

Präzisionsverbrennungskalorimetrie zur Bestimmung von Reaktionswärmen.

Oswald Riedel & Heinz Vogl, BASF, 6700 Ludwigshafen.

Reaktionswärmen messen wir nach drei Methoden: 1) Adiabatisch¹⁾, 2) Isotherm²⁾, 3) durch Präzisions-Verbrennung³⁾. Bei letzterer Methode, die ebenfalls eine adiabatische ist, werden die Verbrennungsenthalpien ΔH_c gemessen, daraus die Bildungsenthalpien ΔH_f berechnet und schließlich die Reaktionsenthalpie ΔH_r gewonnen aus der bekannten Beziehung

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_f (\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f (\text{Reaktanten}).$$

Im Grunde ist also ΔH_r die kleine Differenz der sehr viel größeren ΔH_c -Werte; soll ΔH_r auf % genau sein, müssen die ΔH_c auf ± 100 ppm oder besser gemessen werden. Die gewöhnliche Heizwert-Kalorimetrie ist nicht ausreichend.

Die Verbrennung läßt in dem Wasserbehälter, in dem die Bombe eingetaucht ist, die Temperatur um 2 °C steigen, was auf $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ °C genau gemessen werden muß. Wir benutzen den Schwingquarzföhler von Hewlett-Packard mit einem besonderen, sehr genauen Frequenz-Zähler und -Rechner. Der mit der Bombe beschickte Behälter, 5 kg, wird auf ± 1 mg gewogen. Entsprechende Anforderungen gelten für die sonstigen Wägungen sowie für den Sauerstoffdruck in der Bombe von 30 bar.

Geeicht wird durch Verbrennungen von standardisierter Benzoesäure NBS. Die eigentliche Meßgröße, nämlich das isotherme ΔH_c^0 bei 25 °C und 0,98 bar wird dann in einer umfangreichen, vom Rechenzentrum in 100 Rechenschritten durchgeführten Korrektur⁴⁾ des Befundes erhalten, worin eingehen Masse, Molgewicht, Dichte der Proben, Volumenarbeit des Gases bei der Verbrennung u.a.

Anwendungsbeispiel: Alkalische Oxydation von D-Glukose zum Kaliumarabonat, einem Vorprodukt technischer Vitaminsynthesen.



wobei alles flüssig ist oder gelöst. Das Kaliumarabonat erwies sich als nicht brennbar, weshalb das Ammoniumarabonat hergestellt und verbrannt wurde. Die Kationenaustauschenergie fanden wir als Analogon aus der Reaktion Ammoniumazetat \rightarrow Kaliumazetat, das ΔH_f des Kaliumformiats aus der Reaktion Natriumazetat \rightarrow Kaliumazetat. Das ΔH_f des gelösten Sauerstoffs folgte aus den Bunsenschen Gaslöslichkeiten, während für Glukose das bekannte ΔH_f des festen Zustandes genommen wurde. Alle gemachten Näherungen und Vernachlässigungen betreffen nur kleine Größen. Der Befund $\Delta H_r = -140,21 \pm 4$ kcal ist überraschend hoch, was wir aber bestätigen durch Überlegungen zu einer analogen Reaktion.

1) O. RIEDEL & P. WITTMER, Makromol.Chemie 97, 1 (1966)

2) W. KÖHLER, O. RIEDEL & H. SCHERER, Chemie-Ing-Techn. 44, 1216 (1972) und 45, 1289 (1973)

3) "Experimental Thermochemistry", ed.F.D. ROSSINI & S. SUNNER; chapter 16 by O. RIEDEL & H. VOGL, Pergamon Press, in print.

4) Außer 3) auch "Exper.Thermochemistry", ed. F.D. ROSSINI, New York 1956, Interscience Publ.; chapter 5 by W.N. HUBBARD, D.W. SCOTT, & G. WADDINTON, on "WASHBURN reduction".