

Die Chemische Fabrik

1557—1572 u. P. 165—168

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 13

22. Dezember 1927

Über ein Verfahren zur Ermittlung von spezifischen Wärmen und Wärmetönungen aus Temperatur-Zeit-Kurven.

Von WILLI M. COHN, Berlin-Dahlem.

Inhaltsangabe: Nach erfolgter Eichung eines Ofens bezüglich seines Verhaltens bei der Erwärmung ist es möglich, mit Hilfe von Erhitzungskurven die spezifischen Wärmen und die innerhalb des untersuchten Materials auftretenden Wärmetönungen quantitativ zu bestimmen.

Um bei einem Material direkt die spezifischen Wärmen bei verschiedenen Temperaturen, sowie die bei der Erhitzung auftretenden Wärmetönungen quantitativ ermitteln zu können, muß die Temperatur-Wärme-Kurve der betreffenden Substanz bekannt sein: Diese Kurve gibt an, eine wie große Wärmemenge der Gewichtseinheit des untersuchten Materials zur Erreichung einer bestimmten Temperatur zugeführt werden muß; durch Tangentenkonstruktion an diese Kurve lassen sich dann in bekannter Weise¹⁾ die spezifischen Wärmen ermitteln; die auftretenden Wärmetönungen ergeben sich durch direkte Messung des Betrages der in der Kurve auftretenden Unstetigkeiten.

Zur Aufstellung von Temperatur-Wärme-Kurven lassen sich in den meisten Fällen kalorimetrische Verfahren verwenden, welche Punkt für Punkt die spezifischen Wärmen (in Abhängigkeit von der Temperatur) ergeben, Wärmetönungen lassen sich jedoch auf diesem Wege nicht mit der erforderlichen Genauigkeit quantitativ ermitteln. Zur Bestimmung von Wärmetönungen stehen die Verfahren der Ermittlung von Lösungswärmen im Kalorimeter zur Verfügung, doch versagen dieselben, sobald es sich um Materialien handelt, welche sich überhaupt nicht oder nur sehr langsam auflösen lassen.

Eine Zusammenstellung der Literatur über diese Frage findet sich in einer früheren Arbeit des Verfassers²⁾.

Bei Silikaten und keramischen Massen treten bei der Erwärmung meist eine Reihe von Reaktionen auf, welche sich durch Unstetigkeiten in den Erhitzungskurven (Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit) bemerkbar machen. Lösungsmittel, welche eine quantitative Bestimmung der Wärmetönungen erlauben, stehen jedoch in vielen Fällen für derartige Materialien noch nicht zur Verfügung.

Zur Vermeidung der langwierigen kalorimetrischen Bestimmungen der spezifischen Wärmen, sowie zur direkten Ermittlung der auftretenden Wärmetönungen ist eine Methode entwickelt worden, welche eine direkte Aufstellung der Temperatur-Wärme-Kurve gestattet, aus welcher dann die obigen Größen unmittelbar entnommen werden können; da diese Methode von allgemeinerem Interesse sein dürfte, soll hier über dieselbe kurz berichtet werden, bezüglich der ausführlichen Theorie und der Einzelheiten des Verfahrens muß auf anderweitige Veröffentlichungen verwiesen werden³⁾.

¹⁾ Vgl. E. Heyn, O. Bauer, E. Wetzel, Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit feuerfester Baustoffe. Mitt. Kgl. Materialprüfungsamt 1914. 2/3.

²⁾ W. M. Cohn, Diss. Berlin T. H. 1923, ausgeführt in der Chemisch-Technischen Versuchsanstalt bei der Staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin unter Herrn Prof. Dr. R. Rieke.

³⁾ W. M. Cohn, l. c.; Journ. Amer. Ceram. Soc. 7, 359, 475, 548 [1924]. Eine weitere Arbeit auf gleichem Gebiete ist in der Zwischenzeit von A. E. Mac Gee erschienen: Journ. Amer. Ceram. Soc. 9, 206 [1926].

In dem Tiegel T (Abb. 1) befindet sich eine zu untersuchende Substanz S innerhalb eines elektrischen Ofens O; in halber Höhe der Substanz und in der Achse des Tiegels befindet sich ein Thermoelement E.

Wird jetzt der Ofen erhitzt, so ist die der Versuchssubstanz pro Zeiteinheit zugeführte Wärmemenge abhängig

1. von der Höhe der im Ofen herrschenden Temperatur,
2. von der Wärmeübergangszahl der im Ofen zwischen Ofenwand und Tiegel befindlichen Luftschicht, sowie der Strahlung der Ofenwandung,
3. von der Wärmedurchgangszahl des Tiegelmateri als, und
4. von der Wärmeleitfähigkeit der betr. Versuchssubstanz.

Die Wärmeübergangszahl der Luft im Innern des Ofens, sowie die Strahlung der Ofenwandung sind abhängig von der Höhe der Ofentemperatur und von der Größe des Temperaturgefälles zwischen Ofenwand und Tiegel.

Die Wärmedurchgangszahl des Tiegels ist nur vom Material desselben und der Höhe der Temperatur abhängig.

Die Wärmeleitfähigkeit des untersuchten Materials ist abhängig von der Art der Substanz und der Höhe der Temperatur. Liegen nun ähnlich zusammengesetzte Substanzen vor, wie z. B. Silikate und keramische Massen, so sind die Unterschiede der Wärmeleitfähigkeit innerhalb des gleichen Temperaturgebietes außerordentlich gering⁴⁾, so daß sie bei Verwendung genügend kleiner Substanzmengen vernachlässigt werden können.

Somit erscheint die Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur und unabhängig von der verwendeten Substanz. Wird nun noch der Tiegel von möglichst geringem Durchmesser gewählt, so können die Temperaturunterschiede zwischen Tiegelwand und -mittelpunkt zu einer bedeutungslosen Größe reduziert werden.

Es können also alle für die Bestimmung der dem Material zugeführten Wärmemenge q erforderlichen Größen zurückgeführt werden auf

1. Höhe der herrschenden Temperatur t und
2. Größe der Temperaturdifferenz G zwischen Ofenwandung und Tiegel.

Somit ist die der Substanz pro Zeiteinheit zugeführte Wärmemenge:

$$\frac{dq}{dz} = f(t, G)$$

Ist die Funktion $\frac{dq}{dz}$ einmal für einen

⁴⁾ Untersuchungen hierüber in W. M. Cohn, Anm. 3).

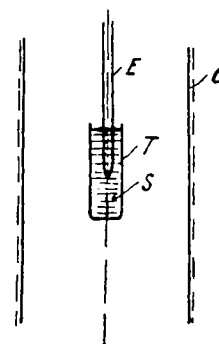


Abb. 1.

bestimmten Ofen ermittelt worden, so gilt sie bei Innehaltung genau gleicher Versuchsbedingungen für alle Materialien, für welche die Voraussetzung zutrifft, daß Zusammensetzung und Wärmeleitfähigkeit ähnliche sind. Sie kann somit als „Ofencharakteristik“ bezeichnet werden.

Zur Aufstellung der Ofencharakteristik wird ein Material gewählt, von welchem bekannt ist, daß bei der Erwärmung keine Reaktionen auftreten. Nun werden zunächst kalorimetrisch punktweise für die verschiedenen Temperaturen die spezifischen Wärmen ermittelt und hiermit die Wärme-Temperatur- ($q-t$) Kurve aufgestellt.

Dann wird das gleiche Material in den elektrischen Ofen der Abb. 1 gebracht und eine Temperatur-Zeit- ($t-z$) Kurve aufgenommen; die weitere Auswertung geschieht nun folgendermaßen:

$q-t$ - und $t-z$ -Kurve werden zusammengefaßt zur $q-z$ -Kurve und diese ergibt durch Differentiation die $\frac{dq}{dz}$ -Kurve in Abhängigkeit von z bzw. von t .

Hält man während des Versuches die Temperaturdifferenz zwischen Ofenwand und Tiegel G konstant, so gilt die zuletzt genannte Kurve für dieses eine, bestimmte G , und wir haben die obige Forderung erfüllt und für den betreffenden Ofen ermittelt:

$$\frac{dq}{dz} = f(t, G)$$

Eine Kurve gleicher Art läßt sich nun für einen anderen Wert von G aufnehmen, so daß wir endlich als Ofencharakteristik einen Kurvenplan erhalten, aus welchem sich $\frac{dq}{dz}$ für beliebige Temperaturen und Temperaturgradienten von Ofenwand und Tiegel ablesen läßt.

Es kann auch in der Weise vorgegangen werden, daß G nicht während des Versuches konstant gehalten wird, sondern daß für jeden Punkt der $t-z$ -Kurve die

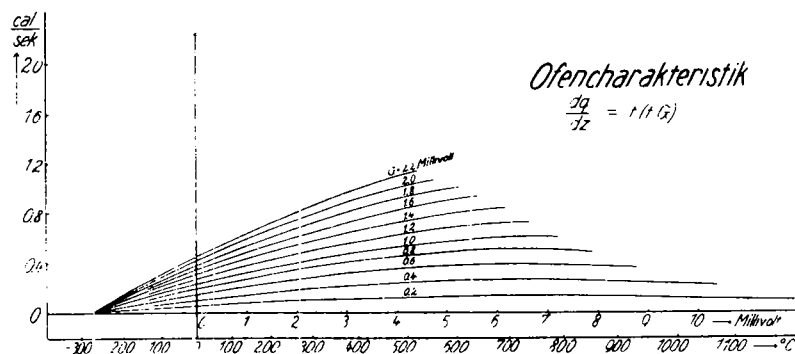


Abb. 2.

Größe von G ermittelt wird und nachher die Punkte mit gleichem G verbunden werden.

In Abb. 2 ist eine derartig ermittelte Ofencharakteristik für einen elektrisch geheizten Heraeus-Ofen von 65 mm Heizrohrdurchmesser und 300 mm Länge wiedergegeben.

Zur Aufstellung der Temperatur-Wärme-Kurve für ein beliebiges Material - für welches die obigen Voraussetzungen zu-

treffen - werden in dem gleichen Ofen, dessen Charakteristik bekannt ist, bei der Erwärmung Temperatur t und Temperaturdifferenz G in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen und hieraus mit Hilfe der Ofencharakteristik die $\frac{dq}{dz}$ -Kurve bestimmt; dann wird rückwärts durch Integration die $q-z$ - und hiernach die gesuchte $q-t$ -Kurve ermittelt.

Bei der gewählten Versuchsanordnung sind einige Gesichtspunkte ganz besonders hervorzuheben, um eine Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte zu sichern: In dem Ofen sind Luftströmungen unbedingt zu verhindern; zu diesem Zwecke ist das eigentliche Heizrohr, welches mit Innen- oder Außenwicklung versehen sein kann, durch mehrfache Schutzschichten von der äußeren Luft zu isolieren; die Mündungen des Heizrohres an beiden Enden des Ofens sind durch Pfropfen und gut dichtende Deckel zu verschließen; fernerhin sind alle Einbauten in dem Heizrohr, Tiegelstützen und dgl. zu

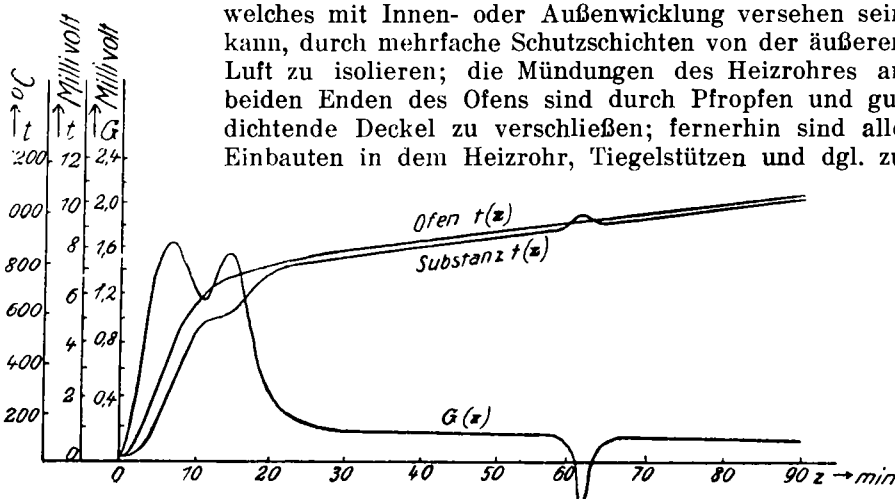


Abb. 3.

vermeiden, welche zu Fehlerquellen (Wärmeableitung nach außen usw.) Veranlassung geben können⁵⁾. Es wird daher bei diesen Versuchen im allgemeinen im vertikal angeordneten Ofen gearbeitet und der Tiegel mit Hilfe von Platindrähten an dem Schutzrohr des Thermoelementes in der Achse des Ofens aufgehängt.

Der zur Verwendung kommende Tiegel hat 10 mm Durchmesser und 20 mm Länge und faßt etwa 2 g Substanz. Der geringe Tiegeldurchmesser soll - wie oben erwähnt - den Einfluß der Verschiedenheiten in den Wärmeleitfähigkeiten der untersuchten Materialien nach Möglichkeit herabsetzen.

Die Temperaturmessung zur Aufnahme der $t-z$ - und $G-z$ -Kurven findet in der Weise statt, daß sich im Tiegel und an der Ofenwand je ein Thermoelement befinden, welche gegeneinander geschaltet sind (Differentialmethode); ein weiteres Thermoelement im Ofen mißt direkt die Höhe der Ofentemperatur. In Abb. 3 ist für einen Kaolin (ungebrannt) das Resultat eines Erhitzungsversuches wiedergegeben. Die Temperaturgradient-Zeit-Kurve $G(z)$ erscheint infolge der Differentialschaltung in einem stark vergrößerten Maßstabe gegenüber den beiden anderen Kurven, welche den Temperaturanstieg des Ofens, bzw. der Substanz zeigen.

Man erkennt deutlich, daß die Temperatur der Substanz hinter der Ofentemperatur zunächst zurück-

⁵⁾ Es erscheint fernerhin fraglich, ob die Zuleitung von Schutzgas, wie sie für manche Untersuchungen erforderlich ist, so bewirkt werden kann, daß der Wärmezustand des Ofens nicht in unkontrollierbarer Weise geändert wird; für Untersuchungen in einer Gasatmosphäre dürfte daher diese Methode kaum geeignet erscheinen. Vgl. W. M. Cohn u. A. E. Mac Goe, Journ. Amer. Ceram. Soc. 10, 347 [1927].

bleibt, um sich ihr erst allmählich zu nähern, ohne sie jedoch völlig zu erreichen; bei ungefähr 575° tritt eine endotherme und bei ungefähr 950° eine exotherme Reaktion auf, welche durch die chemischen Vorgänge innerhalb der Substanz bedingt sind.

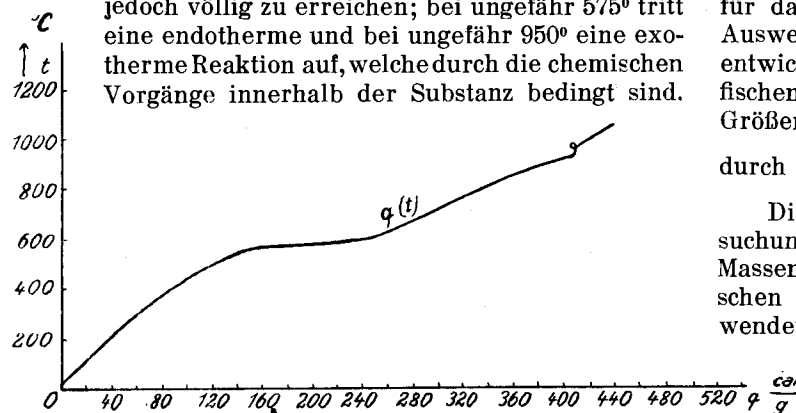


Abb. 4.

In Abb. 4 ist die Temperatur-Wärme-(q-t)-Kurve für das gleiche Material wiedergegeben, welche durch Auswertung mit Hilfe der Ofencharakteristik aus Abb. 3 entwickelt ist. Aus der Abb. 4 ergeben sich die spezifischen Wärmen durch Tangentenkonstruktion sowie die Größen der endothermen und exothermen Reaktionen durch direkte Ausmessung (zu 91,8 bzw. 16,4 $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$).

Die hier wiedergegebene Methode wurde zur Untersuchung einer Reihe von Silikaten und keramischen Massen der Praxis, sowie von Rohstoffen der keramischen Industrie bis zu Temperaturen von 1600° C. verwendet^{a)}; das gleiche Verfahren dürfte sich auch infolge der einfachen Versuchsanordnung zur thermischen Untersuchung vieler anderer Materialien eignen.

^{a)} W. M. C o h n, l. c.; Ber. Dtsch. keram. Ges. 4, 55 [1923].

Apparat zur selbsttätigen Aufzeichnung der Extraktionsanzahlen bei der quantitativen Bestimmung von Fetten und sonstigen Substanzen mit dem Soxhlet-Extraktionsapparat.

Von G. RANKOW.

Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Sofia.

Für die quantitative Bestimmung des Ölgehaltes in Samen, Preßkuchen u. a. sowie für die Bestimmung anderer Substanzen durch Extraktion sind zahlreiche Extraktionsapparate¹⁾ vorgeschlagen worden, von allen diesen hat sich der von Soxhlet am besten bewährt. Beim Arbeiten mit dem Soxhlet-Apparat unter den üblichen Bedingungen ist es aber immer zweifelhaft, ob die Extraktion beendet ist; deswegen extrahiert man gewöhnlich länger als nötig, und verliert so Zeit und Lösungsmittel.

Man nimmt gewöhnlich an, daß die Extraktion nach 4- bis 6stündigem Extrahieren beendet ist, wenn man den Gang der Extraktion so reguliert, daß je Stunde 20-30 Füllungen und Entleerungen stattfinden. Da aber das

quantitative Extrahieren von der Ölmenge, sowie von dem Extraktionsvermögen des Lösungsmittels abhängt, so empfiehlt es sich gewöhnlich, nachher den Kolben mit dem Öl herauszunehmen und durch einen neuen, gewogenen, zu ersetzen, und die Extraktion zu verlängern. Nach weiterem einstündigen Extrahieren wird dieser Kolben weggenommen, das Lösungsmittel vertrieben und eine etwaige weitere Gewichtszunahme festgestellt.

Lewkowitsch²⁾ hat den Siphon des Soxhlet-Apparates mit einem Glashahn verbunden, der von Zeit zu Zeit Proben von dem Lösungsmittel zu nehmen und auf Öl zu prüfen gestattet. So modifiziert scheint der Apparat praktischer als der eigentliche Soxhlet-Apparat; aber er hat sich in der analytischen Praxis nicht bewähren können, einerseits wohl, weil er sehr leicht zerbrechlich ist, dann aber auch, weil das Lösungsmittel, welches das Hahnröhrchen füllt, nicht bei jeder Entleerung des Apparates ausgeleert werden kann. Wenn es sich bei einem Versuch herausgestellt hat, daß die Extraktion noch nicht beendet ist, kann man wohl das entnommene Öl zurückgeben, aber das Röhrchen unter dem Hahn ist nun von dem Öle verschmutzt und beim Abziehen einer zweiten Probe wird diese, auch wenn im Lösungsmittel kein Öl enthalten ist, bei ihrem Durchfluß durch das Röhrchen dies auswaschen und man erhält wieder eine Probe, die vortäuscht, daß die Extraktion noch nicht beendet ist.

Während der Extraktion verliert man auch an Lösungsmittel, infolgedessen kann nach einiger Zeit der Rest des Lösungsmittels den Apparat nicht mehr über das obere Ende des Siphons ausfüllen, und die Extraktion hört auf. Wohl wird die Extraktion leicht wieder durch Auffüllen von neuen Mengen von Lösungsmittel in Gang gebracht. Da aber die Extraktion 4-6 Stunden dauert, manchmal auch länger, so kommt es vor, daß der Arbeitende übersieht, wann die Extraktion infolge Verlust an Lösungsmittel aufgehört hat; er kann deshalb nicht wissen, wie lange sie unterbrochen war und wie lange sie noch verlängert werden muß.

Das Extrahieren verläuft häufig auch nicht immer mit der gleichen Geschwindigkeit, deswegen scheint es

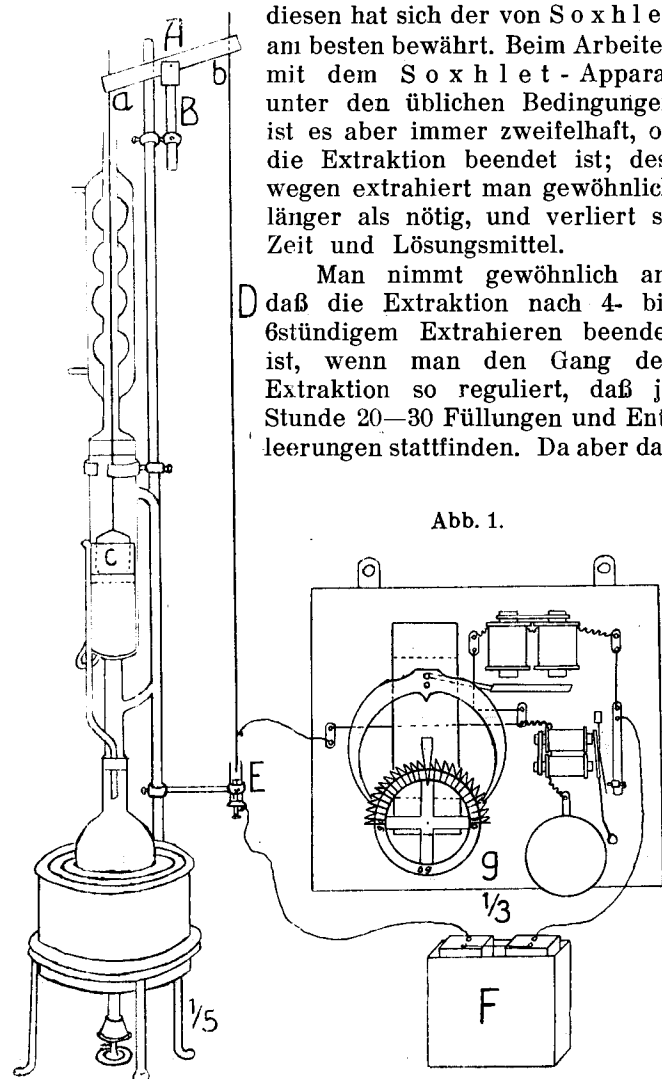


Abb. 1.

¹⁾ Siehe die Kataloge für Laboratoriumsgeräte.

²⁾ Journ. chem. Ind. 60 [1895].