

Eine kalorimetrische Bestimmung der Mischungswärme im flüssigen System Silber-Zinn bei 975 °C in einem neuen Hochtemperaturkalorimeter

Von F. E. WITTIG und E. GEHRING

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. **18 a**, 351—362 [1963]; eingegangen am 8. November 1962)

Reliable heats of formation and heats of mixing in alloy systems are as a rule only obtained with electrical calibrated high temperature calorimeters. Reaction calorimeters of this kind came into use some years ago and could at best be operated at temperatures up to 600 °C. This range has now been extended to temperatures up to 1100 °C by construction of a new reaction calorimeter. Performance is demonstrated with measurements of heats of mixing of liquid Silver and Tin at 975 °C. The partial heats of mixing of Silver behave according to views advanced by WAGNER.

In früheren Arbeiten ^{1, 2} hatten wir zwei elektrisch eichbare Hochtemperaturkalorimeter zur Messung von Reaktionswärmen mit einer Genauigkeit von 1 bis 2% bei Temperaturen bis 600 °C beschrieben. Sie wurden inzwischen zu Bestimmungen von Bildungswärmen von Gasen ² und von binären intermetallischen Phasen ³ verwendet. Außerdem wurden extensive Untersuchungen über die Mischungswärmen binärer flüssiger Systeme der B-Metalle ausgeführt ⁴. Das Verhalten der Mischungswärmen der B-Metalle wurde durch empirische Regeln aus der Position beider Partner im Perioden-System beschrieben ⁵. Diese Meßreihen konnten aber nur an den unter 600 °C flüssigen B-Metallen Zink, Cadmium, Quecksilber, Indium, Thallium, Zinn, Blei und Wismut, ausgeführt werden. Es war daher erwünscht, ein neues Kalorimeter für noch höhere Temperaturen bis 1100 °C zu entwickeln, um weitere flüssige Metalle, insbesondere Silber, Magnesium, Aluminium, Germanium und Antimon, in diese Untersuchungen einzubeziehen.

Unsere bisherigen Arbeiten über die Methodik der Kalorimetrie bei höheren Temperaturen ^{1, 2, 6-8} hatten die experimentellen Grundlagen bereits vollständig aufgeklärt ^{9, 10}. Folgende Gesichtspunkte sind notwendig und ausreichend, um befriedigende

kalorimetrische Messungen bei höheren Temperaturen zu sichern:

1. Eine solide Konstruktion bedingt definiertes thermisches Verhalten und geringe Reparaturanfälligkeit.

2. Kriechströme werden durch sorgfältige Isolation, Erdung von Thermostat und Kalorimeter und durch Aufstellung der Kompensationskreise auf geraden Aluminiumblechen vollständig unterbunden. Das Ein- oder Ausschalten der mit Wechselstrom betriebenen Heizwicklungen macht sich auf keinem Galvanometer bemerkbar.

3. Eine doppelte Regelung der Temperaturen von Ofen und Thermostat reduziert die Temperaturschwankungen des Thermostaten auf einige 0,001 °. Dazu werden einfache Proportionalregler verwendet ^{11, 12}. Der Thermostat arbeitet in einem Temperaturgefälle und kann daher die mitunter beträchtliche Wärmeabgabe des Kalorimeters ausregeln.

4. Die elektrische Eichung wird bevorzugt, weil durch Variation von Leistung und Heizdauer die Invarianz der Eichung nachgewiesen werden kann.

5. Alle Zuleitungen werden von unten aus dem Kalorimeter herausgeführt, so daß die Proben unbehindert von oben eingebaut werden können.

Das neue Kalorimeter wurde nach diesen Prinzipien entworfen und ausgeführt. Nach Fertigstellung

¹ F. E. WITTIG u. F. HUBER, Z. Elektrochem. **60**, 1181 [1956].

² F. E. WITTIG u. W. SCHMATZ, Z. Elektrochem. **63**, 470 [1959].

³ F. E. WITTIG u. W. SCHILLING, Z. Metallkde. **50**, 610 [1959].

⁴ F. E. WITTIG u. P. SCHEIDT, Z. phys. Chem., N.F. **28**, 120 [1961].

⁵ F. E. WITTIG, Z. Elektrochem. **63**, 327 [1959].

⁶ F. E. WITTIG, Z. Elektrochem. **54**, 288 [1950].

⁷ F. E. WITTIG, Z. Metallkde. **43**, 157 [1952].

⁸ F. E. WITTIG u. W. SCHILLING, Z. Elektrochem. **65**, 70 [1961].

⁹ F. E. WITTIG, Calorimetric methods for the study of metallic systems, Proc. Symp. Teddington 1958, Nat. Phys. Labor., London 1959.

¹⁰ F. E. WITTIG, Pure Appl. Chem. **2**, 183 [1961].

¹¹ F. E. WITTIG u. G. KEMENY, Chemie-Ingenieur-Technik **32**, 685 [1960].

¹² F. E. WITTIG u. W. SCHILLING, Chemie-Ingenieur-Technik **33**, 554 [1961].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

konnten alle vorgesehenen Messungen ohne weitere Komplikationen wunschgemäß ausgeführt werden. Die Apparatur arbeitet jetzt 4 Jahre im Dauerbetrieb. Bisher mußten lediglich die Heizwicklungen zweimal ausgewechselt werden.

Allerdings konnten wir a priori nicht beurteilen, nach welchem Meßprinzip die kalorimetrische Messung realisiert werden kann. Jede kalorimetrische Messung beruht auf der Kalorimetergleichung erster Näherung (Vernachlässigung der höheren Zeitkonstanten):

$$L dt = W(T) dT_k + K(T) (T_k - T_t) dt. \quad (1)$$

Diese enthält die beiden temperaturabhängigen Apparatekonstanten $W(T)$ und $K(T)$. $W(T)$ ist als Wasserwert bekannt und wird in Joule/grad bestimmt. Die Wärmeaustauschkonstante $K(T)$ bedeutet den Wärmeaustausch in W/grad. Die Wärmeleistung L in Watt und die Temperaturen von Kalorimeter und Thermostat T_k und T_t sind die durch (1) verknüpften Variablen. Setzen wir $L = 0$, so erfolgt nach (1) der Temperatúrausgleich gemäß einer Exponentialfunktion. Dabei wird der zeitliche Verlauf durch eine Zeitkonstante $t_z = W/K$ bestimmt. Das allgemein bekannte Verfahren der Erwärmungskalorimetrie beruht auf einer Messung der zeitlichen Änderung von T_k bei konstantem T_t . Die letzte bzw. erste Ablesung in Vor- und Nachperiode ergeben eine Temperaturänderung ΔT_k des Kalorimeters, und damit den ersten Anteil der integrierten Gl. (1). Der zweite Anteil ist durch den Wärmeaustausch gegeben. Bei numerischer Integration des letzten Gliedes in (1) nach REGNAULT-PAUNDLER erhalten wir für die Wärmemenge Q

$$Q = W \Delta T_k + K t_p \sum (T_k - T_t), \quad (2)$$

t_p bedeutet die Dauer einer Ableseperiode. Der übliche Gang der Auswertung führt auf

$$Q = W [\Delta T_k + k \sum (T_k - T_t)]. \quad (3)$$

Die dimensionslose konventionelle thermochemische Abkühlungskonstante

$$k = K t_p / W = t_p / t_z$$

ist daher das Verhältnis von Ableseperiode und Zeitkonstante. Der Anteil des Wärmeaustausches wird als Korrektur der Temperaturänderung ΔT_k des Kalorimeters bestimmt. k ergibt sich aus den beobachteten Temperaturänderungen in Vor- und Nachperiode.

Bei hohen Temperaturen nimmt die Wärmeaus-

tauschkonstante $K(T)$ schnell zu. Als Faustregel kann man mit einer Verdopplung für je 200° rechnen. Daher vermehrt sich der zweite Anteil in (2) oder (3) auf Kosten des ersten Anteils der beobachtbaren Temperaturänderung. Die Messungen werden dann durch vermehrten Einfluß der Ungenauigkeit von K entsprechend unsicherer.

Die eigentliche Schwierigkeit ist aber dadurch gegeben, daß bei höheren Temperaturen und kleineren Zeitkonstanten die Temperaturen in der Nachperiode rasch abfallen. Dadurch machen sich die Temperaturschwankungen des Thermostaten verstärkt bemerkbar, so daß k mit einem wesentlich größeren Fehler belastet wird. Aus diesem Grunde ist die Meßgenauigkeit durch die Güte der Temperaturregelung bedingt. Es war uns aber nicht bekannt, bis zu welchen Mindestwerten der Zeitkonstanten noch Genauigkeiten von 1 bis 2% erzielt werden können. Ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeit ist daher dadurch gegeben, daß mit der üblichen Erwärmungsmethode bei Zeitkonstanten bis zu 250 s noch Messungen auf 1 bis 2% bei elektrischer Eichung realisiert werden können. Für den Fall des evtl. Versagens der Erwärmungskalorimetrie hatten wir andere Methoden entwickelt und ausführlich erläutert⁸.

Die Messungen werden in folgender Weise ausgeführt und ausgewertet. Nach Einbau der Probe in das Kalorimeter stellt sich das thermische Gleichgewicht je nach Temperatur in 1 bis 2 Stunden ein. Das Differentialthermoelement zeigt im Gleichgewicht eine gewisse reproduzierbare Nullspannung an, die von den nachfolgenden Ablesungen in Haupt- und Nachperiode abgezogen werden muß. Die richtige Einstellung dieser Nullspannung zeigt das thermische Gleichgewicht im Kalorimeter an. Außerdem ist dadurch eine Kontrolle für unerwünschte Nebenreaktionen, z. B. der Metalle mit den Tiegelmaterien, gegeben, weil die Reaktionswärme solcher Nebenreaktionen den Nullpunkt verschieben würde. In der Hauptperiode wird die Reaktion eingeleitet und der Temperaturverlauf äquidistant abgelesen. Nach einer bestimmten Anzahl von Ablesungen wird ein Extremwert durchlaufen. Das Ende der Hauptperiode und der Beginn der Nachperiode ist aber keineswegs durch diesen Extremwert gegeben, sondern ergibt sich aus der Einstellung des exponentiellen Temperatúrausgleichs mit der aus elektrischen Eichungen bekannten Zeitkonstanten t_z bzw. k . Die Einstellung des richtigen k -Wertes ist eine wesentliche Kontrolle für etwaige Störwärmen aus unerwünschten Nach-

reaktionen. Die Reaktionswärme wird anschließend nach (3) bestimmt.

Die Kalorimetergleichung erster Näherung (1) vernachlässigt eine zweite Zeitkonstante, die den Wärmeaustausch zwischen Reaktionsgefäß und Kalorimeter bestimmt. Diese zweite Zeitkonstante bedingt die verspätete Einstellung der Nachperiode nach Durchlaufen des Extremwertes der Temperaturänderung. Sie stellt daher auch eine wesentliche Fehlerquelle dar, weil für die Bestimmung des k -Wertes aus der Nachperiode erst spätere und kleinere Ablesungen der Temperaturdifferenz verwendet werden können. Diese kleineren Differenzen werden durch die Temperaturschwankungen des Thermostaten stärker beeinflusst, so daß der k -Wert stärkeren Streuungen unterliegt. Eine weitere Verbesserung der Meßgenauigkeit erwarten wir daher von einer weitergehenden Reduktion der Temperaturschwankungen und der zweiten Zeitkonstanten.

Für unsere Zwecke ist diese Apparatur in Anbetracht des erträglichen Aufwands und der bisher nicht erzielten Meßgenauigkeit aber durchaus optimal. Sie hat sich außerdem bei den bisherigen Meßreihen der Mischungswärmen des Magnesiums, des Aluminiums, des Antimons und des Silbers mit den B-Metallen bestens bewährt. Vergleichbare elektrisch eichbare Kalorimeter dieser Genauigkeit für den Bereich bis 1100° wurden bisher nicht beschrieben.

Der Aufbau der Apparatur

Der Aufbau unseres Kalorimeters ist in Abb. 1 dargestellt. Auf einem Gestell (30) und Kühlflanschen (28, 29) steht ein keramisches Stützrohr (25), das den Thermostaten (12) trägt. Das eigentliche Kalorimeter (15) befindet sich im Thermostaten. Das Ganze ist von einem Ofenrohr (4) umgeben, das mit Argon als Schutzgas gefüllt ist. Alle elektrischen Zuleitungen, mit Ausnahme der oberen Zusatzheizung (10), werden von unten in die Apparatur eingeführt, während die Proben von oben in das mit gereinigtem Argon gefüllte Oxydationsschutzrohr (8) eingebaut werden. Systeme von Strahlungsblechen im Ofenrohr (6, 26) und im Schutzrohr reduzieren die axialen Temperaturgradienten. Das Ofenrohr ist durch ein weiteres äußeres Schamotterohr (3) geschützt. Das Ganze ist mit Schlackenwolle (27) und einem Blechmantel von 1,25 m Höhe und 0,9 m Durchmesser umgeben. Zu den einzelnen Teilen geben wir noch folgende weitere Angaben:

1. Der Ofen

Der elektrische Ofen (4) besteht aus einem Pythagorasrohr mit 120 mm Durchmesser und 1200 mm Höhe, so daß wir das günstige Verhältnis 1 : 10 von Durchmesser zu Höhe erhalten. Die bifilare Wicklung besteht aus Kanthal A-1-Band ($8 \times 0,6 \text{ mm}^2$) mit einem Widerstand von 9Ω und ist an den Enden dichter gewickelt als in der Mitte. In der Mitte sind zwei hintereinandergeschaltete Nickel/Chromnickel-Thermoelemente in Schutzrohren direkt auf der Wicklung angebracht und in Haldenwanger Ofenmasse eingebettet (21). Sie dienen der Messung und Regelung der Ofentemperatur. Oberhalb und unterhalb des Thermostaten (12) befinden sich Zusatzheizungen (10, 23), die mit Hilfe von Vorwiderständen so einreguliert werden, daß der Temperaturgradient im Thermostaten möglichst gering wird. Diese Einstellung wird mit einem im Mantel des Thermostaten verschiebbaren Thermoelement überwacht. Die beiden Zusatzheizungen bestehen aus mit Keramikperlen isolierten Heizwicklungen von 49 und 63Ω und werden von dem Regler für die Ofentemperatur gleichzeitig mit dem Heizstrom der Hauptwicklung geschaltet. Die durchaus mögliche Betätigung dieser Zusatzheizungen mit besonderen Reglern hat sich für die hier erzielten Genauigkeiten als überflüssig erwiesen. Eine weitere Reduktion der axialen Gradienten wird durch ein System von runden Edelstahlblechen (6, 26) erreicht, mit denen Strahlung und Konvektion im Ofenrohr vermindert werden.

Der Innenraum des Ofens wird mit Argon als Schutzgas beschickt und ist daher gasdicht verschlossen. Zu diesem Zweck ist das Ofenrohr an beiden Enden mit Siegelack in wassergekühlte Stahlflansche eingekittet (2, 28). Beide Flansche werden mit ebenfalls wassergekühlten Stahlplatten (1, 29) verschlossen, durch deren Bohrungen sämtliche Zuleitungen gasdicht eingekittet herausgeführt werden. Die untere Platte (29) ist auf dem aus Profileisen gefertigten Gestell (30) befestigt und trägt ein keramisches Stützrohr (25), auf dem der Thermostat ruht. Das Gestell ist mit ausziehbaren Füßen versehen. Bei ausgezogenen Füßen befindet sich die untere Verschußplatte (29) etwa 80 cm über dem Boden, so daß die Zuleitungen erreicht und die Thermoelemente ausgewechselt werden können. Während der Messungen wird das Gestell (30) dagegen so weit heruntergelassen, daß zwischen Boden und unterer Verschußplatte (29) nur noch ein Abstand von 30 cm verbleibt. Dadurch ist das in dieser Lage etwa 1,60 m hohe Kalorimeter zum Einbau der Proben von oben besser zugänglich.

Zur thermischen Isolation und zum Schutz der Heizwicklung ist das Ofenrohr (4) mit einem Schamotterohr (3) von 200/240 mm Durchmesser und 1000 mm Länge umgeben und der auf dem Gestell (30) ruhende Weißblechbehälter von 1250 mm Höhe und ca. 900 mm Durchmesser mit Schlackenwolle aufgefüllt. Diese gute Wärmeisolation bedingt einen verhältnismäßig geringen Leistungsbedarf und damit eine für die Lebensdauer der Kanthalwicklung günstige möglichst geringe Oberflächenbelastung. Die zur Erreichung einer bestimm-

ten Endtemperatur notwendige Leistung läßt sich darstellen durch $L = 2 \cdot 10^{-3} \cdot t^2$ W und beträgt daher bei 1100° nur etwa 2,5 kW.

In dieser Weise wird außerdem eine möglichst hohe Verstärkung der Regelstrecke V_s erreicht¹¹. Mit einer einfachen Rechnung erhalten wir

$$V_s = dt/dL = 2500/t, \quad (4)$$

so daß beispielsweise bei 1000° eine Änderung der Ofentemperatur um 1° mit einer Leistungsänderung von 4 W erzielt wird.

2. Der Thermostat

Der Metallblock-Thermostat (12, Abb. 1 und 2) ist aus einem ferritischen Stahl (Böhler Antitherm FB 12 mit 0,1% C, 1,5% Si, 24% Cr und 1,5% Al) gefertigt. Er steht auf einem Stützrohr (25) aus Pythagoras mit 45/56 mm Durchmesser, das 6 mm in den Thermostatenboden eingelassen ist. Zur weiteren Stützung und vor allem zur Sicherung bei einem Bruch des Pythagoras-Stützrohres werden drei Degussit-Rohre mit 8 mm äußerem Durchmesser (24) mit Federn an der Grundplatte (29) gegen den Boden des Thermostaten gedrückt. Die elektrische Heizung besteht aus einer bifilaren Wicklung von mit Isolationsperlen isoliertem 0,8 mm Kanthaldraht (A-1) von 60 Ω Widerstand auf dem Mantel des Thermostaten (13). Messung und Regelung der Temperatur erfolgt mit drei hintereinandergeschalteten Platin/Platin-Rhodium-Thermoelementen, die in drei um 120° gegeneinander versetzten Bohrungen (20, Abb. 1, 2 und 3) möglichst nahe der Heizwicklung in Schutzröhrchen angebracht werden. Auf eine besondere Zusatzheizung in Deckel und Boden des Thermostaten konnte verzichtet werden, weil die axialen Gradienten bereits durch die Zusatzheizungen des Ofens (10, 23) ausgeglichen werden. Der axiale Gradient im Thermostaten kann durch Verschiebung eines Thermoelementes in der Bohrung (31, Abb. 3 und 4) überwacht und justiert werden.

Durch die gegenüber unseren früheren Konstruktionen^{1, 2} größeren Dimensionen des Thermostaten erhalten wir eine höhere Wärmekapazität von etwa 5 kJ/grad. In dieser Weise wird die Verminderung der Zeitkonstanten $t_z = W/K$ durch die Vergrößerung der Wärmeaustauschkonstanten K bei höheren Temperaturen etwas kompensiert durch die Vermehrung der Wärmekapazität W , so daß sich ein günstigeres Verhältnis von Zeitkonstante zu Totzeit und damit auch ein kleinerer Regelfaktor erzielen läßt¹¹.

Zur Führung des Oxydationsschutzrohres (8) und als Schutzgasschleuse wurde ein keramisches Rohr (7) in die obere Abschlußplatte (1) eingekittet und durch den Deckel des Thermostaten (11) bis knapp an den oberen Rand des Kalorimeters (15) als Einbauschacht herangeführt. Die Temperaturdifferenz ($T_k - T_t$) zwischen Kalorimeter und Thermostat wird mit 6 hintereinandergeschalteten Platin/Platin-Rhodium-Thermoelementen bestimmt, die in Schutzröhrchen in Bohrungen des Thermostaten und des Kalorimeters (19) möglichst nahe an der Wand angebracht sind. Die Verdrahtung

dieser Thermoelemente erfolgt in einem Hohlraum zwischen dem unteren Teil des Thermostaten und einem besonderen Boden (22), um die umgebogenen und daher für parasitäre Thermokräfte besonders anfälligen Teile keinen Temperaturgradienten auszusetzen.

Eine Berührung des Ofenrohrs durch den Thermostat würde zu Kriechströmen führen, die jegliche Messung unmöglich machen. Der Thermostat wird daher in der Weise justiert, daß in den unteren Kühlflansch (28) an Stelle von Kühlwasser Wasserdampf eingeleitet, der Siegelack erweicht und das Ofenrohr zentriert wird.

Die Notwendigkeit einer exakten Trennung von Ofenrohr und inneren Einbauten möchten wir mit der einzigen Störung unserer Apparatur verdeutlichen, die sich nach der ersten Montage durch die unbemerkte Lockerung und Verschiebung eines einzigen Bleches des Deckelsystems ergab und zur Berührung des Ofenrohres führte. Die resultierenden, teilweise gleichgerichteten Kriechströme machten jede Ablesung der Galvanometer unmöglich. Nach Justierung des gelockerten Bleches waren die Kriechströme verschwunden.

3. Das Kalorimeter

Das Kalorimeter (15, Abb. 1, 2 und 3) wurde ebenfalls aus Böhler Antitherm FB 12 gefertigt. Die sechs Bohrungen für das schon erwähnte Differentialthermoelement (19) befinden sich möglichst nahe an der Außenwand, während weitere 18 mehr nach innen verlagerte Bohrungen die im hohlen und durch einen Deckel verschlossenen Boden des Kalorimeters verdrahteten 18 hintereinandergeschalteten Heizwendeln von insgesamt 250 Ω aufnehmen. Diese Kalorimeterheizung wird nicht nur zu Eichzwecken, sondern vor allem zur schnelleren Einstellung des thermischen Gleichgewichts nach Einbau einer Probe verwendet.

Das eigentliche Reaktionsgefäß wurde in der bei uns üblichen und bewährten Art in Supremax (bis 700°) oder Quarzglas (auch Rotosil) ausgeführt. Es besteht aus einem Becher (17, Abb. 2), der das flüssige reine Metall oder eine gewünschte Mischung aufnimmt. Der zweite Reaktionspartner ist entweder ein festes reines Metall oder Legierung bei der Bestimmung von Bildungswärmen durch Lösungskalorimetrie in flüssigen Metallen oder ein zweites flüssiges Metall für Messungen von Mischungswärmen. Er befindet sich in einer Glasschüssel, deren dünner Boden zur Einleitung der Reaktion mit einem spitzen Rührer (9) durchstoßen wird. Die bei hohen Temperaturen in der Regel sehr schnelle vollständige Vermischung oder Auflösung kann mit dem Rührer noch etwas beschleunigt werden. In der Nachperiode läßt sich zudem durch nochmaliges wiederholtes Rühren feststellen, ob die Reaktion vollständig abgelaufen ist und ob eine Tendenz zur nach-

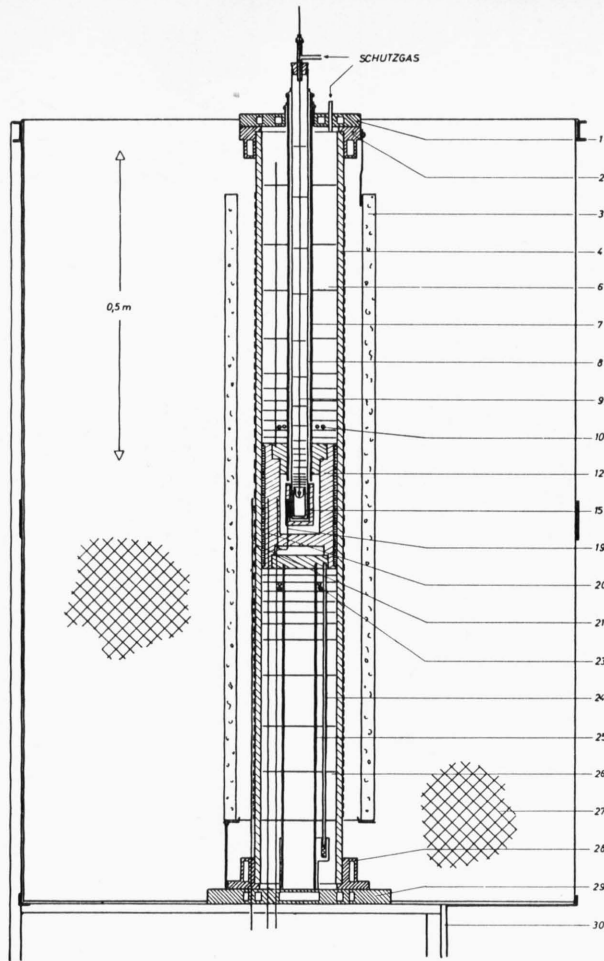


Abb. 1. Das Hochtemperaturkalorimeter.

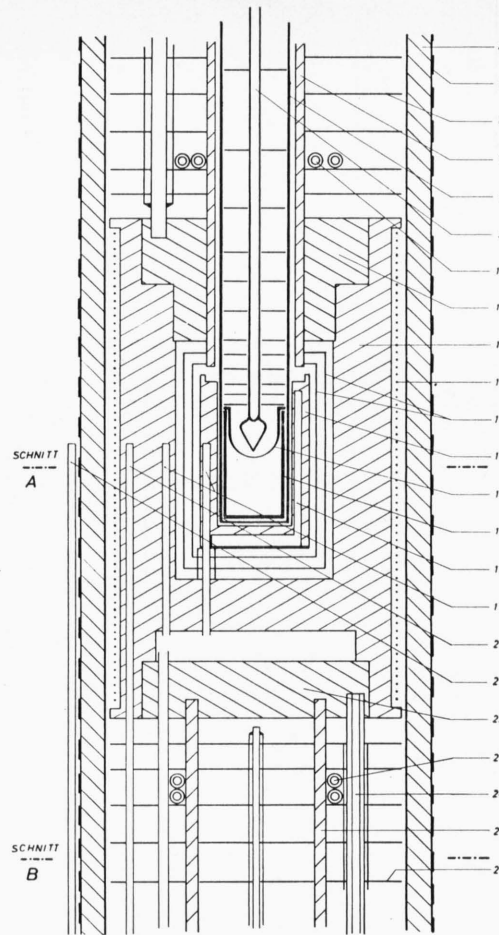


Abb. 2. Kalorimeter und Thermostat.

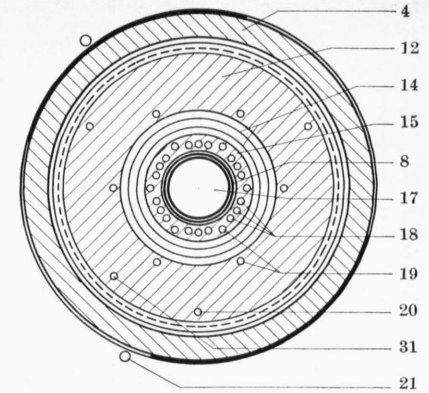


Abb. 3. Schnitt durch Kalorimeter und Thermostat.

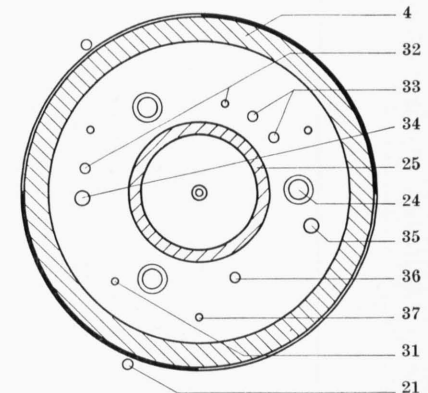


Abb. 4. Schnitt durch das untere Rohr.

Abb. 1 bis 4. 1 Obere Platte, 2 Oberer Kühlflansch, 3 Schamotterrohr, 4 Ofenrohr mit Heizwicklung, 5 Kanthalband, 6 Oberes Deckelsystem, 7 Einbaurohr, 8 Oxydationsschutzrohr, 9 Rührer, 10 Obere Zusatzheizung, 11 Deckel des Thermostaten, 12 Thermostat, 13 Heizwicklung des Thermostaten, 14 Strahlungsbleche, 15 Kalorimeter, 16 Tiegeleinsatz, 17 Reaktionsgefäß, 18 Heizwicklung des Kalorimeters, 19 Differentialthermoelement, 20 Thermostaten-Thermoelement, 21 Ofen-Thermoelement, 22 Boden des Thermostaten, 23 Untere Zusatzheizung, 24 Degussit-Stützen, 25 Stützrohr, 26 Unteres Deckelsystem, 27 Äußere Isolation aus Schlackenwolle, 28 Unterer Kühlflansch, 29 Untere Platte, 30 Gestell, 31 Durchgehende Bohrung für verschiebbares Thermoelement, 32 Erdungsanschluß, 33 Zuleitung der Kalorimeterheizung, 34 Zuleitung der Thermostatenheizung, 35 Zuleitung für untere Zusatzheizung, 36 Zuleitung des Differentialthermoelements, 37 Zuleitung des Thermostaten-Thermoelements.

träglichen Entmischung (vor allem in der Nähe von Mischungslücken oder anderen Phasengrenzen) gegeben ist. Ein axialer Wärmeaustausch wird durch die über den Rührer geschobenen Strahlungsbleche aus Edelstahl unterbunden. Das Ganze wird in das Oxydationschutzrohr (8) eingebaut und in einem Vorwärmofen angenähert auf die Temperatur des Kalorimeters gebracht. Vor und während des Vorwärmens wird mehrfach an der Ölpumpe abgepumpt und jedesmal über einem flüssigen Natrium-Kalium-Gemisch gereinigtes Argon langsam bis zu einem geringen Überdruck nachgefüllt. In dieser Weise lassen sich auch bei flüssigem Magnesium bei 700 °C Oxydation und Nitrierung ausschließen. Das zeigt sich in sehr empfindlicher Weise an der Einstellung des Nullpunktes in der Vorperiode. Schon sehr geringe Nebenreaktionen führen nämlich durch ihre Wärmeentwicklung zu deutlichen Verschiebungen des Nullpunktes.

Der Wärmeaustausch zwischen Kalorimeter und Thermostat wird durch zwei Strahlungsbleche (14) reduziert. Sie bestehen aus zwei ineinandergestellten Nickelbechern, die ebenso wie das Kalorimeter durch keramische Distanzringe auf den Thermoelementschutzrohren getragen werden. Die Anordnung der zahlreichen Zuleitungen haben wir neben dem Schnitt A durch Thermostat und Kalorimeter in Abb. 3 in einem zweiten Schnitt B unterhalb des Thermostaten in Abb. 4 dargestellt.

4. Montage der Apparatur

Die Montage wird auf dem Gestell (30) in folgender Reihenfolge ausgeführt: Zunächst werden auf der unteren Platte (29) das Stützrohr, das untere Decksystem (26), die keramischen Schutzrohre für alle Zuleitungen und die untere Zusatzheizung (23) angebracht. Anschließend werden Kalorimeter und Thermostat gesondert mit den Heizwicklungen versehen, das Kalorimeter mit den Strahlungsblechen (14) im Thermostaten angebracht und sämtliche Thermoelemente mit der gebotenen Sorgfalt eingebaut. Anschließend wird mit Hilfe eines Flaschenzuges der Thermostat zentimeterweise auf das Stützrohr (25) heruntergelassen, wobei sämtliche Zuleitungen mit gebührender Vorsicht durch die bereits montierten Schutzrohre geführt werden. Es folgt dann das Einsetzen des Deckels des Thermostaten (11) mit dem Einbaurohr (7) und des oberen Decksystems (6) mit der oberen Zusatzheizung (10). Das Ofenrohr wird gesondert bewickelt und der obere Kühlflansch (2) mit Siegelack eingekittet. Das Ganze wird anschließend über den zentralen Aufbau geschoben und in der unter 2. beschriebenen Weise in den unteren Kühlflansch (28) eingesetzt und justiert. Abschließend kann das äußere Schamotterrohr (3) und der Weißblechmantel angebracht und der Hohlraum mit Schlackenwolle gefüllt werden.

5. Elektrischer Aufbau

Die Apparatur enthält die in Abb. 5 a, b und c dargestellten drei verschiedenen Heizkreise: die Ofenhei-

zung mit den beiden Zusatzheizungen, die Heizwicklung des Thermostaten und die Eichheizung des Kalorimeters.

a) Die Ofenheizung

Der Heizkreis des Ofens (Abb. 5 a) besteht primärseitig aus dem mit S_1 eingeschalteten Spartrafo Tr_1 (0 bis 220 V, 5 kW), dessen Leistung durch einen Vorschaltwiderstand R_6 um einen bestimmten Betrag herabgesetzt werden kann. Sekundär ist zunächst über ein Volt- und Amperemeter die Ofenwicklung R_1 und der Schalter S_2 angeschlossen. Mit letzterem werden die

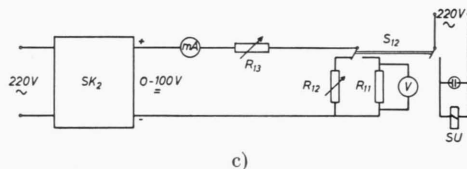
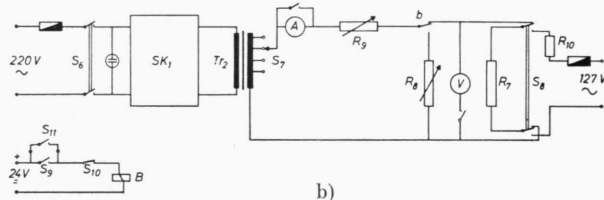
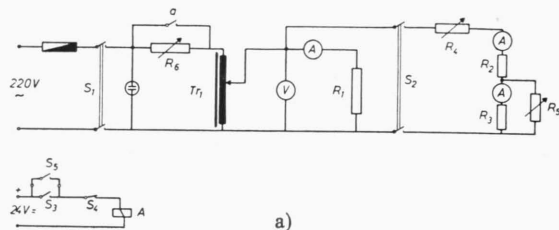


Abb. 5. a) Schaltung der Ofenheizung, b) Schaltung der Thermostatenheizung, c) Schaltung der Eichheizung.

beiden Zusatzheizungen R_2 und R_3 eingeschaltet und mit Hilfe der Vor- und Nebenwiderstände R_4 und R_5 und den beiden Amperemetern bei jeder Versuchstemperatur auf einen Mindestwert des Temperaturgradienten im Thermostaten abgeglichen. Der Photozellenregler der Ofentemperatur betätigt über den Schalter S_5 die Wicklung A eines Relais, das mit dem Kontakt a den Vorschaltwiderstand R_6 kurzschließt und so die Ofenleistung von einer unteren auf eine obere Leistung umschaltet (Zweipunktregelung). Die Schalter S_3 und S_4 sind zusätzlich vorgesehen, um bei ausgeschaltetem Regler und beliebiger Position von S_5 A nach Bedarf ein- oder ausschalten und in dieser Weise bestimmte Werte von Strom und Spannung einregulieren zu können. Alle Volt- und Amperemeter dienen nur der Einstellung und Überwachung. Sie können daher alle mit besonderen Schaltern, wie nur in Abb. 5 b in je einem Fall gezeigt wird, entweder abgeschaltet oder kurzgeschlossen werden.

b) Die Thermostatenheizung

Der Stufentransformator Tr_2 (Abb. 5 b) wird primärseitig aus dem Netz über den Schalter S_6 und den Spannungskonstanthalter (Ruhstrat NM 300) SK_1 gespeist. Sekundär können mit S_7 Spannungen von 18, 27, 40 und 60 V (maximal also 60 V) abgegriffen werden. Die Feineinstellung wird unter Beobachtung des eingezeichneten Volt- und Amperemeters mit dem Widerstand R_9 vorgenommen. Nach der Einstellung wird das Voltmeter abgeschaltet und das Amperemeter kurzgeschlossen, damit sie nicht dauernd durch die Regelimpulse belastet werden. Zwecks schnellerer Aufheizung des Thermostaten bei Wechsel der Versuchstemperatur kann die Thermostatenheizung R_7 mit Hilfe des Umschalters S_8 über den Vorschaltwiderstand R_{10} direkt an die in unserem Labor gegebene Sternspannung von 127 V ($=220/\sqrt{3}$ V) gelegt werden.

Die Heizwicklung des Thermostaten wird mit den Abweichungen von der Solltemperatur entsprechenden Impulsen beheizt. Diese werden mit dem Kontakt S_{11} eines Relais des Photozellenreglers erzeugt, der über die Wicklung B des Zwischenrelais den stärker belastbaren Kontakt b betätigt. Letzterer schaltet die Heizspannung von der Heizwicklung R_7 auf den Ballastwiderstand R_8 . Zwecks Einstellung der gewünschten Heizströme kann das Relais B auch bei ausgeschaltetem Regler und beliebiger Position von S_{11} mit den Schaltern S_9 und S_{10} betätigt oder ausgeschaltet werden.

c) Die Eichheizung

Der Strom für die Speisung der Eichheizung R_{11} wird einem elektronischen Spannungsregler SK_2 entnommen (Abb. 5 c). Die Leistung L wird durch Ablesung des Ampere- und Voltmeters der Güteklasse 0,1 (Hartmann & Braun, HL und Htav) und Anbringung der bekannten Korrektur für die Stromaufnahme des Voltmeters und den Spannungsabfall auf den Zuleitungen (weniger als 1%) bestimmt. Etwaige Schwankungen des Widerstandes von R_{11} werden dadurch eliminiert, daß der Widerstand $R_{13}=R_{11}$ vorgeschaltet wird. Die Heizperiode wird durch Umliegen des Schalters S_{12} von der Vergleichsheizung $R_{12}=R_{11}$ auf die Eichheizung R_{11} eingeleitet. Gleichzeitig wird das Relais SU der Stoppuhr betätigt, so daß die Dauer der Heizperiode automatisch mitbestimmt wird. Die Stoppuhr wird in regelmäßigen Abständen durch Vergleich mit einer Normaluhr geprüft.

Für die Bestimmung des Wasserwertes verwenden wir wie bei den beiden anderen Kalorimetern^{1,2} eine besondere Heizspirale (ca. 100 Ω), die in eine Wendel aus Quarzglas eingebaut ist. Der Wärmeinhalt dieser Anordnung beträgt nur einige Prozent des Wasserwertes und kann dem Wärmeinhalt des bei diesen Bestimmungen nicht vorhandenen Rührers mit ausreichender Genauigkeit angeglichen werden. Die Potentialdrähte sind in Höhe des inneren Deckelsystems angebracht.

Unser Verfahren des isothermen Wärmestromskalorimeters⁸ läßt sich mit derselben Schaltung verwirklichen. Dazu muß lediglich der Schalter S_{12} von

dem zusätzlichen Regler betrieben werden, der die konstante Temperaturdifferenz ($T_k - T_t$) einstellt. Von dieser etwas aufwendigeren Methode mußten wir allerdings bisher noch keinen Gebrauch machen.

6. Messung und Regelung der Temperaturen

Die Temperaturen des Ofens und des Thermostaten müssen möglichst genau auf eine konstante Temperatur geregelt werden. Bei Anwendung der Erwärmungsmethode muß außerdem die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Thermostat in äquidistanten Ablesungen bestimmt werden. Die dazu notwendigen drei Kompensationskreise hatten wir in unserer ersten Apparatur¹² zur Vereinfachung hintereinandergeschaltet. Bei höheren Temperaturen ist das aber nicht mehr zulässig, weil sich erfahrungsgemäß durch Kriechströme Nebenschlüsse zwischen den Thermoelementen einstellen und die einzelnen Meßkreise sich gegenseitig beeinflussen. Diese Schwierigkeit läßt sich durch Auftrennung in drei getrennte Kompensationskreise gemäß Abb. 6 vermeiden. Dadurch ergibt sich allerdings ein wesentlich höherer Aufwand, weil drei getrennte Batterien erforderlich werden und drei Kompensationsströme abgeglichen werden müssen.

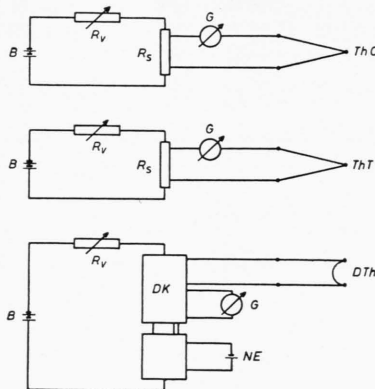


Abb. 6. Schaltung der Kompensationskreise.

Das Thermoelement zur Messung der Ofentemperatur besteht aus Nickel/Chrom-Nickel, die beiden anderen aus Platin/Platin-Rhodium. Kriechströme werden durch Erdung von Kalorimeter und Thermostat ausgeschaltet. Die Zuleitungen werden außerdem abgeschirmt verlegt und sämtliche Meßwiderstände auf geerdeten Aluminiumblechen aufgestellt. Die kalten Lötstellen befinden sich in einem gerührten Eisbad, dessen Temperatur sich im Verlauf eines Tages nur um einige 0,001° gleichmäßig ändert. Der Kompensationsstrom wird Nickel-Cadmium-Akkumulatoren entnommen, bei denen sich der einmal eingestellte Strom nur wenig ändert. Eine geringe Änderung des Kompensationsstromes um beispielsweise 10^{-5} während einer Messung würde die Temperatur des Thermostaten schon um etwa 0,01° verändern. Es ist aber erfahrungsgemäß besser, eine geringe gleichförmige Änderung der Thermostaten-

temperatur zuzulassen und deren Einfluß durch eine Eichung unter denselben Bedingungen zu erfassen, als in eine laufende Messung durch Nachstellung des Kompensationsstromes einzugreifen.

Die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Thermostat wird mit Hilfe des Differentialthermoelements DTh, dem DIESELHORST-Kompensator DK und dem Galvanometer G (Ruhstrat KSG 8) bestimmt. Der Kompensationsstrom von 10^{-3} A wird in üblicher Weise mit dem Vorwiderstand R_V und dem Abgleichwiderstand gegen das Normalelement NE eingestellt. Die sechs hintereinandergeschalteten Platin/Platin-Rhodium-Thermoelemente liefern bei einer Temperaturdifferenz von 1° etwa $6 \cdot 10^{-5}$ V, so daß bei Beobachtung einer Leuchtskala durch ein Fernrohr über den Galvanometerspiegel noch $2 \cdot 10^{-8}$ V oder $3 \cdot 10^{-4}^\circ$ abgelesen werden können.

Der Kompensationsstrom in den beiden anderen Kreisen wird ebenfalls auf 10^{-3} A mit den Vorschaltwiderständen abgeglichen. Dazu wird die Spannung an nicht eingezeichneten Normalwiderständen in beiden Kreisen mit einer auf dem DIESELHORST-Kompensator vorgegebenen Spannung verglichen. Die gewünschte konstante Temperatur von Ofen und Thermostat wird durch Einstellung der Stöpselwiderstände R_s (insgesamt $111,1 \Omega$) vorgegeben. Die Galvanometer G (KSG 8) zeigen die Abweichungen der Spannungen der Thermoelemente ThO und ThT in Ofen und Thermostat gegenüber den eingestellten Sollwerten an. Die Temperatur des Ofens und des Thermostaten kann in dieser Weise auf $0,02^\circ$ bzw. auf $5 \cdot 10^{-4}^\circ$ bestimmt werden.

Das Galvanometer G (KSG 8) im Meßkreis der Ofentemperatur betätigt über eine Photozelle einen bereits früher beschriebenen Zweipunktregler¹¹, der durch eine lineare Modulation in einen quasi-stetigen

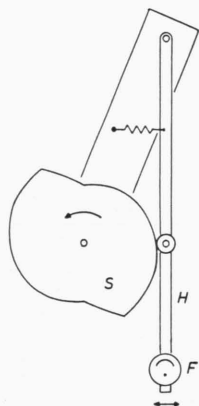


Abb. 7. Nockenscheibe zum Antrieb der oszillierenden Photozelle.

P-Regler verwandelt wird. Dazu wird lediglich nach Abb. 7 die Photozelle P auf einem schwenkbaren Hebel montiert. Dieser wird mit einer rotierenden Blechscheibe S verstell, deren Umriß nach Archimedischen Spiralen ($r = a \cdot \varphi$) geschnitten ist. In dieser

Weise wird eine konstante Verstärkung des Reglers V_r erzielt, so daß der Regelfaktor $f = 1/(1 + V_r \cdot V_s)$ bei Berücksichtigung der Bedingung $3 t_z/2 t_t > V_r \cdot V_s$ auf einen möglichst geringen Wert eingestellt werden kann¹¹. Darin bedeuten t_z und t_t die Zeitkonstante bzw. die Totzeit des Ofens, während V_s , die Verstärkung der Regelstrecke, bereits in Gl. (7) abgeleitet wurde. Die Scheibe S läuft in ca. 5 s einmal um, wobei zwei Schaltzyklen ablaufen.

Die Temperatur des Thermostaten wird mit einem elektronischen P-Regler¹² auf etwa $0,002^\circ$ konstant gehalten.

Die Eichung des Kalorimeters

Aus dem Abklingen der Temperaturen in der Nachperiode ergibt sich die konventionelle Abkühlungskonstante k und die Zeitkonstante t_z , aus denen sich dann nach Bestimmung des Wasserwertes W auch die Wärmeaustauschkonstante K ableiten läßt.

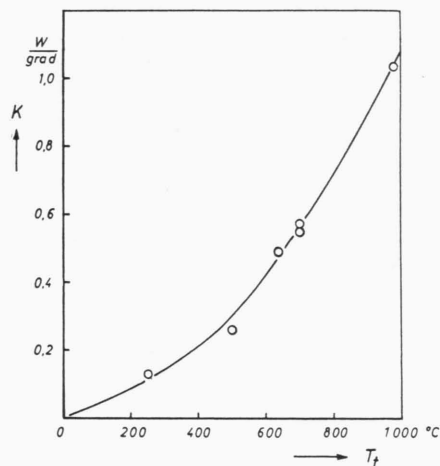


Abb. 8. Die Wärmeaustauschkonstante K des Kalorimeters im Bereich von 200 bis 1000° C.

In dieser Weise wurden die in Abb. 8 dargestellten K -Werte für Temperaturen von 200 bis 1000° bestimmt. Die Zeitkonstante t_z nimmt im Intervall von 250 bis 975° von 2100 s auf 320 s ab. Die Streuungen sind durch die Verwendung von Oxydationsschutzrohren und Tiegel aus verschiedenen Materialien bedingt.

Infolge der starken Zunahme von K mit höheren Temperaturen würden wir erwarten, daß der Anteil des Wärmeaustausches an der gesamten, nach REGNAULT-PFAUNDLER berechneten Temperaturerhöhung etwa proportional vermehrt wird. Während

aber K beispielsweise im Intervall von 400° bis 1000° um den Faktor 5 zunimmt, erhalten wir bei unter sonst vergleichbaren Bedingungen bestimmten Wasserwerten bei diesen Temperaturen einen Anteil des Wärmeaustausches von 30 und 50%, also nur eine Zunahme um den Faktor 1,7. Wegen des schnelleren Abfalls der Temperaturen in der Nachperiode wirken sich aber die Nullpunktsschwankungen stärker aus, so daß k nur noch mit einem mittleren Fehler der Einzelmessung von 6% bestimmt werden kann. Das würde eine Endgenauigkeit von bestenfalls 4% bei den höchsten Temperaturen bedeuten. Da andererseits aber k eine Apparatekonstante ist, können wir diesen Fehler durch Bestimmung eines mittleren k aus vielen Messungen vermindern. In dieser Weise ist es möglich, auch noch bei 975° die in Tab. 1 dargestellten Wasserwerte bei Wärmemengen zwischen 250 und 600 J und Leistungen zwischen 4 und 10 W mit einem mittleren Fehler der

Leistung/Wärmemenge	200 J	500 J	800 J
3 W	4,42	4,49	4,42
	4,48	4,40	4,40
12 W	4,42	4,37	4,41
	4,42	4,40	4,42

Tab. 2. Bestimmungen des Wasserwertes bei 700 °C mit verschiedenen Leistungen und Wärmemengen.

$$W = 4,42 \text{ J}/\mu\text{V} \pm 0,2\%; m_e = 0,8\%.$$

von 3 und 12 W sowie Wärmemengen von 200, 500 und 800 J bei 700° bestimmten Wasserwerten hervor. Bei dieser Temperatur beträgt die geringste noch nachweisbare Wärmemenge 2 J. In Tab. 3 geben wir einen Vergleich der wichtigsten Daten der von KLEPPA¹³ und uns^{1, 2} entwickelten elektrisch eichbaren Kalorimetern.

Die Mischungswärmen im System Silber – Zinn bei 975°

Als erste Anwendung unserer neuen Apparatur bestimmten wir die Mischungswärmen im flüssigen binären System Silber – Zinn im ganzen Konzentrationsbereich bei 975 °C. Dazu verwendeten wir Elektrolyt-Silber (99,99%) von Degussa und Zinn, chemisch rein, von Merck. Das Oxydationschutzrohr und die Reaktionstiegel wurden aus Rotosil hergestellt. Im übrigen wurden die Messungen wie bei allen anderen früheren Bestimmungen von Mischungswärmen bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt⁴. Die Konzentration in Atomprozent und die Zahl der im Kalorimeter gebildeten Grammátome Legierung wurden aus der Einwaage berechnet. Aus den gesondert bestimmten Wasserwerten (Tab. 1) und den korrigierten Temperaturänderungen ergab sich die Reaktionswärme und anschließend die Mischungswärme in J/g-At. Anschließend werden die

No.	Joule	Watt	Heizdauer	Wasserwert in J/ μ V
1	269,7	4,13	65,3 s	4,41
2	277,1	5,85	47,4 s	4,50
3	287,5	4,10	70,1 s	4,51
4	332,9	5,56	59,9 s	4,37
5	387,1	9,57	40,4 s	4,50
6	484,6	6,83	70,1 s	4,32
7	517,0	8,36	61,8 s	4,34
8	582,8	6,83	85,3 s	4,40

Tab. 1. Wasserwert des Kalorimeters bei 975 °C.

$$W = 4,42 \text{ J}/\mu\text{V} = 292 \text{ J/grad} = 70 \text{ cal/grad} \pm 0,6\%; m_e = 1,8\%.$$

Einzelmessung von 1,8% zu bestimmen. Diese Wasserwerte sind invariant gegenüber Änderungen der Leistung und der Wärmemenge. Das geht innerhalb der Fehlergrenzen aus den in Tab. 2 mit Leistungen

Kalorimeter	KLEPPA	WITTIG-HUBER	WITTIG-SCHMATZ	WITTIG-GEHRING
Meßbereich	bis 550°	bis 550°	bis 600°	bis 1100°
Wärmekapazität des Thermostaten	12 kJ/grad	3 kJ/grad	2 kJ/grad	5 kJ/grad
Wasserwert W	1000 J/grad	400 J/grad	500 J/grad	300 J/grad
Wärmeaustauschkonstante K	0,3 W/grad bei 450°	0,4 W/grad bei 460°	0,8 W/grad bei 470°	0,3 W/grad 1,1 W/grad bei 500° und 1000°
Zeitkonstante $t_z = W/K$	3333 s bei 450°	1000 s bei 460°	625 s bei 470°	1000–270 s bei 500–1100°
Ofendurchmesser	30 cm	10 cm	8 cm	12 cm

Tab. 3. Vergleich der bisher bekannten elektrisch eichbaren Hochtemperaturkalorimeter.

¹³ O. J. KLEPPA, J. Phys. Chem. **59**, 175 [1955].

Mischungswärmen durch Division mit $x \cdot (1-x)$ auf ξ -Werte umgerechnet. Die in dieser Weise erhaltenen 14 Messungen für den Bereich von 7 bis 93 Atom-Proz. Zinn sind in Tab. 4 aufgeführt. Die Lage

No.	$x(\text{Sn})$	H^M in J/g-At	ξ
1	0,0724	-1580	-23531
2	0,1045	-2160	-23079
3	0,1363	-2644	-22458
4	0,1958	-3076	-19537
5	0,2855	-2506	-12284
6	0,3550	-2046	-8933
7	0,5003	-844	-3375
8	0,5988	-260	-1081
9	0,6698	0	0
10	0,7091	+132	+642
11	0,7960	+244	+1500
12	0,8520	+263	+2087
13	0,9072	+187	+2219
14	0,9309	+157	+2445

Tab. 4. Messungen der Mischungswärmen und Berechnung der ξ -Werte im flüssigen System Silber—Zinn bei 975 °C.

der Meßpunkte der Mischungswärme H^M und der ξ -Funktion geht außerdem aus Abb. 9 und 10 hervor.

Die Mischungswärme und die ξ -Funktion verlaufen bei geringen Konzentrationen des Zinns zunächst

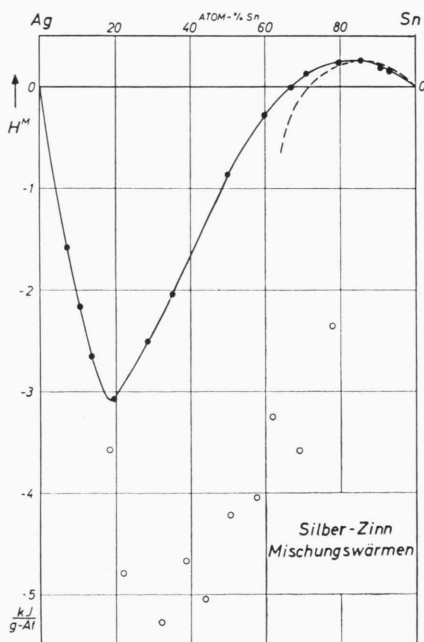


Abb. 9. Messungen der Mischungswärmen im flüssigen System Silber—Zinn. — — — KLEPPA, 450 °C; ○ KAWAKAMI, 1050 °C; ● — ● eigene Messungen, 975 °C.

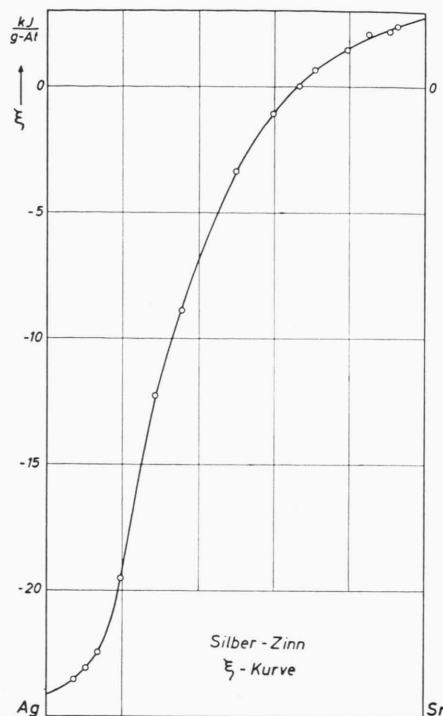


Abb. 10. Die ξ -Funktion im System Silber—Zinn bei 975 °C.

bei negativen (exothermen) Werten. Bei etwa 65 Atom-Proz. Zinn gehen sie aber beide durch Null und werden dann bei höheren Zinn-Konzentrationen positiv. Die ξ -Kurve in Abb. 10 verläuft wesentlich unsymmetrischer als alle früher bestimmten Kurven. Das entspricht unserer bisherigen Erfahrung, daß die Abweichungen vom regulären Modell um so ausgeprägter ausfallen, je weiter beide Partner im Perioden-System voneinander entfernt sind.

Der Verlauf der ξ -Funktion läßt sich bemerkenswerterweise nicht durch Polynome höheren Grades, sondern nur durch eine Überlagerung von Exponential-Funktionen darstellen. Durch Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate erhielten wir für $0,07 < x < 1,00$

$$\begin{aligned} \xi &= 3900 - 48243 \exp(-3,772 x) \\ &\quad + 10027 \exp(9,3 x - 143 x^2) \end{aligned} \quad (5)$$

$$= 3900 - 48243 E_1 + 10027 E_2$$

und

$$d\xi/dx = 181973 E_1 + (93251 - 2867722 x) E_2, \quad (6)$$

wenn die beiden Exponentialfunktionen mit E_1 und

E_2 bezeichnet werden. Daraus folgt die Mischungswärme gemäß

$$H^M = x(1-x) \cdot (3900 - 48243 E_1 + 10027 E_2) \text{ J/g-At} \quad (7)$$

und die beiden partiellen Mischungswärmen zu

$$H_{\text{Ag}}^M = x^2 [3900 - (230216 - 181973 x) E_1 - (83224 - 2960973 x + 2867722 x^2) E_2] \text{ J/g-At} \quad (8)$$

und

$$H_{\text{Sn}}^M = (1-x)^2 [3900 - (48243 - 181973 x) E_1 + (10027 + 93251 x - 2867722 x^2) E_2] \text{ J/g-At.} \quad (9)$$

Letztere werden nach den Formeln

$$H_{\text{Ag}}^M = x^2 \cdot [\xi - (1-x) \cdot d\xi/dx] \quad (10)$$

$$\text{und} \quad H_{\text{Sn}}^M = (1-x)^2 \cdot [\xi + x \cdot d\xi/dx]$$

berechnet. Die eckigen Klammern lassen die Abweichungen vom regulären Ansatz erkennen, weil im regulären Fall beide Klammern denselben konstanten Wert annehmen.

Nach den angegebenen Formeln haben wir die in Tab. 5 angegebenen äquidistanten Werte der beiden Exponentialfunktionen E_1 und E_2 und ξ sowie der Mischungswärme und der beiden partiellen Mischungswärmen berechnet. E_2 fällt nur bei geringen Konzentrationen ins Gewicht. Wie bei einigen anderen Systemen wird der Verlauf bei Konzentrationen unter 7 Atom-Proz. Zinn nicht mehr einwandfrei wiedergegeben. Die eingeklammerten Randwerte von ξ und H_{Sn}^M für $x=0$ wurden daher aus einer graphischen Extrapolation ermittelt. Der Verlauf der Mischungswärme, der ξ -Funktion und der bei-

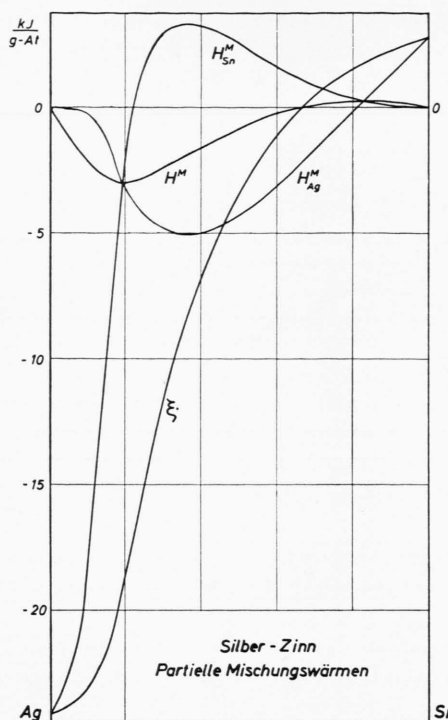


Abb. 11. Verlauf der integralen und partiellen Mischungswärmen, sowie der ξ -Funktion im flüssigen System Silber–Zinn bei 975 °C.

den partiellen Mischungswärmen ist außerdem in Abb. 11 dargestellt. Besonders auffällig ist der steile Abfall beider partiellen Mischungswärmen im Bereich von $x=0,2$, also bei einem Verhältnis von Silber zu Zinn von 4 : 1. Ein ähnliches Verhalten im Falle des Systems Silber–Tellur und einem Verhältnis 2 : 1 war bereits von WAGNER¹⁴ im Sinne

$x(\text{Sn})$	E_1	E_2	ξ	H^M	H_{Ag}^M	H_{Sn}^M
0,0	1,0000	1,0000	(-24100)	0	0	(-24100)
0,1	0,6859	0,6065	-23109	-2080	-298	-18181
0,2	0,4705	0,0211	-18586	-2974	-3159	-2232
0,3	0,3224	0,0000	-11653	-2447	-4743	+2910
0,4	0,2211	—	-6768	-1624	-4946	+3358
0,5	0,1517	—	-3417	-854	-4305	+2596
0,6	0,1040	—	-1119	-269	-3129	+1638
0,7	0,0714	—	+457	+96	-1685	+859
0,8	0,0489	—	+1541	+247	-153	+346
0,9	0,0335	—	+2282	+205	+1354	+78
1,0	0,0230	—	+2790	0	+2790	0

Tab. 5. Äquidistante ausgeglichene Werte der beiden Exponentialfunktionen E_1 und E_2 , der ξ -Funktion sowie der integralen und partiellen Mischungswärmen im flüssigen System Silber–Zinn bei 975 °C.

¹⁴ C. WAGNER, Thermodynamics of Alloys, Addison-Wesley Press Inc., Cambridge, Mass. 1952, S. 45 ff.

eines Elektronenübergangs vom Silber zur zweiten Randkomponente diskutiert worden. Der flache Anfangsverlauf der partiellen Mischungswärme des Silbers entspricht ebenfalls den von WAGNER vertretenen Ansichten. Auf diese Beziehungen wollen wir bei der nachfolgenden Erörterung sämtlicher von uns gemessenen flüssigen Systeme des Silbers mit anderen B-Metallen noch näher eingehen.

Direkte kalorimetrische Messungen der Mischungswärmen wurden in diesem System nur von KAWAKAMI¹⁵ bei 1050 °C ausgeführt. Die in Abb. 9 gleichfalls eingetragenen Ergebnisse geben einen Eindruck von der geringen Zuverlässigkeit solcher behelfsmäßigen Kalorimeter. Außerdem wurden EMK-Messungen von YANKO, DRAKE und HOVORKA¹⁶ für hohe Konzentrationen des Zinns von 86 bis 99 Atom-Proz. ausgeführt und von FRANTIK und McDONALD¹⁷ auf geringere Konzentrationen bis zu 30 Atom-Proz. ausgedehnt. Aus Abb. 11 geht aber nun unmittelbar hervor, daß in dieser Weise der steile Abfall der partiellen Mischungswärme des Zinns nach negativen Werten überhaupt nicht erfaßt wurde. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die in diesem Fall unzuläs-

sige Auswertung auf integrale Mischungswärmen zu durchwegs positiven Mischungswärmen führt, die offensichtlich unrichtig sind.

KLEPPA¹⁸ bestimmte in seinem elektrisch eichbaren Hochtemperaturkalorimeter bei 450° die Lösungswärme des festen Silbers in flüssigem Zinn bei Konzentrationen bis zu 36 Atom-Proz. Silber. Nach Abzug der Schmelzwärme des Silbers resultiert die in Abb. 9 gestrichelt eingezeichnete Kurve, die offensichtlich eine gute Näherung an den Verlauf in diesem Bereich darstellt. Die Abweichungen gegenüber unseren Werten dürften vor allem durch die Unsicherheit in der Schmelzwärme bedingt sein. Weitere Messungen von Lösungswärmen des festen Silbers in flüssigem Zinn, allerdings bei nur geringen Konzentrationen, wurden von TICKNOR und BEVER¹⁹ ausgeführt.

Wir danken unserem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. G.-M. SCHWAB, für die verständnisvolle Förderung unserer Arbeiten. Außerdem sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für wiederholte Unterstützung mit Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

¹⁵ M. KAWAKAMI, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **19**, 521 [1930].

¹⁶ J. A. YANKO, A. E. DRAKE u. F. HOVORKA, Trans. Electrochem. Soc. **89**, 357 [1946].

¹⁷ R. O. FRANTIK u. H. J. McDONALD, Trans. Electrochem. Soc. **88**, 253 [1945].

¹⁸ O. J. KLEPPA, Acta Metall. **3**, 255 [1955].

¹⁹ L. B. TICKNOR u. M. B. BEVER, J. Metals **4**, 941 [1952].