

KOEFFIZIENTENMETHODE DER DIREKTEN ENTHALPIOMETRIE MIT DOPPELTER REAGENSEINSPRITZUNG

M. ŠTASTNÝ, R. VOLF und J. VULTERIN

Institut für analytische Chemie,

Technische Hochschule für Chemie, 166 28 Prag 6

Eingegangen am 12. Oktober 1975

Es wird eine neue Variante der enthalpiometrischen Methode mit Doppeleinspritzung beschrieben; sie beruht auf der Verfahrensweise der Enthalpiogrammauswertung, die den systematischen, durch ungenügende Kompensation des Einflusses des anfänglichen Temperaturunterschiedes der Probe- und Reagenslösung verursachten Fehlers ausschließt. Die vollkommene Kompensation wird durch Einführung des Ausdrucks $(\Delta T' - k_1 \Delta T'' - k_2 \Delta T_0)$ erzielt, wo $\Delta T'$ die Temperaturänderung bei der ersten Einspritzung, $\Delta T''$ die bei der zweiten Einspritzung bezeichnet und ΔT_0 die Temperaturänderung zwischen beiden Einspritzungen bedeutet; k_1 und k_2 sind Koeffizienten, die experimentell mittels der verwendeten Meßeinrichtung gewonnen werden können.

Vor einiger Zeit wurde eine Methode zur direkten Einspritzenthalpie publiziert, bei der zur teilweisen Kompensation des Störeinflusses der ungleichen Anfangstemperatur des Reaktionsgemisches mit der Probe T_A und des Reagens T_B zwei aufeinanderfolgende Reagenseinspritzungen zur Anwendung gelangen¹. Die Methode wurde bei einer ganzen Reihe von durch hohe Reaktionsenthalpien charakterisierten Systemen verwertet²⁻⁴, wo für den einprozentigen Fehler die Einhaltung des Unterschiedes der Anfangstemperaturen bzw. der Temperaturschwankungen des Reaktionsgemisches A gegenüber dem Reagens B in Grenzen von Zehntelstellenwerten bis K-Einheiten ausreichten. Da die Größe des Fehlers dem Quadrat des Verhältnisses der Wärmekapazität der eingespritzten Reagensmenge zur Gesamtkapazität des kalorimetrischen Systems mit der Füllung des Reaktionsgemisches direkt proportional ist, ergibt sich eine natürliche Tendenz, möglichst kleine Reagensvolumina einzuspritzen und zwar auf die Weise, daß dieses Verhältnis möglichst klein ist. Hierbei muß jedoch der stöchiometrische Überschuß der Aktivkomponente des Reagens B gegenüber der zu bestimmenden Komponente A gewahrt bleiben, bei langsamen Reaktionen oder kleinen Gleichgewichtskonstanten ist sogar ein stöchiometrischer Mehrfachüberschuß angezeigt. In solchen Fällen können sich, insbesondere bei beschränkt löslichen B-Substanzen, aus denen sich eine genügend konzentrierte Reagenslösung nicht herstellen läßt, Schwierigkeiten ergeben.

Das Bestreben zur Verbreitung der Verwertungsmöglichkeit der Doppeleinspritzmethode für diese Fälle führte zur Ausarbeitung eines unterschiedlichen Verfahrens

der Enthalpiogrammauswertung, ohne daß es nach der technischen Seite hin Änderungen erforderte. Im Enthalpiogramm der Doppeleinspritzmethode sind nämlich sämtliche Informationen bezüglich des Einflusses der unterschiedlichen Anfangstemperatur der Probe und des Reagens enthalten, so daß ohne systematischen Fehler und ohne Berücksichtigung der oben beschriebenen Einschränkung gearbeitet werden kann. Die ursprünglich einfache Art der Enthalpiogrammauswertung, bei der die beide Reagensspritzungen begleitenden Temperatursprünge abgelesen wurden, muß durch eine etwas komplizierte Auswertung ersetzt werden, die mit „Koeffizientenmethode der Doppeleinspritzung“ bezeichnet wurde und deren Ableitung und Verifikation Gegenstand dieses Artikels sind.

THEORETISCHER TEIL

Die Methode der Doppeleinspritzung beruht auf zwei Einspritzungen gleicher Reagensmengen mit der Konzentration c_B , der Wärmekapazität C_B und der Temperatur T_B in die Probelösung mit der Aktivkomponentenkonzentration c_A , der Wärmekapazität C_A und der Temperatur T_A . Nach Einstellen des Temperaturtrends nach der ersten Einspritzung (Linearisierung des der Temperatur proportionalen Austrittssignals) erfolgt die zweite Einspritzung in das Reaktionsgemisch, das diesmal die Temperatur ($T_A + \Delta T' + \Delta T_0$) aufweist, wo $\Delta T'$ die die erste Einspritzung begleitende Temperaturänderung, ΔT_0 die Temperaturänderung des Reaktionsgemisches bezeichnet, u. zw. vom Augenblick der Beendigung des die erste Einspritzung begleitenden Temperatureffektes bis zum Augenblick knapp vor der zweiten Einspritzung, der durch den Temperaturverlauf zufolge des Leistungsbedarfs des Thermi-

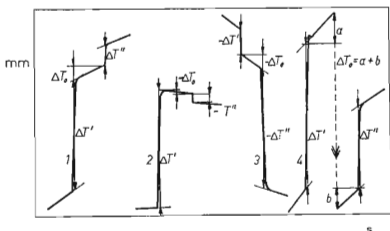


ABB. 1

Auswertung der Enthalpiogramme für die positive Reaktionswärme und unterschiedliche Anfangstemperaturen des Reaktionsgemisches T_A mit Bezug auf die Reaktionstemperaturen T_B . Mittels des Doppelpfeils ist die mechanische Umstellung des Nullwertes der Brücke bezeichnet.

Kurve 1 $T_A < T_B$, 2 $T_A \approx T_B$, 3 $T_A > T_B$, 4 $T_A \ll T_B$.

stors und Mischapparats sowie des Wärmeverlustes in die Umgebung verursacht wurde. Die die zweite Einspritzung begleitende Temperaturänderung soll mit $\Delta T''$ bezeichnet werden. Die Größen sind in Abb. 1 für verschiedene Typen der Enthalpiogramme veranschaulicht, die sich in der Polarität der Temperaturänderungen unterscheiden, wobei diese mit Rücksicht auf die gewählte positive Polarität streng unterschieden werden müssen (in Abb. 1 die Temperaturänderung vom unteren zum oberen Teil der Aufzeichnung). Die mathematische Formulierung des Systems ist durch zwei Wärmebilanzen für beide Einspritzungen gegeben, wobei die dem System zugeführte Wärme der im System kummulierten Wärme gleich ist. Für die erste Einspritzung gilt die Bilanz:

$$Q_r + Q'_s + (T_B - T_A) C_B = \Delta T' (C + C_A + C_B), \quad (1)$$

für die zweite Einspritzung

$$Q''_s + (T_B - T_A - \Delta T_0 - \Delta T') C_B = \Delta T'' (C + C_A + 2C_B). \quad (2)$$

Als Referenztemperatur ist bei beiden Gleichungen die Temperatur der Probe-, bzw. der Reaktionsgemischlösung im Augenblick der Einspritzung genommen, wo Q_r die Reaktionswärme, Q'_s und Q''_s die Verdünnungswärmen des Reagens und der Indifferentsubstanzen bei der ersten, bzw. zweiten Einspritzung bedeuten (die dem c_A -Wert reziproken Verdünnungswärmen sind in Q_r einbezogen), C^* die Wärmekapazität des Gefäßes, des Mischapparats und Thermistors, entsprechend der Füllung des Reaktionsgemisches nach der ersten Einspritzung und C^{**} die analoge Größe nach der zweiten Einspritzung bedeuten. Hier wird die Konstanz der Wärme-Kapazität, der Verdünnungs- und Reaktionswärme mit der Temperatur und Additivität der Wärmekapazitäten C_A und C_B vorausgesetzt.

Aus den Gleichungen (1) und (2) kann der Unterschied $(T_B - T_A)$ eliminiert und die Größe Q_r als $Q_r = -\Delta H_r c_A v_A$ ausgedrückt werden, wo ΔH_r die Molreaktionsenthalpie, c_A die Molkonzentration der zu bestimmenden Komponente in der Probelösung und v_A das Volumen bezeichnen. Nach Umformung wird c_A als

$$c_A = k(\Delta T' - k_1 \Delta T'' - k_2 \Delta T_0 - k_3) \quad (3)$$

ausgedrückt, wo

$$k = -(C + C_A) / \Delta H_r v_A,$$

$$k_1 = (C + C_A + 2C_B) / (C + C_A),$$

$$k_2 = C_B / (C + C_A),$$

$$k_3 = (Q'_s - Q''_s) / (C + C_A).$$

Die Koeffizienten k_1 und k_2 können beispielsweise mittels allerdings verhältnismäßig mühsamer Eichmessung im kalorimetrischen System eines Apparates gewonnen werden. Geeigneter ist die Methode, mittels derer ohne Rücksicht auf die Koeffizientenstruktur nur die Gleichung (3) herangezogen wird und durch praktische Messung bei unterschiedlichen Werten ($T_B - T_A$) und ΔT_0 eine genügende Anzahl von Gleichungen gewonnen wird, aus denen die Koeffizientenwerte berechnet werden können. Die Koeffizienten k und k_3 werden auf Grund der Eichmessungen, beispielsweise durch Messen der Standardlösungen der Komponente A und der Lösungen mit $c_A = 0$ bestimmt. Da die Werte $\Delta T'$, $\Delta T''$ und ΔT_0 durch Auswertung des Enthalpiogramms größtenteils in mm der Aufzeichnung unter konstanten Messungsbedingungen (Speisespannung der Widerstandsbrücke, Schreiberbereich) gewonnen werden, kann in den Konstanten k und k_3 noch der Umrechnungskoeffizient der Einheitenumrechnung in $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ Aufzeichnung einbezogen werden und die Werte der Temperatursprünge in mm ausgedrückt werden. Eine Vereinfachung kann bei der Auswertung der Koeffizienten k_1 und k_2 unter der Annahme erreicht werden, daß unter der Voraussetzung $C \approx C^*$ die Beziehung $k_1 \approx 1 + 2k_2$ gilt. Präziser kann der geringe Unterschied zwischen den C - und C^* -Werten durch Berechnung oder Messung geschätzt werden; für das in dieser Arbeit verwendete System ($v_A = 20 \text{ cm}^3$, $v_B = 2 \text{ cm}^3$) war der Wert $(C + C_A)/(C + C_A^*)$ gleich 1,01, so daß k_1 gleich ist $k_1 = 1,01 + 2k_2$. Wird umgekehrt k_2 als Funktion von k_1 ausgedrückt und die Gleichung (3) eingesetzt, wird die gesamte Gleichung durch k dividiert und $c_A = 0$ beim „Blindversuch“ angesetzt, verbleiben uns zwei unbekannte Koeffizienten, die experimentell mittels zweier Messungen und durch Lösen zweier Gleichungen für die unbekanntes k_1 - und k_3 -Werte ermittelt werden können. Um die Determinante des Systems möglichst groß zu gestalten, muß bei der einen Messung die Temperatur des Reaktionsgemisches wesentlich tiefer, bei der zweiten hingegen höher als die Reagentemperatur gehalten werden. Die Werte der Temperatursprünge mögen bei der ersten Messung mit dem Index 1, bei der zweiten mit dem Index 2 bezeichnet werden. Dann sind die Koeffizienten

$$k_1 = [2(\Delta T'_1 - \Delta T'_2) + 1,01 (\Delta T_{0,1} - \Delta T_{0,2})] / 2 [(\Delta T''_1 - \Delta T''_2) + \Delta T_{0,1} - \Delta T_{0,2}], \quad (4)$$

$$k_2 = (k_1 - 1,01) / 2 \quad (5)$$

$$k_3 = \Delta T' - k_1 \Delta T'' - k_2 \Delta T_0 \quad (\Delta T', \Delta T'' \text{ und } \Delta T_0 \text{ siehe Index 1 oder 2}) \quad (6)$$

Die Eichmessung mit Hilfe der Standardlösung der bekannten Konzentration c_A ermöglicht die Gewinnung der Konstanten k nach Einsetzen in die umgeformte Gleichung (3) und zur Konzentrationsberechnung aus den Temperatursprüngen

beim Messen einer unbekanntenen Probe wird wiederum die Gleichung (3) herangezogen. Insofern die Methode der Eichdiagramme gewählt wird, werden die Glieder $(\Delta T' - k_1 T'' - k_2 \Delta T_0)$ gegen die entsprechenden Konzentrationswerte aufgetragen, worauf eine Gerade durchgelegt wird. Der Abschnitt auf der y -Achse hat den Wert k_3 , der Richtungskoeffizient den Wert $1/k$. Die Kenntnis der Koeffizienten k und k_3 ist jedoch in diesem Fall nicht erforderlich.

EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

Zur Überprüfung der im vorhergehenden Teil theoretisch begründeten Methode gelangte die Bestimmung der Natriumhydroxidkonzentration mit Chlorwasserstoffsäure zur Anwendung. Bei den Chemikalien handelte es sich um analysenreine Substanzen, die verwendeten Apparate, das Enthalpiometer eigener Konstruktion und der Elektronenschreiber waren die gleichen wie in der vorhergehenden Arbeit¹. Es wurden zweimal 2 cm^3 1,5M-HCl in 20 cm^3 NaOH-Lösungen mit einer Konzentration von 0,1M, 0,01M und 0,001M, bzw. in 20 cm^3 destilliertes Wasser eingespritzt. Die Enthalpiogramme sind nach Abb. 1 ausgewertet.

Bestimmung der Koeffizienten k_1 , k_2 und k_3

Das Reagens wurde zweimal in 20 ml Wasser gespritzt, das anfangs auf eine Temperatur gekühlt wurde, bei der noch die überwiegend durch Wärmeverluste in die Umgebung verursachten Trends eine hinreichend präzise Auswertung der Aufzeichnung (Kurvtyp 1 und 4, Abb. 1) ermöglichten. Der Schreiberbereich betrug 5 mV, die Geschwindigkeit der Papierverschiebung 1 cm min^{-1} , die Spannung der Widerstandsbrücke 1,00 V. Bei den weiteren Versuchen war das pipettierte Wasser etwas erwärmt, u. zw. in der Weise, das die letzte Messung bei der Temperatur des Wassers T_A höher war als die Temperatur der Umgebung, die gleichzeitig der Temperatur des Reagens T_B glich, aber noch einen auswertungsfähigen Trend (Kurve 3, Abb. 1) aufwies. Zur Berechnung des k_1 -Koeffizienten wurden stets solche Messungspaare genommen, bei denen sich Temperatursprünge mit umgekehrter Polarität zeigten, es wurden also Messungen mit der Anfangstemperatur $T_A < T_B$ und $T_A > T_B$ kombiniert.

Die ausgewerteten Daten der Temperatursprünge von zehn Messungen sind in Tabelle I angeführt. In der ersten Kolonne befindet sich die Ordnungszahl der Messungen und in der zweiten zu Illustrationszwecken die Temperaturen des mittels Laboratoriumquecksilberthermometers gemessenen Wassers im Gefäß vor der ersten Einspritzung. Die weiteren drei Kolonnen beinhalten die Temperatursprünge der einzelnen Messungen in mm der Aufzeichnung, die letzte Kolonne die berechneten k_3 -Werte nach Gleichung (6) unter Verwendung der im weiteren angeführten mittleren \bar{k}_1 - und \bar{k}_2 -Koeffizienten. Die Vertrauensgrenze des \bar{k}_3 -Mittelwertes ist, wie dies auch im weiteren der Fall ist, für eine 95%ige Wahrscheinlichkeit angegeben.

Für die Berechnung des k_1 -Koeffizienten nach Gleichung (4) wurden als Messungspaare die Nummern 1-5, 1-6, 1-10, 2-8, 3-7, 4-9 und 4-10 gewählt. Der auf diese Weise gefundene mittlere k_1 -Wert betrug $\bar{k} = 1,172 \pm 0,004$, also nach Gleichung (5) einen Mittelwert $\bar{k}_2 = 0,081 \pm 0,002$.

Messungen der NaOH-Lösungen

Auf Grund weiterer Versuche mit NaOH-Lösungen wurden mit Hilfe früher gefundener Koeffizienten die Werte der Temperatursprünge, die lediglich der Reaktionswärme (ΔT_r), d. i. der Hydroxidkonzentration proportional waren, berechnet. Die gleichen Lösungen wurden bei der Temperatur $T_A = T_B$ analysiert, also unter Bedingungen, die bei der Methode mit nur einer Einspritzung eingesetzt werden. Zu Vergleichszwecken wurden aber auch hier beide Reagenseinspritzungen herangezogen, da beide Methoden andere Richtungskoeffizienten der Eichdiagramme und unterschiedlichen Einfluß der Verdünnungswärme aufweisen. Die Auswertung war bei allen Messungsreihen, u. zw. stets mit sechs Parallelbestimmungen, die gleiche, wobei die bei T_A gewonnenen und von T_B und $T_A = T_B$ unterschiedlichen Mittelwerte dem statistischen Kongruenztest auf Grund der Lordschen Charakteristik unterworfen wurden. Die Temperaturen der zu analysierenden Lösungen wurden so gewählt, daß im äußersten Fall die maximale entsprechende Spannung der Temperaturänderungen gewonnen wurde, wobei nach dem ersten Temperatursprung und Einstellung des Trends (es wurde fast die ganze Breite des Aufzeichnungspapiers, das 280 mm maß, verwendet)

TABELLE I

Gemessene Werte der Temperatursprünge bei Einspritzungen von zweimal 2 ml 1,5M-HCl in 20 ml H₂O
Temperatur des Reagens und der Umgebung 22,3°C, Brückenspannung 1 V, Bereich 5 mV.

No	T_A , °C	$\Delta T'$, mm	$\Delta T''$	ΔT_0 , mm	k_3 , mm ^a
1	17,0	97,5	77,5	37,5	3,7
2	17,5	91,5	71,5	47,5	3,9
3	21,1	26,5	20	11	2,2
4	21,6	16,5	10	0,5	4,8
5	23,9	- 22	-20,5	- 6,5	2,6
6	24,6	- 34	-25	-99	3,3
7	26,5	- 66	-58,5	-18	4,0
8	26,6	- 71	-57,5	-69	2,0
9	27,3	- 81,5	-72	-30	5,2
10	28,2	-100	-87	-21,5	3,7

^a Mittelwert $\bar{k}_3 = 3,5 \pm 0,7$.

der Schreibgerätenzeiger umgestellt, der Trend von neuem verzeichnet und die zweite Einspritzung durchgeführt wurde. Die Größe ΔT_0 wurde durch Addition der Teiltemperaturänderungen vor und nach der Signalumstellung, u. zw. auf die Weise, wie dies in Kurve 4, Abb. 1 veranschaulicht ist, ausgewertet. Die Speisespannung der Wheastonschen Brücke wurde mit Hilfe des Digitalvoltmeters, um den Vergleich für seine verschiedenen Werte sicherzustellen, kontrolliert. In Tabelle II sind die Ergebnisse folgender Bestimmungen angeführt: in der ersten Kolonne die NaOH-Konzentration, in der zweiten die Speisespannung der U_B -Brücke, in der dritten der U_R -Schreibgerätbereich, in der vierten die Maximaländerung der Anfangstemperatur des Reaktionsgemisches im Verlauf der Versuchsserie ΔT_A , in der fünften der Mittelwert $\Delta \bar{T}_r$ der gemessenen und ausgewerteten Größen $\Delta T_r = \Delta T' - \bar{k}_1 \cdot \Delta T'' - \bar{k}_2 \Delta T_0 - \bar{k}_3$, wo \bar{k}_3 von neuem bei $U_B = 4,25$ V und $U_R = 5$ mV als $\bar{k}_3 = 14,7$ mm gemessen und für andere Bedingungen umgerechnet wurde. In der weiteren Kolonne sind die bei $T_A = T_B$ gemessenen analogen Werte und in der letzten Kolonne die $\Delta \bar{T}_r$ -Werte aus der fünften Kolonne ($T_A \neq T_B$) normalisiert ($\Delta \bar{T}_{r,N}$), also auf einheitliche Versuchsbedingungen $U_B = 1,00$ V und $U_B = 5$ mV umgerechnet. Zwischen den entsprechenden $\Delta \bar{T}_r$ -Mittelwerten in der fünften und sechsten Kolonne der Tabelle II wurde der Kongruenztest durchgeführt, wobei die Werte der Lordschen Charakteristik in allen Fällen niedriger als die kritischen Werte für die statistische Sicherheit 0,05 gefunden wurden. Ebenso sind die auf die gleiche c_A -Konzentration umgerechneten normalisierten $\Delta \bar{T}_{r,N}$ -Werte in der letzten Kolonne der Tabelle II kongruent mit der 0,05 übersteigenden statistischen Sicherheit.

DISKUSSION

Die im vorhergehenden Teil beschriebenen Ergebnisse der statistischen Tests weisen auf die Korrektheit der theoretischen Voraussetzungen für die nach der Methode

TABELLE II

Durchschnittliche Temperaturänderungen $\Delta \bar{T}_r$, entsprechend den Reaktionswärmern bei der Bestimmung verschiedener NaOH-Konzentrationen (c_A , mol dm⁻³)

Die Bedeutung der Symbole ist im Text angeführt.

c_A	U_B , mV	U_R , mV	ΔT_A , °C	$\Delta \bar{T}_r$, mm	$\Delta \bar{T}_r(T_A = T_B)$	$\Delta \bar{T}_{r,N}$, mm
0,1	0,600	5	14,1	167,8 ± 0,8	168,2 ± 1,0	281,1 ± 1,3
0,01	3,000	5	7,3	84,5 ± 0,9	85,5 ± 1,0	28,17 ± 0,29
0,001	4,250	2	0,7	29,7 ± 1,2	29,6 ± 1,04	2,80 ± 0,11

der Doppeleinspritzung gewonnenen Enthalpiogramme hin. Die einzige experimentell schwieriger zugängliche Größe ist im Ausdruck $(C + C_A)^{**}/(C + C_A)^{*}$ zu erblicken. Sein Wert ist jedoch sehr nahe dem Einheitswert und seine unpräzise Schätzung oder die Vernachlässigung des Unterschieds von eins (hier 0,01) hat auf das Analysenergebnis einen vernachlässigbaren Einfluß.

Die Überprüfungsexperimente wurden, um die fallweisen Unzulänglichkeiten der Methode zu offenbaren, unter sehr extremen Versuchsbedingungen durchgeführt. So betrug beispielsweise bei der Konzentration von 0,001M-NaOH der stöchiometrische Reagensüberschuß mit Bezug auf die zu bestimmende Komponente das Einhundertfünfzigfache und die bei der ersten Einspritzung durch die durch den Anfangsunterschied der Reagens- und Probetemperaturen bei der ersten Einspritzung versuchsachten Temperaturänderung mit Bezug auf den durch Reaktionswärme verursachten Temperatursprung das bis Sechsfache. Daher können bei der praktischen Durchführung der Methode mit kleinen Temperaturunterschieden etwas bessere Ergebnisse erwartet werden. Der kritische Faktor beruht hier auf der Ablesepräzision der Temperatursprünge, die merklich von der Steilheit des eingestellten Signaltrends vor und nach den Einspritzungen abhängig ist. Dies ist praktisch der einzige limitierende Faktor für die Präzision der Methode, der die Anpassung der Anfangstemperaturen gegenüber der Reagenstemperatur beeinflusst. Die Reagenstemperatur darf sich während des bei den Einspritzungen ablaufenden Zeitverlaufs nicht ändern und daher sollte sie von der Temperatur der Umgebung nicht markant abweichen. Eine bedeutsame Rolle spielt hier auch die Reproduzierbarkeit beider eingespritzten Mengen, die größer sein müssen als die bei den traditionellen Methoden der Einspritz-Enthalpiometrie verwendeten. Der Kolbenhub der Injektionsspritze muß daher mit Hilfe von fest eingestellten Anschlägen entsprechend eingeschränkt werden. Auf einen präzisen absoluten Wert des eingespritzten Volumens kommt es nicht an; nach dem Augenblick der Bestimmung der Koeffizienten k_1 und k_2 sollte er sich jedoch nicht mehr ändern.

Das Prinzip für eine genügend präzise Bestimmung der Koeffizienten k_1 und k_2 kann ungefähr so formuliert werden, daß diese mittels Messung bei nullwertiger Konzentration der Komponente A ausgewertet und das Messungspaar, aus dem die Koeffizienten berechnet werden, stets eine Messung bei kleinerem T_A und eine bei größerem T_A , als dies bei der eigentlichen analytischen Bestimmung der Probe oder bei der Standard-Eichmessung der Fall ist, beinhalten sollten.

Die Koeffizientenmethode kann vor allem dort empfohlen werden, wo eine größere Anzahl von Proben analysiert werden soll, da dann für die gesamte Serie eine einzige Messung der Koeffizienten ausreicht. Die zweite Einspritzung, die Auswertung des Enthalpiogramms mit zwei zusätzlichen Größen und die einfache Berechnung, fallweise Verwendung des Nomogramms bedeuten einen geringen Zeitverlust im Vergleich mit dem für vollkommenes Austemperieren der Probe bei der traditionellen

Methode der Einspritz-Enthalpiometrie erforderlichen Zeit. Desweiteren fällt die Notwendigkeit weg, die kostspieligere Versuchseinrichtung heranzuziehen.

LITERATUR

1. Šfastný M., Volf R., Vulterin J., Štráfelda F.: diese Zeitschrift 39, 1431 (1974).
2. Vulterin J., Straka P., Šfastný M., Volf R.: Chem. Prům. 24, 618 (1974).
3. Vulterin J., Straka P., Šfastný M., Volf R.: Česk. Farm. 24, 10 (1975).
4. Vulterin J., Straka P.: Sammelheft der Technischen Hochschule für Chemie, im Druck.

Übersetzt von K. Grundfest.