

APPARATUR ZUR THERMOANALYTISCHEN UNTERSUCHUNG VON LÖSUNGEN

H. Utschick und R. Sonnenberger

MARTIN-LUTHER-UNIVERSITÄT HALLE-WITTENBERG, FACHBEREICH CHEMIE,
POSTFACH, O - 4010 HALLE, F.R.G.
CHEMIE AG BITTERFELD-WOLFEN, ZÖRBIGER STRASSE, O - 4400 BITTERFELD, F.R.G.

(Eingegangen am Juli 1, 1991)

The apparatus described in this paper has been constructed in accordance with the principles of thermal analysis. It is suitable for the simultaneous recording of thermal and optical effects during the cooling reheating of solutions. It is therefore possible to differentiate between clouding and precipitation. Investigations can be carried out by means of linear or exponential cooling in the temperature range from -25° to $+25^{\circ}$ C. Because there is a good correspondence between the test conditions and the actual ones given in practice, possible it is to draw conclusions in respect of the instability of solutions during cooling and the reversibility of the effects.

Problemstellung

Für viele anwendungstechnische Fragestellungen ist es notwendig, das Verhalten von Lösungen bei Abkühlung bzw. bei Aufbewahrung im kühlen Raum zu kennen. Gemeint sind daher Erscheinungsbilder wie Trübung und Bildung von feindispersen amorphen oder kristallinen Niederschlägen. In gleichen Weise interessiert die Reversibilität dieser Vorgänge bei Wiedererwärmung.

Zur Verfolgung dieser Phänomene werden im allgemeinen die Methoden der Kryoskopie, der Nephelometrie bzw. der dynamischen Kalorimetrie benutzt. Die so gewinnbaren Einzelergebnisse sind oft nicht in der Lage, des Erscheinungsbild zu klären, z.B. zwischen Trübung und Niederschlag zu unterscheiden. Auch sind sie meist nicht vergleichbar, da sie an verschiedenen Proben mit z.T. ungleichen Experiment-Parametern, z.B. Masse und Abkühlungsgeschwindigkeit, gewonnen werden.

*John Wiley & Sons, Limited, Chichester
Akadémiai Kiadó, Budapest*

Er war aus diesen Gründen unser Ziel, ein Gerät zu entwickeln und zu bauen, mit dem die gleichzeitige Erfassung thermischer und optischer Effekte bei Abkühlung und Wiedererwärmung von Lösungen möglich ist [1].

Gerätebeschreibung

Die Konstruktion der Meßanordnung entspricht der einer thermoanalytischen Apparatur. Lediglich die sonst übliche Heizeinrichtung wurde durch die einer Kühlung ersetzt. In Abb. 1 wird das Schema der Gesamtapparatur gezeigt, in Abb. 2 ist die Meßzelle dargestellt. Im zentralen Metallblock (3) sind zwei Bohrungen (Durchmesser 26 mm) angebracht, in denen sich die Gläser für Inert- und Versuchssubstanz befinden. Diese Gläser nehmen jeweils ca. 7 ml Substanz auf, womit im Unterschied zu manchen Mikromethoden eine repräsentative Probemenge gesichert ist. Temperatursensoren sorgen in üblicher Weise für die Gewinnung der aktuellen Temperatur in der Interflüssigkeit und für die der Temperatur-Differenz zur Untersuchungslösung.

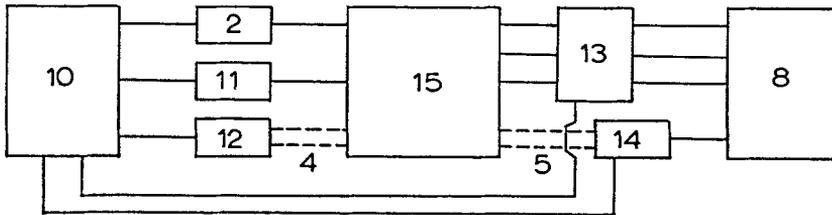


Abb. 1 Schema der Apparatur; 10 - zentrales Stromversorgungsteil, 2 - Peltier-Kühlbatterien, 11 - Rührer, 12 - Lichtquelle, 13 - Temperaturmeßeinrichtung, 14 - Lichtmeßeinrichtung, 4 - Plexiglas-Stäbe (Acrylglas), 5 - Lichtleitkabel, 15 - Meßzelle (vgl. Abb. 2), 8 - Registriereinheit, z.B. Mehrkanalschreiber

Der Luftspalt (7) ist so bemessen, daß zwar einerseits die notwendige Wärmeübertragung vom Metallblock zur Realisierung einer langsamen Abkühlung gewährleistet ist, andererseits Informationsverluste durch rasches Abfließen von Wärmeströmen aus der Probe vermieden werden. Sollte bei sehr großen thermischen Effekten die Separierfähigkeit nacheinanderfolgender Prozesse gefährdet und damit eine geringere Wärmeisolierung gewünscht sein, ist dies durch Einbringen zylindrischer Hülsen in die Bohrungen mit Kontakt zum Metallblock unter Aussparung der Stellen der Lichtwege möglich. Damit ist das Meßsystem bzgl. seiner kalorischen Empfindlichkeit variierbar und den Problemen anpaßbar. Das Licht wird

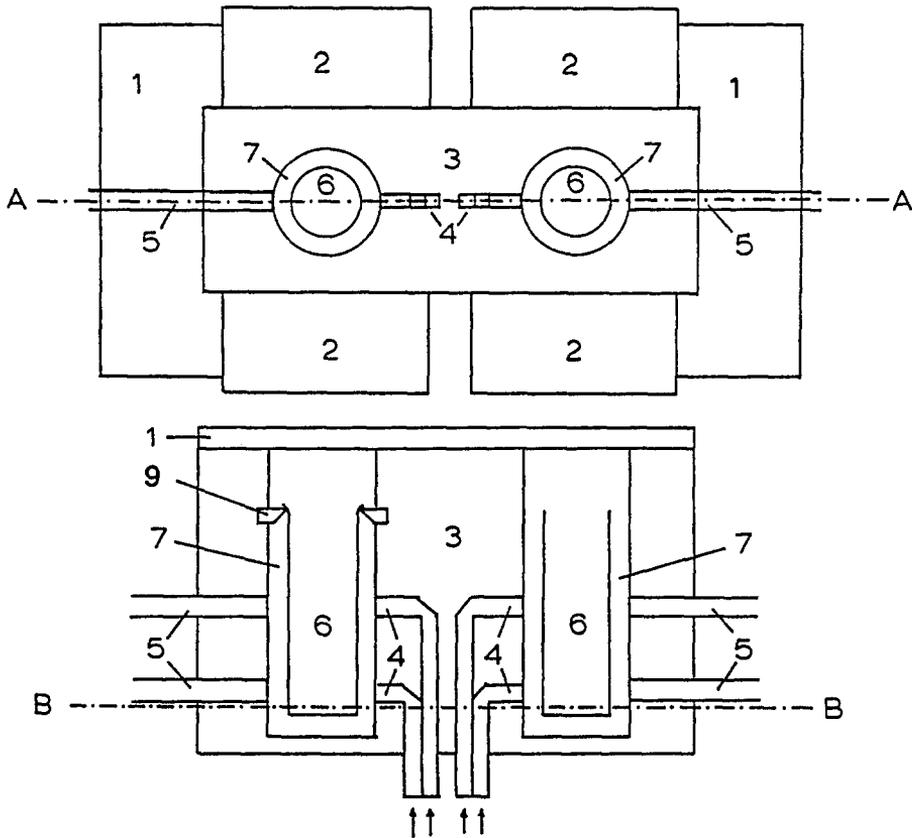


Abb. 2 Meßzelle oben: Draufsicht (entspr. Schnitt B-B der Seitenansicht) unten: Seitenansicht (entspr. Schnitt A-A der Draufsicht); 1 - Teil der Wärmeisolierung (Styropur, Schaumpolystyrol), 2 - Peltier-Kühlbatterien, 3 - Metallblock (Messing), 4 - Plexiglasstäbe, 5 - Lichtleitkabel, 6 - Proberöhrchen, 7 - Luftspalt, 8 - Isolierstücke

nach Parallelisierung und Absorption der Wärmeanteile von unten in die Plexiglasstäbe (4) eingestrahlt. Aus Gründen der Symmetrie der Anordnung wurde die Lichtführung an beiden Bohrungen vorgesehen. Die Durchstrahlung der Probe erfolgt sowohl am Boden als auch in der Mitte des Probeglasses, so daß die Transparenzänderungen an diesen Meßstellen zwischen Trübung der ganzen Probe und Niederschlag gut unterscheiden lassen. Diese Information ist besonders dann wichtig, wenn aufgrund besonders langsamer Vorgänge nur geringe Temperatur-Differenzen auftreten, die nur uncharakteristische Kurvenbilder ergeben. Beispielsweise

ist das Verhalten einer Lösung bei verzögerter Erstarrung durch die Transparenz deutlicher erfassbar als im thermischen Signal (vergl. Abb. 4).

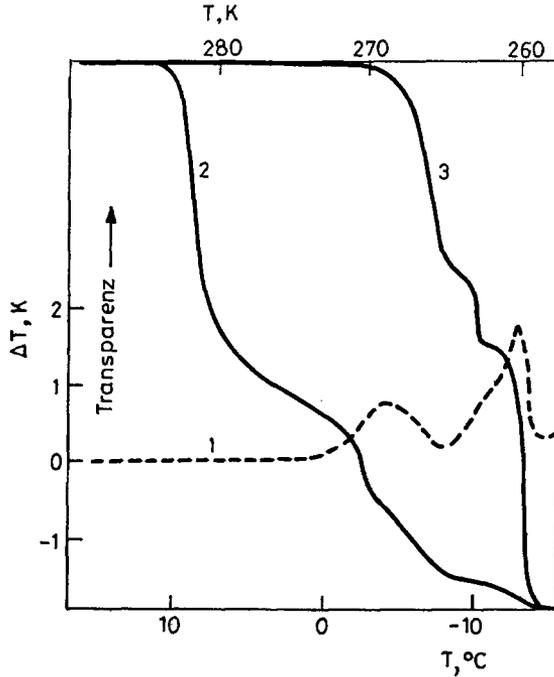


Abb. 3 Untersuchung einer wässrigen Lösung von Natriumthiosulfat (41 Masse-%) bei linearer Abkühlung; 1 - Temp.-Differenz zwischen Untersuchungslösung und Inertflüssigkeit, 2 - Transparenz am Boden des Probegefäßes, 3 - Transparenz in der Mitte des Probegefäßes

Die Temperaturführung ist analog einer üblichen thermoanalytischen Apparatur, d.h. es werden lineare Abkühl- und Aufheizversuche im Temperatur-Intervall (+25 und -25°C) durch Regelung der Stromzufuhr zu den Peltier-Batterien realisiert. Durch Anschalten eines konstanten Stromflusses kann eine exponentielle Abkühlkurve erreicht werden. Diese Möglichkeit entspricht den Gegebenheiten des Einbringens einer Probe in eine Kühleinrichtung und ist daher von besonderer anwendungstechnischer Bedeutung. Es ist auch möglich, eine isotherme Untersuchung nach vorangegangener geregelter oder ungeregelter Abkühlung oder Wiederaufheizung durchzuführen.

Anwendungsbeispiele

In Abb. 3 ist das gewonnene Kurvenbild der geregelten Abkühlung einer 41%-igen wässrigen Natriumthiosulfat-Lösung gezeigt. Als Vergleichs-substanz wurde Phthalsäuredimethylester verwendet, der im betrachteten Temperaturbereich keinerlei Veränderungen aufweist.

Bei ca. $+10^{\circ}\text{C}$ wird am Boden des Probegläschens eine Trübung festgestellt, die sich zwischen $\pm 0^{\circ}$ und -8°C deutlich verstärkt. Aus dem positiven ΔT -Kurvenverlauf im gleichen Intervall kann auf eine partielle Kristallisation geschlossen werden. Ab -8°C setzt parallel auch eine Trübung in der Mitte der Probe ein, die sich rasch verstärkt. Die ΔT -Kurve verzeichnet zwischen -8° und -13°C erneut eine positive Temperatur-Differenz. Danach verlaufen die Transparenz-Kurven identisch, womit auf eine nunmehr vollständige Kristallisation der Probe geschlossen werden kann.

Damit wird die Möglichkeit der Unterscheidung zwischen Trübung, Niederschlag und Kristallisation im Zusammenhang mit energetischen Effekten deutlich.

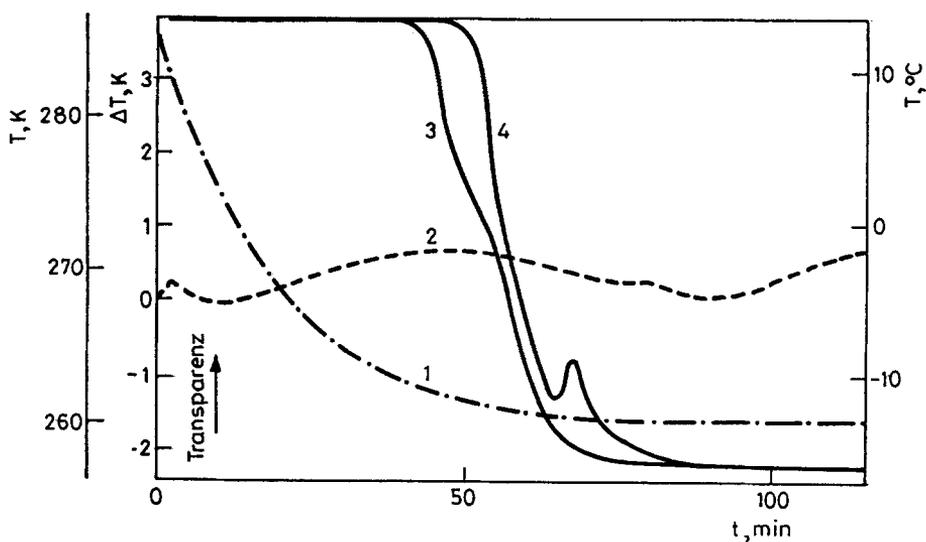


Abb. 4 Untersuchung einer Insektizid-Formulierung bei unregelmäßiger Abkühlung;
 1 - Temperaturverlauf der Probe, 2 - Temp.-Differenz zwischen Probe und Inertflüssigkeit, 3 - Transparenz am Boden des Probe-Gefäßes, 4 - Transparenz in der Mitte des Probegefäßes

Abb. 4 zeigt die Meßergebnisse bei der unregelmäßigen Abkühlung (Strom konstant) einer phosphororganischen Insektizid-Formulierung. Kurve 1 zeigt den sich dabei ergebenden Temperaturverlauf in der Vergleichsprobe

(Phthalsäuredimethylester) in Abhängigkeit von der Zeit, der exponentiell verläuft. Die zu untersuchende Formulierung enthält zwecks Erreichen guter anwendungstechnischer Eigenschaften neben dem biologischen Wirkstoff noch Lösungsmittel und Emulgatoren. Diese jedoch führen, wie die ΔT -Kurve zeigt, zu Verzögerungen von Erstarrungseffekten: sie sind wenig markant und langgestreckt. Trotzdem werden sie nachgewiesen: ca. 10 Min. nach Untersuchungsbeginn bis etwa 80 Min. und nach ungefähr 90 Minuten.

In Kurve 3 (Transparenz am Boden) zeigt sich erst nach ca. 40 Minuten eine sich dann rasch verstärkende Trübung die ab 70 Min. zu einem Minimalwert der Transparenz führt. In der Probenmitte (Kurve 4) setzt dieser Effekt etwa 10 Min. später ein. Es wird deutlich, daß durch die o.g. Verzögerung der Erstarrungsvorgänge diese sich im optischen Verhalten der Probe rascher auswirken als im thermischen Verhalten und erfaßt werden können. Eine weitergehende Kristallisation setzt erst ca. 40 Min. nach konstanter Endtemperatur der Abkühlung (-13°C) ein.

Literatur

1 WP G 01 N 332795/5 (19. 9 89)

Zusammenfassung – Es wird eine Apparatur vorgestellt, die nach den Prinzipien der Thermischen Analyse aufgebaut ist. Sie gestattet die simultane Erfassung thermischer und optischer Effekte bei Abkühlung bzw. Wiedererwärmung von Lösungen. Dabei kann zwischen Trübung und Niederschlag unterschieden werden. Die Untersuchungen können im Temperatur-Intervall ($+25\text{...}-25^{\circ}\text{C}$) mit linearer oder exponentieller Abkühlung erfolgen. Somit sind in guter Annäherung an Praxisbedingungen Aussagen über die Kälte-Instabilität von Lösungen bzw. über die Reservibilität der Effekte möglich.