

Apparativer Beitrag zur kalorimetrischen Untersuchung von Lösungswärmen*

Von

K. Torkar, H. P. Fritzer und K. Lasser

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Dezember 1961)

Der Aufbau eines Differentialkalorimeters unter Verwendung von Thermistoren für anisotherme, nichtadiabatische Arbeitsweise wird beschrieben und eine für die gegebene Problemstellung ausreichende Empfindlichkeit von 0,025 cal/Skalenteil erreicht. Die Apparatur ist für die Vermessung geringer Substanzmengen im Absolut- und Differential-Verfahren geeignet. Durch Arbeiten in einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre werden Verdunstungseffekte während der Messung vermieden. Eine elektrische Einrichtung zur Bestimmung der Wasserwerte wurde vorgesehen. Ein neuer Meßvorgang im Thermistorstromkreis durch intermittierende Abschaltung der Brückenspeisespannung wurde angegeben und auf die Vorteile hingewiesen. Ein meßbarer Einfluß der Rührwärme konnte auch bei Absolutmessungen nicht beobachtet werden.

Eine Empfindlichkeitssteigerung der Meßanordnung um einen Faktor von etwa 10 ist technisch durch Erhöhung der Brückenspannung um den gleichen Faktor leicht möglich, erscheint uns aber bei dem relativ einfachen Aufbau der Apparatur und im Hinblick auf die erreichte Empfindlichkeit und Stabilität wenig sinnvoll. Eine Erhöhung der Empfindlichkeit bei gleicher Genauigkeit sollte bei entsprechendem Mehraufwand für den Kalorimeter- teil der Apparatur den Versuch lohnen.

Die Bestimmung des Energieinhaltes von Feststoffen durch kalorimetrische Ermittlung ihrer integralen Lösungswärmen gehört bereits zu den Standardverfahren in der Festkörperchemie. Es sind zahlreiche Arbeiten bekannt, die sich mit den apparativen und methodischen Einzel-

* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 60. Geburtstag gewidmet.

heiten auseinandersetzen. Auf die grundlegenden¹⁻⁴ sei besonders hingewiesen.

Die nachstehend beschriebene Apparatur ist zur Vermessung kleiner Substanzmengen gedacht. Wir standen vor dem Problem, geringe Unterschiede im Energieinhalt zweier Substanzen vergleichend zu erfassen. Diese Forderungen lassen sich einerseits durch die Anwendung eines Differentialverfahrens und andererseits durch die Verwendung hochempfindlicher Temperaturindikatoren erfüllen. Das beschriebene Differential-Kalorimeter wurde unter Verwendung von Thermistoren (NTC-Widerständen) als genügend empfindliche Temperaturfühler aufgebaut und die Meßmethodik so gewählt, daß die maximale Empfindlichkeit der gesamten Anordnung ausgenützt werden kann. Die Bestimmung des „Wasserwertes“ wird durch eine eingebaute elektrische Widerstandsheizung ermöglicht. Verdunstungseffekte werden durch eine wasserdampfgesättigte Atmosphäre im Kalorimeter vermieden. Der weiteren Forderung nach relativ einfacher Bedienung und erträglichem Aufwand wurde Rechnung getragen. Die vorgesehene Aufstellung des Gerätes in einem temperaturstabilisiertem Raum ($25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$) ergab eine Erleichterung bei der Konstruktion des Kalorimeters. Die in der nicht-isothermen und nicht-adiabatischen Kalorimetrie wichtige Voraussetzung der konstanten „Umgebungstemperatur“ war somit gegeben.

1. Apparatives

1.1 Kalorimeter

Der mechanische Aufbau des Kalorimeters wurde zur einfacheren Handhabung so gewählt, daß sich sämtliche Bauteile, wie Reaktionsgefäße, Rührer mit Antriebsmotor, Heizer, Thermistoren usw., auf einer abnehmbaren Trägerplatte aus Plexiglas befinden (Abb. 1). Zwei gleiche Reaktionsgefäße (G) (40 mm Durchmesser, Fassungsraum etwa 70 ml) aus 0,5 mm starkem Feinsilberblech sind mit einer abnehmbaren Haltevorrichtung (H) aus Plexiglas an der Unterseite der 30 mm starken Trägerplatte (T) symmetrisch befestigt. Auf der Oberseite der Trägerplatte sind über dem Querschnitt der Reaktionsgefäße die Rührer (R), die Thermistoren (Th) und die Einwurfvorrichtungen (E) angeordnet. Diese Bauteile ragen durch entsprechende Bohrungen der Trägerplatte in die Reaktionsgefäße. Die Rührer (R) sind in labyrinth-gedichteten Kugel-

¹ W. A. Roth, Thermochemie, Sammlung Göschen, Bd. 1057, Walter de Gruyter Verlag, Berlin 1952.

² W. A. Roth und F. Becker, Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung chem. Reaktionswärmen, Braunschweig 1956.

³ R. H. Müller und H. J. Stolten, Anal. Chem. **25**, 1103 (1953).

⁴ Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 2/1, Anwendung physik. und physikal.-chem. Methoden im Laborat., S. 664, München-Berlin 1961.

lagern gefaßt und werden von einem Motor (*M*) gemeinsam über Laufrollen mit gleicher, aber regelbarer Drehzahl angetrieben. Die Rührer selbst sind aus Trovidur gefertigt. Die Einwurfvorrichtungen (*E*), ebenfalls aus Trovidur, bestehen aus je einem Führungsschaft mit aufgestecktem Substanzbecher (ca. 1 ml Fassungsraum), der bei der Auslösung der Reaktion mit einem Glasstab (*Gl*) abgeworfen wird.

Die für jedes Reaktionsgefäß vorgesehenen Heizer (*H_z*) zur Eichung und Drift-Korrektur des „Temperaturganges“ bestehen aus einem Trovidurkörper, auf welchem eine entsprechende Länge Konstantan-Draht (ca. 10 Ω) spiralgig aufgebracht ist. Die Zuleitung zu diesen Heizdrähten erfolgt durch eine zentrale Bohrung im Trovidur-Körper mit isolierten Kupferdrähten. Die Lötstellen bzw. die Konstantan-Wicklungen wurden durch Tauchen in Kunstharzlack isoliert.

Die zur Temperaturmessung verwendeten Thermistoren sind als kugelförmige Zwergwiderstände an einem Ende

eines Glasrohres von ca. 150 mm Länge und 4 mm Durchmesser eingeschmolzen und somit von einer dünnen Glasschicht umgeben. Diese Schicht schützt die Halbleitermasse vor einer chemischen Einwirkung des umgebenden Mediums und gewährleistet einen relativ raschen Wärmeübergang. Die Thermistoren werden ebenfalls durch Bohrungen der Trägerplatte in die Reaktionsgefäße eingeführt.

Sämtliche in die Reaktionsgefäße ragenden Bauteile sind in ihrer Höhe mit Klemmschrauben oder Gummimanschetten verstellbar und können somit den vorgegebenen Flüssigkeitsmengen angepaßt werden. Die Trägerplatte mit den beschriebenen Einrichtungen wird als oberer Abschluß in ein Dewar-Gefäß von ca. 1 l Inhalt und einer lichten Weite von ca. 95 mm eingesetzt.

1.2 Elektrische Meßeinrichtung

Die Widerstandsänderungen der Thermistoren (Philips, Type B 8 320 05 B/2k2) werden in bekannter Weise in einer Brückenschaltung

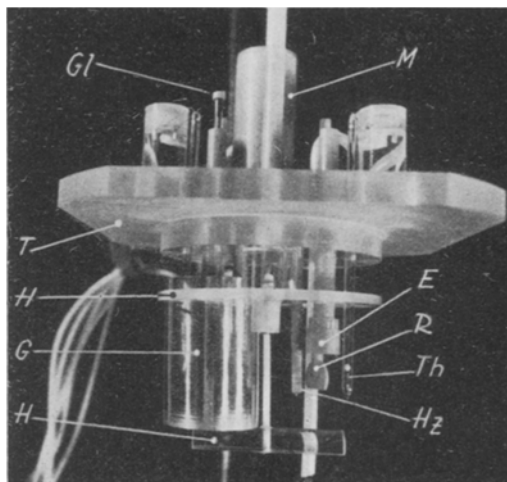


Abb. 1. Die Trägerplatte des Kalorimeters mit den darauf befestigten Teilen; das rechte Reaktionsgefäß ist abgenommen

gemessen und mit einem Kompensationsschreiber (P. J. Kipp u. Zonen, Delft, Type Mikrograph, Mod. BD 1) registriert. Die Stromempfindlichkeit dieses Gerätes beträgt 10^{-7} A für den vollen Skalenausschlag von 21 cm. Da dieses Gerät nur mit niederohmigem Eingang zur Verfügung steht, wurden aus Impedanzgründen Thermistoren mit einem Kaltwiderstand von $R_{25} = 2200 \Omega$ gewählt. Die zur Erreichung der geforderten Empfindlichkeit der Meßanordnung notwendige Brückenspannung beträgt ca. 1 Volt und wird von einem Luftsauerstoffelement genügender Kapazität geliefert. Beim Aufbau der Brücke muß auf eine thermospannungsfreie Verdrahtung besonders geachtet werden.

Da wir auf Grund von Vorversuchen trotz des relativ geringen Stromflusses durch die Thermistoren eine für den Temperaturgang störende Eigenerwärmung feststellen konnten, wurde als Gegenmaßnahme ein besonderer Meßvorgang eingehalten, welcher unserer Kenntnis nach bei Thermistorbrücken erstmalig zur Anwendung gelangt:

Die Brückenspannung wird von einem mit Synchronmotor gesteuertem Unterbrecherkontakt (Einschaltdauer 10 sek, Stromunterbrechung 60 sek) periodisch an die Brücke gelegt. Die von den Thermistoren an die Reaktionsflüssigkeit abgegebene Wärmemenge wird damit auf ein Sechstel des ursprünglichen Wertes reduziert und die Drift des Temperaturganges im gleichen Verhältnis verbessert. Die störende Selbsterwärmung der Thermistoren und der damit verbundene Wärmefluß in die Reaktionsflüssigkeit konnte mit dieser Anordnung bei unseren Messungen weitgehend ausgeschaltet werden. Ein weiterer Vorteil dieser Meßwertregistrierung ist in einer ständigen Kontrolle der Nullpunktlage des Kompensationsschreibers zu sehen (s. Abb. 2).

Die elektrische Energie für die Heizer wird einem Akkumulator (4 V, 80 Ah) über einen variablen Vorwiderstand entnommen. Die Bestimmung der Heizleistung erfolgt durch Messung von Stromstärke, Widerstand und Zeit. Die Heizer sind so dimensioniert, daß diese Meßwerte in brauchbaren Größenordnungen liegen, etwa 100 mA, 10 Ω und 100 sek. Eine zeitweise Überprüfung des Heizwiderstandes ist angebracht.

2. Methodik

Zur Messung sind folgende vorbereitende Arbeiten und Handgriffe vorzunehmen:

1. Präparate in die Substanzbecher einwiegen. Unsere Einwaagen liegen zwischen 0,03 und 0,2 g, das Eigengewicht der Substanzbecher ist ca. 0,7 g.

2. Genau gleiche Mengen bidestilliertes Wasser in die Reaktionsgefäße einbringen.

3. Etwa 80 ml bidestilliertes Wasser zur Bildung einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre in das Dewar-Gefäß füllen.

4. Apparatur zusammenstellen und Rührwerk einschalten. Es ist darauf zu achten, daß die Rührer, Thermistoren und Heizer entsprechend der Menge

der Reaktionsflüssigkeit justiert sind. Die Position der Substanzbecher ist so zu wählen, daß diese etwa bis zur Hälfte in das Wasser eintauchen.

5. 15 Min. lang Temperatúrausgleich des Systems abwarten.

6. Mit Hilfe der getrennten Heizer ist der Gang anschließend so einzustellen, daß eine schwache Drift gegen den zu erwartenden Reaktionsausschlag auftritt. Eine mehrmalige Betätigung der Heizer ist notfalls erforderlich.

7. Wasserwertbestimmung für jedes Reaktionsgefäß mit Hilfe der Heizer getrennt vornehmen.

8. Einwurf der Substanzen durch Drücken auf den Glasstab der Einwurfvorrichtung.

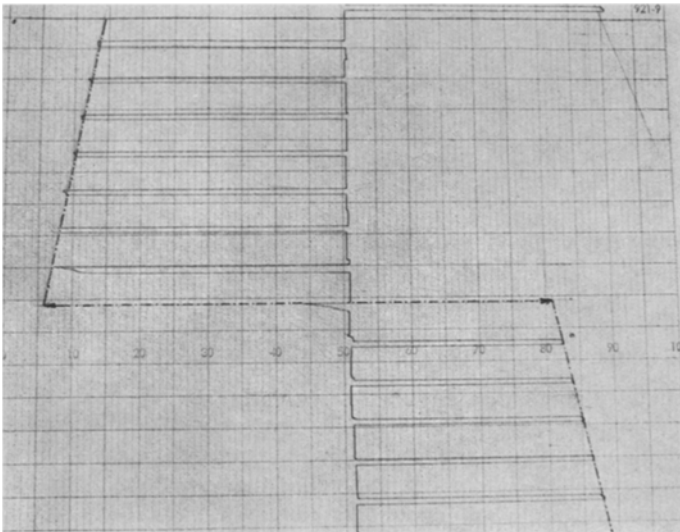


Abb. 2. Reproduktion eines Diagrammes des Kompensationsschreibers. Der Verlauf des Ganges ist strichpunktiert nachgezogen. Man sieht deutlich das Verhältnis 1:6 bei den Ausschlägen im Diagramm

9. Zweite Wasserwertbestimmung zur Kontrolle durchführen.

Zu Punkt 2 und 3: Das bidestillierte Wasser wird einer Vorratsflasche entnommen, die sich zum Temperatúrausgleich im Meßraum befindet.

Die erreichte Stabilität der Meßanordnung gestattet die Durchführung eines Versuches innerhalb von 45 Min.

3. Experimentelle Ergebnisse

Die Leistungsfähigkeit des Kalorimeters wurde durch die Bestimmung der integralen Lösungswärmen von KCl (p. a.) in bidestilliertem Wasser von 25° C geprüft. Zur Verwendung gelangten KCl-Präparate der Firmen Merck und Mallinckrodt. Abb. 2 zeigt die Reproduktion eines Schreiberdiagrammes, das bei einem kalorimetrischen Versuch erhalten wurde. Die Genauigkeit der elektrischen Meßeinrichtung ist praktisch durch die Genauigkeit des Kompensationsschreibers gegeben und beträgt in unserem Fall $\pm 1\%$ des Vollausschlages.

3.1 Absolutmessung

Bei der Absolutmessung wird nur ein Substanzbecher abgeworfen.

Für die Berechnung der integralen Lösungswärme ΔH_L gilt folgende Beziehung:

$$\Delta H_L = \frac{W \cdot A \cdot M}{G}$$

wobei W den „Wasserwert“ in cal/Skalenteil, A den Schreiberausschlag in Skt, M das Molekulargewicht und G die Einwaage in g bedeuten. In Tab. 1 sind einige Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 1. Absolutmessung der integralen Lösungswärmen von KCl in 40 ml bidestilliertem Wasser bei 25° C

Vers.	Substanz	G (g)	A (Skt)	W (cal/Skt)	ΔH_L (kcal/Mol)
1	KCl <i>Merck</i>	0,0357	92,0	0,0221	4,24
2	KCl <i>Merck</i>	0,0336	75,0	0,0255	4,25
3	KCl <i>Merck</i>	0,0357	88,5	0,0229	4,23
4	KCl <i>Merck</i>	0,0358	77,0	0,0265	4,25
5	KCl <i>Mallinckrodt</i>	0,0358	82,0	0,0252	4,29
6	KCl <i>Mallinckrodt</i>	0,0345	89,0	0,0224	4,30

3.2 Differentialmessung

Diese Messung unterscheidet sich von der Absolutmessung dadurch, daß die zu vergleichenden Substanzen zur selben Zeit gelöst werden. Dabei wird nur die Differenz im Energieinhalt der beiden Substanzen registriert.

Die volle Empfindlichkeit und Genauigkeit der Meßanordnung kann daher auch bei größeren Einwaagen ausgenützt werden.

Tab. 2 enthält eine Auswahl von Differentialmessungen KCl (*Merck*) gegen KCl (*Mallinckrodt*).

Tabelle 2. Differentialmessung der integralen Lösungswärmen von KCl in 40 ml bidestilliertem Wasser bei 25° C

Vers.	KCl I <i>Merck</i>	KCl II <i>Mall.</i>	W I (cal/Skt)	W II (cal/Skt)	A (Skt)	ΔH_L (II) — ΔH_L (I) (kcal/Mol)
7	0,1005	0,1016	0,0255	0,0220	82,0	0,09
8	0,1594	0,1673	0,0253	0,0224	72,5	0,06
9	0,2013	0,2010	0,0255	0,0220	81,0	0,08

4. Diskussion der Ergebnisse

Wie nachstehende Überlegung zeigt, ist die Bestimmung geringer Unterschiede im Energieinhalt zweier Substanzen mit Hilfe der Dif-

ferentialmessung wesentlich zuverlässiger und genauer als die Ermittlung dieses Wertes aus der Differenz zweier Absolutmessungen. Ferner ist festzuhalten, daß bei Verwendung der Differentialmessung unabhängig von der Größe der Einwaage jeweils die maximale Empfindlichkeit und Genauigkeit der Meßordnung ausgenützt wird.

Wie aus Tab. 1 entnommen werden kann, werden bei einer Einzelmessung für KCl (Merck) z. B. 4,23 kcal, für KCl (Mallin.) 4,30 kcal bei einer Einwaage von etwa 0,035 g erhalten. Die Differenz im Energieinhalt beträgt somit 0,07 kcal und ist mit einem Fehler von $\pm 0,04$ kcal behaftet. Da es sich um zwei Einzelmessungen handelt, beträgt nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz der wirkliche Fehler $\pm 0,06$ kcal (d. i. $\pm 86\%$).

Demgegenüber kann bei der Differentialmessung die Einwaage bis zum Fassungsvermögen der Substanzbecher gesteigert werden. Daraus folgt, daß bei gleicher Empfindlichkeit und Genauigkeit der Meßanordnung wie bei der Absolutmessung der Fehler im gleichen Verhältnis wie die Steigerung der Einwaage verringert wird. Wie Tab. 2 zeigt, ergibt dies z. B. bei einer Einwaage von 0,2 g KCl und einer Differenz im Energieinhalt von 0,08 kcal nur mehr einen Fehler von $\pm 0,007$ kcal (d. i. $\pm 9\%$).