

# Über die Messung der Wärmetönung langsam verlaufender Reaktionen

## I. Methoden der Dauerkalorimetrie

Von

R. SANDRI

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Wiener Technischen Hochschule

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 16. 10. 1936; vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Obwohl die Technik der Kalorimetrie im allgemeinen heute sehr gut durchgebildet ist, gibt es doch noch ein Problem auf diesem Gebiete, das bisher verhältnismäßig wenig bearbeitet worden ist: die Messung von Wärmetönungen, die an und für sich durchaus nicht klein zu sein brauchen, die aber, da sie von langsam verlaufenden Reaktionen herrühren, erst innerhalb sehr langer Zeiträume nach und nach entstehen. Der Verfasser hat durch Jahre hindurch Gelegenheit gehabt, sich mit der Messung derartiger Reaktionswärmen zu befassen — es handelte sich um die Erhärtungswärmen verschiedener Portlandzementsorten — und insbesondere eine neue Methode zu diesem Zweck auszubilden.

Die Schwierigkeiten, welche sich aus der langen Versuchsdauer ergeben, lassen sich dadurch vermeiden, daß man die Reaktionswärme nicht direkt bestimmt, sondern als Summe oder Differenz anderer, leichter meßbarer Wärmetönungen. So z. B. maßen WOODS, STEINOUR und STARKE<sup>1</sup> die Abbindewärme von Zement, indem sie sowohl den abgebundenen als den nicht abgebundenen Zement in einer Säure lösten und die Lösungswärmen maßen. Ihre Differenz gibt die gesuchte Abbindewärme. Verfahren dieser Art haben im allgemeinen den Vorteil der Einfachheit und Schnelligkeit, man erhält aber zunächst nur die gesamte Wärmetönung, während man den zeitlichen Verlauf der Wärmeentwicklung der ursprünglichen Reaktion nur durch Kombination zahlreicher derartiger Versuche ermitteln kann.

Unter den direkten Meßmethoden, denen man grundsätzlich mehr Vertrauen entgegenbringen wird als den indirekten, ist zu-

<sup>1</sup> Ind. and Eng. Chemistry 1932, p. 1207.

nächst das „Kompensationsverfahren“ zu nennen, welches darin besteht, daß die Wärmeentwicklung der Reaktion durch eine entsprechend regulierte Kühlung bzw. Heizung kompensiert wird, deren Intensität dann ein Maß für die Wärmeentwicklung ist. Diese Methode wird vornehmlich bei endothermen Reaktionen angewendet, ist aber neuerdings auch für exotherme Reaktionen ausgebildet worden<sup>2</sup>.

Unter den sonstigen bis jetzt bekannten kalorimetrischen Verfahren kommt für Dauermessungen nur das „adiabatische“ in Betracht. Das Versuchssystem wird dabei von seiner Umgebung thermisch vollkommen isoliert, was dadurch erreicht wird, daß die Temperatur der Umgebung der des Systems stets gleich gehalten wird. In der Tat ist dies die einzige Möglichkeit, bei Versuchen über lange Zeiträume einen hinreichenden Wärmeschutz zu erzielen. Die durch die Reaktionswärme verursachte Temperaturerhöhung wird gemessen; sie ist der Reaktionswärme proportional. Nach einer derartigen Methode gelang es im Jahre 1932 in diesem Institut, die Erhärtungswärme von Portlandzement durch drei Monate hindurch mit hinreichender Genauigkeit zu messen, obwohl der Temperaturanstieg am Ende dieser Zeit bereits äußerst langsam erfolgte<sup>3</sup>.

Auf Grund der bei diesen Messungen gemachten Erfahrungen schien es dem Verfasser zweckmäßig, in der Dauerkalorimetrie ein Verfahren anzuwenden, das in gewissem Sinne gerade das Gegenteil des adiabatischen darstellt, indem dort von vornherein darauf verzichtet wird, Wärmeverluste zu vermeiden, sondern im Gegenteil dafür gesorgt wird, daß alle oder fast alle vom Probekörper entwickelte Wärme sogleich an die Umgebung abgegeben wird, und dieser Wärmefluß auf geeignete Weise gemessen wird.

Versuche nach diesem Prinzip sind schon mehrfach ausgeführt worden, aber meist in der Art, daß die Übertemperatur in der Mitte des Probekörpers gegenüber der konstant gehaltenen Temperatur der Umgebung gemessen wurde<sup>4</sup>. Sie ist offenbar proportional dem Wärmefluß und dieser wiederum (im statio-

<sup>2</sup> Vgl. darüber TIAN, Recherches sur la Calorimétrie, J. Chim. physique **30** (1933) 665.

<sup>3</sup> ABEL, FILLUNGER, REDLICH und SANDRI, „Zur Frage der Temperaturerhöhung in Talsperren“, Bericht d. Öst. Nationalkomites der Weltkraftkonferenz zum 1. Intern. Talsperrenkongreß 1933; Wasserwirtschaft 1933, Heft 30.

<sup>4</sup> Vgl. z. B. SWIETOSLAWSKI und SALCEWICZ, Comptes Rendus **199** (1924) 935.

nären Zustände) gleich der vom Probekörper *pro Zeiteinheit* entwickelten Wärme  $q$ . Durch Integration erhält man die gesamte vom Reaktionsbeginn bis zum betrachteten Zeitpunkt  $t$  entstandene Wärmemenge

$$Q = \int_0^t q dt.$$

Die Vorteile dieses Verfahrens liegen auf der Hand; indes haftet ihm ein schwerer Nachteil an. Die gemessene Übertemperatur ist nämlich von der Wärmeleitfähigkeit des Probekörpers abhängig und diese Größe wird sich im Laufe des chemischen Prozesses, den der Probekörper durchmacht, ändern, so daß die Eichung der ganzen Anordnung schwierig und ungenau wird. Außerdem ist die Methode in dieser Form nur auf feste Körper anwendbar.

Der Verfasser hat mit einer neuen, etwas modifizierten Meßmethode<sup>5</sup>, die den genannten Nachteil vermeidet, zahlreiche Messungen der Erhärtungswärme von Zement bzw. Zementmörtel durch Monate hindurch ausgeführt und dabei sehr günstige Erfolge erzielt. Es wird auch hier eine Übertemperatur gemessen, aber diesmal die Temperaturdifferenz zwischen der inneren und äußeren Oberfläche einer den Probekörper umgebenden Hülle von geringer Wärmeisolation. Diese Größe ist einerseits dem Wärmefluß durch besagte Isolierschicht und daher der Wärmeentwicklung des Probekörpers proportional, andererseits von seiner Wärmeleitfähigkeit völlig unabhängig, dagegen von der Isolierschicht — d. h. vom „Wärmefußkalorimeter“ — abhängig, so daß es ein Leichtes ist, die Proportionalitätskonstante des Kalorimeters durch Eichung zu ermitteln und die verschiedensten Stoffe darin zu untersuchen<sup>6</sup>.

Natürlich wird man in praxi weder die adiabatische noch die soeben beschriebene Wärmefußmethode ideal durchführen können; es werden vielmehr die adiabatischen Ergebnisse einer Korrektur für die Wärmeverluste, die Ergebnisse der Wärmefußmessung einer Korrektur für die Speicherwärme bedürfen. Im folgenden sollen die beiden Methoden näher erörtert werden.

<sup>5</sup> Zement **43** (1933) 593.

<sup>6</sup> Ein Kalorimeter dieser Art wurde unabhängig vom Verfasser von Ing. Dr. E. HONIGMANN in Wien konstruiert und in einem Vortrag beschrieben.

## Das adiabatische Verfahren.

Da unter sonst gleichen Umständen die Wärmeverluste umso weniger ausmachen werden, je größer das Volumen im Verhältnis zur Oberfläche ist, wird man bei der adiabatischen Methode vorteilhaft mit großen Probekörpern arbeiten. Das innere Gefäß, welches die zu untersuchenden festen oder flüssigen Substanzen und eventuell noch eine Zusatzfüllung enthält, ist von einem Wärmeschutzmantel von möglichst geringer Wärmekapazität (Luftmantel, Vakuummantel) umgeben. Das ganze wird in einen entsprechend regulierbaren Flüssigkeitsthermostaten versenkt. Die Temperatur im Innern des Kalorimeters wird an mehreren Stellen gemessen, am besten mit Hilfe elektrischer Widerstandsthermometer. Außerdem wird die geringe Temperaturdifferenz  $\vartheta$  zwischen der Oberfläche des inneren Kalorimetergefäßes und der Thermostatenflüssigkeit oder der äußeren Oberfläche des Wärmeschutzmantels gemessen, am besten mit Hilfe eines oder mehrerer Differentialthermoelemente.

Reguliert man die Temperatur des Thermostaten kontinuierlich nach, so daß sie der Temperatur des Kalorimeters immer möglichst genau gleich ist, dann werden fast keine Wärmeverluste auftreten. Da es aber weniger wichtig ist, daß die Wärmeverluste klein sind, als vielmehr, daß sie genau berechnet werden können, ist es einfacher, die Thermostaten-temperatur stufenweise zu regulieren, indem man sie in regelmäßigen Zeitintervallen (etwa alle 12 Stunden) sprunghaft um einen entsprechenden Betrag erhöht.

Wir bezeichnen im folgenden mit  $C$  den Wasserwert des Kalorimeters samt Füllung, mit  $\bar{\vartheta}$  die mittlere Übertemperatur des inneren Gefäßes mit Füllung über die — während der betrachteten Zeitspanne konstante — Temperatur des Thermostaten. Da der Wärmeschutzmantel, wie gesagt, eine sehr geringe Wärmekapazität hat, wird der hindurchgehende Wärmefluß in jedem Augenblick der anliegenden Temperaturdifferenz  $\vartheta$  proportional sein. Es gilt also die Grundgleichung

$$q dt = C d\bar{\vartheta} + K \vartheta dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wenn  $q$  die Wärmeentwicklung des Probekörpers pro Zeiteinheit,  $K$  die „Wärmeflußzahl“ der Isolierschicht und  $t$  die Zeit bedeutet. Das zweite Glied rechts ist ein kleines Korrekturglied; wir können dort  $\vartheta$  durch das nur wenig davon verschiedene  $\bar{\vartheta}$  ersetzen und schreiben

$$q = C \left( \frac{d\bar{\vartheta}}{dt} + \alpha \bar{\vartheta} \right) \dots \dots \dots (1a)$$

worin  $\frac{K}{C} = \alpha$  (Abkühlungskonstante).

Wir integrieren diese Gleichung über das Regulierintervall  $\Delta t = t_2 - t_1$  des Thermostaten und erhalten

$$\int_{t_1}^{t_2} q dt = \Delta Q = C \left[ (\bar{\vartheta}_2 - \bar{\vartheta}_1) + \alpha \int_{t_1}^{t_2} \bar{\vartheta} dt \right] \dots \dots \dots (2)$$

Um die Wärmeverluste — d. h. das rechts stehende Integral — zu berechnen, müßte man  $\bar{\vartheta}$  während der ganzen Zeit messen oder durch selbstregistrierende Instrumente aufzeichnen lassen und die Fläche darunter planimetrieren. Da sich dies kaum lohnt, soll im folgenden der Anstieg von  $\bar{\vartheta}$ , der gerade wegen der Wärmeverluste nicht rein linear verlaufen wird, berechnet und eine einfache Korrekturformel abgeleitet werden. Vorausgesetzt wird hiebei, daß während der Zeit  $\Delta t$ , die ja im Verhältnis zu der sehr großen Gesamtdauer der Reaktion sehr kurz ist,  $q$  als konstant angesehen werden kann.

Wir erhalten dann aus (1a)

$$\bar{\vartheta} = A e^{-\alpha t} + \frac{q}{K} \dots \dots \dots (3)$$

Es ist daher

$$\bar{\vartheta}_2 - \frac{q}{K} = A e^{-\alpha t_2}$$

$$\bar{\vartheta}_1 - \frac{q}{K} = A e^{-\alpha t_1}$$

Durch Division fällt  $A$  heraus und wir erhalten weiterhin

$$\frac{q}{K} = \frac{\bar{\vartheta}_2 - \bar{\vartheta}_1}{1 - e^{-\alpha \Delta t}} + \bar{\vartheta}_1$$

Durch Reihenentwicklung ergibt sich

$$\frac{\bar{\vartheta}_2 - \bar{\vartheta}_1}{1 - e^{-\alpha \Delta t}} = \frac{\bar{\vartheta}_2 - \bar{\vartheta}_1}{\alpha \Delta t} \left[ 1 + \frac{1}{2} (\alpha \Delta t) + \frac{1}{12} (\alpha \Delta t)^2 - \frac{1}{720} (\alpha \Delta t)^4 \dots \dots \dots \right]$$

Die Reihe konvergiert, wie man sieht, sehr rasch, so daß man sich mit den Gliedern von niedrigerer als vierter Ordnung begnügen kann. Man erhält so schließlich die Formel

$$q \Delta t = \Delta Q = C \left[ (\bar{\vartheta}_2 - \bar{\vartheta}_1) + \frac{\bar{\vartheta}_2 + \bar{\vartheta}_1}{2} (\alpha \Delta t) + \frac{\bar{\vartheta}_2 - \bar{\vartheta}_1}{12} (\alpha \Delta t)^2 \right]$$

Die Bedeutung dieses Ausdruckes ist leicht einzusehen. Der Temperaturanstieg erscheint um zwei Glieder vermehrt, deren erstes die „lineare Korrektur“ ist, deren zweites die Abweichung vom linearen Temperaturverlauf berücksichtigt (vgl. Fig. 1). Durch geschicktes Einregulieren des Thermostaten, wobei seine Temperatur bald über, bald unter der des Kalorimeters liegt, so daß  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  verschiedenes Vorzeichen haben, läßt es sich erreichen,

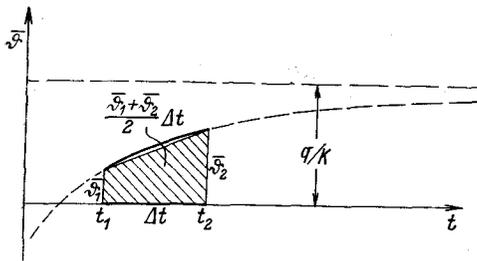


Fig. 1. Temperaturverlauf während einer Regulierperiode  $\Delta t$ .

daß die Summe dieser beiden Glieder in jeder Regulierperiode nahezu Null ist.

Man beachte, daß die relative Größe der Wärmeverluste von der Intensität der Wärmeentwicklung, d. h. von der Geschwindigkeit des Temperaturanstieges, ziemlich unabhängig ist.

Wird nämlich der Temperaturanstieg kleiner, dann werden bei gleichbleibendem Regulierintervall  $\Delta t$  auch  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  und demzufolge die Wärmeverluste im gleichen Maß kleiner. Je kürzer die Regulierperioden sind, die übrigens nicht immer gleich lang zu sein brauchen, und je kleiner die Abkühlungskonstante ist, desto weniger macht natürlich die Korrektur aus.

Wir brauchen die vom Reaktionsbeginn bis zum betrachteten Zeitpunkt entwickelte Wärmemenge  $Q$ . Wir ersetzen in den Zusatzgliedern rechts wieder  $\bar{\vartheta}$  durch  $\vartheta$  und erhalten

$$Q = \Sigma \Delta Q = C \left[ \Theta + \frac{\alpha}{2} \Sigma (\vartheta_2 + \vartheta_1) \Delta t + \frac{\alpha^2}{12} \Sigma (\vartheta_2 - \vartheta_1) (\Delta t)^2 \right] \dots \dots (4)$$

wo jetzt  $\Theta$  den gesamten Temperaturanstieg seit Beginn des Versuches bedeutet.  $\Theta$  wird, wie gesagt am besten mit Hilfe eingebauter elektrischer Widerstandsthermometer gemessen, während die Temperaturdifferenz  $\vartheta$  durch Differentialthermoelemente direkt gemessen wird, so daß eine genaue Messung der Thermostatentemperatur nicht erforderlich ist.

Zur Auswertung der Formel (4) benötigt man die beiden Konstanten  $C$  und  $\alpha$ . Der Wasserwert  $C$  kann z. B. durch elektrische Aufheizung bestimmt werden<sup>7</sup>. Die Bestimmung muß von

<sup>7</sup> Vgl. z. B. WHITE, The Modern Calorimeter, S. 132 ff.

Zeit zu Zeit wiederholt werden, weil sich der Wasserwert des reagierenden Systems mit der Zeit ändert.  $\alpha$  wird durch Abkühlungsversuch ermittelt.

Die bei der eingangs zitierten Arbeit verwendete Apparatur ist dort beschrieben worden<sup>3</sup>. Hier seien nur einige Daten hinsichtlich der Auswertung der Versuche gegeben. Es ergab sich  $\alpha = 0.106^\circ/h$ . Die lineare Korrektur machte im ganzen 4.2%, die gesamte Korrektur 8.5% des gemessenen Temperaturanstieges aus.  $C$  änderte sich von Anfang bis Ende des Versuches von 0.775 auf 0.675 kcal/°. Es konnte noch ein Temperaturanstieg von ungefähr 0.1° pro Tag (100 Tage nach Versuchsbeginn) mit hinreichender Genauigkeit verfolgt werden.

Ein prinzipieller Nachteil der adiabatischen Methode gegenüber der Kompensationsmethode und der Wärmeflußmessung liegt darin, daß die Temperatur des Probekörpers (bei exothermen Reaktionen) immer mehr steigen muß, wodurch der Verlauf der Reaktion und der entsprechenden Wärmeentwicklung beeinflusst wird. Um nicht zu allzu hohen Temperaturen zu gelangen, gibt es verschiedene Mittel. Man kann z. B. in das Kalorimeter außer den reagierenden Stoffen noch andere, an der Reaktion nicht teilnehmende Körper — vorzugsweise eine Wasserfüllung — hineinbringen, so daß die Temperaturzunahme — und gleichzeitig auch die relative Änderung von  $C$  im Laufe der Reaktion — entsprechend kleiner wird. Hier wurde ein anderer Ausweg gewählt. Es wurde nämlich, sobald die Temperatur um etwa 10° gestiegen war, die Messung unterbrochen, das Kalorimeter auseinander genommen, abgekühlt, wieder zusammengesetzt und die Messung fortgesetzt. Die so erhaltenen Kurvenstücke wurden aneinandergefügt.

Ein Vorteil des adiabatischen Verfahrens liegt darin, daß Fehler, die in der Messung von  $\Theta$  während des Versuches gemacht werden, sich nicht fortpflanzen, sondern auf das endgültige Resultat keinen Einfluß haben. Wenn der Wasserwert des Kalorimetergefäßes gegenüber dem der Füllung sehr klein ist, kommt ferner der Temperaturzunahme  $\Theta$  eine unmittelbare physikalische Bedeutung zu: die der höchsten Temperaturzunahme, die im System infolge seiner eigenen Wärmeentwicklung bei völliger thermischer Isolierung überhaupt auftreten kann. Solche Verhältnisse herrschen z. B. im Innern großer Staumauern aus Gußbeton.

## Kalorimetrie durch Wärmeflußmessung.

Die Wärmeflußmethode in der Form, wie sie der Verfasser angewendet hat, ist sehr einfach, genau und leicht zu handhaben; freilich muß das Grundprinzip der Messung konsequent durchgeführt werden; Halbheiten sind von Übel.

In erster Linie ist es notwendig, daß die gemessene Temperaturdifferenz  $\vartheta$  dem Wärmefluß in jedem Augenblick möglichst genau proportional sei. Man wird also die den Probekörper umgebende Isolierschicht aus einem Material von geringer spezifischer Wärme herstellen und sie möglichst dünn machen. Ist die Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Materials hinreichend gering, dann erhält man immer noch eine Temperaturdifferenz von gut meßbarer Größe.

In zweiter Linie ist es erforderlich, daß der Wärmefluß sich nur wenig von der jeweiligen Wärmeentwicklung unterscheidet, d. h. daß die Speicherwärme klein sei; andernfalls ist nämlich eine genaue Auswertung der Versuchsergebnisse sehr schwierig. Hierzu muß die Wärmekapazität des Kalorimeters samt Füllung gering sein gegen die Wärmeflußzahl  $K$ . Dies läßt sich dadurch erreichen, daß man den Probekörper und überhaupt das ganze Kalorimeter sehr klein macht. Hierin liegt ein wichtiger meßtechnischer Unterschied dieses Verfahrens gegenüber dem adiabatischen.

Wenn der Wärmefluß innerhalb des Probekörpers selbst stationär oder — besser gesagt — quasistationär ist, — dies wird umso eher der Fall sein, je kleiner dieser Körper ist —, dann läßt sich die Grundgleichung (1), die auch hier gilt, in der Form schreiben

$$q = K\vartheta + \bar{C} \frac{d\vartheta}{dt} = K \left( \vartheta + \tau \frac{d\vartheta}{dt} \right) . . . . . (1b)$$

Es ist dann nämlich die mittlere Übertemperatur  $\bar{\vartheta}$  des Probekörpers über die konstante Temperatur der Umgebung (Thermostat) immer genau proportional  $\vartheta$  und den Proportionalitätsfaktor kann man in den Wasserwert  $C$  hineinnehmen, so daß man die neue Konstante  $\bar{C}$  erhält. Die Anwendung kleiner Dimensionen bringt also einen doppelten Vorteil: Die Speicherwärme (das Korrekturglied) ist klein gegenüber dem Wärmefluß und außerdem ist sie genau berechenbar. Handelt es sich um flüssige Substanzen, dann ist natürlich bei guter Innenrührung  $\bar{C} = C$ .

Aus Gleichung (1b) folgt

$$\vartheta = e^{-\frac{t}{\tau}} \left\{ A + \int \frac{q}{C} e^{\frac{t}{\tau}} dt \right\}.$$

Wenn wir partiell integrieren und die Anfangsbedingungen einführen

$$\vartheta_{t=0} = \vartheta_0 \quad \text{und} \quad q_{t=0} = q_0$$

dann erhalten wir

$$\vartheta = e^{-\frac{t}{\tau}} \left\{ \vartheta_0 - \frac{q_0}{K} + \frac{q}{K} e^{\frac{t}{\tau}} - \frac{1}{K} \int_0^t \frac{dq}{dt} e^{\frac{t}{\tau}} dt \right\}.$$

Wir bilden das Korrekturglied

$$K\tau \frac{d\vartheta}{dt} = q - K\vartheta = (q_0 - K\vartheta_0) e^{-\frac{t}{\tau}} + \int_0^{t'=t} \frac{dq}{dt'} e^{\frac{t'-t}{\tau}} dt' \quad (6)$$

Die Größe des Korrekturgliedes ist, wie man sieht, von zweierlei Ursachen abhängig: von den Anfangsbedingungen des Versuches und von der zeitlichen Änderung der Wärmeentwicklung  $q$ . Ein geschickter Experimentator wird im Stande sein, den Versuch so anzusetzen, daß  $\vartheta_0 = \frac{q_0}{K}$ , so daß das erste Glied in Gleichung (6) überhaupt wegfällt; andernfalls nimmt es exponentiell mit dem Verhältnis  $\frac{t}{\tau}$  ab. Das zweite Glied ist durch den Reaktionsverlauf bedingt; es muß nicht notwendigerweise mit der Zeit abnehmen — bei den meisten Reaktionen wird es allerdings abnehmen —, indes kann es durch Verkleinerung von  $\tau$  beliebig klein gemacht werden.

Die Konstante  $\tau = \frac{C}{K}$  — die „Trägheit“ des Kalorimeters — ist somit das beste Kriterium für die Güte eines Wärmeflußkalorimeters. Sie läßt sich am besten ermitteln, indem man das Kalorimeter samt Füllung über die Thermostatentemperatur erwärmt oder die Thermostatentemperatur herabsetzt und sodann in gleichen Zeitintervallen  $\delta$  die Temperaturdifferenz  $\vartheta$  mißt. Es folgt dann aus Gleichung (3), die auch für  $\vartheta$  gilt

$$\frac{\delta}{\tau} = \ln \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\vartheta_2 - \vartheta_3} = \ln \frac{\vartheta_2 - \vartheta_3}{\vartheta_3 - \vartheta_4} = \dots$$

Die experimentelle Bestimmung von  $K$  ist ebenfalls einfach. Da diese Konstante, wie schon eingangs erwähnt, nicht vom

Probekörper, sondern nur vom Kalorimeter abhängt, führt man in das Kalorimeter einen Körper von genau bekannter, konstanter Wärmeentwicklung ein und mißt die sich einstellende stationäre Temperaturdifferenz. Der genaue Wert von  $K$  ergibt sich als Quotient der beiden Größen.

Es ist von großer Wichtigkeit, daß die ganze zu untersuchende Reaktion möglichst isotherm verlaufe. Es darf sich also die Temperatur des Probekörpers niemals und nirgends stark von der des Thermostaten unterscheiden. Auch diese Bedingung führt wieder zu denselben Erfordernissen: Geringe Größe des Probekörpers, möglichst geringer Isolationswert der umgebenden Isolierschicht.

Sind  $K$  und  $\tau$  bekannt, dann lassen sich die Versuchsergebnisse nach Gleichung (1b) unmittelbar auswerten. Man erhält so die jeweilige Wärmeentwicklung pro Zeiteinheit, eine Größe, die jedenfalls von der jeweiligen Intensität der chemischen Reaktion abhängig sein wird, so daß die Messung von  $q$  ein anschauliches Bild über den Reaktionsvorgang gibt, also in gewissem Grade eine kinetische Untersuchung ersetzen kann.

Die seit Reaktionsbeginn im ganzen entstandene Wärmemenge ist

$$Q = \int_0^t q dt = K \left\{ \int_0^t \vartheta dt + \tau \vartheta \right\}.$$

Hier wird das Zusatzglied gegenüber dem Hauptglied vollends verschwindend klein sein, denn  $\vartheta$  ist ja niemals groß und wird gegen Ende des Versuches immer kleiner. Fehler in der Bestimmung des Korrekturgliedes haben also wohl Einfluß auf die Bestimmung der jeweiligen Wärmeentwicklung, aber sogut wie keinen auf die Bestimmung der gesamten Wärmetönung. Dies ist selbstverständlich, denn mit der Zeit muß ja unter allen Umständen alle im Probekörper entstandene Wärme nach außen abfließen und durch die eigentliche Wärmeflußmessung (Hauptglied) erfaßt werden.

Bekanntlich ist es viel leichter und genauer, eine Funktion zu integrieren, als sie zu differenzieren. Es ist also leichter,  $Q$  zu finden, wenn  $q$  als Funktion der Zeit bekannt ist, als umgekehrt, worin ein Vorzug der Wärmeflußmessung gegenüber der adiabatischen Methode liegt.

## Beschreibung von Wärmeflußkalorimetern und ihrer Leistungsfähigkeit.

Die Konstruktion eines Wärmeflußkalorimeters ist nicht immer die gleiche, sondern je nach der Art der zu untersuchenden Reaktionen verschieden. Im folgenden sollen als Beispiel die verhältnismäßig sehr einfachen Apparate beschrieben werden, mit denen der Verfasser die Wärmeentwicklung von verschiedenen Sorten reinem Portlandzement bzw. Portlandzementmörtel durch Monate hindurch messen konnte.

Die besondere Schwierigkeit dieser Messung liegt darin, daß die anfänglich verhältnismäßig heftige Wärmeentwicklung des Zements bald abflaut und dann von einer sehr schwachen, aber durch Monate andauernden und daher nicht vernachlässigbaren Wärmeentwicklung gefolgt wird. In der Tat beträgt die Wärmeentwicklung (bezogen auf die Zeiteinheit und auf die Gewichtseinheit reinen trockenen Zement) in ihrem Maximum je nach der verwendeten Zementsorte, Abbinde-temperatur u. dgl. bis zu  $7 \text{ kcal/kg h}$ , um dann nach Ablauf einiger Monate auf ein Tausendstel dieses Wertes und weniger zu sinken. Es ist klar, daß ein Kalorimeter, das im Anfang dieses Vorganges gut brauchbar ist, am Ende versagen muß und umgekehrt. Es war darum notwendig, zwei verschiedene Typen von Kalorimetern für den Anfang und die Fortsetzung der Messung zu verwenden. (Natürlich wurde die Messung an demselben Probekörper fortgesetzt.) Da geringe Wärmekapazität in jedem Fall erwünscht ist, unterschieden sich die beiden Typen nur durch die Wärmeisolierung.

Die Kalorimeter beider Typen (Fig. 2) bestanden aus einem kupfernen Innengefäße  $I$  und einem äußeren Messingmantelgefäß  $M$  (Durchmesser 56 bzw. bei der zweiten Type 80 mm), zwischen denen sich eine dreiteilige Isolation  $K_1, K_2, K_3$  aus Kunst-

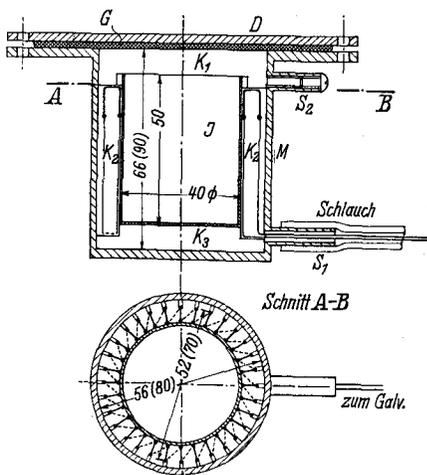


Fig. 2. Wärmeflußkalorimeter.

kork befand. Der oberste Teil  $K_1$  konnte zum Einführen des Probekörpers abgehoben werden. Die mittlere, ringförmige Teil  $K_2$  trug an seiner Innen- und an seiner Außenseite je 32 Nuten zur Aufnahme der 32 hintereinander geschalteten Differentialthermoelemente (Kupfer-Konstantan) die zur Messung von  $\vartheta$  dienten. Die Art der Bewicklung ist aus der Zeichnung ersichtlich. Die äußeren Nuten waren mehrere Millimeter tief zum Schutz der äußeren Lötstellen gegen die periodischen kleinen Temperaturschwankungen des Thermostaten. Es wurde also nicht eigentlich  $\vartheta$  gemessen, sondern eine  $\vartheta$  proportionale Temperaturdifferenz. Das Kalorimeter wurde mit Deckel  $D$  und Gummidichtungsplatte  $G$  verschlossen.

Die Dicke der Korkisolierung betrug bei der ersten Type 8 mm bzw. bei der zweiten Type 20 mm. (Es ist nicht notwendig, aber wünschenswert, daß die Dicke in radialer Richtung sowie nach oben und unten überall gleich sei.) Außerdem wurde bei der ersten Type ein die Wärme besser leitender Kunstkork verwendet als bei der zweiten. Die Wärmefußzahl  $K$  war gleich 0'119 kcal/h° bzw. 0'0335 kcal/h°. (Für die Auswertung wurde  $K$  natürlich unmittelbar auf Teilstrich der Galvanometerskala bezogen.) Für die Trägheit  $\tau$  ergaben sich je nach der Füllung Werte zwischen 0'34 und 0'53 Stunden bzw. 1'18 und 1'31 Stunden. Die erste Type ist daher zur Messung einer mäßig starken und verhältnismäßig rasch veränderlichen, die zweite zur Messung einer sehr schwachen und langsam veränderlichen Wärmeentwicklung geeignet.

Die Messung der Thermospannung bzw. des Thermostromes erfolgte mittels eines sehr stromempfindlichen Zeigergalvanometers<sup>8</sup> (Bändchengalvanometers), an dessen System die Enden der Meßwicklung ohne jeden Vorwiderstand angeschlossen wurden. Einer Temperaturdifferenz von 1° zwischen Innengefäß und Außenmantel entsprach ein Ausschlag von ungefähr 100 Teilstrich der Skala.

Zur Eichung der ganzen Anordnung wurde ein elektrischer Heizkörper (Kupferblock mit innenliegender Heizpatrone), der genau in das Innengefäß hineinpaßte, in das Kalorimeter eingesetzt und die Zuleitungsdrähte wurden durch den — normalerweise verschraubten und verkitteten — Ansatzstutzen  $S_2$  nach

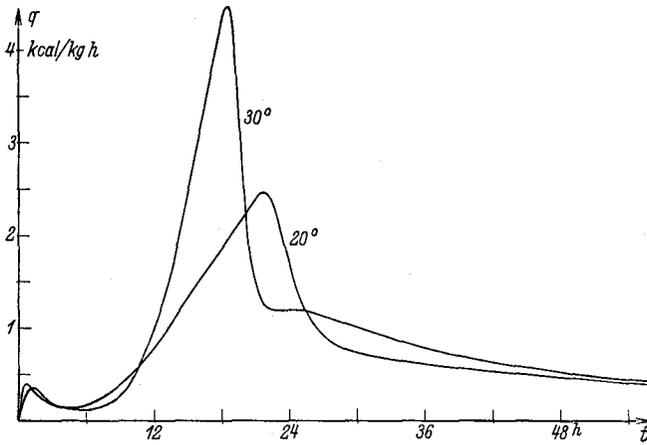
<sup>8</sup> Die Messungen des Verfassers werden gegenwärtig von anderen Beobachtern fortgesetzt; diese benützen mit gutem Erfolg ein selbstregistrierendes Instrument.

außen geführt. Gemessen wurde einerseits die elektrische Heizleistung, andererseits direkt der Zeigerausschlag am Bändcheninstrument. Bei dieser Art der Eichung fallen alle Meßfehler, die durch Wärmeableitung durch die Thermoelementendrähte, nicht lineare Anzeige der Thermoelemente, Fehlanzeige des Instrumentes u. dgl. entstehen, heraus.

Grundsätzlich wäre es nicht notwendig, daß überall an der Oberfläche des Innengefäßes  $I$  dieselbe Temperatur herrscht; denn die Gültigkeit der Grundgleichung (1) und aller Folgerungen daraus ist nicht an diese Bedingung gebunden; es wäre aber andernfalls die Eichung sehr schwierig. Wenn ein von innen geheizter Kupferklotz verwendet wird, dann ist natürlich die Temperatur an der Oberfläche des inneren Kalorimetergefäßes überall dieselbe. Es muß also dafür gesorgt werden, daß dies auch der Fall ist, wenn statt des Heizkörpers der Probekörper eingesetzt wird. Derselbe bestand aus einem in das Innengefäß genau hineinpassenden Kupfergefäß mit Deckel, in welches die zu untersuchende Substanz (Zementbrei oder Mörtelbrei) eingefüllt wurde. Das Kupfergefäß war so dickwandig, daß an seiner Oberfläche ebenfalls überall dieselbe Temperatur herrschen mußte. Es wurde luft- und wasserdicht verkittet, abgewogen, etwas über die Thermostatentemperatur erwärmt, in das Kalorimeter eingesetzt und das ganze in den Thermostaten versenkt.

Bei einer Füllung von ungefähr 60 bis 70 g Zementbrei kann die Temperatur des Probekörpers selbst bei der höchsten beobachteten Wärmeentwicklung von  $7 \text{ kcal/kg h}$  nicht um mehr als etwa  $3^\circ$  über die Thermostatentemperatur steigen. Da die maximale Wärmeentwicklung nur ganz kurze Zeit andauert, hat diese Abweichung vom streng isothermen Reaktionsverlauf keinen Einfluß auf die gesamte Reaktionswärme  $Q$ ; es erscheint nur das Maximum von  $q$  durch die erhöhte Temperatur noch etwas gesteigert. Nach einigen Tagen, sobald die Temperaturdifferenz  $\vartheta$  auf etwa  $0'1^\circ$  gesunken war, wurde der Probekörper aus dem Kalorimeter herausgenommen und in ein Kalorimeter der zweiten Type eingesetzt, wodurch sich eine ungefähr viermal höhere Temperaturdifferenz einstellte, die selbst nach Monaten noch so groß war, daß sie gut gemessen werden konnte.

Die Temperatur des verwendeten Thermostaten ließ sich auf  $\pm 0'01^\circ$  genau auf jeden gewünschten Wert zwischen  $10^\circ$  und  $40^\circ$  einstellen; ihre Schwankungen waren nicht größer als etwa  $\pm 0'001^\circ$  in Perioden von zwei bis drei Minuten. Eine so

Fig. 3. Wärmeentwicklung  $q$  eines Portlandzementes.

## Tabelle.

Portlandzement „C“ (40% Wasserzusatz).

Zeit $t$		Wärmeentwicklung $q$		Gesamtwärme $Q$	
Tage	St.	bei 20° kcal/kg h	bei 30° kcal/kg h	bei 20° kcal/kg	bei 30° kcal/kg
	0	0	0	0	0
	2	0'298	0'241		
	4	0'146	0'145		
	6	0'178	0'125		
	8	0'300	0'202		
	10	0'503	0'455		
	12	0'788	1'00		
	15	1'33	2'55		
	18	1'81	4'37		
	21	2'42	1'49		
1	—	1'68	1'18	24'5	32'2
1	6	0'744	1'00		
1	12	0'629	0'780		
2	—	0'484	0'536		
2	12	0'384	0'374		
3	—	0'319	0'277	50'5	61'4
4	—	0'225	0'135		
7	—	0'0775	0'0346	67'5	71'2
14	—	—	0'0139	—	74'6
30	—	—	0'0078	—	78'5
60	—	—	0'0031	—	82'3

genaue Temperaturkonstanz ist erforderlich, weil ja durch größere Schwankungen die Messung von  $\vartheta$  unmittelbar beeinträchtigt würde. Es hat sich übrigens gezeigt, daß eine derart gute Temperaturkonstanz bei richtiger Dimensionierung aller Teile des Thermostaten gar nicht schwer zu erreichen ist.

In einem Thermostaten können gleichzeitig sovieler Kalorimeter untergebracht werden, als darin Platz haben, während bei der adiabatischen Methode für jedes Kalorimeter ein eigener Thermostat erforderlich ist. Die Arbeit des Beobachters ist auf ein Minimum reduziert, weil zum Unterschied von der adiabatischen oder Kompensationsmethode keinerlei Nachregulierung, sondern nur die Ablesung am elektrischen Meßinstrument notwendig ist. Selbstverständlich genügt auch ein Instrument für mehrere Kalorimeter.

Mit der hier beschriebenen Apparatur wurden über 30 Dauerversuche an Zement und Mörtel durchgeführt, deren Ergebnisse an anderer Stelle<sup>5, 9</sup> veröffentlicht worden sind. Natürlich ist die Apparatur für jede Reaktion, die einen ähnlichen Verlauf nimmt, ebenso geeignet oder würde doch nur geringer Abänderungen bedürfen. Zur Verdeutlichung der Leistungsfähigkeit der Methode und der Anschaulichkeit der gewonnenen Ergebnisse seien hier zwei Versuche wiedergegeben. Es handelt sich um zwei Proben desselben Portlandzementes, die bei 20° und 30° untersucht wurden (Fig. 3 und Tabelle.) Das Auftreten der Maxima, Minima, Wendepunkte sowie das Maß der allmählichen Abnahme von  $q$  deutet auf die Überlagerung mehrerer Primär- und Sekundärreaktionen beim Abbindeprozeß hin. Der Verlauf solcher Kurven zeigt für jede Zementsorte ein anderes, charakteristisches Bild. Der Einfluß der Temperatur ist sehr deutlich zu erkennen (Beschleunigung des ganzen Prozesses, Steigerung der Wärmeentwicklung im Anfang).

### Zusammenfassung.

Es werden die verschiedenen Möglichkeiten der Messung der Wärmetönung langsam verlaufender Reaktionen kurz besprochen und sodann zwei davon näher erörtert: die adiabatische Kalorimetrie und eine neue Methode der Kalorimetrie durch Wärmefußmessung. Beim erstgenannten Verfahren werden

<sup>9</sup> R. SANDRI, „Zur Frage der Temperaturerhöhung in Talsperren“, Bericht des österr. Nationalkomitees der Weltkraftkonferenz zum II. Intern. Talsperrenkongreß 1936.

Wärmeverluste durch Nachregulierung der Umgebungstemperatur vermieden und die im Kalorimeter aufgespeicherte Wärmemenge wird gemessen, beim zweitgenannten wird nach Möglichkeit alle entwickelte Wärme sogleich nach ihrer Entstehung an die Umgebung abgeleitet und der Wärmefluß wird gemessen.

Im folgenden werden die Fehlerquellen beider Verfahren besprochen, die Eichung und die rechnerische Korrektur der Ergebnisse. Als wichtiger Unterschied ergibt sich, daß die Wärmeflußmethode vorteilhaft nur an kleinen Probekörpern anzuwenden ist, die adiabatische nur an großen. Ein besonderer Vorteil der Wärmeflußkalorimetrie gegenüber der anderen Art ist es, daß die Messung im wesentlichen isotherm erfolgt und daß ein Thermostat gleichzeitig mehrere Kalorimeter aufnehmen kann.

Schließlich wird die Apparatur beschrieben, mit der der Verfasser durch Jahre hindurch zahlreiche Messungen der Erhärtungswärme von Zement nach der Wärmeflußmethode durchgeführt hat. Zur Erläuterung werden einige Versuchsergebnisse mitgeteilt.

---

Es ist dem Verfasser eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle den Herren Prof. Dr. E. ABEL, Prof. Dr. P. FILLUNGER und Priv.-Doz. Dr. O. REDLICH, unter deren wissenschaftlicher Leitung die Messungen an Zement begonnen wurden, für wertvolle Ratschläge und wohlwollende Unterstützung bei der Fortführung dieser Arbeiten seinen aufrichtigen Dank auszusprechen.