

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen.

Von
H. Grubitsch (Graz).

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Verf. hatte die Aufgabe, die spezifische Wärme von wasserfreien Säuren bei Temperaturen über ihrem Siedepunkt zu bestimmen. Im nachfolgenden wird über die hierzu verwendete Apparatur berichtet; das Zahlenmaterial wurde durch die Kriegereignisse vernichtet.

Ein zylindrisches Ringgefäß¹ befindet sich in einem Calorimetergefäß, das in einem Dewarbecher steht, dessen Mantelraum evakuierbar ist. Um das ganze System auf die Meßtemperatur zu bringen, wird es in ein weiteres Dewargefäß eingesenkt und mittels einer Heizschlange entsprechend temperiert.

Abb. 1 und 2 zeigen die Anordnung. Das Ringgefäß bestand für den vorliegenden Zweck aus 1,5 mm dicken, sorgfältigst bei der Entspannungstemperatur gekühltem Duranglas. Eine Druckprobe ergab, daß das Gefäß 15 atü aushielt. Der Fassungsraum betrug etwa 100 ccm (Außendurchmesser 55 mm, Innendurchmesser 20 mm, Höhe 80 mm). Das Gefäß wurde über seinen Außen- und Innenmantel mit 1,50 m, 0,2 mm starkem blanken Manganindraht bewickelt, wobei jede Wicklung an der Ober- und Unterseite des Gefäßes mit einem Tropfen Kunstharz („Tero-kal“) festgeklebt wurde. Zur Stromzuführung wurden an den Manganindraht zwei 9 cm lange Stücke von 2 mm starkem Cekasdraht, an diese 1-mm-Kupferdrähte hart angelötet und längs der beiden Halterohre des

¹ W. Mehl, Chem. Fabrik 7, 241 (1934).

Gefäßes zu Klemmen nach außen geführt (Abb. 2). Durch diese Maßnahme wurde die Wärmeableitung der Stromzuführungen auf ein Minimum herabgesetzt. Der Widerstand der Zuleitungen wurde von dem gemessenen Widerstand in Abzug gebracht. Das Ringgefäß ist so abzuschließen, daß kein Teil seines Dampfraumes aus der Calorimeterflüssigkeit herausragt. Die Substanz wurde mittels eines kleinen Einfüllstutzens in das Gefäß eingebracht (Rückwägung), tiefgekühlt, das Gefäß evakuiert und der Einfüllstutzen abgeschmolzen. Die Gewichts-differenz des Glases wurde ebenfalls durch Rückwägung bestimmt und eine entsprechende Korrektur des Wasserwertes vorgenommen.

Die Füllung wird so vorgenommen, daß sich bei der höchsten Meßtemperatur noch ein Dampfraum über der Flüssigkeit befindet; man bestimmt somit die spezifische Wärme beim Sättigungsdruck, aus der sich unter gewissen Voraussetzungen C_p und C_v berechnen läßt.²

Das Ringgefäß steht in einem Calorimeterbecher aus 0,2 mm dickem, beiderseits hochglanzvernickeltem Messingblech. Zwischen Ringgefäß und Calorimeterbecher sowie zwischen diesem und dem inneren Dewargefäß ist je ein Abstand von 1,5 bis 2 mm. Durch den Einbau des Calorimeterbechers wurde der Temperaturgang wesentlich gleichmäßiger als wie bei direkter Füllung des Dewargefäßes mit der Calorimeterflüssigkeit; außerdem ist diese viel bequemer einzuwägen und es kann wesentlich an Badflüssigkeit gespart werden, was sich sehr günstig auf das Verhältnis des Wasserwertes zur Wärmekapazität der zu messenden Substanz im Ringgefäß auswirkt.

Als Calorimeterflüssigkeit wurde für Kontrollmessungen bei 0° und 20° C Toluol und im Vakuum bestens rektifizierter Phthalsäure-n-amyloester, für höhere Temperaturen Paraffinöl sowie der genannte Ester verwendet.

Das innere Dewargefäß ist nicht verspiegelt; an seiner Innen- und Außenseite wurde mit Kunstharz eine hochglänzende Aluminiumfolie befestigt; der oberste Teil des Bechers blieb frei (Abb. 1). Der Boden des Dewarbechers wurde mit „Alfol“ (zerknitterte Aluminiumfolie) ausgefüllt und nach oben durch ein 0,1 mm dickes Aluminiumblech abgeschlossen.

Zur Einstellung des ganzen Systems auf die Versuchstemperatur wurde das im äußeren Dewargefäß befindliche Paraffinöl mittels einer kupfernen Heizschlange durch Umpumpen von Thermostatenflüssigkeit auf konstante Temperatur gebracht. Bei Verwendung eines 50-l-Thermostaten konnten die Temperaturschwankungen während 24 Stunden leicht auf $\pm 0,005^\circ \text{C}$ konstant gehalten werden. Das äußere Dewargefäß wurde mit Kieselgur isoliert. Abb. 1 zeigt den Zusammenbau und die Halterung

² Vgl. *Wien-Harms*, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 8/1, S. 292.

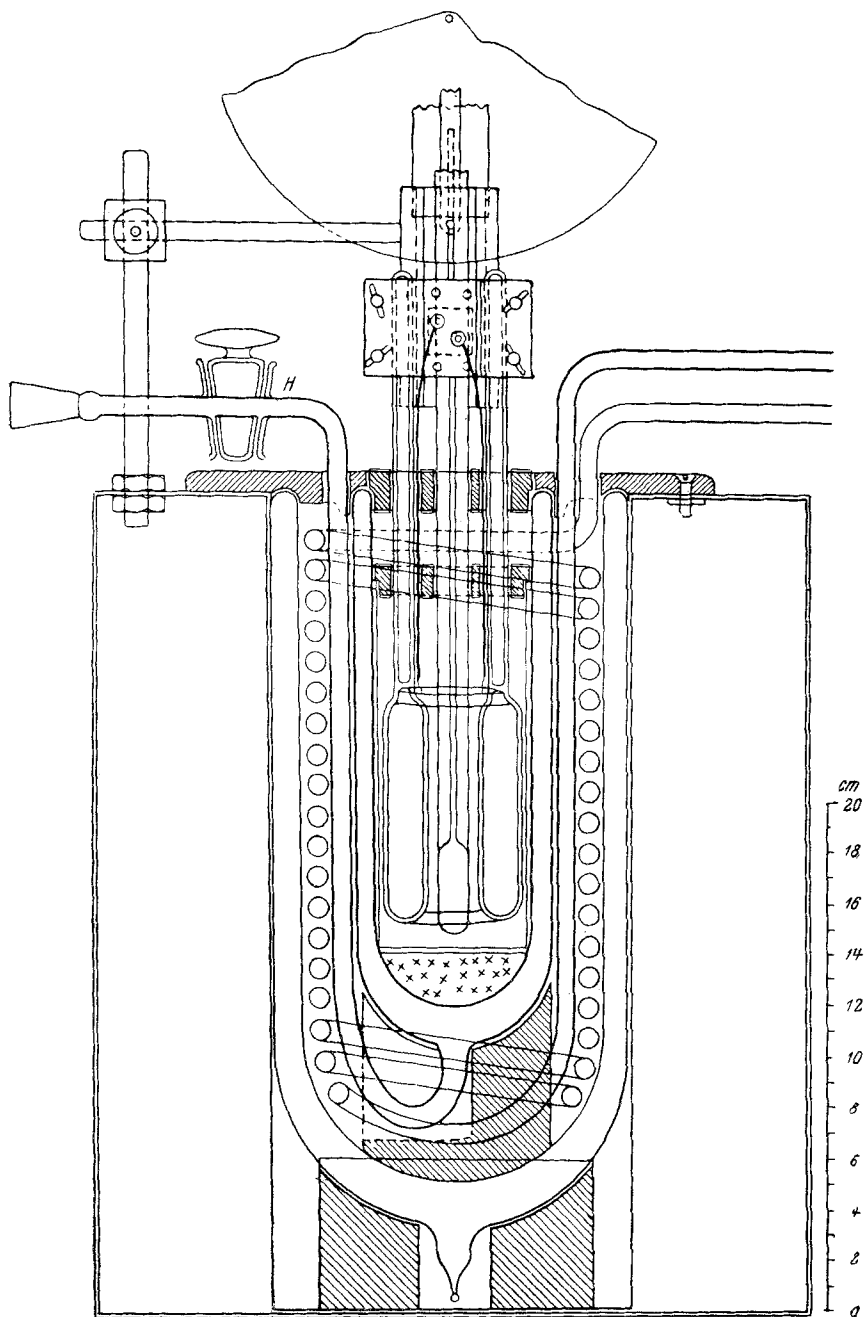


Abb. 1. Schnitt durch das Calorimeter.

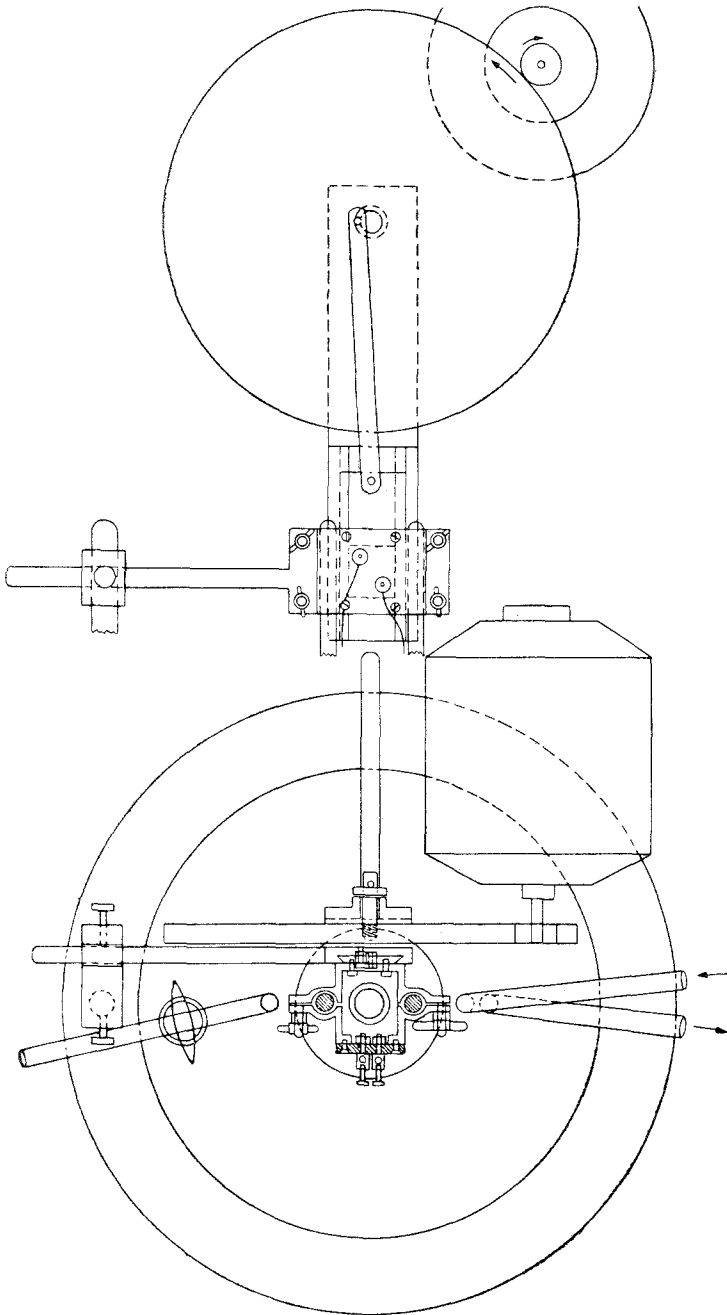


Abb. 2. Die Rührvorrichtung im Auf- und Grundriß.

der Gefäße. Durch angeklebte Distanzscheibchen aus Kork wurde gesorgt, daß die Gefäße genau zentrisch ineinander saßen.

Während des Aufheizens des Systems auf die Versuchstemperatur — gewöhnlich ließ man die Anordnung über Nacht laufen und konnte am nächsten Morgen mit den Messungen beginnen — war der innere *Dewar*-becher mit bestens getrocknetem Wasserstoff von Atmosphärendruck gefüllt, um den Wärmeaustausch zu ermöglichen. Vor der Messung wurde das *Dewar*gefäß auf höchstes Vakuum ausgepumpt (Quecksilber-Diffusionspumpe; mit flüssiger Luft gekühlte A-Kohle) und dadurch das Calorimetersystem thermisch isoliert. Zu den Messungen mußte Hahn *H* geschlossen werden, da sonst ein gleichmäßiger Temperaturgang nicht zu erreichen war.

Das Calorimetergefäß sowie der *Dewar*becher waren mit Korkdeckeln verschlossen, die die entsprechenden Aussparungen trugen. Um Strahlungsverluste möglichst zu vermeiden, waren die Deckel an ihren Ober- und Unterseiten mit hochglänzender Aluminiumfolie beklebt.

Die Rührung wurde durch Auf- und Abbewegen des Ringgefäßes bewerkstelligt. Das Ringgefäß wird an seinen beiden Haltern in eine Schwalbenschwanzführung eingespannt (Abb. 2); der Antrieb erfolgt über eine Friktionskupplung auf ein großes Unteretzungsrad. Die Rührvorrichtung muß sehr exakt gebaut und stabil befestigt sein, da jedes Schleifen des Ringgefäßes am Calorimeterbecher oder an dem feststehenden *Beckmann*thermometer zu einem Mißerfolg führt. Sehr wichtig ist die richtige Einhaltung der Rührfrequenz, die bei den beschriebenen Abmessungen je nach Temperatur und Badflüssigkeit zwischen 15 und 30 Hüben pro *Minute* variierte. Die Hubhöhe betrug 15 mm. Die Rührfrequenz mußte durch Vorversuche ermittelt werden und war genau einzuhalten (Akkumulatorenstrom für den Rührmotor, Regulierung der Tourenzahl nach *Barkhausen*), da sonst zwei Maxima oder ein stark verwischter Temperaturanstieg beobachtet wurde.

Die Temperaturmessung wurde mittels eines in $0,01^\circ$ geteilten *Beckmann*thermometers mit eingeschmolzenem Fadenthermometer durchgeführt, wobei die Gradwertkorrektur und die Korrektur des herausragenden Fadens berücksichtigt wurden. Die Auswertung der nach je 30 Sekunden vorgenommenen Temperaturablesungen erfolgte nach der *Regnault-Pfaundlerschen* Formel. Die Hauptperiode war in der Regel in 4 bis 5 Minuten beendet.

Die Strommessung wurde mittels eines Präzisions-Amperemeters (Klasse 0,2) durchgeführt. Es wurde mit Akkumulatorenstrom gearbeitet; durch Umschalten von einem gleichgroßen Belastungswiderstand auf den Heizwiderstand wurde die Akkumulatorenbelastung nicht geändert; dadurch blieb die Heizstromstärke vollkommen konstant. Die Zeitmessung (60 Sekunden) wurde mittels geeichter Stoppuhr vorgenommen.

Die Bestimmung des Wasserwertes wurde mit bekannten Eichsubstanzen vorgenommen. Die Bestimmungen wurden so durchgeführt, daß die Temperaturerhöhung 3 bis 4° C betrug.

Kontrollmessungen an Testsubstanzen ergaben bei drei gesonderten Einwaagen und je zehn Bestimmungen einen wahrscheinlichen Fehler des Mittelwertes unter $\pm 0,5\%$ bei 90° C.

Wesentlich günstiger muß das Arbeiten mit einem gleichdimensionierten Gefäß aus Silber oder besser Gold, mit aufschraubbarer Verschlusskappe und mit Halteröhren aus Neusilber sein. Die Rührung durch Auf- und Abbewegen des Gefäßes ist nicht befriedigend; sie könnte durch Drehen des Gefäßes um seine senkrechte Achse wesentlich verbessert und vereinfacht werden, wobei eine Umwälzung sowohl der Badflüssigkeit als auch der Flüssigkeit im Ringgefäß durch Auflöten eines ca. 1 bis 2 mm hohen Blechsteiges in Form eines steilen Schraubenganges auf (sowie Einlöten eines gegensinnigen Schraubenganges — 7 mm hoher Steg — in) das Ringgefäß leicht bewerkstelligt werden könnte.