

ZURÜCK

Temperatur-, Wärme- und Wärmestromkalibrierung dynamischer Kalorimeter beim Kühlen

STEFAN M. SARGE*, GÜNTHER W. H. HÖHNE, HEIKO K. CAMMENGA, WALTER EYSEL,
EBERHARD GMELIN

(Empfehlung des Arbeitskreises "Kalibrierung dynamischer Kalorimeter" der Gesellschaft
für Thermische Analyse e. V. (GEFTA))



* Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, 38116 Braunschweig



stefan.sarge@ptb.de



[Homepage](#)

Inhaltsverzeichnis:

- [1 ZWECK UND ANWENDUNGSBEREICH DER EMPFEHLUNG](#)
- [2 TEMPERATURKALIBRIERUNG](#)
- [3 WÄRMESTROMKALIBRIERUNG](#)
- [4 WÄRMEKALIBRIERUNG](#)
- [5 TEMPERATURABHÄNGIGKEIT](#)
- [6 SPEZIFISCHE WÄRMEKAPAZITÄTEN DER WÄRME-KALIBRIERSUBSTANZEN](#)
- [7 LITERATUR](#)

1 ZWECK UND ANWENDUNGSBEREICH DER EMPFEHLUNG

Die vorliegende Empfehlung ermöglicht eine korrekte, gerätetyp-unabhängige Temperatur-, Wärme- und Wärmestromkalibrierung dynamischer Kalorimeter beim Kühlen, d. h. wenn die Probe einem Temperaturprogramm mit definierter Kühlrate unterworfen wird. Mit den hier empfohlenen Kalibriermaterialien ist die Temperaturkalibrierung im Temperaturbereich von 700 K bis 200 K durchführbar, die Wärmekalibrierung zwischen 850 K und 100 K und die Wärmestromkalibrierung zwischen 2250 K und 20 K.

Eine Kalibrierung beim Kühlen führt grundsätzlich zu anderen Ergebnissen als beim Heizen, da das Temperaturfeld im Kalorimeter unsymmetrisch bezüglich Heizen und Kühlen ist. Diese Unsymmetrie resultiert aus dem von der Temperaturdifferenz nichtlinear abhängigen Wärmetransport durch Strahlung und Konvektion, wodurch unterschiedliche Wärmestromfelder beim Heizen und Kühlen entstehen, die damit unterschiedliche Wärme- und Wärmestromkalibrierfaktoren liefern. Diese Effekte sind i. allg. von untergeordneter Bedeutung, so daß in erster Näherung von einem bezüglich Heizen und Kühlen symmetrischen Kalorimeter ausgegangen werden kann. Die hier empfohlenen Verfahren dienen vorrangig zur Verifizierung und regelmäßigen Kontrolle dieser Symmetrie und zur eventuellen Bestimmung von

Korrektionswerten.

Bei einer Temperaturkalibrierung im Kühlmodus besteht das Problem der Unterkühlung der relevanten Phasenumwandlung bei den klassischen Kalibriermaterialien.

Voraussetzung für die Anwendung dieser Empfehlung ist die korrekte und vollständige Kalibrierung des Gerätes beim Heizen entsprechend den bereits vorliegenden Empfehlungen.

[↑ zum Seitenanfang](#)

2 TEMPERATURKALIBRIERUNG

Wegen der für alle üblichen Temperaturkalibrier-Substanzen existierenden unterschiedlichen - und meistens nicht reproduzierbaren - Unterkühlungen bei der Umwandlung gibt es keine Kalibriersubstanzen mit definierten Phasenumwandlungstemperaturen, die den Anforderungen an Kalibriermaterialien vollständig entsprechen. Aus diesem Grunde ist mit den klassischen Verfahren keine unabhängige Temperaturkalibrierung im Kühlmodus möglich. Vielmehr kann nur eine Prüfung der Symmetrie, relativ zur vorher im Heizmodus erfolgten Kalibrierung, beider Temperaturskalen erfolgen. Für diese relative Kalibrierung sind keine speziellen Kalibriersubstanzen erforderlich, vielmehr genügen reine Substanzen, deren Umwandlung möglichst nicht oder nur gering und definiert unterkühlt.

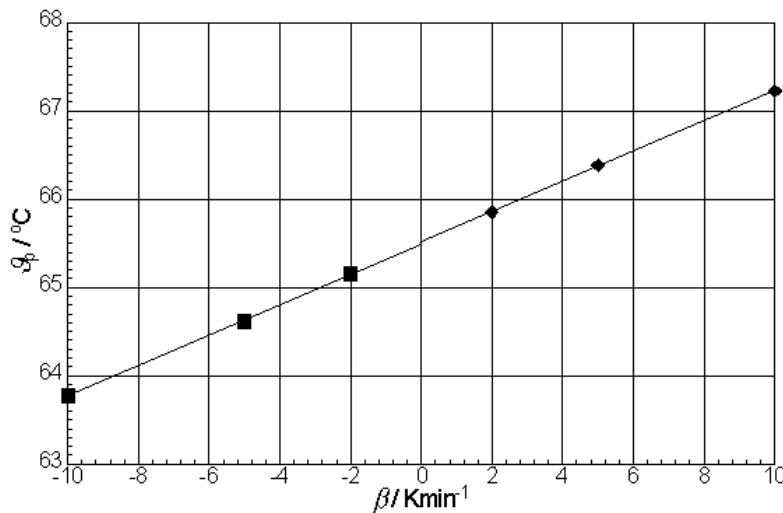
Tabelle 1 Empfohlene Kalibriersubstanzen für die Temperaturkalibrierung beim Kühlen

Substanz	Umwandlung	Auswertung T_e oder T_p	Umwandlungstemperatur		Unterkühlung $\Delta T / K$	Literatur
			$\vartheta_{trs} / ^\circ C$	T_{trs} / K		
Adamantan	f ↔ f	T_e	-64,49	208,66	< 1	[1,2,14]
M24 ¹⁾	S _A ↔ N	T_p	66	339	< 0,5	[3]
HP-53 ²⁾	S _A ↔ N	T_p	116	389		
BCH-52 ³⁾	N ↔ I	T_p	162	435		
Indium	f ↔ fl	T_e	156,6	429,8	< 2	[4]
NaNO ₃	f ↔ f	T_p	276	549	< 0,5	[5]
Zn	f ↔ fl	T_e	419,5	692,7		[6]

1) 4-Cyano-4'-octyloxybiphenyl

2) 4-(4-Pentyl-cyclohexyl)-benzoesäure-4-propyl-phenylester

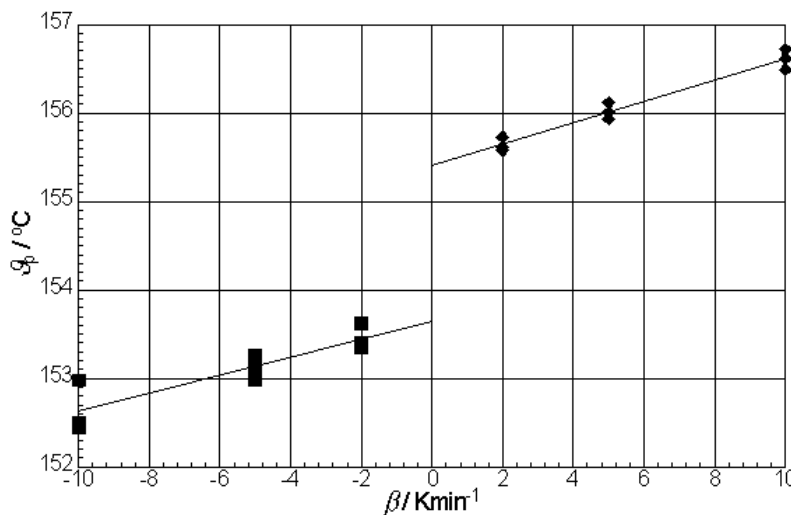
3) 4'-Ethyl-4-(4-propyl-cyclohexyl)-biphenyl



SARGE2 | 28.7.1999

Abbildung 1

Temperaturkalibrierung eines dynamischen Kalorimeters beim Heizen und Kühlen mittels M24



SARGE3 | 28.7.1999

Abbildung 2

Temperaturkalibrierung eines dynamischen Kalorimeters beim Heizen und Kühlen mittels In.

↑ [zum Seitenanfang](#)

3 WÄRMESTROMKALIBRIERUNG

Die Wärmestrom-Kalibrierung im Kühlmodus erfolgt völlig analog zu derjenigen im Heizmodus. Die empfohlenen Substanzen sind für die Kühlkalibrierung ebenso zu verwenden. Wegen der allein auf Grund von Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung erfolgenden Kühlung der Probe ist das thermische Nachhinken im Kühlmodus in der Regel ausgeprägter als im Heizmodus. Das kann dazu führen, daß, je nach Temperaturleitfähigkeit der verwendeten Kalibriersubstanz, die im Kühlmodus gemessenen Wärmekapazitäten systematisch von den im Heizmodus

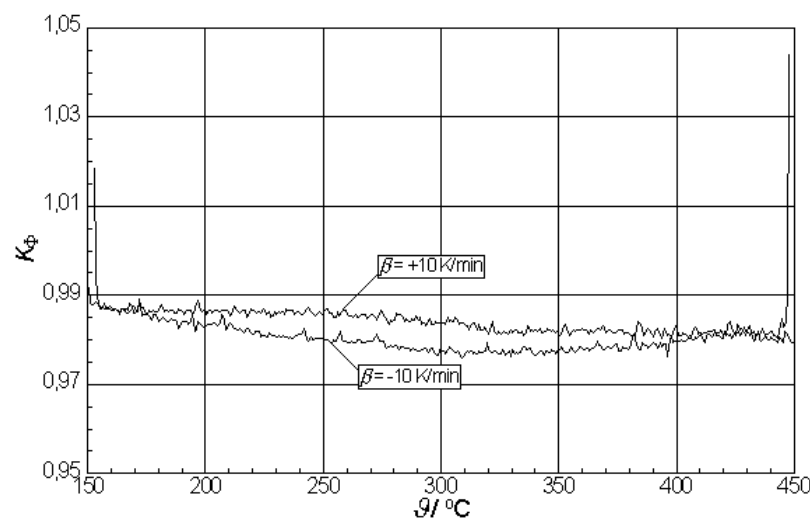
gemessenen abweichen, obwohl in beiden Fällen nach der gleichen Vorschrift verfahren wurde. Die Unterschiede sind um so größer, je größer der Unterschied in der Temperaturleitfähigkeit ist. Es wird empfohlen, diesen Effekt gesondert zu überprüfen und gegebenenfalls in die Bestimmung der Meßunsicherheit einzubeziehen.

Tabelle 2 Empfohlene Kalibriersubstanzen für die Wärmestromkalibrierung beim Kühlen [4]

Substanz	Temperaturbereich	Wärmekapazität $C_p(T)$ in $Jg^{-1}K^{-1}$	Unsicherheit	Bemerkungen	Literatur
Korund (α - Al_2O_3)	70 - 300 K	$\sum_{i=0}^7 a_i T^i$	0,4 - 0,1 %	NIST SRM 720 (Synthetischer Saphir).	[7]
	290 - 2250 K	$\sum_{i=0}^7 b_i T^i$	0,1 - 0,2 %		
Kupfer (Cu)	20 - 97,5 K	$\sum_{i=0}^6 c_i T^i$	0,1 %	OFHC-Qualität.	[8]
	97,5 - 320 K	$\sum_{i=0}^4 d_i T^i$	0,1 %		

Tabelle 3 Koeffizienten der Ausgleichspolynome für die Wärmekapazität der Wärmestrom-Kalibriersubstanzen [4]

i	a	b	c	d
0	$3,63245 \cdot 10^{-02}$	$-5,81126 \cdot 10^{-01}$	$1,43745 \cdot 10^{-02}$	$-1,63570 \cdot 10^{-01}$
1	$-1,11472 \cdot 10^{-03}$	$8,25981 \cdot 10^{-03}$	$-1,21086 \cdot 10^{-03}$	$7,07745 \cdot 10^{-03}$
2	$-5,38683 \cdot 10^{-06}$	$-1,76767 \cdot 10^{-05}$	$-1,23305 \cdot 10^{-05}$	$-3,78932 \cdot 10^{-05}$
3	$5,96137 \cdot 10^{-07}$	$2,17663 \cdot 10^{-08}$	$4,20514 \cdot 10^{-06}$	$9,60753 \cdot 10^{-08}$
4	$-4,92923 \cdot 10^{-09}$	$-1,60541 \cdot 10^{-11}$	$-8,49738 \cdot 10^{-08}$	$-9,36151 \cdot 10^{-11}$
5	$1,83001 \cdot 10^{-11}$	$7,01732 \cdot 10^{-15}$	$6,71459 \cdot 10^{-10}$	
6	$-3,36754 \cdot 10^{-14}$	$-1,67621 \cdot 10^{-18}$	$-1,94071 \cdot 10^{-12}$	
7	$2,50251 \cdot 10^{-17}$	$1,68486 \cdot 10^{-22}$		



SARGE6

Abbildung 3 Aus je drei Einzelmessungen gemittelte Kalibrierkurven $K_\Phi(T)$ eines

leistungskompensierten Kalorimeters beim Heizen (oben) und beim Kühlen (unten) bei Verwendung einer Korund-Probe mit $m = 55,41$ mg.

[↑ zum Seitenanfang](#)

4 WÄRMEKALIBRIERUNG

Die Wärmekalibrierung im Kühlmodus erfolgt völlig analog zu derjenigen im Heizmodus. Das Verfahren ist auf den Kühlmodus zu übertragen. Für die Wärmekalibrierung sind nur solche Substanzen geeignet, die (wegen der unvermeidbaren Unterkühlung) keine nennenswerten oder eine bekannte Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsenthalpie zeigen. Nur solche wurden in die Tabelle 4 aufgenommen. Bei der Berechnung der Erstarrungsenthalpie aus der Schmelzenthalpie sind die Vorzeichen der verwendeten Größen streng zu beachten: Schmelzvorgänge sind endotherm und Schmelzenthalpien daher positiv, Erstarrungsvorgänge exotherm und Erstarrungsenthalpien daher negativ. Die Vorzeichen der angegebenen Wärmekapazitätsdifferenzen beziehen sich auf den Übergang von der Tieftemperaturphase in die Hochtemperaturphase. So führt z.B. eine Unterkühlung ($T - T_{\text{fus}} < 0$) bei einer Verringerung der Wärmekapazität beim Übergang fest/flüssig im betrachteten Temperaturintervall ($\Delta C_p < 0$) zu einer Vergrößerung der Erstarrungsenthalpie. Da die Erstarrungsenthalpie jedoch negativ ist, bedeutet dies eine Verkleinerung des Betrages der Erstarrungsenthalpie.

Tabelle 4 Empfohlene Kalibriersubstanzen für die Wärmekalibrierung beim Kühlen

Substanz	Umwandlungs- temperatur $T_{\text{trs}} / ^\circ\text{C}$	Umwandlungs- enthalpie $ \Delta_{\text{trs}}H / \text{Jg}^{-1}$	Temperaturabhängigkeit $d\Delta_{\text{trs}}H/dT =$ $C_p''(T) - C_p'(T)$ $= \Delta_{\text{trs}}C_p(T) = a + b(T - T_{\text{trs}})$		Literatur
			$a / \text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$	$b / \text{Jg}^{-1}\text{K}^{-2}$	
Cyclopentan	-150,77	69,60	+0,38	$-5,8 \cdot 10^{-3}$	[4,9]
Cyclopentan	-135,09	4,91	-0,058	0	[4,9]
Cyclopentan	-93,43	8,63	+0,16	$+3,1 \cdot 10^{-3}$	[4,9]
Gallium	29,7646	79,88	+0,031	$-4,6 \cdot 10^{-4}$	[4,10]
Indium	156,5985	28,62	-0,0026	$-2,6 \cdot 10^{-4}$	[4,11,15]
Zinn	231,928	60,40	-0,018	$-3,1 \cdot 10^{-4}$	[4,12]
Zink	419,53	108,09	+0,012	$-7,3 \cdot 10^{-4}$	[13,16]
Lithiumsulfat	578,28	228,1	-0,15	$-7,7 \cdot 10^{-3}$	[4,17]
Aluminium	660,323	398,1	-0,19	$+3,2 \cdot 10^{-4}$	[4,14]

Tabelle 5 Ergebnisse der Wärmekalibrierung im Kühlmodus

Substanz	m / mg	$T_e / ^\circ\text{C}$	$T_e(\beta=0) / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{trs}} - T_{\text{fus}}$	$\int \Delta C_p dT / \text{Jg}^{-1}$	$Q_{\text{tr}}(T_{\text{trs}}) / \text{Jg}^{-1}$	Q_m / Jg^{-1}	K_Q	$\overline{K_Q}$
----------	-----------------	------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	--	------------------------	-------	------------------

		/ K								
In	0,996	154,62	155,14	-1,46	0,0035	-28,616	-28,434	1,006	1,003	
		154,66	155,18	-1,42	0,0034	-28,617	-28,553	1,002		
		154,37	154,89	-1,71	0,0041	-28,616	-28,573	1,002		
	5,216	154,43	154,95	-1,65	0,0039	-28,616	-28,626	1,000	0,998	
		154,58	155,09	-1,51	0,0036	-28,616	-28,653	0,999		
		154,46	154,98	-1,62	0,0039	-28,616	-28,769	0,995		
Zn	1,554	418,99	419,50	-0,03	0	-108,09	-106,703	1,013	1,007	
		419,10	419,62	0,09	0	-108,09	-107,282	1,008		
		419,18	419,70	0,17	0	-108,09	-108,102	1,000		
	4,896	418,91	419,43	-0,10	0	-108,09	-107,922	1,002	1,004	
		419,31	419,83	0,30	0	-108,09	-107,618	1,004		
		419,40	419,91	0,38	0	-108,09	-107,463	1,006		

Tabelle 6 Vergleich der Wärmekalibrierfaktoren beim Heizen und Kühlen

Substanz	$K_Q(\beta > 0)$	$K_Q(\beta < 0)$
In	1,000±0,018	1,001±0,004
Zn	1,001±0,004	1,005±0,005

[↑ zum Seitenanfang](#)

5 TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER ERSTARRUNGSENTHALPIE

Was die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_{\text{trs}}H$ betrifft, so wird in der Literatur sehr häufig angegeben, daß sich diese nach der KIRCHHOFF-Gleichung berechnet. Diese gilt aber für die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsenthalpien und nicht für ein währendes Phasengleichgewicht. Die Differenz der entsprechenden sog. Gleichgewichtswärmekapazitäten ΔC_{eq}

berechnet sich vielmehr nach der Gleichung von PLANCK, die man durch Differentiation der entsprechenden CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung nach T erhält. Für die Temperaturabhängigkeit der Schmelzenthalpie unter dem Gleichgewichtsdruck gilt damit:

$$\frac{d\Delta_{\text{fus}}H}{dT} = \Delta_{\text{fus}}C_p + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T} - \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\Delta_{\text{fus}}V} (\alpha_s V_s - \alpha_{\text{liq}} V_{\text{liq}})$$

Die Temperatur-, Druck- und Umsatzabhängigkeit der Enthalpie jeder der beiden beteiligten Phasen (": Hochtemperaturphase, ': Tieftemperaturphase) wird durch ihr jeweiliges totales Differential beschrieben:

$$dH' = \left(\frac{\partial H''}{\partial T} \right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial H''}{\partial p} \right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial H''}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, \xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} d\xi$$

Beim Beginn des Erstarrens einer unterkühlten Schmelze befinden sich die beiden Phasen nicht im Gleichgewicht miteinander, vielmehr hat man hier die Temperatur-, Druck- und Umsatzabhängigkeit der Enthalpie zu betrachten. Da man bei den in der dynamischen Kalorimetrie herrschenden Bedingungen von (nahezu) konstantem Druck ausgehen kann, kann der 2. Term vernachlässigt werden ($dp = 0$). Weiterhin gilt in einem binären System $dH = -dH'$ und $d\xi' = -d\xi''$, so daß auch der 3. Term verschwindet.

Definitionsgemäß gilt $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \xi} \equiv C_{p, \xi}$ sowie $H' - H \equiv \Delta_{\text{trs}}H$. Sind die Wärmekapazitäten der beiden Phasen selbst temperaturabhängig, so folgt nach Differenzbildung und Integration die gesuchte Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsenthalpie.

$$\frac{d\Delta_{\text{trs}}H}{dT} = C_p''(T) - C_p'(T) = \Delta_{\text{trs}}C_p(T)$$

Sind beispielsweise die Wärmekapazitäten der beiden beteiligten Phasen lineare Funktionen der Temperatur ($C_p'(T) = a' + b'T$ bzw. $C_p''(T) = a'' + b''T$), so ist auch die Wärmekapazitätsdifferenz eine lineare Funktion der Unterkühlung ($\Delta_{\text{trs}}C_p(T) = a + b(T - T_{\text{fus}})$). Damit ergibt die Integration die Erstarrungsenthalpie bei der Erstarrungstemperatur $\Delta_{\text{trs}}H(T_{\text{trs}})$ aus der Erstarrungsenthalpie bei der Schmelztemperatur $\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})$ und den Koeffizienten der $\Delta_{\text{trs}}C_p$ -Funktion:

$$\Delta_{\text{trs}}H(T_{\text{trs}}) = \Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}}) + (a - bT_{\text{fus}})(T_{\text{trs}} - T_{\text{fus}}) + \frac{1}{2}b(T_{\text{trs}}^2 - T_{\text{fus}}^2)$$

Mit $\Delta_{\text{trs}}H(T_{\text{fus}}) = -\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})$ ergibt sich

$$\Delta_{\text{trs}}H(T_{\text{trs}}) = -\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}}) + (a - bT_{\text{fus}})(T_{\text{trs}} - T_{\text{fus}}) + \frac{1}{2}b(T_{\text{trs}}^2 - T_{\text{fus}}^2)$$

[↑ zum Seitenanfang](#)

6 SPEZIFISCHE WÄRMEKAPAZITÄTEN DER WÄRME-KALIBRIERSUBSTANZEN Die spezifischen Wärmekapazitäten der Wärme-Kalibriersubstanzen wurden der Literatur entnommen und in dem durch T_1 und T_2 angegebenen Temperaturbereich durch eine Geradengleichung vom Typ $C_p' = a' + b' \cdot T$ bzw. $C_p'' = a'' + b'' \cdot T$ approximiert.

Tabelle 7 Spezifische Wärmekapazitäten der Wärme-Kalibriersubstanzen

Substanz	Phase	T_1 / K	T_2 / K	a' bzw. a'' $/ Jg^{-1}K^{-1}$	b' bzw. b'' $/ Jg^{-1}K^{-2}$	Literatur
Cylopentan	I (fest)	86	120	0,322	$5,33 \cdot 10^{-3}$	[9]
	II (fest)	124	135	1,434	$-6,63 \cdot 10^{-4}$	
	III (fest)	141	173	1,385	$-7,35 \cdot 10^{-4}$	
	flüssig	184	212	0,990	$2,35 \cdot 10^{-3}$	
Gallium	fest	273	303	0,306	$2,29 \cdot 10^{-4}$	[10]
	flüssig	288	303	0,467	$-1,97 \cdot 10^{-4}$	
Indium	fest	328	429	0,176	$1,90 \cdot 10^{-4}$	[11,15]
	flüssig	431	547	0,288	$-7,51 \cdot 10^{-5}$	
Zinn	fest	440	500	0,139	$2,52 \cdot 10^{-4}$	[12]
	flüssig	520	600	0,275	$-5,43 \cdot 10^{-5}$	
Zink	fest	673	692	-0,027	$7,31 \cdot 10^{-4}$	[16]
	flüssig	693	773	0,492	0	
Lithiumsulfat	I (fest)	804	846	-3,799	$7,22 \cdot 10^{-3}$	[17]
	II (fest)	866	913	2,645	$-5,12 \cdot 10^{-4}$	
Aluminium	fest	800	932	0,452	$8,62 \cdot 10^{-4}$	[13]
	flüssig	933	1100	-0,037	$1,18 \cdot 10^{-3}$	

Da zumeist keine Werte für die Wärmekapazität der Hochtemperaturphase im unterkühlten Zustand vorlagen, wurden die entsprechenden Werte durch Extrapolation ermittelt. Die in Tabelle 3 angegebenen Koeffizienten für $d\Delta_{\text{trs}}H/dT$ ergeben sich aus der Differenz der Wärmekapazitäten von Hochtemperatur- und Tieftemperaturphase nach $a = (a'' - a') + (b'' - b') \cdot T_{\text{trs}}$ bzw. $b = b'' - b'$.

[↑ zum Seitenanfang](#)

7 LITERATUR

- [1] S.-S. Chang, E. F. Westrum, Jr., „Heat capacities and thermodynamic properties of globular molecules. I. Adamantane and hexamethylentetramine,, J. Phys. Chem. **64** (1960) 1547 - 1551
- [2] E. F. Westrum, Jr., „The thermophysical properties of three globular molecules,, J. Phys. Chem. Solids **18** (1961) 83 - 85
- [3] P. Skoglund, Å. Fransson, „Accurate temperature calibration of differential scanning calorimeters“, Thermochim. Acta **276** (1996) 27 - 39
- [4] S. M. Sarge, E. Gmelin, G. W. H. Höhne, H. K. Cammenga, W. Hemminger, W. Eysel: „The caloric calibration of scanning calorimeters“, Thermochim. Acta **247** (1994) 129 - 168

- [5] G. J. Janz, F. J. Kelly, J. L. Pérono, „Melting and Pre-Melting Phenomena in Alkali Metal Nitrates“, J. Chem. Eng. Data **9** (1964) 133 - 136
- [6] „Internationale Praktische Temperaturskala von 1968. Verbesserte Ausgabe von 1975“, PTB-Mitt. **87** (1977) 497 - 510
- [7] D. A. Ditmars, S. Ishihara, S. S. Chang, G. Bernstein, E. D. West, „Enthalpy and heat capacity standard reference material. Synthetic sapphire (α -Al₂O₃) from 10 to 2250 K“, J. Res. Nat. Bur. Stand. **87** (1982) 159 - 163
- [8] D. L. Martin, „Tray" type calorimeter for the 15 - 300 K temperature range: Copper as a specific heat standard in this range“, Rev. Sci. Instr. **58** (1987) 639 - 646
- [9] J. G. Aston, H. L. Fink, S. C. Schumann, „The heat capacity and entropy, heats of transition, fusion and vaporization and the vapor pressures of cyclopentane. Evidence for a non-planar structure“, J. Am. Chem. Soc. **65** (1943) 341 - 346
- [10] E. B. Amitin, Yu. F. Mimenkov, O. A. Nabutovskaya, I. E. Paukov, S. I. Sokolova, „Thermodynamic properties of gallium from 5 to 320 K“, J. Chem. Thermodyn. **16** (1984) 431 - 436
- [11] F. Grønvold, „Heat capacity of indium from 300 to 1000 K. Enthalpy of fusion“, J. Thermal Anal. **13** (1978) 419 - 428
- [12] F. Grønvold, „Heat capacity and thermodynamic properties of metallic tin in the range 300 to 1,000 K. Fusion characteristics“, Rev. Chim. Min. **11** (1974) 568 - 584
- [13] R. A. McDonald, „Enthalpy, heat capacity, and heat of fusion of aluminium from 366° to 1647°K“, J. Chem. Eng. Data **12** (1967) 115 - 118
- [14] G. Hakvoort, C. M. Hol, „DSC calibration during cooling“, J. Thermal Anal. Cal. **56** (1999) 717 - 722
- [15] F. Grønvold, "Enthalpy of fusion and temperature of fusion of indium and redetermination of the enthalpy of fusion of tin", J. Chem. Thermodyn. **25** (1993) 1133 - 1144
- [16] D. A. Ditmars, „Calibration standards for differential scanning calorimetry. I. Zinc: absolute calorimetric measurement of T_{fus} and $\Delta_{fus}H_m$ “, J. Chem. Thermodyn. **22** (1990) 639 - 651
- [17] J. Nölting, V. Freystein, persönliche Mitteilung (1993)

 [zum Seitenanfang](#)