

Sekundäre Eichsubstanz für Verbrennungscalorimeter für Gase und Dämpfe. Die Verbrennungswärme von Isopentandampf.

Von Prof. Dr. W. A. ROTH und Dr. H. PAHLKE.

(Eingeg. 22. Juli 1936.)

Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig.

Die ständige Internationale Kommission für Thermochemie, der Deutschland seit 1932 angehört, hat sich bisher damit beschäftigt, die Präzisionsmessungen mit der calorimetrischen Bombe zu normalisieren und dafür Eichsubstanzen auszuwählen (vgl. den 1934 erschienenen ersten und den im Herbst dieses Jahres erscheinenden zweiten Bericht).

Für die Eichung von Strömungscalorimetern, wie sie für die Bestimmung der Verbrennungswärme von Gasen und Dämpfen benutzt werden, ist als Eichsubstanz Wasserstoff festgesetzt, dessen Verbrennungswärme wohl die bestbekannte thermochemische Größe überhaupt ist. Wie bei den Bombencalorimetern soll neben der primären Eichsubstanz, deren Verbrennungswärme mit elektrisch geeichten Calorimetern bestimmt ist, noch eine sekundäre Eichsubstanz festgesetzt werden.

Als solche hatte der eine von uns 1934 Isopentandampf vorgeschlagen. Isopentan ist in ganz reinem Zustande vom Bureau des Etalons physico-chimiques in Brüssel zu beziehen. Sein Dampfdruck beträgt bei 20° etwa $\frac{1}{2}$ at. Bei guter Kühlung kann man also das Isopentan in gewünschter Menge in ein gewogenes Glaskügelchen füllen und dieses zuschmelzen. Die gefüllte Glaskirsche bringt man vorsichtig in eine calorimetrische Bombe, leitet Sauerstoff von üblichem Druck ein und verschließt; alsdann wird das Kügelchen durch Schütteln zerbrochen, und man hat eine genau bekannte Menge Isopentandampf zur Verbrennung bei konstantem Druck in der Bombe. Auf diese Weise kann man die Verbrennungswärme des Isopentandampfes an die sehr genau bekannte der primären Eichsubstanz für Bombencalorimeter, an Benzoessäure, anschließen und wie bei gewöhnlichen Bombenverbrennungen vorgehen; ja sogar noch einfacher, denn innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen genügt zur Zündung ein glühender Platindraht. Wasser darf in die Bombe natürlich nicht e pipettiert werden; man muß daher für die Sättigung des Bombenraumes mit Wasserdampf eine kleine Korrektur anbringen, die bei unserem Bombenvolumen (320 cm³) bei einer mittleren Endtemperatur von 20,5° + 3,3 cal betrug.

Auf diese Weise hatte der eine von uns im Jahre 1921 mit R. Macheleidt¹⁾ Pentan- und Isopentandampf untersucht; leider sind bei der Tabellierung im *Landolt-Börnstein*²⁾ die beiden Substanzen verwechselt worden. Wie rein das damals untersuchte Isopentan gewesen ist, ist nicht mehr festzustellen; es war für genaue refraktometrische Messungen hergestellt. Inzwischen hat F. D. Rossini³⁾ Pentandampf in einem Strömungscalorimeter bei 25° verbrannt und nach Umrechnung auf 20° eine um 0,23% höhere Zahl gefunden. Bei unserem neuen, sicher reinen Isopentanpräparat ist die Differenz zwischen dem alten und dem neuen Wert sogar 0,61%. Die älteren Werte sind also als unsicher zu streichen.

Die Untersuchung machte keinerlei Schwierigkeiten. Es sollte mit 35 at Sauerstoff gearbeitet werden; doch platzten die Kirschen mitunter schon bei 25 und 30 at. Als dann wurde mit einem entsprechend verkleinerten Wasserwert gerechnet. Bei der Verwendung von geringeren Mengen als 0,38 g trat bei 35 at Sauerstoff keine Zündung mehr auf, wenn nur der glühende Platindraht als Zündungsmittel verwendet wurde. Gewicht satz und Beckmann-

Thermometer waren genau kalibriert. Ruß oder Kohlenoxyd traten niemals auf. Das Material der Bombe war V2A-Stahl.

Die Luft in der Bombe wurde nicht durch Sauerstoff verdrängt, so daß merkliche Mengen verdünnter Salpetersäure entstanden. Da Isopentan die anderthalbfache Menge Wasser liefert, war die entstehende Salpetersäure stets so verdünnt, daß auf ihre Konzentration keine Rücksicht genommen zu werden brauchte. (1 Mol HNO₃ auf 76 bis 277 Mol Wasser, vgl. Becker und Roth⁴⁾.)

Die Bombe wurde mit Benzoessäure und einem Paraffin, das sehr sorgfältig an Benzoessäure vom Bureau of Standards angeschlossen war, geeicht. Als Kontrolle diente die Konstanz der spezifischen Gangänderung k (im Mittel 0,00104 mit einer Unsicherheit von nur knapp 2%).

Eichung.		
Substanz	Wasserwert cal pro Grad	k
Benzoessäure	2837,3	0,00113
	2838,0	0,00110
	2833,3	0,00097
	2838,4	0,00101
Paraffin	2835,8	0,00102
	2837,5	0,00106
Mittel	2836,7 ± 0,8	0,00105 ± 0,00002
bei 35 at Sauerstofffüllung.		

Verbrennung von Isopentandampf.							
Nr.	Iso- pentan g	End- temp. °C	at O ₂	dt kor. °C	Korrektur für		
					Zün- dung	HNO ₃ , aq	Wasser- dampf
1	0,45795	20,8	25	1,8915	- 9,6	- 3,3	+ 3,4
2	0,47245	20,4	30	1,9515	- 6,1	- 7,5	+ 3,3
3	0,38410	20,3	34	1,5865	- 14,2	- 1,7	+ 3,3

Nr.	cal für Isopentandampf	cal/g	k
1	5354,8	11693	0,00097
2	5524,0	11694	0,00109
3	4487,8	11684	0,00102
Mittel	11690 ± 3	0,00103 ± 0,00004	
mit der Unsicherheit des Wasserwertes		± 5	

Reduziert man das Gewicht des flüssigen Isopentans auf den luftleeren Raum bei Benutzung von Platinbrugggrammen und bringt die Korrektur auf isotherme Verbrennung bei 20,5° und für eine at Druck sämtlicher in die Reaktion eingehenden Gase an (Keffler⁵⁾, Washburn⁶⁾), so ist die Verbrennungswärme 11667 ± 5 cal/g (i. vac., 1 at, 20,5°), wenn man die Unsicherheit des Wasserwertes hinzunimmt. Pro Mol (72,094 g) erhält man bei konstantem Volumen 841,1₂, bei konstantem Druck 843,4₅ kcal_{15°}. Rechnet man Rossinis Wert für n-Pentandampf auf 20° um, was bei dem Mangel an Werten von C_v für den Dampf

¹⁾ R. Macheleidt, Dr.-Dissert. Braunschweig 1921.

²⁾ 5. Auflage, Hauptwerk S. 1588.

³⁾ Bur. Standards J. Res. 12, 746 [1934].

⁴⁾ G. Becker u. W. A. Roth, Z. physik. Chem. Abt. A, 174, 111 [1935].

⁵⁾ J. Chim. phys. 31, 5 [1934].

⁶⁾ Bur. Standards J. Res. 10, 544 [1934].

etwas unsicher ist, so folgt 845,6, d. h. ein um 2,1 bis 2,2 kcal₁₅ größerer Energieinhalt für ein Mol n-Pentandampf gegenüber Isopentandampf.

Ob der von uns erhaltene Wert von der ständigen Internationalen Kommission als sekundärer Eichwert angenommen wird, läßt sich noch nicht sagen. Die Bestimmung ist so einfach, daß wir vorschlagen, daß die Messung in einem anderen auf Präzisionsmessungen eingerichteten Laboratorium mit einer Bombe von ganz genau bekanntem Wasserwert und mit einem mit Wasserstoff geeichten Strömungscalorimeter wiederholt wird.

Ein weiterer verbrennungschemischer Vorlesungsversuch.

Von Prof. Dr. H. ULICH.

(Eingeg. 17. Juli 1936.)

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen.

Die Mitteilung von *Clusius* und *Gutschmidt*¹⁾ über „einige verbrennungschemische Vorlesungsversuche“ veranlaßt mich, auf einen weiteren in die moderne Reaktionskinetik einführenden Vorlesungsversuch hinzuweisen, der den Vorzug hat, zur Vorführung nur wenige Minuten zu beanspruchen und auf die Zuschauer sehr lebhaft zu wirken. Bei der Ausarbeitung des Versuchs konnte ich mich auf wertvolle Ratschläge von Herrn *C. N. Hinshelwood*, Oxford, stützen, dem ich dafür zu herzlichem Dank verpflichtet bin.

Ausführung des Versuchs (s. Abb. 1). Das etwa 300 cm³ fassende Reaktionsgefäß, das aus schwer schmelzbarem Glas oder Quarz besteht, ragt aus dem Ofen etwas

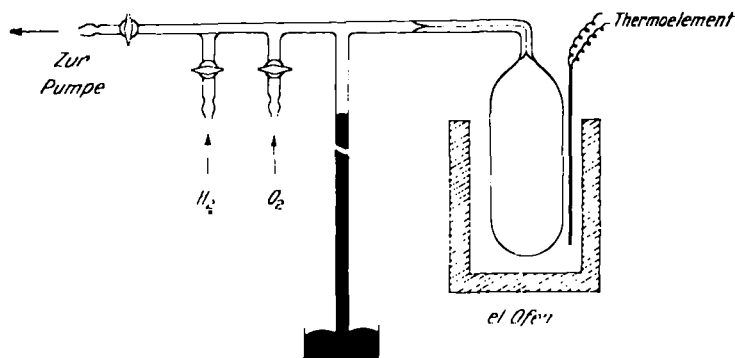


Abb. 1.

heraus und ist oben bis auf einen Sechschlitz mit Asbest abgedeckt. Man bringt es auf eine konstante Temperatur von 550–570°, evakuiert und füllt mit Wasserstoff bis 300 mm Druck. Sodann läßt man Sauerstoff zu bis etwa 150 mm Partialdruck. Bei dem Gesamtdruck von 450 mm tritt keine Explosion ein, wohl aber eine langsame Reaktion, wie man am allmählichen Ansteigen des Quecksilbers im Manometerrohr sehen kann. Man pumpt nun langsam ab, so daß der Quecksilbermaniskus etwa 1 cm in der Sekunde steigt. Ist der Druck auf 150–100 mm gesunken, so zündet das Gasgemisch von selbst. Die Erscheinung ist bei dem niedrigen Druck natürlich längst nicht von so starker Wirkung, wie man es sonst von einer Knallgasexplosion gewohnt ist, aber es ist doch in dem herausragenden Stück der Birne eine Leuchterscheinung wahrnehmbar, die im schwach verdunkelten Hörsaal genügend eindrucksvoll ist, ferner hört man ein Knacken und sieht das ruckartige Emporschnellen des Quecksilbers im Manometerrohr, das die Druckerniedrigung entsprechend der Reaktionsgleichung $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ anzeigt. Man kann den Versuch mit gleichbleibendem Ergebnis mehrmals wiederholen. Doch muß man dafür sorgen, daß das Gasgemisch nicht zuviel H₂O enthält. Man spüle daher stets mit H₂ vor und be-

¹⁾ Diese Ztschr. 49, 446 [1936].

Zusammenfassung.

Isopentan-Dampf wird als sekundäre Eichsubstanz für Strömungscalorimeter vorgeschlagen. Die Verbrennungswärme wird für 20,5° Endtemperatur bei konstantem Volumen zu 11690 ± 5 cal/g bestimmt; die Verbrennungswärme bei konstantem Druck ist 11722 ± 5 cal/g Dampf. Die thermodynamische molare Verbrennungswärme bei 20,5°, 1 at Enddruck für alle Gase und Reduktion des Gewichts aufs Vakuum ist mit 843,4 kcal pro Mol um gut 2 kcal niedriger als für n-Pentandampf unter gleichen Bedingungen. A. 87.

ginne sogleich nach Herstellung des Gasgemisches mit dem Abpumpen.

Erläuterung des Versuchs²⁾. Nach der alten Theorie der „Wärmeexplosion“ zündet ein Gasgemisch dann, wenn durch die langsam einsetzende Reaktion mehr Wärme entwickelt wird, als gleichzeitig nach außen abfließen kann. Bei gegebener Temperatur wird also, da mit steigendem Druck die Zahl der Zusammenstöße und damit

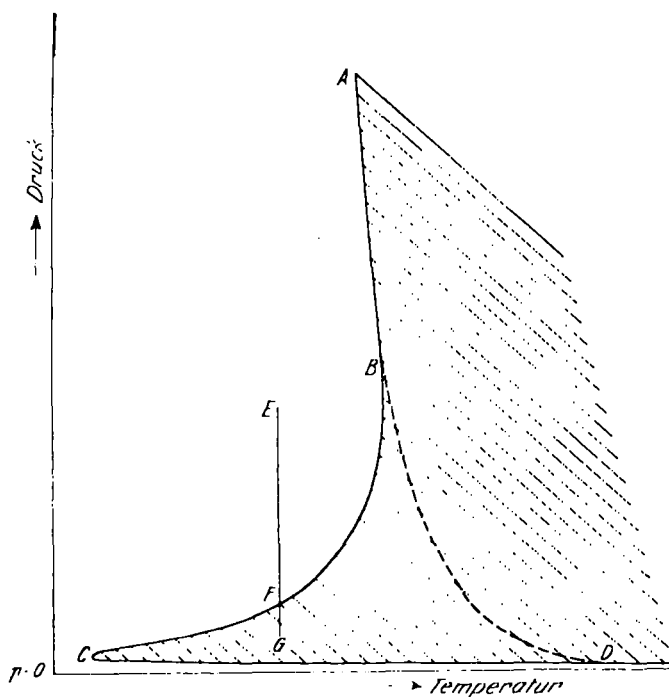


Abb. 2.

Schraffierte Fläche: Zustandsgebiet, in dem Explosion erfolgt.

der einzelnen Reaktionsakte je Zeit- und Mengeneinheit zunimmt, ein Mindestdruck bestehen, bei dessen Überschreiten Explosion eintritt. Die wirkliche Abhängigkeit des Explosionsdrucks von der Temperatur ist aber in den meisten Fällen ganz anders, nämlich so wie in Abb. 2 schematisch wiedergegeben ist. Der Kurvenzug A—B—D (gestrichelte Kurve) wäre mit der Theorie der Wärmeexplosion vereinbar, dagegen ist der Vorsprung B—C—D

²⁾ Zusammenfassende Darstellungen zur Theorie gaben: *Semenoff*, Chemical Kinetics and Chain Reactions, Oxford 1935; *Hinshelwood*, Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems, 3. Aufl., Oxford 1933; *Jost*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 183, 232 [1935]. Vgl. auch die Vorträge der 41. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft 1936 (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 439 ff. [1936] und diese Ztschr. 49, 370 [1936]), namentlich Vortrag *Hinshelwood*.