

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen

**Ostwald, Wilhelm
Luther, Robert**

Leipzig, 1902

Zehntes Kapitel: Kalorimetrische Arbeiten

kein einfaches Verfahren. Das sicherste ist, für eine Anzahl von Temperaturen in der Nähe der kritischen die zusammengehörigen Werte für die Dichte im flüssigen und im Dampfzustande zu bestimmen¹⁾. Trägt man diese Werte gegen die Temperatur in ein Koordinatensystem, so erhält man eine parabelähnliche Kurve, Fig. 133. Die Mittelwerte $m_1, m_2 \dots$ der zu jeder Temperatur gehörigen Dichten liegen erfahrungsmässig²⁾ sehr genau in einer geraden Linie, deren Durchschnitt k mit der Ordinate der kritischen Temperatur die kritische Dichte, den reziproken Wert des kritischen Volums ergibt.

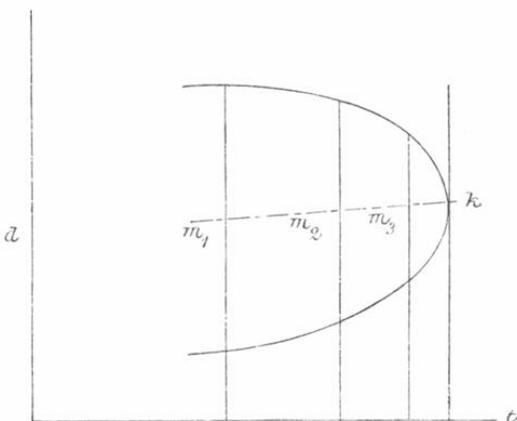


Fig. 133.

Zehntes Kapitel.

Kalorimetrische Arbeiten.

Allgemeines. Die bei chemischen oder physikalischen Vorgängen auftretenden oder verschwindenden Wärmemengen ergeben sich meist als Produkt der Temperaturänderung, welche der messende Apparat, das Kalorimeter, erfährt, und der Wärmekapazität desselben, und die Genauigkeit des Ergebnisses ist von der Genauigkeit jeder dieser beiden Grössen in gleicher Weise abhängig. Es nützt daher nichts, die Temperaturänderung mit grosser Genauigkeit zu messen, wenn die Wärmekapazität schlecht bekannt ist, und umgekehrt.

Über die Messung der Temperatur ist das vierte Kapitel nachzusehen. Für kalorimetrische Zwecke erweisen sich als am besten

¹⁾ Vergl. Young, Zeitschr. physik. Chem. 32, 181 (1900).

²⁾ E. Mathias, C. R. 115, 35 (1892).

geeignet Thermometer, bei welchen ein Grad in 100 Teile geteilt ist, doch kann man unter Umständen bis 1000 Teile gehen.

Sehr bequem für kalorimetrische Zwecke sind die Beckmannschen Thermometer (mit variabler Quecksilberfüllung), über deren Behandlung im Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen näheres mitgeteilt wird.

Die Untersuchung kalorimetrischer Thermometer hat bezüglich des Kalibers (S. 72) und des Gradwertes zu erfolgen. Letzterer wird am besten durch Vergleich mit einem geprüften Normalthermometer ausgeführt, wobei man darauf achtet, dass ein möglichst grosser Temperaturunterschied zur Geltung gelangt.

Da die vorbeschriebenen Thermometer nur für die Messung von Temperaturänderungen, nicht für die Bestimmung absoluter Temperaturhöhen dienen, so ist die Anbringung eines Eispunktes (mit Hilfe einer kleinen Erweiterung der Kapillare), der sich vielfach auf kalorimetrischen Thermometern vorfindet, überflüssig, und kann, da sie die Herstellung erschwert und daher den Preis erhöht, fortbleiben.

Anklopfen vor der Ablesung, um kapillare Widerstände zu überwinden, und womöglich Ablesen bei ansteigender Temperatur sind auch hier wichtige Bedingungen zur Erlangung genauer Ergebnisse. Bei Thermometern mit sehr enger Kapillare wird am besten das Thermometer während des ganzen Versuches dauernd erschüttert, wozu man sich u. a. eines elektromagnetisch betriebenen Hammers bedienen kann.

Am geeignetsten für kalorimetrische Zwecke sind wahrscheinlich Widerstandsthermometer und thermoelektrische Elemente, die indes für diesen Zweck bisher nur selten verwendet worden sind. Über ihre Behandlung siehe das Kapitel über elektrische Messungen.

Genauigkeit kalorimetrischer Messungen. Wegen der Schwierigkeit, den Wärmeaustausch des Kalorimeters mit der Umgebung in Rechnung zu bringen, ferner wegen der Unsicherheit in der Kenntnis der Wärmekapazität des Kalorimeters nebst Inhalt, endlich wegen der den Quecksilberthermometern anhaftenden Fehlerquellen, ist der Fehler einer kalorimetrischen Bestimmung nur schwer kleiner als $1^{0}/_{00}$ zu machen und kann häufig $1^{0}/_{0}$ und mehr betragen.

Kalorimeter. Die Schwierigkeit der Beschaffung grösserer Mengen der zu kalorimetrischen Versuchen erforderlichen reinen Stoffe legt die Benutzung kleiner Mengen und dementsprechend kleiner Kalorimeter nahe, doch muss betont werden, dass in der

Anwendung zu kleiner Kalorimeter eine der wesentlichsten Fehlerquellen älterer Arbeiten liegt. Nach den speziell dahin gerichteten Untersuchungen Berthelots ist es nicht praktisch, unter $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt des Kalorimeters herunterzugehen; bei kleineren ist die Abhängigkeit ihres Wärmezustandes von der Umgebung so gross, dass eine sichere Berechnung der Korrektur für die Strahlung nicht mehr gut möglich ist.

Je nach ihrer Anwendung ist das Material der Kalorimeter sehr verschieden. Das beste von allen ist Platin wegen seiner Unveränderlichkeit und geringen Wärmekapazität. Für sehr viele Zwecke reicht man wohlfeiler mit Nickel aus, welches ohne weiteres sich anwenden lässt, wenn es mit Wasser, neutralen oder alkalischen Lösungen in Berührung kommt. Ziemlich weit gelangt man mit Kalorimetern aus Silber, welches man an den Stellen, welche mit Flüssigkeit in Berührung kommen, vergolden kann. Die im übrigen recht brauchbaren Glaskalorimeter (Bechergläser) sind — bei der erwünschten geringen Wandstärke — für viele Zwecke zu zerbrechlich und leiden ferner an dem Übelstand, dass wegen der schlechten Wärmeleitung des Glases die Temperatur des von Flüssigkeit nicht benetzten Randes besonders unsicher bekannt ist. Durch Abschneiden des umgebogenen Randes kann diese Fehlerquelle verringert werden.

Die Form der Kalorimeter ist ziemlich ausnahmslos eine cylindrische von kreisförmigem, gelegentlich elliptischem Querschnitt. Es ist unter allen Umständen ratsam, das Kalorimeter mit einem Deckel aus passendem Material zu versehen, um die Verdampfung des wässerigen Inhaltes, welche eine bedeutende Ursache für Temperaturänderungen ist, nach Möglichkeit einzuschränken; aus demselben Grunde empfiehlt es sich, die Cylinder mehr hoch als breit zu machen.

Ein sehr wichtiger Bestandteil jedes Kalorimeters ist der Rührer, welcher die Aufgabe hat, eine beständige Vermischung des Inhaltes und dadurch eine möglichst vollkommene Ausgleichung der Temperatur in jedem Augenblicke zu bewerkstelligen. Je nach dem allgemeinem Aufbau hat der Rührer verschiedene Formen.

Bei kurz dauernden Versuchen und Messungen von mittlerer Genauigkeit genügt es meist, den Kalorimeterinhalt mit dem Thermometer vor jeder Ablesung durchzurühren; das Thermometer wird freibeweglich so aufgehängt, dass die Kugel um ein geringes über dem Boden des Gefässes schwebt. Bei genauen Versuchen muss man sich eines besonderen Rührers bedienen; im allgemeinen

wird durch einen auf- und abgehenden Rührer eine vollkommener Durchmischung erzielt, als durch einen rotierenden. Von letzteren scheint der Fig. 53 abgebildete recht bequem und brauchbar zu sein, besonders wenn die Rotationsachse einen Winkel mit der Vertikalen bildet, da dann das Entstehen von regelmässigen Strömungen vermieden wird. (Vergl. auch Raoult, Zeitschr. physik. Chem. 27, 627 (1898).

Von den verschiedenen Formen der auf- und abgehenden Rührer ist die einfachste die einer Platte, welche den Querschnitt des Kalorimeters nahezu ausfüllt und mit den erforderlichen Öffnungen zum Durchlassen des Thermometergefässes und etwaiger anderer, in das Innere reichender Apparate versehen ist. Bedeutend vollkommener wird die Rührwirkung, wenn man in der Platte *H*-förmige Einschnitte anbringt, und die beiden dadurch entstehenden Lappen in entgegengesetzter Richtung aus der Ebene der Platte herausbiegt. Hierdurch entstehen bei der Bewegung des Rührers schräg verlaufende Strömungen, durch welche eine ausgiebige Vermischung erreicht wird, insbesondere, wenn die nebeneinander angebrachten *H*-Öffnungen so geformt werden, dass die verursachten Ströme sich kreuzen. Die Rührwirkung wird ebenfalls verstärkt, wenn man statt einer Platte mehrere parallele anwendet.

Von Berthelot ist ein schraubenförmiger Rührer angegeben worden, welcher sehr gelobt wird; er ist allerdings in der Herstellung schwieriger und daher teurer¹⁾.

Der Betrieb des Rührwerkes geschieht nur bei einzelnen Versuchen mit der Hand; bei einigermaßen fortgesetzter Arbeit ist ein mechanischer Antrieb durchaus wünschenswert. Für diesen Zweck können starke Uhrwerke, kleine elektromagnetische Motoren, Turbinen und dergl. dienen (vgl. S. 100), von denen man durch eine Schnur ohne Ende die Drehung auf eine Stufenscheibe überträgt; durch entsprechende Wahl der Scheibendurchmesser kann man bei gegebener Geschwindigkeit des Motors leicht das erforderliche Tempo hervorbringen. Um die Hubhöhe zu regeln, dient eine verstellbare Kurbel, die sich auf sehr verschiedene Weise herstellen lässt. Einfach und bequem ist es, an der Schnurscheibe eine Schiene anzubringen (Fig. 134), welche um *a* drehbar und mittels einer Schraubenmutter festklemmbar ist, während bei *b* der Stift der

¹⁾ Über dessen Behandlung, sowie über mancherlei praktische Winke bei kalorimetrischen Messungen siehe das (bis auf den theoretischen Teil) sehr empfehlenswerte Büchlein von Berthelot: Praktische Anleitung zur Ausführung thermochemischer Messungen, deutsch von Siebert. Leipzig. A. Barth. 1893.

Kurbel sich befindet. Je nach der Lage, welche man der Schiene erteilt, kann man ihre Hubhöhe von Null bis zu ihrer doppelten Länge verändern.

Die Übertragung der Kurbelbewegung auf den Rührer erfolgt mittelst Schnur und Rollen, wobei man durch ein Gegengewicht das Gewicht des Rührers so weit fortnimmt, als mit der erforderlichen Geschwindigkeit des Sinkens des Rührers vereinbar ist.

Bei sehr genauen Messungen muss die Rührergeschwindigkeit konstant sein (wegen der durch Reibung entwickelten Wärme). Es ist dann zweckmässig, am Motor einen Centrifugalregulator anzubringen, der beim Überschreiten einer gewissen Geschwindigkeit den Strom bei Elektromotoren, oder die Gaszufuhr bei Heissluftmotoren u. s. w. unterbricht¹⁾.

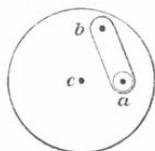


Fig. 134.

Die Wärmekapazität des Kalorimeters. Der zweite Faktor, dessen Kenntnis zur Berechnung eines kalorimetrischen Ergebnisses notwendig ist, die Wärmekapazität des Kalorimeters²⁾, setzt sich aus der Wärmekapazität des Apparates und seines Inhaltes zusammen. Hier handelt es sich zunächst um den ersteren Wert.

Ist c die spezifische Wärme des Materials, aus welchem das Kalorimeter nebst Rührer besteht, und g das Gewicht der an der Temperaturänderung beteiligten Stücke, so beträgt die Wärmekapazität des Kalorimeters cg , welche Grösse als Konstante der Wärmekapazität des Inhaltes hinzuzufügen ist. In den meisten Fällen bestehen einzelne Teile des Kalorimeters aus verschiedenem Material, so dass eine Summe von Gliedern $c_1g_1 + c_2g_2 + c_3g_3 + \dots$ an Stelle des einfachen Produktes zu berechnen ist. Von den in Betracht kommenden spezifischen Wärmen seien folgende angeführt:

Platin	0.0320
Quecksilber	0.0332
Silber	0.055
Kupfer, Messing	0.091
Neusilber, Manganin, Konstantan	0.096
Gewöhnliches Glas	0.19
Thermometerglas (16''' , 59''' und verre dur)	0.200

¹⁾ Vergl. Smale, Wied. Ann. **57**, 219 (1896). Elektromotoren mit Centrifugalregulierung werden u. a. von Alfred Schoeller, Frankfurt a. M., geliefert.

²⁾ Unter Wärmekapazität wird hier wie weiterhin das Produkt aus der spezifischen Wärme und dem Gewicht des Materials verstanden, resp. bei einem zusammengesetzten System die Summe aller derartigen Produkte.

Die Zahlen gelten für 18° ; bei 100° ist die spezifische Wärme des Nickels um 9%, die der übrigen Metalle um 3—4% grösser.

Am meisten Schwierigkeit macht es, die Wärmekapazität des Thermometers zu ermitteln, da man das Glas- und Quecksilbergewicht nicht einzeln ermitteln kann. Hier hilft der günstige Umstand, dass auf gleiche Volume berechnet, die Wärmekapazität von Glas und Quecksilber praktisch gleich, nämlich rund 0.47 pro ccm ist. Man braucht daher nur das Volum der Thermometerkugel zu bestimmen, um durch Multiplikation mit 0.47 den gesuchten Wert zu erhalten. Die Ausführung dieser Messung gestaltet sich am einfachsten derart, dass man auf der Centigrammwage ein Becherglas mit Wasser tariert, das Thermometer mittelst eines Stativs bis zur Ansatzstelle des Quecksilbergefässes einsenkt und die Gewichtszunahme bestimmt, welche das Becherglas infolge des Auftriebes erfährt. Bei den speziell für kalorimetrische Zwecke angefertigten Thermometern wird übrigens meistens vom Fabrikanten das Gewicht des Glases und des Quecksilbers angegeben. Man kann die Wärmekapazität des Thermometers endlich auch dadurch ermitteln, dass man dasselbe auf eine bekannte höhere Temperatur bringt und die Wärmemenge bestimmt, welche es einer gegebenen Wassermenge mitteilt.

Eine gewisse Unsicherheit ergibt sich bei allen diesen Bestimmungen daraus, dass nicht sämtliche Teile des Kalorimeters in unmittelbarer Berührung mit dem flüssigen Inhalt stehen; insbesondere der obere Rand und der Deckel des Kalorimeters, ein Teil des Stiels, an welchem der Rührer befestigt ist, und der obere Teil des Thermometers nehmen an den Temperaturänderungen nur durch Leitung und daher mehr oder weniger unvollständig teil. Hier gilt die allgemeine Regel, die zweifelhaften Teile so klein als möglich zu machen. Im übrigen fällt der hier zu befürchtende Fehler bei Flüssigkeitsmengen von mehr als 500 g wohl kaum mehr ins Gewicht, und man kann sich ganz wohl mit Schätzungen behelfen, ohne Fehler befürchten zu müssen, die 0.001 der gesamten Wärmekapazität erreichen.

Viel grösser ist der Einfluss, welchen die Wärmekapazität des flüssigen Kalorimeterinhaltes auf das Endergebnis übt, um so mehr als die spezifische Wärme verschiedener Flüssigkeiten nur selten genau bekannt sind. Am einfachsten liegen die Verhältnisse, wenn das Kalorimeter mit Wasser gefüllt ist. Zwar bedingt die sehr hohe Wärmekapazität des Wasser entsprechend geringere Temperaturänderungen für gleiche Wärmemengen; da aber die Herstellung

sehr empfindlicher Thermometer heute nicht mehr schwierig ist, und die zu befürchtenden Fehler viel weniger in der mangelnden Empfindlichkeit dieser, als in dem Temperaturaustausch des Kalorimeters mit seiner Umgebung zu suchen sind, so fällt dieser Umstand wenig ins Gewicht, während die leichte Herstellbarkeit reinen Wassers und die verhältnismässig genaue Kenntniss seiner spezifischen Wärme und ihrer Änderung mit der Temperatur von ausschlaggebender Wichtigkeit sind.

Von anderen Flüssigkeiten scheinen sich in erster Linie Toluol und Xylol wegen ihrer geringen spezifischen Wärme (ca. 0.4), ihres geringen Dampfdruckes und der Leichtigkeit, mit der sie in grösseren Mengen genügend rein zu erhalten sind, als kalorimetrische Flüssigkeiten zu eignen. Leider sind ihre spezifische Wärme, sowie deren Temperaturkoeffizient noch nicht mit genügender Sicherheit bekannt. Das von Griffiths vorgeschlagene, sehr sorgfältig untersuchte Anilin hat den Übelstand, dass geringe Änderungen des Wassergehaltes sehr grosse Änderungen in der spezifischen Wärme bedingen.

In vielen Fällen, insbesondere denen, wo es sich um Reaktionen zwischen verdünnten Lösungen handelt, dienen die fraglichen Lösungen selbst als kalorimetrische Flüssigkeiten, und die beobachtete Temperaturänderung muss mit ihrer spezifischen Wärme multipliziert werden. Die Thermochemiker haben nur in seltenen Fällen, nämlich wenn konzentriertere Lösungen zur Verwendung kamen, sich die Mühe der Bestimmung dieser spezifischen Wärme genommen, und sich meist mit annähernden Annahmen geholfen. Diese bestehen bei Thomsen¹⁾ darin, dass er die Wärmekapazität der Lösung gleich der des in ihr enthaltenen Wassers setzt. Man erreicht hierdurch in vielen Fällen eine ganz befriedigende Annäherung an die Wahrheit, doch können auch Fehler bis zu drei Prozent bei Lösungen auftreten, die 100 Mol Wasser auf ein Mol gelösten Stoffes enthalten, also etwa $\frac{1}{2}$ -normal sind, und zwar ebenso im positiven wie im negativen Sinne. Solche Fehler überschreiten oft weit die von der Thermometerablesung herrührenden und sollten nach Möglichkeit eingeschränkt werden. Da sie für die gleiche Reaktion im umgekehrten Verhältnis der Verdünnung stehen, so können sie durch Anwendung möglichst verdünnter Lösungen stark eingeschränkt werden, wodurch neben den theoretischen Vorteilen (vollständigere elektrolytische Dissoziation) noch praktische in der Verminderung

1) Thermochem. Unters. I, Leipzig 1885.

der erforderlichen Substanzmengen bei der Möglichkeit, grosse Flüssigkeitsmengen anwenden zu können, erreicht werden. Die Anwendung von $\frac{1}{10}$ - bis $\frac{1}{20}$ -Normallösungen unter Benutzung eines in 0.001 geteilten Thermometers ermöglicht z. B. noch die Bestimmung von Neutralisationswärmen auf 0.2 %.

Von Berthelot (l. c.) wird zur Schätzung der Wärmekapazität von Lösungen eine ähnliche Rechnungsweise angewendet, nur setzt er die Wärmekapazität seiner Lösungen gleich der eines gleichen Volums Wasser. Die Annäherung ist ungefähr die gleiche wie bei Thomsons Rechenweise¹⁾.

Die Wärmeinheit. Die früher übliche Definition der Kalorie als der Wärmemenge, welche einem Gramm Wasser zuzuführen ist, um es von 0° bis 1° C. zu erwärmen, führt ausschliesslich ein scheinbares Dasein, und ist praktisch nie verwirklicht worden. Vielmehr dient für die Praxis meist als Kalorie die bei Zimmertemperatur (15° bis 25° C), für die Erwärmung um einen Grad erforderliche Wärmemenge.

Rationeller weil von der gewählten Temperatur und der speziellen thermometrischen Skala unabhängig ist die von Bunsen vorgeschlagene mittlere Kalorie: der hundertste Teil der Wärmemenge, welche zur Erwärmung von 1 g Wasser von 0° bis 100° erforderlich ist. Über das Verhältnis der mittleren, der „theoretischen“ und praktischen Kalorien zu einander war lange nur Unsicheres bekannt. Durch eine Anzahl neuerer Arbeiten ist jetzt sowohl dieses Verhältnis, wie der Wert einer Kalorie in „absoluten“ Einheiten mit genügender Sicherheit ermittelt worden. Es hat sich ergeben, dass die praktische Kalorie zufälligerweise fast identisch mit der mittleren Kalorie ist und dass eine mittlere Kalorie gleich $4.183 (\pm 0.001) \times 10^7$ Erg = $4.183 (\pm 0.001)$ Joule ist.

Genauere Angaben sind in der auf Seite 195 folgenden Tabelle enthalten.

Der Fehler beider Zahlenreihen (etwa 0.05 %) ist kleiner als der mittlere Fehler einer sorgfältigen kalorimetrischen Messung etwa 0.3 %).

Die mittlere Kalorie ist für thermochemische Zwecke eine zu kleine Einheit. Die Neutralisationswärme von 1 Mol Salzsäure mit Natron beträgt beispielsweise 13740 Kalorien und ist um etwa 30 Kalorien unsicher. Es ist deshalb weit rationeller, thermochemische

¹⁾ Vergl. Thomsen, Pogg. A. 142, 337 (1871). Marignac, Lieb. Ann. Supl. 8, 335 (1871).

Zur Erwärmung von 1 g Wasser von t^0 bis $(t+1)^0$ der Wasserstoffskala sind erforderlich:

t	Mittlere Kalorien	Joule
0	1.0099	4.224
5	1.0059	4.208
10	1.0027	4.194
15	1.0005	4.185
20	0.9990	4.179
25	0.9980	4.175
30	0.9974	4.172
35	0.9971	4.171
40	0.9970	4.170
45	0.9971	4.171
50	0.9974	4.172
55	0.9978	4.174
60	0.9984	4.176
65	0.9990	4.179
70	0.9997	4.182
75	1.0003	4.184
80	1.0009	4.187
85	1.0016	4.190
90	1.0022	4.192
95	1.0028	4.195
100	1.0035	4.198

Daten (bezogen auf 1 Mol der betr. Stoffe) in einer 100 mal so grossen Einheit auszudrücken. Diese so definierte grosse Kalorie (meist mit K bezeichnet) ist die Energiemenge, welche zur Erwärmung von 1 g Wasser von 0^0 bis 100^0 erforderlich ist.

Will man Wärmemengen in absolutem Masse ausdrücken, so ist aus den gleichen Gründen für thermochemische Zwecke das Joule eine zu kleine Einheit. Zweckmässiger ist das Kilojoule = 1000 Joule, welches abgekürzt mit den Buchstaben kj bezeichnet wird.

$$1 K = 0.4183 kj; 1 kj = 2.391 K$$

Im Sinne der allgemeinen Durchführung des absoluten Masssystems müsste die Rechnung mit Kalorien aufgegeben und durch die mit absoluten Einheiten ersetzt werden. Zur Zeit liegen nur die ersten Versuche in dieser Richtung vor¹⁾.

1) Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie, und Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie.

Der Wärmeaustausch mit der Umgebung. Die wesentlichste Fehlerquelle aller kalorimetrischen Bestimmungen liegt in der Unmöglichkeit, den Wärmeverkehr zwischen dem Kalorimeter und seiner Umgebung aufzuheben; man muss ihn daher möglichst klein machen, und bei jedem einzelnen Versuch numerisch bestimmen.

Der erste Zweck wird erreicht, indem man das Kalorimeter durch Herstellung einer möglichst gut reflektierenden Aussenseite (metallene Kalorimeter müssen bestens poliert sein), gegen Ausstrahlung möglichst schützt, sodann durch Umgebung mit gleichfalls gut reflektierenden Hüllen (für die poliertes Nickel, Aluminium, im

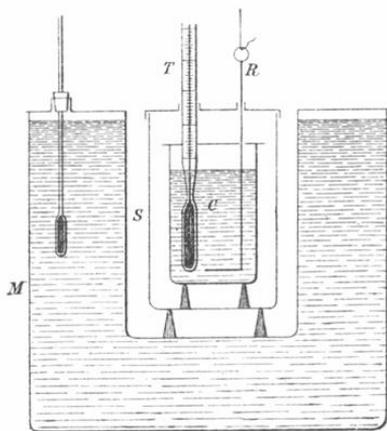


Fig. 135.

Notfall Weissblech geeignet ist¹⁾) die ausgestrahlte Wärme wenigstens teilweise zurücksendet, und schliesslich durch Umgebung mit einem grossen Wasserbade von konstanter Temperatur dafür sorgt, dass der noch übrig bleibende Wärmeverkehr so regelmässig wie möglich erfolgt. Dementsprechend ist der Aufbau in der Fig. 135 angedeuteten Gestalt durchzuführen.

C ist das Kalorimeter, welches auf Kegeln von Holz, Kork oder ähnlichem, schlechtleitendem Material in dem Schutzcylinder *S* aufgestellt ist; beide sind aus blank poliertem

Metall. *M* ist ein aus zwei konaxialen Zylindern zusammengesetzter Wassermantel, dessen Oberflächen gleichfalls poliert sind, und zwischen dessen Wänden eine beträchtliche Wassermenge Platz hat. *T* ist das Thermometer und *R* der Rührer. Die ausserdem noch im Kalorimeter anzubringenden Vorrichtungen, welche je nach dem Zweck mannigfaltig wechseln, sind nicht gezeichnet.

Es genügt häufig das Kalorimeter in einen weiteren aussen spiegelnden Cylinder zu stellen und den Zwischenraum zwischen bei den Gefässen mit Watte oder dergl. auszufüllen. Auch die Weinhold-Dewarschen doppelwandigen Gefässe mit evakuiertem Zwischenraum, wie sie zur Aufbewahrung von flüssiger Luft verwendet werden, scheinen sich sowohl zu Kalorimetergefässen, wie zu Schutzhüllen sehr gut zu eignen.

¹⁾ Man kann auch die verschiedenen Hüllen mit Nickelfolie bekleben, die billig von der Galvanischen Metallpapierfabrik, Berlin, Gerichtweg 2, geliefert wird.

Trotz dieser Vorsichtsmassregeln ist bei jeder kalorimetrischen Messung der Wärmeaustausch mit der Umgebung zu ermitteln. Am einfachsten ist der Fall, dass die Änderung der Temperatur des Kalorimeters proportional der Zeit erfolgt. Dann regelt man den Versuch so, dass die Temperatur zu Anfang des Versuches um ebensoviel unter dem Punkte liegt, bei welchem der Wärmeaustausch mit der Umgebung Null ist, wie viel sie hernach über diesen Punkt sich erhebt. Dann ist die anzubringende Korrektur gleichfalls Null, indem sie aus zwei gleichgrossen Werthen von entgegengesetztem Zeichen besteht (Rumford).

In der Mehrzahl der Fälle trifft die Voraussetzung dieses Verfahrens nicht zu, und man muss ein umständlicheres Verfahren durchführen.

Man beginnt damit, das Thermometer des Kalorimeters in regelmässigen Intervallen, beispielsweise von 30 Sekunden, zu beobachten, und erfährt so die Temperaturänderung, welche das Kalorimeter erleidet. Dieselbe verläuft bei den geringen Änderungen, um welche es sich hier handelt, proportional der Zeit, und man kann daher, wenn in einem bestimmten Zeitpunkte die Reaktion in Gang gebracht wird, die nicht direkt zu beobachtende Temperatur für diesen Moment leicht berechnen. Dann wird am Ende eines Intervalls die Reaktion eingeleitet. Man setzt die Beobachtungen fort: Die Temperatur ändert sich zuerst schnell, dann langsamer bis sie schliesslich, wenn der Vorgang abgelaufen ist, wieder einen gleichförmigen Gang annimmt.

Die Beobachtungen während dieser letzten Periode müssen mindestens ebenso lange fortgesetzt werden, wie die vom Beginne des eigentlichen Versuches bis zum Eintritte der gleichförmigen Änderung.

Hierdurch kennt man den Temperatúraustausch zwischen dem Kalorimeter und seiner Umgebung sowohl in der Nähe der niedrigsten, wie in der Nähe der höchsten vorkommenden Temperatur. Macht man nun die für so geringe Temperaturunterschiede, wie sie hier in Betracht kommen, ohne weiteres zulässige Voraussetzung, dass der Wärmeaustausch des Kalorimeters proportional ist dem Abstand seiner Temperatur von der „Temperatur der Umgebung“ (bei der kein Wärmeaustausch stattfindet), so kann man leicht berechnen, welches die Maximaltemperatur des Kalorimeters gewesen wäre, wenn gar kein Wärmeaustausch stattgefunden hätte.

Die Art der Berechnung lässt sich am besten an einem Zahlenbeispiel übersehen.

Vor Beginn des eigentlichen Versuches wurde das Thermometer 9 Minuten lang alle 60 Sekunden abgelesen.

Die abgelesenen Temperaturen waren:

Zeit	0'	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'	9'
	18.042;	.057;	.073;	.088;	.102;	.118;	.131;	.145;	.160;	.173.
Δ	= + 0.015	16	15	14	16	13	14	15	13	

Genau am Beginn der 11. Minute wurde die Reaktion in Gang gebracht und darauf vom Beginn der 12. Minute wieder alle 60 Sekunden die Temperatur abgelesen. Die Ablesungen ergaben

11'	12'	13'	14'	15'	16'	17'	18'	19'	20'
19.8	21.0	21.7	21.9	22.01	22.04	22.04	22.018	21.996	21.970
Δ	+ 1.2	+ 0.7	+ 0.2	+ 0.1	+ 0.03	\pm 0.00	- 0.02	- 0.022	- 0.026

21'	22'	23'	24'	25'	26'	27'	28'	29'	30'
21.943	.917	.891	.865	.839	.832	.786	.760	.735	.710
Δ	= - 0.026	26	26	26	26	27	26	26	25 25

Der mittlere Wärmeaustausch während der ersten 9 Minuten beträgt $\frac{18.173^0 - 18.042^0}{9} = + 0.0145^0$ pro Minute.

Die Temperatur zu Beginn der 11. Minute, wo die Reaktion beginnt, ist also $18.173 + 0.014 = 18.187^0$.

Der obige Wärmeaustausch von $+ 0.0145^0$ pro Minute entspricht einer mittleren Temperatur von $\frac{18.173^0 + 18.042^0}{2} = 18.107^0$.

Bereits vom Ende der 19. Minute ab ist der Wärmeaustausch wieder praktisch konstant. Während der letzten 10 Minuten ist der Austausch $\frac{21.710^0 - 21.970^0}{10} = - 0.0260^0$ pro Minute und zwar bei einer mittleren Temperatur von $\frac{21.970^0 + 21.710^0}{2} = 21.840^0$.

Für eine Temperaturänderung von $(21.840 - 18.107)^0 = 3.733^0$ ändert sich der Wärmeaustausch also um $0.0145 - (- 0.0260) = 0.0405$. Pro Grad beträgt die Änderung also $\frac{0.0405}{3.733} = 0.0108$.

Hieraus berechnet sich die Temperatur bei der kein Wärmeaustausch stattfinden würde zu:

$$18.107 + \frac{0.0145}{0.0108} = 21.840 - \frac{0.0260}{0.0108} = 19.44^0.$$

Für andere Temperaturen ist der Wärmeaustausch demnach $(19.44 - t) \times 0.0108$ Grad pro Minute.

Es lassen sich hieraus leicht die Temperaturverluste resp. Gewinne vom Beginn der Reaktion (11 Minute) bis zum Konstantwerden des Wärmeaustausches berechnen.

Die mittlere Temperatur während der 11. Minute ist z. B. $\frac{18.19 + 19.8}{2} = 19.0^{\circ}$. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung betrug also $(19.44 - 19.0) \times 0.011 = 0.4 \times 0.011 = + 0.004^{\circ}$, d. h. wenn kein Austausch stattgefunden hätte, wäre die Temperatur am Ende der elften Minute um 0.004° niedriger. Analog berechnet man den Gewinn oder den Verlust für die übrige Minuten. Es ergibt sich folgende Tabelle.

Zeit	Mittlere Temperatur t	Wärmeaustausch $(19.44 - t) \times 0.0108$
11. Minute	19.0	+ 0.4 $\times 0.0108$
12. "	20.4	- 1.0 "
13. "	21.4	- 2.0 "
14. "	21.8	- 2.4 "
15. "	21.95	- 2.51 "
16. "	22.02	- 2.58 "
17. "	22.04	- 2.60 "
18. "	22.03	- 2.59 "
19. "	22.01	- 2.57 "
20. "	21.98	- 2.54 "

$$E = - 20.4 \times 0.0108 = 0.220$$

d. h. in Folge des Wärmeaustausches ist die Temperatur am Ende der 20. Minute um 0.220° niedriger, als dies ohne Wärmeaustausch gewesen wäre. Ohne Wärmeaustausch wäre die Endtemperatur dauernd $21.970 + 0.220 = 22.190^{\circ}$, so dass die Temperaturerhöhung, welche der Reaktion ihren Ursprung verdankt $22.190^{\circ} - 18.187 = 4.003^{\circ}$ beträgt.

Fig. 136 zeigt sowohl den wirklichen Gang der Temperatur, wie den berechneten (wenn von dem

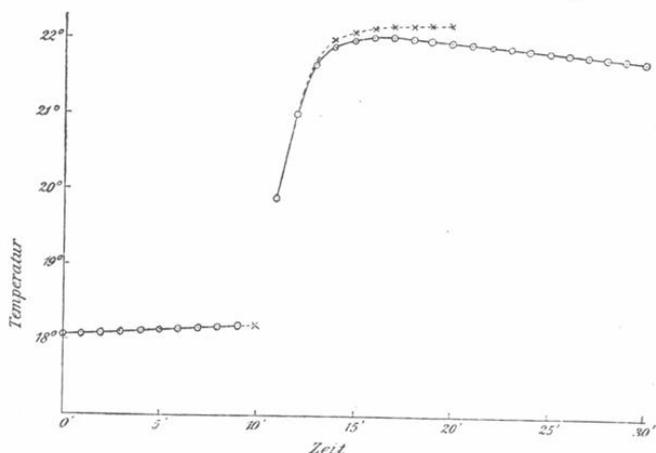


Fig. 136.

Beginn der elften Minute ab kein Austausch stattfinden würde). Die beobachteten Werte sind durch Kreise, die berechneten durch Kreuze bezeichnet.

Wenn die Temperaturänderung durch die Reaktion sehr rasch abläuft (z. B. bei Lösungswärmen, Neutralisationswärmen, Verbrennungen)

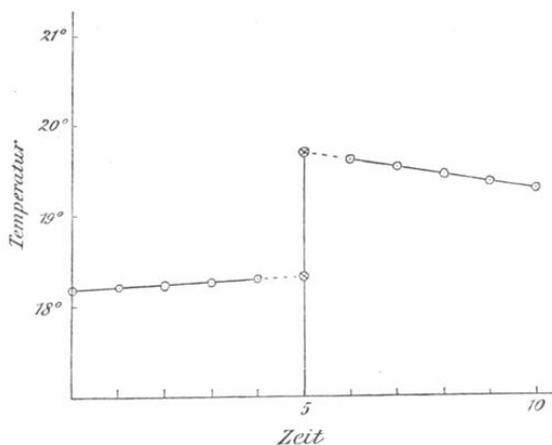


Fig. 137.

kann man häufig ohne merklichen Fehler die theoretische Temperaturänderung dadurch finden, dass man den regelmässigen Temperaturverlauf des letzten Teils der Kurve rückwärts bis zum Moment, wo die Reaktion in Gang gesetzt wird, extrapoliert. Die Kurve Fig. 137 zeigt dieses Verfahren.

Will man die Genauigkeit noch weiter treiben, so muss man

berücksichtigen, dass häufig (z. B. bei der Bestimmung spezifischer Wärmen) die Wärmekapazität des ganzen Systems am Schluss des Versuchs grösser ist als Anfang, so dass der zu Anfang bestimmte Wärmeaustausch während des Versuchs zu hoch in Rechnung gesetzt wird. Man kann diesen Einwurf gänzlich beseitigen, wenn man die Temperatur zu Beginn des Versuchs so reguliert, dass gar keine Änderung stattfindet (etwa dadurch, dass man den ganzen kalorimetrischen Aufbau, fertig zum Versuch, über Nacht sich selbst überlässt). Anderenfalls genügt es, wenn

man den Wärmeaustausch vor der Reaktion mit einem Faktor $\frac{K}{K_1}$ multipliziert in Rechnung setzt, wo K die Wärmekapazität des Systems vor dem Versuch, K_1 die nach dem Versuch ist.

Bei genaueren Messungen wird man ferner zur Bestimmung des Wärmeaustausches vor und nach dem Versuch das Seite 12 angeführte Rechenverfahren anwenden. Man wird ferner die Temperatur im Moment des Reaktionsbeginnes (die in dem Endresultat eine grosse Rolle spielt) sicherer berechnen, indem man sie mit Hilfe jeder Messung der Vorperiode und des gefundenen Wärmeaustausches extrapoliert und das Mittel nimmt. Im obigen Zahlenbeispiel hätten wir:

$$\begin{array}{r}
 18.042 + 10 \times 0.0145 \\
 57 + 9 \times 0.0145 \\
 73 + 8 \times 0.0145 \\
 88 + 7 \times 0.0145 \\
 102 + 6 \times 0.0145 \\
 118 + 5 \times 0.0145 \\
 131 + 4 \times 0.0145 \\
 145 + 3 \times 0.0145 \\
 160 + 2 \times 0.0145 \\
 173 + 1 \times 0.0145 \\
 \hline
 181.089 + 55 \times 0.0145 = 181.886
 \end{array}$$

also die Temperatur zu Beginn der Reaktion

$$\frac{181.886}{10} = 18.189.$$

Ähnlich berechnet man die Temperatur zu Beginn der 21. Minute.

Spezifische Wärmen. Feste Körper werden in einem geeigneten Thermostaten, eventuell durch die Dämpfe siedender Flüssigkeiten erwärmt, in die Kalorimeterflüssigkeit gebracht und abgekühlt. Ist K die Wärmekapazität des Kalorimeters nebst Zubehör γ die zu bestimmende spezifische Wärme, m das Gewicht des untersuchten Körpers, t_a die Anfangs-, t_b die Schlusstemperatur des Kalorimeters (beide korrigiert) und t_m die Anfangstemperatur des erhitzten Körpers, so gilt $K(t_b - t_a) = \gamma m(t_m - t_b)$ und daher

$$\gamma = \frac{K(t_b - t_a)}{m(t_m - t_b)}$$

Man sieht, dass $t_b - t_a$ und $t_m - t_b$ gleiche relative Genauigkeit haben müssen; ist $t_b - t_a$ z. B. $1^\circ C$, und auf 0.001 genau bestimmt, und ist $t_m = 100^\circ$, während t_b bei 20° liegt, so braucht t_m nur auf $0.08^\circ C$ genau bestimmt zu werden, um die gleiche Fehlergrenze im Resultat zu ergeben.

Zum Erhitzen auf 100° bedient man sich einfacher gläserner Dampfmäntel von der Form Fig. 138; die Zu- und Ableitung des Dampfes wird durch Gummischläuche besorgt, die man allerdings nur bei Wasserdampf anwenden kann. Der Dampfkessel wird möglichst entfernt vom Kalorimeter, am besten in einem benachbarten Raum untergebracht, sonst durch gut reflektierende

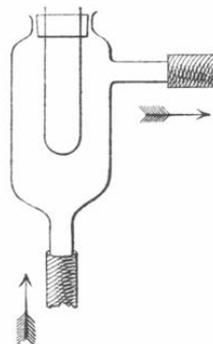


Fig. 138.

Hüllen vom Kalorimeter getrennt. Die innere Röhre verstopft man während der Erwärmung, die mindestens eine halbe Stunde dauern muss, mit Watte.

Handelt es sich um Erhitzen auf höhere Temperaturen, so benutzt man am besten eine Schutzhülle in der Gestalt eines dickwandigen aussen gut reflektierenden Metallcylinders, in welchem der Körper erhitzt wird, und in welchem er aus der Heizvorrichtung zum Kalorimeter gebracht werden kann, ohne in der dazu erforderlichen Zeit seine Temperatur merklich zu ändern.

In vielen Fällen, z. B. bei Flüssigkeiten oder löslichen festen Stoffen ist es nicht thunlich, den Körper unmittelbar in das Wasser des Kalorimeters zu bringen. Dann schliesst man ihn in eine Hülle, welche die Berührung verhindert. Eine solche Hülle muss die Wärme möglichst gut leiten; befinden sich daher feste Körper in Stücken innerhalb der Hülle, so empfiehlt es sich, den Wärmeaustausch dadurch zu erleichtern, dass man ausserdem noch eine Flüssigkeit in die Hülle bringt. Die Wärmekapazitäten aller dieser Zusätze müssen vorher bestimmt werden, und zwar unter denselben Umständen und an demselben Material, wie bei dem Hauptversuch.

Kleinere Flüssigkeitsmengen schliesst man nach dem Vorgange *Marignacs* in Flaschen von Platin, durch deren Stopfen ein Thermometer geht; *Schiff* hat der Platinflasche, um die Oberfläche und dadurch die Wärmeabgabe zu erhöhen, einen kreuzförmigen Querschnitt gegeben, und benutzt sie als Rührer. Man muss insbesondere bei flüchtigen Flüssigkeiten Sorge tragen, dass die Flasche möglichst vollständig gefüllt ist, da sonst durch die Verdichtungswärme des gebildeten Dampfes Fehler entstehen.

Die Wärmekapazität von Flüssigkeiten, welche in grossen Mengen zu haben sind, wie Salzlösungen u. dergl. kann auch in der Weise bestimmt werden, dass man eine bekannte Wärmemenge der in dem Kalorimeter enthaltenen Flüssigkeit zuführt und die entsprechende Temperaturänderung bestimmt. Die Zufuhr dieser Wärmemenge kann auf verschiedene Weise erfolgen. Man benutzt als „Kalorifere“ ein Thermometer mit sehr grossem Quecksilbergefäss, dessen Stiel zwei Marken, z. B. bei 80° , die andere bei 20° trägt, erwärmt es über 80° und lässt es möglichst langsam erkalten (in einer spiegelnden Metallhülle, oder einem *Dewarschen* Gefäss). In dem Augenblick, wo das Quecksilber bei 80° steht, senkt man es in das Kalorimeter, und hebt es, wenn das Quecksilber durch die zweite Marke geht, wieder heraus. Die Wärmemenge, welche auf diese Weise übertragen wird, bestimmt man am besten, indem man das Kalorimeter

mit Wasser füllt. Ist W die Wassermenge und w die Wärmekapazität des Kalorimeters nebst Zubehör, so ist die von der Kalorifere abgegebene Wärmemenge q gleich

$$q = (W + w) (t_b - t_a)$$

wo t_a die Anfangs-, t_b die Schlusstemperatur (beide korrigiert) des Wassers sind. Wird dann später die Flüssigkeitsmenge W' angewendet, und die Temperaturerhöhung $t'_b - t'_a$ beobachtet, so ist die spezifische Wärme c' der Flüssigkeit gegeben durch die Gleichung

$$(W' c' + w) (t'_b - t'_a) = q$$

$$c' = \frac{q - w (t'_b - t'_a)}{W' (t'_b - t'_a)}$$

Damit der Kalorifereinhalt im Moment des Heraushebens aus dem Kalorimeter im Inneren keine merklichen Temperaturdifferenzen besitzt, muss der Versuch so eingerichtet werden, dass die Endtemperatur der Kalorimeterflüssigkeit etwa 2° unterhalb der Endtemperatur der Kalorifere liegt. Also im obigen Beispiel bei etwa 18° Vergl. hierüber Pfaundler, Wied. Ann. 67, 439 (1899).

Die erforderlichen Verhältnisse der Kalorifere lassen sich leicht berechnen. Begnügt man sich mit Temperaturerhöhungen von 1° , was bei Anwendung genügend feiner Thermometer völlig ausreichend ist, so braucht man bei einem Kalorimeter von 0.5 l Inhalt 500 cal., welche bei einer Temperaturänderung der Kalorifere von 80° auf 20° eine Wärmekapazität von $\frac{500}{60} = 8.3$ erfordern. Da ein ccm

Quecksilber die Wärmekapazität 0.46 hat, so ergibt dies ein Quecksilberggefäss von 18 ccm Inhalt. Die Kalorifere braucht nicht als vollständiges Thermometer ausgeführt zu werden, vielmehr genügen zwei Striche auf dem Stiel, welche die Anfangs- und die Endtemperatur bezeichnen. Um genügende Empfindlichkeit ohne übermässige Länge des Stiels zu erreichen, erweitert man die Kapillare zwischen beiden Strichen, wodurch die Kalorifere die Gestalt Fig. 139 erhält.

Ein solches Instrument wiegt etwa 250 g; will man die relativ grosse Quecksilbermenge sparen, so kann man es mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit füllen. Man erleichtert es dadurch zwar bedeutend, gerät aber in den Nachteil einer schlechteren Wärmeleitung. Um letzteren auszugleichen, kann man schliesslich das Thermometergefäss aus Metall in Gestalt einer Röhre mit angesetzter Kapillare herstellen, und dem Ganzen eine Form geben, dass es

gleichzeitig als Rührer dient. Über eine Kalorifere, aus massivem Kupfer, die Vorzüge haben soll, vergl. v. Stackelberg Zeitschr. physik.-chem. **26**, 537 (1898).



Fig. 139.

Statt bestimmte Wärmemengen durch eine Kalorifere zuzuführen, kann man sie auch im Kalorimeter aus chemischer oder elektrischer Energie erzeugen. Das erste Verfahren ist von Thomsen in der Gestalt ausgebildet, dass innerhalb der Flüssigkeit ein Kolben aus Platin untergebracht ist, in dessen Innerem eine gemessene Menge Wasserstoff durch Sauerstoff verbrannt wird (Pogg. Ann. **142**, 337, 1871). Die Methode beansprucht einen umfänglichen Apparat; durch geeignete Wahl der chemischen Reaktion könnte sie aber wohl bedeutend vereinfacht werden.

Das Prinzip der elektrischen Methoden besteht darin, dass eine gemessene Menge elektrischer Energie in einem Draht, der sich innerhalb der Versuchsflüssigkeit befindet, in Wärmeenergie verwandelt wird. Als Material für den Heizdraht kommen in erster Linie die Legierungen Manganin, Nickelin und Konstantan in Betracht, die einen ausserordentlich kleinen Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit besitzen. Um eine möglichst rasche Wärmeabgabe an die umgebende Flüssigkeit zu bewirken, ist es vorteilhaft, flachgewalzten Draht¹⁾ anzuwenden und ihn gleichzeitig als Rührer zu benutzen.

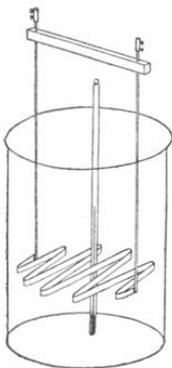


Fig. 140.

Man gibt zu diesem Zweck dem Draht eine Zickzackgestalt und befestigt ihn nötigenfalls an einem Glimmerscheibchen. Die Enden des Drahtes führen zu dicken Kupferstäben, die als Stiele des Rührers dienen (Fig. 140). Werden wässrige Elektrolytlösungen untersucht, so muss der Heizdraht isoliert werden, was man durch Überziehen mit dünner Kautschuk- oder Guttaperchalösung oder mit Zaponlack erzielt. Ausgezeichnet gut eignet sich hierzu echter japanischer Lack, der aber nur durch persönliche Vermittelung erhältlich ist.

Wenn auch die eigentlichen elektrischen Messungen erst später ausführlich besprochen werden sollen, so können hier doch kurz die verschiedenen Arten der Messung der elektrischen Energie erwähnt werden. 1. Nimmt man an, dass der Widerstand des Heizdrahtes während

¹⁾ Konstantanband zu beziehen von Kuhn, Nürnberg-Schweinau.

des Versuchs konstant bleibt, so wird nur die Stromstärke und die Zeit gemessen. Die in Wärme umgesetzte elektrische Energie (E) ergibt sich dann aus dem Widerstande (w) des Heizdrahtes und der Stromstärke (i) während jedes Zeitintervalls Δ nach der Formel $E = w \sum i^2 \Delta$. 2. Man kann die Potentialdifferenz (π) an den Enden des Heizdrahtes messen: $E = \frac{1}{w} \sum \pi^2 \Delta$. 3. Ist man der Konstanz des Widerstandes des Heizdrahtes nicht sicher, so misst man gleichzeitig Stromstärke und Potentialdifferenz $E = \sum \pi i \Delta$. 4. Die Messung der Stromstärke kann hier (wie in 1.) durch eine Messung der Potentialdifferenz (π_1) an den Enden eines bekannten Widerstandes (w_1) ersetzt werden, der von demselben Strom durchflossen wird: $E = \sum \pi \frac{\pi_1}{w_1} \Delta$. 5. Endlich kann die Strommenge e (mittelst eines Voltameters) gemessen werden $E = e\pi$.

Die Stromstärke und die Spannung werden entweder mit geäicheten, direkt zeigenden Messinstrumenten, oder nach dem sog. Kompensationsverfahren gemessen. Sowohl Stromstärke und Spannung müssen während der Versuchsdauer möglichst konstant sein (Accumulatorenbatterie von grosser Kapazität, Vorschaltwiderstand). Die Heizdauer soll nicht zu gross sein, damit die Korrektion wegen des Wärmeaustausches nicht zu gross wird. Durch Anwendung des Rumfordschen Kunstgriffes kann die Korrektion verringert werden. Andererseits darf die Heizdauer nicht zu klein sein (nicht unter $\frac{1}{2}$ Minute), da sonst die Fehler in der Zeitbestimmung zu sehr ins Gewicht fallen. Die Zeit wird mittelst einer kontrollierten Rennuhr bestimmt; sehr bequem ist eine Vorrichtung, mit deren Hülfe der Strom und die Rennuhr gleichzeitig ein- und ausgeschaltet werden können.

Über die erforderliche Energiemenge giebt folgende Überschlagsrechnung Auskunft. Das Kalorimeter enthält etwa 500 g Wasser. Begnügt man sich mit einer Temperaturerhöhung von 1° , so sind hierzu $500 \text{ cal} = 2090 \text{ Joule} = 2090 \text{ Voltamperesekunden}$ erforderlich. Soll die Erwärmungsdauer 100 Sekunden nicht überschreiten, so muss die Stromleistung im Heizdraht 21 Voltampere oder Watt betragen.

Werden zwei verschiedene Flüssigkeiten nacheinander in demselben Kalorimeter mit demselben Heizdraht erhitzt, so kann man das Verhältnis der spezifischen Wärmen auch ohne Kenntnis des absoluten Betrages der verwendeten elektrischen Grössen ermitteln.

Näheres siehe Pfaundler, Wien. Ber. **100**, 352 (1891), Schlamp, Wied. Ann. **58**, 759 (1896), Griffiths, Phil. Mag. **39**, 47 (1895) und endlich die sehr elegante Methode von Callendar und Barnes, Zeitschr. physik. Chem. **32**, 153 (1900).

Spezifische Wärme von Gasen. Die Bestimmung der spezifischen Wärme von Gasen ist eine relativ selten vorkommende Arbeit, es sollen daher nur einige diesbezügliche Litteraturangaben gemacht werden. E. Wiedemann, Pogg. Ann. **157**, 1 (1876), Kundt und Warburg daselbst **157**, 353 (1876), Röntgen daselbst **148**, 580 (1873), Strecker, Wied. Ann. **17**, 85 (1882), Ramsay, Zeitschr. physik. Chem. **23**, 385 (1897).

Schmelzwärme. Das allgemeine Verfahren besteht darin, dass zunächst die spezifische Wärme des Stoffes in festem und flüssigem Zustande (c_1 und c_2) bestimmt wird. Man ermittelt dann, welche Wärmemenge der Stoff von einer Temperatur t_a , welche über dem Schmelzpunkt t_s liegt, bis zu der unterhalb des Schmelzpunktes liegenden Endtemperatur t_b des Kalorimeters abgibt; die Wärmemenge sei für die Gewichtseinheit gleich q . Dann ist die Schmelzwärme $\lambda = q - c_1(t_s - t_b) - c_2(t_a - t_s)$.

Experimentell gestaltet sich der Versuch so, dass man mit der in einem geeigneten Gefäß (Platin- oder Silberflasche) mit Thermometer enthaltenen Substanz drei Abkühlungsversuche macht, von denen zwei oberhalb des Schmelzpunktes beginnen. Liegt z. B. der Schmelzpunkt bei 50° , so erwärmt man auf 70° , auf 55° und auf 45° und lässt jedesmal bis zur Temperatur des Kalorimeters abkühlen. Aus der Verbindung des ersten und zweiten Versuchs ergibt sich die spezifische Wärme des flüssigen Stoffes, aus dem dritten die des festen Stoffes, und damit hat man das Material, um aus dem zweiten die Schmelzwärme nach der oben angegebenen Formel zu berechnen.

Zuweilen lässt sich die Substanz leicht überkalten. Geht die Überkaltung bis auf die Temperatur des Kalorimeters, so braucht man nur, nachdem der Temperatenausgleich eingetreten ist, die Erstarrung durch Berührung mit einer Spur der festen Substanz einzuleiten, um unmittelbar die Schmelz- oder vielmehr die Erstarrungswärme bei der Temperatur des Kalorimeters zu erfahren. Diese ist allerdings von der Schmelzwärme bei der Schmelztemperatur verschieden, und zwar um $\Delta(c_2 - c_1)$ zu klein, wo Δ der Unterschied zwischen dem Schmelzpunkt des Stoffes und der Temperatur des Kalorimeters, c_2 die spezifische Wärme des Stoffes in flüssiger, und

c_1 in fester Gestalt bedeutet. Die Schmelzwärme λ_s beim Schmelzpunkt ergibt sich daher aus der Schmelzwärme λ_t bei t^0 nach

$$\lambda_s = \lambda_t + A(c_2 - c_1).$$

Lässt sich die Überkaltung nicht bis zur Temperatur des Kalorimeters, wohl aber bis etwas unter den Schmelzpunkt erzielen, so stellt man zwei Versuche an, bei denen man von der gleichen Temperatur ausgehend einmal mit fester, das andere Mal mit flüssiger Substanz arbeitet. Der Unterschied der an das Kalorimeter abgegebenen Wärmemengen ist wieder gleich der Schmelzwärme bei der fraglichen Temperatur und muss, wie angegeben, korrigiert werden, wenn die Schmelzwärme beim Schmelzpunkt ermittelt werden soll.

Es hat daher sowohl theoretische wie technische Vorteile, die Überkaltung nur in geringem Masse, um einige Zehntel Grade, stattfinden zu lassen. Bei welcher Temperatur während der schnellen Abkühlung im Kalorimeter die Erstarrung erfolgt, ist gleichgültig, falls sie nur überhaupt stattfindet.

Liegt der Schmelzpunkt unterhalb der Temperatur des Kalorimeters, so wird in ganz entsprechender Weise unter vorgängiger Abkühlung verfahren.

Indirekte Bestimmung der Schmelzwärme. Durch Zusatz von Stoffen, die in der Schmelze löslich, im erstarrten Stoff unlöslich sind, wird der Schmelzpunkt erniedrigt. Nach van't Hoff steht diese Erniedrigung der Schmelztemperatur in zahlenmässiger Beziehung zu der Molekularkonzentration des Zusatzes in der Schmelze, der absoluten Schmelztemperatur und der Schmelzwärme. Sind erstere beiden bekannt, so lässt sich die Schmelzwärme berechnen¹⁾. Näheres siehe im Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen.

Dampfwärme. Man leitet die Dämpfe in einen Kondensator, welcher sich im Kalorimeter befindet und bestimmt zunächst die Wärmemenge w , welche die Dämpfe von der Temperatur des Siedepunktes bis zu der des Kalorimeters abgeben. Zieht man hiervon die aus der spezifischen Wärme der Flüssigkeit zu berechnende Wärmemenge ab, welche der verflüssigte Dampf zwischen den gleichen Temperaturen abgegeben hat, so erhält man die Dampfwärme bei der fraglichen Siedetemperatur.

1) Vergl. z. B. Eykmann, Zeitschr. physik. Chem. 3, 203 (1889).

Die zu überwindenden Schwierigkeiten liegen hier einerseits darin, dass der Dampf Flüssigkeiten mitnimmt, wodurch das Resultat zu klein ausfällt, andererseits in der Wärmeleitung durch das

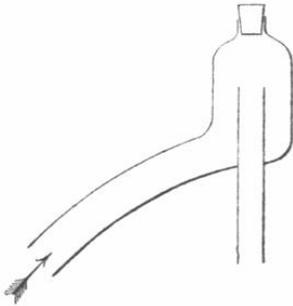


Fig. 141.

liegendem Kühler, dessen Gewichtszunahme m das Gewicht des Dampfes angiebt. Ist q die im Kalorimeter gemessene Wärmemenge, t_s die Siedetemperatur, t_c die Endtemperatur des Kalorimeters, so gilt für die Dampfwärme l die Gleichung

$$q = ml + mc(t_s - t_c)$$

woraus sich ergibt

$$l = \frac{q}{m} - c(t_s - t_c);$$

hierbei ist c die spezifische Wärme der Flüssigkeit, die nach S. 202 zu bestimmen ist.

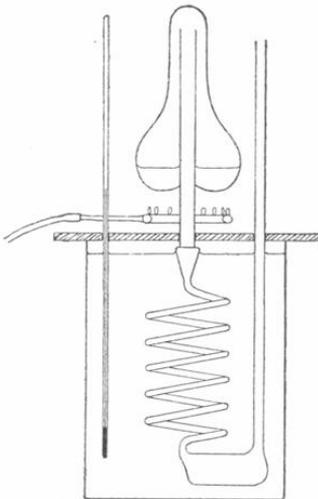


Fig. 142.

Ähnlich wie der Schiffsche Apparat wirkt der Fig. 142 abgebildete, ganz aus Glas hergestellte Apparat von Berthelot¹⁾, der besonders bei höher siedenden Flüssigkeiten von Wert ist; eine Erwärmung des Kalorimeters durch die Flamme

kann durch Zwischenlegen von Asbestwolle und polierter Metallschirme zwischen Kalorimeter und Ringbrenner genügend wirksam vermieden werden. Viel gefährlicher ist die Überhitzung des Dampfes durch die häufig überhitzte Flüssigkeit (Kahlenberg). Durch Verwendung von Siederleichtern, z. B. der Seite 178 beschriebenen

1) Berthelot, Thermochem. Messungen. Seite 63.

Platintetraëder scheint diese Fehlerquelle sehr wesentlich verringert werden zu können. In vielen Hinsichten vorzuziehen ist die von Kahlenberg¹⁾ vorgeschlagene elektrische Heizung der Flüssigkeit (Fig. 143). Der Dampfentwickler wird besonders bei höher siedenden Flüssigkeiten in Asbestwolle eingepackt. Die überdestillierte Flüssigkeitsmenge beträgt je nach den besonderen Versuchsumständen 10—30 g. Sie wird aus der Gewichtszunahme des Kondensators bestimmt.

Über ähnliche Apparate vergl. ferner Louguinine, Ann. chim. phys. (7) 7. 281 (1896).

Neben diesem Verfahren lässt sich noch eine Abkühlungsmethode anwenden²⁾, welche darauf beruht, dass man eine gewogene Menge der Flüssigkeit in einem geeigneten Gefäss in das Kalorimeter bringt und dort verdampfen lässt. Handelt es sich um Flüssigkeiten, deren Siedetemperatur unterhalb der des Kalorimeters liegt, so braucht man nur das Verdampfen durch einen eingeschalteten Hahn zu regeln. Flüssigkeiten mit Siedetemperaturen bis 50⁰ oder 60⁰ verdampfen noch schnell genug in einem Luftstrom, um auf diese Weise untersucht zu werden, indem man sie in eine Art dünnwandiger Waschflasche bringt, welche in das Kalorimeter gesenkt wird.

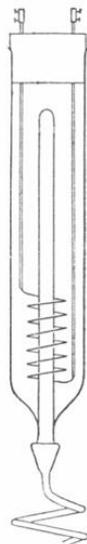


Fig. 143.

Auch kann man die Siedetemperatur durch Anwendung einer Luftpumpe bedeutend herabsetzen; man verfährt dann so, dass man ein die Flüssigkeit enthaltendes gewogenes Kölbchen durch ein Schliffstück mit einer Luftpumpe unter Zwischenschaltung eines Windkessels verbindet; zweckmässig ist auch die Einschaltung einer Vorrichtung zur Verdichtung der Dämpfe durch Anwendung von Kälte oder chemischen Absorptionsmitteln. Um das unter solchen Umständen leicht auftretende Stossen zu vermeiden, wird man gut thun, einen ganz geringen Luftstrom mittelst einer Kapillare durch die Flüssigkeit zu leiten. Der Apparat erhält dann die Form, welche in Fig. 144 schematisch angegeben ist; *C* ist das Kalorimeter, in welchem sich das Kölbchen mit der Kapillare *k* befindet; bei *l* ist die Luftpumpe angesetzt. Man hat dafür zu sorgen, dass das Dampfrohr etwa 1 cm weit ist, da sonst die Verdampfung sehr verlangsamt wird.

¹⁾ Journ. phys. chem. 5, 215 (1901). Hier zahlreiche Citate.

²⁾ Vergl. z. B. Jahn, Zeitschr. physik. Chem. 11, 87 (1893); Dieterici, Wied. Ann. 37, 494 (1889).

Durch diese Methoden erhält man die Dampfwärme unterhalb der gewöhnlichen Siedetemperatur; man berechnet sie für die Mitteltemperatur des Kalorimeters und wendet zweckmässig den Rum-

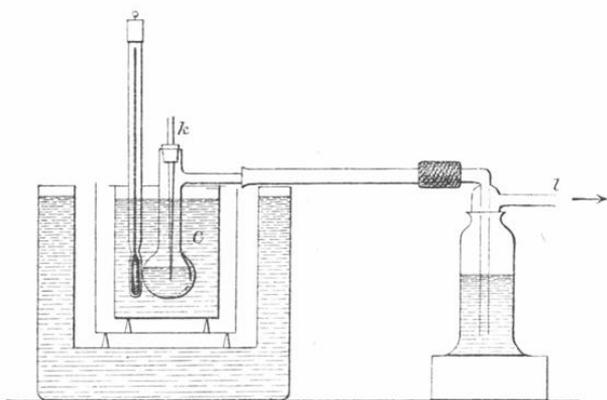


Fig. 144.

ford'schen Kunstgriff (S. 197) an. Die Dampfwärme ist eine Funktion der Temperatur und nimmt nahezu linear mit derselben ab, so dass man hat $l_t = l_0 - kt$, wo l_0 für 0° , l_t für t° gilt und k ein von der Natur der Flüssigkeit abhängiger Koeffizient ist.

Über elektrische Bestimmung der Verdampfungswärme vergl. Griffiths, Phil. Trans. **186**, A. 261 (1895); Phil. Mag. **41**, 1 (1896); Marshall und Ramsay, daselbst **41**, 38 und **43**, 27 (1897). Diese elektrischen Methoden gewinnen sehr an Bequemlichkeit, wenn der Heizdraht aus einem Material besteht, dessen Widerstand von der Temperatur unabhängig ist.

Indirekte Bestimmung der Verdampfungswärme. Mit Hülfe der bekannten Clapeyron'schen Formel lässt sich die Verdampfungswärme aus der Siedetemperatur, deren Druckkoeffizienten und den Räumigkeiten von Flüssigkeit und Dampf berechnen.

Ähnlich kann man nach Arrhenius-Beckmann die Verdampfungswärme aus dem Siedepunkt, dessen Erhöhung durch Zusatz eines nichtflüchtigen Stoffes und der Molekularkonzentration des letzteren berechnen. Vergl. hierüber Roloff, Zeitschr. physik. Chem. **11**, 7 (1893); Beckmann, Fuchs und Gernhardt daselbst **18**, 473 (1895). Über die Ausführung der Bestimmung vergl. ferner das Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen, sowie das Seite 177 über Siedepunktsbestimmungen Gesagte.

Lösungswärme. Flüssige und feste Körper, letztere im Zustande eines möglichst feinen Pulvers, werden auf die Temperatur des Kalorimeters gebracht und dann in dem Wasser desselben aufgelöst. Am bequemsten erreicht man dies häufig dadurch, dass man die Stoffe in gewogene dünnwandige Kugeln oder Cylinder einschmilzt, diese in das Kalorimeter einsenkt und nach erfolgtem Temperatúrausgleich zertrümmert, um den Inhalt zur Lösung zu bringen. Dies Verfahren versagt zuweilen in solchen Fällen, wo die Reaktion sehr heftig ist, doch kann man sich da häufig durch die Anwendung mehrerer kleiner Substanzkugeln helfen; geht das nicht, so hat man je nach der Natur des Falles auf andere Weise für eine langsame und regulierbare Wechselwirkung zwischen der Substanz und dem Wasser Sorge zu tragen. Ferner ist die Methode nicht anwendbar, wenn es sich um Salze handelt, die wie wasserfreies Natrium- und Magnesiumsulfat unter solchen Umständen zu harten Kuchen zusammenbacken, welche sich hernach nur äusserst langsam lösen. Solche Salze bringt man in ein Wägegglas, welches man nach Art der Pfefferbüchsen mit einem grobmaschigen Sieb versieht, und streut das Pulver in möglichst verteilter Zustande in das Wasser, wodurch das Zusammenbacken völlig vermieden werden kann.

Gase leitet man unmittelbar in das Wasser des Kalorimeters, wobei man je nach der grösseren oder geringeren Leichtigkeit der Absorption für eine entsprechend ausgiebige Berührung, insbesondere durch die Bildung kleiner Blasen Sorge zu tragen hat. Die Bestimmung der gelösten Menge wird wohl fast ausnahmslos durch die Analyse des Kalorimeterinhaltes erfolgen; daher ist es ohne Bedenken, wenn etwas Gas ungelöst entweicht. Denn der einzige Fehler, welcher dadurch bedingt wird, ist die Mitführung einer entsprechenden Menge Wasserdampf, dessen latente Wärme dem Kalorimeter verloren geht; doch ist, wie man sich durch Rechnung überzeugen wird, dieser Fehler meist verschwindend klein.

In theoretischer Hinsicht ist die sog. „letzte Lösungswärme“ d. h. die Lösungswärme in der gesättigten Lösung von Wichtigkeit. Man bestimmt sie entweder mittelbar dadurch, dass man die Lösungswärmen ermittelt, welche verschiedene Mengen eines Stoffes in derselben Menge Lösungsmittel entwickeln, oder unmittelbar dadurch, dass man eine übersättigte Lösung durch Berührung mit einer Spur des festen Stoffes zum Auskrystallisieren bringt. Die „letzte Lösungswärme“ kann häufig bequemer aus dem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit bestimmt werden. Vergl. hierüber das Kapitel über Löslichkeit.

Die Lösungswärme schwer löslicher Salze ergibt sich aus den Fällungswärme, wenn die reagierenden Salzlösungen als vollständig dissociiert angesehen werden können.

Kalorimeter mit Reaktionskammer. Chemische Vorgänge, welche ohne Berührung mit dem Wasser des Kalorimeters ausgeführt werden sollen, lässt man in einer Kammer erfolgen, welche in das Wasser versenkt ist und je nach dem besonderen Zweck aus Glas, Platin oder anderem Material besteht. Für sehr viele Zwecke kann man sich z. B. eines etwas weiten Probierröhrchens bedienen, welches durch den Deckel des Kalorimeters geführt wird. Die reagierenden Stoffe werden, zunächst in Glaskügelchen eingeschlossen oder sonst vor dem Eintritt in die Reaktion geschützt in die Kammer gebracht; nach erfolgtem Temperaturengleich lässt man durch Zertrümmern der Kügelchen oder sonst auf geeignete Weise den Vorgang eintreten und sorgt durch entsprechendes Rühren dafür, dass die erzeugte Wärme möglichst schnell an das Kalorimeterwasser abgeführt wird. Entwickeln sich Gase, so kann man sie mittelst eines seitlichen Ansatzes durch eine im Kalorimeter liegende Kühlschlange führen, wobei die Reaktionskammer natürlich verschlossen bleiben muss.

Reaktionen in verdünnten Lösungen. Eine grosse Anzahl von Vorgängen, namentlich die überaus wichtigen mit der Salzbildung zusammenhängenden, erfolgt auch in sehr verdünnten Lösungen so schnell, dass sie der kalorimetrischen Messung zugänglich sind. Der entsprechende kalorimetrische Apparat erlangt bei derartigen Versuchen eine besondere Gestaltung durch den Umstand, dass zwei Flüssigkeitsmengen von annähernd gleichem Volum vermischt werden müssen. Die von früheren Forschern gelegentlich gehandhabte Methode, eine der beiden Flüssigkeiten in einem dünnwandigen Becher oder Kolben unterzubringen, diesen in der anderen, im Kalorimeter enthaltenen Flüssigkeit schwimmen zu lassen, und anzunehmen, dass nach einiger Berührung beide gleiche Temperatur haben, ist für genaue Messungen nicht geeignet; vielmehr muss eine gesonderte Messung der Temperaturen beider Teile ausgeführt werden¹⁾.

Die einfachste Anordnung ist die von Berthelot (l. c.). Der eine Anteil der beiden in Reaktion tretenden Flüssigkeiten befindet sich im Kalorimeter, während der andere in einer weithalsigen Flasche enthalten ist, die auf Korkschnitten innerhalb einer

¹⁾ Vergl. indes v. Steinwehr, Zeitschr. physik. Chem. 38, 185 (1901).

spiegelnden Metallhülle steht (Fig. 145). Das eingesenkte Thermometer, das zur Beobachtung des Temperaturganges dient, kann gleichzeitig als Rührer benützt werden. Kurz vor dem Moment, wo die Flüssigkeiten vermischt werden sollen, werden Thermometer und Rührer entfernt, worauf man den Flaschenhals mit einem weichen Tuch oder einer hölzernen, mit Kork ausgelegten Zange anfasst und gleich darauf den Flascheninhalt in einem Zuge zu der im Kalorimeter befindlichen Flüssigkeit giesst.

Eine bequemere und sicherere Anordnung ist von J. Thomsen angegeben. Sie besteht in einem Gefäß mit Bodenventil, welches oberhalb des Kalorimeters so angebracht ist, dass der Inhalt sich beim Lüften des Ventils in das Kalorimeter ergießt. Es ist

praktisch, dieses Gefäß aus Glas herstellen zu lassen, denn da seine Wärmekapazität nicht in Frage kommt, so sind gläserne Gefäße nicht nur wohlfeiler, sondern allgemeiner — und wegen ihrer Durchsichtigkeit auch angenehmer — in der Anwendung. Der Apparat ist unter Fortlassung bekannter Teile in Fig. 146 gezeichnet; unten ist das Kalorimeter mit seinem Thermometer T und Rührer R , oben das Hilfsgefäß mit der gleichen Ausstattung t und r , sowie dem mittelst einer Glasstange bethätigten Ventil v . Das obere Gefäß ist natürlich gegen den Wärmeverkehr mit der Umgebung gleichfalls durch metallene Cylinder zu schützen.

Das Wesentliche bei allen diesen Anordnungen ist die Anwendung zweier Thermometer, welche beide während des ersten Teiles der Messung abgelesen werden. Sie müssen daher nach S. 70 völlig verglichen sein. Ob die Reduktion richtig ausgeführt ist, erkennt man nach Thomsons Vorgange am besten daran, dass man die beiden Gefäße mit Wasser beschickt und die beiden Wassermassen zusammentreten lässt; die nach der untenstehenden Formel 3 zu berechnende Wärmetönung

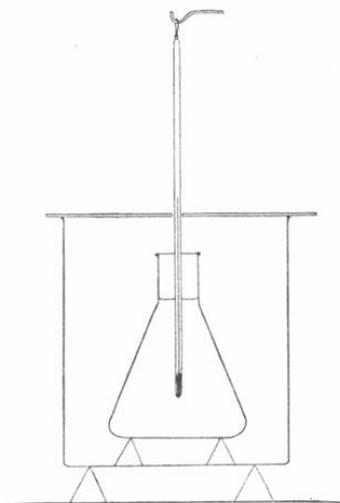


Fig. 145.

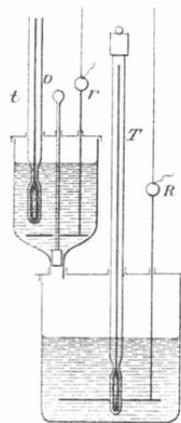


Fig. 146.

muss Null sein, und aus den Abweichungen von diesem Wert ersieht man die Fehlergrenze der Anordnung.

Um diese Fehlerquelle nach Möglichkeit zu vermeiden, ist es gut, wenn man den Temperaturunterschied beider Flüssigkeitsmengen, sowie den Wärmeaustausch mit der Umgebung (während des ersten Teils des Versuchs) möglichst klein macht. Es ist daher ratsam, den ganzen Apparat fertig beschickt längere Zeit (über Nacht) sich selbst zu überlassen.

Die im Kalorimeter auftretende Wärmetönung ergibt sich wenn A die Wärmekapazität der oberen, B die der unteren Flüssigkeit, t_a und t_b die entsprechenden Temperaturen, t die Endtemperatur (sämtlich korrigiert) und b die Wärmekapazität des Kalorimeters mit Zubehör ist, nach der Formel

$$q = A(t - t_a) + (B + b)(t - t_b)$$

wobei die Voraussetzung gemacht ist, dass die Wärmekapazität des Reaktionsproduktes gleich der Summe der Wärmekapazitäten A und B der beiden Lösungen vor der Reaktion ist. Für A und B wird (S. 193) gewöhnlich die Wärmekapazität (oder das numerisch gleiche Gewicht) des Lösungswassers oder eines dem Volum der Lösung gleichen Volums Wasser gesetzt. Beide Annahmen treffen um so mehr zu, je verdünnter die Lösungen sind.

Mit Hilfe der obigen Versuchsanordnungen kann man die mannigfachen rasch ablaufenden Reaktionen in verdünnten Lösungen untersuchen: Neutralisations-, Fällungs-, Oxydations-, Verdünnungs-Wärmen etc. Die elektrolytische Dissociations-Wärme schwacher Säuren bestimmt man in der obigen Anordnung, indem man von der direkt gemessenen Neutralisationswärme mit einer starken Base (etwa $NaOH$) die Bildungswärme von Wasser aus seinen Ionen H^+ und OH^- (137.4 K) abzieht. Vergl. auch v. Steinwehr, l. c.

Es ist nicht zu übersehen, dass durch die Anwendung zweier Thermometer eine Verdoppelung der Thermometerfehler bedingt wird und die Ausbildung eines Verfahrens derart, dass die Temperatur beider Flüssigkeiten vor dem Versuch völlig gleich gemacht wird, was durch ein passendes Thermoskop, etwa ein Thermoelement oder ein Leslie'sches Differentialthermometer mit einer Genauigkeit, welche die des Thermometers übertreffen muss, zu kontrollieren wäre, würde einen Fortschritt bedeuten, wenn der Apparat genügend einfach gestaltet werden könnte.

Verbrennungswärme. Das beste Verfahren zur Bestimmung von Verbrennungswärmen besteht in der von Berthelot ein-

geführten Verbrennung mit auf 25 Atmosphären komprimiertem Sauerstoff in einem geschlossenen Gefäß. Das Verfahren war durch die Kostbarkeit des Apparates, der mit Platin ausgekleideten „kalorimetrischen Bombe“ lange nahezu unzugänglich; nachdem aber Mahler die Platin-Auskleidung durch eine solche von Email ersetzt hat, ist der Apparat für 400 bis 500 Mk.¹⁾ käuflich und daher allgemeiner Anwendung fähig.

Der Sauerstoff wird am bequemsten in stählernen Flaschen auf 100 Atm. verdichtet²⁾ angewendet, wobei man zwei Flaschen an ein T-Rohr setzt, so dass, wenn der Druck in der einen unter 25 Atm. gefallen ist, man die Füllung bis auf diesen niederen Druck beginnt und aus der zweiten, frischen Flasche bis auf 25 Atm. ergänzt (Stohmann).

Die zu verbrennende Substanz wird, wenn sie fest ist, mittelst einer kleinen Presse (Pastillenpresse) der Apotheken in die Gestalt von Scheibchen gebracht. Flüssigkeiten werden in Ballons aus Kollodium eingeschlossen.

Die Berthelotsche Bombe (Fig. 147), resp. die Mahler'sche „Granate“ enthält im Inneren eine an einem starken Träger von Platin befestigte Schale von gleichem Metall, in welche die Substanz kommt. Dieser Träger ist am Deckel befestigt; von demselben, aber gegen elektrische Leitung isoliert, geht ein zweiter Platinstab bis in die Nähe der Schale, und zwischen beide Stäbe wird ein Stückchen haarfeinen Eisendrahts befestigt, welcher zur Zündung dient, indem er mittelst eines elektrischen Stromes glühend gemacht wird.

Durch den Deckel geht ferner mittelst einer Stopfbüchse eine der Länge nach durchbohrte Schraube, welche am Ende ein Kegelventil trägt. Sie dient zum Ein- und Auslassen der Gase.

Das Verfahren besteht darin, dass man zunächst die gewogene Substanz in das Schälchen bringt, den Eisendraht befestigt, und nun den Deckel mittelst eines zwischengelegten Bleiringes mit dem Körper der Bombe, welcher ein wenig Wasser enthält, luftdicht verschraubt. Das Schraubenventil wird durch Zurückdrehen geöffnet, mit dem

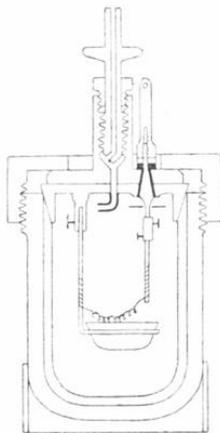


Fig. 147.

1) Bei Golaz, Paris.

2) Von Elkan, Berlin zu beziehen.

Sauerstoffcylinder verbunden, und nun wird durch Öffnen des Ventils in letzteren so viel Sauerstoff eingelassen, bis das Manometer 25 Atm. zeigt. Nun wird die „Bombe“ durch Zudrehen des Ventils verschlossen und in das Kalorimeter gebracht. Nach dem Ausgleich der Temperatur und den erforderlichen Beobachtungen über den Gang des Thermometers verbindet man den Körper des Deckels und den oben erwähnten isoliert eingesetzten Platindraht mit den beiden Polen einer kleinen Batterie, wodurch der Eisendraht erglüht, verbrennt, und durch die herabtropfenden Kügelchen von weissglühendem Oxyduloxyd die Substanz entzündet.

Bei der Berechnung wird wie gewöhnlich verfahren. Die grosse Masse der Bombe, welche aus verschiedenem Material besteht, bedingt eine möglichst sorgfältige Messung ihrer Wärmekapazität. Man kann dies empirisch thun, indem man zwei Verbrennungen derselben Substanz bei verschiedener Füllung des Kalorimeters mit Wasser ausführt. Seien diese Substanzmengen m_1 und m_2 , \mathcal{A}_1 und \mathcal{A}_2 die zugehörigen Temperaturerhöhungen, so gelten zunächst folgende Gleichungen

$$\frac{q_1}{m_1} = \mathcal{A}_1 (K + k_1), \quad \frac{q_2}{m_2} = \mathcal{A}_2 (K + k_2)$$

wo q_1 und q_2 die entwickelten Wärmemengen, K die gesuchte Wärmekapazität der Bombe und k_1 , resp. k_2 die Wärmekapazitäten des Kalorimeters sind. Da wegen Anwendung derselben Substanz ferner $\frac{q_1}{m_1} = \frac{q_2}{m_2}$ sein muss, so gilt $\mathcal{A}_1 (K + k_1) = \mathcal{A}_2 (K + k_2)$ und

$$K = \frac{k_2 \mathcal{A}_2 - k_1 \mathcal{A}_1}{\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2}$$

Da es sich um eine Differenzbestimmung handelt, sind die Verhältnisse der Genauigkeit nicht sehr günstig; man hat daher die Versuche mehrfach zu wiederholen.

Auch kann man die Wärmekapazität der Bombe bestimmen, indem man eine Substanz von bekannter Verbrennungswärme, z. B. Naphtalin (9693 cal. pro Gramm) verbrennt, und aus der Gleichung $\frac{q}{m} = \mathcal{A} (K + k)$ den Wert von K berechnet, indem $\frac{q}{m} = 9693$ ist, und \mathcal{A} sowie k sich aus der Beobachtung ergeben.

Genauerer über das Arbeiten mit der kalorimetrischen Bombe siehe bei Berthelot, Therm. Mess. Seite 76, Stohmann, Journ.

f. prakt. Chem. 39, 503 (1889), Langbein, Zeitschr. angew. Chem. 1900, 1227.

Von Korrekturen ist ausser der gewöhnlichen für den Temperatureaustausch mit der Umgebung die Verbrennungswärme des Eisendrahts mit 1572 cal. pro Gramm in Rechnung zu bringen. Ferner bildet sich stets etwas Salpetersäure auf Kosten des im Sauerstoff vorhandenen Stickstoffs. Die Bildungswärme der Salpetersäure beträgt 14900 cal. für ein Mol in verdünnter wässriger Lösung; man bestimmt die gebildete Menge durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkali.

Über das Verfahren bei Stoffen, die Schwefel, Chlor, Brom oder Jod enthalten, sind die Arbeiten von Berthelot und seinen Schülern nachzusehen¹⁾.

Das Eiskalorimeter. Ein für bestimmte Zwecke sehr geeignetes Instrument ist das von Bunsen erfundene Eiskalorimeter, welches den Vorzug besitzt, sehr kleine Wärmemengen noch messbar zu machen, dagegen freilich den Nachteil umständlicher Herichtung und Wartung. Seine Genauigkeit wird vielfach überschätzt; der relative Fehler wird dem des Flüssigkeitskalorimeters, beiderseits normale Verhältnisse vorausgesetzt, annähernd gleich sein. Der wesentlichste Vorteil des Eiskalorimeters besteht in seiner Unabhängigkeit von der Zeit; da es bei konstanter Temperatur bethätigt wird, so kann der Wärmeaustausch mit der Umgebung auf Null gebracht werden, und man wird in den Stand gesetzt, sehr langsam verlaufende Wärmetönungen mit fast derselben Genauigkeit zu messen, wie augenblickliche.

Das Bunsensche Eiskalorimeter besteht aus zwei in einander gesetzten und verschmolzenen gläsernen Cylindern, Fig. 148, deren Zwischenraum mit Wasser und Quecksilber gefüllt ist. Das Wasser wird zunächst einige Zeit in einem Becherglase ausgekocht; gleichzeitig bringt man in den ringförmigen Raum des Kalorimeters etwas Wasser, welches gleichfalls im Sieden erhalten wird; schliesslich taucht man das Seitenrohr des Kalorimeters in das Wasser im Becherglase und entfernt die Flamme unter dem Kalorimeter: das Wasser steigt dann luftfrei hinein. Ist das Kalorimeter gefüllt, wobei regelmässig noch eine kleine Dampf-Luftblase nachbleibt, so

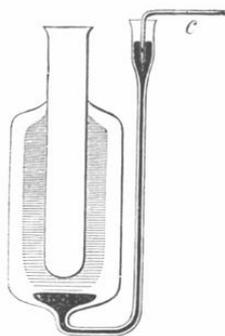


Fig. 148.

¹⁾ A. ch. ph. 22, 173 (1891); 23, 507 (1891). Thermochem. Mess. Seite 100.

lässt man diese in dem schmalen Rohr aufsteigen und füllt Quecksilber hinein, während das Kalorimeter aufrecht gehalten wird. Während des Erhaltens muss man Sorge tragen, dass das Seitenrohr stets mit Quecksilber gefüllt bleibt; schliesslich lässt man durch Neigen des Kalorimeters Wasser in das Seitenrohr übertreten, das man durch Quecksilber verdrängt, bis das Volum des letzteren mindestens $\frac{1}{10}$ vom Volum des Wassers ist.

Alsdann wird das Kalorimeter in Eis gesetzt; nach der Abkühlung auf annähernd 0° bringt man in den inneren Cylinder eine gelegentlich zu erneuernde Kältemischung aus Eis und Alkohol, bis sich dieser mit einem Cylinder von Eis umkleidet hat, welcher die äussere Wand des Kalorimeters nahezu erreicht. Dabei tritt ein grosser Teil des Quecksilbers wieder aus.

Unterdessen hat man ein Gefäss aus Glas oder Porzellan, dessen Grösse so bemessen ist, dass das Kalorimeter darin bis nahe zum oberen Ende des inneren Rohres versenkt werden kann, mit destilliertem Wasser und reinem Eis gefüllt, und es in einem grösseren Gefäss (einem hölzernen Zuber) fest aufgestellt, so dass es von allen Seiten mit Eis umgeben werden kann. Das vorbereitete Kalorimeter wird in einem übergreifenden Deckel befestigt, welcher auf das innere Gefäss passt, in dieses versenkt, worauf das Ganze in dem grösseren Gefäss vollständig in Eis verpackt wird. Vorher war die Kältemischung aus dem inneren Cylinder entfernt, und dieser zu einem Viertel mit reinem Wasser gefüllt worden.

Da das Bunsensche Kalorimeter auf der Messung der durch die Schmelzung des Eises bewirkten Volumänderung beruht, so ist eine Vorrichtung anzubringen, welche diese zu bestimmen gestattet. Bunsen benutzt dazu ein im rechten Winkel gebogenes eingeteiltes Kapillarrohr, welches mittelst eines weichen Korkstopfens in das Seitenrohr gesetzt wird, so dass der längere geteilte Schenkel horizontal liegt. Man drückt den Stopfen so tief ein, dass das Quecksilber nahe am Ende der Kapillare steht. Denn da bei Zufuhr von Wärme und entsprechendem Schmelzen des Eises das Volum sich vermindert, so macht das Quecksilber in der Kapillare rückläufige Bewegungen.

Diese ursprüngliche Anordnung hat mancherlei Mängel, und ist von Schuller und Wartha durch folgende ersetzt worden. Eine starkwandige Röhre von etwa 1 mm lichtigem Durchmesser wird am Ende gleichförmig zugeschlossen und dann vorsichtig abgeschliffen, bis eine kleine scharfrandige Öffnung entstanden ist (Fig. 149 b). Die Röhre wird dann zweimal gebogen und in dem Kalorimeter

befestigt. Unter die Öffnung kommt ein gewogenes Porzellanschälchen mit Quecksilber. Die Messung besteht darin, dass das bei einer Reaktion eingezogene Quecksilber nicht gemessen, sondern gewogen wird, wodurch man die kapillaren Reibungswiderstände im Rohr, welche erhebliche Fehler verursachen können, ganz vermeidet. Bei jedem Fortnehmen des Quecksilberschälchens muss sofort ein anderes (gewogenes!) untergeschoben werden,

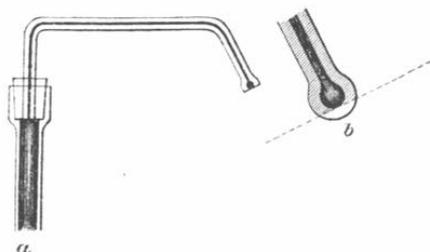


Fig. 149.

Luft eindringt. Will man die Bequemlichkeit, den Verlauf des Vorganges anschaulich beobachten zu können, nicht einbüßen, so kann man das Quecksilber in der Kapillare durch eine geeignetere Flüssigkeit, z. B. gefärbtes Petroleum ersetzen. Man benutzt dann die Anordnung Fig. 150, welche gestattet, durch Öffnungen des Hahnes jederzeit das Petroleum an das obere Ende des Skalenrohres *rr* treten zu lassen; letzteres muss

schräg aufwärts liegen, damit der Flüssigkeitsfaden eine gute Ablesung gewährt. Um schliesslich die Vorteile beider Methoden zu vereinigen, kann man bei *a* eine Abzweigung ansetzen, an welcher durch ein Schliffstück ein Rohr wie Fig. 150 befestigt wird; damit jede der beiden Vorrichtungen selbständig gebraucht werden kann, ist an der Stelle ein Dreiweghahn einzuschalten.

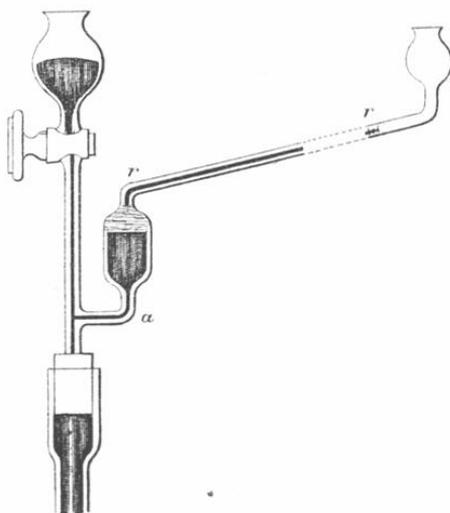


Fig. 150.

Das Kalorimeter ist gleich nach der Herrichtung nicht zu brauchen, vielmehr macht sich zunächst noch infolge der sich vollziehenden Temperaturengleichung eine starke Bewegung

des Fadens geltend, die nach einem oder zwei Tagen gewöhnlich zwar nicht zum Stillstande kommt, aber regelmässig wird. Am günstigsten liegt der Fall, wenn eine langsame Volumvermehrung,

entsprechend einem Abschmelzen des Eises im Kalorimeter, eintritt. Man kann durch vorsichtigen Zusatz sehr kleiner Mengen eines Salzes zu dem Eiswasser, welches das Kalorimeter umgiebt, die Aussentemperatur zum Sinken bringen, bis die freiwillige Bewegung des Fadens praktisch gleich Null wird. Auf andere Weise hat man diese letzte Regelung in seiner Gewalt, wenn man den messenden Teil mittelst eines zweimal rechtwinklig gebogenen Zwischenstückes mit zwei drehbaren Schliften nach oben und unten beweglich macht. Da der Schmelzpunkt des Eises durch Vermehrung des Druckes sinkt, durch Verminderung desselben sich hebt, so hat man die Möglichkeit, die Schmelztemperatur im Kalorimeter mit der seiner Hülle auszugleichen.

Die Berechnung der an das Kalorimeter abgegebenen Wärmemengen ist am einfachsten in dem Falle, dass man das eingesogene Quecksilber wägt: 1 cal. gleich 0.0154 ± 0.0001 g Quecksilber, oder $1 K = 1.54 \pm 0.01$ g¹). Wendet man ein Skalenrohr an, so bestimmt man die Kalorie empirisch, indem man eine in ein dünnwandiges Kügelchen eingeschmolzene Wassermenge auf eine bekannte Temperatur vorwärmt, und im Kalorimeter sich abkühlen lässt.

Die Ausschläge im Kalorimeter erfolgen sehr langsam, so dass jeder Versuch eine bis zwei Stunden, unter Umständen auch längere Zeit, in Anspruch nimmt. Jedenfalls ist er so lange fortzuführen, bis das Kalorimeter sich wieder als in völlig stationärem Zustande befindlich erweist²).

Elftes Kapitel.

Optische Messungen.

Brechungskoeffizienten. Allgemeines. Der Brechungskoeffizient ist das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit des Lichtes im leeren Raume und in dem fraglichen Stoff. Praktisch wird der Brechungskoeffizient stets in Verhältnis zu atmosphärischer Luft bestimmt, und ist mit 1.00029, dem Brechungskoeffizienten der letzteren gegen den leeren Raum, zu multiplizieren, um ihn auf den

¹) Vergl. v. Zakrzewski, Wied. Ann. **47**, 155 (1890).

²) Über Einzelheiten: Dieterici, Wied. Ann. **33**, 417 (1888), **37**, 496 (1889) Mond, Ramsay und Shields, Zeitschr. physik. Ch. **25**, 660 (1898).