

DIE BESTIMMUNG DER BILDUNGSENTHALPIEN VON IN
THERMISCHEN ZERSETZUNGSREAKTIONEN AUFTRETENDEN
VERBINDUNGEN DURCH EINWURFKALORIMETRIE –
BILDUNGSENTHALPIE $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, AMORPH- Al_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{HCl}$

R. NAUMANN und D. PETZOLD

Bergakademie Freiberg, Sektion Chemie, Freiberg, DDR

(Eingegangen am 25. August, 1980)

The heats of formation of stable compounds produced during thermal decomposition reactions were determined by measurements of enthalpies of reactions. The investigations were performed by using a heat-flow dropping calorimeter. The validity of the method was confirmed by measurement of the heat of formation of calcium carbonate. All calorimetric results had an accuracy of $\pm 2\%$. The heats of formation under standard conditions, $\Delta_{\text{f}}H_{298}^{\ominus}$ kJ mol⁻¹, for $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, amorphous Al_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{HCl}$ are -2667 ± 8 , -1625 ± 39 , -1654 ± 39 , and -2626 ± 4 , respectively.

Die Bildungsenthalpie einer Verbindung stellt eine fundamentale thermodynamische Größe dar. Abhängig von der zu untersuchenden Substanz wurden zu ihrer Bestimmung verschiedene Methoden mit unterschiedlichem experimentellen Aufwand ausgearbeitet. Die wichtigste Methode ist die Verbrennungskalorimetrie, bei der die Substanz mit Sauerstoff bzw. mit Fluor [1] zur Reaktion gebracht wird, wobei stabile Oxide z. B. H_2O , CO_2 , SO_2 bzw. Fluoride z. B. CF_4 , PF_5 , SF_6 entstehen, deren Bildungsenthalpien unter Standardbedingungen bekannt sind. Die Präzision der Ergebnisse ist scheinbar sehr gut, da die Auswertung der Experimente über Messungen von Temperaturdifferenzen erfolgt, die mit großer Genauigkeit durchgeführt werden können. Schwer erfassbare Fehler treten durch ungenau charakterisierte Verbrennungsprodukte auf. Zum anderen können Nebenreaktionen mit dem Behältermaterial nur sehr schwer ausgeschlossen werden [2]. Substanzen, die bei Raumtemperatur nicht oder nur sehr langsam reagieren, müssen bei erhöhter Temperatur umgesetzt werden.

Die Methoden der Heißzonen- und Explosionskalorimetrie sind ebenfalls Verbrennungsmethoden, bei denen die bei Raumtemperatur reaktionsträge Komponente vorgeheizt und dann mit Sauerstoff oder Chlor zur Reaktion gebracht wird. So erfolgt die Umsetzung des Niobs bei 680 K mit Chlor zu Niobpentachlorid. Aus der gemessenen Reaktionsenthalpie und der Temperaturfunktion der Molwärme des NbCl_5 wurde die Standardbildungsenthalpie des Niobpentachlorids bei 298 K erhalten [3]. Die explosionsartige Zersetzung von Hydriden des Bors, Siliziums, Germaniums, Phosphors, Arsens und Tellurs erfolgt bei Kontakt mit einem vorgeheizten Platindraht vollständig in die Elemente [4]. Heißzonen- oder Explosionskalorimetrie sind nur für bestimmte Verbindungsklassen geeignet.

Für Substanzen, die bei Reaktionstemperatur in Lösung schnell zur Reaktion gebracht werden können, ist die Lösungs- und Mischungskalorimetrie eine wich-

tige Methode zur Bestimmung der Reaktionsgrößen. Für Reaktionen, die innerhalb 15 Minuten abgelaufen sind, werden in isoperibolischen Kalorimetern Genauigkeiten von 0,1 % erreicht [5]. Bei höheren Temperaturen wird dieses Prinzip besonders in der Metallurgie zur Bestimmung von Mischungsenthalpien verwendet [6]. Für Substanzen, die sich bei Raumtemperatur nicht oder nur mit zu geringer Geschwindigkeit lösen, z. B. Feuerfestmaterialien, wurden als Lösungsmittel geschmolzene Oxide wie V_2O_5 , $PbO-B_2O_3$ verwendet. Die Lösungskalorimetrie in Oxidschmelzen ist geeignet zur Bestimmung der Bildungsenthalpien von Oxidsystemen z. B. Spinellen und zur Ermittlung von Enthalpiedifferenzen bei Phasenumwandlungen, Ordnungsprozessen und mineralogischen Reaktionen [7].

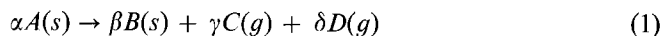
In den letzten Jahren haben die Differentialscanningkalorimeter eine große Verbreitung gefunden. Obwohl diese Methode auch zur Ermittlung von Reaktionsenthalpien angewendet wurde, ist sie besonders gut zur schnellen Bestimmung von Phasenumwandlungsenthalpien, zur Reinheitsbestimmung organischer Stoffe und zum Studium von Reaktionen in Polymeren geeignet. Die höchste Arbeitstemperatur kommerziell hergestellter Apparaturen wird mit Differentialscanningkalorimetern nach dem Wärmeflußprinzip erreicht und liegt bei 1100 K [8]. Die DSC-Methoden liefern im Vergleich zu isoperibolischen oder adiabatischen Meßverfahren weniger genaue Werte. Die Genauigkeit hängt vom Meßproblem und der Temperaturlage ab. Im Mittel kann man mit 1–5 % rechnen.

Die Analyse der verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Bildungsenthalpien ergibt, daß für Substanzen, die bei Normaltemperatur zur Reaktion gebracht werden können, gute kalorimetrische Methoden bekannt sind, die thermodynamische Werte mit einer Genauigkeit bis zu 0,1 % liefern. Je höher die Reaktionstemperatur gewählt werden muß, und je komplexer die Reaktionen sind, um so größere Anforderungen werden an die Apparaturen gestellt, die ihrerseits nur für bestimmte Verbindungsklassen geeignet sind. Ein hoher experimenteller Aufwand zur Messung von Präzisionsdaten (Genauigkeit < 1 %) ist besonders dann nötig, wenn thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen erfolgen sollen. Für thermochemische Betrachtungen ablaufender Reaktionen sind oftmals weniger genaue Werte akzeptabel. Im folgenden wird eine Möglichkeit zur Bestimmung von Bildungsenthalpien über reaktionskalorimetrische Messungen beschrieben, die relativ einfach ausführbar und für komplexe thermochemische Probleme anwendbar ist.

Berechnungsgrundlagen

Zur Ermittlung von Bildungsenthalpien wurden Reaktionsexperimente in einem Einwurfskalorimeter durchgeführt. Entgegen der im allgemeinen üblichen Methode, wonach die Probe aus einem Ofen in ein kalorimetrisches Meßsystem niedriger Temperatur überführt wird, wurde in umgekehrter Weise verfahren und die Substanz der Temperatur 298 K in ein Kalorimeter höherer Temperatur eingebracht. Die Kalorimetertemperatur wird so gewählt, daß die bei erhöhter Temperatur stattfindende Reaktion schnell abläuft. Die kalorimetrisch ermittelte Enthalpie-

differenz ermöglicht die Berechnung der Bildungsenthalpien der beteiligten Verbindungen. Für eine Zersetzungsreaktion der allgemeinen Form,



bei deren Ablauf die Verbindung A (Ausgangstemperatur 298 K) in thermodynamisch stabile Endprodukte (Endtemperatur $T > 298$ K) überführt wird, ergibt sich die Bildungsenthalpie unter Standardbedingungen* aus der Differenz folgender meßtechnisch zugänglicher Terme:

– Der Gesamtenthalpiedifferenz ΔH_1 zum Überführen von $\alpha A(T = 298 \text{ K})$ in die Endprodukte ($T > 298 \text{ K}$) gemäß Reaktion (1).

– Der Enthalpiedifferenz ΔH_2 zum Erwärmen der Endprodukte von 298 K auf die Meßtemperatur des Kalorimeters T

$$\Delta H_2 = \int_{298}^T \beta C_{p_B} dT + \Sigma \beta \Delta_U H_B + \int_{298}^T \gamma C_{p_C} dT + \Sigma \gamma \Delta_U H_C + \int_{298}^T \delta C_{p_D} dT + \Sigma \delta \Delta_U H_D \quad (2)$$

als Summe aus den Anteilen der spezifischen Wärme (Thermische Energie) und der Phasenumwandlungsenthalpien. Die Enthalpiedifferenz ΔH_2 wird entweder aus bekannten thermodynamischen Daten der Endprodukte erhalten oder ergibt sich bei kondensierten Stoffen aus kalorimetrischen Untersuchungen der Endprodukte mittels Einwurfexperiment. Die Differenz $\Delta H_1 - \Delta H_2$ ergibt die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H_{298}^\ominus$ für die Reaktion (1). Die gesuchte Standardbildungsenthalpie der Verbindung A wird für $T = 298 \text{ K}$ aus den notwendig bekannten Standardbildungsenthalpien der Reaktionsprodukte $\Delta_B H_i^\ominus$ entsprechend dem Zusammenhang

$$\alpha \Delta_B H_A^\ominus = \beta \Delta_B H_B^\ominus + \gamma \Delta_B H_C^\ominus + \delta \Delta_B H_D^\ominus - \Delta_R H_{298}^\ominus \quad (3)$$

errechnet. In Analogie sind auch die Standardbildungsenthalpien jeweils eines Reaktionsproduktes zugänglich, sofern die der anderen Reaktionsteilnehmer bekannt sind.

Bei vielen Reaktionen werden einfache stabile Endprodukte gebildet, deren $\Delta_B H_i^\ominus$ -Werte bei 298 K mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind. Die Meßtemperatur ist den Bildungstemperaturen anzupassen.

Experimentelle Verfahren

Zur Bestimmung der Enthalpiedifferenzen ΔH_1 und ΔH_2 wurde das Hochtemperaturkalorimeter Typ 1500° der Firma Setaram, Lyon verwendet. Das

* Der Standardzustand ist in guter Näherung erfüllt, da die entstehenden gasförmigen Komponenten infolge der geringen umgesetzten Probenmengen nur einen niedrigen Partialdruck bei hohen Temperaturen $298 \leq T \leq 1800$ besitzen.

Kalorimeter arbeitet nach der Wärmeflußmethode und erlaubt Einwurfexperimente an kleinen Probemassen sowie die Möglichkeit, nach dem DSC-Prinzip zu arbeiten. Eine Beschreibung des prinzipiellen Meßaufbaues erfolgte durch Gaune-Escard und Bros [9] im Zusammenhang mit der Bestimmung von Mischungsenthalpien am System Gold-Zinn. Die Eichwerte für die Bestimmung der Mischungsenthalpien besaßen eine Maximalstreuung von 7%. Über Probleme der Eichung eines Wärmeflußkalorimeters für hohe Temperaturen, verwendet zur Bestimmung der Lösungsenthalpie von Sauerstoff in verschiedenen Metall-Sauerstoff-Systemen, berichten Boureau u. a. [10]. Es wird darauf hingewiesen, daß die Eichergebnisse von der Position des Tiegels im Wärmeflußdetektor, der Umgebung des Tiegels (Materialien, Gasatmosphäre) und der Natur und Form der Probe abhängen.

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Temperaturmessung am Meßtiegel des Kalorimeters mit geeichten Thermoelementen (PtRh 30/PtRh 6) unter Verwendung eines Digitaldisplays Doric 400 A. Die Anzeige wurde mit dem Schmelzpunkt von Gold (Fp. = 1336.15 K) überprüft. Die Meßunsicherheit der nachfolgend beschriebenen Ergebnisse beträgt $\pm 1^\circ$. Zur Flächenermittlung der erhaltenen Signal-Zeit-Diagramme diente ein elektronischer Zweikanalintegrator. Das für die Messung und Eichung verwendete Probenmaterial wurde auf ein Partikelvolumen von ca. 2 μl zerkleinert. Zusätzliche Einwurfbehälter kamen nicht zum Einsatz. Sämtliche angeführten Ergebnisse stellen Mittelwerte von mindestens drei Einzelmessungen dar. Die Angabe des Vertrauensintervalls des Mittelwertes erfolgte für die Konfidenz von 95%.

Die Bestimmung von Reaktions- bzw. Bildungsenthalpien erfordert eine geringe Streuung der Eich- und Meßergebnisse. Dies wird durch Verbesserung der Signalstabilität und Messung im optimalen Arbeitsvolumen des Kalorimetermeßtiegels erreicht.

Verbesserung der Signalstabilität

Zur Verbesserung der Signalstabilität des Kalorimeters wurde die Manteltemperatur des Ofens auf die Eingangstemperatur (298 ± 0.2) K bei einer konstanten Durchflußgeschwindigkeit von 5 l/min thermostatiert und die Versorgungsspannung bei der vollen Leistung von 3.2 kW auf $220 \text{ V} \pm 0.1\%$ stabilisiert. Die Spülgasgeschwindigkeit im Probenraum des Kalorimeters war konstant und betrug 0.5 l/h. Unter diesen Bedingungen ist eine Signalstabilität von 2 mW entsprechend ca. 0.01 K im empfindlichsten Meßbereich des Systems zu erreichen.

Eichung des Kalorimeters

Die Eichung des Kalorimeters bei einer bestimmten Temperatur dient der Ermittlung der Empfindlichkeit E , die über die Beziehung [11]

$$\Delta h = \frac{1}{E} \int_{t_1}^{t_2} U dt \quad (4)$$

mit der im Zeitintervall $t_2 - t_1$ umgesetzten Enthalpie Δh und dem Signal U verbunden ist. Wird für einen Vorgang jeweils die gesamte Signal-Zeit-Fläche F ausgewertet, so ergibt sich die Eichkonstante aus

$$E = \frac{F}{\Delta h} \quad (5)$$

Bedingt durch den Anwendungsbereich des Kalorimeters bis zu hohen Temperaturen von 1500° und dem gewählten Aufbau des Meßtiegels im Wärmeflußdetektor ist eine elektrische Eichung nicht möglich. Für Einwurfskalorimeter ist die Eichung mit metallischen Proben üblich, indem die thermische Energie einer definierten Temperaturdifferenz im Kalorimeter umgesetzt wird. Als Substanzen wurden Platin (mindestens 99.9%) und Al_2O_3 (Saphir, synthetisch, hochrein) verwendet. Die Temperaturfunktionen der Molwärmern dieser Materialien sind sehr genau bekannt [12].

Die derartig durchgeführte Eichung ist verbunden mit einer Änderung des Füllgrades des Kalorimetertiegels, da das gesamte Nutzvolumen nur 1.6 cm^3 beträgt. In Bild 1 ist die Anordnung des Meß- und Referenztiegels im Wärmefluß-

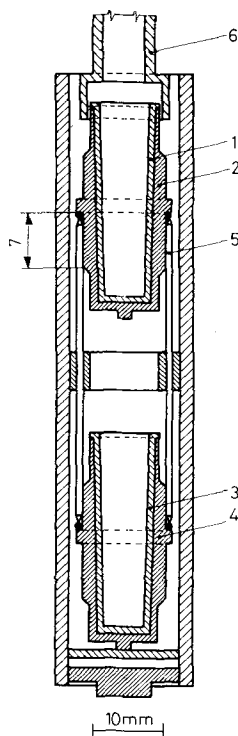


Bild 1. Aufbau des Wärmeflußdetektors für Messungen bis 1500°C . 1 – Meßtiegel (Platin), 2 – Meßtiegel (Korund), 3 – Referenztiegel (Platin) 4 – Referenztiegel (Korund), 5 – Thermosäule PtRh 30/PtRh 6, 6 – Einwurfskanal 7 – Arbeitsbereich (experimentell ermittelt)

detektor dargestellt. Wir beobachteten eine Abhängigkeit der Kalorimeterempfindlichkeit vom Füllgrad des Meßtiegels. In Bild 2 ist die Empfindlichkeit bei 1200 K in Abhängigkeit von der Anzahl der Experimente bei jeweils gleicher umgesetzter Energie dargestellt. Das Ansteigen der Empfindlichkeit nach dem vierten Einwurf (Füllinhalt 2 g Platindraht) resultiert aus der Verbreiterung des Tiegels (Bild 1) und des damit verbundenen verbesserten Wärmekontaktes von Tiegel und Thermosäule. Es schließt sich ein im Fehlerbereich konstanter Arbeitsbereich des Kalorimeters an, bei dem die Abweichung der Einzelmesswerte vom Mittelwert bei 1.5% liegt. Das Absinken der Empfindlichkeit bei höherem Füllgrad (Bild 2) ist darauf

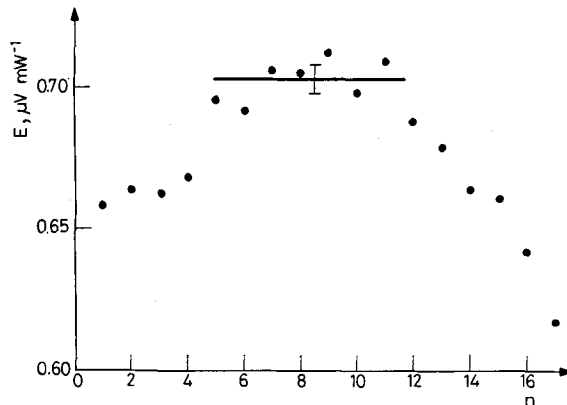


Bild 2. Abhängigkeit der Empfindlichkeit (E) von der Anzahl der Messungen (n) einer Serie, Eichung mit Platin Δh_{298}^{1200} im Bereich von 65,000 bis 66,000 Joule pro Messung, $T = 1200$ K, Empfindlichkeit im Arbeitsbereich $E = (0.703 \pm 0.005) \mu\text{V mW}^{-1}$ ($P = 0.95$)

zurückzuführen, daß die Meßproben außerhalb der Thermosäule verbleiben und der Wärmeübergang nicht mehr vollständig von der Thermosäule erfaßt wird.

Die von Gaune-Escard und Bros [9] gefundene Maximalstreuung der Eichwerte von 7% wird erhalten, wenn man das gesamte Nutzvolumen des Kalorimetertiegels verwendet. Bild 2 verdeutlicht jedoch, daß die Meßgenauigkeit in einem Teil des Tiegels wesentlich erhöht werden kann. Deshalb ist es günstiger, eine bestimmte Menge Substanz im Kalorimetertiegel vor Beginn der Messung vorzulegen, so daß die Messungen im ermittelten Arbeitsbereich erfolgen können. Bild 3 verdeutlicht die exakte Proportionalität zwischen Energie und Signalfläche im ermittelten Arbeitsbereich am Beispiel der Einwurfexperimente mit Saphir, welche in zufällig gewählter Reihenfolge vorgenommen wurden. Die Ausgleichsgerade liefert den Zusammenhang Δh (in J) = $0.919 + F/0.694$ (Korrelationskoeffizient 0.9997). Der Ordinatenabschnitt von 0.919 J repräsentiert die Meßschwelle der Energie unter den gewählten experimentellen Bedingungen. Der reziproke Wert des Anstieges beträgt $0.694 \mu\text{V/mW}$ und entspricht der Empfindlichkeit.

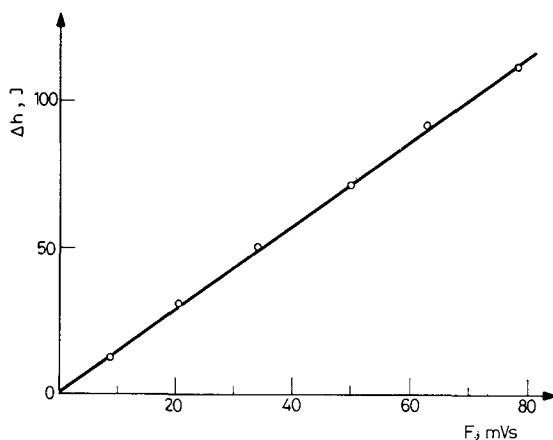


Bild 3. Zusammenhang von im Kalorimeter umgesetzter Energie (Δh) und Signalfäche (F), $T = 1200$ K, Eichproben Saphir

In Auswertung der Eichergebnisse des Kalorimeters wurden für die Messungen an Festkörperproben jeweils Eich- und Meßexperimente im Wechsel durchgeführt. Pro Meßreihe können drei Meß- und Eichmessungen im Arbeitsbereich durchgeführt werden.

Reaktionsexperimente zur Bestimmung der Bildungsenthalpien

Die Ermittlung der Bildungsenthalpien nach der beschriebenen Methode setzt die Erfassung von Enthalpiedifferenzen beim Ablauf von Reaktionen voraus. Hierfür ist es erforderlich, daß auch im Falle von heterogenen Reaktionen die Reaktionsprodukte nach Einwurf der Ausgangsverbindung in das Kalorimeter auf Kalorimetertemperatur gebracht werden und z. B. Gase erst mit dieser Temperatur das Meßsystem verlassen. Thermische Verluste müssen durch die Eichmessungen erfaßbar sein.

Zersetzung von Calciumcarbonat

Die Reaktion des CaCO_3 zu CaO und CO_2 läßt sich thermochemisch auf Grund der in der Literatur [12] bekannten Standardbildungsenthalpien und Molwärmefunktionen der Reaktionsteilnehmer quantitativ erfassen. An Hand dieser bekannten Reaktion soll die Möglichkeit der Bestimmung von Bildungsenthalpien beim Ablauf heterogener Reaktionen gezeigt werden. Als Substanzen wurden Calciumcarbonatpulver (p. a. Riedel de Haën) und Naturcalcit (Nordkaukasus) verwendet. In Bild 4 ist das Signal-Zeit-Verhalten des Wärmeflußdetektors nach Einwurf von Calciumcarbonatpulver, Calcit und Platin in das Kalorimeter bei 1196 K dargestellt. Das Signal-Zeit-Verhalten beim Übergang von thermischer Energie wird am Beispiel des Platins deutlich. Im Falle der Carbonatproben schließt sich der reaktionsbedingte Anteil an. Die Zersetzung des Calcits verläuft langsamer

als die des pulverförmigen Materials. Auf Grund der unterschiedlichen Zersetzungsgeschwindigkeit der verwendeten Carbonate ist die Verweilzeit des entstehenden CO_2 im Wärmeflußdetektor verschieden. Die Auswertung der Signal-Zeit-Flächen ergibt gleiche Werte für beide Proben. Die Enthalpiedifferenz $\Delta H_1^{1196}_{298}$ beträgt $268 \text{ kJ/mol} \pm 2\%$ und steht in guter Übereinstimmung mit dem aus thermodynamischen Daten der Komponenten [12] errechneten Wert von $\Delta H_1^{1196}_{298} = 268.2 \text{ kJ/mol}$. Die Streuung der Meßwerte ist identisch mit denen der Eichergebnisse. Nach Abzug der thermischen Energie ΔH_2 entsprechende Gl. 2 wird

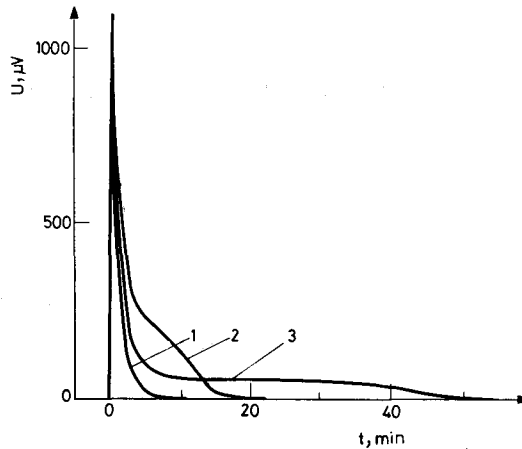


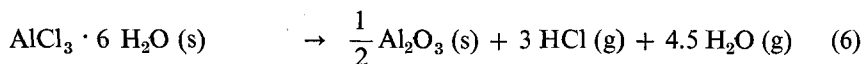
Bild 4. Signal (U) – Zeit (t) – Verhalten des Kalorimeters nach Einwurf von Platin (1) CaCO_3 -Pulver (2) und Calcitkristall (3) bei $T = 1200 \text{ K}$

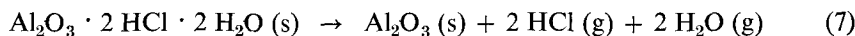
für die Standardbildungsenthalpie des CaCO_3 (Calcit) ein Wert von $\Delta_B H_{298}^\ominus = (-1207 \pm 5) \text{ kJ/mol}$ entsprechend $(-288 \pm 1) \text{ kcal/mol}$ erhalten, der in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert [12] von -288.4 kcal/mol steht.

Zersetzung von Aluminiumchloridhexahydrat

Die thermische Zersetzung des $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ führt in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen zu verschiedenen Produkten. Wie frühere Arbeiten zeigten [13], entsteht unter isotherm-isobaren Bedingungen bei 180° ein basisches Aluminiumchlorid der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \cdot 2 \text{ HCl}$. Die Zersetzung bei 500° führt zu (röntgen-)amorphem Aluminiumoxid, welches unter dynamischen Heizbedingungen bei 800° zu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristallisiert. Bei weiterer Temperaturerhöhung findet die Umwandlung zu $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ und danach zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ statt. Die Zersetzung des $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ bei 1300° führt zu reinem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Die Bildungsenthalpie $\Delta_B H_{298}^\ominus$ von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \cdot 2 \text{ HCl}$ und amorph- Al_2O_3 ergibt sich jeweils aus dem Meßwert ΔH_1 für die Überführung der Substanzen ($T = 298$) nach





in die stabilen Endprodukte ($T > 298$), dem auf Literatur- bzw. Meßdaten beruhenden Term ΔH_2 (Gl. 2) und der Gleichung 3. Durch Festlegung der Meßtemperatur kann die Umsetzung zu amorph- Al_2O_3 oder α - Al_2O_3 geführt werden.

Für die kalorimetrischen Messungen fand $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Verwendung, welches dreimal aus wäßriger Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas umkristallisiert wurde (Analysergebnis: 21.0% Al_2O_3 ; 45.1% HCl ; 33.9% H_2O ; theoretisch: 21.1% Al_2O_3 ; 45.3% HCl ; 33.6% H_2O). Das basische Aluminiumchlorid $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{HCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde durch thermische Teilzersetzung von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ unter quasiisothermen Bedingungen hergestellt [13].

Tabelle 1 gibt die Meßergebnisse, die berechneten Reaktionsenthalpien und Bildungsenthalpien unter Standardbedingungen wieder. Die gefundene Streuung der Werte entspricht der beim Eichen des Kalorimeters gefundene Unsicherheit von maximal 2%. Werte ohne Fehlerangabe wurden durch Berechnung unter Verwendung der in der Literatur [12] bekannten thermodynamischen Daten erhalten.

Die für $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gefundene Standardbildungsenthalpie $\Delta_{\text{B}} H_{298}^{\ominus} = (-2667 \pm 8) \text{ kJ/mol}$ (Mittelwert aus 10 Messungen) ist ca. 1% niedriger als der aus lösungskalorimetrischen Messungen von Coughlin [14] erhaltene Wert $(-2694.6 \pm 0.9) \text{ kJ/mol}$. Von anderen Autoren [15] wird ein Wert von -2684.2 kJ/mol angegeben.

Ergebnisse am basischen Aluminiumchlorid $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{HCl}$ wurden bisher noch nicht veröffentlicht. Eine Unsicherheit dieser Werte (vgl. Tabelle 1) entsteht hinsichtlich der Existenzbreite der chemischen Zusammensetzung dieser Verbindung. Die Standardbildungsenthalpie des amorphen Aluminiumoxids wurde unter Berücksichtigung eines Restreaktionsanteils von 9.6 kJ/mol zu $\Delta_{\text{B}} H_{298}^{\ominus} = (-1625 \pm 39) \text{ kJ/mol}$ erhalten. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den Ergebnissen von Yamada u. a. [16] von $(-388 \pm 2) \text{ kcal/mol}$ entsprechend

Tabelle 1

Termochemische Daten der Zersetzung von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{HCl}$

Reaktion nach Gl.	T, K	$\Delta H_{298}^{\text{T}}$, kJ/mol Ausg. Verb.	$\Delta H_{298}^{\text{T}}$, kJ/mol Ausg. Verb.	$\Delta_{\text{R}} H_{298}^{\ominus}$, kJ/mol Ausg. Verb.	$\Delta_{\text{B}} H_{298}^{\ominus}$, kJ/mol
(6)	1600	895 ± 8	435.3	460 ± 8	-2667 ± 8 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)
(7)	1573	613 ± 4	333.4	280 ± 4	-2626 ± 4 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{HCl}$)
(6)	773	623 ± 10	142 ± 1	481 ± 11	-1625 ± 39 (amorph- Al_2O_3)

(-1625 ± 8) kJ/mol überein. Letztere Autoren erhielten die Verbindung durch thermischen Abbau von Hydrargillit und bezeichneten das praktisch amorphe Zersetzungsprodukt als ρ' - Al_2O_3 .

Die Kenntnis der Bildungsenthalpie des amorphen Aluminiumoxids ermöglicht die Errechnung der Bildungsenthalpie des γ - Al_2O_3 , sofern die Kristallisationsenthalpie für den Übergang in das γ - Al_2O_3 bekannt ist. Weiterhin kann die Gitterumwandlungsenthalpie des γ - Al_2O_3 in α - Al_2O_3 berechnet werden.

Zur Vervollständigung der durch Einwurfskalorimetrie erhaltenen thermodynamischen Daten von Verbindungen der $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Zersetzung wurde deshalb die Kristallisationsenthalpie $\Delta_U H$ -(amorph- $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma$ - Al_2O_3) nach dem DSC-Verfahren bestimmt.

Das bei der Temperatur von 773 K aus $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ nach Gl. 6 erhaltene amorphe Produkt wurde zur Entfernung von Restgehalten an H_2O und HCl eine Stunde im Vakuum behandelt und anschließend unter Normaldruck im Kalorimeter mit 1.5 K/min aufgeheizt. Die erhaltene spezifische Peakfläche der Kristallisation des amorphen Aluminiumoxids ($T_{\text{Peak}} = 806^\circ$, $T_{\text{on}} = 769^\circ$), bezogen auf die spezifische Peakfläche der Gitterumwandlung des BaCO_3 (ICTA-Standard, $T_U = 806^\circ$, $\Delta_U H = 4.5$ kcal/mol [12], exp.: $T_{\text{Peak}} = 807^\circ$, $T_{\text{on}} = 792^\circ$), ergibt die Kristallisationsenthalpie $\Delta_U H^\ominus = (-29.4 \pm 0.3)$ kJ/mol.

In Tabelle 2 sind die erhaltenen thermodynamischen Daten verschiedener Al_2O_3 -Formen im Vergleich zu den bisher bekannten Werten dargestellt. Für die Bildungsenthalpie des γ - Al_2O_3 wird die beste Übereinstimmung mit dem Tabellenwert (21) und Ergebnissen von Yamada [16] erhalten. Die Umwandlungsenthalpie

Tabelle 2

Umwandlungsenthalpien ($\Delta_U H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\ominus$) und Bildungsenthalpien ($\Delta_B H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\ominus$) verschiedener Al_2O_3 -Formen unter Standardbedingungen. (Literaturwerte in kJ/mol umgerechnet mit 1 cal = 4.1868 J)

$\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\ominus$	Exp. ermittelt kJ/mol Al_2O_3	Literatur kJ/mol Al_2O_3
$\Delta_U H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\ominus$ (amorph $\rightarrow \gamma$)	-29.4 ± 0.3	
$\Delta_U H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\ominus$ ($\gamma \rightarrow \alpha$)	-22	-22.0 (17)
$\Delta_B H_{298}^\ominus$, amorph- Al_2O_3	-1625 ± 39	-1625 ± 8 (16)
$\Delta_B H_{298}^\ominus$, γ - Al_2O_3	-1654 ± 39	-1662 (18)
		-1661 ± 8 (19)
		-1658 (20)
		-1654 (21)
		-1654 ± 8 (16)
		-1611.2 (22)
$\Delta_B H_{298}^\ominus$, α - Al_2O_3		-1676.4 (12)

des Vorganges $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist durch die Differenzbildung der Bildungsenthalpien der Komponenten naturgemäß mit einem großen Fehler behaftet. Der Wert von -22 kJ/mol wird jedoch durch die sehr gute Übereinstimmung mit den aus lösungskalorimetrischen Messungen in Oxidschmelzen von Yokokawa u. a. [17] sowie eigenen Messungen zum Übergang amorph- Al_2O_3 zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bestätigt. Die direkte Messung der Enthalpiedifferenz der Gitterumwandlung des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist problematisch, da einerseits die Präparation reiner Übergangstonerden nicht ausreichend gesichert, zum anderen die Umwandlung über $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ verläuft und auf Grund kinetischer Hemmungen meßtechnisch schwer erfaßbar ist.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Beispiele zeigen, daß die Bestimmung der Bildungsenthalpien von Verbindungen, die bei der Reaktion thermisch zersetzbarer Verbindungen auftreten, mit Hilfe der Einwurfskalorimetrie möglich ist. Die Genauigkeit der Ergebnisse hängt insbesondere von der Meßanordnung und von der Größe der Reaktionsenthalpie im Vergleich zur thermischen Energie der Komponenten ab. Mit der verwendeten Apparatur wurde eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von 2% erreicht. Als vorteilhaft erweist sich die Möglichkeit der verwendeten Meßanordnung, daß bei Einwurfexperimenten mit kleinen Probmassen ($m < 100$ mg) gearbeitet werden kann, wodurch die entstehenden Gasvolumina klein und Wärmeübergangsprobleme, die mit Energieverlusten verbunden sind, im Bereich der Fehlergrenze bleiben. Diese Aussage verdeutlichen besonders die Messungen an $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei 1600 K, dessen Hauptzerlegung bereits bei 500 K abgeschlossen ist.

Literatur

1. E. GREENBERG, J. L. SETTLE, H. M. FEDER und W. N. HUBBARD, *Phys. Chem.*, 65 (1961) 1168.
2. O. KUBASCHEWSKI, *Thermochim. Acta*, 22 (1978) 199.
3. L. A. REZNITSKIJ, *Z. Fiz. Khim.*, 41 (1967) 787.
4. S. R. GUNN, W. L. JOLLY and LER. G. GREEN, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 1334.
5. M. L. MCGLASHAN, *Chemical Thermodynamics Vol. 1*, The Chemical Society Burlington House, London, W1V 0BN 1973, S. 122.
6. B. PREDEL und I. ARPSHOFEN, *Thermochim. Acta*, 22 (1978) 211.
7. O. J. KLEPPA, *Proceedings of the Nato Advanced Study Institute*, April 1974, Newcastle upon Tyne, England, J. Wiley and Sons, London, 1976, p. 369.
8. Fa. Setaram, Lyon, Frankreich, *Technical instruction to DSC 111* (1980).
9. M. GAUNE-ESCARD und J. P. BROS, *Can. Metal. Quart.*, 13 (1974) 335.
10. G. BOUREAU und P. GERDANIAN, *Can. Metal. Quart.*, 13 (1974) 339.
11. E. CALVET und H. PRAT, *Recent Progress in Microcalorimetry*, Pergamon Press, 1963, S. 31.
12. I. BARIN, O. KNACKE und O. KUBASCHEWSKI, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag Heidelberg, New York, 1977.
13. R. NAUMANN, D. PETZOLD, F. PAULIK und J. PAULIK, *J. Thermal Anal.*, 15 (1979) 47.
14. J. P. COUGHLIN, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 419.
15. *Handbook of Chemistry and Physics*, 37. Ed., Chemical Rubber Publishing Co. 2310 Superior Ave, N. E. Cleveland, Ohio, 1716.
16. K. YAMADA, T. FUNKUNAGA, Y. TAKAHASHI und T. MUKAIBO, *Denki Kagaku*, 41 (1973) 290.
17. T. YOKOKAWA und O. J. KLEPPA, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 3246.

18. V. KOSTOMAROFF und M. REY, *Silicates industr.*, 28 (1963) 9.
19. R. D. SRIVASTAVA und M. FARBER, *Chem. Rev.*, 78 (1978) 627.
20. R. D. STULL und H. PROPHET, *Janaf Thermochemical Tables*, US Department of Commerce (National Bureau of Standards) Institut for Applied Technology, Juni 1971, Supplements 1974, 1975
21. D. D. WAGMANN, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, National Bureau of Standards Techn. Note US Dep. of Commerce, Washington, D. C. 1968, S. 270.
22. W. J. BORER und Hs. H. GÜNTARD, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 1043.

RÉSUMÉ — On a déterminé à partir des mesures des enthalpies de réaction la chaleur de formation des composés stables qui participent aux processus de dégradation thermique. Les expériences calorimétriques ont été effectuées dans un calorimètre à chute à flux de chaleur. On a vérifié la méthode de mesure en déterminant l'enthalpie de formation standard du carbonate de calcium. La reproductibilité des mesures calorimétriques est de 2% entre 298 K et 1600 K. Les enthalpies de formation $\Delta_B H_{298}^\ominus$ en kJ/mole, dans les conditions standards de $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 amorphe, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{HCl}$ s'élèvent respectivement à -2667 ± 8 , -1625 ± 39 , -1654 ± 39 , -2626 ± 4 .

ZUSAMMENFASSUNG — Die Bestimmung der Bildungsenthalpien von Verbindungen, die als stabile Produkte an thermischen Zersetzungsreaktionen beteiligt sind, erfolgte durch Messung der Reaktionsenthalpien. Die kalorimetrischen Experimente wurden in einem Einwurfkalorimeter ausgeführt, welches auf der Grundlage des Wärmefußprinzips arbeitet. An Hand der Bestimmung der Standardbildungsenthalpie des Calciumcarbonates wurde die Meßmethodik überprüft. Die Reproduzierbarkeit der kalorimetrischen Messungen beträgt im untersuchten Temperaturbereich von 298 K bis 1600 K gleich $\pm 2\%$. Die Bildungsenthalpien unter Standardbedingungen $\Delta_B H_{298}^\ominus$ in kJ/mol für $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, amorph- Al_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{HCl}$ betragen -2667 ± 8 , -1625 ± 39 , -1654 ± 39 , -2626 ± 4 .

Резюме — Путем измерения энтальпии реакций были определены теплоты образования устойчивых соединений, образующихся в реакциях термического разложения. Исследования были выполнены с помощью капельного calorimetра с тепловым потоком. Метод показан на примере измерения теплоты образования карбоната кальция. Точность всех результатов calorimetрических измерений составляла $\pm 2\%$. Теплоты образования $\Delta_B H_{298}^\ominus$ (кдж.моль⁻¹) при стандартных условиях для $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, аморфной окиси алюминия, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl}$ составляли, соответственно, -2667 ± 8 , -1625 ± 39 , -1654 ± 39 и -2626 ± 4 .