

# EINIGE NEUE CALORIMETER FÜR METALLREAKTIONEN

O. KUBASCHEWSKI

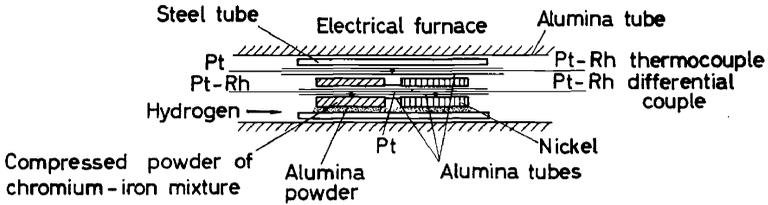
*National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, U.K.*

Das Schwergewicht der experimentellen Thermochemie liegt noch immer bei der Verbrennungsbombe und der Lösungs calorimetrie in wässrigen Lösungsmitteln. So nützlich diese Universalapparate sein mögen, verlieren sie doch viel an Bedeutung für die Aufklärung thermochemischer Daten der Legierungsbildung und metallurgischer Reaktionen, weil entweder die Verbrennungs- und Lösungsvorgänge der betreffenden Substanzen zu unübersichtlich sind oder die zu messenden Reaktionen zu geringe Wärmeeffekte produzieren. Im letzteren Falle erhält man das Resultat als kleine Differenz hoher Verbrennungs- oder Lösungswärmen, und die unvermeidlichen Messfehler führen zu grossen Unsicherheiten in den Endwerten. Die systematischen Messungen der Lösungswärmen von Legierungen von W. Biltz waren zweifellos eine Pionierarbeit, die Resultate jedoch noch recht unzuverlässig. Die Verbrennungscalorimetrie ist zum Studium der Bildungswärmen von Legierungen noch ungeeigneter, besonders offenbar wegen der zwar geringen aber unvermeidbaren und nicht völlig reproduzierbaren Mengen an gelöstem Wasserstoff.

Der für die genannten Reaktionen grundsätzlich geeignetere Weg ist die Direkt calorimetrie. Diese verlangt bei der oft geringen Affinität der betreffenden Substanzen die Entwicklung von Hochtemperatur calorimetern, deren Bedeutung in Zukunft erheblich zunehmen wird. Temperatur und Arbeitsmethode sind dabei so zu wählen, dass die untersuchte Reaktion innerhalb einer experimentell vertretbaren Zeit vollständig abläuft. Relativ einfach lässt sich dies bei der Bestimmung der Mischungswärmen flüssiger Legierungen erreichen. Geeignete Calorimeter, die eine Messgenauigkeit von  $\pm 1$  Prozent erreichen, wurden z.B. von Wittig<sup>1</sup> und Kleppa<sup>2</sup> zur Untersuchung niedrigschmelzender Legierungen konstruiert. Besonders populär sind Lösungs calorimeter verschiedener Ausführung<sup>3</sup>, die flüssiges Zinn als Lösungsmittel enthalten. Diese werden zwar meist als Differenzverfahren angewendet; da aber die Lösungswärmen in Zinn von der gleichen Grössenordnung sind wie die gesuchten Endwerte, entfallen die oben gegen die Differenzverfahren erhobenen Bedenken. Wenn die Anwendbarkeit der Zinn-Calorimeter nicht auf ein paar Legierungssysteme beschränkt bleiben soll, muss allerdings die Arbeitstemperatur beträchtlich erhöht werden, wie dies kürzlich in einem Apparat von Oriani versucht wurde<sup>4</sup>.

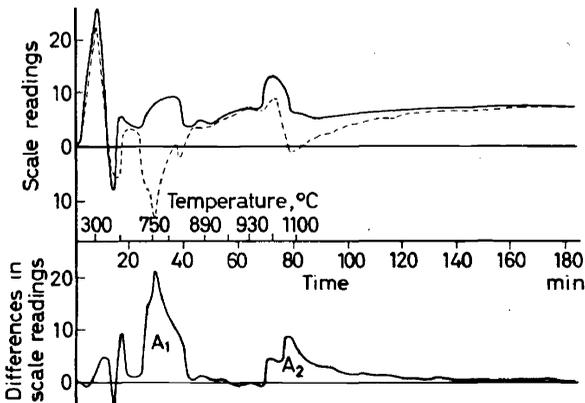
Schwieriger ist die Direkt calorimetrie fester Legierungen und anderer metallurgisch wichtiger Substanzen. Wir beschäftigen uns am National Physical Laboratory seit einiger Zeit mit der Entwicklung derartiger Verfahren und wollen im folgenden kurz über die bisherigen Fortschritte berichten.

Einen einfachen Versuch, zu entscheiden, ob sich Eisen und Chrom schwach exotherm oder endotherm legieren, hat Mr W. A. Dench angestellt: s. *Abb. 1*. Zwei Zylinder (Durchmesser 15 mm) mit je einer axialen Bohrung, der eine aus reinem Nickel, der andere ein Pressling aus einer



*Abb. 1*

Mischung von Chrom- und Eisenpulver, werden zusammen in einem elektrischen Ofen erhitzt. Durch die zentralen Bohrungen führt ein differentielles Pt/Pt-Rh Thermoelement mit je einer Schweißstelle in den beiden Metallzylindern. Die Temperaturdifferenz der Schweißstellen wird mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer gemessen. Ein weiteres Thermoelement dient zur Messung der Temperatur zwischen den Zylindern. Die Anordnung wird in etwa 80 min auf 1100°C erhitzt, und die Temperatur dann konstant gehalten; der Galvanometerausschlag wird derweil beobachtet, bis er auf Null zurückgegangen ist. Er ist in *Abb. 2* gegen eine Zeit-Temperatur-Skala aufgetragen. Am folgenden Tage wird das Experiment mit der gleichen Temperatur-Zeit-Folge wiederholt: die gestrichelt gezeichneten Galvanometerausschläge wurden beobachtet. Die Differenz der Galvanometerausschläge vom ersten und zweiten Versuch ist im unteren Teil der *Abb. 2* aufgetragen. Schliesslich wurde durch Mikrohärtemessungen festgestellt, dass sich der Chrom-Eisen-Pressling zu einer 50-prozentigen Legierung homogenisiert hatte.



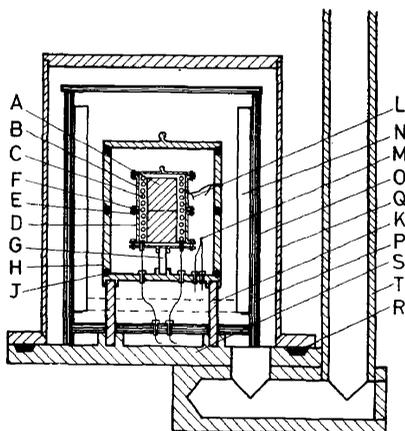
*Abb. 2*

Durch die Differenzbildung der Ausschläge werden im Idealfall alle Wärmeeffekte, die sich am zweiten Tage wiederholen, wie die magnetische

## EINIGE NEUE CALORIMETER FÜR METALLREAKTIONEN

Umwandlungswärme von Nickel bei etwa 350°C, eliminiert. Im vorliegenden Falle sollten jedoch die Effekte unter 500°C wegen der schnellen Aufheizgeschwindigkeit ausser Acht gelassen werden. Die magnetische Umwandlung von Eisen erscheint als positiver Wärmeeffekt zwischen 680 und 880°C, da dieser nur im unlegierten Zustand auftritt: in der Legierung erscheint er als negativer Effekt bei etwa 500°C. Bei etwa 940°C macht sich die A3 Umwandlung des Eisens bemerkbar, und anschliessend verläuft über 1000°C die Bildungsreaktion ab. Die Bildung der Chrom-Eisen-Legierung ist demnach eindeutig endotherm. Die Grössenordnung des Effektes lässt sich durch Vergleich mit den beiden Eisenumwandlungen aus deren Umwandlungswärmen zu  $+250 \pm 100$  cal/g-atom für die Bildung aus Cr und  $\gamma$ -Fe abschätzen, in Übereinstimmung mit einem kürzlich von G. Heymer bei uns aus Dampfdruckmessungen erhaltenen Wert.

Für genaue Messungen ist diese Anordnung ungeeignet. Ein im Prinzip ähnlich arbeitendes, etwas genaueres Calorimeter wurde von Fischer und Lorenz zur Untersuchung der Bildungsreaktion des Spinells  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  konstruiert<sup>5</sup>. Bei uns wurde von Dench und Genta<sup>6</sup> ein Hochtemperatur-calorimeter gebaut, das zur Bestimmung kleiner Reaktionswärmen bis zu einer Temperatur von 1000°C geeignet ist: *Abb. 3*.



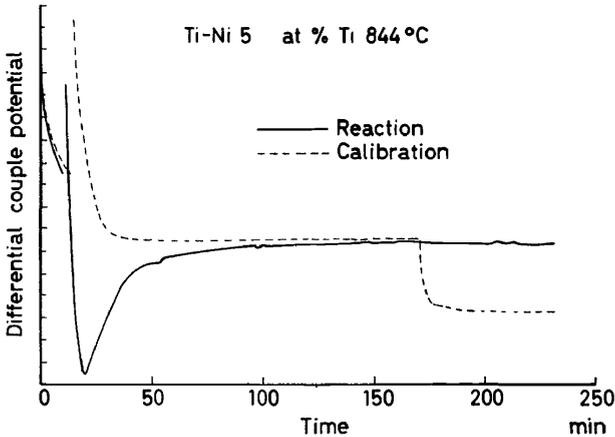
*Abb. 3*

Der zylindrische Pressling (A) befindet sich mit einem Platinöfchen (D) in einer Hülle (E) aus zunderfestem Stahl, die in je eine Boden- und Deckplatte und zwei geflanschte Rohre unterteilt ist. Eine äussere Hülle (H) ist ebenso unterteilt, und die Einzelteile der inneren und äusseren Hülle sind mittels Sinterkorundröhrchen (F, J) voneinander isoliert. Die Auflagerohre bei G und K sind ebenfalls aus Sinterkorund. Vier hintereinandergeschaltete Pt/Pt-Rh Differential-Thermoelemente (L) haben je eine Schweißstelle auf einem Teilstück der inneren Hülle, die andere an dem entsprechenden Teilstück der äusseren. Sie sind mit einem Spiegelgalvanometer verbunden. Das Thermoelement M hat seine Heisslötstelle zwischen den beiden Hüllen.

Die Apparatur wird zunächst mit Hilfe einer Öldiffusionspumpe bei T evakuiert, und der Molybdändrahtofen (N) dann auf eine Temperatur

erhitzt, bei der sich die Metallpulver (z.B. Gold und Nickel) gerade noch nicht legieren, aber entgasen lassen. Danach wird der Ofen schnell auf die Temperatur gebracht, bei der sich die Pulver innerhalb etwa zwei Stunden (Vorversuche!) vollständig legieren. Die Spannung wird mit einem Stabilisator konstant gehalten. Die Galvanometerauslässe werden beobachtet, bis sie einen konstanten Wert erreichen. Dieser Wert ist nicht genau Null, weil sich ein (konstanter) vertikaler Temperaturgradient innerhalb der Hüllen nicht ganz vermeiden lässt.

Nach dem Abkühlen des Ofens wird das Experiment wiederholt, ohne irgendwelche äussere Veränderungen vorzunehmen. Wie *Abb. 4* zeigt, wird der konstante Ausschlag diesmal schneller erreicht. Der Unterschied der beiden Kurven rührt von dem Wärmeverbrauch der Reaktion



*Abb. 4*

her. Zur Eichung der entsprechenden Fläche wird der Platinofen (D) für ein gemessenes Zeitintervall mit einem konstanten Gleichstrom gespeist und Spannung und Stromstärke auf Präzisionsinstrumenten verfolgt. Aus dem Energieäquivalent der entsprechenden Fläche (*Abb. 4*) lässt sich schliesslich das Energieäquivalent der Fläche zwischen der Versuchs- und Eichkurve berechnen. Eine Unsicherheit der Auswertung ist dadurch bedingt, dass die Reaktion bereits einsetzt, bevor die Anordnung konstante Temperatur erreicht hat. Zur Kontrolle wurde die Eichung deshalb gelegentlich während des letzten Stadiums der Aufheizung vorgenommen: bei gleicher Energiezufuhr ergab sich der gleiche Flächeninhalt wie nach Einstellung des Gleichgewichtes.

In dem vorliegenden Beispiel der Bildung einer Gold-Nickel-Legierung mit 30 At.-Prozent Au ergab sich die Enthalpie zu  $1190 \pm 100$  cal/g-atom. Für entsprechende Versuche mit Cu-Ni-Legierungen war die Übereinstimmung mit unabhängigen Messungen<sup>7</sup> gut.

Für spontan verlaufende Bildungsreaktionen ist dieses Calorimeter ungeeignet. Wir hatten deshalb einen Apparat<sup>8</sup> konstruiert, der sich für spontane Bildungsreaktionen insbesondere der Aluminide von Übergangsmetallen als brauchbar erwiesen hat. Hier möge eine knappe Beschreibung des Calorimeteres (*Abb. 5*) genügen.

## EINIGE NEUE CALORIMETER FÜR METALLREAKTIONEN

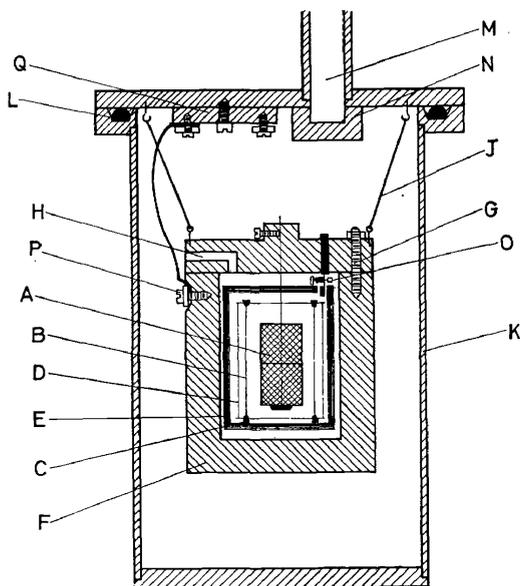


Abb. 5

Der Pressling (A) aus dem Metallpulver-Gemisch befindet sich in einem Molybdänofen (B), dessen Wärme durch eine Anzahl von Nickel-Strahlschilden (E) auf den Pressling konzentriert wird, in einem Aluminiumblock (F) mit Gasauslässen (H), der in einem Messingbehälter (K) hängt (J). Der Behälter steht in einem Thermostaten von 25,00°C. Zehn nacheinander geschaltete, differentielle Thermoelemente messen die Temperaturdifferenz zwischen dem Aluminiumblock (F) und dem Messingbehälter (Q).

Wenn ein Pressling, z.B. aus Mangan- und Aluminiumpulver, in F aufgehängt und der Behälter durch M evakuiert ist, wird der Ofen (B) elektrisch geheizt, während die zugeführte Energie mit einem Wattstundenmesser genau bestimmt wird. Die spontane Legierungsbildung macht sich durch einen plötzlichen Temperaturanstieg (z.B. bis 1050°C) bemerkbar. Der Ofen wird abgeschaltet und die Potentialdifferenz-Zeit-Kurve aufgenommen (Abb. 6). Um eine Wasserwertbestimmung des Calorimeters zu umgehen, wird die beschriebene Prozedur am folgenden Tage wiederholt, und zwar unter Zuführung von soviel elektrischer Energie, dass die Kurve des Vortages genau reproduziert wird. Zwei oder drei Eichversuche sind u.U. notwendig. Die Bildungswärme der Legierung ergibt sich dann einfach als Differenz der elektrischen Energiezufuhren am zweiten und ersten Tage. Die physikalischen Fehler werden damit auf die Messgenauigkeit des Wattstundenmessers reduziert. Die chemischen Fehler, wie Unvollständigkeit der Reaktion und der Effekt von Verunreinigungen, sind natürlich die gleichen wie bei allen derartigen calorimetrischen Messungen an Legierungen. Sie werden durch nachfolgende Analysen, mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen weitgehend unter Kontrolle gebracht. Die Bildungswärme einer Legierung  $Mn_4Al_{11}$  ergab sich z.B. zu  $-5100 \pm 200$  cal/ g-atom.

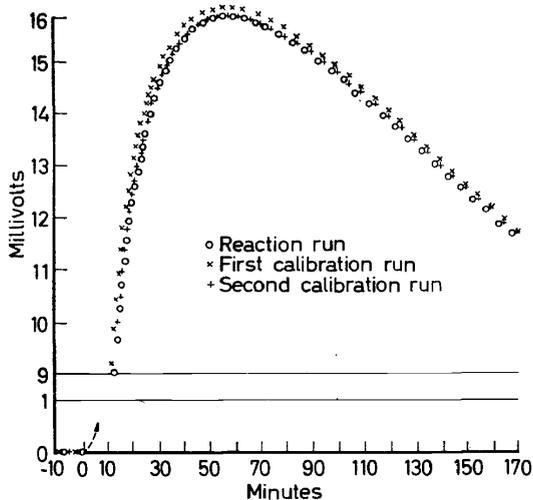


Abb. 6

Zu den metallurgisch wichtigen Substanzen gehören natürlich auch stärker exotherme, wie die Halogenide. Ihre Bildungswärme lässt sich im allgemeinen gut mit Hilfe der Lösungs calorimetrie in Säuren ermitteln. Die Methode ist jedoch weniger geeignet für das Studium kovalenter Halogenide mit niedrigem Siedepunkt. Direkte Verfahren sind auch hier vorzuziehen. Eine Calorimeterbombe für Chlorierungen wurde von Siemonsen<sup>9</sup> beschrieben. Gross, Hayman und Levi<sup>10</sup> haben ein elegantes Verfahren zur Bestimmung der Bildungswärme von Titan-tetrachlorid angegeben. Fräulein Dr von Goldbeck hat bei uns zur Untersuchung von Vanadintetrachlorid einen anderen Weg gewählt, der hier abschliessend beschrieben sein möge: *Abb. 7*.

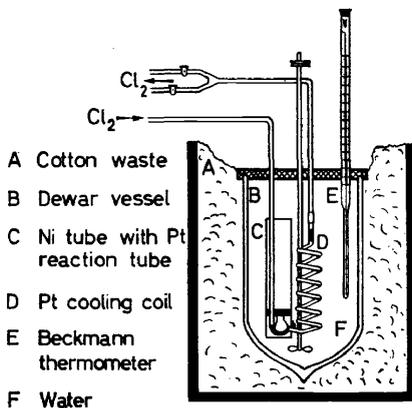
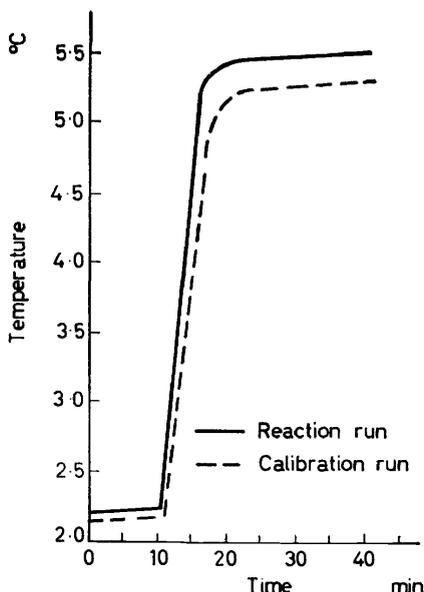


Abb. 7

Ein Platinrohr (Durchmesser 5 mm) in einem gewöhnlichen Wasser-calorimeter, bestehend aus Beckmannthermometer, Rührer und Dewar-

## EINIGE NEUE CALORIMETER FÜR METALLREAKTIONEN

gefäß, ist auf der Eingangsseite durch ein Nickelrohr von dem Calorimeterwasser getrennt und auf der Ausgangsseite spiralförmig gewunden, um eine grosse Oberfläche zu schaffen. Das Einlassrohr hat unten ein gebogenes Stück zur Aufnahme der Vanadinkügelchen und ist äusserlich mit einer Lage aus Bleiglas versehen, auf die 10 cm Cr-Ni-Draht gewunden sind. Zur Messung wird ein Chlorstrom durch das Platinrohr geleitet und dann der Cr-Ni-Draht mit einer genau gemessenen Elektrizitätsmenge für 6 min auf etwa 500°C geheizt. Das gebildete flüchtige  $VCl_4$  kondensiert sich in der Spirale, und die gemessene Temperaturerhöhung stammt lediglich von der Bildungswärme des Tetrachlorids und der elektrisch zugeführten Energie. In den geschilderten Versuchen war der Anteil der elektrisch zugeführten Energie an der Gesamtwärmemenge, wie *Abb. 8* zeigt (untere Kurve), relativ beträchtlich. Bei zukünftigen Anwendungen der Methode sollte dieser Anteil möglichst herabgesetzt werden. Die Menge des gebildeten Tetrachlorids muss nach jedem einzelnen Versuch bestimmt und eine Korrektur für das vom Chlorstrom herausgeführte Chlorid berücksichtigt werden.



*Abb. 8*

Bei unseren calorimetrischen Arbeiten erwies sich stets die physikalische Seite der Messtechnik als das geringere Problem. Die Hauptfehlerquellen kamen von einer ungenügenden Beherrschung der chemischen Reaktionen und Nebenreaktionen her, ein Punkt, der leider nicht immer genügend beachtet wird: es wird nicht selten mit Kanonen nach Spatzen geschossen, d.h. ein grosser physikalischer Aufwand wird getrieben, um eine Genauigkeit zu erzielen, die auf der chemischen Seite keineswegs gerechtfertigt erscheint. Der Thermochemiker muss in erster Linie auch Analytiker sein: eine

Voraussetzung, auf die seinerzeit W. A. Roth immer wieder hingewiesen hat.

*Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen des Versuchsprogramms des National Physical Laboratory ausgeführt worden und wird mit Erlaubnis des Direktors des Laboratoriums veröffentlicht.*

### Literatur

- <sup>1</sup> F. E. Wittig und F. Huber. *Z. Elektrochem.*, **60**, 1181 (1956)
- <sup>2</sup> O. J. Kleppa. *J. Phys. Chem.*, **59**, 175 (1955)
- <sup>3</sup> L. B. Ticknor und M. B. Bever. *J. Metals*, **4**, 941 (1952)  
R. L. Orr und R. Hultgren. *Rev. Sci. Instr.*, **28**, 767 (1957)  
R. L. McKisson und L. A. Bromley. *J. Metals*, **4**, 33 (1952)
- <sup>4</sup> R. A. Oriani und W. K. Murphy. *J. Phys. Chem.*, **62**, 199 (1958)
- <sup>5</sup> W. A. Fischer und G. Lorenz. *Arch. Eisenhüttenw.*, **27**, 375 (1956)
- <sup>6</sup> O. Kubaschewski, W. A. Dench und V. Genta. *Proc. N.P.L. Sympos. No. 9: Metal Chem.*, London, H.M.S.O. (1959) p. 1G
- <sup>7</sup> Diskussion. *Proc. N.P.L. Sympos. No. 9: Metal Chem.*, H.M.S.O. (1959) p. 1K
- <sup>8</sup> O. Kubaschewski und W. A. Dench. *Acta Met.*, **3**, 339 (1955)
- <sup>9</sup> H. Siemonsen. *Z. Elektrochem.*, **55**, 327 (1951)
- <sup>10</sup> P. Gross, C. Hayman und D. L. Levi. *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 626 (1955)