

## E X P E R I M E N T Á L N A T E C H N I K A

### NOVÉ ZARIADENIE PRE DIFERENCIÁLNU TERMICKÚ ANALÝZU

V. ŠIŠKE, I. PROKS

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave  
Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Teplotný rozdiel vznikajúci medzi teplotou vzorky a štandardu pri DTA sa pri rovnakom návažku vzorky zväčšuje s rýchlosťou záhrevu [1]. Pri pomerne rýchlo prebiehajúcich reakciách možno rovnaký teplotný rozdiel dosiahnuť jednak s menším návažkom pri rýchlom teplotnom vzraste, jednak s väčším návažkom pri menšej rýchlosti zahrievania vzorky i štandardu.

Diferenčná termická analýza s rýchlym stúpaním teploty sa doteraz uskutocňovala dvoma spôsobmi:

1. Vzorka (0,03—0,08 g) sa vložila do pece vopred vyhriatej na teplotu asi o 300 °C vyššiu, než je potrebná najvyššia teplota [2, 3]. (Vopred vyhriatu zvislú pec pri normálnej dlhšie trvajúcej termickej analýze volfrámových bronzov použila Kalandiová [4]. V tomto prípade bola vzorka v kelímku (do ktorého bol vložený jeden termočlánok), pripevnenom na jazdci posúvajúcim sa vlastnou váhou, zahrievaná spúšťaním do pece bez ohľadu na lineárny vzrast teploty.)

Pri týchto spôsoboch nemožno dodržať lineárny vzostup teploty a tým i dostatočne presnú reprodukovateľnosť výsledkov.

2. Vzorka (asi 0,2 g) so štandardom je uložená v nízkoodporovej peci, v ktorej možno dosiahnuť pomerne rýchly vzrast teploty [5]. Použitie tohto spôsobu je pri veľmi rýchlom záhreve obmedzené teplotnou zotrvačnosťou pece.

Aby sme sa vyhli nevýhodám uvedených spôsobov a využili výhody malého návažku a krátkej doby záhrevu, použili sme tento princíp: do vodorovnej vyhriatej pece sa zasunuje lodička so štandardom i skúšanou vzorkou rýchlosťou tak regulovateľnou, aby časový vzrast teploty v lodičke bol stále lineárny.

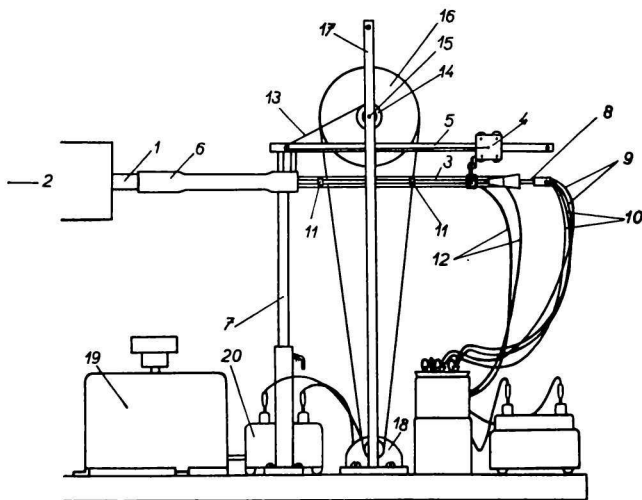
#### *Opis prístroja*

Schéma prístroja je znázornená na obr. 1.

Do vodorovnej vopred vyhriatej porcelánovej trubice 1 (vnútorný  $\varnothing = 1,7$  cm,  $d = 50$  cm), umiestenej v peci 2, zasunuje sa kremenná trubica 3 len omálo menšia než trubica 1 (vonkajší  $\varnothing = 1,5$  cm,  $d = 54$  cm), pripevnená na konci na bežci 4. Bežec je po kolajničke 5 ( $d = 45$  cm) posunovaný na štyroch kolieskach s guľkovými ložiskami, aby sa dosiahlo presné vedenie a rovnomerné posúvanie lodičky v peci. Kolajnička s ko-

vovým nástavcom 6 ( $\varnothing = 2,3$  cm,  $d = 25$  cm) je pripevnená na posuvnom stojane 7. V kovovom nástaveci sú hore a dolu vyrezané dva pozdĺžne otvory široké 1,5 cm a dlhé 13 cm pre nasypávanie a odstraňovanie vzorky.

Na konci kremennej trubice 3, ktorý je zasúvaný do pece, sú dva zobáčiky asi 0,5 mm vysoké, po ktorých je trubica 3 zasúvaná do pece. Trubicou 3 prechádza štvorkapilárová porcelánová rúrka 8 ( $\varnothing = 0,6$  cm,  $d = 68$  cm) s dvoma termočlánkami



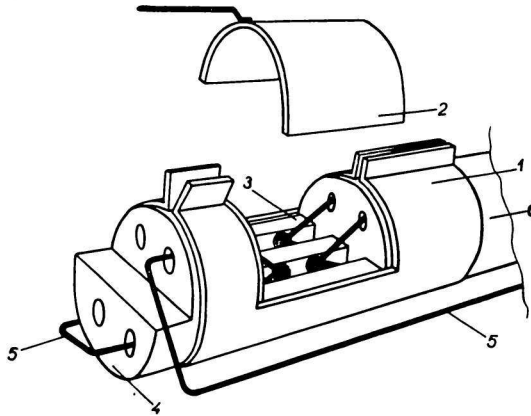
Obr. 1. Schéma celého zariadenia.

Pt—Pt Rh 9 a 10, upevnená v trubici 3 štyrmi alundovými prstencami 11. Táto nesie na konci platinový držiak s dvojitou alundovou lodičkou pre štandard i vzorku a s upravenou vložkou pre kontrolný termočlánok Pt—Pt Rh 12. Jeden drôt termočlánku 12 je vedený vo vnútri a druhý po vonkajšej strane trubice 3. Jazdec je posuvovaný lancom 13, ktoré sa navíja na jedno z voliteľných koliesok rôznych priemerov 14 ( $\varnothing = 4$  cm, 2 cm a 1 cm) podľa zvolenej rýchlosti záhrevu. Tieto kolieska sú posuvovateľne prichytené na oske 15 ( $\varnothing = 0,6$  cm), otáčanej remeničkou 16 ( $\varnothing = 17$  cm). Oska je upevnená v čapoch v stojane 17. Remenička je spojená lancom s osou servomotoru 18, ktorého obrátky sú ručne plynule regulovateľné pomocou autotransformátora 19, zapojeného pred usmerňovačom 20 motorčeka.

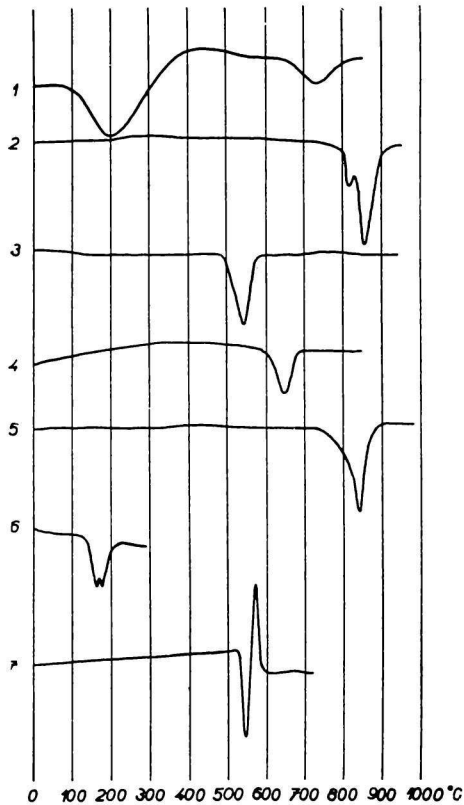
Na obr. 2 je podrobnejšie rozkreslený platinový držiak 1 ( $\varnothing = 0,65$  cm,  $d = 2,5$  cm) s vrchnáčikom 2 ( $d = 1,5$  cm), s dvojitou alundovou lodičkou 3 ( $d = 1,0$  cm, veľkosť otvorov 1,5 mm, hrúbka medzisteny  $< 1$  mm) pre štandard a vzorku a s krátkou upravenou dvojkapilárovou trubičkou 4 ( $\varnothing = 0,6$  cm,  $d = 1,0$  cm) pre vývod kontrolného termočlánku 5. Držiak je zachytený na štvorkapilárovej porcelánovej rúrke 6.

Aby krivky DTA mali reprodukovateľný priebeh i pri rýchlom vzraste teploty, obidva zvary termočlánkov zapojených proti sebe sú tesne blízko seba. Rovnaká teplota vo vzorke i v štandarde sa dosiahla zasunutím lodičky do platinového držiaka s vrchnáčikom. Centrovanie držiaka uprostred trubice je zaistené upevnením nosnej štvorkapilárovej rúrky v strede kremennej trubice.

Optický záznam bol uskutočňovaný na predtým opísanom zariadení [6] s voliteľnou veľkosťou výchyliet.



Obr. 2. Platinový držiak s lodičkou a vrehnáčikom.



Obr. 3. Krivky DTA pri rôznej rýchlosti záhrevu.

*Krivka 1* — montmorilonit (neriedený; 1000 °C za 10 min.), *2* — dolomit (1:1; 1000 °C za 15 min.), *3* —  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (1:1; 1000 °C za 20 min.), *4* — magnezit (1:1; 1000 °C za 25 min.), *5* — vápenec (1:1; 1000 °C za 30 min.), *6* — sadrovec (1:1; 1000 °C za 40 min.), *7* — siderit (neriedený; 1000 °C za 60 min.).

Na obr. 3 je niekoľko príkladov kriviek DTA s rôznymi rýchlosťami záhrevu od 1000 °C za 10 minút do 1000 °C za 60 minút s maximálnym návažkom asi 0,02 g. V prípade kriviek 2—6 bola vzorka ešte riedená vyžíhaným  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v pomere 1 : 1.

Pri krivkách 1 a 2 sú prvé výchylky pozorovateľne posunuté k vyšším teplotám a majú odlišný tvar než krivky DTA získané bežnými metódami. Treba však mať na zreteli, že ani pri normálnych ani pri zrýchlených úpravách DTA sa nezachycujú pri rozkladoch alebo pozvoľna prebiehajúcich reakciách rovnovážne stavy [7]. Aby sa mohli krivky DTA porovnávať, je potrebné vždy uviesť aj použitú rýchlosť záhrevu.

### Záver

Opisovaný princíp má tieto výhody:

1. Krátka doba trvania DTA. Výchylky na krivkách DTA sú rovnako veľké ako na krivkách získaných bežnými metódami.
2. Nie je potrebné brať zreteľ na tepelnú zotrvačnosť pece.
3. Používa sa malý návažok, čo je pre niektoré merania výhodné.
4. Platinový držiak a lodička majú malú tepelnú zotrvačnosť.
5. Možno použiť rovnaké regulačné systémy ako pri obvyklých prístrojoch na DTA. Tieto zariadenia by však neregulovali príkon pece, ale rýchlosť motorčeka a boli by vzhľadom na bod 4 citlivejšie.
6. Možno použiť rozličné druhy pecí.
7. Časový vzrast teploty v lodičke možno ľubovoľne lineárne voliť.
8. Celé zariadenie je lacné a jednoduché.

### Súhrn

Opisuje sa zariadenie pre urýchlenú DTA, pri ktorom sa lodička so vzorkou a štandardom zasunuje regulovateľnou rýchlosťou do vyhriatej pece. Toto zariadenie dovoľuje uskutočňovať DTA s rôzne rýchlym lineárnym vzrastom teploty, s návažkami do 0,02 g, s vylúčením tepelnej zotrvačnosti pece a s použitím jednoduchého vybavenia laboratória.

## НОВОЕ ПРИСПОСОБЛЕНИЕ ДЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В. ШИШКЕ, И. ПРОКС

Кафедра неорганической технологии Словацкой высшей технической школы  
в Bratislave

Отделение неорганической химии Химического института Словацкой Академии Наук  
в Bratislave

### Выводы

Описано оборудование для ускоренного дифференциального термического анализа (DTA), работающее по принципу засовывания лодочки с образцом и стандартом в нагретую печь с регулируемой скоростью, которое позволяет реализовать DTA с различно быстрым линейным возрастанием температуры, с величиной навески до 0,02 г, с исключением влияния тепловой инерции печи и в условиях простого оборудования лабораторией.

Поступило в редакцию 26. 11. 1957 г.

## NEUE VORRICHTUNG FÜR DIE DIFFERENTIALTHERMOANALYSE

V. ŠIŠKE, I. PROKS

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule  
in Bratislava

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Instituts  
an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

## Zusammenfassung

Die Autoren beschreiben eine Vorrichtung für die beschleunigte Durchführung der DTA, welche nach dem Prinzip des Einschlebens eines Schiffchens mit dem Muster und dem Standard mit regulierbarer Geschwindigkeit in einen erhitzten Ofen arbeitet und welche erlaubt, die DTA mit einem verschieden raschen linearen Temperaturanstieg, bei Einwägen bis zu 0,02 g, ferner unter Ausschluss des Einflusses der Wärmebeharrlichkeit des Ofens und unter Verwendung einer einfachen Laboratoriumsausstattung durchzuführen.

In die Redaktion eingelangt den 26. 11. 1957

## LITERATÚRA

1. Lehmann H., *Tonindustrie Ztg.* 77, 1—11, 24—52 (1953). — 2. Berg L. G., Rassonskaja I. S., *Doklady AN SSSR* 73, 113—115 (1950). — 3. Berg L. G., Ganelina S. C., Rassonskaja I. S., Tejtelbaum V. Ja., *Trudy soveščanija po termografii*, Moskva—Leningrad 1955, 42—47. — 4. Kalandija A. A., *Ž. prikl. chim.* 25, 562—565 (1952). 5. — Földváriné V. M., Kliburszky B., *Magyar Kémikusok Lapja* 12, 19—21 (1957). — 6. Proks I., *Chem. zvesti* 10, 78—80 (1956). — 7. Proks I., *Chem. zvesti* 9, 344—354 (1955).

Došlo do redakcie 26. 11. 1957