

Kalorimetrie bei hohen Temperaturen und Methoden zur Bestimmung der mittleren spezifischen Wärmen zwischen hohen Temperaturen und Zimmertemperatur.

Von Prof. Dr. W. A. ROTH, Braunschweig.

(Vortrag auf dem niedersächs. Gautag, Braunschweig, 28. 11. 26.)

(Eingeg. 30. Nov. 1926.)

Kalorimetrie kann Handwerk sein, also solide und notwendig, aber ein klein wenig langweilig, sie kann aber auch Kunsthandwerk werden, wenn es sich um Mikrokolorimetrie oder um Kalorimetrieren bei hohen Temperaturen handelt. Denn in beiden Fällen wächst die Hauptfehlerquelle, der Wärmeaustausch mit der Umgebung, stark an, außerdem kann die Kalorimetertemperatur sehr inkonstant sein. Wer es also nicht muß, wird nicht bei Temperaturen arbeiten, die wesentlich von der Zimmertemperatur abweichen. Nun mehren sich aber in den letzten Jahren die Fälle, wo man die erwähnten Unbequemlichkeiten auf sich nimmt. Das hat verschiedene Gründe; nicht etwa den, daß bei Zimmertemperatur oder bei 0° (im Bunsenschen Eiskalorimeter) nichts mehr zu holen wäre; im Gegenteil: nur wenige Wärmetönungen sind so genau bekannt, daß man sich damit zufrieden geben kann. Die Gründe sind ganz andere: es gibt Reaktionen, die an eine besondere, nur bei hohen Temperaturen beständige Form, Aggregatzustand oder allotrope Modifikation, gebunden sind, so daß man direkt nur bei hohen Temperaturen messen kann, andere Reaktionen verlaufen bei Zimmertemperatur so langsam, daß man sie nur schlecht kalorimetrisch verfolgen kann, weil die Korrektur für den Wärmeaustausch mit der Umgebung zu groß wird; schließlich kann es mitunter vorkommen, daß ein Reaktionsteilnehmer bei gewöhnlicher Temperatur so stark polymerisiert ist, daß dadurch unsichere Korrekturen hineinkommen, die bei höherer Temperatur kleiner werden oder sogar fortfallen.

Für den ersten Fall sind Umwandlungswärmen ein typisches Beispiel, für den zweiten sind keine Beispiele erforderlich, für den dritten Fall führe ich die Umsetzungen an, an denen gasförmiger Fluorwasserstoff beteiligt ist.

Wie gesagt, haben sich in den letzten Jahren die Fälle vermehrt, wo man bei hohen Temperaturen kalorimetrierte, und es wird vielleicht auch mancher der hier Anwesenden in die Lage kommen. Darum möchte ich mir erlauben, aus eigener Erfahrung und aus der Literatur einiges über Methoden und Apparatur zu berichten, wobei ich ausdrücklich betone, daß ich Vollständigkeit nicht anstrebe.

Zwei Methoden gibt es, um eine Wärmetönung bei höherer Temperatur zu messen: entweder man erzeugt in einem Kalorimeter von Zimmertemperatur lokal einen Reaktionsherd von höherer Temperatur und zieht die (elektrisch gemessene) Heizwärme von der gesamten Wärmetönung ab; oder aber man bringt das gesamte Kalorimeter auf die betreffende hohe Temperatur. Das erstere geschieht im kleinen bei jeder Bestimmung einer Verbrennungswärme in der kalorimetrischen Bombe, wo aber die Zündungswärme nur ca. 1/3% des gesamten Wärmeumsatzes beträgt, während ich hier Fälle im Auge habe, wo die Heizwärme einen ganz großen Teil der Wärmetönung ausmacht.

Beide Wege glaube ich in meiner ersten kalorimetrischen Arbeit (Direkte Bestimmung der Umwandlungswärmen organischer Körper)¹⁾ zuerst besprochen zu haben, wenigstens was Präzisionskalorimetrie anbetrifft. Damals handelte es sich um Reaktionen, die erst bei

etwa 90° vor sich gehen, dann aber fast quantitativ und explosionsartig. Ein kleines Gläschen, das die umzuwandelnde Substanz aufnahm, versah ich mit Glasknöpfchen, auf die ich Konstantandraht wickelte; das Gläschen umgab ich mit einem Luftmantel, der unten offen war, oben durch einen Kork verschlossen, durch den die Zuleitungen zu dem Heizwiderstand hindurchgingen. So konnte ich lokal eine Temperatur bis etwa 100° erzeugen. Allerdings mußten alle halbe Minute Beckmann-Thermometer, Ampèremeter und Voltmeter abgelesen werden, ferner wurde mit einem Thermoelement und einem Galvanometer beobachtet, ob die Umwandlung eingetreten war; alsdann wurde der Heizstrom ausgeschaltet. Nach beendeter Umwandlung bestimmte ich den Wasserwert der Apparatur durch elektrische Eichung. Die Methode bewährte sich vollkommen. Ich kontrollierte die Zahlen auf dem üblichen Wege durch Bestimmung der Verbrennungswärmen der umgewandelten und der nicht umgewandelten Substanz. Diese Methode ist zwar immer anwendbar, hat aber den prinzipiellen Nachteil, daß man die gesuchte Größe als kleine Differenz zweier sehr großer Zahlen erhält, denn statt das Molekül in eine Finesse umzuwandeln, zertrümmert man es in brutaler Weise. Dann aber kalorimetrierte ich bei hoher Temperatur. Ein kleines Paraffinkalorimeter wurde auf Kork schneiden in ein Viktor Meyersches Toluolbad gestellt, das mit einer passenden Siedeflüssigkeit gefüllt war. In das Paraffin tauchte, am Deckel hängend, aber thermisch möglichst von ihm isoliert, ein kleines Reagenrohr aus Kupfer, das die umzuwandelnde Substanz aufnahm. Je nach Wahl der Siedeflüssigkeit konnte man die spezifische Wärme der eingebrachten Substanz messen oder diese umwandeln. Die Eichung des Kalorimeters geschah elektrisch, indem man an einem Glasstab einen enggewickelten Widerstand einbrachte, der nur so viel Raum einnahm wie die umzulagernde Substanz, oder bequemer dadurch, daß man Metallstäbe von Zimmertemperatur in das Kupferrohr versenkte.

Neuerdings hat man die erstere Methode sehr kühn als Differentialmethode ausgebildet, um die „Verkokungswärme“ von Steinkohle zu bestimmen²⁾. Zwei gleiche kalorimetrische Bomben mit je einem eingebauten elektrischen Öfchen an Stelle des Verbrennungsschälchens, die beide die gleiche Größe und den gleichen Widerstand besaßen, versenkte Davis in zwei gleiche Verbrennungskalorimeter; beide Öfchen werden hintereinandergeschaltet, aber nur der eine wurde mit Kohle beschickt. Dann entsprach die (natürlich mit Hilfe von Thermoelementen gemessene) Temperaturdifferenz der Verkokungswärme bei der Versuchstemperatur (etwa 800°). Sie machte etwa 30 Cal aus, während die Heizwärme etwa 8500 Cal betrug! Nach einer etwas anderen Methode arbeiten Terres und Wolters an der hiesigen Hochschule.

Sehr hübsch hat Frank³⁾ die Azotierungswärme von Calciumcarbid direkt gemessen, indem er an Stelle des Verbrennungsschälchens einen kleinen elektrischen Ofen in eine Bombe baute und die Bombe nicht mit Sauerstoff, sondern mit Stickstoff beschickte.

²⁾ Davis, Ind. engin. Chem. 16, 726 [1924]; C. 1925 I, 452.

³⁾ Ztschr. Elektrochem. 31, 581 [1925].

¹⁾ Ztschr. Elektrochem. 16, 654 [1910].

Magnus und Mannheimer⁴⁾ haben kürzlich versucht, die Bildungswärme von flüssigen, nicht zu hoch schmelzenden Legierungen direkt im elektrischen Ofen zu messen. Die Arbeit bietet technisch sehr viel Interessantes, aber die direkt gefundenen Werte weichen z. T. erheblich von den nach bekannten und eleganten indirekten Methoden gefundenen Zahlen ab, so daß man über den Wert der Methode nicht ganz klar sieht. Wir wollen versuchen, die Wärmetönung einer Reaktion im elektrischen Ofen in einer Druckbombe zu messen; die Reaktion geht schnell und vollständig nur unter Druck bei ca. 400° vor sich, sie ist bisher erst indirekt gemessen worden.

v. Wartenberg⁵⁾ sperrte bei seinen schönen Messungen an Fluor, wo er die alte Berthelot-Moissan'sche Zahl für die Bildungswärme von Fluorwasserstoff um nicht weniger als 70% veränderte, seine ganze Apparatur in ein Holzhäuschen ein, dessen Innenwände er mit Heizdraht bespannte, so daß er eine konstante Temperatur von etwa 32° hatte. Er betont, daß man unter diesen Umständen ebenso bequem und genau messen kann wie bei Zimmertemperatur. Ich kann das bestätigen, denn ich bin noch weiter gegangen und messe mit Herrn Chail ohne Schwierigkeiten bei etwa 50°.

Als Kalorimeter dient ein Porzellanbecher, der auf Korkschnitten in einen Aluminiumblock als Thermopuffer gestellt wird. Das Kalorimeter wird durch einen Kork mit verschiedenen Bohrungen für Thermometer, Rührer und Reaktionsgefäß dicht verschlossen. Der Aluminiumblock kommt in ein großes Kupferbad voll Wasser, das mit Hilfe eines kleinen Brenners auf 53° erhitzt wird; außen wird ein Mantel aus Blech oder mit Aluminiumfolie bekleideter Torfpappe herumgestellt. Fast alle Reaktionen gehen schnell; während der Messungszeit ist die Temperatur durchaus konstant, so daß wir für manche Reaktionen auch noch höhere Temperaturen benutzen können, wenn wir z. B. ein Silikat oder Eisenoxyd durch 2 n. Salzsäure lösen wollen. Es verdampft zwar immer eine kleine Menge Wasser, die entsprechende Wärmetönung geht aber auch in die Vor- und Nachperiode ein, so daß keine kalorimetrische Korrektur notwendig ist, nur eine sehr kleine Korrektur des Wasserwertes. Besonders bequem, sicher und rasch geht die Eichung: man trägt einfach eine Ampulle voll Wasser oder Quecksilber oder einen Zylinder aus Kupfer oder Feinsilber von genau bekannter Zimmertemperatur oder der Temperatur des Leitungswassers in das Kalorimeter ein; für all die Substanzen ist die spezifische Wärme zwischen den in Frage kommenden Temperaturgrenzen genügend genau bekannt; der Wärmeaustausch ist rapide, oft nur 1—1½ Minuten, so daß die nach ganz verschiedenen Methoden erhaltenen Eichwerte bis auf ½ Promille sicher sind. Auf die gleiche Weise wird auch die spezifische Wärme der Reaktionsflüssigkeit bestimmt. Man vermeidet den sehr schwer zu eliminierenden Fehler, daß die Substanz vor dem Einbringen in das Kalorimeter ihre Temperatur verändert, ein Fehler, der bei der Bestimmung der mittleren spezifischen Wärme zwischen hoher und Zimmertemperatur so manche Messung unsicher gemacht hat.

Um uns zu kontrollieren, bestimmten wir die Verdampfungswärme des Wassers bei 50° und erhielten gute Werte. Der einzige Kniff, den wir anwandten, war der, daß wir das Wasser in dem kleinen Verdampfungsgefäß mit etwas flüssigem Paraffin überschichteten, damit nur in der Hauptperiode, wo wir gut temperierten, trockenen

Stickstoff hindurchbliesen, Wasser verdampfen konnte, nicht aber in der Vor- und Nachperiode.

Kurz vor Kriegausbruch habe ich mit einem sogenannten „umgekehrten Kalorimeter“ gearbeitet, bei dem das Paraffinölkalorimeter durch ein Wasserbad auf eine passende höhere Temperatur gebracht wurde, während die zu untersuchende Substanz beim Einbringen Zimmertemperatur besaß. Ich maß Schmelzwärmen und kompensierte die entzogene Wärmemenge (spezifische Wärme allein oder spezifische Wärme + Schmelzwärme) durch elektrische Heizung fast vollständig, so daß der Wasserwert der Apparatur nicht genau bekannt zu sein brauchte. Einzelheiten brauche ich wohl nicht anzuführen. Die Methode ist die gegebene, um die Schmelzwärme bis hinauf zu vielleicht 120° zu bestimmen. Wir haben die Arbeit mit der inzwischen vermehrten Erfahrung wieder aufgenommen.

Über die Wichtigkeit der genauen Kenntnis von Reaktionswärmen und von spezifischen Wärmen in einem großen Temperaturbereich brauche ich kein Wort zu verlieren, ich erinnere nur an den zweiten Hauptsatz und an das Nernst'sche Wärmetheorem. Nernst hat sehr schöne Methoden angegeben, um bei den tiefsten Temperaturen die wahren spezifischen Wärmen zu bestimmen. Für hohe Temperaturen aber muß man die mittleren spezifischen Wärmen mit größter Genauigkeit bestimmen, um die wahren spezifischen Wärmen zu erhalten. Dabei ist eine sehr große Schwierigkeit, jeden Wärmeverlust beim Einbringen der Substanz aus der Heizvorrichtung in das Kalorimeter zu vermeiden. Man muß den Ofen in diesem Augenblick möglichst dicht über die Einwurfoffnung bringen, um Fallweg und Fallzeit möglichst klein zu machen; sonst aber muß der Ofen als Strahler möglichst weit vom Kalorimeter entfernt sein. Man hat ihn fahrbar gemacht; wir fanden es viel einfacher, ihn ausschwenkbar zu machen. Arbeitet man, wie es die Chemiker am liebsten tun, mit einem Flüssigkeitsthermometer und einem Beckmann-Thermometer, so liegt immer die Gefahr vor, daß Kalorimeterflüssigkeit beim Einwurf des heißen Körpers verdampft, was eine große und unsichere Korrektur mit sich bringt. Diese Fehlerquelle hat man auf verschiedenen Wegen zu beseitigen versucht: Terres ließ die zu untersuchende heiße Substanz z. B. in einen Metallkasten fallen, dessen Deckel sich sogleich wieder schloß; erst wenn die Temperatur nahe an der Kalorimetertemperatur war, öffnete sich der Boden des Kastens, und die Substanz glitt in die Kalorimeterflüssigkeit. Das bedingt eine recht komplizierte Apparatur, die Methode ist aber gut. Die gewöhnlich empfohlenen Metallkörbchen, in die der Körper fallen soll, helfen wenig.

Eine sehr hübsche, einfache Methode hat Magnus (a. o. O.) angegeben: in das Kalorimeter taucht ein Glasrohr, in das unten wasserdicht ein Eisentiegel eingeklemmt ist. Fällt der zu untersuchende heiße Körper in den Tiegel, so rutscht er infolge des Aufpralls in das Kalorimeterwasser: es entwickeln sich wohl Dampfblasen, aber das nachstürzende Kalorimeterwasser kondensiert sie. Für sehr hohe Ausgangstemperaturen werden aber beide beschriebenen Methoden doch versagen. Wir haben uns auf anderem Wege geholfen⁶⁾. Die Substanz fällt in einen innen vergoldeten Kupferzylinder, der ein niedrig schmelzendes Eutektikum enthält, und der thermisch möglichst gut isoliert am Deckel hängt. Dieser trägt eine Klappe mit Feder, die der Ofen beim Einschwenken öffnet, so daß die Substanz hineinfallen kann, während die Klappe hernach automatisch

⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. **121**, 267 [1926].

⁵⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **151**, 313 [1926].

⁶⁾ Ztschr. Elektrochem. **31**, 456 [1925].

wieder zurückschnappt. Der heiße Körper frißt sich in das Eutektikum ein und schmilzt etwas davon, die Temperatur kann aber nicht höher steigen, als der Schmelzpunkt des Eutektikums ist. Wir benutzen Petroleum als Kalorimeterflüssigkeit; irgendwelche Verdampfung war nicht nachzuweisen. Den Wasserwert bestimmen wir durch elektrisches Beheizen eines Konstantandrahtes, der isoliert mit Hilfe einer Schraubenrille auf die Außenseite des Kupferzylinders gewickelt ist. Die spezifische Wärme des Petroleums war vorher genau bestimmt worden mit Hilfe einer Heizspirale aus Glas und Quecksilber, deren Wasserwert wie der eines Thermometers direkt aus dem Volumen abzuleiten ist. Die Isolierung ist gegen jede Flüssigkeit vollkommen, die Wärmeabgabe sehr schnell, so daß ich diese kompendiösen und stabilen Heizspiralen auf das wärmste empfehlen kann⁷⁾. Mehr physikalisch gerichtete Thermochemiker benutzen statt des Flüssigkeitskalorimeters und eines Beckmann-Thermometers gerne einen Metallblock mit Thermoelementen (Aneroidkalorimeter von Osborn und Dickinson). Hierbei ist eine Unbequemlichkeit das Austreten der vielen Thermoelemente aus der Oberfläche des Metallblocks. Dort will man „freies Schußfeld“ haben und nicht behindert sein. Wir haben, um Platz für den einzuschwenkenden Ofen in unserem Petroleumkalorimeter zu gewinnen, das Beckmann-Thermometer unter dem Anfang der Skala um 60° geknickt, was für den Hersteller (Max Tischer & Co., Ilmenau) etwas unbequem sein mag, für den Benutzer aber keineswegs.

Wir haben ein Metallkalorimeter konstruiert, das die Schwierigkeit anders umgeht. Der Metallblock steht auf einem Holzpfropf, der drei Spitzen trägt, die länger sind als die Kupferhülsen der längsten Thermoelemente; auf diesen Spitzen sitzt der Aluminiumblock auf. Durch den

⁷⁾ Bezugsquelle E. Gundelach, Gehlberg (Thüringer Wald). Abbildung im Houben-Weyl, Band I. 3. Auflage (1925), S. 1134.

Holzpfropf gehen von unten nach oben viele Kupferhülsen, in denen sich die Thermoelemente befinden. Diese haben verschiedene Länge, so daß man über die Temperatur des gesamten Blocks integriert. Der große Holzpfropf verschließt unten den Wassermantel, der den Aluminiumblock umgibt. Zwischen Block und Wassermantel steht ein hochpoliertes Nickelblech, das den Raum in zwei konzentrische Lufträume von je 1–1,5 cm Dicke trennt, was nach den Untersuchungen im Bureau of Standards dem Maximum an Schutzwirkung entspricht. Der Deckel ist ebenfalls ein Wasserkasten mit nur einer (meist geschlossenen) Öffnung zum Einbringen der Substanz. Der Aluminiumblock besitzt eine mit Feinsilber oder Nickel ausgekleidete Höhlung, in die der Körper hineinfällt. Die Öffnung der Höhlung wird außer im Moment des Einfallens durch einen Schieber verschlossen, der aus Aluminium und einem Ebonitgriff besteht und durch Aussparungen im Wassermantel und Nickelschutzblech geht.

Die drei Holzspitzen, auf denen der Block steht, sind durch bestimmte verschiedene Farben markiert; um ein zwangsläufiges Einbauen zu gewährleisten, trägt der Metallblock entsprechende Farbmarken auf der Oberseite, so daß man den Block sicher über die drei Holzspitzen und die Schutzröhrchen der vielen verschiedenen langen Thermoelemente stülpen kann. Wassermantel und Holzpfropf stehen auf Holzklötzchen, so daß die Thermoelemente unten herausgeleitet werden können. Deren zweite Lötstellen tauchen nicht, wie man es oft hat, in Eis, denn dann kann man den Meßbereich des Galvanometers nicht voll ausnutzen und würde die kleine Differenz zweier großer Ausschläge messen, vielmehr nimmt man ein konstantes Bad von beinahe Zimmertemperatur. Als solches empfiehlt sich sehr das Meyerhoffersche Gemisch (Glaubersalz, Natriumsulfatanhydrid, Kochsalz und gesättigte Lösung), das konstant 18° hat, so daß man zu Beginn des Versuchs kaum einen Galvanometeraus Schlag hat und die Skala voll ausnutzen kann. [A. 334.]

Über die Absorption von Schwefeldioxyd in organischen Flüssigkeiten.

Von G. WEISSENBERGER und H. HADWIGER, Berlin.

(Eingeg. 12. Nov. 1926)

In gleicher Weise, wie man flüchtige Lösungsmittel in Flüssigkeiten auffängt und auf diese Weise ihre Rückgewinnung in flüssigem Zustand und in reiner Form sicherstellt, ist es auch möglich, Gase zu absorbieren und sie nachher durch bloßes Erhitzen der Flüssigkeit wieder in Freiheit zu setzen. Man kann durch Wahl bestimmter Absorptionsmittel ein nur in geringen Mengen vorhandenes Gas aus einem Gemisch von Gasen auswaschen und in konzentrierter Form wiedergewinnen. Ein solches Verfahren hat den Vorteil, daß es die Aufarbeitung von Gasgemischen ermöglicht, deren Behandlung an sich unwirtschaftlich wäre, da der wertvolle Bestandteil in viel zu geringer Konzentration vorkommt.

Die nachstehenden Ausführungen beschäftigen sich mit der Absorption von Schwefeldioxyd in folgenden Flüssigkeiten:

Tetrahydronaphthalin,
Cyclohexanon,
Metamethylcyclohexanol,
Dekahydronaphthalin,
Hydroterpin und
Terpentin.

Da Campher sich als ein zweckmäßiges Mittel zur Ver-

dichtung von Schwefeldioxyd erwiesen hat, wurden auch Lösungen von Campher in den vorgenannten Flüssigkeiten als Absorptionsmittel verwendet.

Zur Durchführung der Versuche diente das Absorptiometer nach Manchot. Das Absorptionsgefäß hatte einen Inhalt von 200 ccm, das Zweihahngefäß einen solchen von 22,2 ccm, der durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt wurde. Zur Absorption gelangten immer 100 ccm Gas während 10 Minuten. Gegen Ende der Absorption, sobald man sich der Grenze der Aufnahmefähigkeit der Flüssigkeit näherte, wurde die Absorptionszeit auf 15 Minuten ausgedehnt, und der Vorgang durch kräftiges Schütteln unterstützt. Alle Versuche wurden bei 20° vorgenommen. Die Ergebnisse sind im nachstehenden zusammengefaßt.

1. Tetrahydronaphthalin.

Die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in Tetrahydronaphthalin ist so gering, daß sie sich mittels des Absorptiometers nicht mehr nachweisen läßt. Dieses Verhalten ist insofern interessant, als sich daraus ergibt, daß man mit Tetrahydronaphthalin Gase waschen kann, welche beträchtliche Mengen von Schwefeldioxyd enthalten, ohne daß auch nur eine geringe Menge von Schwefeldioxyd aufgenommen wird. Daher hat man