

EUR 2223.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

BESTIMMUNG DER SCHMELZWÄRME VON
o- UND m- TERPHENYL

von

G. FRIZ, E. BOULLET-KRAYER und R. NEHREN

1965



ORGEL Programm

Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Hauptabteilung "Engineering"
Abteilung Wärmeübertragung

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft (EURATOM) ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Euratomkommission, ihre Vertragspartner und alle in deren Namen handelnden Personen :

- 1° — Keine Gewähr dafür übernehmen, dass die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind, oder dass die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstösst ;
- 2° — Keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird zum Preise von 25,— bfrs. verkauft. Bestellungen sind zu richten an : PRESSES ACADEMIQUES EUROPEENNES — 98, chaussée de Charleroi, Brüssel 6.

Die Zahlung ist zu leisten durch Überweisung an die :

- BANQUE DE LA SOCIETE GENERALE (Agence Ma Campagne) - Brüssel - Konto Nr. 964.558 ;
- BELGIAN AMERICAN BANK AND TRUST COMPANY - New York - Konto Nr. 22.186 ;
- LLOYDS BANK (Europe) Ltd. - 10, Moorgate, London E.C.2 ;

als Bezug ist anzugeben : « EUR 2223.d — BESTIMMUNG DER SCHMELZWÄRME VON o- UND m-TERPHENYL ».

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

EUR 2223.d

BESTIMMUNG DER SCHMELZWÄRME VON o- UND m-TER-PHENYL von G. FRIZ, E. BOULLET-KRAYER und R. NEHREN

Europäische Atomgemeinschaft — EURATOM

ORGEL Programm

Gemeinsame Kernforschungsstelle

Forschungsanstalt Ispra (Italien)

Hauptabteilung « Engineering » — Abteilung Wärmeübertragung

Brüssel, Januar 1965 — 12 Seiten — 3 Abbildungen

Die Schmelzwärme von o- und m-Terphenyl wurde mit Hilfe einer einfachen Methode für technische Genauigkeitsansprüche bestimmt. Die pro Zeiteinheit in die Probe eintretende Wärmemenge wurde mit einem Fluxmeter gemessen und registriert. Das Zeitintegral pro Menge ergibt die Schmelzwärme. Als Eichsubstanzen dienten Naphthalin und Diphenyl. Verunreinigungen der Probesubstanzen haben grossen Einfluss auf das Schmelzverhalten.

EUR 2223.d

DETERMINATION OF THE LATENT HEAT OF FUSION OF o- and m-TERPHEHYL by G. FRIZ, E. BOULLET-KRAYER and R. NEHREN

European Atomic Energy Community — EURATOM

ORGEL Program

Joint Nuclear Research Center

Ispra Establishment (Italy)

Engineering Department — Heat Transfer Service

Brussels, January 1965 — 12 pages — 3 figures

The latent heat of fusion of o- and m-terphenyl has been determined with a simple method of technical precision. The heat per second entering into the sample has been measured by a fluxmeter and recorded. The time-integral per mass yields the latent heat of fusion. Naphthalene and diphenyl have been taken for calibration substances. Impurities of the sample substance influence very much the behaviour of the fusion process.

EUR 2223.d

DETERMINATION OF THE LATENT HEAT OF FUSION OF o- and m-TERPHEHYL by G. FRIZ, E. BOULLET-KRAYER and R. NEHREN

European Atomic Energy Community — EURATOM

ORGEL Program

Joint Nuclear Research Center

Ispra Establishment (Italy)

Engineering Department — Heat Transfer Service

Brussels, January 1965 — 12 pages — 3 figures

The latent heat of fusion of o- and m-terphenyl has been determined with a simple method of technical precision. The heat per second entering into the sample has been measured by a fluxmeter and recorded. The time-integral per mass yields the latent heat of fusion. Naphthalene and diphenyl have been taken for calibration substances. Impurities of the sample substance influence very much the behaviour of the fusion process.

EUR 2223.d

DETERMINATION OF THE LATENT HEAT OF FUSION OF o- and m-TERPHEHYL by G. FRIZ, E. BOULLET-KRAYER and R. NEHREN

European Atomic Energy Community — EURATOM

ORGEL Program

Joint Nuclear Research Center

Ispra Establishment (Italy)

Engineering Department — Heat Transfer Service

Brussels, January 1965 — 12 pages — 3 figures

The latent heat of fusion of o- and m-terphenyl has been determined with a simple method of technical precision. The heat per second entering into the sample has been measured by a fluxmeter and recorded. The time-integral per mass yields the latent heat of fusion. Naphthalene and diphenyl have been taken for calibration substances. Impurities of the sample substance influence very much the behaviour of the fusion process.

EUR 2223.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

**BESTIMMUNG DER SCHMELZWÄRME VON
o- UND m- TERPHENYL**

von

G. FRIZ, E. BOULLET-KRAYER und R. NEHREN

1965



ORGEL Programm

Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Hauptabteilung "Engineering"
Abteilung Wärmeübertragung

Manuskript erhalten am 5.11.1964.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Prinzip des Verfahrens	5
2.	Aufbau der Apparatur	6
3.	Messungen	8
	3.1. Ausführung der Messungen	8
	3.2. Ergebnisse	9
4.	Diskussion der Ergebnisse	11
5.	Einfluß von Verunreinigungen auf das Schmelzverhalten	11

BESTIMMUNG DER SCHMELZWÄRME VON o- UND m-TERPHENYL

Im Rahmen des Programm ORGEL sind die Messungen von reinem Terphenyl und das Schmelzverhalten von verunreinigten Substanzen von Interesse.

1. PRINZIP DES VERFAHRENS

Die Abb. 1 zeigt die Apparatur in einer Prinzipskizze. Die Probe befindet sich in einem kleinen Behälter, der auf ein Fluxmeter aufgesetzt ist und gegen die umgebenden Wände mit Quarzwolle isoliert ist. Die Apparatur wird zeitproportional aufgeheizt. Nach einer Anlaufzeit folgt die Probe der Aufheizkurve der Apparatur mit einer gewissen Temperaturdifferenz, die vom Fluxmeter registriert den Wärmefluß anzeigt, der notwendig ist, um den Wärmebedarf der Wärmekapazität von Behälter und fester Substanz zu decken (Grundlinie). Sobald die Schmelztemperatur erreicht ist, bleibt die Proben temperatur konstant, während der Boden des Fluxmeters weiter zeitproportional aufgeheizt wird. D.h. die Temperaturdifferenz-Messung registriert einen Ausschlag, der nach Beendigung des Schmelzvorganges wieder verschwindet.

Das Verfahren zur Bestimmung der Schmelzwärme beruht nun auf folgender Annahme:

Die in den Probebehälter eintretende Wärmemenge pro Zeiteinheit ist der Temperaturdifferenz am Fluxmeter proportional. Im Einzelnen bedeutet diese Annahme, daß im betrachteten Temperaturbereich die Wärmeleitfähigkeit des Materials im Fluxmeter (Keramik) sich nicht ändert und daß außerdem die von den Wänden der Apparatur durch die Isolierung in den Probebehälter eintretende Wärme ebenfalls proportional der Temperaturdifferenz am Fluxmeter ist. Eine Änderung der spez. Wärme beim Übergang fest-flüssig müßte sich durch eine Änderung des Abstands der Grundlinie vom Nullpunkt bemerkbar machen.

Wie die Versuche ergaben, ist diese Änderung sehr gering, sodaß angenommen werden kann, daß eine geradlinige Verbindung der Grundlinien von Vor- und Nachperiode keinen wesentlichen Fehler verursacht. Unter diesen Voraussetzungen ist das Zeitintegral der

zusätzlichen Temperaturdifferenz (zusätzlich bedeutet: über die Verbindung der Grundlinie hinausgehend) ein Maß für die Wärmemenge, die zur Aufschmelzung benötigt wurde. Der Quotient des Zeitintegrals durch die eingefüllte Probemenge ergibt die Schmelzwärme, multipliziert mit einem Proportionalitätsfaktor. Dieser Faktor wurde durch Messung mit 2 Eichsubstanzen (Naphthalin und Diphenyl) bestimmt, deren Werte gut bekannt sind. Es gilt also:

$$S = S_E \frac{m_E}{\int_0^{\infty} \Delta T_E dt} \cdot \frac{1}{m} \int_0^{\infty} \Delta T dt$$

S = Schmelzwärme

m = Masse der Probe

ΔT = über die Grundlinienverbindung hinausgehende Temperaturdifferenz am Fluxmeter

Index E = Hinweis für Eichversuche

Der Nullpunkt der Zeitählung ist der Zeitpunkt der Erreichung der Schmelztemperatur.

Die obere Grenze $t = \infty$ hat nur theoretische Bedeutung, praktisch geht der Ausschlag sehr schnell wieder auf die Grundlinie zurück. Bei einer Änderung des Abstandes der Grundlinie vom Nullpunkt während des Schmelzvorganges ist die Wahl der Verbindungslinie etwas unbestimmt. Die Fehlergrenze des Verfahrens wird weitgehend durch diese Ungenauigkeit bestimmt.

2. AUFBAU DER APPARATUR (siehe Abb. 1 - Prinzipskizze)

Die Apparatur besteht aus:

- dem Isoliergefäß (1) (Durchmesser 150 mm, Höhe 200 mm) mit Deckel und unterer Öffnung zur Durchführung der Thermoelemente und Heizanschlüsse;
- dem eigentlichen Ofen, der sich aus

-unterer Heizplatte (H1), über der zum besseren Wärmeausgleich eine 5 mm dicke Aluminiumplatte (2) mit dem Regelthermoelement (3) und eine 5 mm dicke Keramikplatte (4) angebracht sind, und

-der Wandheizung (H2), die auf einem Keramikrohr mit 5 mm Wandstärke aufgebracht ist, zusammensetzt.

-einem weiteren Ausgleichkörper (5) aus Aluminium mit 10mm Wandstärke mit dem Thermoelement (6) zur Messung der Ofentemperatur und dem Fluxmeter (7) aus einem 2 mm dicken Keramik- und einem 0,5 mm dicken Kupferplättchen von 15 mm Durchmesser mit dem Differenzthermoelement (8), dessen erste Lötstelle unmittelbar unter dem Keramikplättchen und dessen zweite Lötstelle direkt in dem Kupferplättchen angebracht ist, und

-dem Probebehälter aus Messing von 1 mm Wandstärke mit eingepaßtem Deckel (Durchmesser und Höhe je 15 mm).

Sämtliche freien Zwischenräume der Apparatur sind zur Wärmeisolierung mit Quarzwolle gepackt.

Zur Messung und Regelung diente die DTA - Registrier- und Regeleinrichtung von H & B -. Die Ofen- und Differenztemperatur wurden über einen Photozellenverstärker mit Nullpunktsunterdrückung und verschiedenen Meßbereicheinstellungen (Potentiolux) auf einem Kompensationsschreiber mit 250 mm Skalenbreite (Polycomp) gegeben, und zwar wurde die Ofentemperatur mit einer Empfindlichkeit von 1 mV pro Skalenbreite und die Differenztemperatur mit einer Empfindlichkeit von 0,1 mV pro Skalenbreite registriert. Bei der Verwendung von NiCr-Ni-Thermoelementen bedeutet dies, daß der Bereich der gesamten Skala für die Ofentemperatur ca. 25 Grad und für die Differenztemperatur ca. 2,5 Grad beträgt.

Bei allen Messungen mit Ausnahme derjenigen Versuchsmessungen, die den Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf das Zeitintegral klären sollten, wurde der Programmregler so eingestellt, daß eine konstante Aufheizgeschwindigkeit von 4 - 5 Grad pro Stunde eingehalten wurde. Es muß darauf hingewiesen werden, daß die zum Regler serienmäßig mitgelieferten Kontaktgeber für die Impulsregelung alle zu große Impulse gaben. Selbst der Kontaktgeber mit der kürzesten Kontaktzeit bewirkte Regelschwingungen, sodaß keine lineare Aufheizkurve registriert wurde. Da die Differenztemperatur ebenfalls den Schwingungen der Ofentemperatur folgt, wurde in diesem Falle die Bestimmung der Grundlinie sehr ungenau. In unserem Programmregler wurde der Kontaktgeber so geändert, daß er nur sehr

kurze Impulse gab, wodurch nach einer gewissen Anlaufzeit eine geradlinige Aufheizkurve und eine konstante Differenztemperatur geschrieben wurden.

3. MESSUNGEN

3.1. Ausführung der Messungen

Die Probesubstanz wurde in feinkristalliner Form in den austarierten Probebehälter gegeben und gewogen. Dann wurde die Apparatur zusammengesetzt und die Ofenheizung ohne Regelung eingeschaltet. Da die Hauptschwierigkeit darin bestand, zu verhindern, daß die Regelung ins Schwingen geriet, wurde als erstes das Regelthermoelement in die Nähe der unteren Heizplatte gelegt, wodurch die Regelschwingungen in die Nähe des Fluxmeters nur noch stark gedämpft ankamen. Um auch diese letzten Regelschwingungen auszugleichen wurde der Ofen bis zur Erreichung einer bestimmten Temperatur (etwa 10 Grad unterhalb dem Schmelzpunkt) mit einer konstanten Leistung aufgeheizt, die erfahrungsgemäß bei dieser Temperatur den richtigen Temperaturanstieg ergab. Dann erst wurde der Regler eingeschaltet. Damit wurde vermieden, daß bei sofort eingeschalteter Programmregelung die Anheizzeit zu lang dauerte, bzw. bei späterer Einschaltung der Regelung und unrichtigem Temperaturanstieg die anfänglichen Regelschwingungen sich zu lange fortsetzten. Nach diesem Verfahren entstanden nur noch geringe Schwingungen der Regelung, die sich rasch abschwächten und einen konstanten Temperaturanstieg und damit auch eine konstante Differenztemperatur ergaben. Angenähert stellt die Differenztemperatur die erste Ableitung der Differenz zwischen Ofentemperatur und Temperatur des Ofenbehälters dar, d.h. bei konstanter Differenztemperatur haben die Temperaturen des Ofens und des Probebehälters den gleichen Anstieg. Vorherige Versuche über das Temperaturverhalten der Apparatur ergaben, daß im betreffenden Temperaturintervall ein bestimmtes konstantes Verhältnis zwischen den Heizströmen der unteren Heizplatte und der Wandheizung (in unserem Falle ca. 2 : 1) die günstigste Temperaturverteilung brachten. Nach einer Anheizzeit von 2 - 3 Stunden war der Schmelzpunkt erreicht, der durch einen allmählich immer stärker werdenden Anstieg der Differenztemperatur angezeigt wurde. Nach Überschreiten des Maximums fiel die Differenztemperatur sehr rasch wieder auf den Ausgangswert zurück. Kleinere nicht reproduzierbare Zacken unterhalb des Maximums rühren wahrscheinlich davon her, daß sich an der Wand klebende Kristalle beim Schmelzvorgang lösen und in die Schmel-

ze fallen. Die Dauer der gesamten Messung betrug je nach Temperatur- und Probemenge 3 - 5 Stunden. Die Auswertung des Zeitintegrals der Differenztemperatur wurde mit einem empfindlichen Planimeter mit der Genauigkeit von ca. 2 - 3 % durchgeführt.

3.2. Ergebnisse

Die Tabellen 1 - 4 zeigen die Ergebnisse der Messungen an den Eichsubstanzen Naphthalin und Diphenyl und an o- und m-Terphe-nyl. Da uns an gut vermessenen Eichsubstanzen im betreffenden Temperaturintervall nur Naphthalin und Diphenyl zur Verfügung standen, ist der Einfluß der Schmelztemperatur auf das Verfahren nur abzuschätzen. Er dürfte die Fehlergrenze von $\pm 3\%$ jedoch nicht überschreiten. Da sich ein Einfluß der Anzahl der Aufschmelzungen derselben Probesubstanz und von Verunreinigungen ergab, wurden diese Einflüsse in den Tabellen aufgeführt. In Vorversuchen wurde die Probemenge zwischen 300 und 1100 mg und auch die Aufheizgeschwindigkeit mehrfach variiert, es zeigte sich aber, daß weder die Probemenge noch die Aufheizgeschwindigkeit in den betrachteten Bereichen einen merkbaren Einfluß auf die Messungen hatten.

Die Werte der Tabellen wurden in Abbildung 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 1:

Zeitintegral/Menge Reines Naphthalin
(Schmelzpunkt : $80,2^{\circ}\text{C}$
Schmelzwärme: $148,0\text{ J/g}$)

Probe	Anzahl der Aufschmelzungen	
	pulverförmig	1
1	229,3	231,0
2	232,1	228,6
3	231,0	

Tabelle 2 :

Zeitintegral/Menge Diphenyl
 (Schmelzpunkt : 68 °C
 Schmelzwärme: 120,6 J/g)

Probe	Substanz	Anzahl der Aufschmelzungen		
		pulverf.	1	2
1	1 rein	189,1	188,3	190,4
2	2 verunreinigt	183,2	184,6	
3	2 "	181,8	187,1	
4	2 "	181,8	187,2	

Tabelle 3:

Zeitintegral/Menge o-Terphenyl
 (Schmelzpunkt : 56° C
 Schmelzwärme: 83 J/g)

Probe	Substanz	Anzahl der Aufschmelzungen		
		pulverf.	1	2
1	rein	123,0	130	125,5
2	verunreinigt	110,0	115,4	
3	verunreinigt	106,6	123,2	

Tabelle 4:

Zeitintegral/Menge m-Terphenyl
 (Schmelzpunkt : 87° C
 Schmelzwärme: 110 J/g)

Probe	Substanz	Anzahl der Aufschmelzungen						
		pulv.	1	2	3	4	5	6
1	rein	153,8	176,6	174,4	170,0	170,5	171,2	174,3
2	verunreinigt	147,1	160,7	166,7	175,8			
3	verunreinigt	157,4	163,5	172,4				
4	verunreinigt	156,0		164,7				
5	verunreinigt	158,5						

4. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

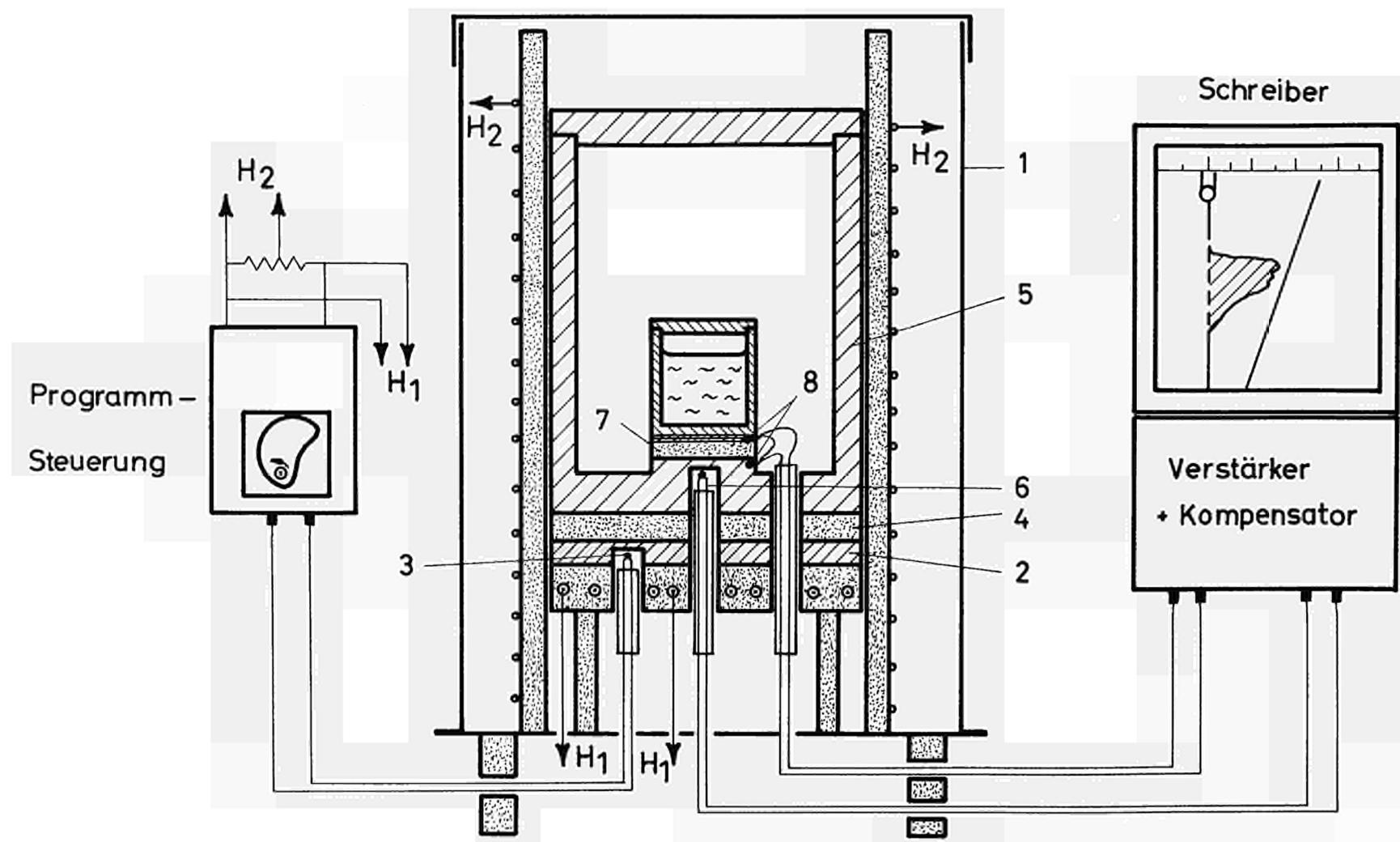
Die Eichmessungen an Naphthalin (Schmelzpunkt $80,2^{\circ}\text{C}$, Schmelzwärme $148,0\text{ J/g}$) und Diphenyl (Schmelzpunkt 69°C , Schmelzwärme 120 J/g) ergaben, bei Berücksichtigung der besten Tafelwerte (Landolt-Börnstein), Proportionalitätsfaktoren die, um ca. 1 % voneinander abwichen. Das arithmetische Mittel dieser beiden Faktoren betrug für den Temperatur-Meßbereich von 0,1 mV $0,638\text{ J/cm}^2$.

Bei den Messungen an o- und m-Terphenyl ergaben sich nach einer gewissen Zahl von Aufschmelzungen Werte mit einer Reproduzierbarkeit von 2 - 3 %. Es zeigt sich, daß bei reinen Polyphenylen der richtige Wert bereits nach einer Aufschmelzung erreicht wurde, während dieser bei verunreinigten Substanzen erst nach 2 - 3 Aufschmelzungen gemessen wurde. Bei Naphthalin zeigten die Werte der kristallinen und der bereits aufgeschmolzenen Probesubstanz keine Unterschiede. Die bei den Polyphenylen durchweg zu niedrigen Werte der pulverförmig eingefüllten Substanzen erklären sich wahrscheinlich durch die Oberflächenenergie der Kristalle. Für die mit der Anzahl der Aufschmelzungen bis zu einer gewissen Grenze ansteigenden Werte der verunreinigten Substanzen wurde bisher keine genügende Erklärung gefunden.

5. EINFLUSS VON VERUNREINIGUNGEN AUF DAS SCHMELZ- VERHALTEN

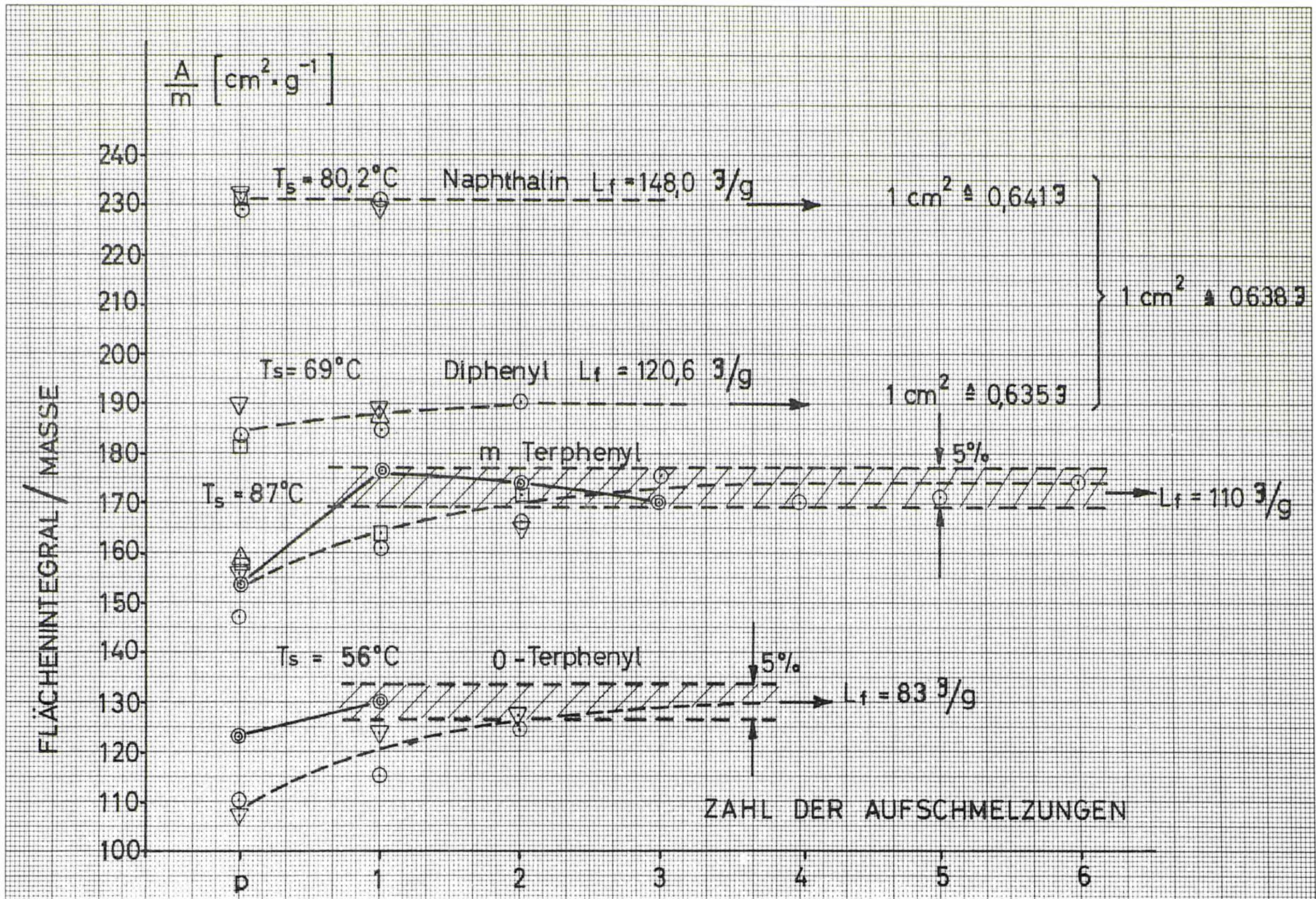
Zur Untersuchung dieses Einflusses wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren die Diagramme (Abb. 3) mit reinem Diphenyl und einem Diphenyl-m-, p-Quaterphenyl-Gemisch unterschiedlicher Konzentration aufgenommen. Schon bei geringen Konzentrationen (1-2 % Quaterphenyl) zeigten sich deutliche Abweichungen vom Verhalten reinen Diphenyls. Offensichtlich existiert ein Eutektikum mit einer Konzentration zwischen 10 und 15 % Quaterphenyl. Aus den Diagrammen ist ersichtlich, daß unterhalb der Konzentration des Eutektikums zwei Maxima entstehen. Das erste Maximum befindet sich wahrscheinlich an der Stelle, bei der der Anteil des Gemisches an Eutektikum geschmolzen ist, das zweite Maximum dort, wo das gesamte Gemisch geschmolzen vorliegt. Bei Überschreitung der Konzentration des Eutektikums bildet sich wiederum nur ein einziges, aber gegenüber dem reinen Diphenyl sehr viel flacheres Maximum.

Es ist nach dieser Methode durchaus möglich, das Vorhandensein von Verunreinigungen und die Konzentration des Eutektikums binärer Gemische mitsamt ihrem Schmelzpunkt mit technischer Genauigkeit zu bestimmen.

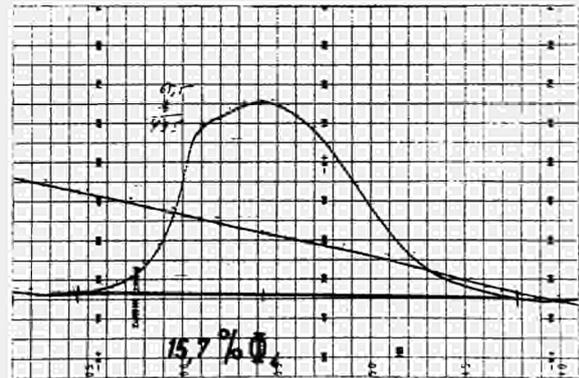
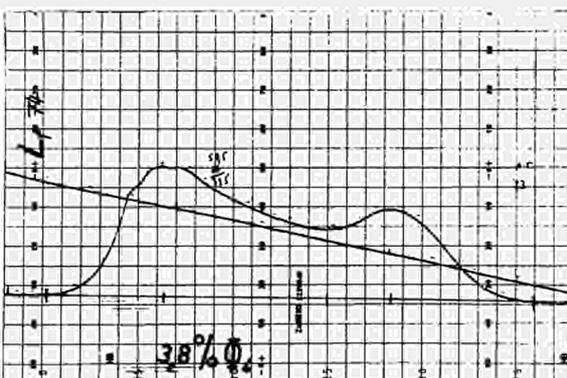
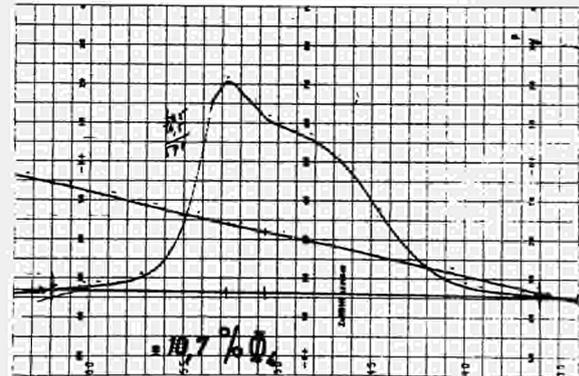
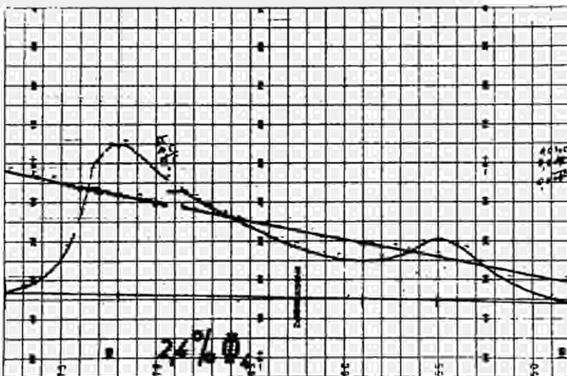
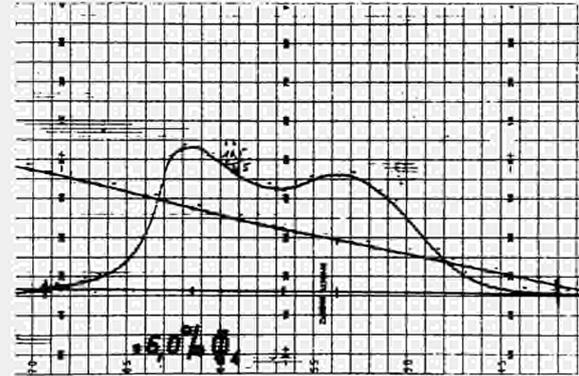
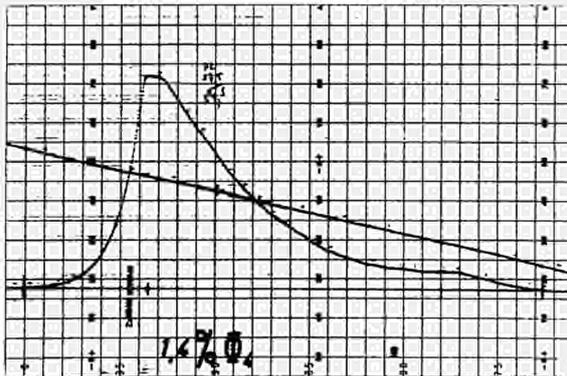
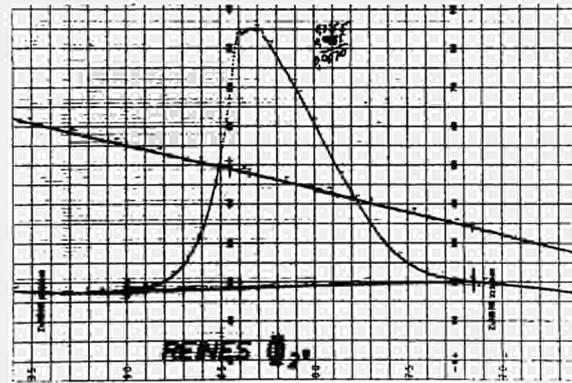


SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER SCHMELZWÄRMEAPP.

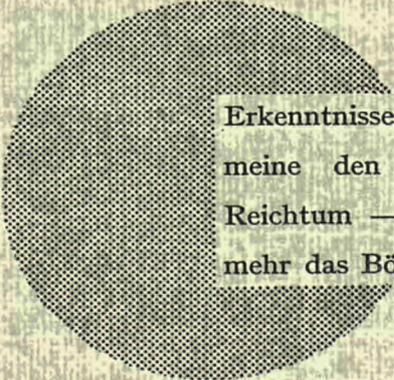
Abb.1



ERGEBNISSE DER SCHMELZWÄRMEBESTIMMUNGEN AUFGETRAGEN ÜBER DER ANZAHL VON AUFSCHMELZUNGEN Abb.2



TEMPERATUR - DIFFERENZ AM FLUXMETER ÜBER DIE ZEIT FÜR VERSCHIEDENE $\Phi_2 - \Phi_4$ MISCHUNGEN. Abb. 3



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

CDNA02223DEC

EURATOM — C.I.D.
51 - 53, rue Belliard
Bruxelles (Belgique)