

ROLLE DER VERSUCHSUMSTÄNDE IN DEN THERMISCHEN UNTERSUCHUNGEN, III

KALIBRATION DES STROMKREISES DES DTG BZW. DTA GALVANOMETERS
IM DERIVATOGRAPHEN*

Von

J. PAULIK und F. PAULIK

Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen 23. Juni 1969)

In der Derivatographie ist es oft erforderlich zu wissen, wie groß die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung war, oder was für eine Temperaturdifferenz zwischen der Probe und dem Inertstoff in einem gegebenen Zeitpunkt bestand. Die erste Frage läßt sich durch die derivative thermogravimetrische Kurve (DTG), die zweite durch die differential-thermoanalytische (DTA) Kurve beantworten. Um jedoch die Größen der Geschwindigkeit der Gewichtsänderung bzw. der Temperaturdifferenzen auf Grund der Kurven errechnen zu können, muß die Empfindlichkeit der Stromkreise der DTG- und DTA-Galvanometer durch Kalibration bestimmt werden. Diese Empfindlichkeit ändert sich nämlich einigermaßen mit der Zeit infolge der langsamen Abnahme der Stärke der permanenten Magneten in den Galvanometern und im DTG-Stromkreis.

Für die Standardisation der Versuchsbedingungen scheint es unerlässlich, die DTA und DTG Stromkreise zu kalibrieren und die Empfindlichkeiten in jedem Derivatogramm konsequent anzugeben, da die DTA und DTG-Kurven meist nach willkürlichem Maßstab in verkleinerter Form veröffentlicht werden. Aus solchen Kurven kann man nicht einmal annähernd auf die Größe der Entalpieänderung oder Geschwindigkeit der Gewichtsänderung schließen oder Kurven aus zwei verschiedenen Veröffentlichungen vergleichen. Es wurde deshalb ein Verfahren zur Kalibration der DTA und DTG Stromkreise des Derivatographen bzw. zur Bestimmung des absoluten Maßstabes der zu den beiden Kurven gehörenden Ordinate ausgearbeitet.

Die erwähnten Stromkreise des Derivatographen besitzen je 12 Empfindlichkeitsstufen. Das Verhältnis der einzelnen Stufen zueinander ist streng konstant und entspricht mit $\pm 1\%$ Genauigkeit dem Nennwert. Daraus folgt, daß es genügt, bei einer einzigen Empfindlichkeitsstufe zu kalibrieren, die Größe des entsprechenden Ausschlages der übrigen Stufen läßt sich daraus rechnerisch ermitteln.

Bei der DTG Kalibration muß eine Gewichtsänderung von konstanter Geschwindigkeit zustande gebracht und der entsprechende DTG Ausschlag

* Prof. L. Erdey zum 60. Geburtstag gewidmet.

gemessen werden. Eine Gewichtsänderung von konstanter Geschwindigkeit läßt sich am einfachsten durch Verdampfen eines Lösungsmittels bei Zimmertemperatur verwirklichen. Es wurde gefunden, daß sich zu diesem Zweck Methylalkohol am besten eignet.

In einen Probehältertiegel mittlerer Größe des Derivatographen sind ungefähr 1000 mg Methylalkohol einzuwägen, der Tiegel ist in üblicher Weise auf die Waage zu setzen und mit einem Quarzglas zu bedecken. Die Luft

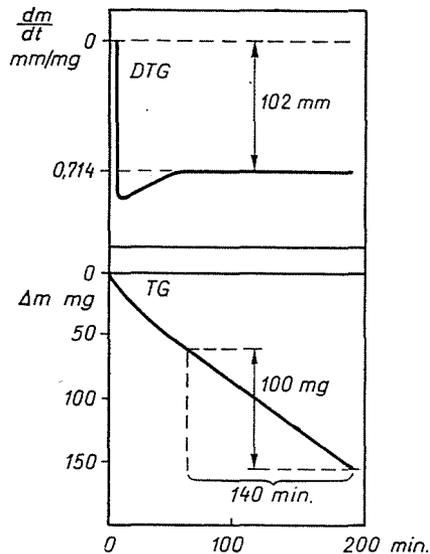


Abb. 1

wird unter dem Glase mit 10 l/h Geschwindigkeit weggesaugt, wodurch die Methylalkoholdämpfe ebenfalls kontinuierlich entfernt werden. Die Empfindlichkeit der Waage auf 200 mg, die des DTG-Galvanometers auf 1/1 und den Motor der Registriertrommel auf Geschwindigkeit 200 Min. eingestellt, beginnt man ohne zu heizen die Bewegung der TG und DTG Lichtzeichen zu registrieren. Aus Abb. 1 ist der Verlauf den aufgenommenen Kurven zu entnehmen. Wie zu sehen, nimmt nach anfänglicher maximaler Gewichtsänderung die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung ständig ab und erreicht nach etwa 60 Minuten einen konstanten Wert. Verantwortlich dafür ist wahrscheinlich der Umstand, daß anfänglich die Temperatur des Methylalkohols der Zimmertemperatur gleich ist, infolge des Verdampfens jedoch ständig sinkt, womit sich auch die Geschwindigkeit des Verdampfens vermindert. Nach einer gewissen Zeit, in diesem Fall nach 60 Minuten, stellt sich das Gleichgewicht ein, von da an bleibt die Verdampfungsgeschwindigkeit beinahe konstant. Zur Kalibration dient natürlich diese Strecke des Diagramms.

Die TG Kurve registrierte einen Gewichtsverlust von 100 mg in 140 Minuten, die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung betrug $100/140 = 0,714$ mg/min. Dem entsprach ein Ausschlag von 102 mm an der DTG Kurve, d. h. 1 mm Ausschlag der DTG Kurve entspricht einer Gewichtsänderungsgeschwindigkeit von $0,714/102 = 0,0070$ mg/min. Es ist ratsam, dieses bei 200 mg Empfindlichkeit der Waage erhaltene Ergebnis auf die maximale Empfindlichkeit von 20 mg umzurechnen. So erhält man, daß bei 20 mg Empfindlichkeit der Waage und 1/1 Empfindlichkeit des DTG Galvanometers 1 mm Ausschlag der DTG-Kurve einer Gewichtsänderungsgeschwindigkeit von $\frac{0,0070 \cdot 20}{200} = 0,0007$ mg/min entspricht.

Aus obigen Kalibrationsdaten kann für eine beliebige Empfindlichkeit des Geräts die Höhe der Gewichtsänderungsgeschwindigkeit mit Hilfe der folgenden Gleichung errechnet werden:

Gewichtsänderungsgeschwindigkeit = $0,0007 \cdot A \cdot B \cdot C$ mg/min, wo A die Größe des Ausschlags der DTG Kurve in mm, B der reziproke Wert der Stellung des bei der Messung angewandten DTG Empfindlichkeitsregulators und C der Quotient aus der bei der Messung angewandten Empfindlichkeit und der Höchstempfindlichkeit der Waage sind.

Ein Beispiel soll die Anwendung der obigen Formel illustrieren. Bei einem Versuch soll die Empfindlichkeit des DTG Galvanometers 1/10, die Empfindlichkeit der Waage 500 mg gewesen sein. Zeigte die DTG Kurve einen Ausschlag von 55 mm, so betrug die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung = $0,0007 \cdot 55 \cdot 10 \cdot 500/200 = 9,625$ mg/min.

Zur Kalibration des Stromkreises des DTA Galvanometers muß eine konstante Temperaturdifferenz zwischen den Thermoelementen von Probe und Inertstoff erzeugt werden, die man am einfachsten folgendermaßen erzielt: Der Empfindlichkeitsregulator von Galvanometer T wird auf die 300° entsprechende Meßgrenze gestellt, dem Ofen eine so große Heizspannung zugeführt, daß sich die Ofentemperatur auf ungefähr 300° einstelle (Punkt C der Kurve T in Abb. 2). Dazu ist nach unserer Erfahrung eine Spannung von ungefähr 72 Volt nötig. Hat sich die Temperatur auf konstanten Wert eingestellt (in etwa 120 Minuten), so zieht man das Thermoelement des Inertstoffs im Ofen etwas weiter nach unten. Da die Temperaturen in den verschiedenen Höhen des Ofens verschieden sind, läßt sich durch eine Senkung des Thermoelements eine Temperaturdifferenz von ungefähr $40-50^\circ$ zwischen den beiden Thermoelementen erzeugen. Der Temperaturdifferenz entsprechend schlägt das Lichtzeichen des DTA-Galvanometers in exothermische Richtung aus (a — b Punkte in Abb. 2). Die Größe der Temperaturdifferenz wird genau ermittelt, indem während des Registrierens die Stellung des an der Frontseite des Apparats befindlichen Schalters »Sample-inert« öfters verändert wird. Auf diese Weise mißt man die Temperatur abwechselnd einmal mit dem Thermo-

element der Probe, das anderemal mit jenem des Inertstoffes. Dem Ersteren entsprechen in Abb. 2 die Strecken c — d und g — h dem anderen die Strecken e — f und i — k der Kurve T. Inzwischen nimmt man bei 1/50 Empfindlichkeit des DTA Galvanometers die DTA Kurve auf. Mit Hilfe des erhaltenen Diagramms errechnet man folgendermaßen die Empfindlichkeit des DTA Galvanometers:

Laut Abb. 2 bestand eine Temperaturdifferenz von 55° zwischen den Temperaturen von Probe und Inertstoff. Die DTA Kurve wies dabei neben 1/50 Empfindlichkeit des DTA Galvanometers einen Ausschlag von 52,4 mm auf. Einen Ausschlag von 1 mm verursachte folglich eine Temperaturdifferenz

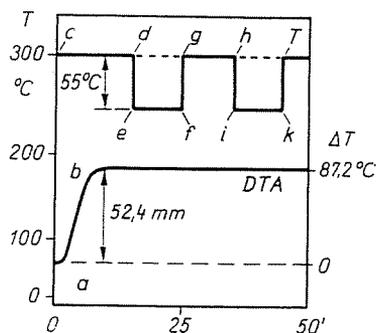


Abb. 2

von $55/52,4 = 1,050^{\circ}$, dies bedeutet, daß bei 1/1 Empfindlichkeit eine Temperaturdifferenz von $1,050/50 = 0,021^{\circ}$ einen Ausschlag von 1 mm verursacht.

Die Größe der DTA-Spitze ist unter sonst vollständig identischen Versuchsbedingungen auch davon abhängig, bei welcher Temperatur die Temperaturdifferenz erzeugt wurde, da die Charakteristiken der üblichen Thermoelemente nicht linear sind. Die Thermospannung des Pt — 90 Pt 10Rh Thermoelements ändert sich unter Einwirkung von 1° Temperaturänderung bei 0° um $5,61 \mu\text{V}$, bei 275° hingegen um $8,91 \mu\text{V}$. Die resultierende Spannung von zwei im DTA-Stromkreis gegeneinander geschalteten Thermoelementen bildet sich dem obigen entsprechend aus, wenn z. B. statt 275° in der Nähe von 0° eine Temperaturdifferenz zwischen ihnen erzeugt wird. Die Temperatur des einen Thermoelements betrug im obigen Beispiel 300° , die des anderen 250° , im Mittelwert also 275° . Soll der so erhaltene Kalibrationswert auf 0° umgerechnet werden, so ist er mit dem Faktor $8,91/5,61$ zu multiplizieren. Im obigen Beispiel verursacht folglich bei 1/1 DTA Empfindlichkeit und 0° eine Temperaturdifferenz von $0,0333^{\circ}$ einen Ausschlag von 1 mm. Dieser Wert ist als Kalibrationswert des Geräts zu betrachten, mit dessen Hilfe die

zu einer beliebigen DTA-Spitzenhöhe gehörende Temperaturdifferenz errechenbar ist: Temperaturdifferenz = $0,0333 \cdot F \cdot G \cdot H^\circ$, wo F die Höhe der DTA-Spitze in mm, G die Reziproke der Stellung des Empfindlichkeitsregulators des DTA Galvanometers und H eine Multiplikationszahl ist, deren Wert je 50° in der Kolonne von Tab. 1 angegeben ist.

Folgendes Beispiel illustriert, wie die Formel anzuwenden ist: Gesetzt, eine Aufnahme sei bei $1/10$ Empfindlichkeit des DTA-Galvanometers aufge-

Tabelle 1

| I | II | III |
|------|-------|-------|
| 0 | 5,61 | 1,000 |
| 50 | 6,62 | 0,847 |
| 100 | 7,30 | 0,758 |
| 150 | 7,94 | 0,706 |
| 200 | 8,47 | 0,662 |
| 250 | 8,80 | 0,633 |
| 300 | 9,09 | 0,617 |
| 350 | 9,35 | 0,600 |
| 400 | 9,52 | 0,589 |
| 450 | 9,71 | 0,577 |
| 500 | 9,90 | 0,566 |
| 550 | 10,10 | 0,555 |
| 600 | 10,30 | 0,545 |
| 650 | 10,52 | 0,539 |
| 700 | 10,52 | 0,533 |
| 750 | 10,75 | 0,522 |
| 800 | 10,86 | 0,517 |
| 850 | 10,98 | 0,511 |
| 900 | 11,11 | 0,505 |
| 950 | 11,36 | 0,494 |
| 1000 | 11,49 | 0,488 |
| 1050 | 11,76 | 0,477 |
| 1100 | 11,83 | 0,474 |
| 1150 | 11,90 | 0,471 |

Kol. I: Temperaturen; Kol. II: die bei den vorstehenden Temperaturen unter Einwirkung von 1° Temperaturänderung auftretende Änderung der Thermospannung in V. Kol. III. Quotienten der Werte W bei 0° und bei gegebenen Temperaturen. Die Zahlen beziehen sich auf ein Thermoelement Pt — 90 PtRh.

nommen worden, die Höhe der DTA-Spitze bei 600° betrug 35 mm. Die gesuchte Temperaturdifferenz ergibt sich zu: $0,0333 \cdot 35 \cdot 10 \cdot 0,545 = 6,35^{\circ}\text{C}$.

Auf der Y-Achse in Abb. 2 wurde bei der Beendigung der DTA Kurve diejenige Temperaturdifferenz bezeichnet, die man im gegebenen Falle mit Hilfe der Gleichung auf 0° gerechnet erhalten hatte. Zahlenmäßig: $0,0333 \cdot 52,4 \cdot 50 = 87,2^{\circ}\text{C}$. Dieser Wert weicht von der tatsächlichen Temperaturdifferenz ab (55°C) und zwar deshalb, weil die Temperaturdifferenz bei 275°C bestimmt, die Rechnung jedoch für 0° ausgeführt wurde.

Aus obigem folgt, daß die Möglichkeit besteht, den absoluten Wert der zu den DTG und DTA Kurven gehörenden Skaleneinteilung an der Ordinate der Derivatogramme anzugeben. Will man z. B. die Skaleneinteilung der Ordinate des ursprünglichen Derivatogramms herstellen, so nimmt man einen beliebigen Punkt an der Kurve (zweckmäßig das größte Maximum), und mißt seine Entfernung von der Grundlinie der DTG Kurve in mm. Mit Hilfe der gegebenen Formel wird der dieser Entfernung entsprechende Wert der Geschwindigkeit in der Gewichtsänderung errechnet. Ähnlich verfährt man im Fall der DTA Kurve.

Falls das originelle Thermogramm umgezeichnet wird, ist das Errechnen der Geschwindigkeit- bzw. Temperaturdifferenzen zwischen den einzelnen Punkten der DTG und DTA Kurven überhaupt nicht notwendig. Es genügt, das originelle Thermogramm maßrichtig umzuzeichnen (d. h. im Falle der DTA Kurve wird die aus der Charakteristik des Thermoelements stammende Distorsion außer acht gelassen) u. zw. derart, daß auf dem originellen Thermogramm ein Punkt ausgewählt wird, dessen Ordinatenwert auf die bereits beschriebene Weise berechnet und auf der Ordinate der umgezeichneten Kurve aufgezeichnet wird. Sodann läßt sich die Skaleneinteilung der Ordinate durch lineare Interpolation herstellen.

Da die Einteilung der Y-Achse sowohl auf dem originellen als auch auf dem umgezeichneten Thermogramm nur auf eine einzige Temperatur bezogen ausgeführt werden kann, wird geraten, diese Einteilung — wie dies auch bei der Bereitung der Abb. 2 erfolgte — stets für 0°C , umgerechnet ($\Delta T_{0^{\circ}}$) zu tun. Sofern später, aus irgendeinem Grund, die zu einem gewissen Punkt der DTA Kurve gehörende Temperaturdifferenz zu errechnen wäre, so muß man noch den an der Y-Achse abgelesenen Wert mit dem Faktor in Kolonne III der Tabelle I multiplizieren.

Auf die beschriebene Weise kann nur die Größe von zwei Faktoren der Versuchsbedingungen bestimmt werden. Verlauf der DTA und DTG Kurven und Größe ihrer Maxima werden noch von weiteren Faktoren beeinflußt, wie Menge der Probe, Geschwindigkeit des Aufheizens, Form des Probebehälters (1), Korngröße (2) usw. Deshalb sind die in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Gewichtsänderung und Temperatur bzw. Temperaturdifferenz und Temperatur aufgezeichneten DTG und DTA Kurven nur dann richtig aus-

wertbar bzw. reproduzierbar, wenn außer dem durch die Kalibration des Geräts erhaltenen Maßstab der Ordinate auch die übrigen Versuchsbedingungen bekannt sind.

Zusammenfassung

Es wurden Verfahren zur Kalibration der Stromkreise der DTA und DTG Galvanometer im Derivatographen ausgearbeitet und zur Auswertung bzw. Darstellung der DTG und DTA Kurven ein Koordinatensystem vorgeschlagen, dessen Maßstab durch die behandelte Kalibration bestimmt wird.

Literatur

1. PAULIK, J.—PAULIK, F.—ERDEY, L.: Periodica Polytechnica Ch. 12, 105 (1968)
2. PAULIK, J.—PAULIK, F.—ERDEY, L.: Periodica Polytechnica Ch. 12, 109 (1968)

Ferenc PAULIK }
Jenő PAULIK } Budapest XI., Gellért tér 4. Ungarn