

Mikrokalorimetrische Untersuchung von Phasenumwandlungen mit Hilfe der Wechselstrommethode.

H.-S. Råde

Die Charakterisierung von Phasenumwandlungen durch die Messung der Wärmekapazität ist bei Proben, die nur in Mikromengen verfügbar sind, recht problematisch, da konventionelle Methoden hier nur bedingt einsetzbar sind. Überdies ist die Abtastung des kritischen Bereiches durch punktweises Messen langwierig und unbequem.

In solchen Fällen kann die Wechselstromkalorimetrie mit Vorteil verwendet werden. Sie beruht auf der Grundlage, daß die Temperaturoszillationen einer Probe, die thermisch mit ihrer Umgebung gekoppelt ist und die mit einer passenden Frequenz abwechselnd geheizt und gekühlt wird, umgekehrt proportional ihrer Wärmekapazität sind. Dies erlaubt eine empfindliche und kontinuierliche Registrierung der Wärmekapazität, verbunden mit einer hohen Temperaturlösung bei Probenmengen bis unter 1 mg. Die Absolutgenauigkeit der Methode kann jedoch bei ungünstigen Umständen etwas geringer sein als bei anderen Verfahren.

Tetracyanoplatinatkomplexe kristallisieren meist in einer ein-dimensionalen Säulenstruktur mit sehr kurzen Pt-Pt Abständen. Bei Abkühlung der Kristalle beobachtet man Phasenumwandlungen, bei denen sich diese Abstände weiter verkürzen. Wir wenden die Wechselstrommethode an, um diese Phasenumübergänge zu studieren und zeigen, wie sich die Methode im Experiment verifizieren läßt und welche Kriterien bei ihrer Anwendung zu beachten sind.