

OnSet⁴

News, Facts und professionelle Lösungen für die Thermische Analyse

Höchste Flexibilität und Performance:

Die neue STA 449 *Jupiter*[®]

Dr. Alexander Schindler, NETZSCH-Applikationslabor

In dieser Ausgabe:

Seite 5:

Wechsel in der Geschäftsleitung

Seite 6:

Analyse der Zusammensetzung der Kutikula (Schale) von Isopoden

Seite 9:

Charakterisierung von Staubproben in der Arbeits- und Umweltmedizin

Seite 11:

Quantifizierung von Zersetzungsgasen mit Hilfe der *PulseTA*[®]

Seite 13:

Komponentenkinetik - ein ausgezeichnetes Werkzeug zur Beschreibung von Reaktionen in homogenen Mischphasen

Seite 14:

Der Maßstab im Bereich Hochtemperatur-DSC: Die neue DSC 404 *Pegasus*[®]

Seite 16:

NETZSCH-GEFTA Award 2008 an Erwin Kaisersberger



Abb. 1. Die neue NETZSCH STA 449 **F1** *Jupiter*[®] mit Doppelhubvorrichtung und zwei Öfen

Simultane Thermische Analyse (STA) bezeichnet die gleichzeitige Anwendung von zwei oder mehreren thermoanalytischen Methoden an einer Probe. Meist wird dieser Begriff für die simultane Messung von Massen-

änderungen und energetischen Effekten an ein und derselben Probe während eines kontrollierten Temperaturprogramms verwendet. Eine solche STA-Apparatur besitzt mehrere grundsätzliche Vorteile:



Liebe Leserin,
lieber Leser,

hiermit möchten wir Ihnen die neueste Ausgabe unseres Magazins OnSet präsentieren. Die Schwerpunkte liegen dabei auf einigen höchst interessanten Beiträgen unserer Kunden sowie diversen neuen Geräten und Softwareprodukten, die unsere Entwicklungsmannschaft in den letzten Monaten auf den Weg gebracht hat.

Die vorgestellten Apparaturen zur Simultanen Thermischen Analyse (STA) bzw. zur Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK, DSC) sind gespickt mit Features, die vollkommen neue Möglichkeiten in der Werkstoffanalyse eröffnen. Details hierzu liefern die Artikel von Dr. Alexander Schindler aus unserem Applikationsteam. Verbindet man die neue Messtechnik mit der Komponentenkinetik, sind noch weitreichendere Analysen möglich. Beim Lesen der Artikel zu den diversen Themen werden Sie nachvollziehen können, welche Begeisterung

Editorial

die neuen Geräte und die Software in unseren Applikationslabors und bei den ersten Kunden erzeugen.

Neben diesen Neuvorstellungen ist es uns gelungen, wieder einige renommierte Kunden für Beiträge zu gewinnen. Ich muss offen zugeben, dass ich mir als Physiker bisher unter der Kutikula von Isopoden nicht allzuviel vorstellen konnte. Dank der Arbeit von Prof. Dr. Matthias Epple und Dr. Frank Neues weiß ich nun nicht nur, was die Kutikula ist, sondern dass man diese auch relativ einfach über thermogravimetrische Untersuchungen charakterisieren kann.

Einen hochinteressanten Einblick in die Umweltanalytik mittels TG-FTIR liefert Dr. Dr. Dirk Walter mit seiner Arbeit an nanoskaligen Feinstäuben. Dieses Thema, das momentan in den Medien ausgiebig diskutiert wird, lässt sich mit den Methoden der Thermischen Analyse wissenschaftlich fundiert bearbeiten.

Der Beitrag von Dr. Yu Hui-Mei beweist, dass man in China nicht nur sportliche Großereignisse, wie die Olympischen Spiele, organisieren kann, sondern dass man auch im Bereich von keramischen Nano-

materialien eine Spitzenposition in der Forschung einnimmt. Hier freut uns besonders, dass neben der STA-MS-Kopplung auch die *PulseTA*[®] einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Reaktionsvorgänge liefern kann.

Insgesamt hoffen wir, dass Sie auch in diesem neuen OnSet die eine oder andere Anregung für die Arbeit mit NETZSCH-Geräten finden können.

Selten zuvor waren die Themen so vielfältig und spannend wie dieses Mal.

Dr. Jürgen Blumm
Geschäftsführer
Sales, Applications & Marketing

Fortsetzung Titelseite

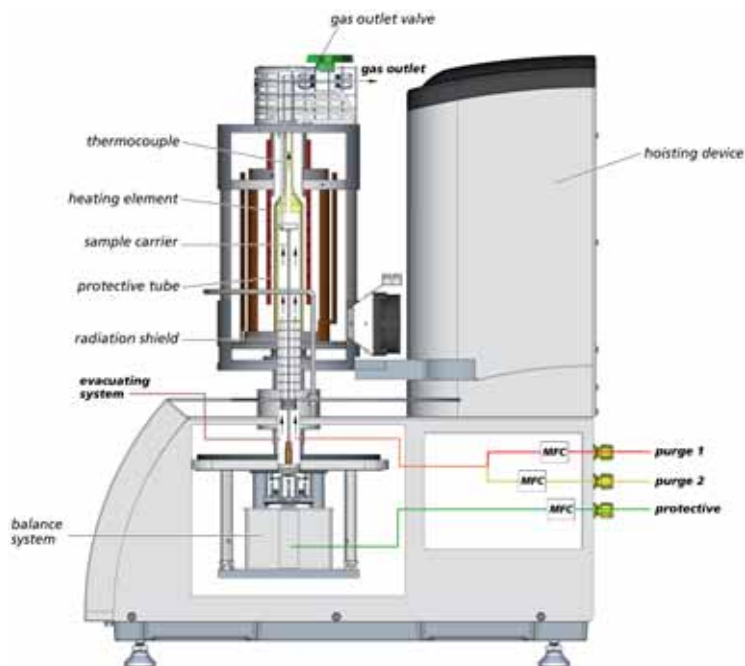


Abb. 2. Schema der NETZSCH STA 449 Jupiter®

Einerseits lassen sich bei der Simultanen Thermischen Analyse sowohl die temperaturabhängigen Massenänderungen als auch die kalorischen Effekte in einer einzigen Messung bestimmen. Dies ist im Vergleich zu zwei Einzelmessungen an einem reinen Thermogravimetrie-Gerät (TG) und an einem reinen Wärmeflusskalorimeter (DSC) deutlich effizienter. Der zeitliche Aufwand kann also durch STA reduziert werden. Darüber hinaus lässt sich oftmals teures und schwierig herzustellendes Probenmaterial einsparen. Andererseits sind die TG- und DSC-Ergebnisse einer STA-Messung wirklich miteinander vergleichbar und korrelierbar, da exakt die gleichen Messbedingungen vorherrschen und auch Einflüsse unterschiedlicher Probenpräparationen ausgeschlossen sind. Dies ist insbesondere bei inhomogenem Proben-

material oder bei eventuellem Einfluss der Probenmenge auf die Messergebnisse ein entscheidender Vorteil. Schließlich bietet sich die simultane Messung von TG und DSC noch aus einem weiteren Grund an: Um bei einer Phasenumwandlung eine exakte Enthalpiebestimmung über das DSC-Signal durchzuführen, ist die genaue Kenntnis der aktuellen Probenmasse erforderlich.

Die genannten Pluspunkte vereinen sich bei der neuen STA 449 Jupiter® mit einer sehr hohen Flexibilität und ausgezeichneten Performance. In einem weiten Temperaturbereich (-150 °C bis 2000 °C) werden eine Vielzahl von Applikationen aus den Bereichen Keramik, Metalle, Kunststoffe, Verbundwerkstoffe, etc. abgedeckt: Temperaturbeständigkeit, Zersetzung, Zusammensetzung,

Phasenübergänge, spezifische Wärme. Vor allem durch ihre bewährte oberhalbige und vakuumdichte Konstruktion und ihr neues, äußerst präzises und langzeitstabiles Wägesystem ist die STA 449 Jupiter® ein sehr nützliches Werkzeug zur Thermischen Analyse von Materialien aus Forschung, Entwicklung und Qualitätssicherung. Hierbei kommt die enorme Vielfalt an serienmäßigen und optionalen Möglichkeiten zum Tragen: Verschiedene, vom Anwender leicht zu wechselnde Öfen (oder eine schwenkbare Doppelhubvorrichtung für zwei Öfen) und Proben-träger (TG, TG-DSC, etc.), ein automatischer Probenwechsler (ASC) für bis zu 20 Proben und reichlich Zubehör, z.B. Tiegel in verschiedenen Formen und aus unterschiedlichen Materialien, stehen zur Verfügung. Durch eine zusätzliche MS- und/oder FTIR-Kopplung kann die STA 449 Jupiter® sogar zur noch weitreichenderen chemischen Analyse dienen.

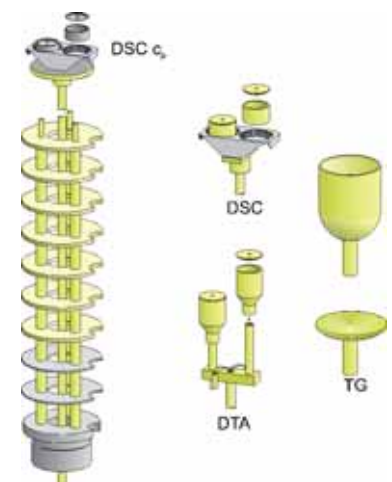


Abb. 3. Schemata einiger Sensortypen der STA 449 Jupiter®

Aufbau und Ausstattung der STA 449 Jupiter®

Abbildung 2 zeigt ein Schema der neuen STA 449 Jupiter®. Die Apparatur ist oberhalb aufgebaut, d.h. der Ofen fährt mit Hilfe der motorisierten Hubvorrichtung von oben über den senkrecht auf der Waage stehenden Probenträger. Dieses Prinzip hat ein einfaches Probenhandling und eine lange Lebensdauer des Probenträgers zur Folge. Gase, die beim Aufheizen von der Probe entweichen, steigen - wie in einem Kamin - nach oben und verlassen dort die Apparatur oder gelangen in ein optionales MS- oder FTIR-Spektrometer. Kontamination des Probenträgers wird vermieden und die geringen, notwendigen Spülgasraten im Bereich von 50 ml/min haben nur eine geringe Verdünnung der Probengase zur Folge, wodurch sich hohe MS- oder FTIR-Signale ergeben. Der vakuumdichte Aufbau des Systems ermöglicht Messungen unter definierten Gasatmosphären: So kann die STA-Apparatur bis auf $<10^{-4}$ mbar evakuiert und anschließend mit reinem Inertgas (Ar, N₂, etc.) befüllt werden. Dieser Vorgang läuft optional automatisch per Software mit der *Autovac*-Funktion ab.

Das Wägesystem befindet sich in einem vakuumdichten Gehäuse im unteren Bereich des Messteils. Je nach Modell (STA 449 Jupiter® **F1** bzw. **F3**) beträgt die digitale Auflösung über den gesamten Messbereich 25 ng bzw. 1 µg und die maximale Probenmasse 5 g bzw. sogar 35 g. Das Gehäuse der Waage ist thermostatisiert, um eine hohe Reproduzierbarkeit und eine Langzeitstabilität im Bereich µg/h zu erreichen. Sowohl die verschiedenen Öfen der STA 449 Jupiter® als auch die Probenträger sind leicht vom Benut-

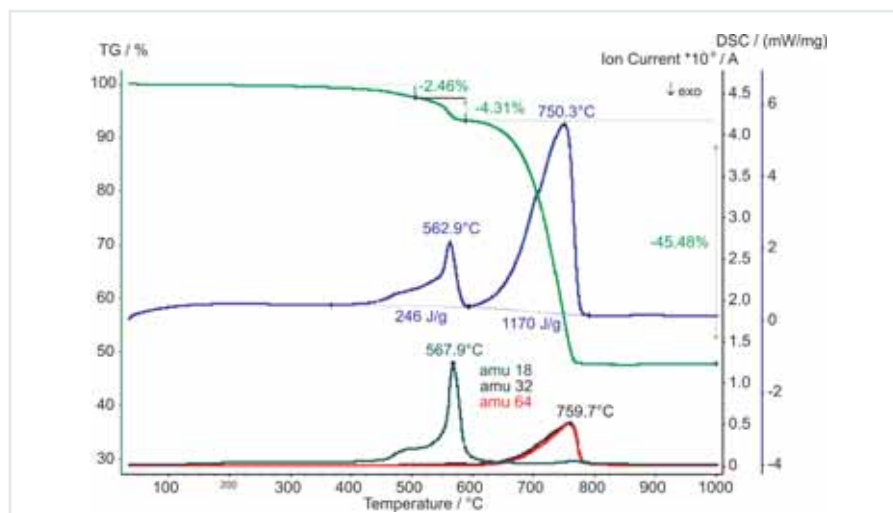


Abb. 4. Massenänderung (TG), Wärmeflussrate (DSC) und Massenspektrometerkurven (Massenzahlen 18, 32 und 64) einer Fe(OH)SO₄-Probe, gemessen mit der STA 449 **F1** Jupiter®

zer zu wechseln. Insgesamt kann ein Temperaturbereich von -150 °C bis 2000 °C abgedeckt werden; zusätzlich steht ein Wasserdampföfen für feuchte Atmosphären (bis zu 100 % Feuchte) zur Verfügung. Optional ist eine schwenkbare Doppelhubvorrichtung für zwei Öfen oder ein automatischer Probenwechsler (ASC) für bis zu 20 Proben erhältlich, wodurch sich auch die Nacht und das Wochenende als Messzeit nutzen lassen.

Die verschiedenen TG, TG-DTA- und TG-DSC-Sensoren ermöglichen eine einfache und flexible Optimierung des Systems für unterschiedlichste Anwendungen. Die einzelnen Sensortypen sind in Abbildung 3 dargestellt. Für große Probenvolumen eignen sich TG-Sensoren mit Schalen oder speziellen Großproben-Bechern (bis 5 cm³). TG-DTA-Sensoren können für eine qualitative Analyse-, die TG-DSC-Sensoren zur quantitativen Analyse von kalorischen Effekten und der spezifischen Wärme verwendet werden. Diese metallischen Sensoren (TG-DSC) zeichnen sich durch eine stabile und reproduzierbare Basislinie, hohe Empfindlichkeit, ein optimales Signal-Rauschverhältnis sowie eine

kurze Zeitkonstante über den gesamten Temperaturbereich aus. Dies erlaubt die quantitative Analyse von Phasenumwandlungen mit hoher Genauigkeit, selbst bei Temperaturen weit über 1000 °C. Einzigartig im Bereich STA ist die temperaturmodulierte DSC. Durch „DSC Correction“ werden Einflüsse der Zeitkonstante und des thermischen Widerstands korrigiert.

Applikationsbeispiele

In Abbildung 4 sind STA-MS-Ergebnisse dargestellt, die an einer Fe(OH)SO₄-Probe gewonnen wurden. Dieses Material ist ein mögliches Ausgangsmaterial zur Herstellung von Eisenoxidpartikeln. Eisenoxid findet z.B. Anwendung als Farbpigment oder als magnetisches Speichermedium. Ferrofluide beinhalten superparamagnetische Eisenoxid-Nanopartikel, welche z.B. als Kontrastmittel für die bildgebende MRT dienen. Die Probe ($m_0=30,58$ mg) wurde in N₂-Atmosphäre (70 ml/min) mit einer Heizrate von 20 K/min gemessen. Es kamen Platintiegel mit gelochten Deckeln zum Einsatz. Die STA-MS Messung zeigt unterhalb etwa 600 °C eine

zweistufige Massenabnahme, die auf die Abspaltung von H_2O mit Massenzahl 18 zurückzuführen ist. Zwischen 600 °C und 800 °C erfolgt die Abspaltung von SO_2 mit Massenzahl 64 und O_2 mit Massenzahl 32. Das Endprodukt ist Fe_2O_3 (Hämatit). Während der Massenverluststufen zeigt das DSC-Signal zwei endotherme Effekte mit Enthalpien von 246 J/g und 1170 J/g.

Bei der in Abbildung 5 gezeigten STA-Messung wurde die Verbrennung von Linoleum untersucht. Der Baustoff Linoleum wurde bereits 1863 entwickelt und findet meist als Fußbodenbelag Verwendung. Linoleum gilt als robust und hat auch bei geringer Dicke bereits eine dämmende Wirkung. Die Linoleum-Probe ($m_0=5,52$ mg) wurde in Luftatmosphäre (70 ml/min) mit einer Heizrate von 10 K/min in Pt-Tiegeln gemessen. Das Ergebnis spiegelt die natürlichen Inhaltsstoffe des Lino-

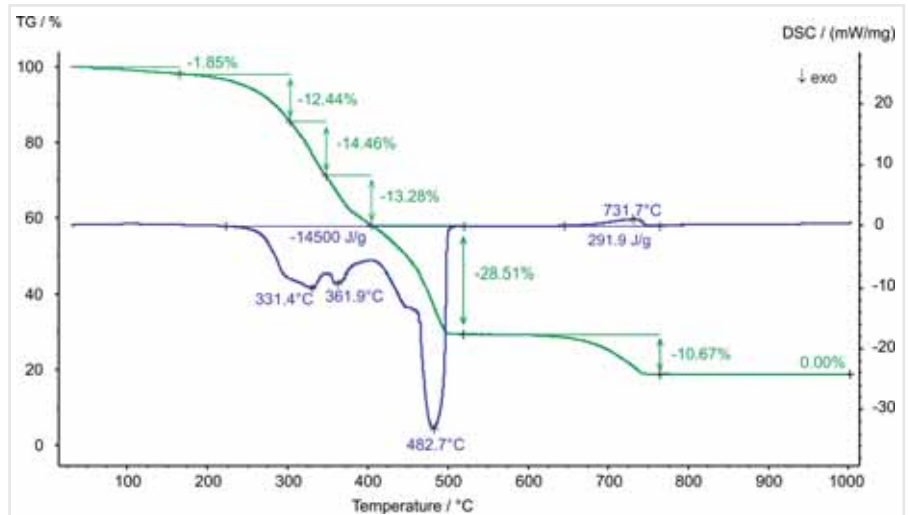


Abb. 5. Massenänderung (TG) und Wärmeflussrate (DSC) einer Linoleum-Probe, gemessen mit der STA 449 **F3** Jupiter®

leums wider: Nach dem Entweichen von Feuchte unterhalb etwa 150 °C erfolgt zwischen ca. 200 °C und 500 °C die schrittweise, stark exotherme Verbrennung von Leinöl, natürlichen Harzen, Kork- und Holzmehl und dem Trägermaterial Jute;

die gesamte Verbrennungsenergie beträgt 14.5 kJ/g. Zwischen 600 °C und 750 °C findet die endotherme Zersetzung des Füllstoffs CaCO_3 (Kreide) statt. Oberhalb 750 °C bleibt die Masse der Probe konstant.

Wechsel in der Geschäftsleitung



Dr. Thomas Denner und Dr. Jürgen Blumm

Zum 1. Juli 2008 übergab Dr. Otto Max Schaefer, geschäftsführender Gesellschafter der NETZSCH-Gruppe, die Geschäftsleitung für die Bereiche Vertrieb, Marketing, Service und Applikation bei NETZSCH-Gerätebau an Dr. Jürgen Blumm. In seiner Abschiedsrede während des Internationalen Sales Meetings Anfang Juli in Selb blickte Dr. Schaefer mit einem lachenden und einem weinenden Auge auf seine spannende und interessante Zeit bei NGB zurück.

Dr. Jürgen Blumm (39) ist promovierter Physiker und seit 13 Jahren im Unternehmen. Der gebürtige Königshofener wechselte nach seinem

Studium an der Universität Würzburg direkt ins Applikationslabor von NETZSCH-Gerätebau, dessen Leitung er nach wenigen Jahren übernahm und im Juli 2007 zum Leiter Applikationen und Services aufstieg. Er steht Dr. Thomas Denner zur Seite, der bereits seit dem 1. September 2005 die Geschäftsführung der NETZSCH-Gerätebau GmbH mit dem Verantwortungsbereich „Technik & Verwaltung“ sowie die Leitung für den Geschäftsbereich Analysieren & Prüfen inne hat.

Wir wünschen Dr. Jürgen Blumm viel Erfolg für seine neue Tätigkeit.

Analyse der Zusammensetzung der Kutikula (Schale) von Isopoden

Dr. Frank Neues, Prof. Dr. Matthias Epple
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen

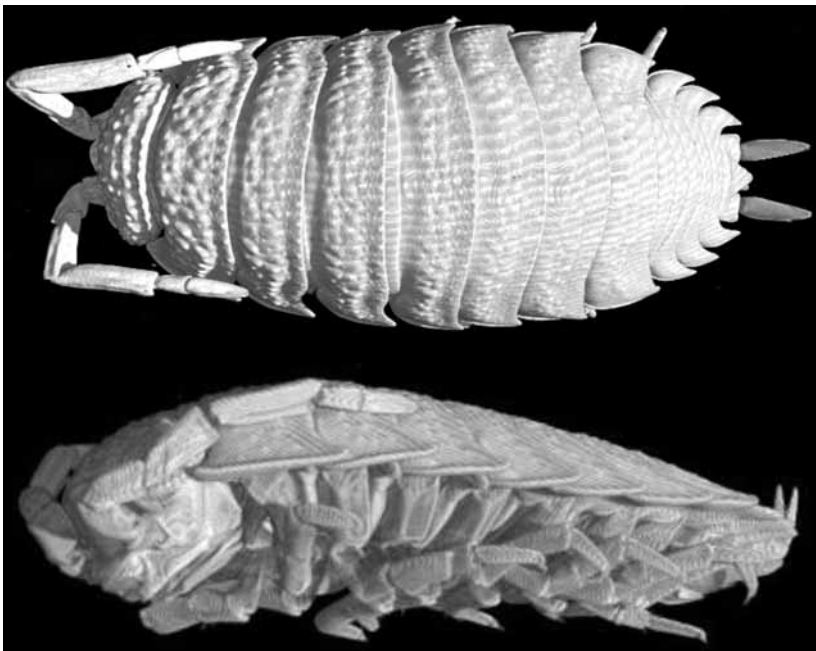


Abb. 1. SR μ -CT-Überblick über *P. scaber* von oben (oben) und schräg von der Seite (unten). Hier sind nur die mineralisierten Teile (Kutikula) des Tieres abgebildet; diese besitzen eine hohe Röntgenabsorption.

Mit der Bezeichnung Isopoda (Asseln) wird eine Ordnung von Tieren beschrieben, die zur Unterklasse der höheren Krebse (Malacostraca) gehören. Die übergeordnete Einordnung sind die Klasse Crustacea und der Stamm Gliederfüßer (Arthropoda). In ihr sind 80 % aller tierischen Lebensformen, wie unter anderem Insekten, Spinnen, Skorpione oder Tausendfüßer, eingeordnet. Gliederfüßer leben in nahezu allen Lebensräumen, von den Polen bis in Wüsten, von Gebirgsgipfeln bis tief in den Ozean, sogar unterirdisch oder in anderen Lebewesen.

Die Arthropoden entwickelten sich im Kambrium vor mehr als 500 Millionen Jahren. Im Laufe der Zeit entwickelten sich viele Lebewesen, von denen einige auch schon wieder ausgestorben sind, wie beispielsweise die Trilobiten. Auf Grund von Fossi-

lien wird vermutet, dass der Stamm der Euthycarcinoiden die ersten an Land lebenden Lebewesen stellte.^[1] In der Unterklasse Malacostraca finden sich 75 % aller Crustaceen.

Neben den Isopoden (Asseln) sind in dieser Gruppe Krabben, Hummer und Langusten eingeordnet. Von den Isopoden leben 3600 Arten an Land und 5400 im Wasser.^[2]

Abbildung 1 zeigt eine Aufnahme von der Assel *Porcellio scaber* mit synchrotronstrahlungsbasierter Mikrocomputertomographie (SR μ CT). Bei dieser Aufnahme sind nur die mineralisierten Teile des Körpers abgebildet. Diese besitzen gegenüber dem Weichgewebe eine höhere Röntgenabsorption und können so separat dargestellt werden.

Im Gegensatz zu Wirbeltieren besitzen Asseln ein Exoskelett, d.h. keine innen liegenden Knochen (Endoskelett), sondern nur eine mineralisierte Schale bzw. Außenhaut. Asseln spielen daher in der Biomineralisation eine wichtige Rolle als Modellorganismus, der Mineralien in das Exoskelett (auch Kutikula genannt) einbaut.^[3-5] Der Mineralanteil besteht aus Magnesium-Calcit, amorphem Calciumcarbonat (ACC)^[6,7] und amorphem Calciumphosphat (ACP). Ein

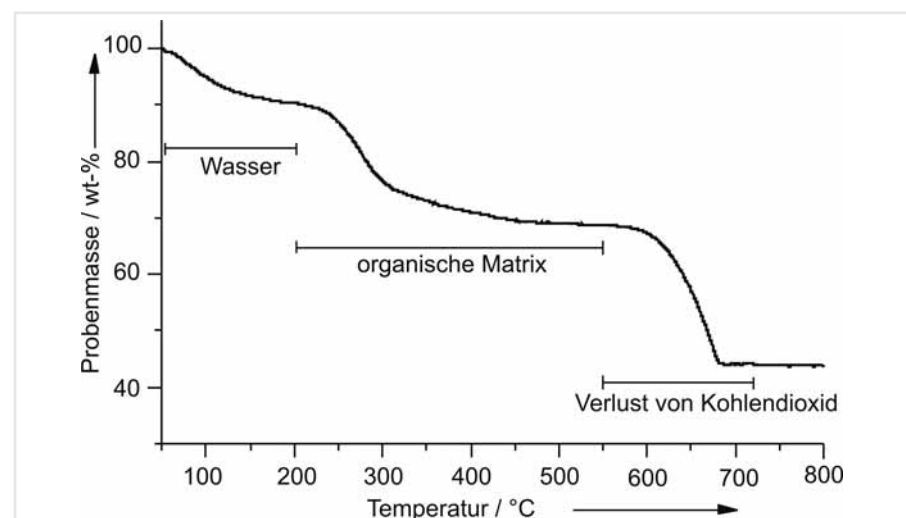


Abb. 2. Massenverlust der Kutikula von *Philoscia muscorum*

Spezies	Ca	Mg	Wasser	Organische Mixtur	Gesamt mineral	CaCO ₃	Mg-Calcit	ACC
<i>Philoscia muscorum</i> ^[13]	25.4	0.49	10.5	21.2	68.3	56.0	17.5	38.5
<i>Porcellio scaber</i> ^[4]	24.3	0.71	8.0	24.8	67.2	49.6	14.5	35.0
<i>Armadillidium vulgare</i> ^[4]	29.8	0.72	9.7	11.7	78.6	64.8	10.8	54.0

Spezies	ACC/calcit w:w	Mg/Ca w:w	MgCO ₃ in Mg-calcit [mol%]	Mg in Mg-calcit	Mg nicht in Mg-calcit	Ca nicht in in CaCO ₃	ACP
<i>Philoscia muscorum</i> ^[13]	2.19	0.019	1.14	0.05	0.44	3.0	7.5
<i>Porcellio scaber</i> ^[4]	2.41	0.029	3.63	0.13	0.58	4.5	11.2

Tab. 1. Zusammensetzung der Kutikula. Angegeben ist jeweils der Massenanteil w in Gew.-%, sofern nichts anders angegeben ist.

Teil des Magnesiums der Isopoden substituiert das Calcium im Calcit, deshalb wird hier von Magnesium-Calcit gesprochen.^[4] Es wird auch vermutet, dass Magnesium zur kinetischen Stabilisierung (d. h. der Verhinderung der Kristallisation) des ACC beiträgt.^[8-10]

Es wurde die Kutikula verschiedener Asselarten mit quantitativer Pulverdiffraktometrie (XRD), Thermogravimetrie (TG) und Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) untersucht. Ihre Zusammensetzung wurde dann mit dem Verhalten oder dem Lebensraum verglichen.^[4,13]

Die Kutikulas der Tiere wurden von PD Dr. A. Ziegler (Universität Ulm) gesammelt.

Gezeigt wird hier die Analyse am Beispiel von *Philoscia muscorum*. An Hand der pulverdiffraktometrischen Daten wurde eine Rietveldver-

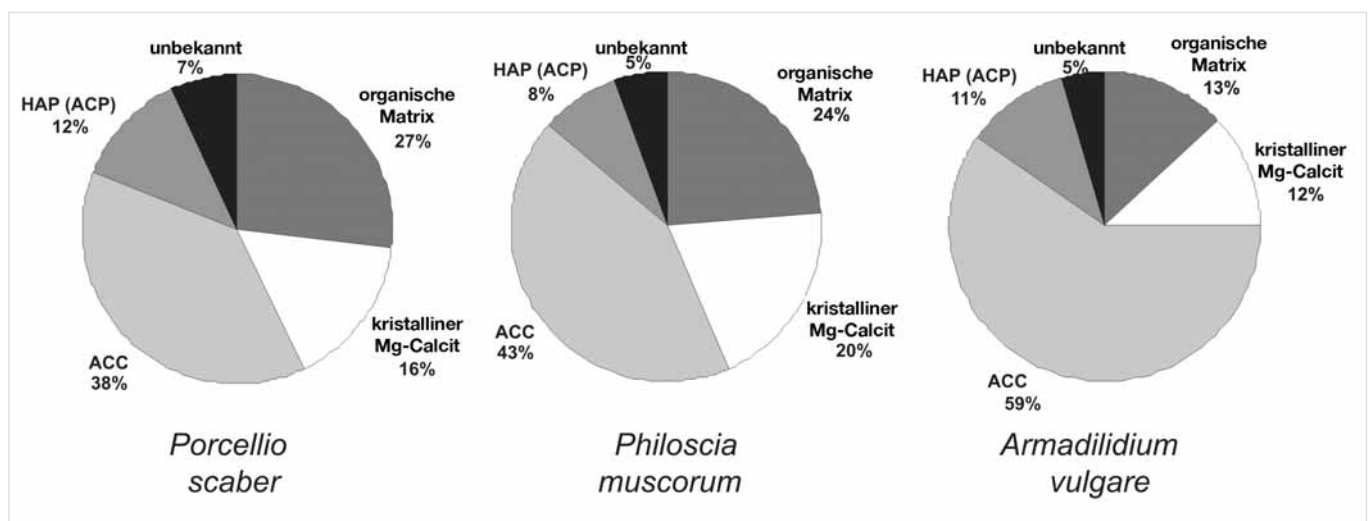


Abb. 3. Vergleich der Kutikulazusammensetzung von *Philoscia muscorum*, *Porcellio scaber* und *Armadillidium vulgare*

feinerung durchgeführt, welche den Anteil von kristallinem Magnesium-Calcit in der Probe und den Anteil des in Mg-Calcit gebundenen Magnesiums lieferte.

Für die Thermogravimetrie wurden die Proben unter dynamischer Sauerstoffatmosphäre mit 3 K/min auf 1000 °C erhitzt (Abbildung 2). Zu sehen sind dort das Verdampfen von Wasser (60 °C bis 200 °C), die Zersetzung des organischen Materials (200 °C bis 550 °C) und die Decarboxylierung des Carbonats (550 °C bis 730 °C). Dabei entstehen bei der Zersetzung hauptsächlich Kohlendioxid und Wasser und bei der Decarboxylierung Kohlendioxid. Durch den daraus resultierenden Massenverlust kann der Gehalt an Calciumcarbonat in der Probe bestimmt werden. Da der Gehalt von Calciumcarbonat durch die Thermogravimetrie und der Gehalt von Magnesium-Calcit durch die quantitative Pulverdiffraktometrie bekannt sind, kann daraus der Gehalt von ACC bestimmt werden.

In vorangegangenen Untersuchungen haben wir festgestellt, dass nicht das gesamte durch AAS ermittelte Calcium in Calciumcarbonat gebunden ist.^[4] Durch die Analyse der Diffraktogramme von Rückständen der thermogravimetrischen Analyse (1000 °C) konnte gezeigt werden, dass die Kutikula auch amorphes Calciumphosphat (ACP) enthält, welches beim Erhitzen in der TG kristallisiert. Die Funktion des Calciumphosphats in der Kutikula ist bisher unbekannt. In vitro Experimente unter physiologischen Bedingungen haben gezeigt, dass geringe Mengen an Phosphat die Kristallisation von Calcit verhindern.^[11,12] Es ist also eine Rolle bei der ACC-Bildung genauso denkbar wie eine Verbesse-

rung der mechanischen Eigenschaften der Kutikula.

Die analytischen Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Abbildung 3 zu sehen. Dabei werden zusätzlich die Daten für die Spezies *Porcellio scaber* und *Armadillidium vulgare* dargestellt. Man sieht hier eine ähnliche Kutikulazusammensetzung bei *Philoscia muscorum*^[13] und *Porcellio scaber*. Beide Tiere zeigen ein ähnliches Fluchtverhalten zum Schutz vor Fressfeinden, d. h. sie laufen vor ihnen weg. Um leichter und flexibler zu sein, ist die Kutikula weniger mineralisiert als die von *Armadillidium vulgare*, dieses Tier rollt sich zum Schutz zusammen. Auf die beschriebene Art wurden zehn verschiedene Asselarten untersucht und verglichen.^[13]

Wir bedanken uns bei PD Dr. Andreas Ziegler für das Sammeln, Bestimmen und Präparieren der Tiere.

Literatur:

- ^[1] N.F. Hadley, *Sci. Am.* **1986**, 7, 98.
^[2] H. Schmalfuss, *Stuttg. Beitr. Naturk. Serie A* **2003**, 654, 1.
^[3] F. Neues, A. Ziegler, M. Epple, in *Biom mineralisation: Biological Aspects and Structure Formation* (Ed.: E. Baeuerlein), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
^[4] A. Becker, A. Ziegler, M. Epple, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 1814.
^[5] G. Luquet, F. Marin, *C.R. Palevol* **2004**, 3, 515.
^[6] L. Addadi, S. Raz, S. Weiner, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 959.
^[7] C. Günther, A. Becker, G. Wolf, M. Epple, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2830.
^[8] J. Aizenberg, G. Lambert, S. Weiner, L. Addadi, *J. Am. Chem.*

Soc. **2002**, 124, 32.

- ^[9] E. Loste, R.M. Wilson, R. Seshadri, F.C. Meldrum, *J. Cryst. Growth* **2003**, 254, 206.
^[10] S. Raz, P.C. Hamilton, F.H. Wilt, S. Weiner, L. Addadi, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 480.
^[11] B.N. Bachra, O.R. Trautz, S.L. Simon, *Arch. Biochem. Biophys.* **1963**, 103, 124.
^[12] M.M. Reddy, *J. Cryst. Growth* **1977**, 41, 287.
^[13] F. Neues, A. Ziegler, M. Epple, *Cryst. Eng. Comm.* **2007**, 9, 1245.



Prof. Dr. Matthias Epple



Dr. Frank Neues

Die Autoren

Prof. Dr. Matthias Epple hat an der TU Braunschweig Chemie studiert und in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. H. K. Cammenga über Festkörperreaktionen und Fest-Fest-Phasenumwandlungen promoviert. Derzeit ist er Professor für Anorganische Chemie an der Universität Duisburg-Essen.

Dr. Frank Neues studierte Chemie an der Universität Wuppertal. Er promovierte 2008 in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Epple an der Universität Duisburg-Essen. Für seine Doktorarbeit beschäftigte er sich mit der Anwendung von Synchrotronstrahlung zur Charakterisierung von Biomineralien. Er ist zurzeit wissenschaftlicher Mitarbeiter im Forschungszentrum Jülich.

Charakterisierung von Staubproben in der Arbeits- und Umweltmedizin

PD Dr. Dr. Dirk Walter

Institut und Poliklinik für Arbeits- und Sozialmedizin der Justus-Liebig-Universität Gießen

Einleitung

Die Nanotechnologie gilt als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts. Anwendungen werden nicht nur in vielen Bereichen der Industrie, sondern auch für neue Therapie- und Diagnoseverfahren in der Medizin gesehen. Nanoskalige Strukturen, deren Abmessungen ganz oder teilweise unter 100 nm liegen, bewirken neue Funktionalitäten und Eigenschaften. Solche Nanoteilchen werden technisch im „Bottom up“-Verfahren aus Gas- und Flüssigphasenreaktionen sowie im „Top down“-Verfahren durch Mahlen oder Verformen größerer Partikel hergestellt. Aber auch bei modernen Verbrennungsprozessen, z.B. im Dieselmotor, werden vermehrt Nanoteilchen gebildet.

Angesichts dieser Entwicklung ist eine frühzeitige Abklärung der Gesundheitsrisiken gefordert, die mit dem Auftreten von Nanoteilchen und

Nanotubes (im Arbeitsschutz auch als ultrafeine Partikel bezeichnet) einhergehen. Gerade wegen ihrer geringen Größe gelangen Nanoteilchen über die Atemluft bis in die Lungenbläschen (Alveolen). Einmal in den Alveolen deponiert können die Partikel – anders als in den oberen und mittleren Atemwegen - nicht durch einen Reinigungsmechanismus („mukoziläre Clearance“) wieder aus dem Atemtrakt entfernt werden (Abbildung 1).

Handelt es sich bei den in den Alveolen abgelagerten Teilchen um sogenannte biobeständige (d.h. in der Lungenflüssigkeit schwerlösliche) Staubpartikel, kommt es durch komplexe biochemische Prozesse neben einem verstärkten Entzündungspotential letztendlich auch zu einem erhöhten Lungenkrebsrisiko. Ebenso wird ein Eindringen in das Interstitium und damit die systemische Verfügbarkeit der Nanoteilchen beobachtet.

Eine weiterführende Diskussion über das Gefährdungspotenzial von biobeständigen Stäuben, wie z.B. Flammruß, modifizierter Flammruß, Dieseluß oder Tonermaterial, in der Atemluft auf die menschliche Gesundheit erfordert moderne Charakterisierungsmethoden. Ursache dafür ist, dass bislang überwiegend durchgeführte Konzentrationsmessungen mit Partikelzählgeräten unterschiedliche Wirkungen auf den Atemtrakt nicht erklären können. Solche Messverfahren erlauben keine Aussage zur Teilchengröße der Staubpartikel und liefern darüber hinaus aufgrund des Agglomerationsverhaltens der Nanoteilchen zu geringe biologisch relevante Konzentrationen. Informationen zur chemischen Zusammensetzung oder zur Partikeloberfläche sind ebenfalls nicht verfügbar.

Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse

Zur Charakterisierung der Stäube ist eine Kombination aus Elektronenmikroskopie und Thermischer Analyse besonders geeignet.

Die Elektronenmikroskopie gibt Aufschluss über die Morphologie der Stäube: Zu erkennen sind aus 10-50 nm großen Primärteilchen zusammengesetzte Staubagglomerate (Abbildung 2). Eine Elementanalyse (EDX) zur Identifizierung der Stäube gelingt für die überwiegend kohlenstoffhaltigen Verbindungen nicht.

Hier führt die Thermische Analyse weiter. TG-FTIR Untersuchungen (TG 209 **F1 Iris**® mit Bruker Tensor 27™) an Luft belegen ein unterschiedliches Umwandlungs- (Zersetzungs- bzw. Oxidations-) Verhalten bei identischer Heizrate (20 K·min⁻¹). Die FTIR-

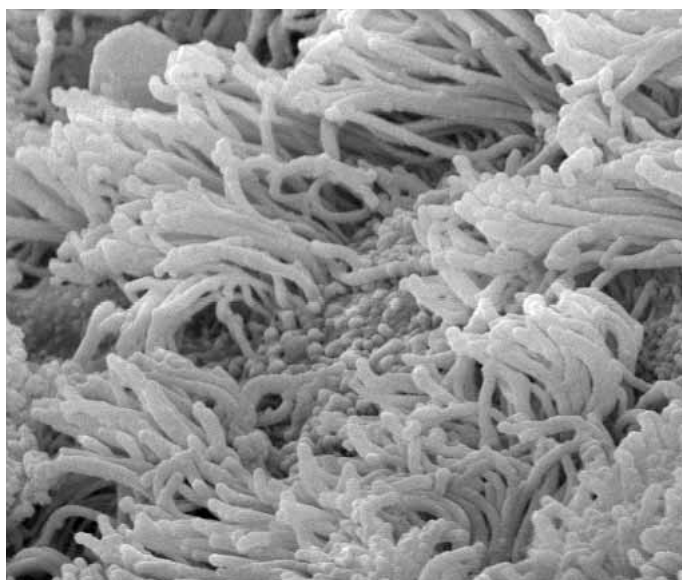


Abb. 1. Zilien in der Bronchiolus-Wand (Mukoziläre Clearance); REM-Aufnahme, Vergrößerung: 5000-fach.

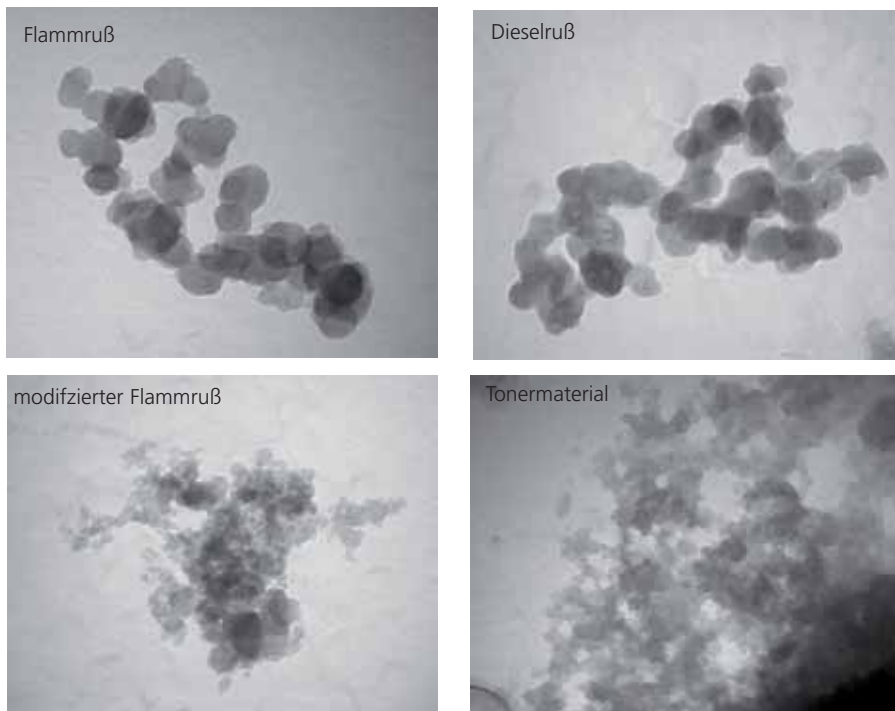


Abb. 2: TEM-Aufnahmen der untersuchten Staubproben; Vergrößerung: 100 000-fach

Kopplung liefert die Zusammensetzung der entstehenden gasförmigen Oxidationsprodukte (Abbildung 3): Während Flammruß und modifizierter Flammruß in einem Reaktionsschritt ausschließlich zu CO₂ oxidieren, entsteht CO₂ bei der Dieselruß-

oxidation in mehreren Schritten; darüber hinaus wird SO₂ gebildet (Abbildung 3). Toner setzt zunächst aliphatische Kohlenwasserstoffe frei, gefolgt von CO₂ bei höheren Temperaturen.

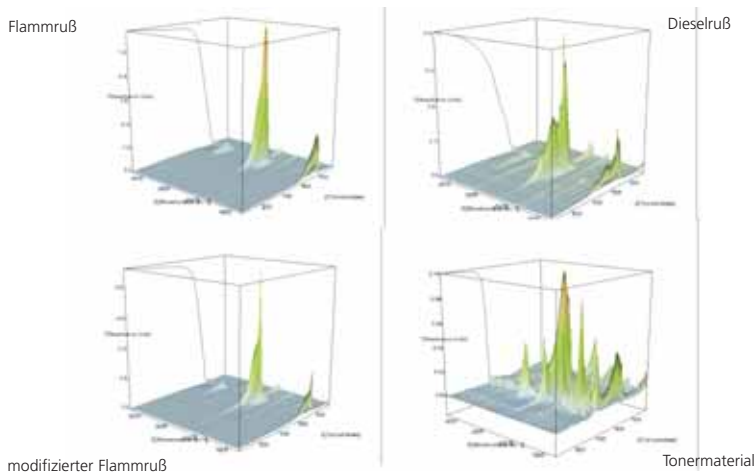


Abb. 3. Ergebnisse der TG-Messungen mit nachgeschalteter FTIR-Analyse

Zusammenfassung

Arbeits- und umweltmedizinisch relevante Dieselruß-, Flammruß- und Tonerstäube bestehen aus Agglomeraten von toxikologisch relevanten ultrafeinen Partikeln, die unter dem Elektronenmikroskop voneinander sowohl optisch über Teilchengröße und Teilchenmorphologie als auch elementanalytisch kaum zu unterscheiden sind. Aufgrund ihrer unterschiedlichen thermischen Stabilität gelingt die Unterscheidung hingegen schnell und zuverlässig durch die thermoanalytische Charakterisierung. Hierzu reichen selbst kleine Mengen im einstelligen Milligrammbereich aus, wie sie bei Staubmessungen in Form der Filterbeaufschlagung anfallen. Die Ergebnisse der Thermischen Analyse erlauben somit eine arbeits- und umweltmedizinische Bewertung von nanoskaligen Stäuben in der Atemluft und helfen, gegebenenfalls notwendige Präventionsmaßnahmen im Sinne des Gesundheitsschutzes durchzuführen.



Der Autor:

Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Dr. biol. hom. Dirk Walter hat sich 2006 an der Technischen Universität Berlin in Anorganischer und Analytischer Chemie habilitiert. Seit 2007 leitet er die Gefahrstofflaboratorien Chemie und Physik am Institut und Poliklinik für Arbeits- und Sozialmedizin der Justus-Liebig-Universität Gießen.

Quantifizierung von Zersetzungsgasen mit Hilfe der *PulseTA*[®]

Dr. Yu Hui-Mei, Analysis & Testing Center for Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences



Abb. 1. NETZSCH-Geräte im Analysis & Testing Center for Inorganic Materials, Shanghai

Im Bereich der Baumaterialien sind immer mehr Produkte auf dem Markt zu finden, die mit einer selbstreinigenden, beschlagmindernden oder antimikrobiell ausgerüsteten Oberfläche werben. Verantwortlich für diese Eigenschaften ist der photokatalytische Effekt von in dünnen transparenten Schichten aufgetragenen Nanoteilchen aus Halbleiter-Metalloxiden.

Eine photokatalytisch aktive Substanz zeichnet sich dadurch aus, dass durch Zuführung von Energie, z.B. durch Absorption von Licht, Elektronen aus dem Valenzband des Halbleiters in das Leitungsband angehoben werden. Dadurch bleiben im Valenzband „Löcher“ zurück, die als positive Ladungsträger fungieren. Die Elektronen/Loch-Paare können anschließend an der Oberfläche Reaktionen eingehen; eine wichtige Voraussetzung für die Entstehung von Radikalen, die u.a. zur Zersetzung organischer Verschmutzungen beitragen.

Besonders oft kommt für diesen Zweck reines oder modifiziertes Titandioxid (TiO_2) zum Einsatz. TiO_2 wird traditionell hauptsächlich als Weißpigment in Farben, Lacken und Polymeren angewendet, ist chemisch sehr stabil, ungiftig und kostengünstig. In der Natur tritt es in drei Modifikationen auf: Als Rutil (der im Festkörper thermodynamisch stabilsten Form), als Anatas und als Brookit, wobei Anatas die höchste photokatalytische Aktivität besitzt.

Nach der Bestrahlung mit Licht weist Titandioxid eine besonders hohe Affinität zu Wasser auf (photoinduzierte Hydrophilie). Die Wassertropfen zerfließen regelrecht zu einem hauchdünnen Film, unterwandern Schmutzpartikel und spülen diese weg. An derartigen Oberflächen ist auch ein Beschlagen nicht mehr möglich.

Zur Aktivierung von TiO_2 ist ultraviolettes Licht mit einer Wellenlänge von

kleiner/gleich 385 nm notwendig. Dieser Wellenlängenbereich besitzt am Sonnenlicht einen Anteil von lediglich 2 bis 3 %, am künstlichen Licht in Innenräumen ist der Anteil noch geringer. Aus diesem Grund arbeitet das Analyse- und Testzentrum für anorganische Materialien am Shanghai Institut für Keramik der chinesischen Wissenschaftsakademie seit Jahren an alternativen Systemen, die auch mit sichtbarem Licht aktiviert werden können.

So wurde $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ bei 580 °C acht Stunden lang mit Ammoniak behandelt, um daraus TiO_2/InN ($\text{In}/(\text{Ti} + \text{In}) = 6,5:100$ mol) zu gewinnen. In der Röntgenbeugungsanalyse (XRD) konnte jedoch nur Titandioxid detektiert werden, da die hochdispersen Indiumnitrid-Cluster auf der Oberfläche der Titandioxid-Nanokristalle nicht kristallin vorlagen. Deshalb ist der Nachweis des Indiumnitrids mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden nicht möglich.

Der Nachweis gelang hingegen durch die Kombination von Thermogravimetrie, Dynamischer Differenzkalorimetrie und Massenspektrometrie (TG-DSC-MS) mit *PulseTA*[®].

Dazu wurden die Massenänderungen und die während der thermischen Zersetzung freigesetzten Gase sowohl an reinem InN als auch an der nitridierten $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ -Probe analysiert. Es zeigte sich, dass sich InN in Argon-Atmosphäre zwischen 550 °C und 750 °C einstufig in Indium und N_2 zersetzt (Abb. 2). Die ermittelte Massenabnahme entspricht dem stöchiometrischen Wert von 10,9 %. Die Freisetzung von gasförmigem Stickstoff kann mit Hilfe der Massenspektrometrie (N_2^+ , $m/z = 28$) verfolgt werden. Das Resultat ist in Abbildung 2 (oben) temperaturabhängig dargestellt.

Im Fall der nitridierten $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ -Probe konnte im gleichen Temperaturbereich die entsprechende Massenänderung (TG) sowie die Freisetzung von Stickstoff (N_2^+ , $m/z = 28$) nachgewiesen werden (Abb. 3). Dies ist ein deutlicher Hinweis, dass durch die oben beschriebene Reaktion (Ammonolyse) Indiumnitrid (InN) synthetisiert wurde.

Da die TG-Kurve in der TiO_2/InN -Messung über den gesamten Temperaturbereich einen kontinuierlichen Massenverlust aufweist, kann die Quantifizierung des Indiumnitrids nur mit Hilfe der *PulseTA*®-Box vorgenommen werden. Sie eröffnet die Möglichkeit, durch Injizierung mehrerer Gaspulse mit definiertem Volumen (hier N_2 -Pulse mit Volumina von jeweils 500 μl) die freigesetzte Gasmenge zu quantifizieren. Dazu wurden die Peakflächen ($m/z = 28$) der Kalibrierpeaks mit der Peakfläche der Zersetzungreaktion in Beziehung gesetzt.

Aus den Ergebnissen lässt sich ableiten, dass sich die Kombination aus TG-DSC-MS und *PulseTA*® sehr gut zur Charakterisierung und Quantifizierung des Nitridierungsprodukts eignet.



Die Autorin:

Dr. Yu Hui-Mei ist seit 2002 am Analysis & Testing Center for Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, beschäftigt. Ihr derzeitiges Forschungsgebiet konzentriert sich auf die Anwendung leistungsstarker Techniken für Hightech-Materialien. Im Bereich thermischer Analyse arbeitet sie mit NETZSCH-Geräten (STA 449 C *Jupiter*® TG-DSC gekoppelt mit dem Balzers Thermostar Quadrupol-Massenspektrometer, siehe Abb. 1).

Weitere Informationen zu den beschriebenen Experimenten finden Sie in:

- (1) Hui-Mei Yu et al., Thermal kinetic analysis on InN by TG-MS combined with *PulseTA*, *Thermochimica Acta*, accepted on July 23, 2006.
- (2) Yu Hui-Mei et al., Thermal behaviour of the nitrided $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ by TG-DSC-MS combined with *PulseTA*, *Thermochimica Acta* 440, 2006, pages 195 – 199.

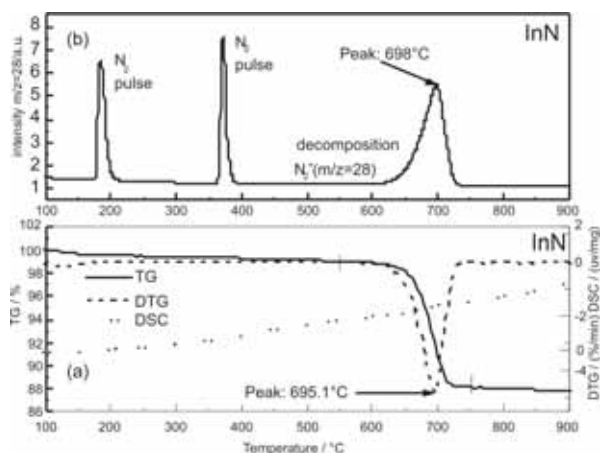


Abb 2. Thermisches Verhalten von Indiumnitrid TG-Kurve (unten) und Quantifizierung der Freisetzung von Stickstoff im MS (oben)

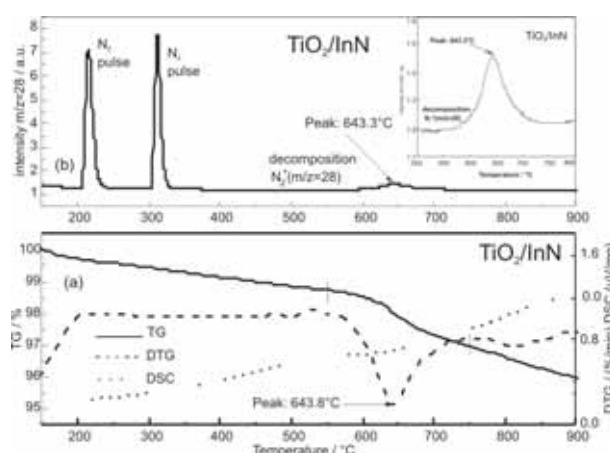


Abb. 3. Thermische Zersetzung von TiO_2/InN , TG-Kurve (unten) und Intensitätsverlauf der $m/z=28$ (Stickstoff) zusammen mit zwei N_2 -Kalibrierpulsen (oben)

Komponentenkinetik

– ein ausgezeichnetes Werkzeug zur Beschreibung von Reaktionen in homogenen Mischphasen

Dr. Ekkehard Füglein, Dr. Elena Mouhkina, NETZSCH-Gerätebau GmbH

Mit der Komponentenkinetik stellt sich ein neues Mitglied der sogenannten Advanced Software vor, einer Zusammenstellung von ergänzenden Programmen zur NETZSCH Mess- und Auswertesoftware.

Bereits seit mehr als 15 Jahren ist die Thermokinetik, ein formalkinetischer Ansatz, ein wesentlicher Bestandteil dieser Softwareerweiterungen und wird von vielen Anwendern, insbesondere aus den Bereichen Forschung, Entwicklung und Prozessoptimierung, intensiv genutzt.

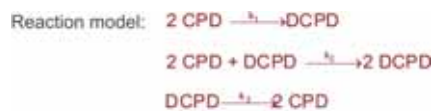
Ziel der kinetischen Auswertung ist die möglichst exakte Beschreibung der Messdaten mit einem mathematischen Modell. Dazu wird das gerechnete Modell so lange variiert, bis es mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Ist ein geeignetes Modell gefunden, so lassen sich damit z.B. Messzeiten optimieren oder Vorhersagen für Bedingungen treffen, die messtechnisch nicht zugänglich sind oder sehr lange Zeit in Anspruch nehmen würden.

Die Komponentenkinetik baut auf die Thermokinetik auf und ergänzt diese um zahlreiche Möglichkeiten. So können die Reaktionsschritte als chemische Reaktionsgleichungen eingegeben und bezüglich des Reaktionsmodells frei formuliert werden. Verschiedene Anfangskonzentrationen der Reaktanden lassen sich ebenso berücksichtigen wie die Variation von Art und Menge des Lösungsmittels bzw. von Katalysatoren oder Inhibitoren.

Am Beispiel der Dimerisierung von Cyclopentadien (C_5H_6) soll dies verdeutlicht werden:

Die Dimerisierung von Cyclopentadien ist ein Beispiel für eine [4+2] Cycloaddition. Für die Aufklärung

dieses Reaktionstyps erhielten die deutschen Chemiker Otto Diels und Kurt Alder 1950 den Nobelpreis. Seitdem ist diese Cycloaddition als Diels-Alder-Reaktion bekannt. Sie lässt sich im Falle der Dimerisierung von Cyclopentadien als Kombination mehrerer Einzelschritte beschreiben.

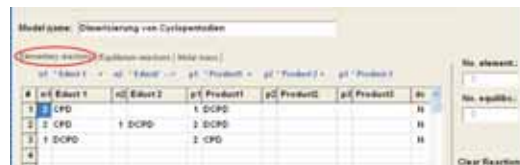


CPD: Cyclopentadiene, DCPD: Dicyclopentadiene

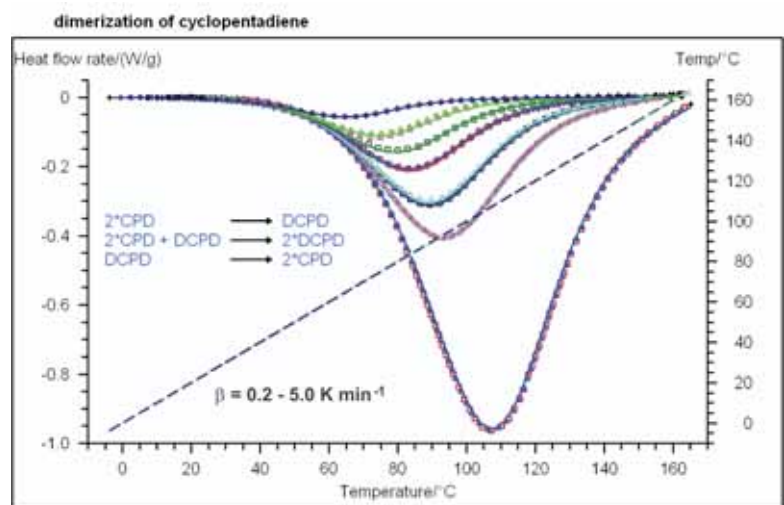
Auch die Dichte der jeweiligen Reaktanden lässt sich, ebenso wie z.B. ihre katalytische Wirkung, berücksichtigen.



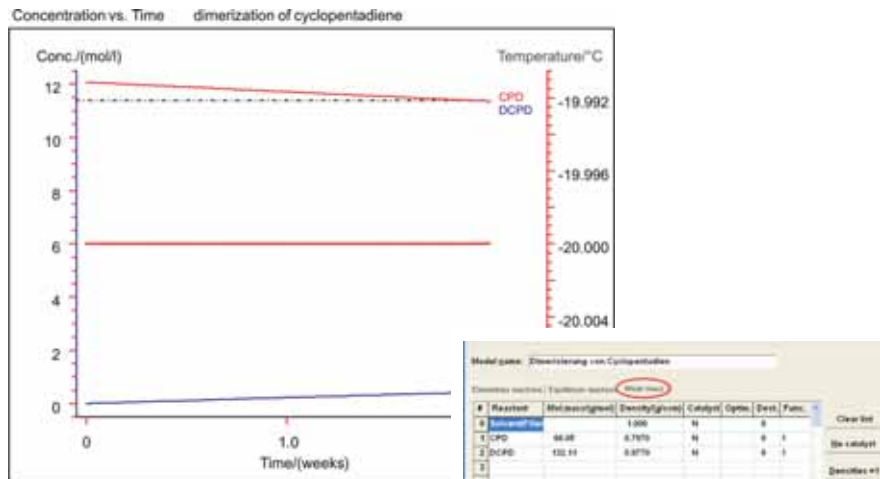
Die Teilschritte können wie eine chemische Reaktionsgleichung in das Programm eingegeben werden:



Nach erfolgreicher Anpassung zeigt der Vergleich der Messdaten (Symbole) mit den berechneten Daten (durchgezogene Linie) eine perfekte Beschreibung der Gesamtreaktion für verschiedene Heizraten.



Die Handhabung von Cyclopentadien ist insofern schwierig, da es durch Destillation bei 150 °C bis 170 °C aus dem Dimeren gewonnen wird, jedoch durch die Lagerung bei Raumtemperatur bereits wieder merklich dimerisiert. Die Vorhersage der Lagerstabilität ist daher ein wichtiger Aspekt, der mit Hilfe der Komponentenkinetik für jede Lagertemperatur bestimmt werden kann. Für eine Lagertemperatur von -20 °C ergibt sich im vorliegenden Beispiel ein Monomerverlust von 0,42 % pro Tag.



Der Maßstab im Bereich Hochtemperatur-DSC: Die neue DSC 404 *Pegasus*®

Dr. Alexander Schindler, NETZSCH-Applikationslabor und Dr. Jürgen Blumm



Abb. 1. Die neue DSC 404 **F1** *Pegasus*® mit automatischem Probenwechsler (ASC) für bis zu 20 Proben

Gleichzeitig zur STA 449 *Jupiter*® (siehe Titelseite) freuen wir uns, Ihnen auch die neue DSC 404 *Pegasus*® zu präsentieren. DSC steht für Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie) und ist eine der leistungsfähigsten und daher am weitest verbreiteten Methoden in der Thermischen Analyse. Mit Hilfe von DSC lassen sich nahezu alle energetischen Effekte, die in einem Festkörper oder einer Flüssigkeit auftreten, analysieren. Schmelzen, Kristallisation, (magnetische) Phasenübergänge, Glasübergänge, Oxidationsstabilität und viele weitere Aufgabenstellungen, wie z.B. die Bestimmung der spezifischen Wärme, können zuverlässig bewältigt werden. Hier

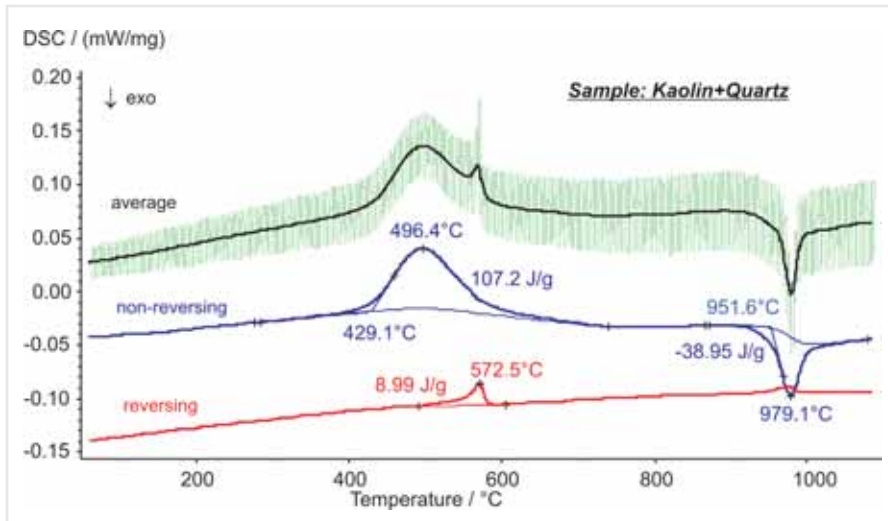


Abb. 2. Temperaturmodulierte DSC-Messung an einer Kaolin-Quarz-Mischung (Signalmittelwert, non-reversing- und reversing-Anteile), gemessen mit der DSC 404 **F1** Pegasus®

setzt die neue NETZSCH DSC 404 Pegasus® den Maßstab! Viele Applikationen aus den Bereichen Keramik, Metalle, Kunststoffe, Verbundwerkstoffe etc. lassen sich mit der DSC 404 Pegasus® in einem extrem weiten Temperaturbereich (-150 °C bis 2000 °C) mit hoher Präzision bearbeiten.

Starke innere Werte: Durch ihre bewährte vertikale und vakuumdichte Konstruktion ist die DSC 404 Pegasus® nicht nur leicht zu bedienen und sehr robust, sondern ermöglicht auch Messungen unter reinen Gasatmosphären, was bei oxidationsempfindlichen Proben besonders wichtig ist. Die verschiedenen DSC-Sensoren zeichnen sich durch optimale Empfindlichkeit, kurze Zeitkonstante und höchste Reproduzierbarkeit aus.

Die vielfältigen Erweiterungsmöglichkeiten machen die DSC 404 Pegasus® äußerst flexibel – heute und in der Zukunft. Einzigartig im Bereich Hochtemperatur-DSC ist die optionale

temperaturmodulierte DSC (TM-DSC), wodurch sich reversierende und nicht-reversierende energetische Effekte trennen lassen. TM-DSC findet oft Anwendung bei Tieftemperatur-Applikationen von Polymeren.

In Abbildung 2 sind Messergebnisse dargestellt, die an einer Kaolin-

Quarz-Mischung gewonnen wurden. Die irreversible Wasserabgabe und die Phasenänderungen des Kaolins wurden im non-reversing-Anteil des DSC-Signals bei 496 °C und 979 °C (Peak-Temperaturen) detektiert. Der reversible Quarzübergang ist bei 573 °C im reversing-Anteil der DSC-Kurve sichtbar.

Die spezifische Wärme von Molybdän wurde mit dem neuen Tieftemperaturofen der DSC 404 Pegasus® drei Mal zwischen -100 °C und 300 °C gemessen. Die Messergebnisse stimmen innerhalb 2 % mit den Literaturwerten überein. Zusätzlich eingezeichnet sind die Literaturwerte für reines Molybdän (schwarze Linie) zwischen Raumtemperatur und 300 °C. Dies unterstreicht die ausgezeichnete Leistungsfähigkeit der DSC 404 Pegasus®, wenn es um die Messung der spezifischen Wärme geht - sogar im Tieftemperaturbereich!

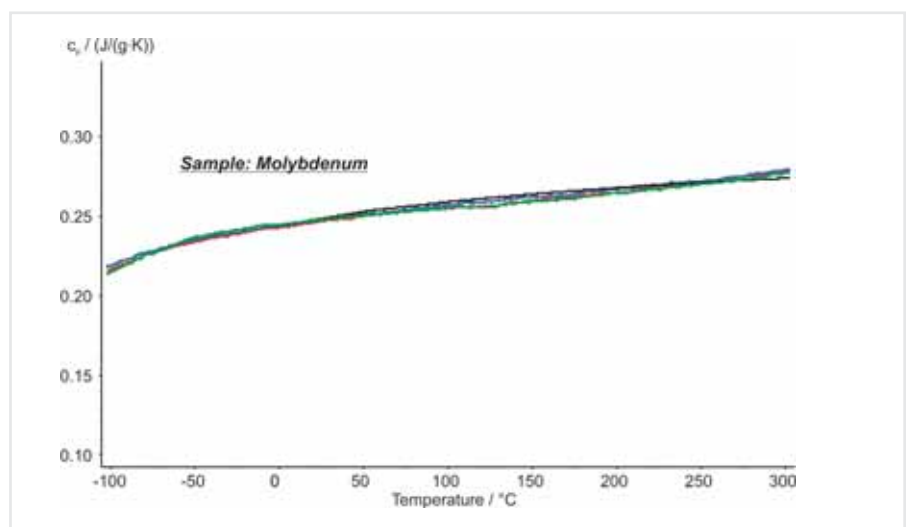


Abb. 3. Spezifische Wärme einer Molybdänprobe, drei Mal gemessen mit der DSC 404 **F1** Pegasus® (rote, blaue und grüne Kurven) zusammen mit den Literaturwerten (schwarze Kurve)

Veranstaltung	Datum	Ort
2. Bondexpo - Fachmesse für industrielle Klebetechnologie	22. - 25.09.	Stuttgart
Kompaktseminar: Rheologie und Thermische Analyse	23. - 24.09.	Nürnberg
analytica China 2008	23. - 25.09.	Shanghai
GDCh-Tagung für Festkörperchemie und Materialforschung	24. - 26.09.	Bayreuth
Tecnargilla 2008	30.09. - 04.10.	Rimini
testXpo - 17. Fachmesse für Prüftechnik	13. - 16.10.	Ulm-Eisingen
FAKUMA - 19. Int. Fachmesse für Kunststoffverarbeitung	14. - 18.10.	Friedrichshafen
Expoquimica 2008	20. - 24.10.	Barcelona
5. Internationale Duroplasttagung	20. - 21.11.	Iserlohn

NETZSCH-GEFTA Award 2008 an Erwin Kaisersberger



v.l.n.r.: Dr. Thomas Denner, Preisträger Dipl.-Phys. Erwin Kaisersberger, Dr. Michael Feist

Die Jahrestagungen der nationalen Gesellschaften für Thermische Analyse und Kalorimetrie aus Deutschland (GEFTA), Frankreich (AFCAT) und der Schweiz (STK) vom 18. bis 20.

Juni 2008 in Mulhouse (Frankreich) waren der gebührende Rahmen für die Überreichung des NETZSCH-GEFTA Awards 2008 an Diplom-Physiker Erwin Kaisersberger. Als Auszeichnung für seine 35-jährige herausragende wissenschaftliche und applikationstechnische Arbeit im Bereich der Thermischen Analyse und Kalorimetrie erhielt er den Preis aus den Händen von Dr. Michael Feist, dem Vorsitzenden der GEFTA.

Erwin Kaisersbergers wissenschaftliche und technische Fachkenntnis sowie seine zahlreichen Publikationen und Vorträge sowohl im Hochtempe-

raturbereich als auch für Polymere und Pharmazeutika machten ihn weltweit bekannt. Seit Herbst 2007 ist er zwar im verdienten Ruhestand, arbeitet aber als Berater für NETZSCH weiter.

Wir gratulieren Erwin Kaisersberger ganz herzlich zum Erhalt des NETZSCH-GEFTA Awards 2008 und wünschen ihm und seiner Familie Gesundheit und alles Gute für die Zukunft!

Stephan Knappe
Head Application & Services

Impressum

Herausgeber:
NETZSCH-Gerätebau GmbH
Wittelsbacherstraße 42
95100 Selb
Deutschland
Tel.: +49 9287 881-0
Fax: +49 9287 881-505
E-Mail: at@netzsch.com
www.netzsch-thermal-analysis.com

Redaktion:
Dr. Gabriele Kaiser, Dr. Jürgen Blumm,
Stephan Knappe, Rolf Preuß, Doris Steidl

Konzept & Gestaltung:
Dagmar Dittmann

Druck:
NETZSCH Werbe- und Service GmbH
Gebrüder-Netzsch-Straße 19
95100 Selb
Deutschland
Tel.: +49 9287 75-160
Fax: +49 9287 75-166
E-Mail: promotion@netzsch.com

Copyright:
NETZSCH-Gerätebau GmbH
09/08