

THERMOMETRISCHE UND ENTHALPIMETRISCHE TITRATIONSMETHODEN

IHRE GRUNDLAGEN UND IHRE ANWENDUNGEN IN DER ANALYTISCHEN CHEMIE UND DER STOFFDATENBESTIMMUNG*

J. BARTHEL

*Institut für physikalische und theoretische Chemie der Universität Regensburg,
Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am 9. Dezember 1980)

Starting from the most general form of the balance equation of thermal performance for thermometric and enthalpimetric methods of titration, the possibilities of these methods in analytical chemistry and in the field of determining data on materials are demonstrated and critically appreciated. The demand for reliable data on materials opens new fields of application of thermometric and enthalpimetric titration methods in the sphere of the thermal chemistry of solutions.

Einführung

Thermometrische und enthalpimetrische Titrationsmethoden haben ihren Ursprung in der Thermochemie. Sie umfassen die kalorimetrischen Verfahren mit kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Reagenzzugabe zu einer im Titrationsgefäß vorgelegten Lösung bzw. Mischung, homogen oder inhomogen, gleichgültig davon, ob die Temperaturänderung aus dem fortschreitenden Prozess im Titrationsgefäß oder die daraus resultierende Wärmetönung die Grundlagen eines speziellen Verfahrens liefern. Die wichtigsten Zielsetzungen der Methode (vergl. [1–13]) sind *Konzentrationsbestimmungen* in Ein- oder Vielkomponentensystemen und die *Bestimmung von Stoffdaten*.

Thermometrische und enthalpimetrische Methoden zur Konzentrations- und Kennzahlenbestimmung haben vielfache Anwendung in der Praxis gefunden. Repräsentative Beispiele hierfür liefern die Analysen von Gesteinen, Silikaten, Ton, Zement [14–16], Gläsern [17], Schlacken [18, 19], Roheisen und Stählen [19–21], Plattierungsbädern [22], Kohle und Erdöl [6, 23–25], Ölen und Fetten [26], Lebensmitteln und Getränken [12, 27], pharmazeutischen Produkten [28–30], die Anwendungen in der Papierindustrie [31], die Kontrolle der Umweltbelastung [32] sowie die Anwendungen in Biologie, Biochemie und Medizin [33, 34].

Als Beispiele für die Stoffdatenermittlung seien die Bestimmung von Gleichgewichtsdaten chemischer Reaktionen (Dissoziation, Komplexbildung etc.) [3, 8,

* Vorgetragen anlässlich des II. Seminars "Thermometrische Analyse" (II. Thermometriás Szeminárium) Budapest, 2–7 September 1980.

35], der Ionenpaarbildung [36–38] sowie die Bestimmung von Mischungs- [35, 39] und Verdünnungswärmen [38] angeführt.

Abb. 1 gibt einen Überblick über das Einsatzfeld thermometrischer und enthalpimetrischer Verfahren. Diese sind auf der "Methodenkoordinate" aufgetragen.

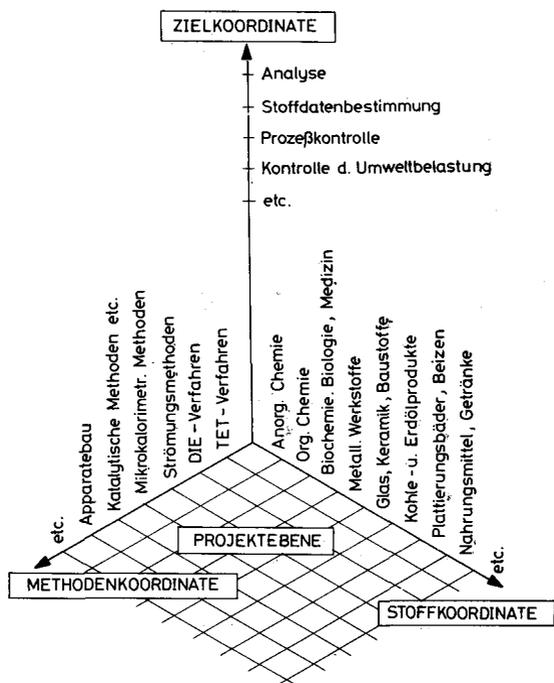


Abb. 1. Anwendungsfeld thermometrischer und enthalpimetrischer Methoden

Neben den Titrationsmethoden nimmt auf dieser der Apparatebau, d. h., Entwicklung und Bau geeigneter Kalorimeter und Zubehör [1–8, 10, 14, 15c, 17–20, 28, 32, 33, 35, 39–60] für die Aufgabenstellungen der Zielkoordinate einen wichtigen Platz ein.

Methodenkoordinate und Stoffkoordinate spannen die Projektebene auf. Stoffkoordinate und Zielkoordinate sind durch die Problemstellung gegeben. Bezüglich der daraus resultierenden Auswahl und Kombination der Methoden sowie die gegebenenfalls erforderliche Anpassung der Methodenkoordinate im Projekt wird auf die Monographien des Gebietes sowie die Übersichtsvorträge und Vorträge dieses Symposiums verwiesen.

Aufgabe der folgenden Ausführungen ist die Darstellung der physikalisch-chemischen Grundlagen der Methode.

Theoretische Grundlagen

Die Grundlagen zur Aufstellung der Wärmeleistungsbilanz eines kalorimetrischen Verfahrens sind in Abb. 2 dargestellt.

Das Titrationsgefäß mit einer Füllung $V(t)$ [cm³] Lösung und einer Wärmekapazität $C(t)$ [J K⁻¹] befindet sich bei der Temperatur $T(t)$ [K] in einem Thermosta-

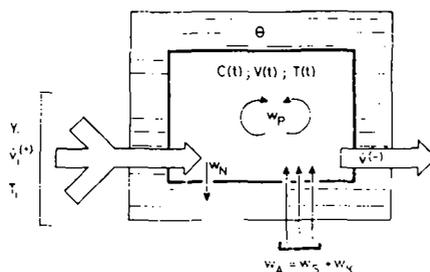


Abb. 2. Wärme- und Materiefluß in einem Titrationskalorimeter

tenbad konstanter Temperatur Θ [K]. Die konstante Temperatur des Bades wird als Bezugstemperatur der Bilanzgleichung gewählt. Der Zufluss der Lösungen Y_i , die sich außerhalb des Thermostaten bei der Temperatur T_i [K] befinden, mit der Geschwindigkeit $\dot{v}_i^{(+)}$ [cm³ s⁻¹] und Abfluß von Lösung der Temperatur $T(t)$ [K] aus dem Titrationsgefäß mit der Geschwindigkeit $\dot{v}^{(-)}$ [cm³ s⁻¹] zum Zeitpunkt t liefern beim Eintreten bzw. Verlassen des Titrationsgefäßes mit Bezug auf die Temperatur Θ eine Wärmeleistung

$$\phi = \sum_i \dot{v}_i^{(+)} c_i \Delta T_i - \frac{C(t)}{V(t)} \dot{v}^{(-)} \Delta T(t) \quad (1)$$

wenn c_i [J K⁻¹ cm⁻³] die spezifischen Wärmen der Lösungen Y_i und ΔT_i die Temperaturdifferenzen $\Delta T_i = T_i - \Theta$ sind. Die spezifische Wärme der abfließenden Lösung ist

$$c_L = \frac{C(t)}{V(t)} \quad \text{und} \quad \Delta T(t) = T(t) - \Theta. \quad (2)$$

Im Titrationsgefäß laufen Prozesse (chemische Reaktionen, Verdünnung der Lösungen Y_i , Mischung etc.) ab, die eine Wärmeleistung $w_p(t)$ liefern.

Von außen können dem Titrationsgefäß weitere Wärmeleistungen $w_A(t)$ [J s⁻¹], z. B. die konstante Rührerleistung w_S [J s⁻¹] und die Heiz- und /oder Kühlleistungen $w_K(t)$ [J s⁻¹], zugeführt werden. Letztere können zur geregelten vollständigen oder teilweisen Kompensation anderer Wärmeleistungen im Titrationsgefäß eingesetzt werden.

$$w_A(t) = w_S + w_K(t) \quad (3)$$

Der Summe der Leistungen $\phi(t) + w_p(t) + w_A(t)$ stehen die Aufheizleistung des Kalorimeters $w_H(t)$ [J s^{-1}]

$$w_H(t) = \frac{d}{dt} [C(t)\Delta T(t)] \quad (4)$$

und die Wärmeflußleistung $w_N(t)$ [J s^{-1}] nach dem Newtonschen Abkühlungsgesetz gegenüber. Mit κ [s^{-1}] als Abkühlungskonstante folgt

$$w_N(t) = \kappa C(t)\Delta T(t). \quad (5)$$

Die Wärmeleistungsbilanz für das Titrationsgefäß lautet dann

$$w_p(t) + w_A(t) + \phi(t) = w_H(t) + w_N(t) \quad (6)$$

oder

$$\begin{aligned} w_p(t) + w_s + w_K(t) + \sum_i \dot{v}_i^{(+)} c_i \Delta T_i - \frac{\dot{v}^{(-)}}{V(t)} C(t)\Delta T(t) = \\ = \frac{d}{dt} [C(t)\Delta T(t)] + \kappa C(t)\Delta T(t). \end{aligned} \quad (7)$$

Es ist bei vielen Verfahren vorteilhaft, alle Lösungen Y_i mit der Temperatur $T_i = \Theta$ in das Titrationsgefäß einzubringen. Dies kann geschehen, indem man die Lösungen Y_i im Thermostaten selbst aufbewahrt oder sie vor dem Einfließen in das Titrationsgefäß im Thermostatenbad mittels eines Wärmeaustauschers auf die Temperatur Θ bringt. Dann ist

$$\sum \dot{v}_i^{(+)} c_i \Delta T_i = 0 \quad (8)$$

und Gl. (7) kann

$$\frac{d}{dt} [C(t)\Delta T(t)] = w_p(t) + w_s + w_K(t) - \kappa'(t)C(t)\Delta T(t) \quad (9)$$

geschrieben werden, wenn

$$\kappa'(t) = \kappa + \frac{\dot{v}^{(-)}}{V(t)} \quad (9a)$$

gesetzt wird.

Die Wärmebilanzgleichung, Gl. (6) bzw. Gl. (7), ist die Ausgangsgleichung für alle thermometrischen und enthalpimetrischen Titrationsmethoden. Eine systematische Darstellung unterscheidet:

1. *Anisotherme Methoden*, die Titrationsgefäße mit sehr kleinen Abkühlungskonstanten ($\kappa < 10^{-4}\text{s}^{-1}$) erfordern. Die *adiabatischen Methoden* mit $\kappa = 0$ können formal als Grenzfall der anisothermen Methoden aufgefaßt werden.

2. *Isotherme Methoden*, die geregelte Kompensationsleistungen zur Erzielung der Bedingung $\Delta T = 0$ verlangen oder mit $\kappa \rightarrow \infty$ (Wärmeflußverfahren) diese Bedingung erfüllen. Im Bereich ab $\kappa \sim 10^{-2}\text{s}^{-1}$ spricht man auch von quasi-isothermen Methoden.

Anisotherme Methoden

Die Kalorimeter für anisotherme Titrationsverfahren arbeiten in der Regel ohne Kompensationsleistung und ohne Abfluß von Lösung aus dem Titrationsgefäß.

$$w_K(t) = 0; \dot{v}^{(-)} = 0 \quad (10)$$

Dann lautet Gl. (9)

$$\frac{d}{dt} [C(t)\Delta T(t)] = w_P(t) + w_S - \kappa C(t)\Delta T(t) \quad (11)$$

und liefert durch Integration

$$C(t)\Delta T(t) = e^{-\kappa t} \int_{t_0}^t w_P(t)e^{\kappa t} dt - \frac{w_S}{\kappa} [1 - e^{-\kappa(t-t_0)}] + C(t_0)\Delta T(t_0)e^{-\kappa(t-t_0)} \quad (12)$$

Gl. (12) zeigt ein charakteristisches Merkmal aller Verfahren. Die gemessenen Temperatur-Zeitfunktionen liefern die integralen Wärmetönungen Q_P der Prozesse im Titrationsgefäß nicht direkt.

$$Q_P(t) = \int_{t_0}^t w_P(t) dt. \quad (13)$$

Es bedarf stets experimenteller Maßnahmen (z. B. $\kappa = 0$) oder geeigneter Auswerteverfahren, um diese zu ermitteln.

Anisotherme Verfahren findet man in den frühen Arbeiten auf dem Gebiet der thermometrischen Titrationsen als Vorläufer der heutigen Techniken, z. B. bei Dutoit und Grobet [61] als TET-Methode (thermometric enthalpy titration [63]) oder bei C.B. Howard [62] als DIE-Methode (direct injection enthalpimetry [63]).

Die Prozeßleistung $w_P(t)$ wird von der Titrationsreaktion zwischen dem im Titrationsgefäß vorgelegten Produkt A und dem zulaufenden Reagenz B sowie von der gegenseitigen Verdünnungswärme der Lösungen A und B geliefert:

$$w_P(t) = w_R(t) + w_V(t). \quad (14)$$

Die TET-Methode

Wird nur eine Endpunktbestimmung angestrebt, so sind für die TET-Methode nur geringe apparative Mittel erforderlich. Ein Temperaturfühler (Quecksilberthermometer, Platinwiderstandsthermometer oder Thermoelement) zeigt bei kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Zugabe des Titranten die Temperaturerhöhung der Lösung an, die sich in einem gut isolierten Titrationsgefäß mit temperaturkonstanter Umgebung befindet. Wenn die Titrationsreaktion hinreichend schnell, mit jeder Zugabe vollständig und mit hinreichend großer Wärmetönung abläuft, tritt bei vollständigem Verbrauch von A im Temperatur-Zeit- (bzw. Temperatur-Zugabevolumen-) Diagramm ein Knickpunkt als Endpunkt auf. Abb. 3a zeigt ein Titrationsdiagramm dieses Typs, das bei entsprechendem apparativem Aufwand für die Titration zur gleichzeitigen Endpunkt- und Stoffdaten-

bestimmung, hier der molaren Reaktionsenthalpie der Titrationsreaktion, benutzt werden kann. Das Diagramm besteht aus Vor-, Haupt- und Nachperiode. Die Diskontinuität der Wärmezufuhr mit Ende der Titrationsreaktion erzeugt in der Hauptperiode den Endpunkt (t_x, T_x), hinter dem nur die gegenseitige Verdünnungswärme von Zulauf B und Vorlage als einziger wärmeerzeugender Prozeß bleibt.

Unvollständiger Reaktionsablauf, d. h., die Einstellung von Gleichgewichten in der Lösung führt zum Diagrammtyp Abb. 3b. Es ergibt sich in der Hauptperiode keine Diskontinuität, die den Titrationsendpunkt anzeigt. Die Bedeutung eines solchen Diagramms liegt in der Möglichkeit, die Gleichgewichtskonstanten der

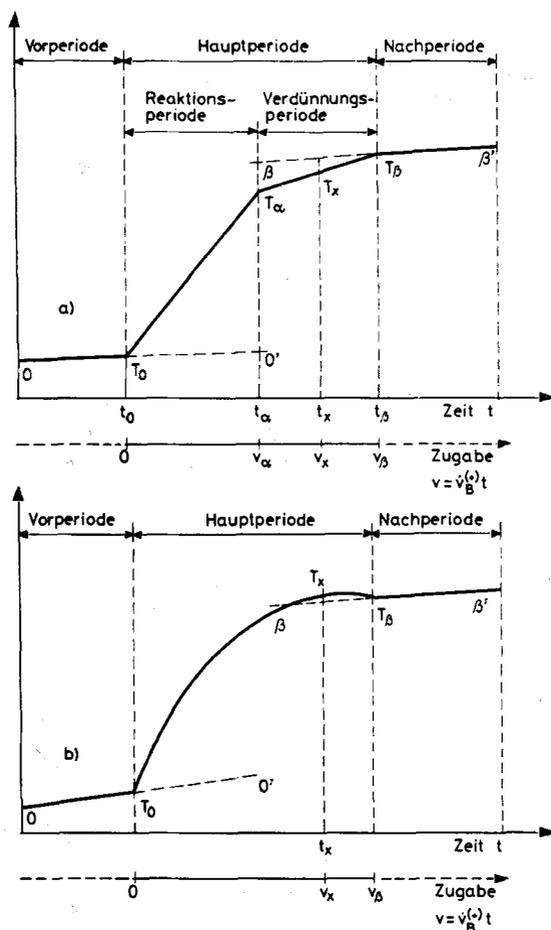


Abb. 3. TET-Thermogramme (schematisch) [8] von Titrationsen mit (a) vollständig, (b) unvollständig verlaufender Titrationsreaktion. Zur Konstruktion eines "äquivalenten adiabatischen Diagramms" bei Abbruch der Zugabe von B im Punkt (t_x, T_x) nach der Abschnittsmethode vergl. Abb. 4. Erläuterungen im Text

Reaktion, sowie die zugehörigen ΔG_R° , ΔH_R° und ΔS_R° -Werte zu bestimmen. Dieses Verfahren ist als Entropietitration [64] bekannt.

Liegt das Gleichgewicht der Titrationsreaktion weit auf der Seite der Reaktionsprodukte, so läßt sich aus den fast linearen Kurventeilen am Anfang und Ende der Hauptperiode ein Endpunkt konstruieren. Über dieses Verfahren und die Grenzen seiner Anwendung gibt eine Untersuchung von Tyrrell [65] Auskunft.

Die Kurvenzüge in Abb. 3a und 3b gehorchen Gl. (12) unter folgenden Versuchsbedingungen

1. Vor- und Nachperiode ohne Zugabe von B,
2. Titrationsbeginn zum Zeitpunkt $t = t_0 = 0$ bei der Temperatur T_0 ,
3. konstante Zulaufgeschwindigkeit $\dot{v}_B^{(+)}$ von B; $T_B = \Theta$,
4. Titrationsende zum Zeitpunkt $t = t_\beta$ bei der Temperatur T_β .

Unter diesen Bedingungen ergibt sich die zeitabhängige Wärmekapazität $C(t)$ als

$$C(t) = C(t_0) + \dot{v}_B^{(+)} c_B (t - t_0) \quad (15)$$

und die Gleichungen der einzelnen Kurvenzüge lauten [8, 66, 67]

1. Vorperiode ($t \leq 0$)

$$C(t_0)(T - T_0) = w_S t - C(t_0) \kappa t (T_0 - \Theta) \quad (16a)$$

2. Hauptperiode ($0 \leq t \leq t_\beta$)

$$\begin{aligned} [C(t)(T - \Theta) - C(t_0)(T_0 - \Theta)] \left(1 + \frac{1}{2} \kappa t \right) &= \\ &= \int_0^t (w_R + w_V) dt + w_S t - C(t_0) \kappa t (T_0 - \Theta) \end{aligned} \quad (16b)$$

3. Nachperiode ($t \geq t_\beta$)

$$C(t_\beta)(T - T_\beta) = w_S (t - t_\beta) - C(t_\beta) \kappa (t - t_\beta) (T_\beta - \Theta). \quad (16c)$$

Die Umformungen von Gleichung (12), die zum Gleichungssystem (16) führen, enthalten Näherungen [67], die von der Größenordnung $\kappa^2 t^2 / 12$ gegenüber 1 sind, d. h. bei $\kappa \sim 10^{-4} \text{s}^{-1}$ (Dewargefäß in Thermostat mit $\Delta\Theta < 10^{-2} \text{K}$) und $t = 1000 \text{s}$ einen Fehler von 0.1% in der Bestimmung von $Q_p(t)$ verursachen. Bei einem Titrationsgefäß mit $\kappa \sim 10^{-2} \text{s}^{-1}$ und einer Titrationsdauer von 100s würde der Fehler aus dieser Näherung bereits 8% betragen. Eine Untersuchung von Wachter [40] gibt über den zusätzlichen Fehler, der aus der Einstellzeit des thermischen Gleichgewichtes im Kalorimetergefäß resultiert, Auskunft. Carr [68] hat auf der Grundlage dieses Gleichungssystems mittels kritischer Datenanalyse eine maximale Genauigkeit der Methode von 0.1% ermittelt und damit die Zuverlässigkeit der anisothermen Verfahren festgestellt. Jordan und Carr [63] untersuchten im Falle langsam verlaufender Titrationsreaktionen den Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit auf das Titrationsergebnis. Zur Endpunktbestimmung aus den

ersten und höheren Abteilungen des Thermogramms $\Delta T = f(t)$ und deren Aussagen s. [10].

Im einfachsten Falle ist die den Titrationsdiagrammen 3a und 3b zu Grunde liegende Titrationsreaktion eine Einstufenreaktion



mit der Reaktionsenthalpie ΔH_R . Zwischen den Gesamtmolzahlen n_A^0 (A in der Vorlage vor Zugabe von B) und n_B^0 (Mole zugegebenes B) und den Molzahlen n_A, n_B, n_C der freien Komponenten in der Lösung bestehen bei konstanter Zugabegeschwindigkeit $\dot{v}_B^{(+)}$ (Konzentration $b \text{ mol dm}^{-3}$) die Beziehungen

$$n_B^0 = b\dot{v}_B^{(+)}t \quad (18a)$$

$$n_C = n_B^0 - n_B = n_A^0 - n_A. \quad (18b)$$

Dann läßt sich die Reaktionsleistung als

$$w_R(t) = -\Delta H_R \cdot \frac{dn_C}{dt} \quad (19a)$$

und die Verdünnungsleistung näherungsweise als

$$w_V(t) = -\Delta H_V \frac{dn_B^0}{dt} + \Delta H'_V \frac{dn_B}{dt} \quad (19b)$$

schreiben. In Gl. (19b) sind die Verdünnung von A und C beim Zulauf von B vernachlässigt.

Die molare Verdünnungsenthalpie ΔH_V wird dem Prozess

B (Konzentration Lsg. B) \rightarrow B (unendl. verdünnte Lsg.)

und $\Delta H'_V$ dem Prozess

B (Konzentration freies B) \rightarrow B (unendl. verdünnte Lsg.) zugeordnet [8].

Vollständig verlaufende Titrationsreaktion

Bei schnell und mit jeder Zugabe vollständig verlaufender Titrationsreaktion zeigt die Funktion $\Delta T = f(t)$, Abb. 3a, zwei Bereiche, eine Reaktionsperiode und eine Verdünnungsperiode mit folgenden Charakteristika [8, 66].

Reaktionsperiode ($0 \leq t \leq t_x$)

$$n_B = 0; n_C = n_B^0 = b\dot{v}_B^{(+)}t; n_A = n_A^0 - b\dot{v}_B^{(+)}t \quad (20a)$$

$$w_R(t) = -\Delta H_R b\dot{v}_B^{(+)}; w_V(t) = -\Delta H_V b\dot{v}_B^{(+)} \quad (20b)$$

Gleichung (16b) führt zu

$$\begin{aligned} [C(t)(T - \Theta) - C(t_0)(T_0 - \Theta)] \left(1 + \frac{1}{2}\kappa t\right) = & -[\Delta H_R + \Delta H_V]b\dot{v}_B^{(+)}t + \\ & + w_S t - C(t_0)\kappa t(T_0 - \Theta). \end{aligned} \quad (20c)$$

Verdünnungsperiode ($t_\alpha \leq t \leq t_\beta$)

$$n_A = 0; n_C = n_A^0 = b\dot{v}_B^{(+)}t_\alpha; n_B = n_B^0 - n_A^0 \quad (21a)$$

$$w_R(t) = 0; w_V(t) = -\Delta H_V b\dot{v}_B^{(+)} + \Delta H'_V b\dot{v}_B^{(+)} \quad (21b)$$

Gleichung (16b) führt zu

$$\begin{aligned} & [C(t)(T - \Theta) - C(t_\alpha)(T_\alpha - \Theta)] \left[1 + \frac{1}{2} \kappa(t - t_\alpha) \right] = \\ & = -[\Delta H_V - \Delta H'_V] b\dot{v}_B^{(+)}(t - t_\alpha) + w_S(t - t_\alpha) - C(t_\alpha) \kappa(t - t_\alpha)(T_\alpha - \Theta). \end{aligned} \quad (21c)$$

Unvollständig verlaufende Titrationsreaktion

Verläuft die Titrationsreaktion zwar schnell, aber bei jeder Zugabe von B unvollständig, so führt sie zu einem Gleichgewicht, für das (hier unter Vernachlässigung von Aktivitätskoeffizienten) die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{n_C}{n_A n_B} \cdot V \quad (22)$$

angesetzt wird. Eine Unterscheidung von Reaktionsperiode und Verdünnungsperiode ist nicht möglich und es gilt für die gesamte Hauptperiode ($0 \leq t \leq t_\beta$)

$$n_B^0 = b\dot{v}_B^{(+)}t; n_C = n_C^0 - n_B = n_A n_B \frac{K}{V}; n_A^0 = n_A + n_C = n_A \left(1 + n_B \frac{K}{V} \right); \quad (23a)$$

$$w_R(t) = -\Delta H_R \frac{dn_C}{dt} = -\Delta H_R \frac{d}{dt} \left(n_A n_B \frac{K}{V} \right) \quad (23b)$$

$$w_V(t) = -\Delta H_V \frac{dn_B^0}{dt} + \Delta H'_V \frac{dn_B}{dt} = -(\Delta H_V - \Delta H'_V) b\dot{v}_B^{(+)}.$$

Gl. (16b) lautet [8,66]

$$\begin{aligned} & [C(t)(T - \Theta) - C(t_0)(T_0 - \Theta)] \left[1 + \frac{1}{2} \kappa t \right] = -\Delta H_R \left[\left(n_A n_B \frac{K}{V} \right) \right]_{t=0}^t - \\ & - (\Delta H_V - \Delta H'_V) b\dot{v}_B^{(+)}t + w_S t - C(t_0) \kappa t (T - \Theta). \end{aligned} \quad (23c)$$

Der hier als Beispiel behandelte Fall einer einstufigen Titrationsreaktion, die, vollständig oder unvollständig, schnell verläuft, kann in einfacher Weise auf mehrstufige Reaktionen oder Reaktionen mit komplexer Stoichiometrie erweitert werden. Dazu ist lediglich die Bilanz der Molzahlen in der Lösung mit den Reaktionswärmern, Verdünnungswärmern und Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen zu verknüpfen und in die Ansätze für $w_R(t)$ und $w_V(t)$ einzubringen. Im Falle vollständig oder auch nahezu vollständig verlaufender Mehrstufenreaktionen können

in der Reaktionsperiode mehrere Knickpunkte auftreten, die sich als Endpunkte von Teilreaktionen auswerten lassen. Beispiele in [66, 69]. Zur Bestimmung von Stoffdaten (hier: ΔH_R^0 , ΔS_R^0 , ΔG_R^0 bzw. K) stehen mehrere Verfahren zur Verfügung (vergl. [8] und dort zitierte Literatur).

Die DIE-Methode

Mit Hilfe des Abschnittsverfahrens [66, 67] läßt sich für jeden Titrationsabschnitt ($0 \leq t \leq t_x$) eines jeden anisothermen Titrationsdiagramms [Abb. 3] ein äquivalentes "adiabatisches Diagramm", das bei schneller und einmaliger Zugabe von B erhalten würde, konstruieren. Wenn diese Zugabe äquivalent der Molzahl $n_B^0 = b v_B^{(+)} t_x$ ist, würde das anisotherme Diagramm im Punkte (t_x, T_x) abbrechen.

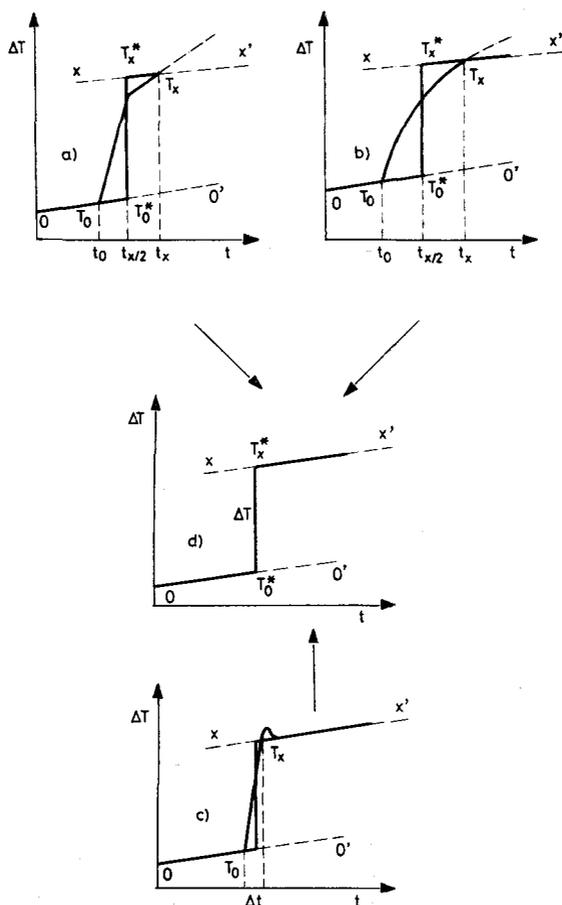


Abb. 4. Konstruktion eines "äquivalenten adiabatischen Diagramms" (d) nach der Abschnittsmethode aus einem TET-Diagramm mit vollständig (a), unvollständig (b) verlaufender Titrationsreaktion und aus einem DIE-Diagramm (c). Erläuterungen im Text

Abb. 4 erläutert die Konstruktionsmethode. Dazu läßt sich in den Diagrammen 4(a) oder (b) im Punkte (t_x, T_x) der Hauptperiode eine lineare "t_x-Periode" (xx') konstruieren, die sich als Nachperiode ergeben würde, wenn der Abbruch der Reagenzzugabe zur Zeit t_x erfolgt wäre.

Die "t_x-Periode" gehorcht der Gleichung

$$C(t_x)(T - T_x) = -C(t_x)\kappa(t - t_x)(T_x - \Theta) + w_S(t - t_x). \quad (24)$$

Die Extrapolation von Vorperiode (oo') und "t_x-Periode" (xx') nach den Gleichungen (16a) und (24) auf die Zeit t_x/2 (zugehörige Funktionswerte T₀^{*} und T_x^{*}) liefert

$$C(t_x)(T_x^* - T_x) = C(t_x)\kappa \frac{t_x}{2} (T_x - \Theta) - w_S \frac{t_x}{2} \quad (25a)$$

$$C(t_0)(T_0^* - T_0) = -C(t_0)\kappa \frac{t_x}{2} (T_0 - \Theta) + w_S \frac{t_x}{2}. \quad (25b)$$

Andererseits läßt sich Gl. (16b) der Hauptperiode in der Form

$$\begin{aligned} C(t)(T - T_0) + \left[C(t)\kappa \frac{t}{2} (T - \Theta) - w_S \frac{t}{2} \right] + \left[C(t_0)\kappa \frac{t}{2} (T_0 - \Theta) - w_S \frac{t}{2} \right] = \\ = \int_0^t (w_R + w_V)dt - c_B(T_0 - \Theta)v_B^{(+)}t \end{aligned} \quad (26)$$

schreiben. Für $t = t_x$ und unter Berücksichtigung der Glen. (25a) und (25b) folgt aus Gleichung (26)

$$C(t_x)(T_x^* - T_0^*) = \int_0^{t_x} (w_R + w_V)dt - c_B(T_0^* - \Theta)v_B^{(+)}t_x. \quad (27)$$

Gl. (27) (Hauptperiode) beschreibt zusammen mit Gl. (16a) (Vorperiode) und Gl. (24) (Nachperiode) das Diagramm einer adiabatischen Titration mit einmaliger und schneller Zugabe von $n_B^0 = b v_B^{(+)} t_x$ mol des Reagenz B zur vorgelegten Lösung A [s. Abb. 4(c)]. Wenn $n_B^0 > n_A^0$, ist es gleicherweise das adiabatische Titrationsdiagramm einer DIE-Titration. Abb. 4(d) zeigt ein reales DIE-Diagramm.

Der Temperatursprung ΔT in Abb. 4(c) ergibt sich bei Zugabe eines Volumens Δv der Lösung B mit der Temperatur T_B als

$$\Delta T = (T_x^* - T_0^*) = \frac{1}{C(t_x)} \int_0^{t_x} (w_R + w_V)dt + c_B(T_0^* - T_B)\Delta v. \quad (28)$$

Der zweite Term der rechten Seite von Gl. (28) kann zum Verschwinden gebracht werden, wenn durch geeignete Maßnahmen $T_0^* = T_B$ gemacht wird. Das kann durch Einspritzen der Lösung B mit der Temperatur $T_B = \Theta$ und einer Kompensationsleistung $w_K(t)$ in der Vorperiode, die diese temperaturunabhängig macht,

erfolgen: $T_B = \Theta = T_0^*$. Für eine schnelle und vollständige Titrationsreaktion und eine Zugabe entsprechend $t_x > t_x$ folgt dann unter Berücksichtigung der Gl. (20b) und (21b) und wegen $b\bar{v}_B^{(+)}t_x = n_A^0$

$$C_x \Delta T = -[\Delta H_R + \Delta H'_V]n_A^0 - [\Delta H_V - \Delta H'_V]n_B^0; C_x = C(t_x). \quad (29)$$

In Meßreihen mit jeweils gleicher Zugabe n_B^0 ist auch C_x konstant. Gl. (29) ist näherungsweise linear in n_A^0 und kann in der Form

$$\Delta T = k_1 n_A^0 + k_2$$

nach Bestimmung der Konstanten k_1 und k_2 mittels Eichverfahren zur Konzentrationsbestimmung verwendet werden.

Die Genauigkeit der Titration hängt ab von

1. der Vernachlässigbarkeit des Wärmeflusses während der Titrationsdauer Δt : $(\kappa \Delta t)^2/12 \ll 1$,

2. der Genauigkeit, mit der die Beziehung $T_0^* = \Theta = T_B$ erfüllt ist,

3. der Änderung der Verdünnungswärme mit der Konzentration an B.

Punkt 1. und 2. lassen sich durch geeignete Kalorimeterkonstruktionen erfüllen. Die erreichbare Genauigkeit der DIE-Methode dürfte wie die aller anisothermen Methoden bei 0.1% liegen. DIE-Methoden stellen heute im Betriebslabor den bedeutendsten Anteil unter den thermometrischen und enthalpimetrischen Methoden. Sie erlauben in vielen Betrieben die Lösung aller anfallenden Analysen bis hin zur Vielkomponentenanalyse der Ausgangs- und Fertigungsprodukte mit geringem Zeit- und Personalaufwand. Eine schnelle und wirtschaftliche Methode für Serienmessungen ist durch die inverse DIE-Methode [70] gegeben. Für die Stoffdatenbestimmung haben die DIE-Methoden wegen ihrer Beschränkung auf spezielle und möglichst vollständig verlaufende Reaktionen weniger Bedeutung.

Isotherme Verfahren

Isotherme Verfahren streben mit zeitabhängiger Kompensationsleistung an, zu jedem Zeitpunkt der Titration die aus Prozeß- (und ggf. Rührer-) wärme resultierenden Leistungen unter der Bedingung $T = \Theta$ auszugleichen. Die Meßgröße ist dann nicht mehr die zeitabhängige Temperaturdifferenz $\Delta T(t)$, sondern die zeitabhängige Kompensationsleistung $w_K(t)$ selbst.

Bei Erfüllung der voranstehenden Bedingungen führt Gl. (7) unter Berücksichtigung von Gl. (8) zu

$$w_P(t) + w_S + w_K(t) = 0. \quad (30)$$

Da die Regelschaltung für die Steuerung der Kompensationsleistung eine, wenn auch noch so kleine, Abweichung der Temperatur des Titrationsgefäßes von der Bezugstemperatur fordert, ist bei exakter Beschreibung des Experiments Gl. (7)

in der Form

$$w_P(t) + w_S + w_K(t) = \frac{d}{dt} [C(t)\Delta T(t)] + \left[\kappa + \frac{\dot{v}^{(-)}}{V} \right] C(t)\Delta T(t) \quad (31)$$

anzuwenden, wobei die Regelabweichung ΔT durch die Eigenschaften des Regelkreises bestimmt ist. Bei Verwendung von geregelten Peltierbatterien in Zusammenspiel mit einem PI-Regler liegt ΔT zwischen 10^{-2} und 10^{-3} K und die rechte Seite der Gl. (31) ist als Korrekturgröße zu behandeln [39]. Der durch die Peltierbatterie fließende Kompensationsstrom I ist die Meßgröße.

$$w_K(t) = a_1 I(t) + a_2 I^2(t). \quad (32)$$

Der Zusammenhang zwischen der Regelabweichung ΔT und dem Kompensationsstrom ist durch die Eigenschaften der Regelanordnung gegeben [39]. Nach Bestimmung der Apparatekonstanten durch Eichmessungen kann die Auswertung nach Gl. (31) erfolgen.

Günstiger erweist sich eine Teilkompensation mit konstantem Kompensationsstrom der Peltierbatterie und Regelung der verbleibenden kleinen Temperaturabweichung im Titrationsgefäß mit üblichen Heizern. Christensen, Johnston und Izatt [60] haben mit einer solchen Meßordnung Regelabweichungen von $\Delta T \simeq 2 \cdot 10^{-4}$ K erreicht. Dann ist die rechte Seite von Gl. (31) vernachlässigbar und die mittels Messung von $w_R(t)$ aus $w_P(t)$ ermittelten Stoffdaten werden unter Bedingungen bestimmt, die sie unabhängig von $C(t)$, κ und $\dot{v}^{(-)}$ machen.

Der Vorteil der sehr präzisen isothermen Verfahren (Genauigkeit besser als 10^{-3}) liegt in der Möglichkeit kontinuierlicher Arbeitsweise. Sie sind insbesondere zur Bestimmung von Stoffdaten, z. B. Mischungs- und Verdünnungswärmen, geeignet. Bezüglich quasiisothermer Verfahren s. [54].

Strömungsmethoden und verwandte Verfahren

Strömungsmethoden und verwandte Verfahren sind solche, bei denen sowohl $\dot{v}_i^{(+)} \neq 0$ als auch $\dot{v}^{(-)} \neq 0$ sind. Sie werden wegen dieses Charakteristikums zusammengefaßt, obwohl sie entweder unter die isothermen oder die anisothermen Verfahren einzuordnen sind.

Die isothermen Verfahren sind durch Gl. (30) erfaßt und verlangen darüberhinaus keine besondere Behandlung.

Anisotherme Verfahren mit analytischer Zielsetzung [46] erfüllen die Bedingung

$$\Delta T = \text{const.}, w_A(t) = 0, \kappa \cong 0 \quad (33)$$

gehen aber nicht von der Voraussetzung $T_i = \Theta$ aus. Dann führt Gl. (7) zu

$$w_P(t) + \sum \dot{v}_i^{(+)} c_i \Delta T_i - \frac{\dot{v}^{(-)}}{V(t)} C(t)\Delta T = \Delta T \frac{dC(t)}{dt} \quad (34)$$

Abb. 5 erläutert die Grundlagen. Die Lösungen der Reaktionspartner A und B mit den Konzentrationen a [mol dm⁻³] und b [mol dm⁻³] werden mit konstanten Geschwindigkeiten $\dot{v}_A^{(+)}$ und $\dot{v}_B^{(+)} = \lambda \dot{v}_A^{(+)}$ in das Reaktionsrohr gedrückt und reagieren in schneller Reaktion vollständig.

Das Volumen des Reaktionsrohres ist klein und macht den Wärmefluß zur Umgebung vernachlässigbar ($\kappa \cong 0$). Die ausreagierte Mischung verläßt das

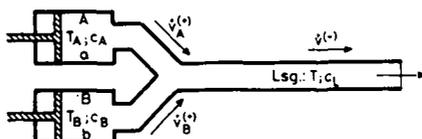


Abb. 5. Schematische Darstellung eines anisothermen Strömungsverfahrens

Reaktionsrohr mit der Geschwindigkeit $\dot{v}^{(-)}$ bei der Temperatur $T = \text{konst.}$
Wegen

$$\frac{dC(t)}{dt} = \sum_i \dot{v}_i^{(+)} c_i - \dot{v}^{(-)} c_L \quad (35)$$

und mit Berücksichtigung von Gl. (2) folgt aus Gl. (34)

$$w_p(t) + \dot{v}_A^{(+)} c_A (T_A - T) + \lambda \dot{v}_A^{(+)} c_B (T_B - T) = 0. \quad (36)$$

Wenn im Reaktionsrohr ein Überschuß an B herrscht (stationär) und wiederum die Einstufenreaktion Gl. (17) als Beispiel gewählt wird, ist

$$w_R = -\Delta H_R a \dot{v}_A^{(+)}. \quad (37a)$$

Bei hinreichendem Überschuß an B kann die Leistung $(\Delta H_V - \Delta H_V')(\dot{v}_B^{(+)} - \dot{v}_A^{(+)})$ vernachlässigt werden und es gilt

$$w_V = -\Delta H_V a \dot{v}_A^{(+)}. \quad (37b)$$

Dann folgt

$$-a(\Delta H_R + \Delta H_V) = (c_A + \lambda c_B)T - c_A T_A - \lambda c_B T_B. \quad (38)$$

In schwach konzentrierten Lösungen mit gleichem Lösungsmittel für A und B kann näherungsweise $c_A = c_B = c$ und $\Delta H_V = 0$, gesetzt werden. Dann folgt

$$-\frac{a\Delta H_R}{c} = (\lambda + 1)T - T_A - \lambda T_B \quad (39)$$

Strömungsverfahren eignen sich zur on-line Kontrolle und Prozeßüberwachung [48, 49].

Mikrokalorimetrische Strömungsmethoden haben als isoperibole [58], adiabatische [51] und Wärmeflußverfahren [52] breite Anwendungsgebiete in der chemi-

schen Analytik, Biologie, Biochemie, Medizin und Stoffdatenbestimmung gefunden. Die methodisch den DIE-Verfahren verwandten mikrokolorimetrischen Batch-Verfahren [53] sind dagegen für analytische Zwecke weniger geeignet.

Methoden mit kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Abnahme der ausreagierten Lösung aus dem Titrationsgefäß gehören zu den Verfahren mit $\dot{v}^{(-)} \neq 0$, sind aber in der Wärmeleistungsbilanz ungleich komplexer als Strömungsverfahren. Für sie gilt das Schema in Abb. 2 und damit Gl. (7) ohne Vereinfachung. Ihr Einsatz erfolgt unter den Gesichtspunkten [39], das Titrationsgefäß stets gefüllt zu halten und damit die Gasphase über der Lösung auszuschließen oder mit großer Zugabe an Lösung B arbeiten zu können, wie es z. B. die rationelle Aufstellung eines Diagramms der integralen Mischungswärme über den gesamten Variationsbereich der Molenbrüche der Mischungskomponenten erfordert.

Legt man, wie im TET-Verfahren, n_A^0 [mol] der Komponente A im Titrationsgefäß vor und läßt die Lösung B mit der gleichen Geschwindigkeit $\dot{v}_B^{(+)}$ zulaufen, mit der man die ausreagierte Lösung abzieht, so gilt

$$\dot{v}_B^{(+)} = \dot{v}^{(-)} = \dot{v} \quad (40)$$

und die zeitabhängigen Molzahlen $n_A(t)$ und $n_B(t)$ im Titrationsgefäß ergeben sich zu [39]

$$n_A(t) = n_A^0 e^{-\dot{v}t/V}; \quad n_B = n_B^0 (1 - e^{-\dot{v}t/V}) \quad (41a,b)$$

wenn über den Mischungsvorgang hinaus kein anderer Prozeß im Titrationsgefäß abläuft. Die Glen. (41a,b) setzen voraus, daß das Exzessvolumen V^E beim Mischungsprozeß vernachlässigbar ist. Ist $V^E \neq 0$, so ist die Überlaufgeschwindigkeit $\dot{v}^{(-)} \neq \dot{v}^{(+)}$ und nicht mehr konstant. Zur Behandlung dieses Falles vergl. [39].

Ausgehend von den Glen. (41a,b) ergibt sich die zeitabhängige Wärmekapazität der Wärmeleistungsbilanzgleichung (7) als

$$C(t) = C(t_0) \left[e^{-\dot{v}t/V} + \frac{c_B}{c_A} (1 - e^{-\dot{v}t/V}) \right]. \quad (42)$$

Anwendungen dieses Verfahrens findet man in [39] und dort zitierter Literatur.

Die Wärmetönung der Titrationsreaktion—Spezielle Verfahren

Die Bedingung einer "hinreichend großen Wärmetönung ΔH_R " der Titrationsreaktion muß allen thermometrischen und enthalpimetrischen Analysenverfahren vorangestellt werden. Vom Betrag der Reaktionswärme hängt die Genauigkeit der Verfahren und/oder der mögliche Konzentrationsbereich der Komponenten A der Vorlage ab. Nach einer Abschätzung von Sajó und Sipos [20] ist die Untergrenze der Vorlagenkonzentration a_x [mol dm⁻³], die mit einer Genauigkeit von $x\%$

titrierbar ist, mit

$$a_x = \frac{100}{x} \frac{C}{V} \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta H_R} \quad (43)$$

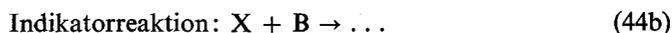
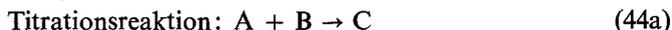
gegeben, wenn $\Delta\varepsilon$ der apparatebedingte Fehler der Temperaturmessung ist. Die übrigen Symbole haben ihre übliche Bedeutung.

Nicht immer liegt der enthalpimetrischen Titration eine Titrationsreaktion zu Grunde. Auch andere konzentrationsabhängige wärmeliefernde Prozesse können ausgewählt werden, z. B. Verdünnungs- [27] oder Lösungswärmen [59].

Die Suche nach Reaktionen mit großer Wärmetönung hat zur Ausarbeitung von speziellen Titrationsverfahren geführt.

Eine Klasse besteht aus denjenigen, in denen das Ausgangs- oder Endprodukt der Titrationsreaktion einer weiteren Reaktion mit großer Wärmetönung unterworfen wird [20]. Diese Titrationsverfahren werden als TET- oder DIE-Verfahren durchgeführt.

Eine zweite Klasse ist den vorangehend diskutierten allgemeinen Verfahren nicht unterzuordnen. Typische Beispiele hierfür sind die thermometrischen Titrationsverfahren, in denen die Endpunktsanzeige nicht auf der Titrationsreaktion selbst, sondern auf einer nachgeschalteten Indikatorreaktion beruht, die mit dem ersten Überschuß an Lösung B einsetzt und sich durch eine große Wärmetönung auszeichnet.



Zum Reaktionsschema (44a,b) lassen sich drei Grundtypen angeben:

1. X ist das Lösungsmittel und die Indikatorreaktion (44b) ist eine von B katalysierte Reaktion des Lösungsmittels [71–73].

2. Dem Lösungsmittel werden die Ausgangsprodukte der Indikatorreaktion zugesetzt, die von B katalysiert mit großer Wärmetönung erst dann einsetzt, wenn die Titrationsreaktion (44a) vollständig abgelaufen ist [30, 74–76].

3. X ist das Lösungsmittel und die Indikatorreaktion ist eine sehr große Verdünnungswärme von B im Lösungsmittel [77].

Die Verfahren 1. und 2. haben als katalytische Titrationsverfahren Bedeutung erlangt. In allen Fällen zeigt ein Knickpunkt im $\Delta T - f(t)$ -Thermogramm den Endpunkt an.

Als weitere spezielle Verfahren seien kinetische Titrationsverfahren erwähnt [20].

Verdünnungswärmen

Die Kenntnis von Reaktions- und Verdünnungswärmen ist für die Erreichung hoher Genauigkeit vieler thermochemischer Analyseverfahren erforderlich. Die Möglichkeit ihrer Bestimmung sowie derjenigen weiterer Stoffdaten (Reaktionsentropien, Gleichgewichtskonstanten, Mischungswärmen) mit anisothermen und

isothermen Methoden ist in den vorangehenden Abschnitten dargestellt worden. Darüberhinaus besteht ein Bedarf an der Bereitstellung solcher Stoffdaten in anderen Bereichen. Die Verfahrenstechnik speichert thermodynamische Daten relevanter Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte sowie die von deren Mischungen und Lösungen in Datenbanken, um sie in Verbindung mit Methodenbanken zu verwerten.

Verdünnungswärmen und die daraus bestimmbaren Parameter liefern den Zugang zu den Exzessgrößen wäßriger und nichtwäßriger Elektrolytlösungen.

Die heutige Elektrolyttheorie bezieht kurzreichende und nicht-coulombsche Wechselwirkungen in die mittleren Potentiale der Kräfte zwischen den Ionen ein und hat damit die Erfassung der Eigenschaften von Elektrolytlösungen bis in den Bereich mittlerer Konzentrationen ermöglicht. Zu den theoretischen Grundlagen sei auf [78–84] verwiesen. Eine jede thermodynamische Eigenschaft oder Transporteigenschaft solcher Lösungen ist druck- und temperaturabhängig in der Form [83, 84]

$$E(p, T, c) = [E_+^\infty(p, T) + E_-^\infty(p, T)] + F(\pi; c) \quad (45)$$

darstellbar. In Gleichung (45) bedeutet $E(p, T)$ die Eigenschaft (z. B. Volumen [85], Enthalpie [38], Leitfähigkeit [82], Überführungszahl [86] usw.) der Lösung bei der Konzentration c , E_+^∞ und E_-^∞ sind die Einzelioneneigenschaften bei unendlicher Verdünnung und $F(\pi)$ ist eine bekannte Funktion des Basisdatenvektors π , dessen Komponenten die Lösungsmitteldaten und Wechselwirkungspotentiale und -parameter der Ionen und Lösungsmittelmoleküle sind [83].

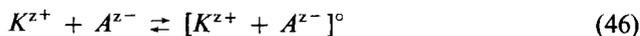
In der Umgebung eines Ions in einer Elektrolytlösung unterscheidet man vier Bereiche [83] mit den Grenzen

1. $r = a = a_+ + a_-$, dem kleinstmöglichen Abstand, auf den Kationen (kristallographischer Radius a_+) und Anionen (a_-) sich nähern können. Ionenpaarkonfigurationen $r < a$ sind nicht möglich.

2. $r = R^*$, dem Abstand, der den Bereich $a \leq r \leq R^*$ der nichtcoulombschen Nahwirkungskräfte mit dem mittleren Potential W_{ij}^* abgrenzt.

3. $r = R$, der Obergrenze der Kation-Anionkonfigurationen die als Ionenpaare angesprochen werden, d. h. dem kleinsten Abstand freier Ionen.

Für das Gleichgewicht zwischen freien Ionen ($r > R$) und Ionenpaaren ($r \leq R$) einer Lösung des symmetrischen Elektrolyten $Y = K^{z^+} A^{z^-}$



liefert der thermodynamische Gleichgewichtsansatz eine Assoziationskonstante

$$K_A = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 c y_\pm'^2} \quad (47)$$

mit $(1 - \alpha)$ als Assoziationsgrad und y_\pm' als dem mittleren Aktivitätskoeffizienten der freien (nicht assoziierten) Ionen der Lösung. Der mittlere Aktivitätskoeffizient

der Elektrolytkomponente $Y = K^{z^+} A^{z^-}$ ist

$$y_{\pm} = \alpha y'_{\pm} \quad (48)$$

Andererseits ergeben sich diese Größen aus dem oben beschriebenen Modell der Umgebung eines Ions als [83]

$$\frac{1 - \alpha}{\alpha^2 c} = 4\pi N_A \cdot 10^m \exp \left[-\frac{2\kappa q}{1 + \kappa R} \right] \left\{ \int_a^{R^*} r^2 \exp \left[\frac{2q}{r} - \frac{W_{ij}^*}{kT} \right] dr + \int_{R^*}^R r^2 \exp \left[\frac{2q}{r} \right] dr \right\} \quad (49a)$$

$$y'_{\pm} = \exp \left[-\frac{\kappa q}{1 + \kappa R} \right] \quad (49b)$$

$$q = \frac{(ez)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon kT}; \quad \kappa^2 = 16\pi q N_A \alpha c \cdot 10^m. \quad (49c, d)$$

In den Gln. (49) haben die Symbole ihre übliche Bedeutung. ϵ ist die Dielektrizitätszahl des Lösungsmittels, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante [$\epsilon_0(\text{SI}) = 8.8542 \cdot 10^{-12} \text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$; $\epsilon_0(\text{cgs}) = (4\pi)^{-1}$], e die Einheitsladung, $z = |z_+| = |z_-|$ die Ionenvaleanz, N_A die Avogadrozahl und k die Boltzmannkonstante. Bei Verwendung von SI Einheiten ist $m = +3$, im cgs System ist $m = -3$ zu setzen. Abweichend von seiner Bedeutung als Abkühlungskonstante wird das Symbol κ in diesem Zusammenhang in seiner elektrochemischen Bedeutung als reziproker Radius der Ionenwolke verwendet.

Die Messung der Verdünnungswärmen in einem kontinuierlichen isothermen Verdünnungsprozeß liefern die intermediären Verdünnungswärmen $\Delta\Phi$ für den Prozeß [38]

$$\begin{aligned} & \text{Elektrolytlösung [Konzentration } c] \\ & \rightarrow \text{Elektrolytlösung [Konzentration } c'] \\ & - \Delta\Phi = \Delta H_v - \Delta H_v' \end{aligned}$$

[vergl. Gln (21c), (23c)] und über diese die Größen R , K_A und $H_A^0 \cdot H_A^0$ ist die Bildungswärme der Ionenpaare $[K^{z^+} A^{z^-}]^0$ gemäß Gl. (46).

$$\Delta\Phi = \alpha' \Phi(\alpha' c') - \alpha \Phi(\alpha c) + (\alpha - \alpha') H_A^0 \quad (50)$$

$\Phi(\alpha c)$ ist die scheinbare molare Enthalpie der freien Ionen ($r \geq R$) der Lösung der Elektrolytkonzentration c .

$$\Phi(\alpha c) = -2 RT^2 \left\{ \left[\left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right)_P + \frac{1}{T} \right] \frac{\kappa q}{1 + \kappa R} + \frac{1}{3} \kappa q \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T} \right)_P f(\kappa R) \right\} \quad (51a)$$

$$f(\kappa R) = 3(\kappa R)^{-3} [1 + \kappa R - (1 + \kappa R)^{-1} - 2 \ln(1 + \kappa R)]. \quad (51b)$$

In Gl. (51a) bedeutet ρ die Dichte des Lösungsmittels.

Tabelle 1

Aktivitätskoeffizienten von wäßrigen CdSO_4 Lösungen (25°C). Die Werte $\gamma_{\pm}(\Phi)$ wurden mit den aus Verdünnungswärmen ermittelten Werten R und K_A gemäß Gln. (48, 47 u. 49b) berechnet [87]; $\gamma_{\pm}(\text{EMK})$ -Werte entstammen EMK-Messungen [88]; $\gamma_{\pm}(\text{DH})$ sind die nach dem Debye-Hückelschen Grenzesetz berechneten Aktivitätskoeffizienten

$\frac{10^4 C}{\text{mol dm}^{-3}}$	10	30	50	100
$\gamma_{\pm}(\Phi)$	0.699	0.551	0.476	0.383
$\gamma_{\pm}(\text{EMK})$	0.698	0.552	0.481	0.388
$\gamma_{\pm}(\text{DH})$	0.742	0.597	0.514	0.390

Tab. 1 [87] zeigt als erstes Anwendungsbeispiel die Ergebnisse der Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten aus der Messung von Verdünnungswärmen am System $\text{CdSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ und deren Vergleich mit den aus EMK-Messungen [88] erhaltenen. Das enthalpimetrische Experiment liefert $K_A = 239 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $R = 0.96 \text{ nm}$. Die Möglichkeit der experimentellen Bestimmung der oberen Assoziationsgrenze R ist ebenso von Bedeutung für die Theorie. Der experimentelle Wert R ist mit der berechneten Summe $R = a_+ + a_- + 2s(\text{H}_2\text{O}) = 0.92 \text{ nm}$ vergleichbar, wenn $s(\text{H}_2\text{O})$ die Länge der O-H-Bindung im Wassermolekül und a_+ und a_- die kristallographischen Radien von Cd^{2+} und SO_4^{2-} bedeuten und erklärt die

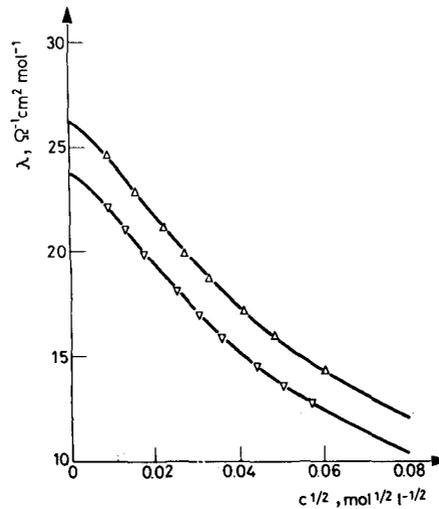


Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit (25°) der propanolischen Lösungen von Pr_4NI (Δ) und $i\text{-Am}_4\text{NI}$ (∇) [84]. Die ausgezogenen Kurven (Computerausdrucke) wurden ohne Leitfähigkeitsmessungen an diesen Lösungen mittels einer Datenbasis aus Verdünnungswärmen berechnet. Die Meßpunkte aus Leitfähigkeitsmessungen (Δ und ∇) sind zum Vergleich eingetragen. Erläuterungen im Text

Gebiete des Modells [83] als Ionenpaare $\text{Cd}^{2+}(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4^{2-}$ und $\text{Cd}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4^{2-}$. Das an diesem Beispiel erläuterte Konzept der Elektrolytlösung wird durch unsere Untersuchungen an mehr als 60 Elektrolytlösungen mit Wasser, Methanol, Äthanol, Propanol, Acetonitril, Butanon und Propylencarbonat als Lösungsmittel bestätigt [38, 82–84] und bildet die Grundlage für die computergestützte Stoffdatenbestimmung von Elektrolytlösungseigenschaften.

Abb. 6 [84] zeigt eine Anwendung der computergestützten Stoffdatenbestimmung, bei der der aus Verdünnungswärmen bestimmte Datenbasisvektor π (K_A , R) der Systeme $\text{Pr}_4\text{NI}/\text{PrOH}$ und $i\text{-Am}_4\text{NI}/\text{PrOH}$ zur Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit benutzt wurde. Die Grenzleitfähigkeit $\Lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty$ wurde mittels Überführungszahlen t_+^∞ und t_-^∞ bestimmt [86]. Die berechnete Leitfähigkeitsfunktion (ausgezogene Kurve) $\Lambda = \Lambda(\sqrt{c})$ wurde durch Einsetzen dieser Daten in die Leitfähigkeitsgleichung [89], d. h., ohne Leitfähigkeitsmessung erhalten. Die Messpunkte aus Leitfähigkeitsmessungen wurden zum Vergleich nachträglich eingezeichnet. Die Abweichungen über den gesamten Konzentrationsbereich sind kleiner als 10^{-3} .

*

Teile dieser Arbeit sind Ergebnisse, die im Rahmen eines vom Bundesministerium für Forschung und Technologie geförderten Forschungsprogramms der DECHEMA (F91–J) am Lehrstuhl für Chemie VI der Universität Regensburg erhalten wurden. Herrn Prof. Dr. R. Wachter, Universität Regensburg, danke ich für Diskussionen und Hinweise.

Literatur

1. J. JORDAN in: I. M. KOLTHOFF und P. J. ELVING, Treatise on Analytical Chemistry, Part I, Vol. 8, Interscience, New York, 1968, p. 5175.
2. H. J. V. TYRRELL und A. E. BEEZER, Thermometric Titrimetry, Chapman und Hall, London, 1968.
3. J. J. CHRISTENSEN und R. M. IZATT in H. A. O. HILL und P. DAY, Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry, Interscience, London, 1968, p. 538.
4. L. S. BARK und S. M. BARK, Thermometric Titrimetry, Pergamon, Oxford 1969.
5. I. SAJÓ, Thermometria, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1971.
6. G. A., VAUGHAN, Thermometric and Enthalpimetric Titrimetry, Van Nostrand Reinhold, New York, 1973.
7. L. D. HANSEN, R. M. IZATT und J. J. CHRISTENSEN in: J. JORDAN, New Developments in Titrimetry, Dekker, New York, 1974, p. 1.
8. J. BARTHEL, Thermometric Titrations, Wiley, New York 1975.
9. R. N. HEISTAND, Rev. Anal. Chem., 2 (1975) 193.
10. J. JORDAN, J. K. GRIME, D. H. WAUGH, C. D. MILLER, H. M. CULLIS und D. LOHR, Anal. Chem., 48 (1976) 427A.
11. M. H. AKSTINAT, Thermochim. Acta 19 (1977) 173.
12. L. S. BARK, J. Thermal Anal., 12 (1977) 265.
13. N. KIBA, M. FURUSAWA und T. TAKEUCHI, Kazat No Ryoiki, 31 (1977) 14.
14. J. C. WASILEWSKI, P. T. S. PEI und J. JORDAN, Anal. Chem., 36 (1964) 2131.
15. I. SAJÓ und B. SIPOS, Radex-Rundsch. (1968) 178; Zem.-Kalk-Gips, 21 (1968) 32; Tonind. Z. Keram. Rundsch., 92 (1968) 88; Bull. Soc. Fr. Céram, 85 (1969) 3.
16. J. BRANDŠTETR, Silikattechnik, 31 (1980) 47.

17. K. DOERING, *Silikattechnik*, 21 (1970) 169; *Thermochim. Acta*, 8 (1974) 485.
18. I. SAJÓ und B. SIPOS, *Z. Anal. Chem.*, 222 (1966) 23.
19. I. SAJÓ und J. UJVÁRI, *Z. Anal. Chem.*, 202 (1964) 177.
20. I. SAJÓ und B. SIPOS, *Microchim. Acta* (1967) 248.
21. I. SAJÓ, *Z. Anal. Chem.*, 242 (1968) 165.
22. I. SAJÓ und B. SIPOS, *Talanta*, 14 (1967) 203.
23. C. J. QUILTY, *Anal. Chem.*, 39 (1967) 666.
24. T. R. CROMPTON und B. COPE, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 274.
25. V. R. GRAY und P. F. WHELAN, *Chem. Ind.* (1955) 126.
26. T. SOMIYA, *J. Soc. Chem. Ind. (Jap.)* 33 (1930) 174 (Suppl).
27. F. HAGEDORN, *GIT Fachz. Lab.*, 22 (1978) 498.
28. A. B. DE LEO und M. J. STERN, *J. Pharm. Sci.*, 53 (1964) 993; 54 (1965) 911; 55 (1966) 173.
29. L. S. BARK und J. K. GRIME, *Anal. Chim. Acta*, 64 (1973) 276.
30. E. J. GREENHOW und L. E. SPENCER, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 1384.
31. R. E. PRESS, *Tappi*, 48 (1965) 464.
32. D. J. EATOUGH, *J. Thermal Anal.*, 14 (1978) 45.
33. A. C. CENSULLO, J. A. LYNCH, D. H. WAUGH und J. JORDAN in: R. S. PORTER und J. F. JOHNSON, *Analytical Calorimetry*, Plenum, New York 1974.
34. C. D. MCGLOTHLIN und J. JORDAN, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 786, 1479; *Clin. Chem.*, 21 (1975) 741.
35. F. BECKER, *Chem. Ing. Techn.*, 41 (1969) 1105.
36. C. RIGANO, E. RIZZARELLI und S. SAMMARTANO, *Thermochim. Acta*, 33 (1979) 211..
37. E. M. ARNETT und B. CHAWLA, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 217.
38. R. WACHTER und K. RIEDERER, *Pure and Appl. Chem.* (in press).
39. F. BECKER und M. KIEFER, *Z. Naturforsch.*, 24a (1969) 7.
40. R. WACHTER in: J. BARTHEL, *Thermometric Titrations*, Wiley, New York 1975, p. 159.
41. J. BRANDŠTETR, *J. Thermal Anal.*, 14 (1978) 157.
42. J. JORDAN und T. G. ALLEMAN, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 9.
43. S. T. ZENCHELSKY und P. R. SEGATTO, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1856.
44. S. SUNNER und I. WADSÖ, *Acta Chem. Scand.*, 13 (1959) 97.
45. P. T. PRIESTLEY, *Analyst*, 88 (1963) 194.
46. P. T. PRIESTLEY, W. S. SEBBORN und R. F. W. SELMAN, *Analyst*, 90 (1965) 589.
47. F. ŠTRÁFELDA und J. KROFTOVÁ, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 33 (1968) 3694.
48. K. L. SNYDER, *Chem. Eng. Prog.*, 64 (1968) 75.
49. R. P. TAUBINGER, *Analyst*, 94 (1969) 634.
50. P. GUILLOT, *Anal. Chim. Acta*, 50 (1970) 499.
51. P. R. STOESSER und S. J. GILL, *Rev. Sci. Instrum.*, 38 (1967) 422.
52. P. MONK und I. WADSÖ, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 1842.
53. I. WADSÖ, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 927.
54. F. BECKER, *Chem.-Ing.-Techn.*, 41 (1969) 1060.
55. J. J. CHRISTENSEN, J. W. GARDENER, D. J. EATOUGH, R. M. IZATT, P. J. WATTS und R. M. HART, *Rev. Sci. Instr.*, 44 (1973) 481.
56. L. D. HANSEN, T. E. JENSEN, S. MAYANE, D. J. EATOUGH, R. M. IZATT und J. J. CHRISTENSEN, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1975) 919.
57. P. W. CARR, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 3 (1972) 491; E. B. SMITH und P. W. CARR, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 1688; L. D. BOWERS und P. W. CARR, *Thermochim. Acta*, 10 (1974) 129; 11 (1975) 225.
58. P. PICKER, C. JOLICEUR und J. E. DESNOYERS, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 469.
59. F. HAGEDORN, *Kali und Steinsalz*, 8 (1980) 20.
60. J. J. CHRISTENSEN, H. P. JOHNSTON und R. M. IZATT, *Ref. Sci. Instr.*, 39 (1968) 1356.
61. P. DUTOIT und E. GROBET, *J. Chim. Phys.*, 19 (1922) 324.
62. Vergl. H. D. RICHMOND und J. E. MERREYWETHER, *Analyst*, 42 (1917) 273.
63. J. JORDAN und P. W. CARR in: R. S. PORTER und J. F. JOHNSON, *Analytical Calorimetry*, Plenum, New York, 1968, p. 203.

64. J. J. CHRISTENSEN, R. M. IZATT, L. D. HANSEN und J. A. PARTRIDGE, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 2003; L. D. HANSEN, J. J. CHRISTENSEN und R. M. IZATT, *Chem. Commun.* (1965) 36.
65. H. J. V. TYRRELL, *Talanta*, 14 (1967) 843.
66. J. BARTHEL, F. BECKER und N. G. SCHMAHL, *Z. Phys. Chem., N. F.*, 29 (1961) 58.
67. F. BECKER, J. BARTHEL, N. G. SCHMAHL, G. LANGE und H. M. LÜSCHOW, *Z. Phys. Chem., N. F.*, 37 (1963) 33.
68. P. W. CARR in: L. MEITES, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, Vol. 2, 1972, p. 491.
69. J. JORDAN, *Chimia*, 17 (1963) 101.
70. P. MARIK-KORDA, *J. Thermal Anal.* 13 (1978) 357.
71. G. A. VAUGHAN und J. J. SWITHEBANK, *Analyst*, 90 (1965) 594.
72. V. J. VAJGAND und F. F. GAÁL, *Talanta*, 14 (1967) 345.
73. E. J. GREENHOW, *Chem. Ind.*, 1972, 422, 466.
74. E. J. GREENHOW und L. E. SPENCER, *Analyst* 98 (1973), 81, 90, 98; 100 (1975) 747; E. J. GREENHOW und L. A. DAJER DE TORRIJOS, *Analyst*, 104 (1979) 801.
75. V. J. VAJGAND, T. A. KISS, F. F. GAÁL und I. J. ZSIGRAI, *Talanta*, 15 (1968) 699.
76. H. WEISZ und T. KISS, *Z. Anal. Chem.*, 249 (1970) 302; T. KISS, *Z. Anal. Chem.*, 252 (1970) 12.
77. G. A. VAUGHAN und J. J. SWITHEBANK, *Analyst*, 92 (1967) 364.
78. H. L. FRIEDMAN in: J. O'M, BOCKRIS und B. E. CONWAY, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 6., Plenum Press, New York (1971) p. 1; J. C. RASAIHAH und H. L. FRIEDMAN, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 2742; 50 (1969) 3965; *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 3352; J. C. RASAIHAH, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 704; *J. Solution Chem.*, 2 (1973) 301.
79. W. EBELING und H. KRIENKE, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 248 (1971) 274; W. EBELING und R. FEISTEL, *Chem. Phys. Letters*, 36 (1975) 404; W. EBELING, R. FEISTEL und D. GEISSLER, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 257 (1976) 337; *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 3 (1978) 11; E. BICK, W. EBELING und H. KRIENKE, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 257 (1976) 549; H. WIECHERT, H. KRIENKE, R. FEISTEL und W. EBELING, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 259 (1978) 1057.
80. M.-C. JUSTICE und J.-C. JUSTICE, *Colloq. Int. CNRS*, 246 (1975) 241; *J. Solution Chem.*, 5 (1976) 543; 6 (1977) 819.
81. J. BARTHEL, *Ionen in nichtwässrigen Lösungen*, Dr. Dietrich Steinkopf-Verlag. Darmstadt 1976.
82. J. BARTHEL, *Chem.-Ing. Techn.*, 50 (1978) 259; *Pure and Appl. Chem.*, 31 (1979) 2093; J. BARTHEL, R. WACHTER und H. J. GORES in: J. O'M BOCKRIS und B. E. CONWAY, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 13., Plenum Press, New York (1979), p. 1.
83. J. BARTHEL, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 83 (1979) 252.
84. J. BARTHEL in: *Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry — Part II*, DECHEMA, Frankfurt/Main (1980) p. 497.
85. G. SCHWITZGEBEL, C. LÜHRS und J. BARTHEL, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 84 (1980) 1220.
86. J. BARTHEL und U. STRÖDER, in Vorbereitung.
87. Private Mitteilung von R. WACHTER.
88. V. K. LA MER und W. G. PARKS, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 2040.
89. J. BARTHEL, J.-C. JUSTICE und R. WACHTER, *Z. Phys. Chem., N. F.*, 84 (1973) 100.

RÉSUMÉ — A partir de la forme la plus générale de l'équation du bilan de puissance calorifique pour les méthodes de titrages thermométriques et enthalpimétriques, on montre les possibilités de ces méthodes en chimie analytique et dans le domaine de la détermination des données des substances et on en donne une appréciation critique. Les exigences sur les données sûres relatives aux constituants ouvrent aux méthodes de titrations thermométriques et enthalpimétriques de nouveaux domaines d'application dans le domaine de la thermochimie en solution.

ZUSAMMENFASSUNG — Ausgehend von der allgemeinsten Form der Wärmeleistungsbilanzgleichung für thermometrische und enthalpiometrische Titrationsmethoden werden die Möglichkeiten dieser Methoden in der analytischen Chemie und im Bereich der Stoffdatenbestimmung aufgezeigt und kritisch gewürdigt. Der Bedarf an zuverlässigen Stoffdaten erschließt den thermometrischen und enthalpiometrischen Titrationsmethoden im Bereich der Thermochemie der Lösungen neue Anwendungsgebiete.

Резюме — Представлены и критически рассмотрены термометрические и энтальпиметрические методы титрования, начиная от наиболее общей формы уравнения баланса термической работы, возможности этих методов в аналитической химии и в области определения данных веществ. Спрос на надежные данные веществ открывает новые возможности применения термометрических и энтальпиметрических методов титрования в решении термохимических задач.