

# Zur Methodik der Kalorimetrie von Lösungswärmen

Von ROBERT FRICKE\*

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. 2 a, 39—46 [1947]; eingegangen am 13. August 1946)

Ein neues Kalorimeter, seine thermischen Eigenschaften und die Bestimmung seines Wasserwertes werden beschrieben. Das silberne Kalorimetergefäß ist von einem Luftstrom umspült, der die konstant gehaltene Temperatur eines das Ganze umgebenden Aluminiumblockes besitzt. Die Konvergenztemperatur bleibt während vieler Stunden auf  $0,0002^\circ$  genau konstant, und auch die nach Erwärmung bzw. Abkühlung des Kalorimeters auftretende zeitliche Temperaturänderung (Gang) ist genau reproduzierbar und kann als Funktion der Kalorimetertemperatur ein für allemal bestimmt werden. Zur Messung des Wasserwertes wird dem Kalorimeter durch einen Heizkörper eine aus Spannung, Widerstand und Zeit zu berechnende Wärmemenge zugeführt und die auftretende Temperaturerhöhung, mittels des bekannten Ganges auf Adiabasie korrigiert, bestimmt. Die Genauigkeit der Wasserwertbestimmung liegt bei  $1\%$ .

Die Bestimmung des Wärmeinhaltes aktiver Stoffe wird im Laboratorium von R. Fricke schon seit vielen Jahren durch kalorimetrische Ermittlung der Lösungswärmen vorgenommen<sup>1</sup>. Die betreffende Methodik wurde weiterhin vervollkommen, so daß eine genauere Beschreibung angebracht ist.

## I. Die Apparatur

Bei den Versuchen wurde zur Konstanthaltung der Temperatur der „Umgebung“ nicht der sonst übliche große Wassermantel benutzt, sondern ein Aluminiumblock mit elektrischer Heizung und Kontakt-Thermometer. Die Temperaturschwankungen betragen im Luftmantel zwischen Aluminiumblock und Kalorimetergefäß nur einige Tausendstel Grad\*\* während einer Beobachtungsdauer von 4 Tagen.

### A. Das Kalorimeter

Beim Bau dieses Kalorimeters war außer den thermochemischen Erfordernissen sein Verwendungszweck formgebend. Zunächst sollte mit seiner Hilfe die Lösungswärme von bei verschiedenen Temperaturen hergestelltem  $\gamma$ -Aluminiumoxyd gemessen werden. Als Lösungsmittel wurde 40-proz. Flußsäure bei einer

Temperatur von etwa  $40^\circ$  am geeignetsten gefunden. Das Kalorimeter mußte wegen der bei dieser Temperatur in reichlichen Mengen auftretenden, sehr aggressiven Flußsäuredämpfe dicht verschließbar gebaut werden, wobei insbesondere auf die dichte Einführung der Hilfsgeräte wie Rührer, Heizvorrichtung, Thermometerhülse und des Einfüllrohres zu achten war.

Das eigentliche Kalorimeter besteht aus folgenden Teilen (vergl. Abb. 1):

1. dem Feinsilbergefäß (*S*) mit Hartgummideckel (*D*<sub>1</sub>) und Aluminiumdeckel (*D*<sub>2</sub>),
2. dem Rührer (*R*) mit Rührerführung (*RF*) und Hartgummistück (*RG*),
3. dem Heizer (*H*),
4. der Thermometerhülse (*T*) und
5. den Einfüllgeräten.

Zu 1. Das zur Aufnahme der Flußsäurebeschickung bestimmte Feinsilbergefäß (*S*) ist mittels eines Bajonettverschlusses in den Hartgummideckel (*D*<sub>1</sub>) einhängbar. Dieser muß dichtsitzend eingedreht sein und verdickt sich zur Mitte hin kegelförmig, damit die am Deckel sich kondensierende Flußsäure abtropfen kann. Die Übergangsstelle zwischen Deckel und Gefäß wird nach der Beschickung mit Flußsäure durch drei Lagen Isolierband abgedichtet, deren erste mit einer Auflösung von Picein in Benzol bestrichen wird. Dadurch wird ein Heraustreten von Flußsäuredämpfen vollständig verhindert.

Ersatzstoffe für Hartgummi haben sich nicht bewährt, da sie in Berührung mit den Flußsäuredämpfen

\* Nach Versuchen von Walther Steiner; die Arbeit lag im April 1945 fertig vor.

\*\* Alle Temperaturangaben in Grad Celsius.

<sup>1</sup> Letzte diesbez. Mitteilungen E. Dönges u. R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. 253, 2 [1945] sowie R. Fricke u. F. Blaschke, Z. anorg. allg. Chem. 251, 396 [1943].



spröde werden oder quellen. Auch ist die Verwendung eines Deckels aus Silber wegen der zu großen Wärmeableitung nicht ratsam.

Der Deckel ( $D_1$ ) ist nach Zwischenlage einer 2 mm starken Weichgummiplatte an den Aluminiumdeckel ( $D_2$ ) angeschraubt. Dieser Aluminiumdeckel ist genau passend in den unten unter B) beschriebenen Aluminiumblock ( $V$ ) eingesetzt und hat die Aufgabe, die Temperatur zwischen Deckel und „Mantel“ auszu-

rohr, an das propellerartig schräggestellte Silberbleche hart angelötet sind. Auch am unteren Ende ist ein Silberblech angelötet, um die am Boden befindliche Flüssigkeitsschicht besonders aufzurühren. Um Wärmetransport nach oben zu verhindern, ist der Rührer durch ein kurzes Zwischenstück aus Hartgummi ( $RG$ ) unterbrochen. Die silberne Hülse ( $RF$ ) zur Führung des Rührers ist in die beiden Deckel ( $D_1$ ) und ( $D_2$ ) eingepreßt. Der hierin dicht sich drehende Rührer ist mit Vaseline eingefettet.

Der Antrieb erfolgt durch einen kleinen Synchronmotor. Die günstigste Umdrehungszahl des Rührers wird im Vorversuch mit einem an die Stelle des Silbergefäßes tretenden, gleich großen Glasgefäß bestimmt, das mit einer Flüssigkeit von nahezu der Dichte und Viscosität der verwendeten Flußsäure gefüllt wird. Die Rührgeschwindigkeit muß so groß sein, daß durch die Einfüllöffnung getropfte Farblösung sowie eingestreutes feingepulvertes Aluminiumoxyd sich schnell und gleichmäßig in der gesamten Flüssigkeit verteilen. Die Rührgeschwindigkeit darf auch nicht zu groß sein, um ein Verspritzen der Flüssigkeit zu vermeiden.

Zu 3. Die Eichung des Kalorimeters wird in der Regel elektrisch durchgeführt. Die hierzu benötigte Heizvorrichtung muß folgenden Ansprüchen genügen:

1. Große Oberfläche und dünne Isolation, eine schnelle und restlose Wärmeabgabe zu gewährleisten.
2. Gute Konstanz des Widerstandes.
3. Unempfindlichkeit gegen Flußsäure. (Beste Abdichtung gegen deren Dämpfe.)
4. Leichte Zerlegbarkeit für den Fall einer Reparatur.

Nach eingehenden Versuchen erwies sich der nachfolgend beschriebene Heizer als den Erfordernissen am nächsten kommend (Abb. 2).

Auf einen kupfernen Spulenkern ( $K$ ), der eng an der Wand einer Platinhülse ( $Pt$ ) anliegt, ist nach Zwischenlegen einer dünnen Isolierpapierschicht der aus Konstantan bestehende Widerstand aufgewickelt. Der Widerstand soll etwa 13,5 Ohm betragen, jedoch keinesfalls kleiner als 10 Ohm sein. An die Enden des Widerstandsdrahtes ist je ein dickerer Kupferdraht angelötet.

Der Spulenkern ( $K$ ) ist in der Mitte durchbohrt und mit Hilfe einer Messingschraube mit dem Hartgummistab ( $H$ ) starr verbunden. In diesen Hartgummistab ist — soweit der Heizer in die Flüssigkeit eintaucht — ein „bifilares Gewinde“ eingeschnitten, dessen Tiefe genau der Dicke des lackisolierten Kupferdrahtes entspricht.

Zunächst werden die beiden Drähte jedoch durch das Weichgummistück ( $G_2$ ) festgehalten und dann straff in die Rillen des Gewindes eingezogen. Am Ende des Gewindes werden die Drähte von einer ein-

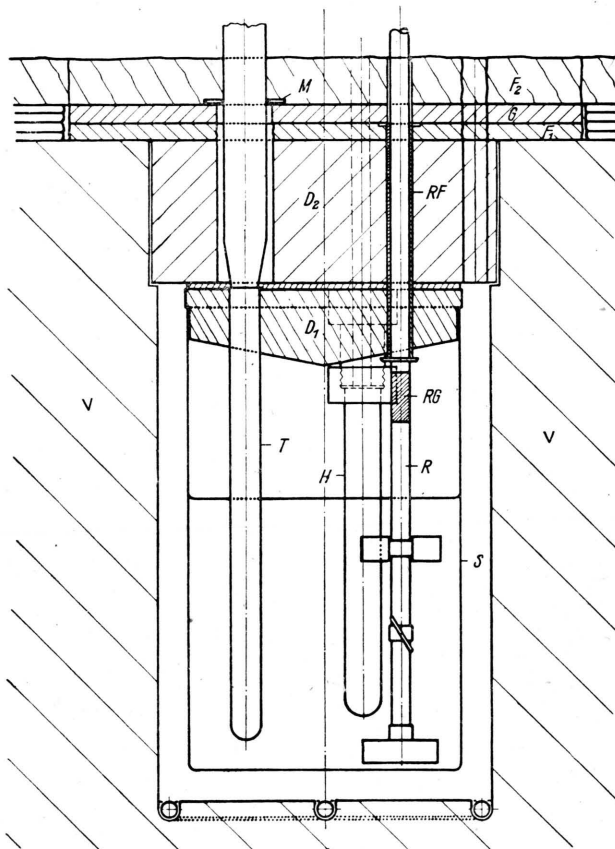


Abb. 1. Kalorimeter.

gleichen und den unerwünschten Abtransport von Wärme nach oben durch den Rührer oder das Thermometer weitgehend zu vermindern und zu regulieren. Erst nach erfolgtem Einbau dieses zweiten Deckels war eine größere Unabhängigkeit von der Zimmertemperatur beim Messen festzustellen.

Der Deckel ( $D_2$ ) wird nach oben durch die Filzplatte ( $F_1$ ), die Hartgummischeibe ( $G$ ) und die Filzmatte ( $F_2$ ) abgedeckt. Die Hartgummischeibe ( $G$ ) trägt zwei in der Abbildung nicht mitgezeichnete Ringschrauben, an denen das ganze Kalorimeter aus dem Aluminiumblock herausgehoben werden kann.

Die Oberfläche des Silbergefäßes wurde vor jeder Beschickung besonders an der Außenseite auf Hochglanz poliert.

Zu 2. Der Rührer ( $R$ ) besteht aus einem Feinsilber-

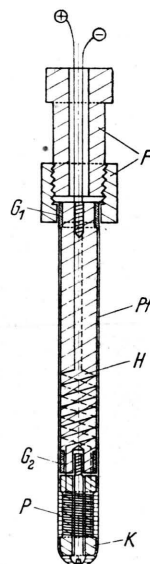


Abb. 2. Heizer.

fachen Längsrille aufgenommen und zum Kopf des Heizers herausgeführt, wo sie nochmals durch ein Schlauchgummistück ( $G_1$ ) festgehalten werden.

Die bifilare Wicklung der Zuführungsdrähte hat den Sinn, auch kleinste Mengen etwa von der Heizspule abgeführter Wärme an die Flüssigkeit abzugeben.

Der Hohlraum zwischen Kupferspule ( $K$ ) und Platinhülle ( $Pt$ ) ist mit Paraffinöl ( $P$ ) ausgefüllt. Im oberen Ende des Hartgummistabes ( $H$ ) sitzt ein Gewinde, das zur Aufnahme einer Ringschraube dient, mit deren Hilfe der innere Kern des Heizers leicht in die Platinhülle ( $Pt$ ) eingeschoben oder aus ihr herausgezogen werden kann. Die beiden Schlauchgummistücke ( $G_1$ ) und ( $G_2$ ) haben außerdem den Zweck, das Innere des Heizers vor hochkriechendem Paraffinöl zu schützen.

Mit Hilfe der aus Hartgummi gefertigten Halterung ( $F$ ) wird der Heizer im Kalorimeterdeckel ( $D_1$ ) festgeschraubt.

Der Widerstand des Heizers wurde von Zeit zu Zeit mit der Wheatstoneschen Brückenordnung und Gleichstrom nachgeprüft und jeweils konstant zu 13,590 Ohm gefunden.

Der beschriebene Heizer ist sehr leistungsfähig und von großer Lebensdauer. Regelmäßig wird 15 Sek. nach dem Einschalten des Heizstromes ein deutlicher Temperaturanstieg und 90 Sek. nach dem Abschalten des Heizstromes das Einsetzen der Nachperiode beobachtet. Der Heizer gibt schnell und gleichmäßig seine Wärme an die Flüssigkeit ab, was bei der graphischen Darstellung einer Aufheizung an dem raschen Ansteigen der Temperaturkurve und dem linearen Temperaturgang zu erkennen ist.

Zu 4. Die Genauigkeit der Bestimmung der Lösungswärmen wird in der Hauptsache von der Genauigkeit der Temperaturmessung bestimmt.

Zur Temperaturmessung wird ein in  $1/100^\circ$  geteiltes kalibriertes Beckmann-Thermometer benutzt, das von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt von  $0,5$  zu  $0,5^\circ$  auf  $1/1000^\circ$  genau geeicht ist. Zu beachten ist dabei folgendes: Die Kapillare darf nicht zu eng und innen nicht rau sein. Sie muß ferner absolut luftfrei sein. Werden diese Eigenschaften nicht erfüllt, so tritt unweigerlich Hängenbleiben des Quecksilbermeniskus auf. Für die Messungen wurde ein von der Firma Max Tischer, Ilmenau (Thüringen), geliefertes und besonders ausgesuchtes Beckmann-Thermometer benutzt, dessen Kaliberfehler nirgends  $> 0,001^\circ$  und zwischen den Skalenstellen  $1,5$  und  $3 < 0,0005^\circ$  war.

Das Thermometer soll im Lauf der Messungen wesentlich anderen Temperaturen nicht ausgesetzt werden und stets gleich tief in die Kalorimeterflüssigkeit eintauchen. Die Ablesung erfolgt erst, nachdem man mehrere Sekunden seitlich in der Höhe des Quecksilbermeniskus sanft mit dem Finger oder einem mit Kautschukschlauch überzogenen Bleistift geklopft hat. Zum Ablesen wird eine Lupe verwendet und jeweils so verschoben, daß der Quecksilbermeniskus in der Mitte des Blickfeldes sich befindet. Die Beleuchtung des Thermometers erfolgt von rückwärts durch

eine mit langer schmaler Blende versehene Klavierslampe derart, daß nur die Skala beleuchtet wird.

Das Thermometer ragt, von der Platinhülle ( $T$ ) umschlossen, in die Flüssigkeit hinein. Die leitende Verbindung zwischen der Thermometerkugel und der Platinhülle wird durch eine abgemessene Menge gereinigten Quecksilbers hergestellt, wobei darauf zu achten ist, daß das Quecksilber die Kugel nicht wesentlich übersteigt. Die Thermometerkugel darf an der Platinhülle weder unten noch an den Seiten anstoßen, da sonst beim Beklopfen des Thermometers der Quecksilberfaden „springt“, was zu Ungenauigkeiten in der Ablesung führt.

Die Bohrung, mittels der das Thermometer durch den Aluminiumdeckel ( $D_2$ ) geführt wird, ist so weit, daß ein über das Thermometer gezogenes Stück Gummischlauch noch spielend darin Platz hat. Der Gummischlauch wird  $1,5$  mm länger gewählt, als die Entfernung zwischen oberem Rand des Deckels ( $D_1$ ) und oberem Rand der Hartgummiplatte ( $G$ ) beträgt. Durch einen Flansch ( $M$ ), dessen Bohrung der Weite des Thermometers entspricht und der auf die Hartgummiplatte ( $G$ ) aufgeschraubt wird, kann der Gummischlauch zusammengepreßt und das Thermometer in jeder beliebigen Höhe festgehalten werden.

Zu 5. Die Einfüllung des getemperten Aluminiumoxydes mit Hilfe eines Glasstrichters ist nicht ratsam. Es wurde statt dessen das in Abb. 3 wiedergegebene Einfüllgerät geschaffen.

Das Gerät besteht aus einer äußeren Messinghülle  $h$ , die mit einem Deckelchen  $d$  dicht verschließbar ist. Durch die Mitte der Hülle führt der Messingstab  $s$ , der über ein Schraubengewinde hinweg unten das Verschlußstück  $s'$  des eigentlichen Substanzgefäßes  $h'$  trägt.

Mit dem Ring  $r$  sitzt die ins Einfüllloch gesteckte Röhre auf der Hartgummiplatte  $G$  des Kalorimeterkopfes auf, und zwar ist der Sitz des Ringes so berechnet, daß das untere Ende des Gerätes etwa  $1$  cm über der Flüssigkeitsoberfläche sich befindet.

Der Substanzbehälter besteht aus der Hülse  $h'$ , dem Deckelchen  $d'$  und dem Stab  $s'$ . Dieser ist unten kegelförmig verbreitert und paßt genau in die Hülse  $h'$ . Er trägt etwa  $10$  mm über dem oberen Rand des Deckelchens  $d'$  ein Gewinde, welches ihn mit  $s$  verbindet.

Zum Ausschütten der Substanz wird der Stab etwas nach unten gedrückt und die herausfallende Substanzmenge durch leichtes Drehen geregelt. Der Behälter ist in allen seinen Teilen auf Hochglanz poliert und wird in der Trägerhülle mittels eines kleinen Bajonettschlusses  $j$  festgehalten.

Das Gerät läßt sich zur Säuberung usw. leicht auseinandernehmen, und der Substanzbehälter, welcher nur etwa  $19$  g wiegt, ist auf der Waage leicht zu

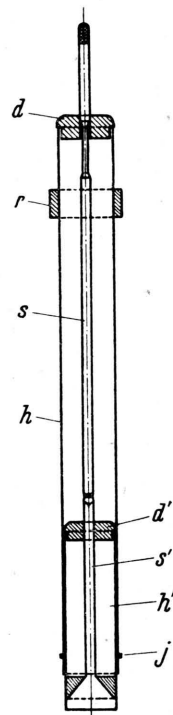


Abb. 3.  
Einfüllgerät.

handhaben. Die Rückwaage der hängengebliebenen Substanz beträgt bei gut vorgetrocknetem Gerät unter 0,1 mg, was bei einer Einwaage von 700 mg kaum mehr ins Gewicht fällt. Außerdem ist der Luftraum über der Substanz klein, wodurch die Gefahr der Aufnahme von Wasserdampf usw. noch mehr vermindert wird.

Abb. 4 gibt die Anordnung in der Aufsicht wieder. Rührer ( $R$ ) und Thermometer ( $Th$ ) sollen symmetrisch angeordnet sein<sup>2</sup>, weil sich dann die durch den rotierenden Rührer erzeugten Wirbel durch Reflexion an der Kalorimeterwand in der Nähe des Thermometers wieder treffen.

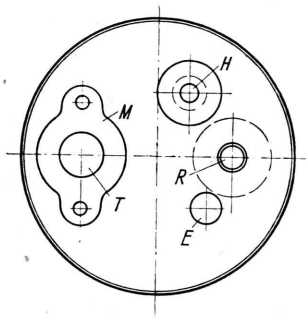


Abb. 4. Anordnung von Heizer ( $H$ ), Rührer ( $R$ ), Thermometer ( $T$ ) und Einfüllloch ( $E$ ) im Kalorimeter.

Der Heizer  $H$  ist in der Nähe des Rührers angebracht, damit die Erwärmung sofort gut verteilt wird. Aus ähnlichem Grund befindet sich das Einfüllloch ( $E$ ) über dem von den Propellern des Rührers beschriebenen Raum. Das Einfüllloch wird wahlweise auch zur Aufnahme eines mit Trockeneis beschickten, unten geschlossenen Silberrohres benutzt, mit dessen Hilfe die Kalorimeterflüssigkeit abgekühlt werden kann.

Aus der Abb. 4 ist auch die Form des zur Halterung des Thermometers angebrachten Flansches ( $M$ ) ersichtlich.

## B. Der Aluminiumblock

### 1. Der eigentliche Aluminiumblock.

Dieser (Abb. 5) besteht aus den beiden mit großem Druck ineinandergesteckten runden Blöcken  $V$  und  $W$ . Der innere Block ( $V$ ) trägt zur Aufnahme des unter A beschriebenen Kalorimeters zwei Bohrungen: in die Bohrung  $d_2$  paßt in Durchmesser und Höhe genau der Aluminiumdeckel  $D_2$  hinein, während die Bohrung  $d_3$  so bemessen ist, daß das Kalorimetergefäß seitlich und unten von einem Luftmantel von 12 mm Dicke umgeben ist. Dieses Maß hat sich aus einer Reihe von Versuchen in Übereinstimmung mit in der Literatur angegebenen Größen als vorteilhaft herausgestellt.

### 2. Belüftung des Luftmantels.

Wie W. A. Roth und O. Schwartz<sup>3</sup> nachgewiesen haben, empfiehlt es sich, namentlich bei kleinen Kalorimetern, oder wenn die Versuchstemperatur merklich von der Zimmertemperatur abweicht, durch den Luftmantel zwischen „Wärmemantel“ (Aluminiumblock) und Kalorimeter einen Luftstrom von der

konstanten Temperatur des „Wärmemantels“ durchzublasen.

Zu diesem Zweck wurde vor dem Ineinandersetzen der Teilblöcke  $V$  und  $W$  auf den inneren Block  $V$  eine schraubenförmige, halbrunde Nute eingefräst und in diese eine 17 m lange Kupferschlange  $U$  eingelegt vom Durchmesser 4/6 mm. Das eine Ende dieser Leitung führt durch den Block  $W$  hinaus und wird

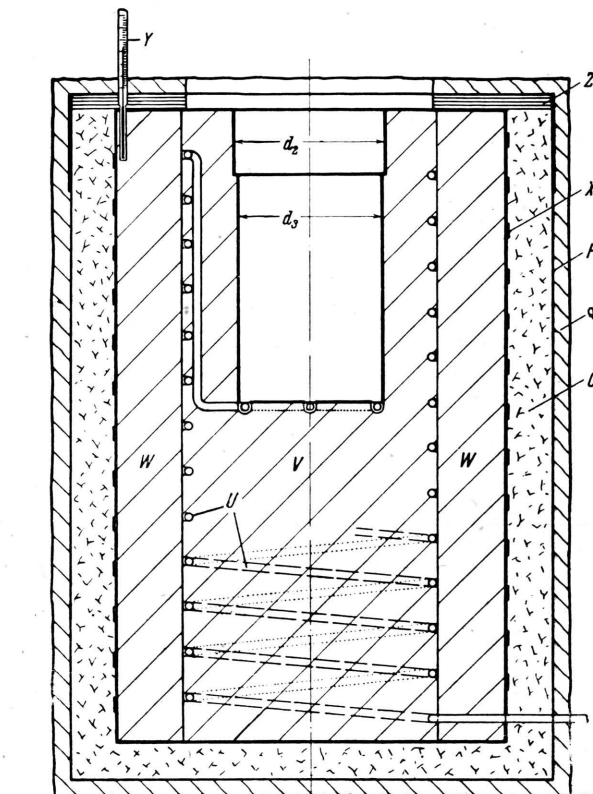


Abb. 5. Aluminiumblock.

über einen Luftvorwärmer an ein leistungsfähiges Gebläse angeschlossen. Das andere Ende mündet ringförmig unter dem Boden des Kalorimeters. Der Ring trägt an der Oberseite viele kleine Öffnungen (Aufsicht Abb. 6). Die Luft strömt ab durch eine senkrechte Bohrung im Aluminiumdeckel  $D_2$ , die aus Abb. 1 ersichtlich ist.

Über die Wirkung dieser Belüftung wird in Abschnitt II B berichtet.

### 3. Der Luftvorwärmer.

Werden durch den Luftmantel nur Luftmengen in der Größenordnung von 1 bis 2 l/min durchgeblasen, so wird der Luftstrom beim Durchlaufen der 17 m langen Kupferschlange ohne besondere vorherige Er-

<sup>2</sup> W. A. Roth, „Thermochemie“, Sammlung Götschen, Bd. 1057.

<sup>3</sup> O. Schwartz, Z. physik. Chem. **134**, 465 [1928]; Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1545 [1928].



wärmung von Zimmertemperatur auf die Temperatur des Aluminiumblocks erwärmt. Ein Absinken der Blocktemperatur war auch nach 8-stdg. Durchblasen nicht feststellbar, weil der Wärmeverlust leicht durch die Tätigkeit des Kontakt-Thermometers (vergl. unten) ausgeglichen wurde.

Bei größeren Luftmengen jedoch ist ein Vorwärmen der eingeblasenen Luft erforderlich. Dafür wurde der nachstehend beschriebene Ofen gebaut (Abb. 7), der bei konstanter Strombelastung (vorgeschaltete Eisen-Wasserstoff-Lampen und parallel geschalteter Widerstand) die gewünschte Temperatur auf  $\pm 0,15^\circ$  einhält, eine Genauigkeit, bei der die nachträgliche Feineinstellung der Temperatur in der Kupferschlange auch bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 14 l/Min. noch gewährleistet ist.

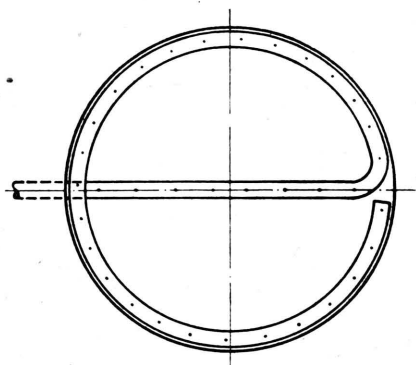


Abb. 6. Belüftungsring.

Der Vorwärmer wird an die im Al-Block befindliche Kupferschlange erst angeschlossen, wenn die vorgewärmte Luft die Temperatur des Blockes erreicht hat

#### 4. Die Heizung.

Der Aluminiumblock *W* (Abb. 5) trägt auf Asbestpapier eine Heizwicklung von etwa 8 Ohm Widerstand. In geringem Abstand von der Heizwicklung befindet sich oben im Aluminiumblock *W* ein Loch zur Aufnahme des Kontakt-Thermometers *Y*.

Da das Kontakt-Thermometer in Quecksilber gesetzt werden muß, ist die Einführung einer eisernen Hülse in dieses Loch erforderlich, um Amalgamierung zu verhindern. Das Kontakt-Thermometer soll nahe der Heizwicklung sitzen; es muß aber außerdem an einer Stelle im Block angebracht sein, die eine relativ starke Abkühlung erfährt, damit es rechtzeitig die Heizung wieder einschaltet.

Die Spannung des Ortsnetzes schwankte zwischen 145 und 225 Volt, weshalb die Anbringung einer Konstanthalte-Einrichtung mit Hilfe von Eisen-Wasserstoff-Lampen erforderlich war. Die Anordnung geht aus dem Schaltschema Abb. 8 hervor.

Der Strom gelangt nach Passieren der Eisen-Wasserstoff-Lampenbatterie zur Primärseite eines Transformators, und zwar ist die Zahl und Dimension der

eingesetzten Eisen-Wasserstoff-Lampen und damit die auf die Lampen und die Primärseite des Transformators entfallende Spannung so bemessen, daß der Regelbereich der Eisen-Wasserstoff-Lampen (60 bis 180 Volt) die Spannungsschwankungen symmetrisch überdeckt. Sekundärseitig war eine Spannung von etwa 15 Volt erforderlich.

Es hat sich als unvorteilhaft erwiesen, durch das Kontaktthermometer den gesamten zur Heizung des Kalorimeters erforderlichen Strom aus- und einschalten zu lassen, weil dann ein in eine Bohrung des

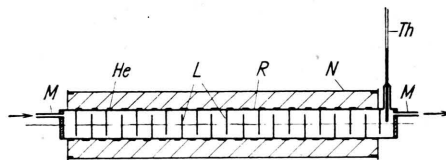


Abb. 7. Vorwärmer. *R*: Messingrohr von 1 m Länge und 60 mm Drm.; *L*: Messingscheiben; *M*: Anschlußstutzen; *Th*: Thermometer; *He*: Heizwicklung; *N*: Blechmantel; zwischen Blechmantel *N* und Messingrohr *R* befindet sich Asbestwolle (schräg schraffiert).

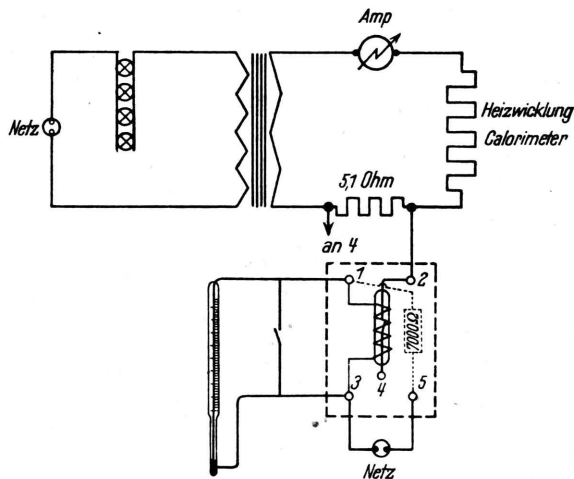


Abb. 8. Schaltschema für die Heizung des Aluminiumblocks.

Aluminiumblockes *V* zwischen  $d_2$  und die Kupferschlange eingeführtes Beckmann-Thermometer (Abb. 5) um etwa  $1/10^\circ$  schwankte.

Man legt vielmehr zweckmäßig in den Stromkreis der Heizwicklung einen zweiten Widerstand von etwa 5 Ohm, der durch den Schaltschutz kurzgeschlossen wird, sobald das Kontakt-Thermometer ein Sinken der Temperatur anzeigt (Abb. 8).

Dadurch ist es möglich, trotz der genannten Spannungsschwankungen und Schwankungen der Zimmertemperatur um mehrere Grade die Temperatur des an den Luftmantel angrenzenden Teils des Aluminiumblocks sowie die Temperatur des durchgeblasenen Luftstroms während mindestens 8 Stdn. auf  $1/5000^\circ$  konstant zu halten.

### 5. Abschirmung des Aluminiumblocks (Abb. 5).

Auf die Heizwicklung  $X$  ist eine Lage dickeres Asbestpapier gewickelt, die mit Hilfe von 3 Messingbändern festgehalten wird. Der ganze Aluminiumblock ist in einen etwa 20 cm weiteren und 15 cm höheren Blechmantel  $P$  mit abnehmbarem Deckel eingesetzt und ringsum mit Schlackenwolle  $O$  festgestopft. Nach oben folgt eine Isolierung durch Scheiben von Asbestpappe  $Z$ , deren Dicke so bemessen wird, daß der obere Rand der Hartgummiplatte ( $G$  Abb. 1) mit dem Deckel des Blechmantels eben ist. Das Ganze wird von allen Seiten in etwa 25 mm starken Filz  $Q$  eingepackt, um eine möglichst gute Isolierung gegen die Außentemperatur zu erreichen.

## II. Der Wasserwert

Der Wasserwert ist  $Q/\Delta T$ . Dabei ist  $Q$  die aufgenommene Wärmemenge und  $\Delta T$  die Temperatur-Erhöhung, die das mit dem Lösungsmittel gefüllte Kalorimeter erfahren würde, wenn es adiabatisch wäre.

Das Studium des Verhaltens eines Kalorimeters bei der Bestimmung des Wasserwerts unter Variation aller Versuchsbedingungen schafft die Grundlage für die Genauigkeit der nachfolgenden Bestimmungen der Lösungswärmen.

### A. Die Konvergenztemperatur

Die Temperatur, welche das Kalorimeter in (theoretisch) unendlicher Zeit annimmt, bezeichnen wir als die „Konvergenztemperatur“. Die Verhältnisse lagen bei uns so, daß sich im allgemeinen, wenn die Temperatur des Kalorimeters weniger als  $1/2^\circ$  unter oder über der Konvergenztemperatur lag, die Konvergenztemperatur nach etwa 4-stdg. Rühren praktisch eingestellt hatte.

Bei konstanter Zimmertemperatur blieb die Konvergenztemperatur über mehrere Tage auf 1 bis  $2/1000^\circ$  gleich. Änderte sich jedoch die Temperatur stark — z. B. wurden im Lauf der Untersuchungen Schwankungen der Zimmertemperatur von 12 bis  $25^\circ$  innerhalb von 24 Stdn. gemessen —, so änderte sich die Konvergenztemperatur *entgegengesetzt* zur Zimmertemperatur bis zu  $0,04^\circ$ . Als Ursache für diese Erscheinung wurde das Kontakt-Thermometer ermittelt:

Der den Kontakt herstellende Metallfaden streckt sich bei Erwärmung und verkürzt sich beim Abkühlen. Dadurch wird bei hoher Zimmertemperatur die Heizung des Aluminiumblocks etwas

früher ausgeschaltet, da der Quecksilbermeniskus den Metallkontaktfaden schon früher erreicht — somit ist die Temperatur des Aluminiumblocks tiefer und damit auch die Konvergenztemperatur.

### B. Die Gangbestimmung

Der „Gang“  $d\vartheta/dt$  ist mit der Temperatur  $\vartheta$  des Kalorimeters durch die Gleichung  $-d\vartheta/dt = K(\vartheta - \vartheta_\infty)$  verknüpft ( $K$  = Abkühlungskonstante,  $\vartheta_\infty$  = Konvergenztemperatur). Wenn  $K$  bei uns wirklich konstant war, so mußte es möglich sein, den zu jeder Temperatur gehörigen Gang im voraus zu ermitteln, graphisch festzuhalten und nachher bei jedem Versuch von einer Tabelle abzulesen, was eine wesentliche Vereinfachung gegenüber der bisher allgemein geübten Methodik bedeutet.

#### 1. Vorperiode.

Zur Bestimmung des Gangs für alle Vorperioden wird das Kalorimeter um einen bestimmten Betrag, z. B.  $1,5^\circ$ , unter die Konvergenztemperatur gekühlt. Dies geschieht vermitteltst eines durch die Öffnung für die Substanzeinfüllung in das Kalorimeter eingeführten, unten geschlossenen silbernen Rohres ( $Ag$  in Abb. 9). Das Silberrohr ist in der Messinghülse ( $Me$ ), deren äußerer Durchmesser genau in das Einfülloch paßt, leicht verschiebbar. Am unteren Ende ist die Messinghülse etwas weiter ausgebohrt (auf eine Länge von ca. 30 mm), so daß hier noch ein Stoffläppchen eingeschoben werden kann, das den Zweck hat, beim Herausziehen des Silberrohres daran hängengebliebene Flußsäure abzustreifen ( $L$ ). Um den dadurch bewirkten sehr kleinen Flüssigkeitsverlust auszugleichen, kann man das untere Ende des Silberrohres vor Einführung des Abkühlgerätes befeuchten. Die Silberrohre wird zur Abkühlung mit kleinen Stückchen Trockeneis gefüllt.

Nach einer Ausgleichszeit von etwa 15 Min. wird die Temperatur in gleichen Zeitabständen, z. B. alle 2 Min. abgelesen (unter Verwendung einer automatisch arbeitenden, geeichten Signalluhr der Firma Junghans). Diese Ablesungen werden 4 Stdn. fortgesetzt und ergeben den Gang als Funktion der Temperatur.

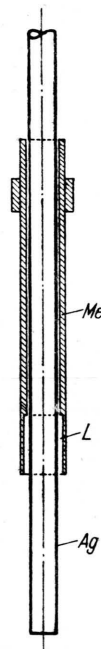


Abb. 9.  
Kühlrohr.

Nun trägt man die gefundenen *Gänge* auf der Abszisse, die zugehörigen Temperaturen auf der Ordinate eines Koordinatensystems auf und findet, daß bei genauen Arbeiten alle Punkte auf einer Geraden liegen, welche die Ordinate in der Konvergenztemperatur schneidet (Abb. 10).

## 2. Nachperiode.

Zur Bestimmung der Nachperiodengänge heizt man das Kalorimeter mittels des elektrischen Hei-

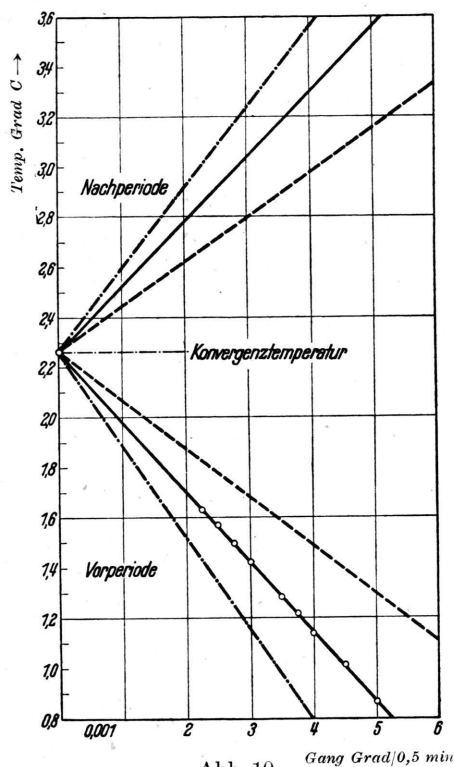


Abb. 10.  
Gang des Kalorimeters für verschiedene durchgeblasene Luftmengen

zers etwa  $1,5^\circ$  über den Konvergenzpunkt auf und läßt das Kalorimeter sich abkühlen. Ablesung und Auswertung erfolgen analog, wie oben beschrieben.

## 3. Abhängigkeit von der durchgeblasenen Luftmenge.

Der Gang hängt naturgemäß vom Luftstrom ab. Dies zeigt sich in der graphischen Darstellung dadurch, daß die Gerade bei kleineren Luftmengen steiler, bei größeren Luftmengen flacher liegt (Abb. 10). Das Optimum der durchzublasenden Luftmenge lag bei den Abmessungen unseres

Kalorimeters bei 6 l/min. Bei Änderungen der Konvergenztemperatur bis zu  $1^\circ$  verlaufen die für die einzelnen Konvergenztemperaturpunkte aufgenommenen Geraden — gleiche durchgeblasene Luftmenge vorausgesetzt — parallel. Die Steigung der Geraden ist also unter bestimmten Voraussetzungen eine Apparatekonstante.

## 4. Vergleich der Gangbestimmung ohne und mit Durchblasen von Luft.

Wie Vergleichsversuche deutlich zeigten, waren die Verhältnisse bei der Gangbestimmung ohne Luftstrom viel unklarer. Man erhält eben beim Durchblasen eines konstanten Luftstroms durch den Luftmantel einen gut definierten, fast abrupten Temperatursprung unmittelbar an der Außenwand des Silbergefäßes, während man sonst einen allmählichen Temperaturabfall erhält, der infolge unvermeidlicher Konvektionen stets undefiniert bleiben wird. Dieselbe Erfahrung wird bei der eigentlichen Wasserwertbestimmung gemacht: die Werte stimmen ohne Luftstrom nur auf einige Promille überein, während die Genauigkeit mit Luftstrom auf weniger als  $1\text{‰}$  steigt.

## C. Durchführung der Wasserwertbestimmungen.

### 1. Messung der vom Heizer entwickelten Wattsekunden.

Man mißt nach folgenden Methoden:

#### a) Spannung $\times$ Stromstärke $\times$ Zeit (Vit).

Spannung und Stromstärke werden mit Normalinstrumenten alle 30 Sek. abgelesen und die Zeit mit einer geeichten Stoppuhr gemessen. Den Strom der Heizbatterie läßt man während der „Vorperiode“ durch einen „Vorwiderstand“ von der Größe des Heizerwiderstandes gehen, bis er konstant geworden ist. Dann löst man durch Druck auf den Schalthebel gleichzeitig folgende Tätigkeiten aus: Der Vorwiderstand wird ausgeschaltet, die Heizung eingeschaltet und die Stoppuhr in Gang gesetzt. Bei einem zweiten Druck werden Stoppuhr und Heizung ausgeschaltet und der Vorwiderstand wieder eingeschaltet<sup>4</sup>.

Nach der Schaltung (Abb. 11) (Ampèremeter im Haupt-, Voltmeter im Nebenstromkreis) muß man an den Ampèremeterablesungen eine Korrektur wegen der Stromverzweigung anbringen.

#### b) Quadrat der Spannung $\times$ Zeit / Widerstand des Heizers ( $V^2t/W_h$ ).

Diese Anordnung führt zu den genauesten Resultaten, wenn man die Spannung nach der Kompensationsmethode mißt. Diese Methode ist mit einem Normal-

<sup>4</sup> Vergl. R. Fricke u. H. Wiedmann, Kolloid. Z. 89, 178 [1939].

widerstand, einem geprüften Normalelement und einem  $10^{-8}$  Ampère anzeigenden Multiflexgalvanometer bequem auf 0,1 ‰ genau auszuführen. Stellt man  $W$

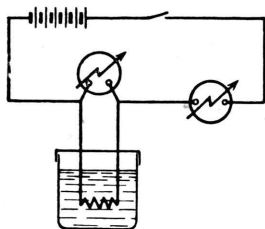


Abb. 11. Schaltung bei der Wasserwertbestimmung nach II C 1a.

und  $w$  des Kompensationsapparates vor der Messung weitgehendst ein, so sind während des Versuches nur sehr kleine Änderungen erforderlich, die sich mit Hilfe einer kalibrierten Walzenbrücke leicht einstellen lassen.

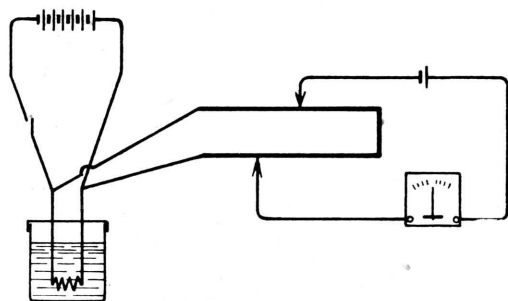


Abb. 12. Elektrische Kompensationsschaltung bei der Wasserwertbestimmung nach II C 1b.\*

## 2. Berechnung und Auswertung.

Die Wasserwertbestimmung wird im einzelnen folgendermaßen durchgeführt:

Mit Hilfe des in die Einfüllöffnung eingeführten Silberrohres, in das kleine Stückchen Trockeneis ge-

worfen werden, wird das Kalorimeter nahezu um die halbe zu erwartende Reaktionserwärmung unter die Konvergenztemperatur abgekühlt. Nach einer Angleichzeit von etwa 30 Min. wird während 5 Intervallen von je 30 Sek. die Temperatur abgelesen und mit dem Glockenzeichen der letzten Ablesung (Signaluhr) Heizung und Stoppuhr eingeschaltet.

Die Dauer der Heizung richtet sich nach der nachherigen Dauer der Entwicklung von Lösungswärme (Hauptversuch). Dadurch werden die in der Methodik liegenden Fehler sehr klein. Das Ende der Hauptperiode nach dem Abschalten des Heizstromes ist an dem gleichmäßig werdenden Absinken der Temperatur zu erkennen.

Unter der Voraussetzung, daß später bei der Bestimmung der Lösungswärmen genau so gearbeitet wird, ist ein in seiner Genauigkeit weitgehend ausreichendes Verfahren folgendes:

Man liest den Gang für die letzte Temperatur der Vorperiode und den Gang für die erste Temperatur der Nachperiode aus der Gangtabelle ab und bestimmt die Zeit von den genannten Temperaturen bis zu dem Zeitpunkt, bei welchem in dem betreffenden Versuch die Konvergenztemperatur durchschritten wurde. Mit diesen beiden Zahlen multipliziert man die Gänge und zieht den Gang der Vorperiode von dem der Nachperiode ab. Die Differenz ist der gemessenen Temperaturdifferenz hinzuzuzählen.

Nun errechnet sich aus den gemessenen Daten der Wasserwert folgendermaßen:

$$\text{Wasserwert} = \frac{V^2 t}{4,184 W_h T}$$

$V$  die Spannung, gemessen mit Hilfe der Kompensationsanlage,

$t$  die Zeit,

4,184 der Umrechnungsfaktor von Joule in cal<sub>15</sub>,

$W_h$  der Widerstand des Heizers und

$T$  die korrigierte Temperaturerhöhung.

Die nach dieser Methode gemessenen Wasserwerte stimmen mit einer Genauigkeit, die in den meisten Fällen unter 1 ‰ liegt, überein.