

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

### PRÍSTROJ PRE DTA PRI NÍZKYCH TEPLOTÁCH

I. PROKS, V. ŠIŠKE

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave  
Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Na krivkách DTA, získaných bežnými zariadeniami na diferenčnú termickú analýzu, zaznamenávajú sa rozdiely teplôt vzorky a štandardu obvykle začínajúc laboratórnou teplotou smerom k vyšším teplotám. Nemožno teda takto sledovať reakcie, ktoré prebiehajú pod touto teplotou, ako napríklad mrznutie vody a topenie ľadu. Okrem toho asi do 100 °C nemožno presnejšie dodržiavať lineárny rast teploty.

Pri zisťovaní vlastností niektorých anorganických i organických látok boli zostrojené zariadenia na DTA aj pri nízkych teplotách. G. G. Curinov [1] použil na tento účel odporovú piecku umiestnenú v kovovom bloku, ktorý bol ochladzovaný prúdiacim kvapalným dusíkom. Piecka so vzorkou i štandardom sa najprv ochladila na požadovanú teplotu a potom sa vyhrievala podľa určeného teplotného programu. V. A. Volnovová [2] skonštruovala zariadenie na súčasné pozorovanie vzorky mikroskopicky a pomocou DTA. S. I. Volfkovič, S. M. Rubinčik a V. M. Kožin [3] použili Volnovovej aparatúru na identifikáciu nízkoteplotných modifikácií dusičnanu amónneho. J. Morand [4] takisto študoval tieto modifikácie pomocou DTA. Vzorku i štandard najprv ochladzoval na — 60 °C a pri ich zahrievaní zaznamenával krivku DTA.

Nevýhodou spomenutých zariadení je obťažná regulácia lineárneho poklesu alebo vzostupu teploty vo vzorke.

Aby sme sa vyhli tejto nevýhode, použili sme na diferečnú termickú analýzu pri nízkych teplotách jednoduchým spôsobom upravený prístroj pre urýchlenú DTA [5], na ktorom možno dostatočne presne dodržiavať ľubovoľne zvolený lineárny pokles alebo vzostup teploty.

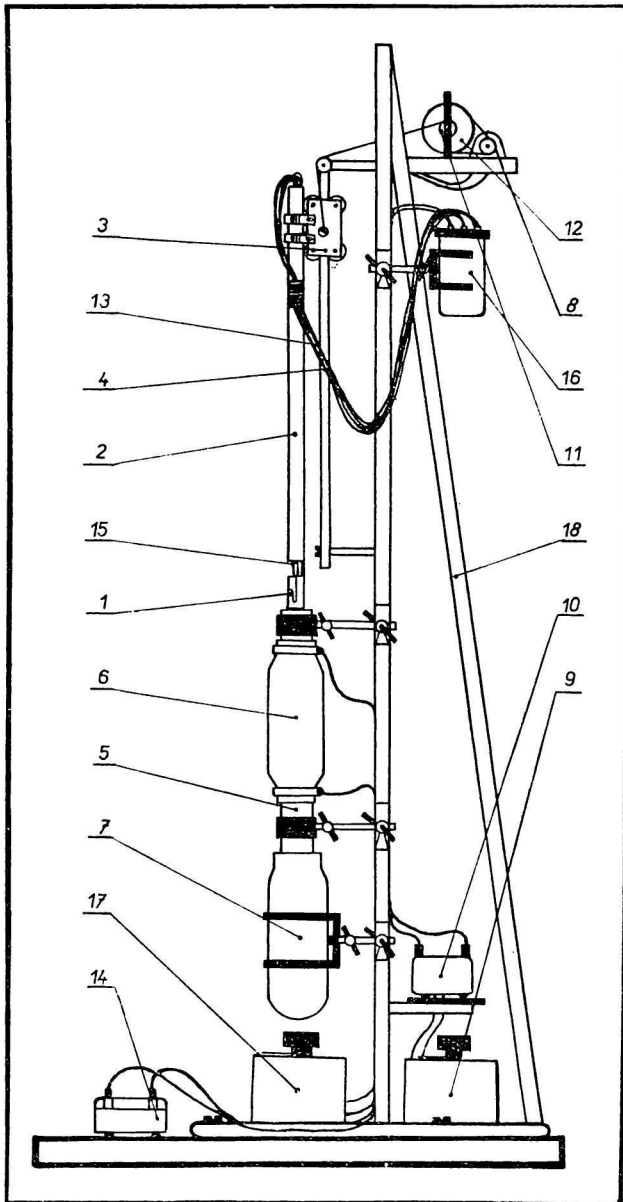
Princíp tohto spôsobu spočíva na zasúvaní alebo vysúvaní bločka so vzorkou a štandardom do zvislej kovovej trubice, ktorej spodná časť je udržiavaná chladiacou zmesou pri nízkej teplote a horná časť je vyhrievaná v malej piecke. Lineárny pokles alebo vzostup teploty sa dosiahne reguláciou rýchlosti posunu bločka v trubici.

#### *Opis prístroja*

Schéma prístroja je znázornená na obr. 1. Kovový bloček 1 so vzorkou a štandardom je pripevnený na trubici z AKV ocele 2 ( $d = 85$  cm; vonkajší  $\varnothing = 2,0$  cm), upevnenej na bežci 3, posunovanej na guľkových ložiskách. Bežec sa pohybuje na zvislej kolajničke 4. Trubica i s bločkom sa zasúva do zvislej železnej trubice 5 ( $d =$

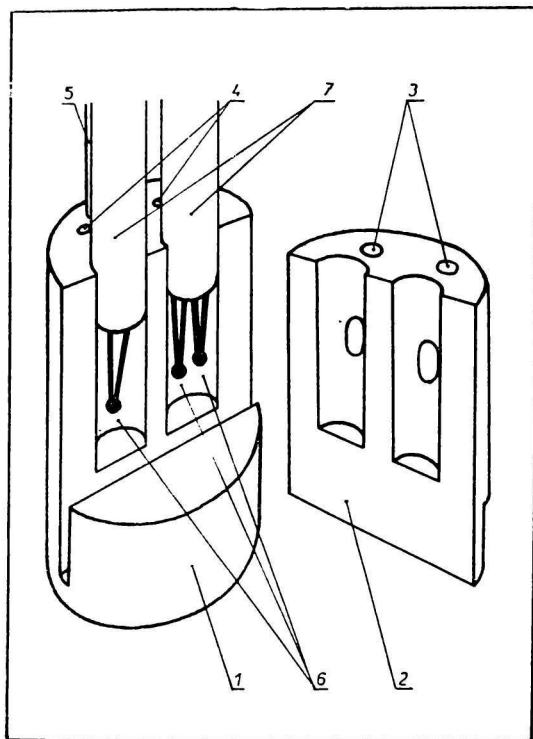
= 55 cm, vnútorný  $\varnothing = 2,4$  cm), na hornej časti ktorej je navinutá malá piecka 6 ( $d = 20$  cm, príkon  $\approx 300$  W). Spodná uzavretá časť je ponorená v termoske 7 do chladiacej zmesi (napríklad do zmesi acetónu s tuhým kyslíčnikom uhlíčitým).

Lineárny pokles alebo vzrast teploty je riadený rýchlosťou obrátok motorčeka 8 pomocou regulačného transformátora 9 cez usmerňovač 10. Rýchlosť zasúvania možno



Obr. 1. Schéma celého zariadení

zhruba nastaviť pomocou posunovateľných koliesok 11, umiestených na oske, na ktorej je pripevnená reminička 12, poháňaná motorčekom. Cez trubicu z AKV ocele sa v kremenných trubičkách vedú tri termočlánky 13 (železo—konštantán), z ktorých dva sú zapojené do diferencie a tretím sa priamo meria teplota vo vzorke na milivoltmetri 14. Termočlánky sa privádzajú do hliníkového bločka dvoma štvorkapilárovými keramikými trubicami 15. Studené spoje sú umiestené v termoske 16, naplnenej zmesou ľadu a vody. Teplota pece sa nastavuje pomocou regulačného transformátora 17. Celé zariadenie je umiestnené na stojane 18.



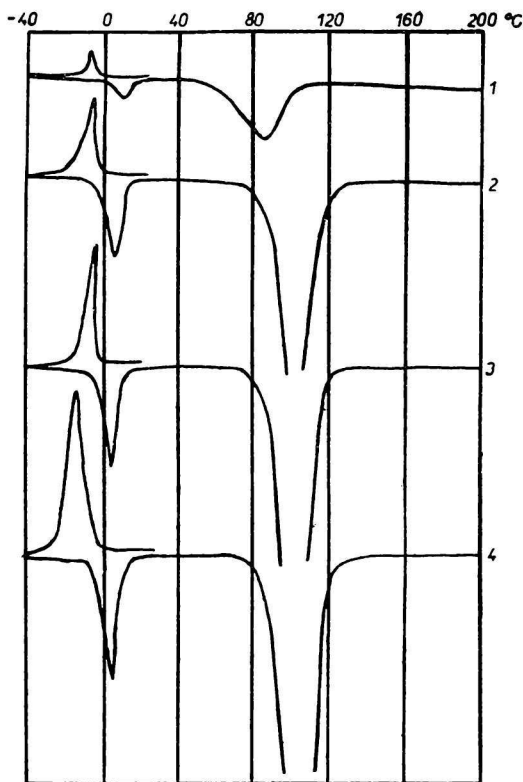
Obr. 2. Hliníkový bloček pre uloženie vzorky a štandardu.

Na obr. 2 je nakreslený rozložený hliníkový bloček. Zložený bloček má tvar valčeka ( $v = 3,0$  cm,  $\varnothing = 2,0$  cm), do ktorého sú navŕtané otvory ( $v = 2,0$  cm,  $\varnothing = 0,6$  cm) pre vzorku a štandard. Bloček je rozdelený na dve do seba zasunovateľné časti 1 a 2. Vzorka a štandard sa nasypávajú cez otvory 3, pričom vzduch odchádza odvdzušňovacími otvormi 4. Bloček je upevnený k nosnej trubici oceleovou tyčinkou 5. Malé vzdialenosti zvarov termočlánkov a dobrá tepelná vodivosť hliníkového bločka zlepšujú priebeh DTA. Termočlánky 6 sú do vzorky zavedené dvoma štvorkapilárovými trubicami 7.

Zariadenie umožňuje zaznamenať krivky DTA v teplotnom rozmedzí ca od  $-50$  °C do  $500$  °C. Vhodnou úpravou možno medze tohto teplotného intervalu posunovať k nižším, prípadne k vyšším teplotám.

Krivky DTA sa zaznamenávali na predtým opísanom zariadení [6] opticky, pričom veľkosť výchyliek, dĺžku kriviek, ako aj vhodné nastavenie začiatku kriviek na fotografickom papieri bolo možné voliť.

Správny chod prístroja sa overil záznamom kriviek DTA vlhkého kysličníka hlinitého. Na obr. 3 je na štyroch krivkách DTA zachytené mrznutie vody, resp. topenie ľadu.



Obr. 3. Krivky DTA vlhkého  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Krivka DTA: 1 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s 5 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 3 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s 15 %  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
4 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s 20 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

a vyparovanie vody v kysličníku hlinitom s rôznym obsahom vlhkosti (5, 10, 15, 20 %). Teplotný pokles a vzostup bol pri týchto meraniach 3 °C/min., lebo malý teplotný spád v chladnej časti trubice nedovoľoval za uvedených podmienok rýchlejšie ochladzovanie.

### Záver

Opisovaný prístroj umožňuje reprodukovateľný záznam kriviek DTA v ľubovoľnom teplotnom rozmedzí, najmä však za teplôt pod 0 °C, v dôsledku čoho sa značne rozširuje použiteľnosť DTA v anorganickej chémii, v oblasti silikátov, v mineralógii a i. Teplotné rozmedzie je tu možné vhodne upravovať podľa študovaných vlastností analyzovaných látok.

## Súhrn

Opisuje sa zariadenie pre DTA s možnosťou pozorovania zmien entalpie vo vzorke i pri teplotách nižších než  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Krivky DTA možno zaznamenávať pri ochladzovaní aj pri zahrievaní. Princíp prístroja spočíva v zasúvaní alebo vysúvaní hliníkového bločka so vzorkou a štandardom do zvislej kovovej trubice, ktorá je v hornej časti vyhrievaná a v spodnej časti ochladzovaná. Vhodnou reguláciou rýchlosti posunu je možné získať lineárny pokles alebo vzostup teploty.

## ПРИБОР ДЛЯ ДТА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

И. ПРОКС, В. ШИШКЕ

Институт неорганической химии Словацкой академии наук в Братиславе  
Кафедра химической технологии неорганических веществ  
Словацкой высшей технической школы в Братиславе

### Выводы

В работе описывается прибор для ДТА с возможностью исследования изменений энтальпии в пробе также при температурах ниже  $0^{\circ}$ . Кривые ДТА можно записывать при охлаждении и при нагревании. Принцип действия прибора основан на засовывании или же высывывании алюминиевого блока с пробой и стандартом в вертикальной металлической трубке, которая в верхней части нагревается и в нижней охлаждается. Изменением скорости посовывания можно получить линейное понижение или повышение температуры.

Поступило в редакцию 26. 5. 1960 г.

## GERÄT FÜR DIE DURCHFÜHRUNG DER DTA BEI NIEDRIGEN TEMPERATUREN

I. PROKS, V. ŠIŠKE

Institut für anorganische Chemie an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften  
in Bratislava

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule  
in Bratislava

### Zusammenfassung

Die Autoren beschreiben eine Vorrichtung für die Durchführung der DTA mit der Möglichkeit einer Beobachtung der Änderungen der Enthalpie in der Probe auch bei Temperaturen unterhalb  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Kurven der DTA können sowohl beim Abkühlen, als auch beim Erhitzen registriert werden. Das Prinzip dieses Geräts beruht auf Einschieben oder Herausschieben eines Aluminiumblocks mit der Probe und dem Standard in eine vertikale Metallröhre, welche im oberen Teil erhitzt und im unteren gekühlt wird. Durch eine geeignete Regulierung der Geschwindigkeit der Verschiebung ist es möglich, ein lineares Sinken oder Ansteigen der Temperatur zu erhalten.

In die Redaktion eingelangt den 26. 5. 1960

## LITERATÚRA

1. Curinov G. G., *Trudy soveščanija po termografii*, Moskva—Leningrad 1955, 116—120. — 2. Volnova V. A., *Trudy soveščanija po termografii*, Moskva—Leningrad 1955, 121—125. — 3. Volkovič S. I., Rubinčik S. M., Kožin V. M., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* 2, 209—216 (1954). — 4. Morand J., *Ann. chim.* 10, 1018—1060 (1955). — 5. Šiške V., Proks I., *Chem. zvesti* 12, 185—188 (1958). — 6. Proks I., *Chem. zvesti* 10, 78—80 (1956).

Do redakcie došlo 26. 5. 1960

*Adresa autorov:*

*Inž. Ivo Proks, doc. dr. Vladimír Šiške, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.*