

HISTORISCHE NOTIZEN ZUR CALORIMETRIE

W. HEMMINGER

Institut für Werkstoffkunde und Herstellungsverfahren, Technische Universität Braunschweig (B.R.D.)

ABSTRACT

The principles of calorimetry are presented in the context of the historical development, as follows:

- I Compensation of the heat to be measured by a phase transformation.
- II Compensation of the heat to be measured by means of thermoelectric effects.
- III Measurement of a temporal change of temperature and a heat capacity.
- IV Measurement of a local temperature difference and an apparatus factor.

EINLEITUNG

Jede heutzutage angewandte kalorimetrische Methode beruht auf Überlegungen und Experimenten, die vor Jahrzehnten und zum Teil schon vor zwei Jahrhunderten durchgeführt wurden. Eine Darstellung der historischen Entwicklung der Kalorimetrie bietet daher die Gelegenheit, die verschiedenartigen kalorischen Meßprinzipien in relativ einfacher apparativer Ausführung kennenzulernen, wodurch deren Vor- und Nachteile zumeist deutlicher erkennbar werden, als es etwa bei den heutigen kommerziellen Kalorimetern der Fall ist. Weiterhin ergibt sich eine Übersicht über die Vielfalt der Kalorimetertypen, wobei es notwendig ist - um in der Vielfalt die gemeinsamen Prinzipien zu erkennen - ein Klassifikationsschema (W. HEMMINGER und G. HÜHNE, 1979) als Leitfaden anzuwenden. Als Beschränkung dieser Darstellung ist anzuführen, daß nicht alle denkbaren kalorimetrischen Prinzipien behandelt werden, ebensowenig alle Gerätevariationen. Weiterhin werden einige Punkte der Kalorimetrie ausgeklammert, wie etwa Fragen der Kalibrierung und der Auswertung von Meßkurven. Auch die heutigen, kommerziellen Kalorimeter werden nur am Rande erwähnt, da sie keine neuen Meßprinzipien beinhalten. Kalorimetrie ist Messung von Wärme. Dabei spielt die Art der Wärmequelle ebensowenig eine Rolle wie das Meßprinzip. Jedes Gerät mit dem Wärme gemessen werden kann, ist ein Kalorimeter. Zur Messung von Wärme gibt es keine direkte Methode, Wärme wird indirekt über eine von ihr verursachte Wirkung gemessen. Die Wirkung, die beim Austausch von Wärme zwischen Probe und Probenumgebung auftritt, kann ver-

schiedenartiger Natur sein, daraus ergeben sich die verschiedenen kalorischen Meßprinzipien. Die ausgetauschte Wärme kann eine Phasenumwandlung einer geeigneten Substanz bewirken, sie kann zeitliche Temperaturänderung der Probenumgebung bewirken oder sie kann zu einem Wärmestrom - und damit zu einem Temperaturgradienten - in einem Wärmewiderstand zwischen Probe und Probenumgebung führen. Die praktisch wichtigen kalorischen Meßprinzipien sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten. Mit dieser "Klassifikation" als Grundlage wird die historische Entwicklung (bis etwa 1955) beschrieben werden.

Klassifikation der Kalorimeter nach dem Meßprinzip:

- I Kompensation der zu messenden Wärme mittels einer Phasenumwandlung.
- II Kompensation der zu messenden Wärme mittels thermoelektrischer Effekte.
- III Messung einer zeitlichen Temperaturdifferenz.
- IV Messung einer örtlichen Temperaturdifferenz.

I KOMPENSATION DES MESSEFFEKTES MITTELS EINER PHASENUMWANDLUNG

Um das Jahr 1760 entdeckte J.BLACK die "latenten Wärmen", d.h. die Phasenumwandlungswärmen. Die Tatsache, daß zugeführte Wärme die Temperatur eines Körpers nicht immer erhöht, sondern auch durch eine Phasenumwandlung "verbraucht" werden kann, wobei die Temperatur der Substanz bis zur völligen Umwandlung konstant bleibt, erscheint heute trivial. Diese Entdeckung BLACKs bedeutete für die damalige Zeit jedoch die begriffliche Trennung von Wärme und Temperatur. BLACK gab eine Meßmethode für Wärme an, die auf der Existenz der "latenten Wärme" beruht. Dabei wird eine warme Probe in die Vertiefung eines Eisblockes gelegt, die mit einem Eisdeckel geschlossen wird. Wenn die Probe auf die Temperatur des Eises abgekühlt ist, befindet sich Schmelzwasser in der Vertiefung, dessen Menge proportional zur Wärme ist, die von der Probe abgegeben wurde. Durch Wägen des Schmelzwassers konnte also die Wärmeabgabe der Probe bis auf einen Proportionalitätsfaktor bestimmt werden. Da BLACK seine Entdeckung der latenten Wärme nur mündlich weitergab, fehlte es nicht an Prioritätsansprüchen von Zeitgenossen. Unabhängig von BLACK veröffentlichte 1781 J.C.WILCKE in Stockholm eine Arbeit über latente Wärme und ihre prinzipielle Verwendbarkeit zur Wärmemessung. Damit war gegen Ende des 18. Jahrhunderts ein allgemeines kalorisches Meßprinzip gefunden, nämlich die Kompensation der zu messenden Wärme mit Hilfe der Phasenumwandlung einer geeigneten Substanz und Messung der umgewandelten Menge. Als gut geeignete, leicht erhältliche Kalorimetersubstanz erwies sich das Eis.

Das erste brauchbare sog. "E i s k a l o r i m e t e r" wurde von A.L.LA-VOISIER zusammen mit P.S. de LAPLACE um 1783 entwickelt (Bild 1).

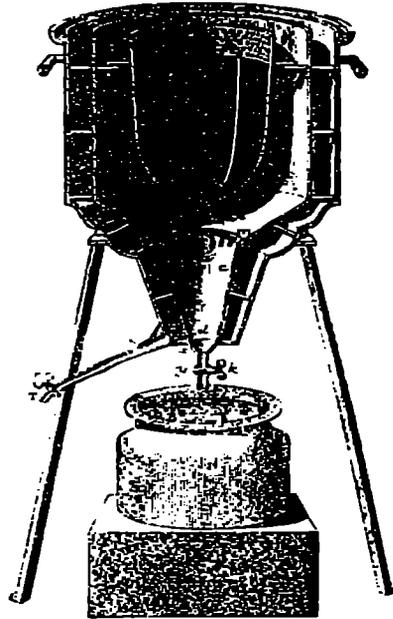


Bild 1: Eiskalorimeter von A.L.LAVOISIER und S.P. de LAPLACE (1783).

In der Probenkammer (hier ein Drahtkorb) befindet sich das Untersuchungsobjekt, ein Tier, eine brennende Kerze oder eine eingeworfene heiße Probe. Die Probenkammer ist von Eisstücken der Temperatur 0°C umgeben. Durch die von der Probe abgegebene Wärme schmilzt ein Teil des Eises, das Schmelzwasser fließt ab und wird gewogen. LAVOISIER und LAPLACE gaben die gemessenen Wärmen in Gewichtseinheiten des Schmelzwassers an. Die praktische Verwendbarkeit dieses Gerätes rührt daher, daß dieser innere Eismantel von einem Eis-Wasser Gemisch von 0°C umgeben ist, in dem die von der Umgebung einströmende Wärme durch Schmelzen von Eis kompensiert wird. Dadurch herrschen im Innern des Kalorimeters adiabatische und isotherme Verhältnisse. Die Nachteile dieses Kalorimeters sind seine große Trägheit, es ist sehr voluminös, wenig genau und benötigt lange Vorbereitungszeiten.

Erst nahezu 100 Jahre später, im Jahre 1870, beschrieb R.W.BUNSEN ein Präzisions-Eiskalorimeter mit dem genaue Wärmemessungen möglich wurden (Bild 2). Bei diesem Gerät ist der Probenbehälter (d) von einem massiven Eismantel umschlossen, das Eis befindet sich bei 0°C mit Wasser (b) im Gleichgewicht. Das Kalorimetergefäß (a) ist von einem Eis-Wasser-Gemisch von 0°C (c) umschlossen, um Adiabasie und Isothermie zu gewährleisten. Wird eine warme Probe in den Probenbehälter eingeworfen, so schmilzt ein Teil des Eismantels. Die geschmolzene Menge wird sehr empfindlich über die Dichteänderung des Eis-Wasser-Systems bei der Phasenumwandlung bestimmt, wozu eine Quecksilberfüllung (e) im Kalorimetergefäß und in einer damit in Verbindung stehenden Kapillare (g) dient.

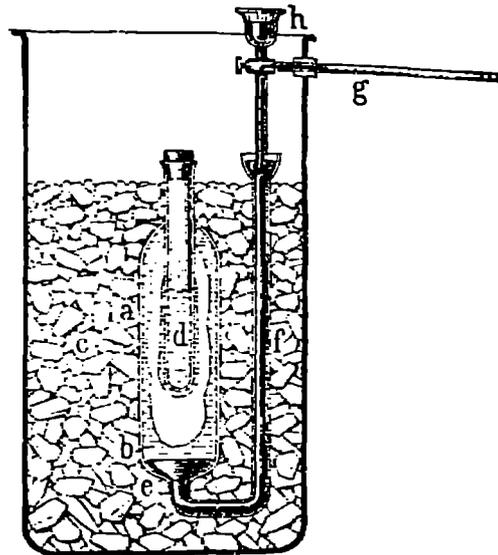


Bild 2: Eiskalorimeter von R.W.BUNSEN (1870).

D.C.GINNINGS und Mitarbeiter (1947 und 1950) bestimmten mit Hilfe eines Eiskalorimeters vom Bunsen-Typ spezifische Wärmen mit Fehlern von 0,02 %, wobei die Probeneinwurftemperaturen zwischen 100 und 600°C lagen. Um eine derart hohe Meßgenauigkeit zu erreichen, sind Vorsichtsmaßnahmen einzuhalten und Korrekturen durchzuführen.

Ein Nachteil des Eiskalorimeters ist seine festgelegte Arbeitstemperatur. Es sind jedoch auch andere Kalorimetersubstanzen verwendbar, so daß unterschiedliche (jedoch konstante) Temperaturen eingestellt werden können. Insbesondere wird auch die Phasenumwandlung flüssig-gasförmig ausgenutzt, da hierbei der Dichtesprung und damit die Empfindlichkeit des Kalorimeters um mehrere Größenordnungen höher ist als bei fest-flüssig Umwandlungen. Verwendet werden z.B. flüssige Gase (C.A.TAYLOR und Wm.H.RINKENBACH, 1924 (Sauerstoff), Ch.A.KRAUS und J.A.RIDDERHOF, 1934 (Ammoniak), R.O.WILLIAMS, 1963 (Stickstoff)) oder verschiedene Alkohole (L.K.J.TONG und W.O.KENYON, 1945 und 1946 (Toluol, Benzol)).

In seiner letzten Veröffentlichung (1887) beschrieb BUNSEN ein weiteres Phasenumwandlungskalorimeter, das "Dampf-Kalorimeter" (Bild 3). Dabei wird eine kalte Probe in strömenden, gesättigten Wasserdampf

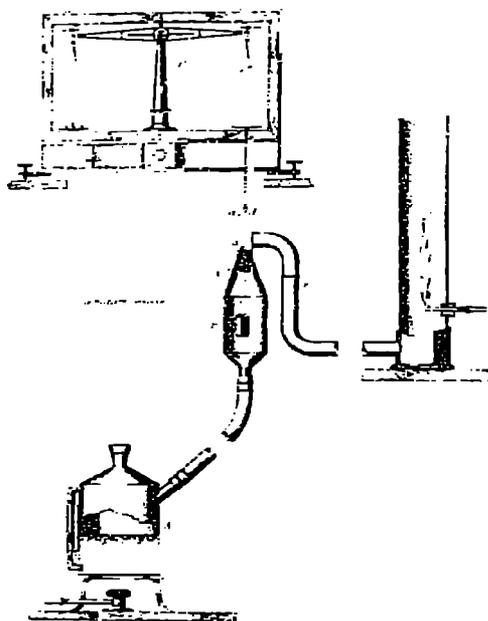


Bild 3: Dampfkalorimeter von R.W.BUNSEN (1887)
 (A Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserdampf, B Kalorimetergefäß mit Probe und Kondensatgefäß, rechts: Vorrichtung zum Absaugen des aus B strömenden Dampfes).

bekannter Temperatur gebracht. Die Kondensationswärme erwärmt die Probe auf Dampftemperatur, die Menge des kondensierten Wassers wird gewogen, sie ist ein Maß für die Wärme, die an die Probe abgegeben wurde. Bei bekannter Kondensationswärme kann so die Wärmekapazität der Probe bestimmt werden, oder umgekehrt kann bei bekannter Wärmekapazität der Probe die Kondensationswärme des Dampfes bestimmt werden.

Kalorimeter mit Phasenumwandlung einer Kalorimetersubstanz werden heute i.a. nicht mehr zur Wärmemessung eingesetzt, da die umständliche Handhabung und langwierige Meßprozedur einen großen Nachteil im Vergleich zu modernen kommerziellen Kalorimetern darstellt.

II KOMPENSATION DER ZU MESSENDEN WÄRME MITTELS THERMOELEKTRISCHER EFFEKTE

Tauscht die Probe Wärme mit einem elektrischen Heiz- bzw. Kühlelement aus, so kann durch geeignete Regelung der elektrischen Leistung der fließende Wärmestrom so kompensiert werden, daß die Temperatur der Probe im Idealfall konstant bleibt. Endotherme Meßeffekte können mit Joulescher Heizung, exotherme Meßeffekte mittels Peltierkühlung kompensiert werden. Im Jahre 1901 hat H.v.STEINWEHR die thermoelektrische Kompensation zum ersten Mal angewandt. 1906 beschrieb J.N.BRÜNSTED ein Kalorimeter, das hier kurz beschrieben werden soll (Bild 4).

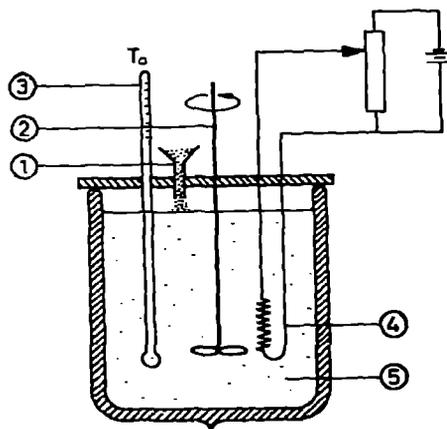


Bild 4: Schematische Darstellung des Kalorimeters von J.N.BRÜNSTED (1906).

In einem Isoliergefäß befinden sich ein Thermometer (3), ein Rührer (2) und eine elektrische Heizspirale (4). BRÜNSTED wollte die endotherme Lösungswärme bestimmter Salze (1) in Wasser (5) messen. Nach Zugabe des Salzes wurde die Heizleistung derart geregelt, daß die Temperatur der Lösung konstant blieb. Die elektrisch freigesetzte Wärme ist gleich der endothermen Lösungswärme. Die Vorteile dieser Kompensationsmethode sind offensichtlich:

Keine Kalibrierung, bequeme und genaue Messung elektrischer Größen, die Flüssigkeit behält konstante Temperatur, d.h. das Null-Instrument, das Thermometer, kann sehr empfindlich sein, muß jedoch nicht geeicht sein und es gibt im Prinzip keine Fehler durch Wärmelecks, da die Temperatur konstant bleibt.

W.DUANE veröffentlichte 1910 eine Arbeit, in der über die freiwerdende Wärme radioaktiver Substanzen berichtet wird. Zur Messung dieser Wärmen entwickelte DUANE ein Zwillingskalorimeter mit elektrischer Kompensation der zu messenden Wärme (Bild 5). Zwei geschlossene Gefäße (A, A') sind etwa zur Hälfte mit ei-

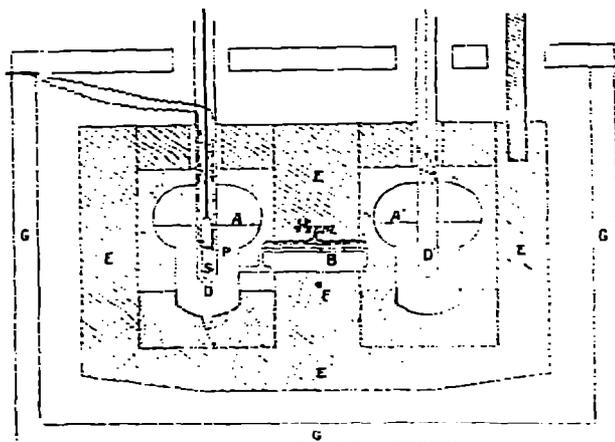


Bild 5: Kalorimeter von W.DUANE (1910).

ner leicht flüchtigen Flüssigkeit gefüllt, in die Probenbehälter (D,D') eintauchen. Beide Gefäße sind unterhalb des Flüssigkeitsspiegels über eine Kapillare verbunden, in der sich eine kleine Luftblase (B) befindet. Wird in der Probe (S) Wärme frei, so verdampft etwas von der umgebenden Flüssigkeit, der Druck steigt an und die Blase verschiebt sich. DUANE kompensierte diese Verschiebung mit Hilfe eines Peltier-Elementes (P) im Probenbehälter. Er er-

wähnt auch die Möglichkeit, den Vergleichsprobenbehälter (hier D') elektrisch zu beheizen und so die Verschiebung der Luftblase zu kompensieren. Bei einer Empfindlichkeit von ca. $8 \cdot 10^{-4}$ J/mm Verschiebung konnte DUANE mit Hilfe elektrischer Kompensation Wärmeströme ab etwa 4 m J/h messen.

Diese Anwendungen der thermoelektrischen Kompensation waren Einzelfälle und erst M.TIAN (1923) hat dieses Meßprinzip allgemein in die Kalorimetrie eingeführt, indem er ein Kalorimeter entwickelte, das zur Wärmemessung bei verschiedenartigen Proben und Reaktionen geeignet war. In TIANS Kalorimeter ist die zylindrische Probenzelle mittels zweier getrennter Thermoelement-Säulen mit der Umgebung verbunden. Die eine dient als Nullinstrument, die andere zum Kühlen oder bei endothermen Effekten zum Heizen, was durch Umschalten der Stromrichtung in der Säule leicht möglich ist. Durch Verwendung vieler hintereinander geschalteter Thermoelemente erzielte TIAN eine hohe Empfindlichkeit. E.CALVET hat ab 1948 diesen Kalorimetertyp weiter verbessert und zum Zwillingskalorimeter erweitert, wobei allerdings das TIANSsche Kompensationsprinzip in den Hintergrund trat und die Messung einer örtlichen Temperaturdifferenz (Wärmeleitungs-Kalorimeter, s.u.) zum Meßprinzip wurde. Die enorme Empfindlichkeit und Stabilität der Geräte nach TIAN-CALVET erlaubte zum ersten Mal die Messung geringster Wärmeströme bei lange andauernden biologischen Prozessen (E.CALVET und H.PRAT, 1958).

Der erste, der die elektrische Kompensation einer zu messenden Wärme im sog. "Scanning"-Betrieb vollzog, war C.SYKES (1935) (Bild 6). Die Probe (A), deren spezifische Wärme gemessen werden soll, befindet sich in einem zeitlinear aufheizbaren Ofen (B). Die Probe wird während des Aufheizens mit einer eigenen Heizung (C) derart beheizt, daß ihre Temperatur der Ofentemperatur immer gleich ist. Unter adiabatischen Verhältnissen, d.h. bei Temperaturgleichgewicht zwischen Probe und Umgebung, ergibt sich aus der gemessenen Heizenergie der Probe und der bekannten Temperaturerhöhung die spezifische Wärme der Probe. SYKES bestimmte auf diese Weise u.a. die spezifische Wärme von Messing, die aufgrund von Ordnungseffekten im Mischkristall eine starke Anomalie zwischen 400 und 500°C zeigt.

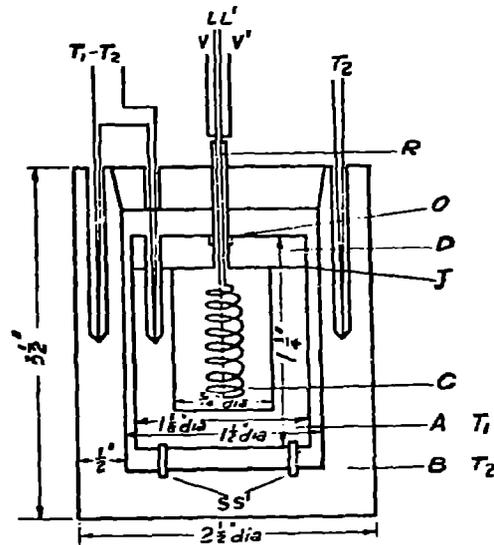


Bild 6: Scanning-Kalorimeter von C.SYKES (1935).

Im Jahre 1952 beschrieben L.M.CLAREBROUGH et al. das erste adiabatische Scanning-Zwillingskalorimeter. Bis zu Temperaturen von 600°C konnte damit während des Aufheizens die Differenz der zugeführten Heizleistungen zwischen einer Probe und einer inaktiven Vergleichsprobe gemessen werden, um so die geringen Wärmeströme beim Ausheilen von Gitterdefekten in verformten Metallen zu bestimmen. Dieses Kalorimeter von CLAREBROUGH et al. ist das erste der heute allgemein als "DSC" (Differential-Scanning-Calorimeter) bezeichneten Geräte. Während bei den isotherm arbeitenden Kalorimetern i.a. eine Kompensation exothermer Effekte mittels Peltier Kühlung notwendig ist, wird bei den Scanning-Geräten lediglich die elektrische Leistung der Probenheizung während eines exothermen Effektes soweit zurückgestellt - bzw. bei einem endothermen Effekt soweit verstärkt - daß eine konstante Aufheizgeschwindigkeit bestehen bleibt.

III MESSUNG EINER ZEITLICHEN TEMPERATURDIFFERENZ

Parallel zur Entwicklung der Phasenumwandlungs-Kalorimeter verlief die Entwicklung einer weiteren kalorimetrischen Methode. Die Wirkung der zu messenden Wärme besteht hierbei in der Temperaturänderung eines Körpers (Kalorimetersubstanz) mit dem die Probe Wärme austauscht. Die Meßgröße ist die zeitliche Temperaturdifferenz der Kalorimetersubstanz. Das einfachste Beispiel hierfür ist das **k l a s s i s c h e M i s c h u n g s - K a l o r i m e t e r** (Bild 7). Dabei wird eine Probe einer bestimmten Temperatur in eine Kalorimeterflüssigkeit bekannter Temperatur und Wärmekapazität gebracht. Die Endtemperatur im Gleichgewicht wird gemessen. Aus der Energiebilanz wird die von der Probe abgegebene Wärme bestimmt, denn diese muß ja gleich der Wärme sein, die von der Kalorimeterflüssigkeit aufgenommen wird. Die Voraussetzungen der Mischungskalorimetrie sind:

1. Die Wärmekapazität der Kalorimetersubstanz - genauer die Wärmekapazität der an der Temperaturerhöhung teilnehmenden Kalorimeterbestandteile - muß bekannt sein (hierzu sind Kalibrierversuche notwendig).
2. Reproduzierbare, kalibrierte Thermometer müssen verfügbar sein.

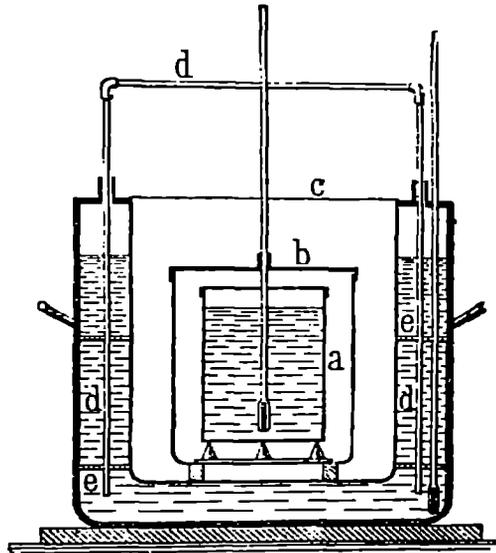


Bild 7: Klassisches Mischungskalorimeter (a Kalorimetergefäß, b Konvektions- und Strahlungsschild, c Deckel, d Hubrührer, e Thermostatengefäß mit Wasser).

Als Kalorimetersubstanz ist seit alters her das leicht verfügbare Wasser gebräuchlich. Seine spezifische Wärme wurde zu "Eins" festgelegt. Schwieriger zu erfüllen waren die Anforderungen an das Thermometer, d.h. die Entwicklung der Mischungskalorimetrie war mit der Entwicklung der Thermometer verknüpft (FAHRENHEIT 1709, REAUMUR 1730, CELSIUS 1742).

Die Entwicklung der Eiskalorimeter und der Mischungskalorimeter lief zeitlich parallel und es waren vielfach dieselben Wissenschaftler, die beide Methoden anwandten. Sowohl J.BLACK als auch J.C.WILCKE haben im letzten Drittel des 18.Jahrhunderts Experimente mit Mischungskalorimetern durchgeführt. Der englische Arzt A.CRAWFORD führte zahlreiche verschiedenartige Experimente mit Mischungskalorimetern durch (1788), darunter auch die vermutlich ersten Messungen der Wärmeproduktion von Lebewesen.

Als herausragende Repräsentanten der Mischungskalorimetrie seien V.H.REGNAULT und M.BERTHELOT genannt. REGNAULT vervollkommnete ab 1840 die Mischungskalorimetrie durch äußerst präzise Arbeitsweise. Er entwickelte eine Korrekturformel, die von L.PFAUNDLER aus Innsbruck erweitert wurde und als REGNAULT-PFAUNDLERSche Korrekturformel bekannt ist. Sie berücksichtigt den sog."Gang" des Kalorimeters, der von nicht vermeidbaren Wärmelecks herrührt. BERTHELOT (1827-1907), einer der höchstdekorierten Wissenschaftler Frankreichs, gilt als Begründer der Thermochemie, z.B. gehen die Begriffe exotherm und endotherm auf ihn zurück. BERTHELOTs thermochemische Messungen waren von einer experimentellen Methode beherrscht, der Verbrennung der Probenstanz in überschüssigem Sauerstoff in der "Kalorimetrischen Bombe" (s.u.).

An dieser Stelle soll eine kurze Übersicht über die verschiedenen Ausführungsformen der Mischungskalorimeter gegeben werden. Das gemeinsame Prinzip ist immer der Wärmeaustausch, das "Mischen" der Wärme, zwischen Kalorimetersubstanz und Probe, wobei diese Wärme auch infolge einer Reaktion mit der Kalorimetersubstanz entstehen kann. Gemessen wird die Temperaturänderung der Kalorimetersubstanz, deren Wärmekapazität bekannt ist.

Mischungskalorimeter mit flüssiger Kalorimetersubstanz.

1. Beim klassischen Mischungskalorimeter wird die Probe direkt in die Kalorimeter-Flüssigkeit gebracht (s.o. und Bild 7).
2. Ein Reaktionsgefäß ist in der Kalorimeterflüssigkeit versenkt (Bild 8). Schon A.CRAWFORD (1788) verwendete derartige Kalorimeter zur Messung von Verbrennungswärmen und tierischer Wärmeproduktion, wobei in das Reaktionsgefäß Luft eingeleitet und die gasförmigen Reaktionsprodukte abgeführt wurden.

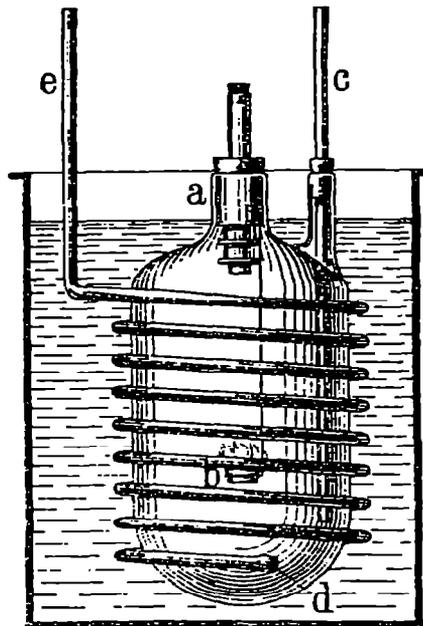


Bild 8: "Offenes" Verbrennungskalorimeter
 (a Stopfen, b Probenhalter mit Probe,
 c Luftzuleitung, d Ausströmöffnung,
 e Ausströmröhr).

3. Wenn das Reaktionsgefäß druckdicht verschlossen ist, spricht man von "Kalorimetrischer - Bombe". Sie geht nach Berichten von CRAWFORD auf J.PRIESTLEY zurück. CRAWFORD bestimmte damit die Bildungswärme von Wasser, indem er ein Knallgasgemisch durch elektrische Zündung zur Reaktion brachte. Dabei war die Bombe in einen Wasserbehälter

ter eingeschraubt, die Temperaturerhöhung des Wassers wurde gemessen. M.BERTHELOT führte ab etwa 1881 die Verbrennung der Probe in einem geschlossenen Gefäß unter Sauerstoff-Überdruck ein, um eine schnelle und vollständige Verbrennung zu gewährleisten (Bild 9).

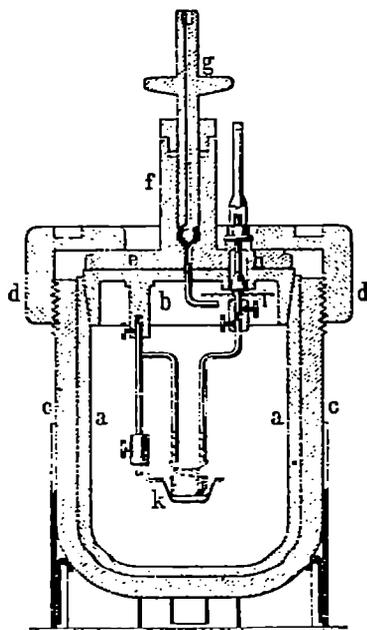


Bild 9: Kalorimetrische Bombe.
(a, c Reaktionsgefäß, b, d, e Deckel mit
Zuhaltevorrichtung, f, g Gaseinleitung,
h, i Stromdurchführung, k Probenbehälter).

Mischungskalorimeter mit fester Kalorimetersubstanz.

Anstelle einer flüssigen Kalorimetersubstanz läßt sich auch eine feste Substanz verwenden. Dies sind die sog. " a n e r o i d e n " K a l o r i - m e t e r . Besonders geeignet sind Metalle. Die Vorteile dieser Kalorimeter sind die absolute Konstanz der Wärmekapazität, da ein Verdampfen oder Verspritzen von Kalorimetersubstanz ausgeschlossen ist. Der Nachteil ist, daß der Wärmeaustausch durch Wärmeleitung vor sich geht, also nicht durch Rühren beschleunigt werden kann.

1. Das erste aneroides "Einwurf-Kalorimeter" wurde von W.NERNST et al. 1910 beschrieben (Bild 10). Die Probe wird in einen Kupfer-Körper (K) eingeworfen, die Temperaturänderung wird mit einer Reihe von Thermoelementen (T) gemessen, die zwischen Kalorimetersubstanz und den isothermen Deckel geschaltet sind.

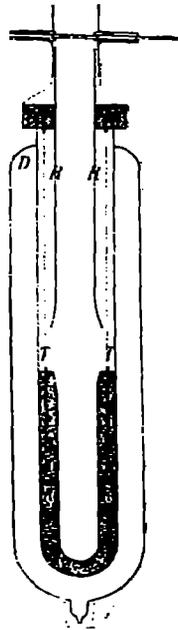


Bild 10: Aneroides Einwurfkalorimeter von W.NERNST et al. (1910).

2. A.EUCKEN und L.MEYER (1928) haben die Kalorimetersubstanz als Gefäß (A) ausgebildet und darin Proben verbrannt (Bild 11). O.KUBASCHEWSKI und W.A.DENCH beschrieben 1955 ein ähnliches Kalorimeter. Dabei wird im Innern eines Aluminiumgefäßes eine Metallpulvermischung durch elektrische Beheizung zur Reaktion aktiviert. Der Temperatur-Zeit-Verlauf der Kalorimetersubstanz, des massiven Gefäßes, wird aufgezeichnet und nach dem Experiment mit Hilfe der elektrischen Heizung nachgefahren. Die elektrische Energie, die ja einfach zu messen ist, ist dann gleich der Reaktionswärme.

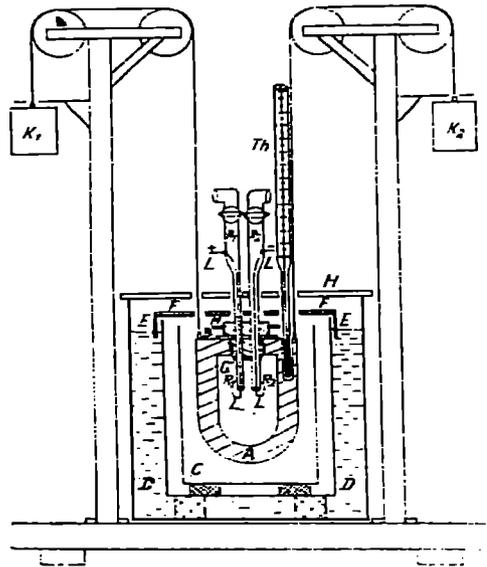


Bild 11: Kalorimeter von A.EUCKEN und L.MEYER (1928).

3. Auch ein Teil der sog. " V e r f o r m u n g s - K a l o r i m e t e r " ist formal den aneroiden Mischungskalorimetern zuzurechnen. Dabei wird ein Festkörper plastisch verformt, um aus der Differenz zwischen Verformungsarbeit und während der Verformung freiwerdender Wärme (meist aus der Temperaturänderung der Probe bestimmt) die in der Probe gespeicherte Energie struktureller Defekte zu bestimmen. H.HORT (1906) führte als erster derartige Messungen an Eisen durch.

Zur Steigerung der Meßgenauigkeit werden die Mischungskalorimeter oft adiabatisch betrieben, d.h. die Temperatur der Umgebung wird der Temperatur der Kalorimetersubstanz fortwährend angeglichen, um Wärmeecks zu unterdrücken (H.J.JAMIN, 1870; T.W.RICHARDS et al., 1905).

Bisher wurde der Fall betrachtet, daß der bekannten Kalorimetersubstanz eine unbekannte Wärme zugeführt wird und die resultierende Temperaturänderung gemessen wird. Es ist natürlich auch möglich, einer Substanz unbekannter Wärmekapazität eine genau bekannte Wärme zuzuführen, die dadurch bewirkte Temperaturerhöhung zu messen und daraus die Wärmekapazität zu bestimmen. Diese Methode ("Umgekehrte Kalorimetrie") ist auch heute noch die wichtigste zur Messung spezifischer Wärmen, insbesondere bei tiefen Temperaturen. Die Methode der umgekehrten Kalorimetrie wurde schon 1845 von J.P.JOULE angewandt, um die spezifische Wärme von Flüssigkeiten zu bestimmen. JOULE benutzte dazu eine Zwillingsanordnung mit Wasser als Vergleichssubstanz. Um 1780 wurde diese Methode in Unkenntnis der Arbeiten von JOULE wiederentdeckt, wobei sich vor der französischen Akademie der Wissenschaften ein Prioritätenstreit zwischen M.J.JAMIN und L.PFAUNDLER, dessen Belarge von V.H.REGNAULT vertreten wurden, erhob. Die entscheidende experimentelle Ausarbeitung der Methode der umgekehrten Kalorimetrie geschah auf Anregung von W.NERNST durch A.EUCKEN im Jahre 1909. NERNST veröffentlichte 1910 und 1911 Messungen von spezifischen Wärmen, die in einem solchen, von EUCKEN entwickelten, Kalorimeter (Bild 12) durchgeführt wurden. In dem verwendeten Kalorimeter hängt die

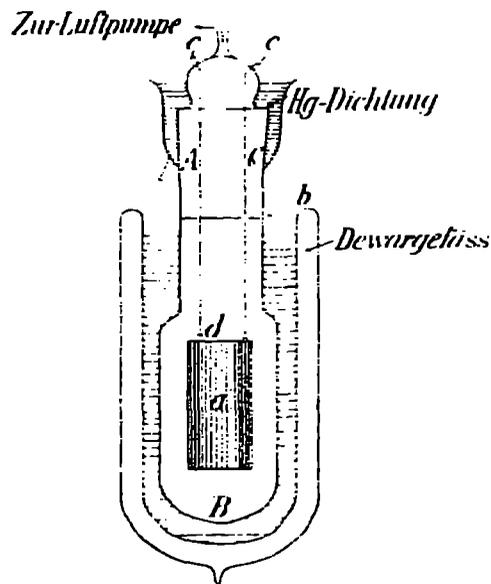


Bild 12: Kalorimeter von A.EUCKEN (und W.NERNST) (1909).

Probe (a) in einem evakuierten Gefäß (B) an den Zuleitungen der elektrischen Heizung. Diese besteht aus einem Platindraht und ist im Probeninnern untergebracht. Der Platindraht wird gleichzeitig als Widerstandsthermometer verwendet. Das Probengefäß ist von flüssigem Gas umgeben, z.B. von Wasserstoff. Durch schrittweises Aufheizen mit bekannter elektrischer Energie und Messen der geringen Temperaturerhöhung (ca. 2 K), bestimmte NERNST spezifische Wärmen "punktweise" bei tiefen Temperaturen.

IV MESSUNG EINER ÖRTLICHEN TEMPERATURDIFFERENZ

Als letzte kalorimetrische Methode soll die Wärmemessung durch Messung einer örtlichen Temperaturdifferenz betrachtet werden.

Das gemeinsame Kennzeichen dieser Kalorimeter ist, daß in einem Medium, durch das Wärme strömt, eine Temperaturdifferenz gemessen wird. Die gemessene Temperaturdifferenz ist proportional zum Wärmestrom, der Proportionalitätsfaktor muß mit Hilfe von Kalibrierversuchen ermittelt werden. Es gibt zwei Typen dieser Kalorimeter, sie unterscheiden sich in der Art des Wärmetransportes durch das Medium: die **S t r ö m u n g s k a l o r i m e t e r** und die **W ä r m e l e i t u n g s k a l o r i m e t e r**.

Beim **S t r ö m u n g s k a l o r i m e t e r** geschieht der Wärmetransport durch erzwungene Konvektion. Die zu messende Wärme wird entweder im fließenden Medium selbst frei (Bild 13) oder sie wird von außen auf das strömende

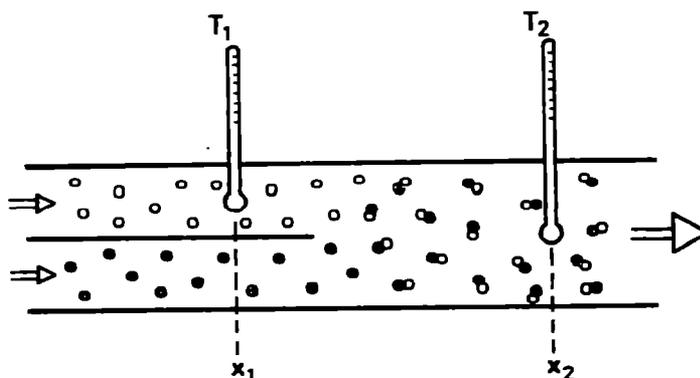


Bild 13: Strömungskalorimeter (schematisch). Zwei reaktionsfähige Flüssigkeiten mischen sich im Kalorimeter.

Medium übertragen, etwa beim Erhitzen eines Rohres mit einer Flamme. In beiden Fällen wird die Temperatur an zwei Orten (x_1 und x_2) des strömenden Mediums gemessen, einmal vor und einmal nach der Wärmeaufnahme durch das Medium.

M.J.JAMIN (1870) bestimmte spezifische Wärmen von Gasen in einem Strömungskalorimeter, wobei durch elektrische Beheizung eine bekannte Leistung an das strömende Gas übertragen wurde. Aus der elektrischen Leistung, der strömenden Gasmenge und der sich einstellenden Temperaturdifferenz vor und nach der Heizspirale ist die spezifische Wärme bestimmbar. Als Beispiel für den Fall der von außen auf das strömende Medium übertragenen Wärme sei ein 1895 beschriebenes Kalorimeter zur Heizwertbestimmung von Gasen angeführt (nach H.JUNKERS). Eine Gasflamme brennt im Innern des Kalorimeters, das im wesentlichen aus einem Wärmeaustauscher (Kühler) besteht. Die Temperaturdifferenz, die sich bei stationären Verhältnissen zwischen dem ein- und ausströmenden Wasser einstellt, ist der Verbrennungswärme proportional.

Die wichtigste Ausführungsform der Kalorimeter mit Messung einer örtlichen Temperaturdifferenz sind die Wärmeleitungs-kalorimeter (heat-flux-calorimeter) mit Festkörper-Wärmewiderstand (Bild 14). Im Prinzip

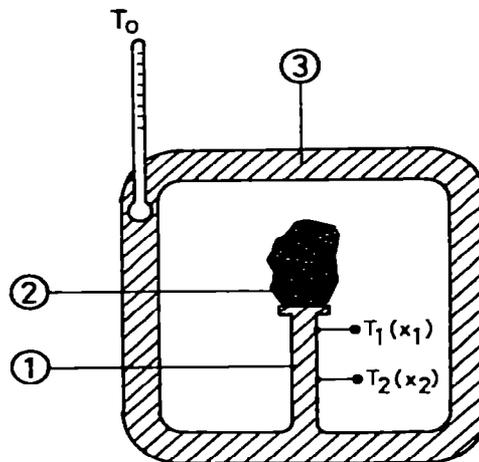


Bild 14: Wärmeleitungs-Kalorimeter (schematisch).

ist die Probe über einen definierten thermischen Widerstand mit der Umgebung (3), meist einem regelbaren Ofen, verbunden. Wird in der Probe (2) Wärme frei, so strömt diese durch den Widerstand (1) zur Umgebung. Dies führt zu einem Temperaturgradienten im Widerstand, die gemessene Temperaturdifferenz ($T_1 - T_2$) ist proportional zum Wärmestrom. Mißt man diese Differenz als Funktion der Zeit (und ist der Kalibrierfaktor bekannt), so ergibt das zeitliche Integral darüber die zu messende Wärme.

Die Wärmeleitungs-Kalorimeter werden in Zwillingsanordnung gebaut, man mißt nur die Differenz der Wärmeströme zwischen der Umgebung und den beiden gleichartigen kalorimetrischen Systemen, von denen eines die Probe und das andere eine inerte Vergleichsprobe enthält. Wenn die Anordnung bezüglich der thermischen Eigenschaften symmetrisch ist, so ist die gemessene Temperaturdifferenz proportional zum Wärmestrom, der infolge einer Reaktion in die Probe fließt oder von ihr abgegeben wird. Diese Kalorimeter werden im Scanning-Betrieb benutzt, d.h. die Umgebung (der Ofen) wird zeitlinear aufgeheizt.

Die geschichtliche Entwicklung der Wärmeleitungs-Kalorimeter geschah auf zwei Wegen. Einmal durch Weiterentwicklung der von W.C.ROBERTS-AUSTEN 1899 eingeführten Differenz-Thermo-Analyse (DTA) zur quantitativen Methode, was das Verdienst von S.L.BOERSMA ist (1955). Die entscheidenden Schritte hin zur kalibrierbaren Wärmemessung waren die Herausnahme der Temperaturfühler aus der Probensubstanz und ihre Integration in eine definierte Wärmeleitstrecke, die ein fester Bestandteil des Gerätes ist.

Der zweite Weg war die Wärmeflußmessung über Thermosäulen, die im Kalorimeter von M.TIAN (1923) zwar prinzipiell möglich war, jedoch erst von E.CALVET (ab 1948) als eigenständige Meßmethode eingeführt wurde. Die Wärmeleitungs-Kalorimeter sind also die jüngsten Mitglieder in der Kalorimeterfamilie, was hier die Kürze ihrer Behandlung rechtfertigt. Trotzdem gehört die Mehrzahl der heute erhältlichen kommerziellen Geräte zu den Wärmeleitungs-Kalorimetern, die entweder nach dem auf BOERSMA zurückgehenden Prinzip oder nach dem Prinzip von TIAN-CALVET Wärme messen.

SCHLUSSBEMERKUNG

Wenn auch seit über zwei Jahrzehnten keine neue kalorische Meßmethode Anwendung fand, so ist doch eine immense technische Entwicklung offensichtlich. Dabei haben sich vor allem diejenigen Meßprinzipien durchgesetzt, die mit Hilfe elektronischer Methoden vervollkommenet, automatisiert und miniaturisiert werden konnten. Daher sind heute die Wärmeleitungskalorimeter und die Kalorimeter mit Leistungskompensation dominierend. Diese Scanning-Geräte sind vielseitig einsetzbar und weisen einen hohen Bedienungs- und Meßkomfort auf, was durch elektronische Regelung, elektrische Temperaturmessung und kontinuierliche Registrierung der Meßwerte mittels elektronischer Schreiber möglich wurde. Zusammen mit der Verwendung besserer Materialien und Bauteile sowie der Anwendung neuer Techniken der Materialbearbeitung, führte der Einsatz der Elektronik zu kleinen Zeitkonstanten kompakter Meßsysteme, kurzen Meßzeiten und einer Erweiterung der Meßbereiche zu höheren und tieferen Temperaturen hin. Einen gewissen Abschluß in der Entwicklung der Kalorimeter stellt die zur Zeit stattfindende Einbeziehung der elektronischen Datenverarbeitung dar, die zur unmittelbaren automatischen Auswertung der Meßwerte führt.

TABELLARISCHE ÜBERSICHT

Kalorimeter mit Kompensation des Meßeffectes

- 1760 J.Black (latente Wärme, Eisblock-Kalorimeter)
- 1781 J.C.Wilcke (latente Wärme, Prinzip des Eis-Kalorimeters)
- 1783 A.L.Lavoisier und P.S.de Laplace (Eis-Kalorimeter)
- 1870 R.W.Bunsen (Präzisions-Eis-Kalorimeter)
- 1887 R.W.Bunsen (Dampf-Kalorimeter)
- 1901 H.v.Steinwehr (elektrische Heizung)
- 1910 W.Duane (isothermes Zwillings-Kalorimeter mit elektrischer Kompensation)
- 1923 M.Tian (elektrische Kompensation, Heizung und Kühlung)
- 1935 C.Sykes (elektrische Kompensation im adiabatischen Scanning-Betrieb)
- 1952 L.M.Clarebrough, M.E.Hargreaves, D.Michell, G.W.West (elektrische Kompensation im adiabatischen Scanning-Betrieb eines Zwillings)

Kalorimeter mit Messung einer Temperaturdifferenz

- 1760 J.Black (Mischungs-Kalorimetrie)
- 1781 J.C.Wilcke (Mischungs-Kalorimeter)
- 1788 A.Crawford (Mischungs-Kalorimeter in verschiedenen Ausführungsformen)

- 1840 V.H.Regnault (Präzisionsmessungen mit Mischungs-Kalorimetern)
 1845 J.P.Joule (Messung spezifischer Wärmen mit elektrischer Beheizung
 (Zwilling))
 1881 M.Berthelot (Kalorimetrische Bombe)
 1870 M.J.Jamin (Strömungs-Kalorimeter zur Messung spezifischer Wärmen)
 1895 (Junkers) (Strömungs-Kalorimeter zur Heizwertbestimmung)
 1909 A.Eucken (und W.Nernst) (Messung spezifischer Wärmen bei tiefen
 Temperaturen)
 1910 W.Nernst, F.Koref, F.A.Lindemann (Aneroides Kalorimeter)
 1923 M.Tian (Wärmeleitungs-Kalorimeter mit Thermosäule)
 1925 A.Eucken und L.Meyer (Aneroides Verbrennungs-Kalorimeter)
 1948 E.Calvet (Zwillings-Wärmeleitungs-Kalorimeter mit Thermosäulen)
 1955 S.L.Boersma (Entwicklung der Differenz-Thermo-Analyse zur Kalorimetrie)

LITERATUR

- BERTHELOT, M. (1881): Ann.Chim.Phys. 23, 160
 BLACK, J. (1760): s. z.B. Encyclopaedia Britannica, 1973
 BOERSMA, S.L. (1955): J.Am.Ceram.Soc. 38, 281
 BRÖNSTED, J.N. (1906): Z.Phys.Chem. 56, 645
 BUNSEN, R.W. (1870): Ann.Phys. 141, 1
 BUNSEN, R.W. (1887): Ann.Phys.N.F. 31, 1
 CALVET, E. (1948): C.R.Hebd.Seances Acad.Sci. 226, 1702
 CALVET, E. und PRAT, H. (1958): Récents Progrès en Microcalorimétrie, Dunod,
 Paris
 CLAREBROUGH, L.M., HARGREAVES, M.E., MICHELL, D. und WEST, G.W. (1952): Proc.
 Roy.Soc. London, Ser. A 215, 507
 CRAWFORD, A. (1788): Experiments and Observations on Animal Heat and the
 Inflammation of Combustible Bodies. Second
 Edition, London
 DUANE, W. (1910): Le Radium 7, 260
 EUCKEN, A. (1909): Phys.Z. 10, 586
 EUCKEN, A. und MEYER, L. (1928): Chem.Fabr. 1, 177
 GINNINGS, D.C. und CORRUCINI, R.J. (1947): J.Res.Natl.Bur.Stand. 38, 583
 GINNINGS, D.C., DOUGLAS, T.B. und BALL, A.F. (1950): J.Res.Natl.Bur.Stand. 45, 23
 HEMMINGER, W. und HÖHNE, G. (1979): Grundlagen der Kalorimetrie, S.115 ff;
 Verlag Chemie, Weinheim

- HORT, H. (1906): Z.Ver.Dtsch.Ing. 50, 1831
- JAMIN, M.J. (1870): C.R.Hebd.Seances Acad.Sci. 70, 657
- JOULE, J.P. (1945): Mem.Proc.Manchester Lit.Philos.Soc. 2, 559
(JUNKERS) (1895): Z.Instrumentenk. 15, 408
- KRAUS, Ch.A. und RIDDERHOF, J.A. (1934): J.Am.Chem.Soc. 56, 79
- KUBASCHEWSKI, O. und DENCH, W.A. (1955): Acta Met. 3, 339
- LAVOISIER, A.L. und de LAPLACE, P.S. (1780/1784): Zwei Abhandlungen über die
Wärme. Ostwald's Klassiker der exakten Wissen-
schaften, Nr. 40; Wilhelm Engelmann, Leipzig,
1892
- NERNST, W. (1910): Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin
(phys.-math.Klasse), 262
- NERNST, W. (1911): Ann.Phys. 36, 395
- PFAUNDLER, L. (1869): Fortschr. Phys. 571
- REGNAULT, V.H. (1840): Ann.Chim.Phys.Ser. 2, 73, 5
- REGNAULT, V.H. (1870): C.R.Hebd.Seances Acad.Sci. 70, 1049
- RICHARDS, T.W., HENDERSON, L.J. und FORBES, G.S. (1905): Z.Phys.Chem. 52, 551
- ROBERTS-AUSTEN, W.C. (1899): Proc.Inst.Mech.Eng.London, 35
- STEINWEHR, H.von (1901): Z.Phys.Chem. 38, 185
- SYKES, C. (1935): Proc.Roy.Soc. London, Ser. A 148, 422
- TAYLOR, C.A. und RINKENBACH, Wm.H. (1924): J.Am.Chem.Soc. 46, 1504
- TIAN, M. (1923): Bull.Soc.Chim.Fr. Ser. 4, 33, 427
- TONG, L.K.J. und KENYON, W.A. (1945): J.Am.Chem.Soc. 67, 1278
- TONG, L.K.J. und KENYON, W.A. (1946): J.Am.Chem.Soc. 68, 1355
- WILCKE, J.C. (1781): Kongl.Vetenskap Academiens Nya Handlingar, II, 49
- WILLIAMS, R.O. (1963): Rev.Sci.Instr. 34, 639