

METHODE ZUR AUSWERTUNG DIFFERENTIALKALORIMETRISCHER UND DIFFERENTIALTHERMOANALYTISCHER MESSKURVEN BEI NICHTLINEAREM BASISLINIENVERLAUF

K. SIGRIST

*Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR,
Rudower Chaussee 5, 1199 Berlin (D.D.R.)*

(Eingegangen am 12 Juni 1980)

ABSTRACT

A method is described for the determination of the base line of differential calorimetric and differential thermoanalytical curves. The exact knowledge of this line is necessary for a quantitative interpretation of such differential measurements. The base line is calculated from measurements of the initial and the final period of the process.

In addition, it is shown how to determine the end-point of the exothermic and endothermic processes from the differential curves. Moreover, a method is developed for evaluating the cooling constant.

The applicability of the described methods is demonstrated by experimental examples.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Methode zur Ermittlung der Basislinie differentialkalorimetrischer und differentialthermoanalytischer Kurvenzüge beschrieben. Die genaue Kenntnis dieser Linie ist erforderlich für die quantitative Auswertung solcher differentieller Messungen. Die Grunlinie wird berechnet aus den Messwerten der Vor- und Nachperiode des Prozesses.

Ausserdem wird gezeigt, wie man an Hand der differentiellen Kurven den Endpunkt des exothermen bzw. endothermen Prozesses ermitteln kann. Überdies wird eine Methode zur Ermittlung der Abkühlungskonstante angegeben.

Die Anwendbarkeit der beschriebenen Methoden wird mit Hilfe experimenteller Beispiele demonstriert.

EINLEITUNG

Für die Ermittlung kinetischer Parameter von chemischen Reaktionen werden heute in zunehmendem Masse Methoden der nichtlinearen Kinetik, in Verbindung mit Messdaten der Thermischen Analyse eingesetzt [1–3]. Die experimentellen Grundlagen dieser Untersuchungen bilden häufig differentielle Messkurven, wie sie z.B. bei der Differentialthermoanalyse (DTA) erhalten werden [4]. Differentielle Messverfahren sind u.a. auch bei der kalorimetrischen Bestimmung der Reaktionswärmen chemischer Umsetzungen sehr verbreitet, insbesondere für die Bestimmung kleiner Wärmemengen [5].

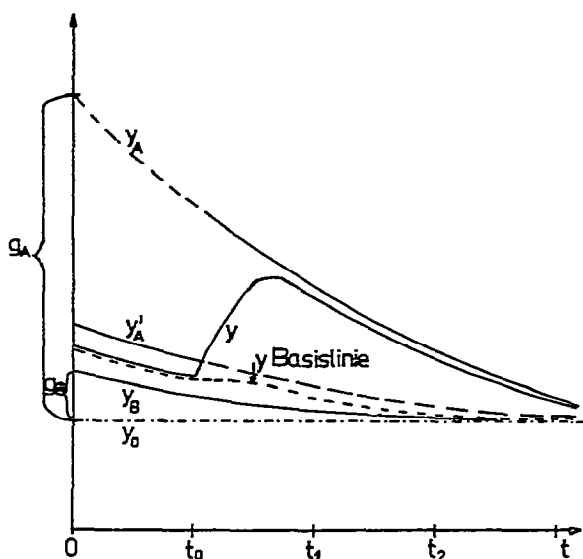


Abb. 1. Schematische Darstellung des Zustandekommens der differentiellen Messkurven. y'_A bzw. y_A , Temperaturdifferenz zwischen Messzelle und Umgebung vor bzw. nach dem exothermen Vorgang (Übergang von y'_A nach y_A nicht gezeichnet); y_B , Temperaturdifferenz zwischen Vergleichszelle und Umgebung; y , Temperaturdifferenz zwischen Messzelle und Vergleichszelle bei Annahme eines Grundpegels y_0 ($y = y_0 + y_A - y_B = y_0 + T_A - T_B$); y_0 , Grundpegel der Messanordnung; g_A bzw. g_B , präexponentieller Faktor der jeweiligen Abklingfunktion y_A bzw. y_B in der Nachperiode.

Die Differentialkalorimetrie und DTA zeichnen sich gegenüber anderen kalorimetrischen Verfahren bzw. der klassischen Thermischen Analyse durch eine z.T. erheblich gesteigerte Messempfindlichkeit aus.

In Abb. 1 ist der prinzipielle Verlauf dargestellt, den das Messsignal y bei diesen Verfahren in Abhängigkeit von der Zeit nach Einleitung eines exothermen Vorgangs * zum Zeitpunkt t_0 nimmt. Für die Ermittlung kinetischer bzw. thermodynamischer Parameter, wie Reaktionsordnung, Frequenzfactor und Aktivierungsenergie bzw. Reaktionsenthalpie, muss die Abhängigkeit der Ordinatenwerte von der Zeit bzw. die Fläche unter dem "peak"-förmigen Kurvenzug gemessen werden. Entscheidend für die erreichbare Genauigkeit ist dabei nicht nur die Präzision der Messung selbst, sondern in gleichem Masse auch die Kenntnis des nicht durch Messung bestimmbar verlaufenden Verlaufes der Basislinie (untere Begrenzungslinie der Peakfläche) [6].

Relativ unproblematisch ist die Auswertung bei den genannten differentiellen Messverfahren für eine lineare Abhängigkeit der Basislinie von der Zeit, insbesondere aber bei zeitlich konstantem Verlauf. Bei der im folgenden

* Für einen endothermen Vorgang ergibt sich ein analoger Verlauf, nur mit dem Unterschied, dass dann $g_A < 0$ ist.

behandelten Verallgemeinerung auf eine nichtlineare Basislinie ist der lineare Verlauf als Grenzfall enthalten. Ein nichtlinearer Basislinienverlauf, wie er besonders häufig bei DTA-Untersuchungen festzustellen ist, kann bereits durch eine mit dem chemischen bzw. Umwandlungsvorgang verbundene Veränderung der spezifischen Wärme hervorgerufen werden [7,8], entsprechend einer Parallelverschiebung der Basislinie. Die Ursache einer nichtlinearen Basislinie kann aber z.B. auch eine entsprechende zeitliche Drift des Grundpegels des für die Messung benutzten Verstärkers sein.

METHODE ZUR ERMITTLUNG DER BASISLINIE

Grundsätzliches

Mit in vielen Fällen ausreichender Genauigkeit lässt sich ein nichtlinearer Basislinienverlauf durch folgende Modellgleichung annähern (Erweiterung des linearen Grenzfalls um zwei Glieder).

$$y_{\text{Basislinie}} = \alpha + \beta t + \gamma t^2 + \delta t^3 \quad (1)$$

wo t = Zeit. Um einen Weg aufzuzeigen, auf dem die Koeffizienten α , β , γ , δ ermittelt werden können, soll von Abb. 1 ausgegangen werden. Im Bereich zwischen $t = 0$ und t_0 (Vorperiode) stimmt die Basislinie $y_{\text{Basislinie}}$ mit der Messkurve y überein. Die Koordinaten der Messkurve müssen demzufolge Gleichung (1) erfüllen. Beginnend bei $t = t_0$ nehmen y und $y_{\text{Basislinie}}$ einen stark abweichenden Verlauf. Im Intervall zwischen t_0 und t_1 (Hauptperiode) wird der Verlauf der Messkurve dabei im wesentlichen durch die Überlagerung von zwei Prozessen bestimmt: (i) Freiwerden der Reaktionswärme innerhalb der Messzelle und (ii) Wärmetransport zwischen Messzelle und Umgebung. Eine Beschreibung dieser Verhältnisse ist mit Hilfe der allgemeinen Kalorimetergleichung möglich [1].

$$\frac{dQ}{dt} = K \Delta T + G \frac{d\Delta T}{dt} \quad (2)$$

wo dQ/dt = pro Zeiteinheit umgesetzte Wärmemenge; $\Delta T = y - y_{\text{Basislinie}}$; G = Wärmekapazität der Messzelle einschliesslich Probesubstanz; K = Wärmeaustauschkonstante.

In der Nachperiode, d.h. für $t > t_1$ (letzter für die Auswertung herangezogener Messwert bei t_2) gilt $dQ/dt = 0$. Aus Gleichung (2) ergibt sich in diesem Fall bekanntlich eine Abnahme von ΔT nach einem exponentiellen Zeitgesetz.

$$\Delta T = y - y_{\text{Basislinie}} = g e^{-ht} \quad (3)$$

wo $h = K/G$ = Abkühlungskonstante; g = Integrationskonstante.

Bei bekannter Abkühlungskonstante h ist es, ausgehend von den dargestellten Zusammenhängen, möglich, die Koeffizienten in Gleichung (1) zu ermitteln. Beispielsweise können durch Einsetzen der Koordinaten $t = 0$, $y = y(0)$ bzw. $t = t_0$, $y = y(t_0)$ zwei Gleichungen für die Koeffizienten gewonnen

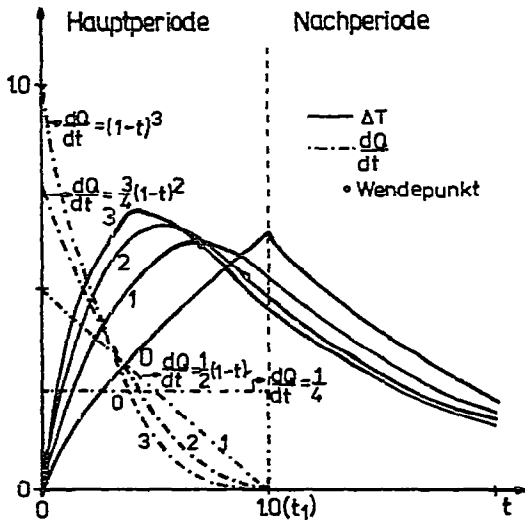


Abb. 2. Theoretisch zu erwartender Verlauf der Temperaturdifferenz zwischen Vergleichs- und Messzelle bei Umsetzung gleicher Wärmemengen nach vier verschiedenen Zeitgesetzen für dQ/dt (Relativwerte); Voraussetzung: $y_{\text{Basislinie}} = 0$, unabhängig von der Zeit.

werden, die es gestatten, zwei der Koeffizienten durch die restlichen beiden zu ersetzen. Anschliessend ist es dann z.B. möglich, diese Koeffizienten, sowie die Konstante g entsprechend Gleichung (3) aus den y -Werten der Nachperiode ($t > t_1$) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu bestimmen (lineares Gleichungssystem mit 3 Unbekannten).

Lage der Nachperiode

Voraussetzung für die Bestimmung der Koeffizienten in der zu einer gegebenen Messkurve gehörenden Basisliniengleichung ist die Ermittlung von t_0 und t_1 (Abb. 1, Beginn der Haupt- bzw. der Nachperiode). Das Erkennen des des Zeitpunkts t_0 , der mit dem Peakbeginn zusammenfällt, bereitet im allgemeinen keine Schwierigkeiten. Die Ermittlung des Zeitpunkts t_1 bedarf jedoch einer näheren Erläuterung. In Abb. 2 ist der nach Gleichung (2) berechnete Kurvenverlauf in der Haupt- und Nachperiode für vier verschiedene Zeitgesetze von dQ/dt dargestellt. Der Beginn der Nachperiode, in Abb. 2 bei $t = 1$, ist für Beispiel 0 leicht am plötzlichen Abknicken der ΔT -Kurve erkennbar. Wie die Rechnung zeigt, besitzt die Kurve für Beispiel 1 an dieser Stelle ebenfalls eine Unstetigkeit, die sich allerdings nur auf die 2. und höhere Ableitungen bezieht und dem Betrachter der ΔT -Kurve wie ein Wendepunkt erscheint. Die Wendepunkte der beiden übrigen ΔT -Kurven liegen vor t_1 . Die Differenz zwischen $t_{\text{Wendepunkt}}$ und t_1 entspricht maximal (Beispiel 3, sowie bei Zeitgesetzen höherer Ordnung) etwa der Differenz zwischen $t_{\text{Wendepunkt}}$ und t_{Maximum} . Bei unbekanntem Zeitgesetz für dQ/dt ist daher erst in dieser Entfernung hinter dem Wendepunkt das Erreichen der Nachperiode gesichert.

Ermittlung der Abkühlungskonstanten

Eine weitere Voraussetzung für die Bestimmung der Koeffizienten in Gleichung (1) ist die Kenntnis des Wertes für die Abkühlungskonstante h . Sie ist eine Apparatekonstante und kann auf einem der üblichen Wege, z.B. durch elektrische Eichung [1], bestimmt werden. Diesen Bestimmungsmethoden liegt die Annahme zugrunde, dass die Abkühlungskonstanten der Vergleichs- und der Messzelle identisch sind. Diese Annahme ist dann gerechtfertigt, wenn durch entsprechenden technischen Aufwand bei der Herstellung der beiden Zellen weitgehende Gleichheit in bezug auf die Abmessungen und Materialeigenschaften erreicht wird und die Wärmekapazität der reaktionsfähigen Probesubstanz klein ist gegenüber der Wärmekapazität G von Zelle plus Substanz. Wenn die Wärmekapazität der Substanz in mit G vergleichbarer Größenordnung liegt, können die Abkühlungskonstanten $h_A = K_A/G_A$ und $h_B = K_B/G_B$ der Mess- bzw. Vergleichszelle voneinander abweichen, weil sich z.B. die Wärmekapazitäten von Substanz und Vergleichssubstanz (gleiche Ausgangswerte vorausgesetzt) im Anschluss an die chemische Reaktion im allgemeinen unterscheiden.

Hier soll ein Weg aufgezeigt werden, auf dem es auch bei Unterschieden zwischen h_A und h_B gelingt, eine dieser Konstanten direkt aus dem Verlauf der experimentellen ΔT -Kurven zu ermitteln. In einer experimentellen Anordnung, in der sich die Temperaturen T_A bzw. T_B der Mess- bzw. Vergleichszelle unabhängig voneinander exponentiell der Umgebungstemperatur T_U nähern (Abb. 1, $t_1 \leq t \leq t_2$) gilt mit

$$y_A = T_A - T_U \quad \text{und} \quad y_B = T_B - T_U \quad (4)$$

$$y = y_0 + y_A - y_B = y_0 + g_A e^{-h_A t} - g_B e^{-h_B t} \quad \text{bzw.} \quad (5)$$

$$y = y_0 + g_A e^{-h_A t} \left(1 - \frac{g_B}{g_A} e^{-\Delta h t} \right); \quad \Delta h = h_B - h_A \quad (6)$$

Durch Differenzieren und Umformen erhält man daraus

$$y = y_0 + a \frac{dy}{dt} + f(t) \frac{dy}{dt} \quad (7)$$

mit

$$a = -\frac{1}{h_A}$$

und

$$f(t) = -\frac{1}{h_A} \frac{(\Delta h/h_A)[(g_B/g_A) e^{-\Delta h t}]/[1 - (g_B/g_A) e^{-\Delta h t}]}{1 - (\Delta h/h_A)\{(g_B/g_A) e^{-\Delta h t}/[1 - (g_B/g_A) e^{-\Delta h t}]\}} \quad (\Delta h \neq 0)$$

Die Funktion $f(t)$ enthält ausser den Apparatekonstanten h_A und Δh auch den Quotienten g_B/g_A (vergl. Abb. 1), der nur für die jeweils betrachtete Messkurve charakteristisch ist.

Eine Ermittlung aller Koeffizienten in Gleichung (7) stösst auf erhebliche mathematische Schwierigkeiten. Es können aber gute Näherungswerte für y_0

and a (und damit h_A) erhalten werden. Dazu muss $f(t)$ durch eine lineare Funktion von t angenähert werden. Das ist möglich, da im allgemeinen $\Delta h/h_A$ und g_B/g_A (s. Abb. 1) klein gegen 1 sind. Es ergibt sich

$$y = y_0 + a \frac{dy}{dt} + (p + qt) \frac{dy}{dt} = y_0 + a' \frac{dy}{dt} + qt \frac{dy}{dt} \quad (8)$$

wo $a' = a + p$. Die Grössen y_0 , a' und q lassen sich durch Anpassung dieser Gleichung an den experimentell ermittelten Kurvenverlauf in der Nachperiode bestimmen (lineares Gleichungssystem mit 3 Unbekannten). Als Folge der durch Gleichung (8) repräsentierten Näherung sind diese 3 Grössen aber linear voneinander abhängig. Beispielsweise gilt, wenn die Koeffizienten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt werden

$$a' \sum_{t_1}^{t_2} \frac{dy}{dt} = \sum_{t_1}^{t_2} y - ny_0 - q \sum_{t_1}^{t_2} t \frac{dy}{dt} \quad (9)$$

wo n = Anzahl der verwendeten Messpunkte im Bereich $t_1 \leq t \leq t_2$. Der aus Gleichung (8) erhaltene Wert für a' ist jedoch nicht exakt gleich dem Wert a , der für die Ermittlung von h_A benötigt wird. Entsprechend Gleichung (9) wird analog auch für y_0 kein exakter Wert gefunden. Die Abweichungen von den exakten Werten, z.B. $p = a' - a$, sind um so kleiner, je kleiner q ist und werden gleich 0 für den Fall $g_B/g_A = 0$, weil dann auch $p = q = 0$ ist. Aber auch für $q \neq 0$, lässt sich a angeben, da gezeigt werden kann, dass der arithmetische Mittelwert zwischen a' und \tilde{a} [s. Gleichung (9)]

$$\tilde{a} = \left(\sum_{t_1}^{t_2} y - ny_0 \right) / \sum_{t_1}^{t_2} \frac{dy}{dt} \quad (10)$$

[y_0 nach Gleichung (8) ermittelt] in guter Näherung mit dem wahren Wert von a übereinstimmt.

In Tabelle 1 sind die Zusammenhänge zwischen a , a' und \tilde{a} sowie dem Mittelwert von a' und \tilde{a} an Hand einiger Beispiele dargestellt. Die Beispiele wurden durch Simulation (Kurvenform 0 in Abb. 2) erhalten, bei einer Abkühlungskonstanten von $h_A = 1$. Dementsprechend ist der theoretisch zu erwartende Wert von $a = -1/h_A = -1$. Man erkennt, dass sowohl a' als auch

TABELLE 1

Vergleich von a' , \tilde{a} und $(a' + \tilde{a})/2$ (theoretischer Wert $a = -1$) für einige simulierte Kurvenzüge

| $\frac{\Delta h}{h_A}$ | $\frac{g_B}{g_A}$ | a' | \tilde{a} | $\frac{a' + \tilde{a}}{2}$ |
|------------------------|-------------------|---------|-------------|----------------------------|
| 0 | 0 | -0,9784 | -1,0230 | -1,0007 |
| 0,05 | 0,05 | -0,9593 | -1,0399 | -0,9996 |
| 0,05 | -0,05 | -1,0042 | -1,0002 | -1,0022 |
| -0,05 | 0,05 | -1,0643 | -0,9479 | -1,0061 |
| -0,05 | -0,05 | -0,8719 | -1,1167 | -0,9943 |

$\bar{\alpha}$ relativ stark vom theoretischen Wert abweichen, dass ihr arithmetischer Mittelwert aber in guter Näherung mit dem erwarteten Wert übereinstimmt.

ANWENDUNG DER METHODE

Auf dem hier beschriebenen Weg ist es bei den angegebenen differentiellen Messverfahren trotz nichtlinearem Basislinienverlauf prinzipiell möglich, für jede einzelne Messkurve sowohl die Abkühlungskonstante h_A als auch die Koeffizienten der Basisliniengleichung und den präexponentiellen Faktor g zu ermitteln. Damit ist auch der Kurvenverlauf für $t_2 < t < \infty$ bestimmbar. Ausgehend von den erhaltenen Werten können thermodynamische und kinetische Parameter ermittelt werden.

Um die Streuung der Ergebnisse möglichst gering zu halten, ist es aber besser, die Auswertung in zwei Schritten durchzuführen: (i) Ermittlung eines Mittelwertes von h_A über eine grössere Versuchsanzahl, wobei die Kinetik und der Energieumsatz der Einzelversuche variiert werden können und nur die Wärmeübergangszahl und -kapazität der Messzelle konstant zu halten ist und (ii) Berechnung der Basislinie und Folgegrößen für die Einzelversuche.

Für die Auswertung müssen die Kurvenzüge in digitaler Form vorliegen. Ausserdem ist die Benutzung eines Elektronenrechners unerlässlich.

Zur näheren Erläuterung der Auswertungsmethode soll von den beiden in Abb. 3 dargestellten, mit einem Differentiallösungskalorimeter (Abkühlungs-

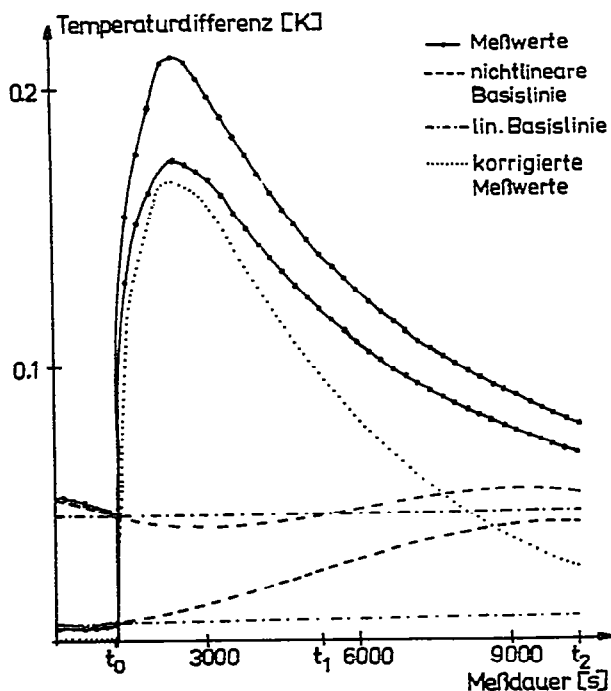


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der in einem Differentiallösungskalorimeter gemessenen Temperaturdifferenz für die Auflösung von Apatitproben in 2 N HCL bei unterschiedlicher Basislinie.

konstante in s^{-1} : $2,70 \times 10^{-4} \pm 0,08 \times 10^{-4}$) erhaltenen Messkurven ausgegangen werden. Da in beiden Fällen dieselbe Substanzmenge (200 mg Apatit) in derselben Säuremenge (17 ml 2 N HCL) gelöst wurde, waren auch die jeweils freigesetzten Lösungsenthalpien gleich gross. Durch Eintragen der Substanz in das Lösungsmittel wurde bei $t_0 = 1200$ s der Auflösungsprozess eingeleitet. Da das Maximum der Kurven bei 2400 s und der Wendepunkt bei 3840 s liegt, war der Lösungsprozess spätestens bei $t_1 = 5280$ s beendet. Die Messungen wurden bei 10 320 s abgebrochen. Unter Anwendung von Gleichungen (8) und (10) wurde die Abkühlungskonstante aus den Messkurven zu $h = 2,65 \times 10^{-4}$ bzw. $2,62 \times 10^{-4} s^{-1}$ ermittelt. Unter Verwendung der Messwerte bei $t = 0$, $t = t_0$ und $t_1 \leq t \leq t_2$ wurden unter Anwendung von Gleichungen (1) und (2) für beide Beispiele α , β , γ , δ und g bestimmt. Die nach Gleichung (1) berechneten Basislinien wurden in Abb. 3 als gestrichelte Kurven eingezeichnet. Durch Bildung der Differenz von Messwerten und entsprechenden Ordinatenwerten der Basislinie erhält man die in Abb. 3 punktiert gezeichneten, in bezug auf den Basislinienverlauf korrigierten Messwerte im Bereich $0 \leq t \leq t_2$ (für den Bereich $t_2 < t \leq \infty$ lässt sich der Verlauf der Temperaturdifferenz extrapolieren: $\Delta T = ge^{-ht}$).

Sowohl die Messkurven als auch die (nichtlinearen) Basislinien der beiden Beispiele unterscheiden sich voneinander. Die korrigierten Messwerte sind dagegen für beide Beispiele nahezu identisch, so dass sie in Abb. 3 als einheitlicher Kurvenzug (punktierte Kurve) erscheinen.

In Abb. 3 sind ausser den bisher beschriebenen Kurven für jedes Beispiel auch entsprechende lineare Basislinien eingezeichnet, die auf folgendem Wege ermittelt wurden: Unter der Voraussetzung, dass sich die Messwerte im Bereich $t_1 \leq t \leq t_2$ als Summe einer durch den Punkt mit den Koordinaten t_0 und $y(t_0)$ verlaufenden linearen Basislinie und einer Exponentialfunktion beschreiben lassen, gilt

$$y = \Delta T = y(t_0) + b(t - t_0) + g'e^{-h't} \quad (11)$$

Durch Differenzieren und Umformen erhält man daraus

$$y - y(t_0) - \frac{b}{h'} = b(t - t_0) + \frac{1}{h'} \left(-\frac{dy}{dt} \right) \quad (12)$$

Die Ermittlung der Koeffizienten in Gleichung (12) erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Der auf der linken Seite der Gleichung stehende Quotient wurde zuerst einmal geschätzt und dann so lange variiert, bis er mit dem Produkt der Koeffizienten b und $1/h'$ übereinstimmte. Die lineare Basislinie mit der Neigung b wurde in Abb. 3 eingezeichnet. Für h' wurden Werte vom $2,11 \times 10^{-4}$ bzw. $1,38 \times 10^{-4} s^{-1}$ erhalten. Die Differenz zwischen diesen Werten, ihre Abweichung von der Apparatekonstanten $2,70 \times 10^{-4} s^{-1}$, sowie auch bereits die anschauliche Darstellung entsprechend Abb. 3 zeigen, dass im Falle der hier behandelten experimentellen Beispiele die Auswertung unter Voraussetzung einer nichtlinearen Basislinie wesentlich günstiger ist, als bei Annahme einer linearen Basislinie.

DANKSAGUNG

Abschliessend möchte ich meinen Mitarbeiterinnen C. Lunkenheimer und V. Rother für ihre Hilfe bei den umfangreichen Berechnungen im Zusammenhang mit der praktischen Überprüfung der mathematischen Zusammenhänge herzlich danken.

LITERATUR

- 1 P. Bekiaroglou und I. Koukoussas, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 67 (1969) 258.
- 2 H. Lehmann und M. Adam-Mousa, *Tonind. Ztg.*, 100 (1976) 302.
- 3 H. Anderson, D. Haberland und E. Witte, *Z. Chem.*, 18 (1978) 153.
- 4 A. Kirchheim, J. Petigk und K. Volke, *Wiss. Z. Hochsch. Arch. Bauwes. Weimar*, 21 (1974) 419.
- 5 L. Kosa, *Silikaty*, 21 (1977) 367.
- 6 R.C. MacKenzie und P.F.S. Ritchie, *Thermal Analysis*, Bd. 1, Proc. 3rd. ICTA Davos 1971, H.G. Wiedemann, Birkhäuser Verlag, Basel/Stuttgart, 1972, S. 441.
- 7 G. Adam und F.H. Müller, *Kolloid Z. Z. Polym.*, 192 (1963) 29.
- 8 A. Engelter, *Kolloid Z. Z. Polym.*, 205 (1964) 102.