

Ein Kalorimeter mit konstantem Temperaturgradienten zur Messung spezifischer Wärmen von Flüssigkeiten

Die spezifische Wärme von flüssigem Schwefel

Von

K. L. Komarek *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien, Österreich

E. Miller

Department of Mechanical Engineering, California State College,
Long Beach, California, U.S.A.

G. Schick **

Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey, U.S.A.

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Mai 1973)

*Constant Temperature Gradient Calorimeter for Heat Capacity
Measurements in the Liquid State. Heat Capacity of Liquid
Sulfur*

A constant temperature gradient calorimeter for heat capacity measurements in the liquid state between 100 and 630 °C is described. The time required to heat or cool a sample through a certain temperature interval while maintaining a constant temperature gradient between a reference shield and the sample is measured and the heat capacity is obtained by calibrating the calorimeter with a standard substance (Cu). The heat capacity of liquid sulfur between 120 and 325 °C was measured and compared with published data.

Obwohl kürzlich über genaue Messungen spezifischer Wärmen einiger flüssiger Metalle berichtet wurde^{1, 2}, sind entsprechende Messungen an flüssigen Legierungen noch immer sehr selten. Dies trifft besonders für

* Herrn Prof. Dr. *Friedrich Hecht* zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Diese Veröffentlichung ist Teil einer Doktorarbeit, die von *G. Schick* an der Graduate Division, School of Engineering and Science, New York University, New York, zur teilweisen Erfüllung der Erfordernisse zur Erlangung eines Doktors der Metallurgie und Materialwissenschaften eingereicht wurde.

Systeme mit Verbindungen zu, welche im flüssigen Zustand Nahordnung und „cluster“-Bildung aufweisen. In einer früheren *EMK*-Untersuchung flüssiger Cd—Sb-Legierungen³ wurde eine Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften beobachtet, die für Nahordnungszustände charakteristisch ist. Zusätzliche Effekte wurden als eine Phasenumwandlung zweiter Art interpretiert. Es wurde beschlossen, diese Phänomene mittels Messungen spezifischer Wärmen näher zu untersuchen, und zwar wurde nach einiger Überlegung als experimentelle Methode die Kalorimetrie mit konstantem Temperaturgradienten ausgewählt⁴.

Ein einfaches, auf diesem Prinzip beruhendes Kalorimeter wurde zuerst von *Smith* konstruiert⁵. Ähnliche Geräte wurden von *Mehl* und Mitarbeitern^{6, 7}, von *Misra*, *Howlett* und *Bever*⁸ und *Adams* und *Alstetter*⁹ verwendet. Alle diese Kalorimeter wurden für Messungen von spezifischen Wärmen und Phasenumwandlungen fester Legierungen eingesetzt.

Im folgenden soll die Adaptierung eines Kalorimeters mit konstantem Temperaturgradienten für Messungen spezifischer Wärmen im flüssigen Aggregatzustand beschrieben und über einige Messungen an flüssigem Schwefel berichtet werden.

Kalorimeter mit konstantem Temperaturgradienten

Prinzip: Bei dieser dynamischen Methode wird die Zeit gemessen, die erforderlich ist, um die Probe bei konstantem Wärmefluß über ein bestimmtes Temperaturintervall aufzuheizen oder abzukühlen. Zu diesem Zweck wird die Temperaturdifferenz (Temperaturgradient) zwischen Probenhalterung und dem Referenzschild experimentell immer konstant gehalten. Für eine gegebene Kalorimeteranordnung ist dann der Wärmefluß durch den ringförmigen Zwischenraum zwischen Probenhalterung und Bezugsschild konstant und die Wärmemenge, die von der Probe erhalten oder abgegeben wird, ebenfalls konstant. Unter diesen Bedingungen ist dann die spezifische Wärme der Probe proportional der Zeit (Δt), die benötigt wird, um den Probenhalter von T_1 bis T_2 (ΔT) aufzuheizen oder abzukühlen. Für quantitative Messungen muß das Kalorimeter geeicht werden, indem seine Aufheiz- oder Abkühlzeit leer und mit einer Probe bekannter spezifischer Wärme (Cu) unter sonst identischen experimentellen Bedingungen bestimmt wird. Die unter konstanten Wärmeflußbedingungen übertragene Wärme dient sowohl dazu, Probe, Quarzbehälter und Probenhalterung zu erwärmen bzw. abzukühlen, als auch um die nötige Energie für Phasenumwandlungen zu liefern:

$$H \Delta t_x = \Delta T c_{p,x} W_x + \Delta T c_{p,q} W_{qx} + \Delta T c_{p,e} W_e + \Delta H_{t,x} W_x \quad (1)$$

H ist der Wärmefluß pro Sekunde, $c_{p,x}$, $c_{p,q}$, $c_{p,e}$ und W_x , W_{qx} , W_e sind die spezif. Wärmen bzw. die Massen der unbekanntesten Probe (x),

des Probeniegels aus Quarz (q) und der leeren Probenhalterung (e). Die Temperaturänderung des Kalorimeters während der Zeit Δt_x ist ΔT , und $\Delta H_{t,x}$ ist eine im Temperaturbereich ΔT auftretende Umwandlungsenthalpie.

Für die Probenhalterung mit einem leeren Quarztiegel gilt:

$$H \Delta t_e = \Delta T c_{p,q} W_{qe} + \Delta T c_{p,e} W_e. \quad (2)$$

Für die Probenhalterung mit Quarztiegel und einer Kupferprobe bekannter spezifischer Wärme $c_{p,Cu}$ und Masse W_{Cu} erhält man:

$$H \Delta t_{Cu} = \Delta T c_{p,Cu} W_{Cu} + \Delta T c_{p,q} W_{qCu} + \Delta T c_{p,e} W_e. \quad (3)$$

Wenn im Temperaturbereich ΔT keine Phasenumwandlung auftritt, dann ergibt die Kombination der Gl. (1) bis (3):

$$\frac{\Delta t_{Cu} - \Delta t_e}{\Delta t_x - \Delta t_e} = \frac{c_{p,Cu} W_{Cu} + c_{p,q} W_{qCu} - c_{p,q} W_{qe}}{c_{p,x} W_x + c_{p,q} W_{qx} - c_{p,q} W_{qe}}. \quad (4)$$

Durch Umformung von Gl. (4) erhält man die unbekannte spezifische Wärme, ausgedrückt in bekannten oder gemessenen Größen:

$$c_{p,x} = \frac{\Delta t_x - \Delta t_e}{\Delta t_{Cu} - \Delta t_e} \cdot \frac{c_{p,Cu} W_{Cu} + c_{p,q} W_{qCu} - c_{p,q} W_{qe}}{W_x} + \frac{c_{p,q} W_{qe} - c_{p,q} W_{qx}}{W_x}. \quad (5)$$

Läuft in der Probe eine Umwandlung erster Ordnung ab, dann verursacht sie in der experimentellen Zeit—Temperatur-Kurve einen Haltepunkt bei konstanter Temperatur, und da $\Delta T = 0$, ist die Umwandlungsenthalpie direkt proportional der Dauer des Haltepunktes:

$$H \Delta t_x = \Delta H_{t,x} W_x. \quad (6)$$

Der Wärmefluß H kann durch ein Leer- und ein Standardexperiment erhalten werden, wobei ΔT die Umwandlungstemperatur einschließen muß:

$$H = \frac{\Delta T (c_{p,Cu} W_{Cu} + c_{p,q} W_{qCu} - c_{p,q} W_{qe})}{\Delta t_{Cu} - \Delta t_e}. \quad (7)$$

Eine Umwandlung zweiter Ordnung erscheint als anomale spezifische Wärme. In diesem Fall kann die Umwandlungsenthalpie als Differenz der integrierten Flächen unterhalb der anomalen spezif. Wärme—Temperatur-Kurve und unterhalb der normalen extrapolierten spezif. Wärme—Temperatur-Kurve erhalten werden.

Kalorimeterkonstruktion: Abb. 1 zeigt die Einzelheiten des Kalorimeters und die geometrische Anordnung, während in Abb. 2 ein schematischer Querschnitt durch die Apparatur zu sehen ist.

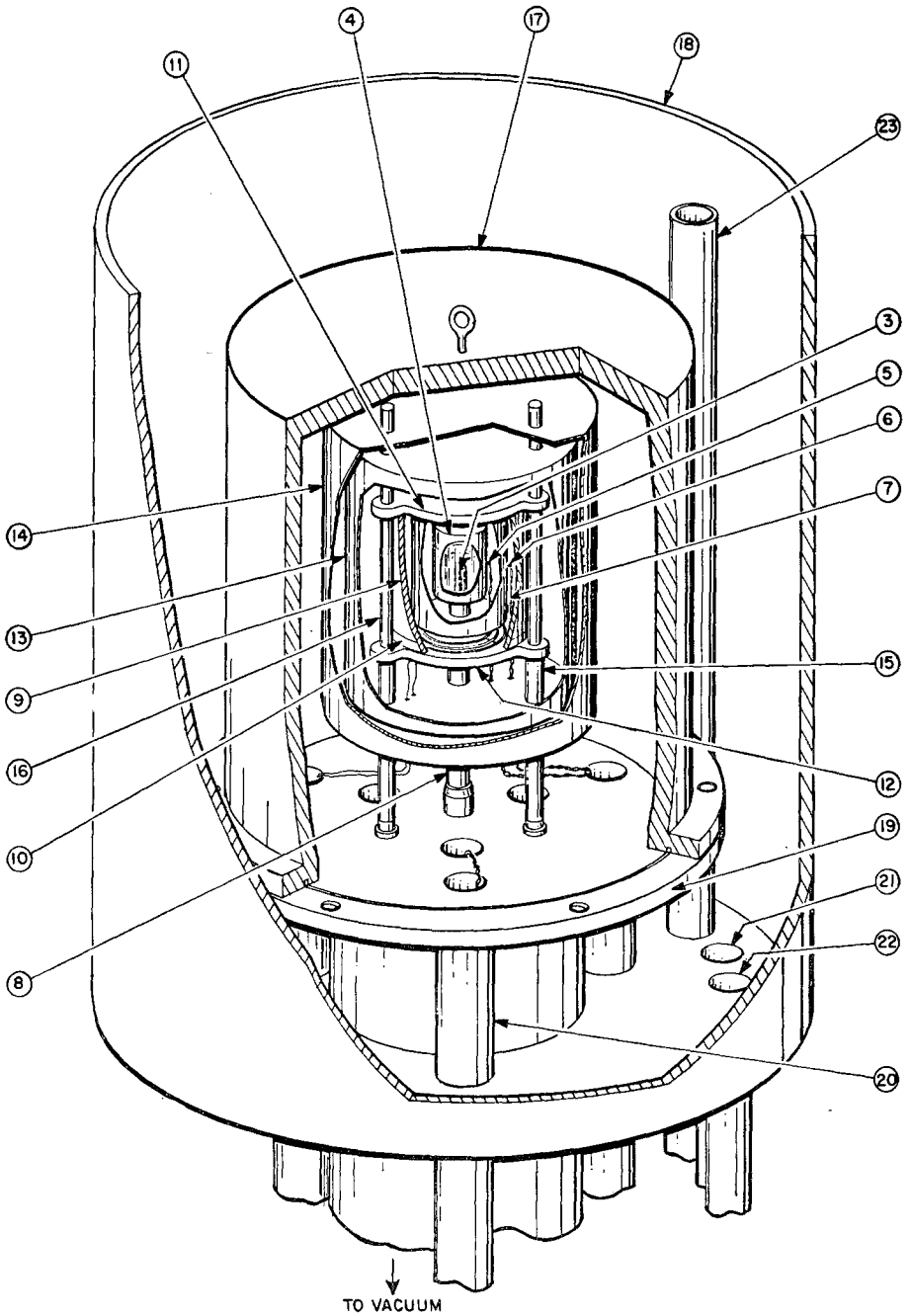


Abb. 1. Kalorimetaraufbau

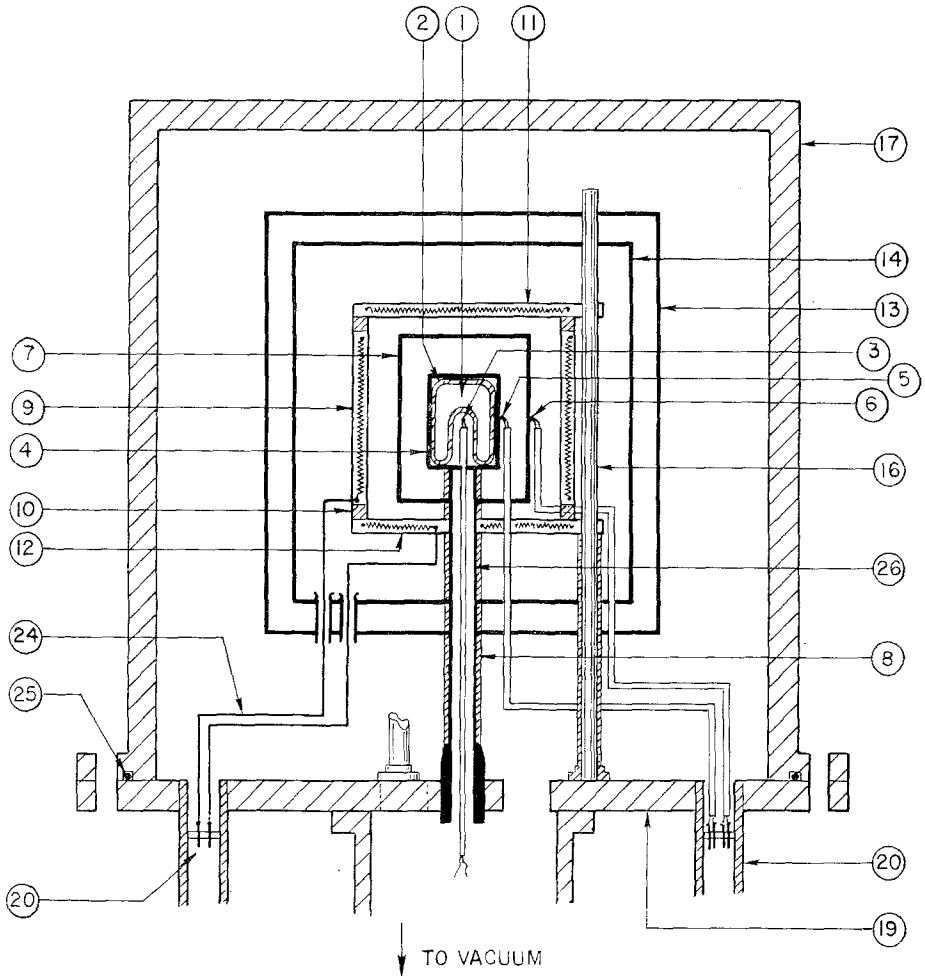


Abb. 2. Querschnitt durch das Kalorimeter

Legende zu Abb. 1 und 2

- 1 Probe, 2 Quarzprobenbehälter, 3 Proben-thermoelemente, 4 Probenhalterung, 5 Probenhalterthermoelement, 6 Referenzschildthermoelement, 7 Referenzschild, 8 Quarztrennrohre, 9 Ofen, 10 Trennring aus Speckstein, 11 Obere scheibenförmige Heizeinheit, 12 Untere scheibenförmige Heizeinheit, 13 Inneres Strahlungsschild, 14 Äußeres Strahlungsschild, 15 Quarztrennrohr, 16 Quarzstützstangen für den Ofen, 17 Messingglocke, 18 Aluminium-Zylinder, 19 Basisplatte, 20 Vakuundichte Thermoelementdurchführung, 21 Wasserzuführung, 22 Wasserableitung, 23 Wasserabfluß, 24 Elektrische Zuführungen, 25 O-Ringdichtung, 26 Probenstützrohr aus Quarz

Die Probe befindet sich in einem dünnwandigen Quarzbehälter (2,30 cm Außendurchmesser, 3,17 bis 3,81 cm lang), in dessen Boden ein Thermo-elementfinger (0,20 cm Innendurchmesser, 1,90 cm lang) eingeschmolzen ist und dessen oberes Ende mit einer konkaven Quarzkappe (1,80 cm Außendurchmesser) verschmolzen ist. Der Quarzbehälter sitzt auf einer Platte aus rostfreiem Stahl (2,70 cm Außendurchmesser, 0,08 cm dick) mit einer Durchführung mit Gewinde (0,50 cm Durchmesser) im Zentrum, die von einem Quarzrohr (1,20 cm Außendurchmesser) gestützt wird. Ein Al_2O_3 -Thermoelementschutzrohr mit vier Bohrungen für zwei in Serie geschaltete Chromel/Alumel-Thermoelemente (0,025 cm Durchmesser) für die Temperaturmessung der Probe ist mit einer Al_2O_3 /Wasserglas-Mischung in die Mitte einer mit einem Gewinde versehenen Specksteinscheibe (0,50 cm Durchmesser, 0,08 cm dick) eingekittet. Diese Scheibe ist in die Platte aus rostfreiem Stahl eingeschraubt, so daß ein 1,75 cm langes Stück der Thermoelemente in den Thermo-elementfinger des Quarzbehälters hineinragt. Die unteren Enden der Thermoelemente sind mit flexiblen Fiberglasröhrchen isoliert.

Der Quarzprobenbehälter ist in angegebener Reihenfolge umgeben von:

a) einem Zylinder (2,54 cm Innendurchmesser, 3,81 cm hoch, 0,08 cm Wandstärke) bedeckt mit einer Scheibe (2,70 cm Durchmesser), beides aus rostfreiem Stahl;

b) einem Zylinder aus rostfreiem Stahl (5,87 cm Außendurchmesser, 8,57 cm hoch, 0,08 cm Wandstärke), oben und unten mit Deckplatten, welcher als Referenzschild dient;

c) einem zylindrischen Ofen (8,89 cm hoch, 10,00 cm Außendurchmesser, 7,62 cm Innendurchmesser), bestehend aus zwei halbzyklindrischen elektrischen Heizeinheiten (Lindberg Heavy Duty) und zwei flachen scheibenförmigen Heizeinheiten, die vom zylindrischen Teil durch zwei 0,64 cm dicke Specksteinringe getrennt sind;

d) zwei goldplattierten Strahlungsschilden aus rostfreiem Stahl, zusammengesetzt aus je einem Zylinder und zwei Scheiben (13,33 cm bzw. 15,88 cm Außendurchmesser, 14,60 cm bzw. 17,15 cm hoch, 0,08 cm Wandstärke);

e) einer Glocke aus Messing (29,21 cm Innendurchmesser, 26,67 cm hoch, 0,64 cm Wandstärke), die von einem mit Wasser gefüllten Aluminiumbehälter umgeben ist.

Die Temperaturdifferenz wird durch zwei differentiell geschaltete Chromel/Alumel-Thermoelemente (0,038 cm Durchmesser) geregelt, deren Lötstellen am Stahlprobenbehälter (4) bzw. am Referenzschild (7) befestigt sind. Für die Lötstellen sind 0,64 cm lange Enden der individuellen Drähte in zwei 0,031 cm weite Schlitze in den Stahlzylindern gepreßt, die in mittlerer Höhe, 0,031 cm voneinander getrennt, angebracht sind. Im beheizten Teil sind die Thermoelementdrähte durch Al_2O_3 -Röhrchen (0,32 cm Außendurchmesser) mit doppelter Bohrung isoliert, außerhalb der Strahlungsschilder durch flexible Fiberglashüllen. Die Thermoelementdrähte führen durch Löcher in den Bodenplatten des Referenzschildes, des Ofens und der Strahlungsschilder und sind an vakuumdichte Durchführungen angelötet. Diese sind in Messingröhren (3,81 cm Innendurchmesser) verlötet, welche vakuumdicht in die Bodenplatte der Messingglocke eingebracht sind.

Das den Probenhalter stützende Quarzrohr sitzt in einer verstellbaren Messinghalterung, die in die Bodenplatte eingeschraubt ist.

Ofen und Strahlungsschilder werden von drei vertikalen Quarzstäben (0,64 cm Durchmesser) gestützt. Diese sind von einem Kreis (10,95 cm Durchmesser) von drei Messingschuhen gehalten, welche 120° voneinander getrennt in der Bodenplatte befestigt sind. Referenzschild, Ofen und Strahlungsschilder sind getrennt und in der Glocke zentriert durch Quarzrohre, die auf die drei Quarzstäbe und auf das den Probenhalter unterstützende Quarzrohr aufgesetzt sind. Die Messingglocke ist mit einer Öldiffusions- und einer mechanischen Pumpe verbunden und kann bis 0,005 μ evakuiert werden.

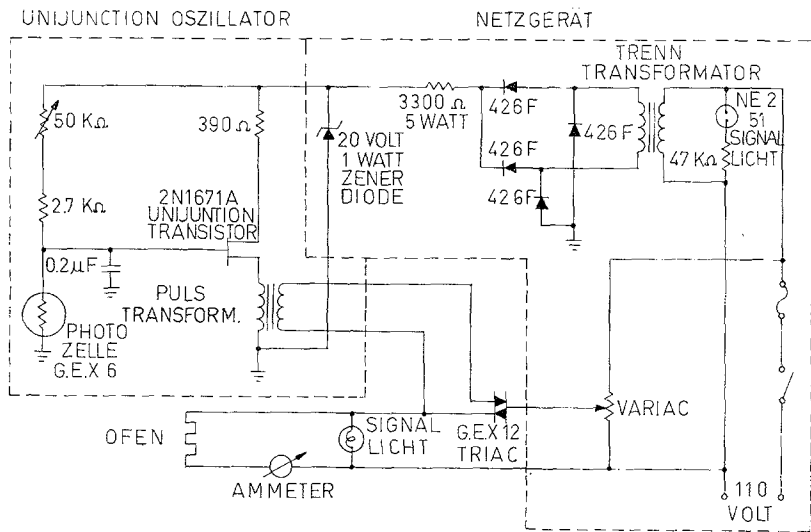


Abb. 3. Temperaturdifferenzregelkreis

Temperaturdifferenzregelkreis. Die *EMK* der differentiell geschalteten Thermoelemente wird von einem Potentiometer (Rubicon Modell 2780) registriert, welches mit einem Galvanometer (Honeywell Modell 3430) verbunden ist. Auf dem Galvanometer ist eine Photozelle (General Electric X 6) angebracht und mit dem Temperaturdifferenzregelkreis verbunden (Abb. 3). Das Blockdiagramm in Abb. 4 beschreibt den Regelmechanismus. Der Oszillator mit Unijunction Transistor wird von einem Netzgerät (Doppelweggleichrichtung) mit 20 V und der Heizkreis direkt vom Netz (110 V ac) über einen VARIAC versorgt. Der Output des Oszillators triggert über einen Pulstransformator einen TRIAC (General Electric X 12) als Ein/Aus-Schalter. Die Zeitkonstante des Oszillators ist durch das 50 k Ω Potentiometer, den 2,7 k Ω Widerstand, die Photozelle und den 0,2 μ F Kondensator bestimmt. Der wechselnde Widerstand der Photozelle verändert die Zeitkonstante, welche die Einschaltdauer des TRIAC kontrolliert. Der durch den TRIAC fließende Strom versorgt direkt das Heizelement, welches die Temperatur des Referenzschildes erhöht oder erniedrigt. Damit wird aber auch die *EMK* der differentiell geschalteten Thermoelemente und die Position des Lichtflecks auf der Photozelle verändert. Wenn die erforder-

liche Temperaturdifferenz erreicht ist, dann ist die Photozelle zur Hälfte vom Lichtfleck des Galvanometers bedeckt. Bedeckt sie der Lichtfleck zu mehr als 50%, dann fließt der Strom durch den TRIAC für entsprechend kürzere Zeit, ist die Bedeckung weniger als 50%, dann fließt der Strom für entsprechend längere Zeit.

In einem Experiment bei fallender Temperatur ist die von den differentiell geschalteten Thermoelementen gelieferte *EMK* im Vergleich

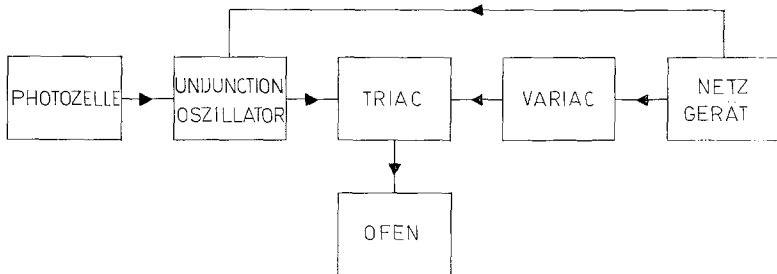


Abb. 4. Blockdiagramm des Temperaturdifferenzregelkreises

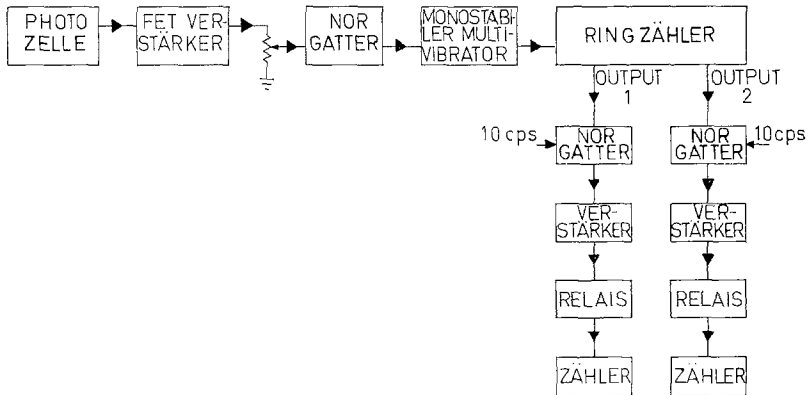


Abb. 5. Blockdiagramm des Zählkreises

zu einem Experiment bei steigender Temperatur umgepolt. Die Position der Photozelle ist deshalb so verändert, daß die der Gleichgewichtstemperaturdifferenz entsprechende Fläche, welche in einem Aufheizexperiment belichtet ist, in einem Abkühlexperiment dunkel ist.

Zählkreis. Dieser Meßkreis zählt die Zeit (Δt) in Einheiten von 0,1 sec, die notwendig ist, um die Probe von der Temperatur T_1 bis T_2 (ΔT) abzukühlen oder aufzuheizen. Die *EMK* der Proben-thermoelemente wird mit einem Mikrovoltpotentiometer (Honeywell Modell 2773) gemessen, welches mit einem empfindlichen Galvanometer (Honeywell Modell 3431) verbunden ist. Eine Photozelle (Clairex 63 F 933) ist in der Mitte der Null-

position der Glasskala des Galvanometers so befestigt, daß der Lichtfleck des Galvanometers auf die Zelle fällt, wenn eine am Potentiometer eingestellte Gleichgewichtstellung erreicht wird.

Abb. 5 stellt das Blockdiagramm der elektronischen Zählschaltung dar. Der durch den Lichteinfall verursachte Output der Photozelle wird durch einen Feldeffekttransistor (C 684—6644 FET) verstärkt. Der Output dieses Transistors wird über einen Spannungsteiler einem Satz von NOR-Gattern (724 P integrated circuit package) zugeführt, welche die Aufgabe der Inversion und Pulsformung des verstärkten Signals der Photozelle erfüllen. Der Output der NOR-Gatter wird einem monostabilen Multivibrator (724 P integrated circuit package) zugeführt, welcher kleine Triggerpulse ausfiltert. Der Multivibrator triggert zwei *J—K*-Flip-Flops (709 P integrated circuit package), welche als Ringzähler geschaltet sind. An diesem Punkt bestimmt der Kreis, welcher Zähler im folgenden Zeitintervall arbeitet. Der Output der Flip-Flops wird einem Eingang eines anderen Satzes von NOR-Gattern zugeführt, welche durch einen anderen Eingang ein 10 cps-Signal von einem Oszillator (Hewlett-Packard Modell 200 CD) erhalten. Der Output der NOR-Gatter beträgt 0 bis 10 cps, abhängig von der Stellung der Flip-Flops, und wird über einen Treiberverstärker den Zählrelais zugeführt.

Experimentelle Methode. Die Probe wurde unter Vakuum im Quarztiegel eingeschmolzen und dieser in die Probenhalterung gegeben. Die Kalorimeteranordnung wurde über Nacht auf $0,005 \mu$ evakuiert und dann bis $\approx 30^\circ \text{C}$ unterhalb der Temperatur erhitzt, bei der ein Aufheizexperiment begonnen wurde. Auf dem Regelpotentiometer wurde eine konstante Temperaturdifferenz von $11,90^\circ \text{C}$ ($0,5 \text{ mV}$) eingestellt und der VARIAC manuell so verstellt, daß der Regelkreis die eingestellte Temperaturdifferenz aufrechterhalten konnte. Das Probenpotentiometer wurde nun auf einen Wert ungefähr 5°C unterhalb der Temperatur des Beginns des Experiments eingestellt. Beim Erreichen dieser eingestellten Temperatur wurde der Regelkreis eingeschaltet und die Spannung am Probenpotentiometer um $0,1 \text{ mV}$ ($\Delta T = 1,1986^\circ \text{C}$) erhöht, wodurch der Lichtfleck des Galvanometers aus der Gleichgewichtslage entfernt wurde. Mit steigender Proben-temperatur bewegte sich der Lichtfleck wieder auf die Photozelle zu, bis er die Zelle erreichte und den registrierenden Zähler abstellte. Nun begann der andere Zähler zu arbeiten und die Spannung am Probenpotentiometer wurde wieder manuell um $0,1 \text{ mV}$ erhöht. Die beiden Zähler wechselten sich also jedesmal ab, wenn der Lichtfleck die Photozelle erreichte. Die Zählerablesungen ergaben die Zeitintervalle (Δt), in Einheiten von $0,1 \text{ sec}$, die notwendig waren, um die Proben-temperatur um jeweils $1,1986^\circ \text{C}$ zu erhöhen.

In den Abkühlexperimenten war die konstante Temperaturdifferenz zwischen Probenhalterung und Referenzschild $5,95^\circ$ ($0,25 \text{ mV}$) und die von der Probe durchlaufenen Temperaturintervalle genauso groß wie in den Heizexperimenten ($\Delta T = 1,1986^\circ \text{C}$). Die mit dem Kalorimeter erzielten Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten waren $\approx 2^\circ \text{C}/\text{min}$ bei 600°C , $1,5^\circ \text{C}/\text{min}$ bei 400°C und $\approx 0,5^\circ \text{C}/\text{min}$ bei 150°C .

Während einer Umwandlung erster Ordnung wird in kurzer Zeit eine relativ große Wärmemenge abgegeben oder absorbiert, so daß der Lichtfleck des Galvanometers einen sehr raschen, großen Ausschlag zeigt und eine Regelung durch den Temperaturdifferenzregelkreis allein nicht möglich ist. Es muß deshalb der VARIAC so lange manuell verstellt werden,

bis der Regelkreis wieder die Kontrolle übernehmen kann, was ungefähr 30 sec dauert. Aus diesem Grund können mit diesem Kalorimeter Enthalpieänderungen von Umwandlungen erster Ordnung nicht sehr genau gemessen werden.

Die zwei in Serie geschalteten Proben-thermoelemente wurden bei den Schmelzpunkten von reinstem Cd, Pb, Zn und Sb geeicht. Eine Auswertung dieser Resultate nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab folgende lineare Gleichung:

$$T (^{\circ}\text{C}) = 35,9867 + 11,9863 E \text{ (mV)}. \quad (8)$$

Die Thermoelemente wurden jeweils nach drei bis fünf Experimenten nachgeeicht, doch waren die Abweichungen von den Durchschnittswerten so gering ($\pm 0,12\%$), daß sich eine Änderung der Gleichung erübrigte.

Spezifische Wärme von flüssigem Schwefel

Da die Kalorimetrie mit konstantem Temperaturgradienten eine dynamische Methode ist, ist sie nur zur Untersuchung solcher Reaktionen geeignet, die relativ rasch ablaufen. Obwohl die Umwandlung zweiter Art in β -Messing⁵ und die Austenit/Perlit-Umwandlung⁶ mit dieser Methode erfolgreich untersucht wurden und Reaktionen in flüssigen Legierungen im allgemeinen rasch ablaufen sollten, wurde beschlossen, das Kalorimeter durch eine Messung der spezifischen Wärme von flüssigem Schwefel in der Nähe des λ -Punktes zu überprüfen.

Die auffallendste Eigenschaft von flüssigem Schwefel ist eine ausgeprägte Anomalie der Viskosität bei ungefähr 160 °C. Die allgemein akzeptierte Erklärung dieses Phänomens ist eine Umwandlung von einem achtgliedrigen Ring (μ) in gefaltete polymere Ketten (λ) mit temperaturabhängigem Molekulargewicht¹⁰. Messungen der spezif. Wärme zeigten eine charakteristische λ -Umwandlung mit einem Maximum bei 159,1 °C¹¹⁻¹⁶.

Reinster Schwefel (99,999%, Grade A-58 ASARCO, South Plainfield, N. J.) wurde im Vak. auf ungefähr 20 °C über den Schmelzpunkt erhitzt, erstarren gelassen und in die feste zylindrische Probe ein zentrisches Loch gebohrt. Die Oberfläche wurde sorgfältig gereinigt, die Probe drei Wochen bei Zimmertemp. gelagert und dann in den Quarzbehälter eingeschmolzen. Am ersten Tag wurden zwei Heizexperimente durchgeführt, dann wurde die Probe auf Raumtemp. abgekühlt und nach vier Tagen ein weiteres Heizexperiment unternommen. Drei Tage später wurden zwei weitere Versuche ausgeführt. Zwischen den Messungen der fünf Experimente konnten keine systematischen Unterschiede festgestellt werden.

Die experimentellen Meßkurven für die leeren Quarzbehälter, die Quarzbehälter mit dem Kupferstandard und die mit der Schwefelprobe für alle fünf Experimente zwischen 120 und 325 °C wurden mittels einer

Regressionsanalyse¹⁷, die mit einem Computer durchgeführt wurde, geglättet. Aus den so erhaltenen Kurven und den bekannten spezifischen Wärmen von Cu¹ und von Quarz¹⁸,

$$c_p(\text{Cu}) = 8,5 \times 10^{-2} + 2,40 \times 10^{-5} T \text{ cal/g}$$

$$c_p(q) = 0,223 + 6,12 \times 10^{-5} T - 5,74 \times 10^3 T^{-2} \text{ cal/g}$$

Tabelle 1. *Spezifische Wärme von flüssigem Schwefel*

t_i °C	C_{p_i} (cal K ⁻¹ Mol ⁻¹)	t_i °C	C_{p_i} (cal K ⁻¹ Mol ⁻¹)
120	7,40	220	8,55
125	7,42	225	8,53
130	7,44	230	8,52
135	7,46	235	8,51
140	7,49	240	8,51
145	7,54	245	8,50
150	7,61	250	8,50
155	7,83	255	8,50
159	8,33	260	8,50
162	12,48	265	8,51
165	11,59	270	8,51
170	10,70	275	8,52
175	10,13	280	8,53
180	9,73	285	8,55
185	9,46	290	8,56
190	9,22	295	8,56
195	8,98	300	8,57
200	8,83	305	8,60
205	8,73	310	8,62
210	8,66	315	8,65
215	8,57	320	8,68
		325	8,70

wurden unter Verwendung von Gl. (5) die spezif. Wärmen von Schwefel berechnet. Die Resultate sind in Tab. 1 angeführt und in Abb. 6 zusammen mit neueren Literaturdaten eingezeichnet. Die stark streuenden Werte von *Oelsen* und *Oelsen*¹² und die Resultate von *Fehér* und *Hellwig*¹⁴, die oberhalb der λ -Umwandlung viel zu hoch sind, wurden nicht berücksichtigt.

Braune und *Möller*¹¹, *West*¹³ und *Fehér* und Mitarb.¹⁶ setzten adiabatische Kalorimeter ein. Die ersteren Autoren¹¹ führten die Untersuchungen unter dynamischen Bedingungen durch und bestimmten unter nahezu konstanter Temperaturänderung des Kalorimeters (0,15 °C/min bis 0,30 °C/min) die Zeit, während der ein bestimmter Temperaturanstieg (maximal 1 °C) des Kalorimeters stattfand. *West*¹³

benützte eine diskontinuierliche Methode und bestimmte die Wärmemenge, die notwendig war, um die Temperatur des Kalorimeters samt Inhalt um einen gewissen Betrag (meist 10 °C) zu erhöhen, wobei er oft 2 bis 6 Stdn. auf die Einstellung des Gleichgewichts wartete. *Fehér* und Mitarb.¹⁶ benützten ein kontinuierlich arbeitendes Gerät und bestimmten die Temperaturerhöhung ΔT des Kalorimetergefäßes durch Zufuhr einer konstanten elektrischen Heizleistung während der Zeitdauer Δt .

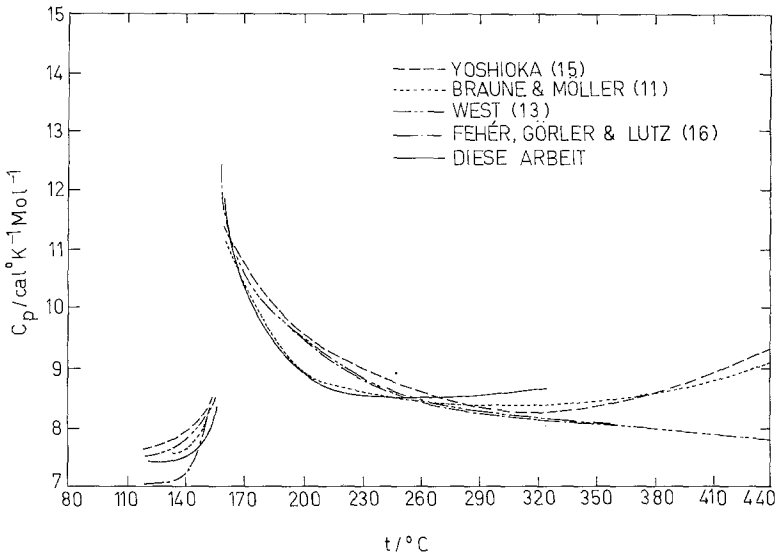


Abb. 6. Spezifische Wärmen des flüssigen Schwefels in Abhängigkeit von der Temperatur

Der in dieser Arbeit festgestellte Verlauf der spezifischen Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur hat eine ähnliche Form wie die anderen Kurven in Abb. 6. Unterhalb des λ -Punktes sind unsere Werte etwas niedriger als die von *West*¹³, *Yoshioka*¹⁵ und *Braune und Möller*¹¹, aber höher als die Resultate von *Fehér et al.*¹⁶ mit hochreinem Schwefel. Die letzteren Autoren erklärten diese Abweichung durch eine langsame endotherme Reaktion im flüssigen Schwefel, deren Reaktionszeit größer war als die Meßdauer. Das Maximum der λ -Umwandlung wurde bei 161,8 °C festgestellt, also merklich höher als die früheren Werte von 160 °C¹¹, 159,1 °C¹³ und 159,0 °C¹⁶. Dies stimmt mit der Beobachtung von *Kuballa und Schneider*¹⁹ überein, daß nämlich eine Aufheizgeschwindigkeit von 1 °C/min die Temperatur des Maximums vom Gleichgewichtswert von 159,1 °C auf 161,5 °C erhöht. Oberhalb des λ -Punktes stimmen unsere Werte gut mit den Resultaten von *Braune und Möller*¹¹ überein.

Mit zunehmender Temperatur zeigen unsere Werte, genau wie die von *Braune* und *Möller*¹¹ und von *Yoshioka*¹⁵, einen leichten Anstieg, der allerdings bei uns innerhalb der Fehlergrenze liegt, während die Werte von *West*¹³ und *Fehér et al.*¹⁶ weiter abnehmen. Dies deutet darauf hin, daß auch oberhalb des λ -Punktes die Gleichgewichtseinstellung im flüssigen Schwefel längere Zeit beansprucht und deshalb den mit einem diskontinuierlichen Verfahren erhaltenen Resultaten von *West*¹³ der Vorzug zu geben ist.

Tabelle 2. *Umwandlungsenthalpien und Umwandlungstemperaturen des Schwefels*

$\frac{S_\alpha = S_\beta}{\Delta H_{tr}}$,		$\frac{S_\beta = S_L}{\Delta H_f}$,		Literatur
cal Mol ⁻¹	t, °C	cal Mol ⁻¹	t, °C	
79,3	95,3	—	—	<i>Eastman</i> u. <i>McGavock</i> ²⁰
96,0	91,0	467,0	115,0	<i>Oelsen</i> u. <i>Oelsen</i> ¹²
96,0	95,3	410,5	115,2	<i>West</i> ¹³
96,2	95,4	384,2	119,6	<i>Fehér et al.</i> ¹⁶ hochreiner Schwefel
96,5	95,4	414,8	115,2	<i>Fehér et al.</i> ¹⁶ dotierter Schwefel
81,8	95,3	329,5	118,7	Diese Arbeit

Bei niedrigen Temperaturen beobachteten wir zwei Diskontinuitäten, die durch die Umwandlung von rhombischem (α) in monoklinen (β) Schwefel hervorgerufen wurden. Diese Resultate sind zusammen mit Literaturdaten in Tab. 2 wiedergegeben. Da die Umwandlungsgeschwindigkeit von S_α in S_β sehr langsam ist¹³, kann unser niedriger Wert von $\Delta H_{tr} = 81,8$ cal/Mol damit erklärt werden, daß sich nur $\approx 85\%$ der rhombischen Modifikation umgewandelt haben. Auf dieselbe Weise erklärte *West*¹³ den niedrigen ΔH_{tr} -Wert, den er aus den Resultaten von *Eastman* und *McGavock*²⁰ ableitete. Die Umwandlungstemperatur von 95,3 °C ist in sehr guter Übereinstimmung mit den anderen Werten. Da es sehr schwierig ist, während einer Umwandlung erster Ordnung eine konstante Temperaturdifferenz aufrechtzuerhalten, werden Umwandlungsenthalpien mit einem um so größeren Fehler behaftet sein, je größer der thermische Effekt ist. Unser niedriger Wert der Schmelzenthalpie und die merklich höhere Schmelztemperatur scheinen jedoch zumindestens teilweise auf einen anderen Faktor zurückzuführen zu sein. Der „ideale“ Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels von 119,3 °C²¹ wird durch das allmähliche Auftreten anderer molekularer Species in der Schmelze auf die „natürliche“ Erstarrungstemperatur von 114,5 °C²² erniedrigt. *Fehér et al.*¹⁶ nahmen an, daß die durch das Auftreten der

achtgliedrigen Ringe beim Schmelzpunkt verursachten Phänomene in Abwesenheit von Verunreinigungen, die als Katalysatoren wirken, nur sehr langsam auftreten. Sie erklärten die merklich niedrigere Schmelzenthalpie des hochreinen Schwefels und seinen Schmelzpunkt von 119,6 °C als charakteristisch für den Übergang von achtgliedrigen Ringen in S_8 in achtgliedrige Ringe in der Schmelze. Unsere Resultate stehen in allgemeiner Übereinstimmung mit dieser Erklärung.

Die Experimente mit Schwefel geben einen guten Anhaltspunkt für die Anwendbarkeit, für die Vorzüge und für die Grenzen der Kalorimetrie mit konstantem Temperaturgradienten. Resultate können rasch und mit guter Reproduzierbarkeit erhalten werden. Die Temperaturinkremente können sehr klein gehalten werden, so daß man dicht aneinanderliegende Meßpunkte erhält und λ -Kurven sehr gut abgetastet werden können. Schwierigkeiten bei der Aufrechterhaltung einer konstanten Temperaturdifferenz während einer Umwandlung erster Art resultieren in Umwandlungsenthalpien von nur beschränkter Genauigkeit. Da es eine dynamische Methode ist, wird man sie am besten für Messungen schneller Reaktionen und spezifischer Wärmen einsetzen. Besonders gut scheint dieses Verfahren für die Bestimmung spezifischer Wärmen von flüssigen Legierungen geeignet zu sein, ein Arbeitsgebiet, das bisher kaum behandelt wurde.

Literatur

¹ R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson und K. K. Kelley, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. New York: Wiley, 1963 und spätere Ergänzungen.

² R. Hultgren und R. L. Orr, Rev. Int. Hautes Temp. Réfract. **4**, 123 (1967).

³ R. Geffken, K. L. Komarek und E. Miller, Trans. Met. Soc. AIME **239**, 1151 (1967).

⁴ G. Schick und K. L. Komarek, in Vorbereitung.

⁵ C. S. Smith, Trans. AIME **137**, 236 (1940).

⁶ W. C. Hagel, G. M. Pound und R. F. Mehl, Acta Met. **4**, 37 (1956).

⁷ J. Kramer, G. M. Pound und R. F. Mehl, Acta Met. **6**, 736 (1958).

⁸ S. Misra, B. W. Howlett und M. Bever, Trans. Met. Soc. AIME **233**, 749 (1965).

⁹ R. Adams und C. Altstetter, Trans. Met. Soc. AIME **242**, 139 (1968).

¹⁰ J. A. Poulis und C. H. Massen, Physical Properties of Liquid Sulfur, in: Elemental Sulfur (B. Meyer, Hrsg.), S. 109. New York: Interscience, 1965.

¹¹ H. Braune und O. Möller, Z. Naturforsch. **9a**, 210 (1954).

¹² W. Oelsen und O. Oelsen, Z. Elektrochem. **60**, 157 (1956).

¹³ E. D. West, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 29 (1959).

¹⁴ F. Fehér und H. Hellwig, Z. Anorg. Allg. Chem. **294**, 71 (1958).

¹⁵ T. Yoshioka, Sci. Repts., Tohoku University, First Ser. **44**, 135 (1960).

¹⁶ *F. Fehér, G. P. Görler und H. D. Lutz, Z. Anorg. Allg. Chem.* **382**, 135 (1971).

¹⁷ General Electric Company, Regression Analysis, SIXCRS program, 802210 A User's Guide, 21 (1968).

¹⁸ *K. K. Kelley, Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy. Bulletin* 584, Bureau of Mines, 160 (1960).

¹⁹ *M. Kuballa und G. M. Schneider, Ber. Bunsen-Ges. Physik. Chem.* **75**, 513 (1971).

²⁰ *E. D. Eastman und W. C. McGavock, J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 145 (1937).

²¹ *Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie*, **9 A**, 9. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie, 1953.

²² *P. W. Schenk und U. Thümmler, Z. Elektrochemie, Ber. Bunsen-Ges. Physik. Chem.* **63**, 1002 (1959).