	64537,5	66800	567
438,46	69445,5	69616	393
450,43	74342,6	74365	400
464,35	79415,5	79982	407
481,56	85356,4	87055	415
481,82	85374,2	87163	415
496,24	93598,5	93190	421
510,02	102698	99026	426
526,36	104080	106034	432
527,97	110659	106730	432
529,58	106382	107426	433
530,66	109996	107894	433
535,53	108610	110007	435
553,82	120424	118007	440
556,92	113898	119373	441
576,47	127904	128045	446
593,97	133471	135890	450
594,03	137848	135917	450
595,73	136210	136683	451
596,01	136886	136809	451
607,82	143476	142149	453
632,25	152964	153287	458
445,55	73532,5	72419	397
628,57	152094	151602	458

Tabelle 4.1.2.8 Ag_7AsSe_6 interpolierte Werte

T[K]	ΔH [J/Mol] interpoliert 289K - 437K	ΔH [J/Mol] interpoliert 437K - 633K	cp [J/Mol*K] interpoliert 289K - 437K	cp [J/Mol*K] interpoliert 437K - 633K
298	-431		377	
300	327		381	
350	21927		475	
400	47321		536	
437	67789		569	
437		69042		393
450		74193		400
500		94775		422
550		116328		439
600		138610		452
633		153631		458

4.1.2.5. Tabellen Ag_8GeS_6

Tabelle 4.1.2.9 Ag_8GeS_6 gemessene Werte

T[K]	ΔH[J/Mol] gemessen	ΔH [J/Mol] berechnet	cp [J/Mol*K] berechnet
298,15	0	982	545,23
309,64	7690	6392	545,08
326,47	13324	14422	544,89
368,84	37706	35086	544,51
386,38	43559	43791	544,39
412,24	55377	56754	544,25
461,35	80023	81704	544,03
493,23	99534	98085	543,92
498,03	115345	111826	522,31
550,23	130236	139354	523,18
602,49	157876	167274	531,14
607,09	169461	169746	537,13
629,95	204002	182060	537,58
647,27	189389	191420	539,69
647,39	191789	191485	541,15
677,88	196652	208021	541,16
725,86	253702	234171	543,45
729,29	233317	236046	546,49
769,62	256661	258137	546,68
780,12	261110	263902	548,78
794,65	271691	271888	549,27
816,43	284140	283875	549,93
878,01	311494	317866	550,84
904,41	337126	332478	553,06
926,05	339650	344470	553,87
991,62	379607	380883	554,49
1033,07	390688	403953	556,12
1042,9	418090	409429	556,99
1056,87	412133	417215	557,18
1086,62	430433	433807	557,45
1086,62	430434	433807	557,98
1086,62	430434	433807	557,98
1101,49	459208	442106	557,98
1118,58	458718	451648	558,22
1150,99	472035	469757	558,5

T[K]	ΔH[J/Mol] gemessen	ΔH [J/Mol] berechnet	cp [J/Mol*K] berechnet
1185,85	488896	489252	558,98
1215,25	499532	505705	559,46
1225,36	512900	511366	559,83
1230,75	616384	514384	
1231,75	617445	514944	

Tabelle 4.1.2.10 Ag_8GeS_6 interpolierte Werte

T[K]	ΔH [J/Mol] interpoliert 289K - 496K	ΔH [J/Mol] interpoliert 496K - 1228K	cp [J/Mol*K] interpoliert 289K - 496K	cp [J/Mol*K] interpoliert 496K - 1228K
298		545,23		
300		545,2		
350		544,66		
400		544,31		
450		544,07		
496		543,91		
496	110764		522,81	
500	112857		522,81	
550	139231		523,52	
600	165937		531,11	
650	192898		536,88	
700	220059		541,37	
750	247379		544,93	
800	274830		547,8	
850	302388		550,16	
900	330036		552,11	
950	357758		553,74	
1000	385544		555,12	
1050	413386		556,3	
1100	441274		557,32	
1150	469204		558,2	
1200	497169		558,97	
1228	512844		559,64	

4.1.2.6. Tabellen Ag_8GeSe_6

Tabelle 4.1.2.11 Ag_8GeSe_6 gemessene Werte

T[K]	ΔH[J/Mol] gemessen	ΔH [J/Mol] berechnet	cp [J/Mol*K] berechnet
325	34261	32291	374,19
410	63626	64996	393,17
475	90051	90838	401,35
514	109711	106561	404,84
544	120335	118740	407,03
559	117617	124853	408
599	138511	141219	410,22
604	139561	143271	410,47
606	144512	144092	410,57
618	150152	149022	411,13
647	161423	160963	412,37
652	161946	163026	412,57
685	173415	176661	413,76
736	201858	197803	415,3
787	222442	219016	416,55
789	219517	219849	416,59
789	227366	219849	416,59
883	263829	259096	418,34
904	274156	267885	418,66
985	295116	301840	419,7
1024	319379	318216	420,11
1031	314069	321157	420,18
1047	318886	327882	420,34
1084	345979	343440	420,67
1152	372546	372064	421,19
1156	378115	373749	421,22
1172	383472	380489	421,33
1191	540943	388494	421,46
1231	575895	405448	421,7

Tabelle 4.1.2.12 Ag_8GeSe_6 interpolierte Werte

T [K]	ΔH [J/Mol] interpoliert 321K - 1175K	cp [J/Mol*K] interpoliert 321K - 1175K
321	30796	372,91
350	41736	381,22
400	61073	391,54
450	80837	398,62
500	100901	403,68
550	121184	407,43
600	141629	410,27
650	162201	412,49
700	182871	414,25
750	203620	415,67
800	224433	416,83
850	245300	417,79
900	266210	418,6
950	287157	419,28
1000	308137	419,86
1050	329143	420,37
1100	350172	420,8
1150	371222	421,18
1175	381753	421,35

4.1.2.7. Tabellen Ag_8GeTe_6

Tabelle 4.1.2.13 Ag_8GeTe_6 gemessene Werte

T[K]	ΔH[J/Mol] gemessen	ΔH [J/Mol] berechnet	cp [J/Mol*K] berechnet
273	0	-1384	302,45
382	34637	37408	392,67
387	38631	39392	395,1
385	39079	38246	393,71
419	51294	51953	408,26
419	53713	52248	408,53
470	66497	73453	424,51
502	89888	87002	432,1
558	112041	111418	442,47
572	112386	117781	444,66
576	121235	119688	445,28
604	140010	132169	449,02
645	147956	150550	453,62
644	153219	150320	453,57
660	159181	157586	455,15
713	188245	181508	459,61
730	193613	189443	460,87
738	193905	193285	461,45
767	206725	206746	463,33
790	209870	217335	464,65
825	217624	233374	466,46
784	219166	214540	464,32
800	219231	221645	465,16
818	225804	230100	466,11
833	236067	237068	466,84
835	237823	238128	466,95
874	259447	256294	468,66
894	268224	265640	469,45
914	278161	275420	470,23

Tabelle 4.1.2.14 Ag_8GeTe_6 interpolierte Werte

T [K]	ΔH [J/Mol] interpoliert 298K - 943K	cp [J/Mol*K] interpoliert 289K - 943K
298	6514	331,89
300	7179	333,95
350	24968	374,47
400	44392	400,76
450	64908	418,79
500	86187	431,69
550	108021	441,23
600	130272	448,49
650	152843	454,13
700	175666	458,61
750	198690	462,23
800	221878	465,19
850	245200	467,64
900	268635	469,7
918	277096	470,36

4.1.3. Tabellen Diffusionsversuche

4.1.3.1. Diffusion von Selen in Cu_6PS_5Cl

Tabelle 4.1.3.1 Diffusion von Selen in Cu_6PS_5Cl

Strecke [μm]	Cu [Atom%]	P [Atom%]	S [Atom%]	Cl [Atom%]	Se [Atom%]
1	46,16	8,22	37,46	7,79	0,3
2	44,05	7,8	40,85	7,9	0
3	45,2	7,11	39,91	7,88	0,11
4	46,36	7,77	37,58	7,75	0,38
5	45,98	8,05	37,85	8,06	0
6	45,15	7,56	39,51	7,79	0,25
7	44,71	7,55	40,39	7,77	0
8	47,23	8,11	36,32	7,92	0
9	44,66	8,06	39,74	7,91	0,03
10	45,45	7,75	39,15	7,79	0,04
11	45,41	7,89	38,99	7,88	0
12	46,03	7,72	38,44	7,81	0
13	47,35	7,93	36,04	8,15	0
14	46,15	7,69	38,46	7,69	0
15	47,57	7,91	35,85	8,09	0
16	47,47	8,3	34,91	8,27	0,38
17	45,42	7,94	38,57	7,89	0,29
18	45,82	7,9	38,22	8,06	0
19	46,6	8,08	37,39	7,77	0
20	44,52	7,67	40,24	7,99	0
21	45,55	7,42	39,07	8,03	0
22	46,23	8,71	36,45	8,38	0
23	44,33	8,03	39,84	8,2	0
24	44,03	8,86	39,04	8,21	0,33
25	43,27	7,96	41,55	8,01	0,01
26	44,99	8,19	38,67	8,31	0
27	43,49	8,93	39,69	8,37	0,13
28	42,59	8,83	40,73	8,53	0,14
29	42,16	9,07	41,1	8,39	0,28
30	41,29	8,89	42,43	8,49	0,14
31	42,71	9,41	40,14	8,56	0
32	42,51	9,7	39,97	8,6	0,08
33	40,3	9,15	43,36	8,47	0,27
34	41,61	9,2	41,44	8,82	0

Strecke [μm]	Cu [Atom%]	P [Atom%]	S [Atom%]	Cl [Atom%]	Se [Atom%]
35	41,91	10,13	40	8,91	0
36	40,51	9,74	42,36	8,63	0,21
37	41,78	9,32	40,84	8,93	0,1
38	41,56	10,06	40,44	8,94	0,06
39	39,67	9,48	43,56	8,59	0,41
40	40,21	8,98	42,98	8,89	0,36
41	39,27	9,28	44,33	8,74	0,19
42	40,95	9,57	41,27	8,66	0,78
43	38,97	9,65	39,51	8,01	5,21
44	33,75	9,03	37,65	6,33	15,17
45	27,28	9,36	29,58	2,74	33,3
46	25,75	10,28	27,16	1,33	37,98
47	25,44	11,87	25,73	0,09	39,64
48	24,71	12,41	24,57	0,01	41,1
49	21,7	10,71	23,84	0,06	46,52
50	22,38	10,9	22,19	0,04	47,03
51	22,75	11,54	22,15	0,02	46,13
52	23,08	11,43	24,09	0	44,2
53	24,53	12,14	25,87	0,02	40,41
54	24,3	12,39	24,93	0,04	41,25
55	26,38	13,12	26,92	0,01	36,6
56	25,15	12,39	26,92	0,06	38,55
57	27,38	13,05	26,63	0,06	35,71
58	28,7	14,51	25,54	0,07	33,91
59	27,12	13,86	25,3	0,03	36,5
60	24,8	12,5	24,43	0,03	41,03
61	25,49	12,73	22,06	0,04	42,08
62	25,19	12,78	25,45	0,06	39,43
63	26,2	12,42	24,12	0,03	39,78
64	26,66	13,31	24,62	0	38,12
65	28,92	13,29	25,78	0,01	34,58
66	29,65	14,49	25,65	0,03	32,81
67	27,68	13,62	27,74	0,07	33,93
68	27,52	13,93	26,69	0,06	34,77
69	27,05	13,42	29,09	0,07	33,66
70	28,36	14,38	29,1	0,02	31,41
71	27,56	14,43	27,63	0,05	33,51
72	25,5	13,58	25,09	0,03	38,75

Strecke [μm]	Cu [Atom%]	P [Atom%]	S [Atom%]	Cl [Atom%]	Se [Atom%]
73	17,63	10,24	18,78	0	55,93
74	11,1	7,9	10,87	0,05	72,03
75	4,29	5,88	2,84	0	88,39
76	2,27	6,13	0,49	0,02	92,46
77	2,16	5,14	0,57	0,03	93,34
78	1,97	2,94	0,36	0	95,64
79	1,65	2,86	0,42	0,03	95,96
80	1,66	2,38	0,53	0,06	96,24
81	1,36	4,14	0,54	0,02	95,13
82	1,32	3,92	0,46	0,01	95,44
83	1,19	5,08	0,44	0	94,65
84	1,11	6,5	0,51	0,03	93,44
85	0,98	6,73	0,44	0,04	93,45
86	0,94	2,69	0,59	0,04	96,77
87	0,89	0,09	0,5	0,07	99,05
88	0,68	0,04	0,42	0,03	99,45
89	0,73	0,01	0,55	0,06	98,58
90	0,63	0	0,52	0,08	98,4
91	0,58	0,02	0,35	0,02	98,65
92	0,55	0,04	0,52	0,01	98,55
93	0,46	0,01	0,43	0,01	98,74
94	0,44	0,01	0,5	0,03	98,68
95	0,39	0,16	0,45	0,05	98,63
96	0,36	0	0,6	0,02	98,7
97	0,3	0,09	0,46	0	98,83
98	0,3	0,01	0,5	0,07	98,8
99	0,25	0	0,48	0,04	98,9
100	0,31	0,09	0,44	0,07	98,76
101	0,33	0,03	0,5	0,02	98,81
102	0,23	0,1	0,43	0,04	98,9
103	0,22	0,05	0,33	0,03	99,04
104	0,15	0	0,54	0	99,02
105	0,18	0,22	0,49	0	98,84
106	0,21	0	0,56	0,02	98,9
107	0,16	0,05	0,6	0,07	98,83
108	0,09	0	0,5	0	99,11
109	0,1	0,05	0,55	0,04	98,98
110	0,12	0	0,3	0,08	99,16

Strecke [μm]	Cu [Atom%]	P [Atom%]	S [Atom%]	Cl [Atom%]	Se [Atom%]
111	0,1	0,12	0,55	0,03	98,93
112	0,13	0	0,51	0,07	98,98
113	0,09	0,03	0,38	0,09	99,1
114	0,14	0,06	0,43	0,04	99,02
115	0,06	0,03	0,51	0	99,13
116	0,06	0,01	0,53	0,01	99,11
117	0,09	0,2	0,43	0,01	99
118	0,12	0,06	0,54	0	99
119	0,1	0,11	0,57	0,01	98,94
120	0,09	0,13	0,54	0,01	98,96

4.1.3.2. Diffusion von Selen in Cu_6PS_5Br

Tabelle 4.1.3.2 Diffusion von Selen in Cu_6PS_5Br

Strecke [μm]	Cu [Atom%]	P [Atom%]	S [Atom%]	Br [Atom%]	Se [Atom%]
1	46,87	7,68	38,13	7,3	0,07
2	46,74	7,64	38,04	7,59	0,09
3	46,62	7,69	37,93	7,79	0,11
4	46,71	7,59	38,04	7,66	0,11
5	46,86	7,58	37,93	7,57	0,12
6	46,61	7,75	38,04	7,63	0,1
7	46,42	7,78	38,35	7,47	0,12
8	46,23	7,69	38,55	7,65	0,09
9	46,12	7,7	38,86	7,39	0,13
10	46,05	7,81	38,74	7,47	0,12
11	46,17	7,72	38,59	7,6	0,11
12	46,67	7,57	38,11	7,67	0,1
13	47,12	7,53	37,65	7,56	0,15
14	47,6	7,46	36,87	7,89	0,15
15	47,65	7,4	36,84	7,92	0,16
16	47,33	7,52	37,21	7,79	0,15
17	46,68	7,58	38,03	7,66	0,16
18	46,24	7,81	38,26	7,69	0,18
19	46,38	7,62	38,53	7,49	0,13
20	46,37	7,65	38,36	7,61	0,16
21	46,57	7,56	38,08	7,76	0,16
22	46,57	7,69	38,2	7,52	0,14
23	46,56	7,59	38,27	7,56	0,14
24	46,19	7,71	38,5	7,61	0,17
25	45,85	7,89	38,58	7,77	0,18
26	45,92	7,75	38,72	7,73	0,14
27	45,89	7,8	38,57	7,86	0,15
28	46,09	7,84	38,48	7,68	0,11
29	46,15	7,69	38,46	7,69	0,19
30	46,21	7,67	38,46	7,63	0,22
31	46,27	7,64	38,58	7,49	0,18
32	46,16	7,75	38,47	7,62	0,19
33	46,15	7,84	38,2	7,85	0,17
34	46,36	7,66	38,49	7,47	0,17
35	46,38	7,71	38,38	7,52	0,17

Strecke [μm]	Cu [Atom%]	P [Atom%]	S [Atom%]	Br [Atom%]	Se [Atom%]
36	46,39	7,62	38,27	7,65	0,23
37	46,31	7,68	38,43	7,52	0,22
38	46,15	7,8	38,35	7,66	0,23
39	45,93	7,77	38,7	7,54	0,28
40	45,85	7,86	38,59	7,67	0,29
41	45,88	7,83	38,6	7,65	0,28
42	45,82	7,84	38,66	7,61	0,31
43	45,89	7,86	38,64	7,5	0,34
44	45,94	7,72	38,67	7,55	0,33
45	46,08	7,75	38,57	7,49	0,3
46	46,03	7,66	38,61	7,54	0,35
47	46,07	7,67	38,41	7,65	0,4
48	46,1	7,61	38,56	7,46	0,46
49	46,25	7,77	38,18	7,44	0,5
50	46,14	7,69	38,34	7,43	0,55
51	45,97	7,89	38,08	7,59	0,67
52	45,58	7,78	37,77	7,55	1,51
53	44,05	7,77	36,95	7,06	4,38
54	41,16	7,8	35,02	6,28	9,96
55	39,42	8,15	32,6	5,24	14,67
56	36,64	8,55	28,47	3,93	22,29
57	36,5	9,19	22,86	2,39	30,12
58	36,8	9,97	18,77	1,16	33,69
59	37	11	16,98	0,6	34,5
60	37,5	12,4	16,7	0,45	35,45
61	37,5	12,5	16,56	0,45	34,71
62	37,2	12,5	15,86	0,53	34,27
63	37,2	12,5	15,27	0,66	34,26
64	36	11,5	15,3	0,59	34,99
65	34,5	10,39	15,29	0,59	38,56
66	33,9	10,31	15,39	0,63	38,61
67	33,77	10,12	15,24	0,68	39,04
68	32,89	9,76	15,26	0,81	40,18
69	31,46	8,76	16,96	1,32	40,67
70	30,04	8,63	15,98	1,16	43,37
71	28,74	8,57	15,07	1,06	45,8
72	27,77	8,59	14,05	0,93	47,86
73	26,42	8,55	13,17	0,74	50,37

Strecke [μm]	Cu [Atom%]	P [Atom%]	S [Atom%]	Br [Atom%]	Se [Atom%]
74	25,47	8,98	12,59	0,67	51,61
75	25,09	9,27	12,57	0,54	51,9
76	26,72	10,42	13,62	0,48	48,13
77	25,62	10,33	12,92	0,44	50,1
78	24,57	10,18	12,23	0,41	52,05
79	23,67	9,95	11,61	0,34	53,88
80	22,94	9,91	11,05	0,32	55,27
81	22,37	9,49	10,91	0,5	56,24
82	22,03	9,33	10,76	0,34	57,02
83	23,75	10,29	11,85	0,48	53,14
84	22,99	10,18	11,49	0,4	54,47
85	22,37	9,82	11,42	0,41	55,53
86	21,8	9,49	11,18	0,25	56,82
87	20,76	8,99	10,69	0,33	58,81
88	19,35	8,21	9,75	0,29	61,97
89	18,72	7,28	8,49	0,45	64,56
90	23,09	7,01	8,38	0,35	60,21
91	23,3	6,93	8,51	0,4	59,89
92	24,92	6,34	7,89	0,32	59,33
93	26,27	6,13	7,83	0,27	58,13
94	27,62	6,64	8,22	0,37	55,73
95	29,1	7,36	9,14	0,29	52,68
96	29,92	8,21	10	0,22	50,26
97	31,75	9,62	11,9	0,15	45,24
98	31,44	10,24	12,14	0,18	44,77
99	31,53	10,37	12,14	0,01	44,69
100	33,83	10,1	11,81	0,19	42,86
101	33,28	9,93	11,28	0,25	44,06
102	33,57	9,71	11,04	0,12	44,28
103	34,05	9,84	11,32	0,18	43,32
104	33,67	10,1	11,26	0,14	43,59
105	33,38	10	11,29	0,14	43,96
106	32,97	9,74	11,04	0,04	44,98
107	32,45	9,81	10,89	0,19	45,49
108	32,82	9,47	10,74	0,09	45,62
109	32,59	9,3	10,26	0,21	46,38
110	32,85	9,31	10,44	0,18	45,94
111	33,39	9,37	10,57	0	45,31

Strecke [μm]	Cu [Atom%]	P [Atom%]	S [Atom%]	Br [Atom%]	Se [Atom%]
112	33,75	9,78	10,78	0,08	45,29
113	32,71	10,23	11,19	0,07	44,55
114	32,54	10,35	11,62	0,07	45,21
115	31,43	10,4	12,13	0,08	44,82
116	29,88	10,25	12,14	0	46,6
117	27,39	9,66	11,56	0,12	50,31
118	25,39	8,82	10,3	0,06	54,5
119	21,38	7,49	8,37	0,11	61,86
120	17,55	6,16	6,47	0,06	69,07
121	13,89	5,03	4,69	0,12	75,72
122	10,03	3,68	3,03	0	82,83
123	6,82	2,08	1,56	0,08	89,1
124	4,63	1,06	0,81	0,15	93,08
125	4,07	1,06	0,76	0,11	93,77
126	3,69	1,74	0,31	0	94,08
127	4,81	2,48	0,28	0,02	92,17
128	4,81	1,82	0,24	0,12	92,75
129	4,28	1,49	0,26	0,08	93,65
130	3,6	1,06	0,22	0,01	94,88
131	3,09	0,82	0,25	0,11	95,54
132	2,75	0,43	0,26	0,07	96,28
133	2,59	0,34	0,24	0,08	96,57
134	2,45	0,27	0,22	0	96,86
135	2,24	0,17	0,18	0,02	97,21
136	2,13	0,14	0,18	0,04	97,34
137	1,99	0,1	0,19	0,02	97,54
138	1,9	0,04	0,24	0,02	97,64
139	1,85	0,04	0,25	0,04	97,69
140	1,85	0,08	0,26	0,01	97,68
141	1,81	0,01	0,22	0,09	97,74
142	1,77	0,03	0,27	0,02	97,76
143	1,77	0,03	0,25	0,05	97,76
144	1,72	0,04	0,25	0,09	97,78
145	1,72	0,07	0,28	0,09	97,73
146	1,65	0,03	0,34	0,05	97,81
147	1,7	0,02	0,28	0,08	97,79
148	1,67	0	0,25	0,07	97,9
149	1,67	0,03	0,24	0,05	97,89

Strecke [μm]	Cu [Atom%]	P [Atom%]	S [Atom%]	Br [Atom%]	Se [Atom%]
150	1,63	0	0,28	0,07	97,91
151	1,63	0,04	0,25	0,05	97,91
152	1,59	0	0,22	0	98,06
153	1,58	0,03	0,22	0,01	98,04
154	1,68	0	0,25	0	97,93
155	1,66	0	0,23	0	97,98
156	1,62	0,03	0,19	0	98,02
157	1,57	0,03	0,25	0	98,02
158	1,49	0,02	0,22	0,05	98,11
159	1,45	0,03	0,22	0,14	98,06
160	1,41	0,03	0,23	0	98,23
161	1,43	0,03	0,24	0,06	98,13
162	1,39	0,05	0,27	0	98,18
163	1,36	0,05	0,3	0	98,18
164	1,29	0,05	0,23	0	98,33
165	1,27	0,04	0,25	0,15	98,22
166	1,21	0,02	0,22	0,01	98,45
167	1,12	0,04	0,27	0	98,5
168	1,13	0	0,25	0	98,52
169	1,09	0	0,16	0	98,66
170	1,04	0,03	0,19	0,02	98,64
171	1,02	0	0,23	0	98,68
172	1,02	0	0,22	0,02	98,67
173	0,95	0	0,22	0,04	98,73
174	0,89	0	0,22	0,11	98,74
175	0,92	0,02	0,26	0	98,74
176	0,87	0,02	0,28	0,05	98,74
177	0,83	0,05	0,3	0	98,76
178	0,77	0,04	0,3	0,02	98,82

4.1.3.3. Diffusion von Selen in Cu_6PS_5I

Tabelle 4.1.3.3 Diffusion von Selen in Cu_6PS_5I

Strecke [μm]	Cu [Atom%]	P [Atom%]	S [Atom%]	I [Atom%]	Se [Atom%]
1	45,45	7,69	38,7	7,69	0,46
2	45,74	6,81	38,78	7,74	0,93
3	44,62	8,78	38,16	7,49	0,95
4	46,3	6,81	38,86	7,71	0,32
5	44,94	8,02	38,57	7,62	0,85
6	46,45	5,79	39,33	7,72	0,71
7	45,5	8,01	37,72	7,75	1,02
8	44,98	8,3	38,47	7,59	0,66
9	46,65	6,09	38,77	7,91	0,58
10	44,95	8,87	37,25	7,64	1,28
11	44,86	8,31	37,63	7,54	1,65
12	45,32	7,27	38,45	7,69	1,26
13	45,47	7,69	38,21	7,69	0,94
14	45,95	8,39	36,9	7,77	0,99
15	45,19	8,26	37,85	7,56	1,14
16	46,8	5,66	38,71	7,83	0,99
17	45,58	9,13	36,91	7,59	0,79
18	46,13	6,69	38,68	7,78	0,73
19	46,15	6,13	38,46	7,86	1,4
20	45,76	7,64	37,65	7,6	1,35
21	46,79	6,47	37,78	7,9	1,06
22	45,23	7,99	37,67	7,72	1,39
23	44,78	8,04	37,77	7,49	1,91
24	46,48	6,61	37,65	7,79	1,48
25	46,37	6,52	37,93	7,6	1,59
26	45,82	6,95	38,07	7,67	1,49
27	46,56	6,22	37,17	7,85	2,2
28	45,57	6,49	38,14	7,69	2,1
29	44,64	8,48	36,63	7,48	2,78
30	46,88	5,78	37,47	7,7	2,17
31	45,33	6,32	37,24	7,54	3,56
32	44,31	8,45	36,18	7,31	3,75
33	44,82	7,47	36,38	7,49	3,83
34	45,22	7,72	35,04	7,37	4,65
35	45,1	6,21	37,01	7,5	4,17

Strecke [μm]	Cu [Atom%]	P [Atom%]	S [Atom%]	I [Atom%]	Se [Atom%]
36	44,81	6,23	37,18	7,49	4,29
37	45,35	5,84	36,89	7,52	4,41
38	44,39	6,43	36,66	7,48	5,04
39	44,98	6	36,51	7,48	5,04
40	44,76	7,96	35,04	7,31	4,93
41	44,56	8,06	34,66	7,21	5,51
42	44,68	6,48	35,55	7,29	5,99
43	44,67	6,27	35,54	7,45	6,07
44	44,17	8	33,72	7,18	6,94
45	43,99	7,03	34,18	7,12	7,68
46	45,69	5,56	34,09	7,27	7,39
47	44,68	6,44	32,88	7,11	8,88
48	44,69	6,77	31,16	6,9	10,47
49	45,08	7,97	28,92	6,87	11,15
50	46,04	6,78	27,4	6,7	13,08
51	45,6	7,25	26,18	6,43	14,53
52	46,69	6,11	24,17	6,26	16,77
53	47,02	6,9	22,87	6,11	17,1
54	47,57	6,04	21,83	5,97	18,59
55	46,22	8,06	19,88	5,6	20,23
56	45,65	8,58	20,48	5,55	19,74
57	47,2	6,69	19,89	5,36	20,87
58	46,8	5,81	19,5	5,28	22,6
59	45,38	8,57	17,39	4,71	23,95
60	46,28	7,82	17,53	4,5	23,87
61	47,3	6,9	15,74	4,23	25,83
62	47,6	6,01	15,83	4,08	26,48
63	46,31	8	14,17	3,8	27,72
64	49,02	6,09	13,1	3,44	28,35
65	47,59	8,98	11,49	3,13	28,81
66	47,96	7,46	11,35	2,76	30,46
67	46,49	9,96	10,35	2,48	30,72
68	46,97	7,68	10,79	2,21	32,34
69	45,21	10,69	9,94	1,93	32,23
70	44,43	10,58	9,97	1,59	33,44
71	44,55	9,87	10	1,55	34,03
72	43,57	11,39	9,77	1,53	33,73
73	44,12	10,53	9,89	1,61	33,85

Strecke [μm]	Cu [Atom%]	P [Atom%]	S [Atom%]	I [Atom%]	Se [Atom%]
74	45,88	8,38	9,52	1,82	34,39
75	46,64	9,18	9,44	2,15	32,59
76	45,26	11,02	9,08	2,07	32,58
77	46,02	9,8	8,9	2,44	32,84
78	46,6	9,53	8,94	2,66	32,27
79	48,85	7,46	9	3,05	31,65
80	49	7,08	9,04	3,11	31,76
81	50,05	6,41	9,26	3,29	30,99
82	49,36	7,61	9,02	3,21	30,79
83	50,13	6,05	8,87	3,19	31,76
84	48,78	8,42	8,91	2,96	30,93
85	48,84	8,15	8,91	2,93	31,17
86	48,5	8,48	8,83	2,83	31,36
87	48,17	7,77	8,57	2,78	32,7
88	48,84	6,66	8,45	2,82	33,23
89	47,68	7,9	8,12	2,73	33,57
90	45,28	8,13	7,46	2,71	36,42
91	42,4	8	6,68	2,53	40,38
92	40,17	7,12	6,66	2,5	43,55
93	33,61	3,96	5,23	2,28	54,93
94	30,93	3,47	4,75	1,97	58,88
95	22,39	4,9	3,73	1,49	67,49
96	19,42	4,95	2,91	1,28	71,44
97	14,08	0	2,25	0,9	82,78
98	11,4	1,17	1,67	0,71	85,04
99	7,3	3,25	1,1	0,37	87,99
100	6,44	0,81	0,74	0,35	91,66
101	5,21	0	0,44	0,2	94,15
102	4,01	0	0,28	0,12	95,59
103	3,41	0,18	0,39	0,02	96
104	3,31	1,77	0,32	0,03	94,57
105	3,09	1,28	0,52	0,03	95,08
106	2,79	2,98	0,47	0,07	93,69
107	3,05	2,02	0,15	0,01	94,77
108	2,86	3,15	0,22	0,04	93,73
109	2,95	0	0,18	0	96,87
110	2,86	1,07	0,34	0,06	95,68
111	2,67	1,02	0,3	0,02	95,99

Strecke [μm]	Cu [Atom%]	P [Atom%]	S [Atom%]	I [Atom%]	Se [Atom%]
112	2,6	2,91	0,23	0,01	94,24
113	2,49	4,59	0,37	0,07	92,49
114	2,65	0	0,52	0,02	96,81
115	2,62	5,11	0,34	0,02	91,92
116	2,65	1,17	0,19	0,05	95,94
117	2,71	2,71	0,49	0,05	94,05
118	2,72	5,69	0,52	0,05	91,02
119	3,43	2,96	0,37	0,06	93,19
120	3,93	2	0,65	0,08	93,36
121	4,12	1,14	0,09	0,08	94,56
122	3,52	4,45	0,23	0,09	91,7
123	3,33	5,6	0,34	0,05	90,68
124	2,84	6,13	0,24	0,04	90,75
125	2,73	4,71	1,14	0,07	91,36
126	3,32	3,81	0,46	0,08	92,33
127	3,37	1,18	1,18	0,08	94,19
128	3,01	4,61	0,42	0,07	91,89
129	3	2,26	0	0,06	94,69
130	2,74	2,37	0	0,07	94,82
131	2,59	5,29	1,33	0,02	90,76
132	2,5	3,19	0,44	0,02	93,85
133	2,36	3,94	0,29	0,03	93,39
134	2,36	3,96	0,66	0,06	92,98
135	2,36	4,03	0	0,04	93,58
136	2,23	0,18	0,3	0,04	97,25
137	2,33	2,7	1,02	0,06	93,89
138	2,21	3,21	0,28	0,03	94,27
139	2,38	0,93	0,79	0,02	95,89
140	2,17	3,28	0,83	0	93,72
141	2,05	0,54	1,62	0,03	95,76
142	2,22	1,88	0,21	0	95,69
143	2,13	0,58	0,42	0,02	96,85
144	2,18	0,22	0,35	0,05	97,21
145	2,11	2,83	0,2	0,05	94,82
146	2	2,32	0,19	0,01	95,49
147	2,02	0,45	0,1	0,03	97,4
148	1,96	0	1,59	0,03	96,42
149	1,89	1,46	0,41	0,02	96,22

Strecke [μm]	Cu [Atom%]	P [Atom%]	S [Atom%]	I [Atom%]	Se [Atom%]
150	1,89	0	0	0,05	98,07

4.2. Das Turbo Pascal Programm

Im Anschluss ist ein Ausdruck des verwendeten Turbo Pascal Programms, welches für die Messwertaufnahme und Auswertung der Dropkalorimeterkurven benötigt wird.

```
PROGRAM K192;

USES CRT,IEC,DOS,PRINTER,GRAPH;                { VERWENDETE UNITS }
                                               { UNITS EINBINDEN }
LABEL ENDE;                                    { PROGRAMENDE }

TYPE tausendr=ARRAY[1..3100] OF REAL;

VAR
    x,y                          : tausendr;                { MESSWERT ARRAY }
    ableit                       : tausendr;                { MESSWERT ARRAY }
    COM                          : STRING[10];              { KOMMANDO STRING }
    ADDRESS                      : BYTE;                    { GERTEADRESSE }
    STATUS                       : BYTE;                    { GERTESTATUS }
    taste                        : CHAR;
    ya,xa,integ1,integ2,anzahl,anzahlr,GraphMode,GraphDriver,Err      :INTEGER;
    zeit,n,anfangswert,endwert,Hi_Mode,Lo_Mode,count1,count2,druck    :INTEGER;
    ymin,ymax,kor,st,achse,st1,achse1,st2,achse2,sux,suy              :REAL;
    sux2,suy2,suxy,Q,y1,x1,yn,pt1000                                  :REAL;  {EXTENDED;}
    a,b,c,h,r,fd1,fr1,fg1,fd2,fr2,fg2,fd3,fr3,fg3,nr,sigy,sigx,max,min:REAL;
    name,Txt,tex:STRING;
    f               :TEXT;

CONST
     messlaufe = 3001;

PROCEDURE error(STATUS:BYTE);FORWARD;
PROCEDURE messen(VAR y,x:tausendr);FORWARD;
PROCEDURE hg3(VAR x,y:tausendr);FORWARD;
PROCEDURE ausgabe(VAR y,x:tausendr);FORWARD;
PROCEDURE laden(VAR y,x:tausendr;druck:INTEGER);FORWARD;
PROCEDURE drucken1(VAR y,x:tausendr;druck:INTEGER);FORWARD;
PROCEDURE linreg(VAR st,achse:REAL;endwert,anfangswert,anzahl:INTEGER);FORWARD;
PROCEDURE dreieck1(VAR fg1:REAL;count1:INTEGER);FORWARD;
PROCEDURE dreieck2(VAR fg2:REAL;count2:INTEGER);FORWARD;


{------------------------------------------------------------------------------}
{------------------------ Menue -----------------------------------------------}
{------------------------------------------------------------------------------}


PROCEDURE menue(VAR y,x:tausendr);
BEGIN
     CLRSCR;
     druck:=0;
     count1:=1;
     taste:=' ';
     WRITELN;
     HIGHVIDEO;
     WRITELN('                          Drop Kalorimeter');
     WRITELN;
     WRITELN('                           von Jens Besser');
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN('                        ÉÍÍÍËÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍ»');
     WRITELN('                        º   º  Messung starten º');
     WRITELN('                        ÌÍÍÍÎÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍ¹');
     WRITELN('                        º   º    Anzeige       º');
     WRITELN('                        ÌÍÍÍÎÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍ¹');
     WRITELN('                        º   º  HG3 Umwandlung  º');
     WRITELN('                        ÌÍÍÍÎÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍ¹');
     WRITELN('                        º   º    Berechnung    º');
     WRITELN('                        ÌÍÍÍÎÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍ¹');
     WRITELN('                        º   º  Werte drucken   º');
     WRITELN('                        ÌÍÍÍÎÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍ¹');
     WRITELN('                        º   º       Ende      º');
     WRITELN('                        ÈÍÍÍÊÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍÍ¼');
     WHILE ord(taste)<>13 DO   (* bis RETURN gedrckt ist *)
     BEGIN
          GOTOXY(26,count1+7);
          WRITE('Ü');
          GOTOXY(26,count1+7);
          taste:=READKEY;
          WRITE(' ');
          IF ord(taste)=72 THEN DEC (count1,2);     (* Pfeil nach oben *)
          IF ord(taste)=80 THEN INC (count1,2);     (* Pfeil nach unten *)
          IF count1<1 THEN count1:=11;
          IF count1>11 THEN count1:=1;
     END;
     LOWVIDEO;
```

```
     CASE count1 OF
         1:messen(y,x);
         3:ausgabe(y,x);
         5:hg3(y,x);
         7:laden(y,x,druck);
         9:drucken1(y,x,druck);
        11:END;
     END;

{-------------------------------------------------------------------------------}
{------------------Prozedur Fehleridentifizierung-------------------------------}
{-------------------------------------------------------------------------------}

PROCEDURE ERROR(STATUS:BYTE);          { FEHLERIDENTIFIZIERUNG }

BEGIN
      IF STATUS=1 THEN WRITELN('TIMEOUT_ERROR');
      IF STATUS=2 THEN WRITELN('BUS_ERROR');
      IF STATUS=3 THEN WRITELN('DEVICE NO TALKER');
      IF STATUS=4 THEN WRITELN('DEVICE NO LISTENER');
      IF STATUS=5 THEN WRITELN('SERIAL_POLL_ERROR');

END;

{-------------------------------------------------------------------------------}
{-------------------------- Speichern ------------------------------------------}
{-------------------------------------------------------------------------------}
PROCEDURE messen(VAR y,x:tausendr);


VAR
    resultr,mittel              : REAL;                     { MESSWERT REAL }
    stunde,min,sek,sek100,sekalt: WORD;                     { Zeit }
    ZEIT,CODE,count1            : INTEGER;                  { ZHLER }
    GUELTIG,RESULT,RTEXT,RZAHLS : STRG80;                   { ERGEBNIS STRING }
    NULLJNS,RZAHL1S,RZAHL2S     : STRG80;                   { ERGEBNIS STRING }
    messart                     : STRG80;                   { ERGEBNIS STRING }
    taste                       : CHAR;
    name                        :STRING;
    f                           :TEXT;

BEGIN
     CLRSCR;
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN('              Speichern der eingelesenen Werte ');
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN('     Bitte geben sie das Laufwerk, den Path und den Dateinamen  ');
     WRITELN('     ohne Erweiterung an.');
     WRITELN;
     WRITE  ('     Dateiname: ');
     READLN (name);

{-------------------------------------------------------------------------------}
{---------------------------- Messen -------------------------------------------}
{-------------------------------------------------------------------------------}

                                                { MESSPROGRAMM }


    CLRSCR;                                   { LSCHE BILDSCHIRM }
    count1:=22;
    N:=0;
    ZEIT:=0;
    CODE:=0;

{------------------------ Gert in DCV AUTO schalten ------------------------}

    ADDRESS:=26;                      { GERTEADRESSE EINLESEN }
    INIT;                             { INTERFACE INITIALISIEREN }
    OUTPUT(ADDRESS,'F0R0S1X',STATUS);  { UMSCHALTEN AUF DCV}
    DELAY(1000);

{-------------------------------------------------------------------------------}

    GETTIME(STUNDE,MIN,SEK,SEK100);

     GraphDriver:=Detect;
     InitGraph(GraphDriver,GraphMode,'');
     Err:=GraphResult;
     IF Err<>grOk THEN
     BEGIN
          WRITELN('      Fehler in Graphik : ',GraphErrorMsg(Err));
          Halt(1);
     END;
     ClearDevice;
     OutTextXY(280,5,'Drop-Kalorimeter');
```

```
     LINE(1,1,1,479);
     LINE(1,1,639,1);
     LINE(639,1,639,479);
     LINE(1,479,639,479); {rechteckiger Kasten}



     LINE(107,470,107,479);
     OutTextXY(100,460,'500');
     LINE(213,470,213,479);
     OutTextXY(200,460,'1000');
     LINE(320,470,320,479);
     OutTextXY(307,460,'1500');
     LINE(427,470,427,479);
     OutTextXY(415,460,'2000');
     LINE(533,470,533,479);
     OutTextXY(520,460,'2500');
     LINE(659,470,659,479);
     LINE(26,475,26,479);
     LINE(53,475,53,479);
     LINE(79,475,79,479);
     LINE(160,475,160,479);
     LINE(79,475,79,479);
     LINE(266,475,266,479);
     LINE(320,475,320,479);
     LINE(373,475,373,479);
     LINE(480,475,480,479);
     LINE(586,475,586,479);

     SETLINESTYLE(DottedLn,0,NormWidth); {gesstr. Linien}
       LINE(0,293,640,293);
       OutTextXY(10,278,'26øC');
       LINE(0,147,640,147);
       OutTextXY(10,132,'27øC');
       LINE(0,440,640,440);
       OutTextXY(10,425,'25øC');

WHILE N < messlaufe DO
    BEGIN
    INC(N,1);


{------------------------ ERGEBNIS EINLESEN ------------------------------}

    INIT;                              { INTERFACE INITIALISIEREN }
    INPUT(ADDRESS,RESULT,STATUS);
    IF STATUS <> 0 THEN ERROR(STATUS);


{------------------------ String zerlegen ---------------------------------}
    RZAHLS:=RESULT;
    RTEXT:=RESULT;
    GUELTIG:=RESULT;
    NULLJNS:=RESULT;
    DELETE(RTEXT,5,20);                { Textanteil }
    messart:=rtext;                    { Messart OHM, VDC,... }
    DELETE(messart,1,1);               { nur Messart ohne N, O, Z }
    DELETE(RZAHLS,1,4);                { nur Zahlenwert }
    DELETE(RZAHLS,13,80);              { nur Zahlenwert }
    DELETE(GUELTIG,2,20);              { N = Normal, O = Overflow, Z = Zero }
    DELETE(NULLJNS,1,5);               { Punkt oder Null }
    DELETE(NULLJNS,2,75);              { Punkt oder Null }


    IF NULLJNS = ('.') THEN
       BEGIN
            RZAHL1S:=RZAHLS;
            RZAHL2S:=RZAHLS;
            DELETE(RZAHL1S,2,80);              { 0 vorm Punkt J/N) }
            DELETE(RZAHL2S,1,1);               { 0 vorm Punkt J/N) }
            RZAHLS:=RZAHL1S+('0')+RZAHL2S;
       END;

    VAL(RZAHLS,RESULTR,CODE);                  { Zahlenwert als Real }

    IF messart = ('OHM') THEN
    BEGIN
        { Umrechnung OHM in Grad C PT1000 }
        IF resultr>90 THEN
        BEGIN
           IF resultr<200 THEN
           BEGIN
               y[n]:=-246.504+(resultr*2.37693)+(sqr(resultr)*0.00082692)+(5.42201E-7*re
ultr*resultr*resultr);
           END;
        END;
        IF resultr>900 THEN
        BEGIN
           IF resultr<2000 THEN
           BEGIN
               pt1000:=resultr+4.92;    {   <------  Korrektur auf 0ø = 1000 Ohm   }
```

```
              y[n]:=-246.504+(pt1000*0.237693)+(sqr(pt1000)*8.269E-6)+(5.42201E-
0*pt1000*pt1000*pt1000);
{             y[n]:=(pt1000-1000)/(3.85)-(pt1000*2E-8);}
           END;
        END;

        { Umrechnung OHM in Grad C NTC150 }
        IF resultr>2000 THEN

        y[n]:=(55.4088843+(-0.2579106317E-3*resultr)+(3.97288619E-10*sqr(resultr)));

        rtext:=('GRAD C');
        STR(y[n]:8:3,tex);
        tex:=tex+(' Block')
    END;

    IF messart = ('DCV') THEN
    BEGIN
        y[n]:=resultr;
        yn:=resultr*1000;   { Umrechnung von V in mV }
        IF yn <= 0 THEN yn:=0.00000001;


{.......Fit fr PtRh10-Pt Thermoelemente im Bereich von +50øC bis 1200øC.............
.....................!!!! yn in mV angeben !!!!.....................................}
{       yn:=3.306418751+(164.9992935*yn)-(29.02521024*yn*yn)+(8.399789513*yn*yn*yn)

(1.57267579*yn*yn*yn*yn)+(0.183322919*yn*yn*yn*yn*yn)-(0.01294287088*yn*yn*yn*yn*yn*yn)
           +(0.0005063794059*yn*yn*yn*yn*yn*yn*yn)-(8.412013431E-
*yn*yn*yn*yn*yn*yn*yn*yn);}

{.......Fit fr PtRh10-Pt Thermoelemente im Bereich von +50øC bis 1200øC.............
.....................!!!! yn in mV angeben !!!!.................................}

       yn:=(110706.7346*resultr)+(-1272243.178*sqr(resultr))+(-
.02069110558/(resultr))+58.56120079;



{.......Korrektur Manteltemperatur - Innentemperatur..............................}
       yn:=0.99699*yn;


        STR(yn:7:2,tex);
        tex:=tex+(' Ofen')
    END;

       x[n]:=ZEIT;

       st:=(24.8-28)/470;
       y1:=((y[n]-28)/st);
       x1:=((x[n]*640)/3000);

       {ZEITABFRAGE}
       SEKALT:=SEK;
       WHILE SEK = SEKALT DO
          BEGIN
             GETTIME(STUNDE,MIN,SEK,SEK100);
          END;
       IF SEK = 0 THEN SEKALT:=0;
       INC(ZEIT);

       SetFillstyle(EmptyFill,0);
       Bar(450,370,630,400);
       tex:= 'Temperatur =  '+tex;
       OutTextXY(350,370,tex);
       STR(x[n]:4:0,tex);
       tex:= 'Zeit       = '+tex;
       OutTextXY(350,385,tex);
       ya:=TRUNC(y1);
       xa:=TRUNC(x1);
       IF N>21 THEN
          BEGIN
            PutPixel(xa,ya,303);
          END;
       INC(count1);
       INC(count2);

     IF N=21 THEN
        BEGIN
              SetFillstyle(EmptyFill,0);
              Bar(200,370,630,430);
              DELAY(1000);
              OutTextXY(200,370,'Das Gert schaltet automatisch auf Blocktemperatur um');
              INIT;                          { INTERFACE INITIALISIEREN }
              OUTPUT(ADDRESS,'F2R0S1X',STATUS);  { UMSCALTEN AUF OHM }
              OutTextXY(200,380,'Die Messung wird nach 1 min. fortgesetzt');
              OutTextXY(200,390,'Meáleitungen des Pt-PtRh Thermoelements herausziehen!');
{*******************************************}
```

```
               DELAY(60000);

{**********************************************}
               SetFillstyle(EmptyFill,0);
               Bar(200,370,600,400);

        END;
END;
         RESTORECRTMODE;
         mittel:=0;
         FOR count1:=2 TO 20 DO
             BEGIN
                  mittel:=mittel+y[count1];
             END;
             mittel:=mittel/19;
         ASSIGN(f,name+('.kal'));

                  REWRITE (f);
         FOR count1:=25 TO messlaufe DO
         BEGIN
             WRITEln(f,y[count1]:10:5,x[count1]:5:0);
         END;
         WRITE(f,mittel);
         INC(count1);
     CLOSE (f);
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN('     Die Werte sind gespeichert !');
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN('     weiter mit irgendeiner Taste');
     taste:=READKEY;
     menue(y,x);

END;



{----------------------------------------------------------------------------}
{------------------------------ Ausgabe --------------------------------------}
{----------------------------------------------------------------------------}

PROCEDURE ausgabe(VAR y,x:tausendr);

VAR count1,count2:INTEGER;
    taste:CHAR;

    sux,suy,sux2,suy2,suxy,a,b,r,n,sigy,sigx:REAL;


BEGIN
     CLRSCR;
     count1:=1;
     count2:=1;
     WRITELN('            ³       Zeit sec         ³   Messwerte OHM,VOLT ');
     WRITELN('ÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÅÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÅÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄ');
     WHILE count1<2500 DO
     BEGIN
         WRITELN('   ',count1:4);
         GOTOXY(8,count2+2);
         WRITE('. Paar : ³        ');
         WRITE(x[count1]:5:0);
         GOTOXY(42,count2+2);
         WRITE('³   ');
         WRITELN(y[count1]);
         IF count2=21 THEN
         BEGIN
            count2:=0;
            WRITELN('    weiter mit irgendeiner Taste');
            taste:=READKEY;
            CLRSCR;
            WRITELN('                ³       Zeit sec         ³   Messwerte OHM,VOLT ');

WRITELN('ÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÅÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÅÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄÄ');
         END;
         INC(count1);
         INC(count2);
     END;
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN('    weiter mit irgendeiner Taste');
     taste:=READKEY;
     menue(y,x);
END;


{----------------------------------------------------------------------------}
```

```
{---------------------------- BERECHNEN ----------------------------------}
{-------------------------------------------------------------------------}

PROCEDURE laden(VAR y,x:tausendr;druck:INTEGER);

BEGIN
     CLRSCR;
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN('               Laden und berechnen der abgespeicherten Werte ');
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN('     Bitte geben sie das Laufwerk, den Path und den Dateinamen an. ');
     WRITELN;
     WRITE  ('     Dateiname: ');
     READLN (name);
     count1:=1;
     max:=0;
     min:=10000;
     ASSIGN(f,name);
         RESET (f);
         WHILE NOT EOF(f) DO
         BEGIN
             READ(f,y[count1],x[count1]);
             INC (count1);
          END;
     anzahl:=count1-5;
     anzahlr:=count1-5;
     count1:=1;
     WHILE count1<=anzahl DO
     BEGIN
             IF y[count1]<min THEN
                  BEGIN
                       min:=y[count1];
                  END;
             IF y[count1]>max THEN
                  BEGIN
                       max:=y[count1];
                  END;
             INC (count1);
     END;
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN('    Die Werte sind eingelesen ');
     CLOSE (f);

{*************************************************************************}
{***************************** Grafik ************************************}
{*************************************************************************}

     GraphDriver:=Detect;
     InitGraph(GraphDriver,GraphMode,'');
     Err:=GraphResult;
     IF Err<>grOk THEN
     BEGIN
          WRITELN('      Fehler in Graphik : ',GraphErrorMsg(Err));
          Halt(1);
     END;

     ClearDevice;
     LINE(1,1,1,479);
     LINE(1,479,639,479);
     LINE(107,470,107,479);
     OutTextXY(100,460,'500');
     LINE(213,470,213,479);
     OutTextXY(200,460,'1000');
     LINE(320,470,320,479);
     OutTextXY(307,460,'1500');
     LINE(427,470,427,479);
     OutTextXY(415,460,'2000');
     LINE(533,470,533,479);
     OutTextXY(520,460,'2500');
     LINE(659,470,659,479);
     LINE(26,475,26,479);
     LINE(53,475,53,479);
     LINE(79,475,79,479);
     LINE(160,475,160,479);
     LINE(79,475,79,479);
     LINE(266,475,266,479);
     LINE(320,475,320,479);
     LINE(373,475,373,479);
     LINE(480,475,480,479);
     LINE(586,475,586,479);
     count1:=1;
     st:=(min-max)/470;
     WHILE count1<=anzahl DO
     BEGIN
       y[count1]:=((y[count1]-max)/st);
       x[count1]:=x[count1]/3000*640;
       ya:=TRUNC(y[count1]);
```

```
       xa:=TRUNC(x[count1]);
       PutPixel(xa,ya,303);
       INC(count1);
     END;
     WRITELN;
     WRITELN('    weiter mit irgendeiner Taste');
     taste:=READKEY;
     CloseGraph;
     CLRSCR;
     WRITELN('     Auswertung Drop-Kalorimeter   Datei: ',name);
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN('     Bitte geben sie die Integrationsgrenzen an. ');
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITE  ('     1. Integrationsgrenze: ');
     READLN (integ1);
     WRITE  ('     2. Integrationsgrenze: ');
     READLN (integ2);

     count1:=1;
     ASSIGN(f,name);
         RESET (f);
         WHILE NOT EOF(f) DO
         BEGIN
             READ(f,y[count1],x[count1]);
             INC(count1);
          END;
     anzahlr:=count1-2;
     anfangswert:=1;
     endwert:=integ1-TRUNC(x[1]);
     anzahl:=endwert+1-anfangswert;
     linreg(st,achse,endwert,anfangswert,anzahl);
     st1:=st;
     achse1:=achse;

     anfangswert:=integ2-TRUNC(x[1]);
     endwert:=anzahlr;
     anzahl:=endwert+1-anfangswert;
     linreg(st,achse,endwert,anfangswert,anzahl);
     st2:=st;
     achse2:=achse;


{         Flchenberechnung 1. Flche  fg1            }

     count1:=integ1;
     count2:=integ2;
     fd1:=0;
     fr1:=0;
     fg1:=0;
     fd2:=0;
     fr2:=0;
     fd3:=0;
     fg2:=0;


WHILE count1<count2 DO
     BEGIN
          IF fg1<=fg2 THEN
          BEGIN
          dreieck1(fg1,count1);
          INC(count1);
          END;

          IF fg2<=fg1  THEN
          BEGIN
          dreieck2(fg2,count2);
          DEC(count2);
          END;
     END;

{0}
{     y[anzahlr+1]:=y[anzahlr+1]*0.99515;}
     IF y[anzahlr+1]<=0.000055 THEN a:=-1;
     IF y[anzahlr+1]>0.000055 THEN a:=((1/0.0000055)*(y[anzahlr+1]-0.000055))+10;
     IF y[anzahlr+1]>0.000133 THEN a:=((1/0.0000058)*(y[anzahlr+1]-0.000133))+20;
     IF y[anzahlr+1]>0.000173 THEN a:=((1/0.0000060)*(y[anzahlr+1]-0.000173))+30;
     IF y[anzahlr+1]>0.000235 THEN a:=((1/0.0000062)*(y[anzahlr+1]-0.000235))+40;

{50}
     IF y[anzahlr+1]>0.000299 THEN a:=((1/0.0000064)*(y[anzahlr+1]-0.000299))+50;
     IF y[anzahlr+1]>0.000365 THEN a:=((1/0.0000066)*(y[anzahlr+1]-0.000365))+60;
     IF y[anzahlr+1]>0.000432 THEN a:=((1/0.0000067)*(y[anzahlr+1]-0.000432))+70;
     IF y[anzahlr+1]>0.000502 THEN a:=((1/0.0000070)*(y[anzahlr+1]-0.000502))+80;
     IF y[anzahlr+1]>0.000573 THEN a:=((1/0.0000071)*(y[anzahlr+1]-0.000573))+90;

{100}
     IF y[anzahlr+1]>0.000645 THEN a:=((1/0.0000072)*(y[anzahlr+1]-0.000645))+100;
     IF y[anzahlr+1]>0.000719 THEN a:=((1/0.0000074)*(y[anzahlr+1]-0.000719))+110;
     IF y[anzahlr+1]>0.000795 THEN a:=((1/0.0000076)*(y[anzahlr+1]-0.000795))+120;
```

```
     IF y[anzahlr+1]>0.000872 THEN a:=((1/0.0000077)*(y[anzahlr+1]-0.000872))+130;
     IF y[anzahlr+1]>0.000950 THEN a:=((1/0.0000078)*(y[anzahlr+1]-0.000950))+140;

{150}
     IF y[anzahlr+1]>0.001029 THEN a:=((1/0.0000079)*(y[anzahlr+1]-0.001029))+150;
     IF y[anzahlr+1]>0.001109 THEN a:=((1/0.0000080)*(y[anzahlr+1]-0.001109))+160;
     IF y[anzahlr+1]>0.001190 THEN a:=((1/0.0000081)*(y[anzahlr+1]-0.001190))+170;
     IF y[anzahlr+1]>0.001273 THEN a:=((1/0.0000083)*(y[anzahlr+1]-0.001273))+180;
     IF y[anzahlr+1]>0.001356 THEN a:=((1/0.0000083)*(y[anzahlr+1]-0.001356))+190;

{200}
     IF y[anzahlr+1]>0.001440 THEN a:=((1/0.0000084)*(y[anzahlr+1]-0.001440))+200;
     IF y[anzahlr+1]>0.001525 THEN a:=((1/0.0000085)*(y[anzahlr+1]-0.001525))+210;
     IF y[anzahlr+1]>0.001611 THEN a:=((1/0.0000086)*(y[anzahlr+1]-0.001611))+220;
     IF y[anzahlr+1]>0.001698 THEN a:=((1/0.0000087)*(y[anzahlr+1]-0.001698))+230;
     IF y[anzahlr+1]>0.001785 THEN a:=((1/0.0000087)*(y[anzahlr+1]-0.001785))+240;

{250}
     IF y[anzahlr+1]>0.001873 THEN a:=((1/0.0000088)*(y[anzahlr+1]-0.001873))+250;
     IF y[anzahlr+1]>0.001962 THEN a:=((1/0.0000089)*(y[anzahlr+1]-0.001962))+260;
     IF y[anzahlr+1]>0.002051 THEN a:=((1/0.0000089)*(y[anzahlr+1]-0.002051))+270;
     IF y[anzahlr+1]>0.002141 THEN a:=((1/0.0000090)*(y[anzahlr+1]-0.002141))+280;
     IF y[anzahlr+1]>0.002232 THEN a:=((1/0.0000091)*(y[anzahlr+1]-0.002232))+290;

{300}
     IF y[anzahlr+1]>0.002323 THEN a:=((1/0.0000091)*(y[anzahlr+1]-0.002323))+300;
     IF y[anzahlr+1]>0.002414 THEN a:=((1/0.0000091)*(y[anzahlr+1]-0.002414))+310;
     IF y[anzahlr+1]>0.002506 THEN a:=((1/0.0000092)*(y[anzahlr+1]-0.002506))+320;
     IF y[anzahlr+1]>0.002599 THEN a:=((1/0.0000093)*(y[anzahlr+1]-0.002599))+330;
     IF y[anzahlr+1]>0.002692 THEN a:=((1/0.0000093)*(y[anzahlr+1]-0.002692))+340;

{350}
     IF y[anzahlr+1]>0.002786 THEN a:=((1/0.0000094)*(y[anzahlr+1]-0.002786))+350;
     IF y[anzahlr+1]>0.002880 THEN a:=((1/0.0000094)*(y[anzahlr+1]-0.002880))+360;
     IF y[anzahlr+1]>0.002974 THEN a:=((1/0.0000094)*(y[anzahlr+1]-0.002974))+370;
     IF y[anzahlr+1]>0.003069 THEN a:=((1/0.0000095)*(y[anzahlr+1]-0.003069))+380;
     IF y[anzahlr+1]>0.003164 THEN a:=((1/0.0000095)*(y[anzahlr+1]-0.003164))+390;

{400}
     IF y[anzahlr+1]>0.003260 THEN a:=((1/0.0000096)*(y[anzahlr+1]-0.003260))+400;
     IF y[anzahlr+1]>0.003356 THEN a:=((1/0.0000096)*(y[anzahlr+1]-0.003356))+410;
     IF y[anzahlr+1]>0.003452 THEN a:=((1/0.0000096)*(y[anzahlr+1]-0.003452))+420;
     IF y[anzahlr+1]>0.003549 THEN a:=((1/0.0000097)*(y[anzahlr+1]-0.003549))+430;
     IF y[anzahlr+1]>0.003645 THEN a:=((1/0.0000096)*(y[anzahlr+1]-0.003645))+440;

{450}
     IF y[anzahlr+1]>0.003743 THEN a:=((1/0.0000098)*(y[anzahlr+1]-0.003743))+450;
     IF y[anzahlr+1]>0.003840 THEN a:=((1/0.0000097)*(y[anzahlr+1]-0.003840))+460;
     IF y[anzahlr+1]>0.003938 THEN a:=((1/0.0000098)*(y[anzahlr+1]-0.003938))+470;
     IF y[anzahlr+1]>0.004036 THEN a:=((1/0.0000098)*(y[anzahlr+1]-0.004036))+480;
     IF y[anzahlr+1]>0.004135 THEN a:=((1/0.0000099)*(y[anzahlr+1]-0.004135))+490;

{500}
     IF y[anzahlr+1]>0.004234 THEN a:=((1/0.0000099)*(y[anzahlr+1]-0.004234))+500;
     IF y[anzahlr+1]>0.004333 THEN a:=((1/0.0000099)*(y[anzahlr+1]-0.004333))+510;
     IF y[anzahlr+1]>0.004432 THEN a:=((1/0.0000099)*(y[anzahlr+1]-0.004432))+520;
     IF y[anzahlr+1]>0.004532 THEN a:=((1/0.0000100)*(y[anzahlr+1]-0.004532))+530;
     IF y[anzahlr+1]>0.004632 THEN a:=((1/0.0000100)*(y[anzahlr+1]-0.004632))+540;

{550}
     IF y[anzahlr+1]>0.004732 THEN a:=((1/0.0000100)*(y[anzahlr+1]-0.004732))+550;
     IF y[anzahlr+1]>0.004832 THEN a:=((1/0.0000100)*(y[anzahlr+1]-0.004832))+560;
     IF y[anzahlr+1]>0.004933 THEN a:=((1/0.0000101)*(y[anzahlr+1]-0.004933))+570;
     IF y[anzahlr+1]>0.005034 THEN a:=((1/0.0000101)*(y[anzahlr+1]-0.005034))+580;
     IF y[anzahlr+1]>0.005136 THEN a:=((1/0.0000101)*(y[anzahlr+1]-0.005136))+590;

{600}
     IF y[anzahlr+1]>0.005237 THEN a:=((1/0.0000102)*(y[anzahlr+1]-0.005237))+600;
     IF y[anzahlr+1]>0.005339 THEN a:=((1/0.0000102)*(y[anzahlr+1]-0.005339))+610;
     IF y[anzahlr+1]>0.005442 THEN a:=((1/0.0000103)*(y[anzahlr+1]-0.005442))+620;
     IF y[anzahlr+1]>0.005544 THEN a:=((1/0.0000103)*(y[anzahlr+1]-0.005544))+630;
     IF y[anzahlr+1]>0.005648 THEN a:=((1/0.0000103)*(y[anzahlr+1]-0.005648))+640;

{650}
     IF y[anzahlr+1]>0.005751 THEN a:=((1/0.0000103)*(y[anzahlr+1]-0.005751))+650;
     IF y[anzahlr+1]>0.005855 THEN a:=((1/0.0000104)*(y[anzahlr+1]-0.005855))+660;
     IF y[anzahlr+1]>0.005960 THEN a:=((1/0.0000105)*(y[anzahlr+1]-0.005960))+670;
     IF y[anzahlr+1]>0.006064 THEN a:=((1/0.0000104)*(y[anzahlr+1]-0.006064))+680;
     IF y[anzahlr+1]>0.006169 THEN a:=((1/0.0000105)*(y[anzahlr+1]-0.006169))+690;

{700}
     IF y[anzahlr+1]>0.006274 THEN a:=((1/0.0000105)*(y[anzahlr+1]-0.006274))+700;
     IF y[anzahlr+1]>0.006380 THEN a:=((1/0.0000106)*(y[anzahlr+1]-0.006380))+710;
     IF y[anzahlr+1]>0.006486 THEN a:=((1/0.0000106)*(y[anzahlr+1]-0.006486))+720;
     IF y[anzahlr+1]>0.006592 THEN a:=((1/0.0000106)*(y[anzahlr+1]-0.006592))+730;
     IF y[anzahlr+1]>0.006699 THEN a:=((1/0.0000107)*(y[anzahlr+1]-0.006699))+740;

{750}
     IF y[anzahlr+1]>0.006805 THEN a:=((1/0.0000106)*(y[anzahlr+1]-0.006805))+750;
     IF y[anzahlr+1]>0.006913 THEN a:=((1/0.0000107)*(y[anzahlr+1]-0.006913))+760;
     IF y[anzahlr+1]>0.007020 THEN a:=((1/0.0000108)*(y[anzahlr+1]-0.007020))+770;
```

```
     IF y[anzahlr+1]>0.007128 THEN a:=((1/0.0000108)*(y[anzahlr+1]-0.007128))+780;
     IF y[anzahlr+1]>0.007236 THEN a:=((1/0.0000108)*(y[anzahlr+1]-0.007236))+790;

{800}
     IF y[anzahlr+1]>0.007345 THEN a:=((1/0.0000109)*(y[anzahlr+1]-0.007345))+800;
     IF y[anzahlr+1]>0.007454 THEN a:=((1/0.0000109)*(y[anzahlr+1]-0.007454))+810;
     IF y[anzahlr+1]>0.007563 THEN a:=((1/0.0000109)*(y[anzahlr+1]-0.007563))+820;
     IF y[anzahlr+1]>0.007672 THEN a:=((1/0.0000109)*(y[anzahlr+1]-0.007672))+830;
     IF y[anzahlr+1]>0.007782 THEN a:=((1/0.0000110)*(y[anzahlr+1]-0.007782))+840;

{850}
     IF y[anzahlr+1]>0.007892 THEN a:=((1/0.0000110)*(y[anzahlr+1]-0.007892))+850;
     IF y[anzahlr+1]>0.008003 THEN a:=((1/0.0000111)*(y[anzahlr+1]-0.008003))+860;
     IF y[anzahlr+1]>0.008114 THEN a:=((1/0.0000111)*(y[anzahlr+1]-0.008114))+870;
     IF y[anzahlr+1]>0.008225 THEN a:=((1/0.0000111)*(y[anzahlr+1]-0.008225))+880;
     IF y[anzahlr+1]>0.008336 THEN a:=((1/0.0000111)*(y[anzahlr+1]-0.008336))+890;

{900}
     IF y[anzahlr+1]>0.008448 THEN a:=((1/0.0000112)*(y[anzahlr+1]-0.008448))+900;
     IF y[anzahlr+1]>0.008560 THEN a:=((1/0.0000112)*(y[anzahlr+1]-0.008560))+910;
     IF y[anzahlr+1]>0.008673 THEN a:=((1/0.0000113)*(y[anzahlr+1]-0.008673))+920;
     IF y[anzahlr+1]>0.008786 THEN a:=((1/0.0000113)*(y[anzahlr+1]-0.008786))+930;
     IF y[anzahlr+1]>0.008899 THEN a:=((1/0.0000113)*(y[anzahlr+1]-0.008899))+940;

{950}
     IF y[anzahlr+1]>0.009012 THEN a:=((1/0.0000113)*(y[anzahlr+1]-0.009012))+950;
     IF y[anzahlr+1]>0.009126 THEN a:=((1/0.0000114)*(y[anzahlr+1]-0.009126))+960;
     IF y[anzahlr+1]>0.009240 THEN a:=((1/0.0000114)*(y[anzahlr+1]-0.009240))+970;
     IF y[anzahlr+1]>0.009355 THEN a:=((1/0.0000115)*(y[anzahlr+1]-0.009355))+980;
     IF y[anzahlr+1]>0.009470 THEN a:=((1/0.0000115)*(y[anzahlr+1]-0.009470))+990;

{1000}
     IF y[anzahlr+1]>0.009585 THEN a:=((1/0.0000115)*(y[anzahlr+1]-0.009585))+1000;
     IF y[anzahlr+1]>0.009700 THEN a:=((1/0.0000115)*(y[anzahlr+1]-0.009700))+1010;
     IF y[anzahlr+1]>0.009816 THEN a:=((1/0.0000116)*(y[anzahlr+1]-0.009816))+1020;
     IF y[anzahlr+1]>0.009932 THEN a:=((1/0.0000116)*(y[anzahlr+1]-0.009932))+1030;
     IF y[anzahlr+1]>0.010048 THEN a:=((1/0.0000116)*(y[anzahlr+1]-0.010048))+1040;

{1050}
     IF y[anzahlr+1]>0.010165 THEN a:=((1/0.0000117)*(y[anzahlr+1]-0.010165))+1050;
     IF y[anzahlr+1]>0.010282 THEN a:=((1/0.0000117)*(y[anzahlr+1]-0.010282))+1060;
     IF y[anzahlr+1]>0.010400 THEN a:=((1/0.0000118)*(y[anzahlr+1]-0.010400))+1070;
     IF y[anzahlr+1]>0.010517 THEN a:=((1/0.0000117)*(y[anzahlr+1]-0.010517))+1080;
     IF y[anzahlr+1]>0.010635 THEN a:=((1/0.0000118)*(y[anzahlr+1]-0.010635))+1090;

{1100}
     IF y[anzahlr+1]>0.010754 THEN a:=((1/0.0000119)*(y[anzahlr+1]-0.010754))+1100;
     IF y[anzahlr+1]>0.010872 THEN a:=((1/0.0000118)*(y[anzahlr+1]-0.010872))+1110;
     IF y[anzahlr+1]>0.010991 THEN a:=((1/0.0000119)*(y[anzahlr+1]-0.010991))+1120;
     IF y[anzahlr+1]>0.011110 THEN a:=((1/0.0000119)*(y[anzahlr+1]-0.011110))+1130;
     IF y[anzahlr+1]>0.011229 THEN a:=((1/0.0000119)*(y[anzahlr+1]-0.011229))+1140;

{1150}
     IF y[anzahlr+1]>0.011348 THEN a:=((1/0.0000119)*(y[anzahlr+1]-0.011348))+1150;
     IF y[anzahlr+1]>0.011467 THEN a:=((1/0.0000119)*(y[anzahlr+1]-0.011467))+1160;
     IF y[anzahlr+1]>0.011587 THEN a:=((1/0.0000120)*(y[anzahlr+1]-0.011587))+1170;
     IF y[anzahlr+1]>0.011707 THEN a:=((1/0.0000120)*(y[anzahlr+1]-0.011707))+1180;
     IF y[anzahlr+1]>0.011827 THEN a:=((1/0.0000120)*(y[anzahlr+1]-0.011827))+1190;

     fd2:=((st2*x[count1])+achse2);
     fd1:=((st1*x[count1])+achse1);
     b:=fd2-fd1;
     Q:=7341.5*b;
     WRITELN;
     WRITELN('     Lin. Reg. 1   y = ',st1,' * x + ',achse1);
     WRITELN('     Lin. Reg. 2   y = ',st2,' * x + ',achse2);
     WRITELN;
     WRITELN('     Flche1 = ',fg1,'    Nr. = ',x[count1]:4:0);
     WRITELN('     Flche2 = ',fg2,'    Nr. = ',x[count2]:4:0);
     WRITELN;
     WRITELN('     Temperatur 1              = ',fd1:11:5,'   K');
     WRITELN('     Temperatur 2              = ',fd2:11:5,'   K');
     WRITELN('     Differenztemperatur       = ',b:11:5,'   K');
     WRITELN('     Ofentemperatur            = ',y[anzahlr+1]:13:7,' mV');
     WRITELN('     Ofentemperatur            = ',a:9:3,'     K');
     WRITELN('     Wrmeinhalt Probe         = ',Q:8:2,'      J/Ampulle');
     IF druck=1 THEN
     BEGIN
          ASSIGN (f,'LST:');
          REWRITE (LST);
          WRITELN(LST,'          Auswertung Drop-Kalorimeter   Datei: ',name);
          WRITELN(LST);
          WRITELN(LST);
          WRITELN(LST,'          1. Integrationsgrenze: ',integ1);
          WRITELN(LST,'          2. Integrationsgrenze: ',integ2);
          WRITELN(LST);
          WRITELN(LST,'          Lin. Reg. 1   y = ',st1,' * x + ',achse1);
          WRITELN(LST,'          Lin. Reg. 2   y = ',st2,' * x + ',achse2);
          WRITELN(LST);
          WRITELN(LST,'          Flche1 = ',fg1,'    Nr. = ',x[count1]:4:0);
          WRITELN(LST,'          Flche2 = ',fg2,'    Nr. = ',x[count2]:4:0);
```

```
          WRITELN(LST);
          WRITELN(LST,'           Temperatur 1             = ',fd1:11:5,'   K');
          WRITELN(LST,'           Temperatur 2             = ',fd2:11:5,'   K');
          WRITELN(LST,'           Differenztemperatur      = ',b:11:5,'   K');
          WRITELN(LST,'           Ofentemperatur           = ',y[anzahlr+1]:13:7,' mV');
          WRITELN(LST,'           Ofentemperatur           = ',a:9:3,'     K');
          WRITELN(LST,'           Wrmeinhalt Probe        = ',Q:8:2,'      J/Ampulle');
          WRITELN(LST,CHR(12));
          WRITELN(LST);
          CLOSE(LST);
     END;
     taste:=READKEY;
     menue(y,x);

END;

PROCEDURE linreg(VAR st,achse:REAL;endwert,anfangswert,anzahl:INTEGER);
          BEGIN
               count1:=anfangswert;
               count2:=1;
               sux:=0;
               suy:=0;
               sux2:=0;
               suy2:=0;
               suxy:=0;
               WHILE count1<=endwert DO
               BEGIN
                    sux:=sux+x[count1];
                    suy:=suy+y[count1];
                    sux2:=sux2+SQR(x[count1]);
                    suy2:=suy2+SQR(y[count1]);
                    suxy:=suxy+(x[count1]*y[count1]);
                    INC(count1);
               END;
               n:=anzahl;
               achse:=((suy*sux2)-(sux*suxy))/((n*sux2)-(sux*sux));   {Achsenabschnitt}
               st:=(suxy-((sux*suy)/n))/(sux2-((sux*sux)/n));         {Steigung}
          END;


{------------------------------------------------------------------------------}
{----------------------------- Drucken ----------------------------------------}
{------------------------------------------------------------------------------}

PROCEDURE drucken1(VAR y,x:tausendr;druck:INTEGER);
BEGIN
     druck:=1;
     laden(y,x,druck);
END;


PROCEDURE dreieck1(VAR fg1:REAL;count1:INTEGER);
          BEGIN

{               Dreiecksflcke  1                }
                a:=x[count1+1]-x[count1];
                b:=y[count1+1]-y[count1];
                fd1:=(a*b)/2;
                IF fd1<0 THEN fd1:=0;

{               Rechtecksflche 1                                }
                fr1:=(y[count1]-(st1*x[count1]+achse1));
                IF fr1<0 THEN fr1:=0;

                fg1:=fg1+fd1+fr1;
                INC(count1);
           END;

PROCEDURE dreieck2(VAR fg2:REAL;count2:INTEGER);
          BEGIN

{               Dreiecksflcke  2                                }
                IF y[count2+1]>=y[count2] THEN
                BEGIN
                     a:=x[count2+1]-x[count2];
                     b:=y[count2+1]-y[count2];
                     ymax:=y[count2+1];
                END;

                IF y[count2+1]<y[count2] THEN
                BEGIN
                     a:=x[count2+1]-x[count2];
                     b:=y[count2]-y[count2+1];
                     ymax:=y[count2];
                END;
                fd2:=(a*b)/2;
                IF fd2<0 THEN fd2:=0;

{               Rechtecksflche 2                                }
                fr2:=abs(((st2*x[count2+1])+achse2)-ymax);
                IF fr2<0 THEN fr2:=0;
```

```
{               Dreiecksflche 3                                  }
                fd3:=((((st2*x[count2])+achse2)-((st2*x[count2+1])+achse2))/2);
                IF fd3<0 THEN fd3:=0;

                fg2:=fg2+fd2+fr2+fd3;
                DEC(count2);
           END;


PROCEDURE hg3(VAR x,y:tausendr);

VAR  laenge,laenge2:          INTEGER;

BEGIN
     CLRSCR;
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN('                      Laden der Daten ');
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN('     Bitte geben sie das Laufwerk, den Path und den Dateinamen an. ');
     WRITELN;
     WRITE  ('     Dateiname: ');
     READLN (name);
     count1:=1;
     ASSIGN(f,name);
         RESET (f);
         WHILE NOT EOF(f) DO
         BEGIN
             READ(f,y[count1],x[count1]);
             INC (count1);
         END;
         anzahl:=count1-1;
     CLOSE (f);

BEGIN
     CLRSCR;
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN('              Speichern der eingelesenen Werte ');
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN('     Die Datei wird unter folgendem Namen gespeichert! ');
     WRITELN;
     laenge:=LENGTH(name);
     laenge2:=laenge-2;
     DELETE(name,laenge2,laenge);
     name:=name+('hg3');
     WRITE  ('     Dateiname: ',name);
     ASSIGN(f,name);
         REWRITE (f);
         count1:=1;
         WHILE count1<=anzahl DO
         BEGIN
          WRITELN(f,x[count1],y[count1]);
          INC(count1,10);
         END;
     CLOSE (f);
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN('     Die Werte sind gespeichert !');
     WRITELN;
     WRITELN;
     WRITELN('     weiter mit irgendeiner Taste');
     taste:=READKEY;
     menue(y,x);
END;
END;

{------------------------ Hauptprogramm ----------------------------------}

BEGIN
     n:=1;
     ZEIT:=0;
     druck:=0;
     menue(y,x);
     ENDE:
END.
```

5. Literaturverzeichnis

Andr: Andrae, R. Blachnik, Journal of. Thermal Analysis, **11**, 2115, (1989)

Badu: J. Badura, Holographische Untersuchungen an Chalkogenverbindungen, (1991)

Barin1: I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Weinheim, Bd.1 (1989)

Barin2: I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Weinheim, Bd.2 (1989)

BGat: B. Gather, Schmelzverhalten der ternären $A^{I}B^{V}X_2^{VI}$ - Verbindungen mit einem Beitrag zur Aufklärung der Existenz dieser Phasen, (1971)

Blach1: R. Blachnik, A. Hoppe, J. Non-Cryst. Solids, **34**, 191, (1980)

Blach2: B. Gather, R. Blachnik, Z. Metallkd, **71**, 542, (1980)

Bölsterli: R. Nitsche, H. U. Bölsterli, M. Lichtensteiger, J. Phys. Chem. Solids, **21**, 199-205, (1961)

Bronger: W. Bronger, Röntgenographische Untersuchungen nach der Pulvermethode, Fotodruck J. Mainz Aachen, (1985)

Bubenzer: A. Bubenzer, R. Nitsche, E. Grieshaber, Acta Cryst, **B32**, 2825, 1967

Burkhard: H. Burkhard H. Häberie, F. Pfeifle, G. Springer, F.-D. Stricker, Tabellenbuch Elektrotechnik, Verlag Europa Lehrmittel, Wuppertal 2, 10. Auflage, (1981)

CCarcaly: C. Carcaly, R. Ollitrault-Fichet, DHouphouet, R. Eholìe u. J. Flahaut, Mater. Res. Bull., **14**, 1497, (1979)

CPistorius: C. W. F.T. Pistorius, O. Gorochov, High Temp.-High Pressures, **2**, 31/42, (1970)

Demd: K. Demdowski, PC-gesteuerte Messtechnik, Markt und Technik Verlag Haar bei München, (1991)

Finn: M. Alonso, E. Finn, Quantenphysik, Addison-Wesley Verlag, Bonn, 2. Auflage, (1988)

Gabor: D. Gabor, Nature, **161**, 777, (1948)

GEulenberger: Günther Eulenberger, Monatshefte für Chemie, **108**, 901-913, (1977)

Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie, (1971)

Goroch: Gorochov, Bull. Soc. Chim. France, **2263/75O**, 2267, (1968)

Grieshaber: E. Grieshaber, R. Nitsche, A. Bubenzer, Mat. Res. Bull., **11**, 1169, (1976)

HemCam: W. F. Hemminger, H.K. Cammenga,, Methoden der Thermischen Analyse, (1979)

HemHö: W. F. Hemminger, G. Höhne, Grundlagen der Kaloremitrie, Verlag Chemie, (1979)

HHahn: H. Hahn, H. Schulze, L. Sechser, Naturwissenschaften, **52**, 451, (1965)

Holleman: A. F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Berlin, New York, 91-100. Auflage, (1985)

Hörnemann: E. Hörnemann, H. Hübscher, D. Jagia, J. Larisch, W. Müller, V. Pauly, Elektrotechnik Fachstufe 1 und 2 Energietechnik, Westermann Verlag, Braunschweig, 2. Auflage, (1982)

Hübscher: H. Hübscher, J. Klaue, W. Pflüger, S. Appe, Grundstufe Elektrotechnik, Westermann Verlag, Braunschweig, 2. Auflage, (1982)

Huheey: J. E. Huheey, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter Berlin, New York, (1988)

JFlahau: Gorochov, J. Flahau, Compt. Rend C, **2153/5O**, 264, (1967)

Kahmann: F.Kahmann, J. Badura, K. Lytze, R. Blachnik, R. Rupp, Appl. Phys, A56, 1, (1993)

Katty: N. Rysanek, P. Laruelle,A. Katty, Acta Crystallogr, **32B**, 692, (1976)

KEITHLEY: KEITHLEY, Instruction Manual Doc. Nr. 197-901-01, (1984)

Kersten: R. T. Kersten, Einführung in die optische Nachrichtentechnik, Springer-Verlag, (1983)

Kittel: Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenburg Verlag, München New York, 9. Auflage, (1988)

Lytze: K. Lytze, Neue Erkenntnisse über quarternäre Chalkogenidhalogenidverbindungen, Institut für Chemie der Universität Osnabrück, Dissertation, (1993)

Mottana: A. Mottana, R. Crespi, G. Liborio, Der große Mineralienführer, BLV Veriagsgesellschaft München Wien Zürich, 2. Auflage, (1982)

Nitsche: R. Nitsche, P. Wüd, Mat. Res. Bull., **5**, 419-424, (1970)

Pearson: W. B. Pearson, C. B. Shoemaker, Acta Cryst, B25, 1178, (1969)

PToffoli: P. Toffoli, P. Khodadad, C. R. Acad. Sci. C, 286, 349, (1978)

PWallb: P. Wallbrecht, Enthalpiemessungen mit einem isoperibolen Metallblock Dropkalorimeter, Anorganische Chemie der TU Clausthal, (1971)

Range: J. v. Unterrichter, K-J. Rangek., Z. Naturforsch., **33b**, 866, (1978)

Riedel: E. Riedel, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter Berlin, New York, 2. Auflage, (1990)

Rössler: Rössler, Datenblatt "Platin-Messwiderstände", (1984)

Schafer: H. Schafer, Erläuterungen und ausgewählte Praktikumsaufgaben zum Chemischen Transport, Anorganische Chemie Universität Münster, (1982)

Scheunemann: W. F. Kuhs, R. Nitsche, K.Scheunemann, Mat. Res. Bull., **14**, 241, (1983)

Steiner: J. Steiner, R. Valentin, Markt und Technik Verlag, Haar bei München, Pascal 6.0, (1991)

Stull: D. R. Stull, H. Prophet, JANAF Thermochemical Tables NSRDS-NBS 37, Goverment Printing Office, (1971)

UWickel: R. Blachnik, U. Wickel, Z. Naturforsch., 1268, (1980)

WKuhs: W. F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann, Mat. Res. Bull, **11**, 2115, (1978)

6. Abstract

Thema der Arbeit: „Thermische Untersuchungen an Argyroditen mit einem Eigenbaudropkalorimeter und Diffusionsversuche“
Osnabrück, Univ., Diss., 2001

Abstract:
Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Thermischen Untersuchung von Argyroditen in einem Eigenbaudropkalorimeter und Diffusionsversuchen. Beschrieben wird der Aufbau, die Arbeitsweise und Kalibrierung des Dropkalorimeters. Es wurden folgende Systeme im Temperaturbereich 298,15K bis max. 1200K vermessen: Ag_7PS_6, Ag_7PSe_6, Ag_7AsS_6, Ag_7AsSe_6, Ag_8GeS_6, Ag_8GeSe_6 und Ag_8GeTe_6. Hierbei wurde die Enthalpie, die Umwandlungsenthalpie (wenn eine Phasenumwandlung vorhanden war) und falls möglich die Schmelzenthalpie ermittelt. Aus den daraus resultierenden Enthalpiekurven wurde die erste Ableitung gebildet und daraus die Wärmekapazität ermittelt.
Im zweiten Teil wurden das Eindiffundieren von flüssigem Selen in einkristalline Argyroditen der Form Cu_6PS_5Cl, Cu_6PS_5Br und Cu_6PS_5I untersucht. Die Einkristalle wurden mit Hilfe des chemischen Transportes dargestellt. Nach mehrwöchigen Tempern der Einkristalle in flüssigem Selen wurden die Kristalle mit dem umhüllenden Selen angeschliffen und mit Hilfe einer Elektronenstrahlmikrosonde vermessen.

Keywords: Argyrodite, Kalorimetrie, Dropkalorimetrie, Enthalpie, Schmelzenthalpie, Umwandlungsenthalpie, Wärmekapazität, Ag_7PS_6, Ag_7PSe_6, Ag_7AsS_6, Ag_7AsSe_6, Ag_8GeS_6, Ag_8GeSe_6, Ag_8GeTe_6, Cu_6PS_5Cl, Cu_6PS_5Br, Cu_6PS_5I Diffusion, Mikrosonde

7. Lebenslauf

Angaben zur Person

Name	Jens Besser
Geburtsdatum	17.5.1965
Geburtsort	Malsfeld
Staatsangehörigkeit	deutsch

Ausbildung

1971 - 1975	Grundschule Malsfeld
1975 - 1977	Förderstufe Morschen
1977 - 1981	Gesamtschule (Realschulzweig) Melsungen
1981 - 1983	Fachoberschule Elektrotechnik
Juli 1983	Abschluss: Allgemeine Fachhochschulreife, Fachrichtung Elektrotechnik

Fachhochschulstudium

1983 - 1989	Studium: Fachhochschule Darmstadt, Fachrichtung Chemische Technologie
1988 - 1989	Diplomarbeit bei Professor H. G. Bolbach und Professor Dr. Emmermann: »Die Eliminierung von Störfaktoren bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen im Rahmen der Bodenanalytik.«
Juli 1989	Abschluss: Diplom-Ingenieur Chemie FH

Wehrdienst

1989 - 1990	Wehrdienst

Universitäres Studium

1990 - 1993	Studium: Universität Osnabrück, Fachrichtung Chemie
1992 - 1993	Diplomarbeit bei Professor Dr. Blachnik: »Aufbau eines isoperibolen Drop-Kalorimeters und Präparation von $Cd_{13}P_4S_{22}I_2$ Einkristallen.«
November 1993	Abschluss: Diplom Chemiker

Promotion

seit Dezember 1993	Promotion: »Thermische Untersuchungen an Argyroditen mit einem Eigenbaudropkalorimeter und Diffusionsversuche«
November 2001	Abschluss: Dr. rer. nat.

Arbeitsstelle

seit April 1998	Mitarbeiter der Firma Felix-Schoeller jr. GmbH & Co. KG Foto- und Spezialpapiere, Burg Gretesch, D-49086 Osnabrück als Lokaler Produktmanger,
seit Januar 2000	Firma Felix-Schoeller, als Technologe an der Papiermaschine 1, verantwortlich für Chemie, Technologie und Rohmaterialien