

Hochgenaue Messungen von Lösungswärmen – und was man damit anfangen kann

Heiko K. Cammenga¹ und Karin Gehrich²

¹ TU Braunschweig (h.cammenga@tu-bs), ² Südzucker AG CRDS (Karin.Gehrich@Suedzucker.de)

Dynamisch-kalorimetrische Messungen gehen schnell, aber die Messwerte sind oft nicht von langer Lebensdauer, da dem guten Forscher zu ungenau. Gute Kalorimetrie ist zwar meist erheblich zeitaufwändiger als DSC, aber ihre Ergebnisse sind wesentlich belastbarer (da Fehler oft < 0,05 %) und universeller verwendbar!

Lösungsenthalpien heißen die (Excess-)Mischungsenthalpien, wenn die beteiligten Komponenten zuvor in verschiedenen Aggregatzuständen vorlagen. Erste Lösungswärmen nennt man solche bei unendlicher Verdünnung – sie werden nur durch die Wechselwirkungen (WW) zwischen Lösemittel und gelöster Spezies bestimmt. Die Kalibrierung erfolgt elektrisch und/oder über einen IUPAC-Standard, etwa KCl suprapur[®]. Wir haben aus hochgenauen Messungen von Lösungswärmen viele andere interessante und wichtige Daten ermittelt:

Aus Standard-Lösungsenthalpie plus Standardbildungsenthalpie eines Stoffes erhält man die Standardbildungsenthalpie dieses Stoffes in Lösung – wichtig z.B. in der Biochemie.

Aus der Differenz der ermittelten ersten Lösungsenthalpien von Solvaten/Hydraten und denen der Anhydrate sind die Solvations-/Hydratationsenthalpien eines Stoffes bzw. seiner Polymorpha sehr genau zu ermitteln – weitaus genauer als mittels DSC! Wir geben Beispiele für viele Zucker und Zuckeraustauschstoffe sowie für die Purine Coffein und Theophyllin. Analog erhält man die Rekristallisationsenthalpien eines Stoffes aus der Differenz der Lösungsenthalpien von amorpher und der jeweiligen kristallinen Phase zu gleicher Lösungsendkonzentration und die Phasenumwandlungsenthalpien hochgenau aus der Differenz der Lösungsenthalpien der beteiligten polymorphen Festphasen, ohne dass man wie bei der DSC durch die hierbei ansteigende Messtemperatur bereits eine Teilumwandlung einer der Phasen zu befürchten hat.

Aus der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit (wenn vorhanden) der Lösungsenthalpie und dem osmotischen Koeffizienten kann man quantitativ auf das Assoziationsverhalten der gelösten Spezies schließen (Dimerisierung etc.).

Bestimmt man die Lösungsenthalpie einer zweiten Komponente konzentrationsabhängig in einer Lösung, die bereits eine erste Komponente gelöst enthält, so ermittelt man die Assoziationsenthalpie der beiden gelösten Komponenten genau, sowie deren Änderung mit der Zunahme der Konzentration (Änderung der WW). So kann man etwa ermitteln, auf welche Weise das Coffein des Pausenkaffees gleich im Körper der Zuhörer wirkt!