

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 18 (1945)
Heft: VI

Artikel: Apparat zur automatischen Thermoanalyse
Autor: Piccard, A.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-111616>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 20.11.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Apparat zur automatischen Thermoanalyse

von A. Piccard.

(12. IX. 1945.)

Zusammenfassung. Es wird ein Apparat beschrieben, welcher die Thermoanalyse von Schmelzflüssen ausführt, indem er direkt die Osmond'sche Kurve photographisch registriert. Als einziges bewegliches Organ enthält der Apparat ein Spiegelgalvanometer. Er beruht auf der Tatsache, dass eine bestimmte Lichtmenge nötig ist, um „hartes“ photographisches Papier zu schwärzen.

Einleitung.

Bei vielen technischen Verfahren gelangt man mehr und mehr dazu, teure chemische Analysen durch physikalische Untersuchungsmethoden zu ersetzen, da sich dieselben weitgehend mechanisieren lassen. Die Thermoanalyse gehört in dieses Gebiet. Lässt man eine erhitzte Substanz durch Strahlung und Wärmeleitung sich abkühlen, so nimmt die Temperatur nur dann nach einem einfachen asymptotischen Gesetz ab, wenn die spezifische Wärme des Körpers konstant ist oder sich nur entsprechend einem einfachen stetigen Gesetz ändert. Alle Diskontinuitäten der spezifischen Wärme und besonders alle Transformationswärmen spiegeln sich dagegen in der Abkühlungskurve wieder. Da diese Erscheinungen naturgemäss durch die Zusammensetzung des Körpers beeinflusst werden, so kann die Abkühlungskurve eines Materials über dessen Zusammensetzung in manchen Fällen weitgehende Aufschlüsse liefern. Dieses Verfahren nennt man Thermoanalyse. Es ist selbstverständlich, dass diese Analysenmethode nur dann anwendbar ist, wenn durch Vorversuche der Einfluss der Zusammensetzung auf die Abkühlungskurve aufgeklärt worden ist. Die Thermoanalyse ist daher eine empirische Messmethode, welche dann rationell arbeitet, wenn bestimmte Analysen serienweise ausgeführt werden müssen. Darin ist die weitgehende Anwendung der Thermoanalyse in der Technik begründet. Die Aluminiumfabrikation z. B., welche sich bei der Elektrolyse Gemische geschmolzener Salze bedient, deren chemische Analysen sehr zeitraubend und nicht leicht auswertbar sind, hat in der Thermoanalyse einen grossen Helfer gefunden¹).

Die Abkühlungskurve.

In der Abkühlungskurve sind die sogenannten Haltepunkte besonders interessant. Es sind dies die Temperaturen, bei welchen infolge einer Umwandlung oder Erstarrung endliche Wärmemengen längs eines unendlich kleinen Temperaturintervalles frei werden. Hier bleibt bei der Abkühlung die Temperatur eine gewisse Zeit lang konstant.

Trägt man die beobachteten Temperaturen t in Funktion der Zeit z auf, so erscheinen die Haltepunkte auf der Abkühlungskurve als mehr oder weniger lange horizontale Strecken. Kurzdauernde Haltepunkte treten dabei nicht deutlich hervor und können daher leicht übersehen werden (Fig. 1).

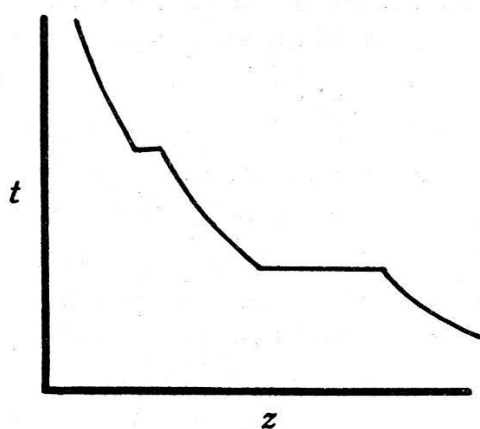


Fig. 1.

Normale Abkühlungs-Kurve.

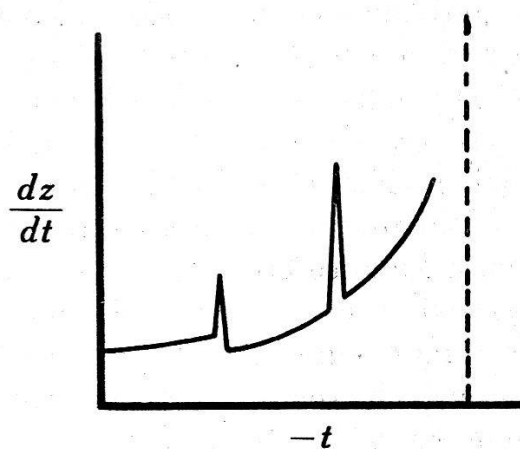


Fig. 2.

Osmond'sche Kurve.

Es sind schon verschiedene Methoden in Anwendung gebracht worden, welche die Thermoanalyse verfeinern und bessere Resultate liefern, wie z. B. Differentialmethoden, welche den Prüfling mit einer andern Standardsubstanz vergleichen. In vielen Fällen genügt es, die einfache Abkühlungskurve aufzunehmen, sie aber anders darzustellen. Statt t in Funktion von z aufzunehmen, kann man den reziproken Wert der Abkühlungsgeschwindigkeit in Funktion der Temperatur auftragen, also $\frac{dz}{dt}$ in Funktion von t . Dies ist die Osmond'sche Kurve, welche die Verweilungszeiten des abkühlenden Materials bei den verschiedenen Temperaturen angibt. In dieser Darstellung müsste jeder Haltepunkt in Form einer unendlich hohen Abszisse erscheinen. Da aber praktisch die erfassbaren Zeitabschnitte dz nie unendlich kurz sind, so erscheinen die Haltepunkte (Transformationspunkte) als mehr oder weniger ausgeprägte Spitzen. Änderungen der spezifischen Wärme dagegen äussern sich als vertikale Verschiebung der Kurve (Fig. 2).

Aufnahme der Abkühlungskurve.

Verschiedene Methoden wurden schon beschrieben, welche die Kurve der Verweilungszeiten mit einem Thermoelement aufnehmen und direkt in der eben beschriebenen Darstellung erhalten lassen. Nach dem ältesten Arbeitsverfahren beobachtet man die Temperatur mit einem Galvanometer und stoppt jeweilen die Zeiten ab, welche der Zeiger braucht, um gewisse konstante Intervalle, z. B. 0,1 mV, zu überstreichen und liest gleichzeitig den Stand des Zeigers ab. Diese Methode ist in instrumenteller Hinsicht die einfachste. Sie ist aber sehr anstrengend und zeitraubend. Um die Feinheiten der Abkühlungskurve erfassen zu können, muss man sehr kleine Temperaturintervalle abstoppen. Dies ist nur möglich, wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit klein gehalten werden kann. Man braucht dazu nicht nur viel Zeit, sondern auch viel Material.

Daher bestand das Bestreben, die visuelle Beobachtung durch automatisch arbeitende Instrumente zu ersetzen. Dies ist natürlich wohl möglich. Es führt aber leicht zu recht komplizierten Apparaturen.

Wir nahmen uns deshalb vor, einen möglichst einfachen Apparat zu konstruieren, welcher auf automatischem Wege direkt die Osmond'sche Kurve ergibt. Als einziges bewegliches Organ besitzt unser Apparat ein Galvanometer. Dieses trägt auf einem photographischen Papier die gewünschte Kurve direkt auf. Das geschieht nach folgender Methode:

Der Lichtzeiger des Galvanometers stellt einen feinen vertikalen hellen Strich dar. Dieser bestreicht bei seiner Bewegung die ganze Fläche des registrierenden Papiers. Der Lichtstrich weist aber keine homogene Lichtstärke auf, sondern diese nimmt von unten nach oben kontinuierlich ab. Je langsamer der Lichtzeiger über das Papier streicht, desto höher reicht auf dem Papier die Zone, welche eine bestimmte Belichtung erhalten hat. Die Kurven gleicher Belichtung stellen daher Verweilungskurven dar. Wenn man nun ein sehr „hart“ arbeitendes Papier verwendet, kann man es so einrichten, dass das Papier durch eine bestimmte Belichtung geschwärzt wird und bei einer nur wenig geringeren Belichtung weiss bleibt. Die Grenze zwischen schwarzer und weisser Zone ergibt dann die Registrierung der gesuchten Verweilungskurve. Wenn die Belichtungsintensität des Lichtzeigers mit der Höhe linear abnimmt, so sind die Ordinaten unserer Kurve proportional den Verweilungszeiten, wie dies auf den mit der Stoppuhr aufgenommenen Kurven der Fall ist. Nachteilig ist dabei, dass kurze Verweilungszeiten durch zu kurze, undeutlich sichtbare Ordinaten eingezeichnet werden. Lange Verweilungszeiten dagegen reichen über den Rand

des Diagrammes hinaus. Besser ist es, wenn die Ordinaten nur mit dem Logarithmus der Verweilungszeiten zunehmen. Dies erreicht man durch passende Wahl der Lichtverteilung auf dem Lichtzeiger. Es genügt, zwischen die gleichmässig beleuchtende Lichtquelle und den Spalt der Beleuchtungseinrichtung als Filter einen durch ebene Flächen begrenzten Graukeil einzuschalten. Gleichen Ordinatenzunahmen entsprechen dann gleiche relative Abnahmen der Beleuchtung d. h. die Beleuchtung nimmt mit der Höhe logarithmisch ab, wie es gewünscht wird. Man richtet sich nun so ein, dass auch die längsten Verweilungszeiten das Papier nicht ganz bis zum oberen Rand schwärzen.

Der Lichtzeiger hat eine Breite von etwa 0,3 mm. Wegen der unvermeidlichen Diffusion im Papier ist einerseits seine Mitte am stärksten beleuchtet, andererseits fliesst immer etwas Licht seitlich in die Nachbarschaft des Streifens über. Dies ist sehr günstig. Bei jedem Haltepunkt erscheint ein vertikaler Strich, dessen oberes Ende sehr spitz ausläuft, während der Strich in seinen unteren Teilen breiter wird. Man kann also mit grosser Schärfe die Abszissen der Striche ausmessen und daraus die Temperatur der Haltepunkte bestimmen. Das ist die Hauptsache. Die Länge der Striche kann dagegen nicht quantitativ genau gemessen werden. Dies ist aber auch nicht nötig.

Diesem Apparat geben wir die Bezeichnung „Kalorigraph“, den damit erhaltenen Photographien „Kalorigramme“.

Die Konstruktion der Apparatur.

In einem lichtdichten Kasten von 1,20 m Länge befindet sich an einem Ende das Galvanometer G , am andern die Beleuchtungseinrichtung B_1 und die photographische Kassette K . Das Galvanometer ist im Kasten nach JULIUS an Federn erschütterungsfrei aufgehängt. Zwischen Instrument und Dämpfungsscheibe ist eine weitere Feder eingeschaltet, damit auch über dem Weg der Dämpfung keine Erschütterungen an das Galvanometer gelangen können. Ausserdem ist der ganze Kasten mit einer zweiten Juliusaufhängung versehen. Während der Manipulation der Kassette blockiert ein Elektromagnet diese Aufhängung. Der Graufilter F besteht aus einem dünnen halbkreisförmigen Graukeil, der mit einem farblosen Glasstück zu einer planparallelen, kreisrunden Scheibe zusammenverkittet ist. Durch Drehen der Scheibe lässt sich die Progression der Schwärzung längs der Spalte in weiten Grenzen kontinuierlich variieren, so dass der Apparat den verschiedensten Versuchsbedingungen angepasst werden kann. (Fig. 3 und 4.)

Kontrollmessungen, Genauigkeit und Zeitaufwand.

Es ist wichtig, dass man während der Aufnahme die Temperatur der Probe laufend kontrollieren kann. Dazu wurde eine zweite Beleuchtungseinrichtung B_2 eingebaut, welche einen orangeroten

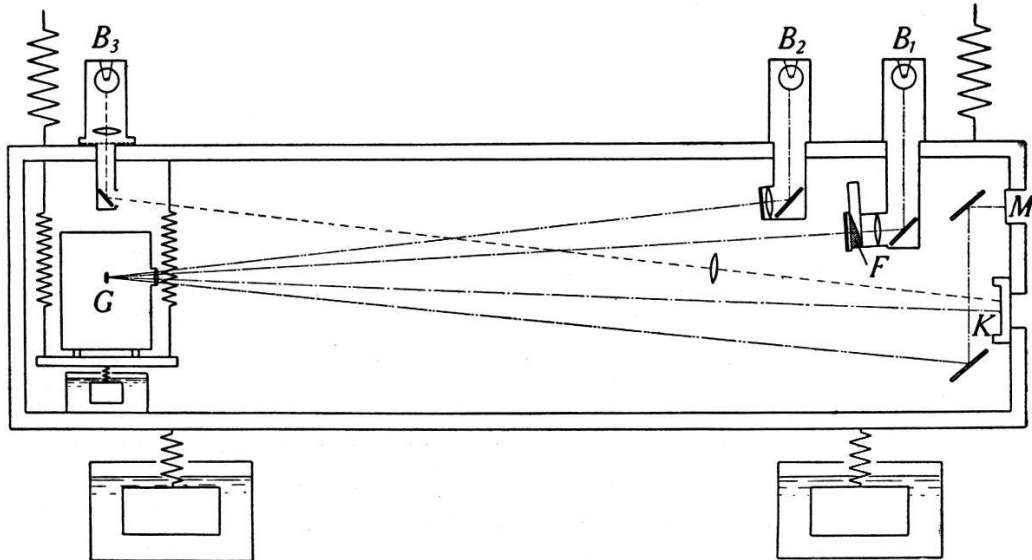


Fig. 3.

Schnitt durch den Kalorigraphen.

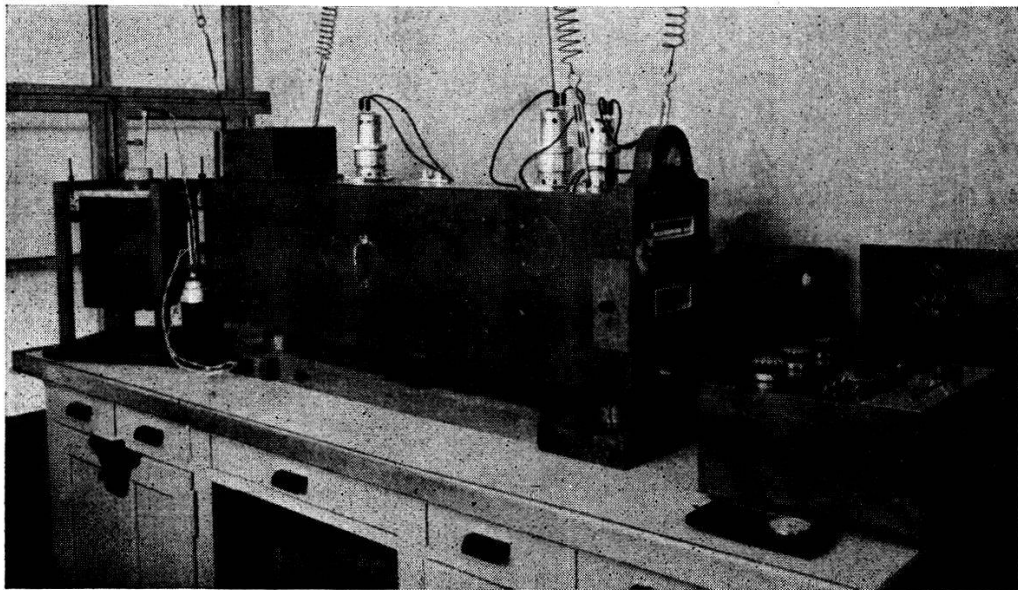


Fig. 4.

Kalorigraph.

Lichtstrahl auf den gleichen Galvanometerspiegel wirft. Auf einem Fenster, welches mit einer gleichgefärbten Mattscheibe M versehen ist, erzeugt dieser Strahl einen zweiten Spot, welcher beständig sichtbar ist. Das orangerote Licht ist ohne Einfluss auf das photo-

graphische Papier. Ein besonderer kleiner Projektionsapparat B_3 registriert bei jeder Aufnahme die Versuchsnummer und eventuelle andere Details, welche man jeweilen auf eine berusste Scheibe aufschreibt. Alle Linsen des Apparates sind aus gewöhnlichen Brillengläsern ausgeschnitten.

Zwecks genauer Auswertung werden auf jeder Aufnahme der Nullpunkt des Galvanometers und der durch 10 mV erzeugte Ausschlag registriert. Hierzu dient ein eigens konstruiertes, mit Weston-Normalelement versehenes Potentiometer, welches mit dem gleichen

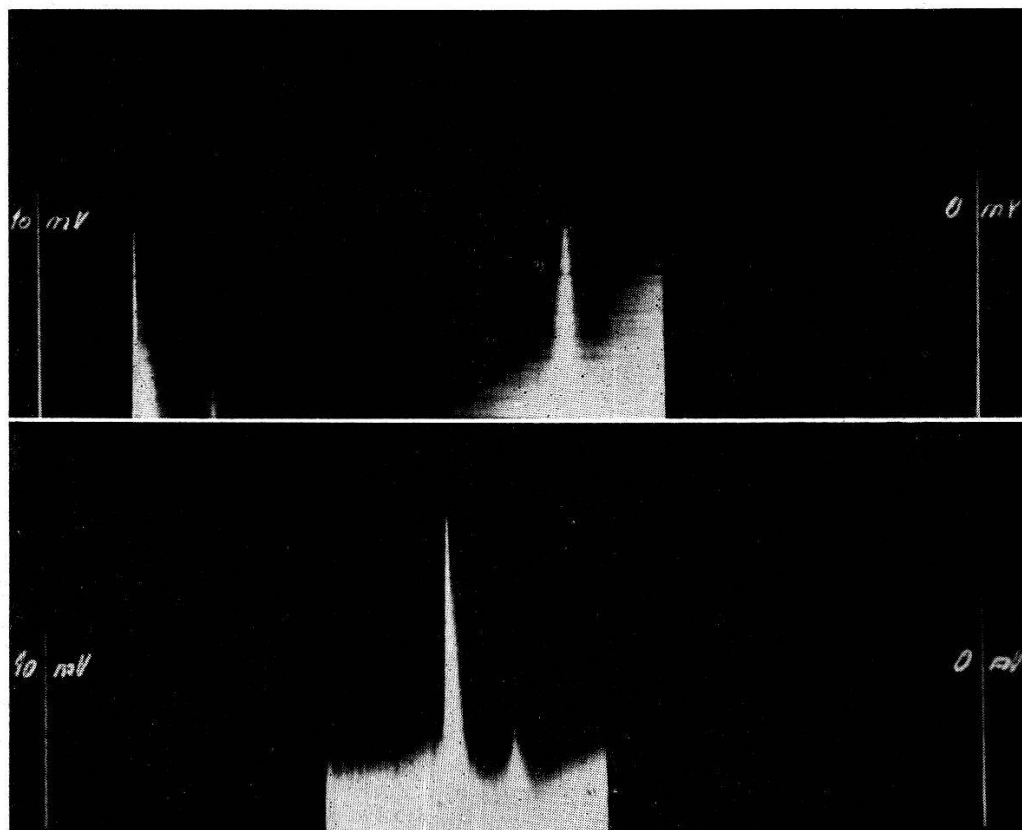


Fig. 5.

Kalorigramme von zwei Schmelzflüssen der Aluminium-Industrie A. G. Chippis.
(negative Reproduktion.)

Galvanometer G arbeitet, wie das Registrierinstrument. Die Empfindlichkeit des Galvanometers wird so geregelt, dass diese 10 mV genau 10 cm auf dem Papier entsprechen. Eventuelle gleichmässige Deformationen des Papiers, wie sie bei der Entwicklung unvermeidlich sind, können bei der Auswertung des Diagrammes berücksichtigt werden. Man kann beim Einlegen des Papiers in der Kassette auch eine hundertteilige Skala nach dem Kontaktverfahren auf das Papier kopieren. Die Grobeinstellung des Nullpunktes geschieht mechanisch durch Drehen des Galvanometers, die Feineinstellung elektrisch durch einen schwachen Hilfsstrom.

Die Herstellung solcher Kalorigramme dauert, inkl. das Aufheizen des Schmelzgutes und die photographischen Operationen mit der anschliessenden Auswertung im Temperaturbereich 1000—500° C maximal 60 Minuten.

Der innere Widerstand des Apparates beträgt 10000 Ohm. Widerstandsänderungen des Thermoelementes sind daher ohne Einfluss auf die Resultate. Zur Kontrolle wurden die Schmelzpunkte einiger reiner Metalle aufgenommen. Hiezu eignet sich besonders Raffinal. Das ist eine Aluminiumqualität, welches nur wenige Zentigramme metallische Verunreinigungen im Kilo enthält. Ihr Schmelzpunkt ist bestimmt worden zu 660,24° C²⁾. Raffinal liefert daher einen Kontrollpunkt, welcher etwa in der Mitte der bei uns gebräuchlichen Kalorigramme liegt. Das oberste Ende der Skale kann mit dem Schmelzpunkt von Feingold kontrolliert werden. Hiezu dient ein besonderer kleiner Ofen, in welchem der Schmelzpunkt eines feinen Golddrahtes visuell beobachtet wird.

Wenn das Thermoelement in gutem Zustand ist, so können sogar bei 1000° C Genauigkeiten von $\pm 1^\circ$ C erreicht werden.

Als Beleg seien noch zwei Kalorigramme photographisch reproduziert; die Feinheit der Spitzen hat durch die Reproduktion etwas gelitten. Das obere Bild betrifft eine Schmelze, wie sie bei der elektrolytischen Darstellung des Aluminiums verwendet wird. (Messbereich 9,9 mV bis 3,3 mV = 1041° bis 418°). Das untere Bild bezieht sich auf eine Schmelze der Aluminium-Raffination (Messbereich 7 mV bis 4 mV = 782° bis 490°). (Fig. 5.)

Aluminium-Industrie AG., Chippis.

Literatur.

¹⁾ Handbuch der technischen Elektrochemie, Bd. III, Kapitel „Aluminium“, S. 307.

²⁾ C. S. TAYLOR, L. A. WILLEY, DANA W. SMITH & JUNIUS D. EDWARDS: Metal Ind. (1938), 247.