

Über die Schmelzwärme von Mischungen schweren und gewöhnlichen Wassers

Von

O. REDLICH und J. ZENTNER

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 7. 10. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Das anomale Verhalten des Wassers tritt bekanntlich sowohl in der Schmelzwärme als auch in der spezifischen Wärme deutlich hervor; man kann daher erwarten, daß die Bestimmung dieser Größen am schweren Wasser, dessen Anomalien noch merklich stärker ausgeprägt sind, für theoretische Erörterungen von Nutzen sein werden. Wir berichten im folgenden über die Schmelzwärme; Messungen der spezifischen Wärme des schweren Wassers zwischen dem Schmp. und 40° C sind im Gange.

Meßanordnung.

Eine unmittelbare kalorimetrische Bestimmung erschien am zweckmäßigsten. Da es sich naturgemäß um Vergleichsmessungen handelte, waren wir vor allem bestrebt, möglichst wohldefinierte Messungsverhältnisse zu schaffen.

Als Kalorimeter wurde ein massiver Silberzylinder mit zylindrischer Bohrung verwendet, in welchen ein zylindrischer Ansatz des Deckels hineinragte, welcher auch zur Aufnahme des Thermoelements (Konstantan 0'20 mm — Kupfer 0'15 mm) diente; die Abdichtung des Füllraums (1'2 cm³) nach außen besorgte ein konischer Schliff (der Substanzverlust einer Füllung, mit der eine bis vier Messungen ausgeführt wurden, betrug im Mittel 0'0004 g). Der Schliff vermittelte auch guten Wärmekontakt zwischen den beiden Teilen des Kalorimeters. Die Lötstelle des Thermoelements war durch ein kleines Glasröhrchen isoliert, welches mit Woodscher Legierung in den zylindrischen Ansatz des Deckels eingekittet worden war; der Wärmeaustausch zwischen Lötstelle und Glasröhrchen wurde durch ein Tröpfchen Paraffinöl gesichert. Der Heizdraht (isoliert durch einen mit Vaseline gefüllten dünnen Isolierschlauch) war in eine am Umfang des Silberzylinders spiralförmig ausgekommene und mit Wachskitt ausgegossene Rille eingelegt; zur Vermeidung einer starken Erhöhung der Temperatur der Kalorimeteroberfläche während der Heizung war über den Umfang des Kalorimeters ein vernickelter und polierter Kupferzylinder eng passend aufgezogen. Als Heizdraht wurde ein Konstantandraht (0'09 mm; 31'6 Ohm) verwendet; an die Enden waren Kupferdrähte (0'30 mm) angelötet, welche in der obersten und untersten Rille des Kalorimeters Platz fanden. Diese Maßnahme wurde getroffen, damit die Enden des Heizdrahtes während der Heizung zuverlässig die

Temperatur des Kalorimeters annehmen; daß dies tatsächlich der Fall war, wurde durch eine besondere Messung mittels eines Hilfsthermoelementes festgestellt. An die Kupferdrähte waren der geringeren Wärmeleitfähigkeit halber Platindrähte (0,2 mm) angesetzt.

Das Kalorimeter hängt an zwei dünnen Eisendrähten in der Mitte eines Glasgefäßes an einem in dessen Deckel eingekitteten Bakelitstück. Die beiden Platindrähte sind an vier Klemmen befestigt, zu welchen Strom- und Spannungsleitungen führen. Das Glasgefäß hängt in einem Dewar-Becher, der mit Wasser von der Schmelztemperatur der Substanz gefüllt ist; Rührung und Feinregelung der Temperatur läßt sich durch Einblasen von eisgekühlter Luft einfach und wirksam durchführen.

Die zweite Lötstelle des erwähnten Thermoelements befand sich im Wasserbad, so daß die Thermokraft unmittelbar die für die Bestimmung des Wärmeaustausches erforderliche Temperaturdifferenz Kalorimeter-Wasserbad (auf 0,001°) ergibt. Die Temperatur des Wasserbades wurde an einem geeichten Quecksilberthermometer (in 1/100° geteilt) abgelesen. Zur Eichung des Thermoelements wurde das mit schmelzendem Eis gefüllte Kalorimeter in Wasserbäder verschiedener Temperaturen von 0 bis 3° getaucht.

Heizspannung und Heizstrom wurden durch Kompensation bestimmt. Zur Zeitmessung diente eine in 1/100 Sek. geteilte Präzisionsstoppuhr, deren Anzeige mit dem Zeitzeichen der Wiener Urania verglichen wurde. Für die freundliche Überlassung dieser Uhr sind wir Herrn Professor Dr. F. EHRENHAFT zu besonderem Danke verpflichtet.

Korrekturen und Fehler.

(1) Die Messung der zugeführten elektrischen Energie ist praktisch fehlerfrei ($\pm 0,03 j$ gegenüber einer Gesamtenergie von rund 330 j).

(2) Das Temperaturintervall kann aus dem unter (4) erörterten Grunde nicht unter 1° gehalten werden. Die Wärmekapazität des Kalorimeters wurde zu $15,30 \pm 0,07 j/^\circ$ ermittelt. Wärmekapazität von Eis bzw. Wasser wurde natürlich berücksichtigt (für schweres Wasser wurde $4,11 j/^\circ g$ gefunden, für schweres Eis $2,20 j/^\circ g$). Mit einer Unsicherheit der Temperaturmessung von 0,01° ergibt sich ein durchschnittlicher Fehler von 0,22 j.

(3) Auf die Evakuierung des Glasgefäßes zur Verminderung des Wärmeaustausches wurde verzichtet, da hierbei merkliche Substanzverluste schwer zu vermeiden sind. Die direkte Bestimmung der Temperaturdifferenz im Kalorimeter und umgebendem Wasserbad gibt die Möglichkeit einer recht genauen Ermittlung des Wärmeaustausches. Die Abkühlungskonstante (Temperaturänderung pro Minute bei einer Temperaturdifferenz von 1° gegen die Umgebung) wurde zu $0,037 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$ gefunden. Der Fehler des graphisch ermittelten Integrals für den Wärmeaustausch (-7 bis $+7 j$) wurde zu 0,22 j abgeschätzt.

(4) Sind in der Substanz Verunreinigungen gelöst, so findet das Schmelzen in einem endlichen Temperaturintervall statt; dies zeigt sich in einem raschen Ansteigen der scheinbaren spezifischen Wärme des Eises bei Annäherung an den Schmp. Die Konzentration der Verunreinigungen (mit einer Ausnahme 0,0001 bis 0,002 Mol/Lit bei H₂O, höchstens 0,01 Mol/Lit bei Mischungen) wurde nach einer dem Wesen nach von DICKINSON und OSBORNE¹⁾ angegebenen Beziehung aus

¹⁾ H. C. DICKINSON und N. S. OSBORNE, J. Franklin Inst. 179 (1915) 489.

der Differenz zwischen der wirklichen spezifischen Wärme des Eises und der scheinbaren berechnet, welch letztere zu Beginn jeder Messung in einem Temperaturintervall von einigen Zehntelgraden unter dem Schmp. besonders bestimmt wurde. Aus der Konzentration der Verunreinigungen läßt sich die Schmelzwärme der bei Beginn der Messung vorgeschmolzenen Substanz ermitteln (0'2 bis 7 *j* bei H₂O, 3 bis 10 *j* bei den Mischungen, durchschnittlicher Fehler 0'42 *j*).

(5) Die JOULEsche Wärme, die in den Platinzuführungen zum Heizdraht entwickelt wird, fließt zur Hälfte in das Kalorimeter, zur Hälfte in die äußeren Anschlußklemmen. Korrektur 1'5 bis $2 \pm 0'06$ *j*.

(6) Zur Orientierung über die Differenz der Temperaturen der Kalorimeteroberfläche und der Lötstelle des Thermoelements klebten wir ein dünnes Hilfsthermoelement, durch Seide isoliert, an den Kalorimetermantel; während der Aufheizung mit 0'065 *A* erwies sich der Mantel um etwa 0'05° wärmer als die Lötstelle des Meßthermoelements, mit 0'130 *A* um etwa 0'2°; beide Zahlen können der Art der Messung nach noch zu niedrig liegen, infolgedessen auch die daraus berechnete Korrektur für die Erhöhung der Wärmeabgabe (für beide Stromstärken etwa 1'4 *j*). Tatsächlich ergaben 6 Messungen der Schmelzwärme von H₂O mit einem Heizstrom von 0'065 *A* nach Berücksichtigung aller anderen Korrekturen einen Mittelwert, der um 2'13 *j* (bezogen auf die zur Messung verwendete Menge) zu hoch war; 5 Messungen bei 0'130 *A* führten zu einem um 2'80 *j* zu hohen Wert. Da diese Messungen gut reproduzierbar waren (vgl. Tab. 1) und systematische Veränderungen durch die Einführung von schwerem Wasser anstelle des gewöhnlichen nicht zu befürchten waren, wurden diese empirisch ermittelten Korrekturen auf sämtliche Messungsergebnisse angewendet.

Die angeführten Fehlerabschätzungen, ferner ein Fehler der Konzentrationsbestimmung von 0'5% entsprechend 0'09 *j*, sowie der Mengenbestimmung entsprechend 0'07 *j* lassen einen Fehler von 0'54 *j/g* erwarten.

Substanz.

Schweres Wasser und Mischungen wurden im Vakuum mehrmals destilliert, sofern dies nicht genügte, mit Chromtrioxyd oder Permanganat und Calciumoxyd, ferner mit Tierkohle gereinigt und neuerlich mehrmals destilliert. Die Bestimmung der scheinbaren spezifischen Wärme des Eises in der Nähe des Schmp. ist ein gutes Kriterium für die Reinheit.

Die Konzentrationsbestimmung wurde in einem Pycnometer von 1'3 cm³ Fassungsraum sowie durch Bestimmung der Schmelztemperatur unter Verwendung der Schmelzkurve von LA MER und BAKER², unter Beachtung der Dichtebestimmungen von TRONSTAD, NORDHAGEN und BRUN³ durchgeführt. Wägungen sind auf Vakuum reduziert. $H=1'0078$; $D=2'0136$.

Meßvorgang.

Es wurde ungefähr jene Substanzmenge eingewogen, für welche ein Energieverbrauch von rund 310 *j* zu erwarten war. Damit sich am Kalorimeter bei der Abkühlung kein Wasser kondensieren kann, wurden in das Glasgefäß einige Körnchen Chlorcalcium eingelegt; erst eine Viertelstunde nach Einhängen des Kalorimeters in das Glasgefäß wurde dieses in eine Kältemischung von -20°

² V. K. LA MER und W. N. BAKER, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2641.

³ L. TRONSTAD, J. NORDHAGEN und J. BRUN, Nature **136** (1935) 515.

eingesetzt. Es erwies sich notwendig, den Abkühlungsvorgang am Thermolement zu verfolgen. Als wir nämlich einige Doppelmessungen in der Art ausführten, daß das Kalorimeter nach der ersten Messung jeweils nur wenig über die Schmelztemperatur erwärmt wurde, lieferten die zweiten Messungen merklich zu niedrige und stark streuende Ergebnisse. Die Substanz enthielt in diesen Fällen vor der zweiten Abkühlung noch Eiskeime, welche eine Unterkühlung verhinderten; vermutlich bildeten sich unter diesen Umständen größere Kristalle aus, welche unter höherem Druck standen und infolgedessen einen größeren Wärmeinhalt besaßen. Es wurde daher das Kalorimeter vor der Messung auf Zimmertemperatur gebracht; die Eisbildung trat dann erst etwa 8° unter der Schmelztemperatur ein und führte, wie die Ergebnisse zeigen, zu einer wohldefinierten Phase.

Sobald eine Innentemperatur von -15° erreicht ist, wird das Glasgefäß mit dem Kalorimeter in das Wasserbad von Schmelztemperatur gebracht und auf 1° unter Schmelztemperatur aufgeheizt; sodann wird die Abkühlungskonstante kontrolliert. Einige Zehntelgrade unter der Schmelztemperatur wird ein schwacher Heizstrom zur Bestimmung der scheinbaren spezifischen Wärme eingeschaltet, sodann auf den normalen Heizstrom umgeschaltet; Stromstärke, Spannung und Temperaturdifferenz gegen Wasserbad werden verfolgt. Beim Heizstrom $0'065 A$ wird solange geheizt, bis rasche Temperaturerhöhung das Ende des Schmelzens anzeigt; beim Heizstrom $0'130 A$ wird zunächst nur eine ungenügende Energie zugeführt und sodann mit $0'065 A$ zu Ende geheizt. Die Kontrolle der Abkühlungskonstante am Ende der Messung lieferte ein zuverlässiges Anzeichen der Beendigung des Schmelzvorganges; wenn nötig, wurde noch einmal Strom eingeschaltet. Da die Zeitmessung praktisch fehlerfrei erfolgte, schadete die Teilung der Heizperiode nicht. Die Konstanz der Belastung und damit der Spannung des verwendeten Akkumulators bei Ein- und Umschaltung war durch entsprechende Ersatzwiderstände gesichert.

Ergebnisse.

In Tabelle 1 sind Heizstrom, verwendete Mengen in g , Molenbruch N_2 von D_2O in der Mischung und die Schmelzwärme q in j/g angeführt. In den Zahlenangaben sind sämtliche, oben unter (1) bis (6) erörterten Korrekturen berücksichtigt.

Die Wurzel aus dem mittleren Fehlerquadrat und damit der zufällige Fehler des Meßverfahrens wurde aus den Ergebnissen an gewöhnlichem Wasser zu $0'24 j/g$ ermittelt; dabei ist natürlich berücksichtigt worden, daß aus den Messungsergebnissen zwei willkürliche Korrekturgrößen bestimmt wurden.

Die Schmelzwärme pro Gramm läßt sich, wie Abb. 1 zeigt gut durch die lineare Funktion

$$q_1 = (333'42 - 18'34 N_2) j/g = (79'670 - 4'383 N_2) \text{ cal/g}$$

($1 \text{ cal} = 4'185 j$) darstellen. Die Wurzel aus dem mittleren Fehlerquadrat beträgt nach dieser Ausgleichung $0'34 j/g$. Für die Schmelzwärme, bezogen auf ein mittleres Mol, ergibt sich

Tabelle 1.
Schmelzwärme von H₂O—D₂O-Mischungen.

Heizstrom <i>A</i>	Verwendete Menge <i>g</i>	Molenbruch N ₂ von D ₂ O	Schmelz- wärme <i>q</i> <i>j/g</i>	Abweichungen	
				<i>q</i> — <i>q</i> ₁ <i>j/g</i>	<i>q</i> — <i>q</i> ₂ <i>j/g</i>
0'130	0'9403	0	333'55	+0'13	+0'13
0'065	0'9439		333'25	—0'17	—0'17
0'065	0'9442		332'96	—0'46	—0'46
0'065	0'9416		333'43	+0'01	+0'01
0'130	0'9389		333'51	+0'09	+0'09
0'139	0'9280		333'50	+0'08	+0'08
0'130	0'9317		333'28	—0'14	—0'14
0'065	0'9417		333'37	—0'05	—0'05
0'065	0'9384		333'89	+0'47	+0'47
0'130	0'9278		333'30	—0'12	—0'12
0'065	0'9218		333'50	+0'08	+0'08
0'130	0'9140	0'2339	329'19	+0'02	+0'31
0'130	0'9541	0'2721	328'12	—0'36	—0'02
0'065	0'9541		328'37	+0'11	+0'23
0'065	0'9335	0'4254	325'61	—0'07	+0'33
0'130	0'9335		325'89	+0'21	+0'61
0'065	0'9487		326'20	+0'52	+0'91
0'130	0'9487		325'46	—0'22	+0'19
0'065	0'8407	0'6125	321'68	—0'52	—0'28
0'130	0'8407		322'05	—0'15	+0'09
0'130	1'0152	0'7467	320'05	+0'28	+0'46
0'065	1'0017	0'8828	316'88	—0'35	—0'40
0'130	1'0015		316'65	—0'58	—0'58
0'130	1'0051	0'9622	315'49	—0'28	—0'92
0'065	1'0051		315'84	+0'07	—0'57
0'065	1'0164		315'38	—0'39	—0'60
0'065	0'9385	0'9744	315'74	+0'14	—0'04
0'065	0'8548	0'9763	315'58	+0'07	—0'18
0'130	0'8548		315'88	+0'37	+0'12
0'065	0'9549	0'9771	316'09	+0'49	—0'65

$$Q_1 = (6006.9 + 337.8 N_2 - 36.8 N_2^2) \text{ j/Mol}$$

$$= (1435.5 + 80.7 N_2 - 8.8 N_2^2) \text{ cal/Mol.}$$

Die Schmelzwärme pro Mol läßt sich nur weniger gut durch eine lineare Funktion

$$Q_2 = (6006.9 + 3.093 N_2) \text{ j/Mol}$$

darstellen; doch entspricht auch hier die Wurzel aus dem mittleren Fehlerquadrat 0.52 j/g noch dem erwarteten Fehler 0.54 j/g .

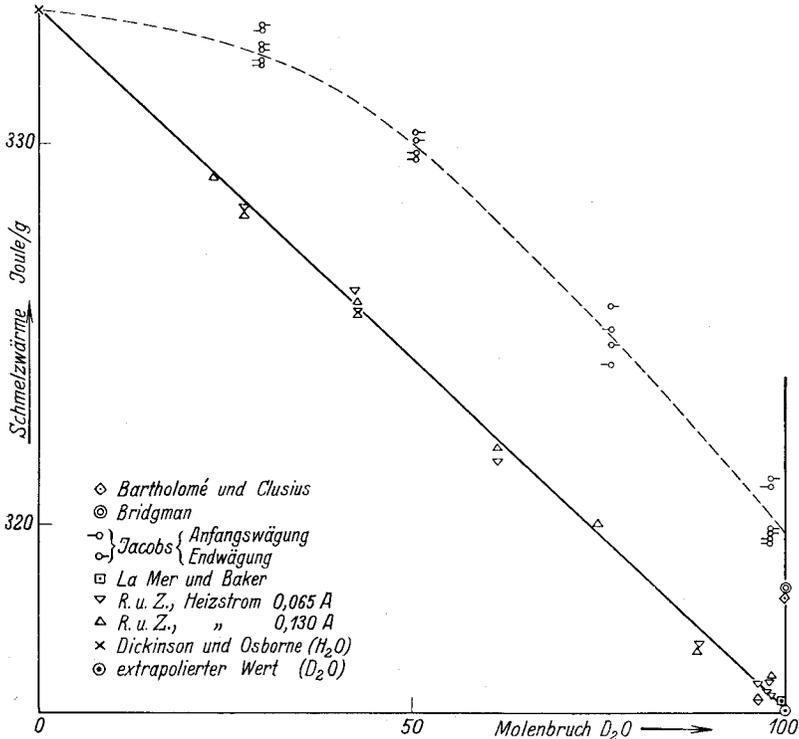


Abb. 1. Schmelzwärme von Mischungen leichten und schweren Wassers.

Die Abweichungen der gemessenen Beträge q von den ausgeglichenen Werten q_1 bzw. q_2 bezogen auf ein Gramm, sind in Tabelle 1 angegeben.

Eine geringfügige Extrapolation führt zu folgendem Ergebnis für die Schmelzwärme des schweren Wassers, welches natürlich die beigefügten Werte für gewöhnliches Wasser zur Grundlage hat:

D ₂ O	H ₂ O	
315.1	333.42	j/g
6308	6006.9	j/Mol
75.28	79.67	cal/g
1508	1435.5	cal/Mol.

Erörterung der Ergebnisse.

Während diese Untersuchung im Gange war, sind einige andere direkte und indirekte Messungen der Schmelzwärme des schweren Wassers veröffentlicht worden; sie sind in Tab. 2 und Abb. 1 zusammengestellt.

Zu diesen Angaben ist zu bemerken, daß der erste Wert von LA MER und BAKER nur eine unsichere Schätzung darstellt, der zweite nach Angabe der Autoren um mindestens 10 cal zu niedrig sein soll, daß ferner das Ergebnis von BRIDGMAN mit Rücksicht auf die Methode, das von BROWN, BARNES und MAASS als vorläufige Messung weniger zu berücksichtigen ist. Hingegen ist den Messungen von JACOBS von vornherein etwa die gleiche Zuverlässigkeit zuzusprechen wie unseren. JACOBS verwendet ein Vakuumkalorimeter und erzielt hiedurch eine bessere thermische Isolation; allerdings sind, trotzdem er das Kalorimeter verlötet, seine Substanzverluste größer, was überdies mehr ins Gewicht fällt, weil er mit 0,5 g Wasser arbeitet. Sein Meßverfahren unterscheidet sich von unserem durch Anwendung einer geringeren Leistung bei entsprechend längerer Heizzeit, ferner durch ein Temperaturintervall von 4°, derart daß die oben besprochene Korrektur (4) wegfällt, weiter durch Verwendung des Heizdrahtes als Widerstandsthermometers und indirekte Bestimmung der Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Wasserbad, schließlich durch eine geringere Leerkapazität des Kalorimeters. Die Abweichung der für H₂O gefundenen Werte ist kleiner und liegt in der umgekehrten Richtung wie bei uns; in Abb. 1 sind die entsprechend korrigierten Beträge eingezeichnet. Die Streuung unserer Ergebnisse ist geringer.

Tabelle 2.

Schmelzwärme von D₂O.

Autoren	Schmelzwärme cal/Mol	Methode
LA MER, BAKER ²	1600	Abhäng. d. Schmelztemp. von N ₂
" " "	1510	Gefrierpunktserniedrigung
BARTHOLOMÉ, CLUSIUS ⁴	1522 ± 8	Eiskalorimeter
JACOBS ⁵	1525 ± 2	Elektr. Kalorimeter (unkorrigiert)
"	1530 ± 2	" " (korrigiert)
BRIDGMAN ⁶	1523	Abhäng. d. Schmelztemp. v. Druck
BROWN, BARNES, MAASS ⁷	1486 ± 4	Kalorimeter
Vorliegende Messung	1508 ± 2	Elektr. Kalorimeter

⁴ E. BARTHOLOMÉ und K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 167.⁵ L. JACOBS, Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 813.⁶ P. W. BRIDGMAN, J. chem. Physics 3 (1935) 597.⁷ R. S. BROWN, W. H. BARNES und O. MAASS, Canad. J. Res. 12 (1935) 699; Chem. Zbl. 1936, I, 3073.

Wir wissen keine Erklärung für die bedeutende Differenz der beiden Meßreihen; insbesondere ist auch die Verschiedenheit der Kurvenform durchaus unverständlich. Das Ergebnis von BARTHOLOMÉ und CLUSIUS für D_2O liegt zwischen den Resultaten von JACOBS und unseren.

Mit Hilfe der Ausgleichsfunktion Q_1 wurde nach dem von JACOBS verwendeten Verfahren die Schmelzwärme von HDO bei $0^\circ C$ (bei JACOBS $L_3—Ct_3$) abgeschätzt. Aus den Werten für $N_2=0.25; 0.50; 0.75$ ergibt sich 1456; 1457; 1455 cal/Mol.

Weitere Erörterungen sollen gelegentlich des Berichtes über die Messungen der spezifischen Wärme des schweren Wassers folgen.

Zusammenfassung.

Die Schmelzwärme von $H_2O—D_2O$ -Mischungen wird in einem elektrisch geheizten Mikrok calorimeter bestimmt. Für D_2O wurde 315.1 j/g oder 1508 cal/Mol gefunden.