

Ueber die Bestimmung von Lösungswärmen mittelst des Eiskalorimeters von Bunsen.

Von

P. E. Neumayr.

(Mit einer lithografierten Karte.)

Das Eiskalorimeter von Bunsen lässt seiner Theorie nach erwarten, dass es in hohem Grade geeignet sein müsse, die Wärmemengen zu messen, welche bei chemischen Processen entwickelt oder absorbirt werden. Dennoch sind bis jetzt nur wenige solche Messungen (Verbrennungswärmebestimmungen von Schüller und Wartha und von Than) ausgeführt worden. Ich habe desshalb versucht, die Anwendbarkeit des Instrumentes zur Messung der Lösungswärme von Salzen zu prüfen. Ich wählte dazu einerseits das salpetersaure Ammoniak aus dem Grunde, weil dessen Lösungswärme bereits von Dr. Tollinger¹⁾ untersucht worden ist, und daher zur Controlle dienen kann, dann das Schwefelcyankalium, weil sich dasselbe nach den vorhandenen Angaben durch die Tiefe der Temperatur auszeichnet, bis zu welcher es durch seine Auflösung die Flüssigkeit erniedrigt. Bevor ich zur Mittheilung der Resultate schreite, will ich über Instrument und Methode einige Bemerkungen vorausschicken.

I. Ueber das Eiskalorimeter und dessen Behandlung.

A. Das Instrument.

Damit das Instrument allgemein brauchbar sei, müssen besonders folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Das eprouvettenförmige Glas, in welches die zu unter-

¹⁾ Sitzbr. der k. Akademie der Wissensch. Bd. LXXII,

suchende Substanz eingeführt werden muss, soll möglichst genau zylindrisch sein; namentlich darf dasselbe nicht an der Stelle, wo es in den umgebenden Glaszylinder eingeschmolzen ist, sich verengen. Eine solche bedeutende Verengung könnte das Instrument zu den meisten Versuchen gänzlich untauglich machen, da von der eingeführten Substanz eine verhältnissmässig grosse Menge, die sich noch dazu auf keine Weise bestimmen lässt, hängen bliebe.

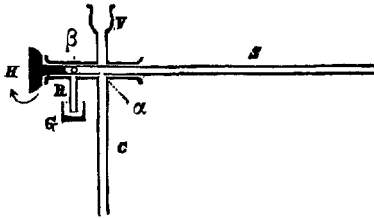
2. Das weitere Glasgefäss, in welchem die genannte Eprouvette eingeschmolzen ist, erweist sich am vortheilhaftesten, wenn es der Zylinderform möglichst nahe gebracht ist; sein Durchmesser dürfte drei bis viermal so gross sein als der der Eprouvette, was nicht nur die Erzeugung von grösseren Eismengen im Innern ermöglicht, sondern auch grössere Sicherheit bietet, dass keine zu messende (negative oder positive) Wärme bis zur äusseren Umhüllung geleitet werden und so für das Messen verloren gehen kann. Bezüglich des Durchmessers des eprouvettenförmigen Gefässes lässt sich keine allgemeine Regel angeben; derselbe würde am besten für jede Art von Versuchen besonders gewählt; doch dürfte man mit einem Instrumente, bei welchem er 25 bis 30 mm. beträgt, die meisten Versuche ausführen können.

3. Die Stelle, wo das Skalenrohr in das Instrument eingefügt ist, soll wenigstens mit dem oberen, offenen Ende des erwähnten eprouvettenförmigen Glases in gleicher Höhe liegen, damit dieselbe auch wenn das Instrument gehörig mit Schnee umgeben ist, noch frei bleibe.

Was die Art und Weise dieser Einfügung betrifft, so ist der doppelte Zweck, dem sie dienen muss, wohl im Auge zu behalten; sie soll nämlich einerseits luftdichten Verschluss herstellen, anderseits jedoch die Möglichkeit gewähren, den Stand des Quecksilbers im Skalenrohre vor jedem Versuche nach Belieben zu reguliren. Bunsen selbst besorgte dieses einfach mit Hilfe eines Korkes; doch scheint diese Art wenig Sicherheit zu bieten gegen ein Vorrücken des Quecksilberstandes während des Versuches, wodurch derselbe vereitelt

würde. Ein Instrument kam mir zu Gesichte, bei welchem die Skalenröhre einfach eingeschliffen war; es ist klar, dass auf solche Weise von einem Reguliren des Quecksilberstandes keine Rede sein kann und somit das Instrument als untauglich bezeichnet werden muss. Eine sehr einfache Art hat Pfaundler vorgeschlagen und auch zur Ausführung bringen lassen. Dabei erweitert sich der engere Schenkel des Instrumentes zu oberst in ein kleines Gefäss, das mit Quecksilber gefüllt ist; unter diesem Gefässe ist ein Glashahn eingeschliffen, dessen verlängerte Axe selbst das Skalenrohr ist. Von der Stellung des Hahnes, in welcher das Skalenrohr mit dem Instrumente kommuniziert, braucht man denselben einfach um 180° zu drehen, damit vom oberhalb befindlichen Gefässe Quecksilber in die Röhre einfließen kann während eine zweite Bohrung des Hahnes gestattet, die Röhre gänzlich abzuschliessen und das Instrument mit dem erwähnten Gefässe in Kommunikation zu setzen, wodurch man z. B. das beim Erzeugen des Eiszylinders im Instrumente abfließende Quecksilber im genannten Gefässe sammeln kann. Da der Hahn von Geisler in Bonn sehr sorgfältig gearbeitet war, konnte ich mich leicht überzeugen, dass kein Eindringen von Luft oder anderweitige Verunreinigung des Quecksilbers zu befürchten war. Diese Vorrichtung hatte beim Reguliren des Quecksilbers vorzugsweise nur das Füllen der Röhre im Auge, was auch allein nothwendig ist, so lange mit dem Instrumente nur positive Wärme gemessen wird, wie dies bei der Bestimmung der spezifischen Wärme immer und auch bei anderen Untersuchungen grösstentheils der Fall ist. Für derartige Versuche erwies sich denn auch dieselbe als vollkommen zweckensprechend und, wenn man noch ihre Einfachheit in Betracht zieht, als ganz besonders empfehlenswerth. Da jedoch auch Versuche auszuführen sind, bei denen Kälte zu messen ist, folglich durch die Versuche selbst die Röhre sich mit Quecksilber füllt, also beim Reguliren vor jedem Versuche dieselbe zu entleeren ist und da die eben beschriebene Vorrichtung diese Art von Versuchen nicht

besonders berücksichtigt, so erlaube ich mir eine kleine Abänderung derselben anzudeuten, welche für diesen Fall die Handhabung des Instrumentes bequemer machen dürfte, wenn sie auch bei anderen Versuchen der erwähnten einfacheren an Werth nachsteht. Es würde dabei dieser Theil des Instrumentes ungefähr eine Einrichtung bekommen, wie sie die nebenstehende Figur andeutet. Der Hahn H, dessen verlängerte Axe wie früher das Skalenrohr bildet, hätte zwei seitliche Bohrungen bei α und β , die um 90° von einander abstehen, aber, wie die Figur andeutet, nicht in derselben



Vertikalebene liegen und beide bloss einseitig sind. In der angedeuteten Stellung wäre das Skalenrohr S mittels der Röhre C mit dem übrigen Theile des Instru-

mentes in Verbindung; bei einer Drehung um 90° in der Richtung des Pfeiles wäre α abgesperrt, hingegen könnte bei β Quecksilber aus der Röhre S in ein untergestelltes Gefäß G abfließen. Bei einer Drehung um weitere 90° wäre β wieder abgesperrt, durch α könnte aus dem Gefäße V vorrätiges Quecksilber in die Röhre S einfließen. Um eine direkte Verbindung zwischen V und C herzustellen, müsste in der Vertikalebene von α noch eine zweite Bohrung durch den ganzen Hahn sich befinden, die mit der Bohrung β parallel, von der Längsbohrung des Hahnes aber gänzlich isolirt wäre; so könnte bei einer Drehung um weitere 90° von der zuletzt angegebenen, oder um 90° im entgegengesetzten Sinne von der ersten Stellung aus V mit C in Verbindung gebracht werden, während α und β abgeschlossen wären. Uebrigens könnte man auf diese direkte Verbindung auch ganz Verzicht leisten; nur müsste man in diesem Falle bei der ersten Füllung des Instrumentes so

viel Quecksilber hineingeben, dass dasselbe, noch ehe der Eiszylinder im Instrumente gebildet ist, die Röhre C vollständig ausfüllte, also ein Sinken des Quecksilbers in dieser Röhre unmöglich wäre. Das bei der Erzeugung des Eiszylinders übertretende Quecksilber müsste man durch S abfließen lassen, und nachträglich in V einfüllen.

4. Schüller und Wartha, die mit diesem Instrumente einige Versuche ausführten ¹⁾, ersetzen die ganze Skalenvorrichtung durch Wägungen des abgeflossenen, beziehungsweise eingesaugten Quecksilbers. Der Vortheil dieses Verfahrens scheint mir sehr fraglich; denn abgesehen davon, dass die Wägungen im Vergleiche zu den Skalenablesungen sehr zeitraubend sind, ist es gewiss keine leichte Aufgabe beim Fortnehmen des zu wägenden Quecksilbergefäßes vom Apparate dafür zu sorgen, dass gerade so viel Quecksilber an der Ausflussröhre hängen bleibe, als beim Unterstellen desselben daran hing; ferner ist hier eine Beobachtung des ganzen Verlaufes der Wärmeentwicklung geradezu unmöglich; und doch ist diese nothwendig, wenn man das unten angegebene Verfahren zur Ermittlung der Resultate benützen will oder muss. Es zeigt nämlich eine einfache Ueberlegung, dass es, wenn nicht unmöglich, so doch äusserst schwer ist, den Stand des Quecksilbers in der Röhre (beziehungsweise in dem untergestellten Gefässe) konstant zu erhalten, und zwar hauptsächlich aus zwei Gründen. Erstens lässt es sich nicht machen, dass in das eprouvettenförmige Glas von oben gar keine Wärme eindringe, namentlich nicht, wenn in demselben auch umgerührt werden soll. Fürs zweite trägt noch ein Umstand dazu bei, dass (auch die Umgebungstemperatur genau gleich 0° C. vorausgesetzt) fortwährend Eis im Kalorimeter schmelzen muss. Es steht nämlich dieses Eis unter einem stärkeren Drucke als der umhüllende Schnee; denn während letzterer bloss dem Luftdrucke ausgesetzt ist, hat jenes ausserdem noch den Ueberdruck einer Quecksilbersäule

¹⁾ Ber. d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. VIII. S. 101.

zu tragen, die freilich nach der Grösse des Instrumentes verschieden ist, jedoch bei Instrumenten von brauchbaren Dimensionen jedenfalls 150 bis 200 mm. betragen muss, wodurch der Schmelzpunkt des Eises, wenn auch nicht für das Thermometer, so doch für dieses empfindliche Instrument merklich tiefer zu stehen kommt. Dazu könnte man noch bemerken, dass die Temperatur des umhüllenden schmelzenden Schnees auch die des schmelzenden Eises ist, somit schon deshalb ein wenn auch für gewöhnliche Beobachtungen nicht wahrnehmbares Schmelzen des Eises stattfinden muss. Diese Ueberlegung und die thatsächliche Erfahrung bewogen mich auf die Herstellung eines konstanten Standes gänzlich zu verzichten und dafür die von Bunsen angedeutete Korrektion anzubringen, die ich zugleich mit den übrigen Korrektionen später beschreiben werde.

Aus dem zweiten der angeführten Gründe scheint mir auch der Vorschlag von E. Reichert ¹⁾ das Skalenrohr vertikal zu stellen, gänzlich unannehmbar; denn, da die Länge der Röhre doch ungefähr 1000 mm. betragen muss, so würde dieser Ueberdruck, wenn die Röhre gefüllt ist, mehr als eine Atmosphäre ausmachen; ausserdem wäre er gar nicht einmal konstant, und würde somit eine viel komplizirtere Korrektion bedingen, so dass die geringe Unbequemlichkeit der horizontalen Skala der Mühe der Berechnungen der Korrektionen vorzuziehen sein dürfte.

5. Um die Bedienung des Instrumentes zu erleichtern, und von der gänzlichen Reinheit des Schnees absehen zu dürfen, stellten Schüller und Wartha das Instrument zunächst in ein Gefäss mit destillirtem Wasser und umgaben dieses mit Schnee. Diese Vorrichtung, wenn sie auch den angestrebten Zweck, den Stand des Quecksilbers konstant zu erhalten, nicht vollkommen erreichen kann, wie wir oben gesehen, ist doch sehr nützlich; denn einmal erreicht sie doch wenigstens theilweise ihren Zweck, da mit ihrer Hilfe

¹⁾ Carl's Repertorium XII, 2. (1876.)

auch unreiner Schnee dieselben Dienste thut, wie ohne sie der reinste. Ausserdem aber ist sie ein vortreffliches Schutzmittel für das Instrument selbst, welches ohne diese Vorrichtung beim Nachfüllen von Schnee leicht Schaden leidet.

B. Prüfung und Aufstellung des Instrumentes.

Auch hierüber glaube ich mit Recht in diesem allgemeinen Theile einige ausführlichere Bemerkungen machen zu dürfen, da dieselben aus der Erfahrung geschöpft vielleicht einem Anderen, der das Instrument zu benützen gedenkt, manche traurige Erfahrung ersparen dürften; die Angaben Bunsen's setze ich hiebei voraus.

1. Füllung des Instrumentes. Da es nicht gerathen ist, den Apparat direkt an der Luft zu erhitzen, lasse man denselben zuerst nur mässig erwärmen (etwa am Ofen); in einem anderen Gefässe bringe man destillirtes Wasser zum Kochen und lasse selbes wieder auf etwa 50° C. abkühlen, und fülle damit den Apparat zur Hälfte; erwärme ihn hierauf auf etwa 80° C. über der Spirituslampe, bringe ihn umgestürzt unter die Luftpumpe, so dass der offene Schenkel in ein Gefäss mit Wasser von etwa 60° C. taucht, bringe durch Auspumpen der Luft das Wasser im Apparate und im vorgelegten Gefässe zum Sieden, lasse wieder Luft eintreten, wodurch Wasser in den Apparat getrieben wird. Dieses wiederhole man so lange bis der ganze Apparat mit Wasser gefüllt ist. Eine kleine allenfalls noch in der Krümmung der Röhre befindliche Luftblase lasse man durch geeignetes Neigen des Instrumentes, nachdem man es unter der Pumpe herausgenommen, im engeren Schenkel aufsteigen, aus dem das Wasser ohnehin wieder entfernt wird. Hierauf schüttet man mittels einer Kapillarröhre Quecksilber, das zuerst zum Sieden erhitzt und hernach wieder auf ungefähr 50° C. abgekühlt worden, durch die enge Röhre ein, und bringt es durch Neigen in das weite Gefäss, bis es in diesem die gewünschte Höhe erreicht hat. Das Wasser in der

engeren Röhre, das auf diese Weise von dem in dem weiten Gefässe abgesperret ist, saugt man mittels einer Kapillarröhre heraus, erhitzt den Apparat auf 100° C., um das Quecksilber zu trocknen. Um die im leeren Theile des engeren Schenkels nach Abkühlung des Apparates sich ansetzende Feuchtigkeit zu entfernen, muss derselbe längere Zeit am warmen Ofen oder an der Sonne stehen bleiben. Hierauf wird auch dieser Theil noch wie früher mit Quecksilber gefüllt.

2. Erzeugung des Eiszylinders. Jetzt bringe man das Instrument an seinen definitiven Platz, setze das Skalenrohr ein und beginne die Erzeugung des Eises. Anstatt der komplizirten Vorrichtung, die Bunsen angibt, verwendete ich einfach zwei Messinggefässe, die in den *aprouvettenförmigen* Theil des Apparates passten; in diesen wurden sie dann abwechselnd mit einer Kältemischung gefüllt hineingestellt. Um eine bessere Leitung herzustellen, war in demselben etwas Weingeist. Wenn während der Dauer der Versuche die Eismenge zu klein wurde, gab ich einfach eine etwas grössere Quantität von dem gerade in Untersuchung befindlichen Salze nebst reinem Schnee in den Apparat unmittelbar hinein und erhielt so in 10 bis 20 Minuten leicht die erforderliche Eismenge wieder.

Anmerkung. Wenn man in das Gefäss, das den Quecksilbervorrath enthält, nur das aus dem Instrumente selbst bei der Bildung des Eiszylinders ausgetretene Quecksilber hineingibt, so kann man dieses während der ganzen Dauer der Versuche als bequemes Maass der noch im Instrumente vorrätigen Eismenge benützen.

3. Prüfung der Skala. Diese muss zuerst sorgfältig kalibrirt sein. Die Bestimmung des konstanten Faktors zur Verwandlung der Skalenablesungen in Wärmeeinheiten kann ausser der von Bunsen angegebenen Weise auch auf rein empirischem Wege erfolgen, die den Vortheil bietet, dass die Beobachtungsfehler durch die Rechnung völlig verschwinden. Die Methode besteht in Folgendem: Nachdem

man sich durch rohe Versuche überzeugt hat, dass eine bestimmte Anzahl Theilstriche ungefähr einer Wärmeeinheit entsprechen, nimmt man von einem Körper, dessen spezifische Wärme man vorher genau kennt, eine solche Menge, dass sie auf 100^0 erwärmt und in den Apparat eingeführt, voraussichtlich den grösseren Theil der Skala des Quecksilbers entleeren. Aus dem genauen Gewichte der eingeführten Menge und deren spezifischer Wärme berechnet sich die eingeführte Wärmemenge, aus dieser und den Skalenablesungen die Konstante. Es ist

$$c = \frac{w}{a}$$

wenn w die eingeführte Wärme, a der abgelesene Ausschlag des Quecksilbers in der Skala ist.

C. Fehlerquellen und deren Beseitigung.

Fehler können im Allgemeinen entspringen:

1. Aus der Unsicherheit der Wägungen. Der Einfluss dieser Fehler lässt sich nur bei jeder Art von Untersuchungen eigens bestimmen. Sie sind daher hier nicht abzuhandeln.

2. Von fehlerhaftem Einschütten des zu untersuchenden Stoffes. Ist nämlich der Apparat zu enge, oder ist die Eprouvete schon oberhalb der Stelle, an der sie in das umgebende Gefäss eingefügt ist, feucht, oder verengt sie sich an genannter Stelle, so entsteht ein Fehler dadurch, dass der eingeführte Stoff an die Wände anstösst und dadurch eine kleine Aenderung der Temperatur erleidet, oder wenn die Substanz pulverig oder flüssig ist, theilweise an den Wänden hängen bleibt. Dieser Fehler lässt sich nicht bestimmen, muss daher durch geeignete Konstruktion des Apparates und gehörige Vorsicht beim Versuche selbst vermieden werden. Die Vorrichtung, die Reichert ¹⁾ angibt zur Einführung des Stoffes, bietet in dieser Beziehung manchen

¹⁾ a. a. O.

Vortheil, und dürfte zu verschiedenen Versuchen nach Bedarf geändert zu verwerthen sein.

3. Ungenaue Temperaturbestimmung des eingeführten Stoffes bedingt auch einen Fehler, dessen Einfluss wie der der unsicheren Wägungen jedesmal speziell zu bestimmen ist.

4. Die Fehler, die durch Ungenauigkeiten in den Ablesungen an sich begangen werden können, werden einmal schon durch die Multiplikation mit der Konstanten für das Endresultat kleiner, als sie an sich sind; wie weit dasselbe durch die übrigen erforderlichen Umrechnungen der Fall ist, muss wieder durch spezielle Erörterungen festgestellt werden.

5. Der Fehler, der aus dem Bewegen des Quecksilbers in der Skala in Folge der Konstruktion des Instrumentes und der schon erwähnten äusseren Einflüsse entstehen könnte, wird dadurch folgendes Verfahren eliminirt: Man beobachtet einmal den Stand des Quecksilbers einige Zeit vor dem Einschütten des Stoffes, dann unmittelbar vor dem Einschütten, dann wenn das Quecksilber wieder in den regelmässigen Gang gekommen ist und endlich nach einiger Zeit noch einmal, wobei man sich jedesmal die Zeit notirt. Nun berechnet man, wie viel in der Zeiteinheit (Minute) das Quecksilber zwischen der ersten und zweiten und zwischen der dritten und vierten Ablesung vor- oder rückwärts gegangen ist, nimmt aus beiden Zahlen das arithmetische Mittel, multipliziert dieses mit der Zahl, welche die Zeiteinheiten, die zwischen der zweiten und dritten Ablesung vergangen sind, die so gefundene Zahl wird dann zu der Differenz zwischen der zweiten und dritten Ablesung addirt oder subtrahirt, je nachdem die Bewegung in den beiden Grenzperioden im entgegengesetzten oder gleichen Sinne erfolgte, wie während der eigentlichen Versuchsperiode, d. i. zwischen der zweiten und dritten Ablesung. Ein Beispiel wird dieses klar machen:

Zeit	korrig. Ablesung.	Differenz für 1 Minute
0	942,9	
45	939,9	0,078
63	249,0	0,091
85	247,0	0,084

In dieser kleinen Tabelle sei ein Versuch dargestellt. Vor dem Versuche bewegt sich das Quecksilber rückwärts und zwar in der Minute um $\frac{942,9 - 939,9}{45} = 0,078$, ebenso nach

dem Versuche um $\frac{249 - 247}{85 - 63} = 0,091$. Diese beiden Werthe

sollten eigentlich identisch sein; weil jedoch dieses nicht jedesmal ganz genau der Fall ist, habe ich absichtlich ein Beispiel angeschrieben, in dem ein auffallender Unterschied sich findet, um auch diesen Fall klar zu machen. Wenn nun beide Werthe gleich sind, so kann ich ohne Zweifel annehmen, dass auch in der Mittelperiode ohne Versuch dieselbe Bewegung stattgefunden hätte, so aber neben oder gegen die durch den Versuch bewirkte Bewegung (hier neben derselben) auch stattgefunden hat. Die Bewegung, die der Versuch verursacht hat, wird also um das kleiner sein, als die Ablesungen am Anfang und Ende der zweiten Periode anzeigen, was die für die erste und dritte Periode ermittelte Bewegung während der zweiten Periode ausmacht. Hat man für die erste und dritte Periode nicht das gleiche Resultat gefunden, so lässt man für die Mittelperiode das arithmetische Mittel gelten. Somit wäre in diesem Beispiele die Korrektur = — $(63 - 45) \cdot 0,084 = 1,5$. Der Fehler, den ich durch Einsetzen des arithmetischen Mittels begehe, ist jedenfalls für die Zeiteinheit kleiner als der Unterschied $0,091 - 0,078 = 0,013$; also im Ganzen kleiner als $(63 - 45) \cdot 0,013 = 18 \times 0,013 = 0,234$. Um auch diesen Fehler und seinen Einfluss auf das Resultat zu berücksichtigen, addirt man diesen Fehler zu dem unter 4. erwähnten, und berechnet dann den Einfluss beider gemeinschaftlich. Da der hier behandelte Fehler in der That nie so gross wird, als ich in diesem Beispiele angenommen habe, sieht man auch leicht, dass derselbe die Genauigkeit der Beobachtungen nicht vermindert, da die mit unbewaffnetem Auge gemachten Ablesungen wol kaum eine so grosse Genauigkeit bieten können.

6. Eine andere Quelle von Ablesungsfehlern könnten

die Kapillaritätserscheinungen bilden. Doch werden diese in den meisten Fällen gänzlich vernachlässigt werden können; denn es kann ja die Röhre, ohne der Empfindlichkeit einen bedeutenden Eintrag zu thun hier viel weiter sein als z. B. die Thermometerröhren sind; durch eine kleine Erschütterung der Röhre vor dem Ablesen wird dann diesem Uebel leicht und ergiebig abgeholfen.

7. Einer besonderen Erwähnung werth ist noch der Einfluss der Zimmertemperatur auf die Richtigkeit der Ablesungen. Wie leicht einzusehen ist, muss das ausfliessende Quecksilber bei einer Temperatur von 0° C. gemessen, beziehungsweise die Messung auf diese Temperatur reduziert werden. Zu beachten ist dabei Folgendes: Das Quecksilber in dem mit Schnee bedeckten Theile des Instrumentes hat offenbar die Temperatur 0° C.; oberhalb erhöht sich diese Temperatur nur allmählig, bleibt jedoch in der Regel etwas kleiner als die Zimmertemperatur; man sollte daher diese Temperatur jedesmal eigens mit einem feinen Thermometer messen und so die Ablesung korrigiren. Doch ist diese Korrektur so klein, dass sie bei einer tausendtheiligen Skala nur ungefähr 0,2 Theilstriche per Grad betragen kann. Dazu kommt noch, dass eigentlich bloss die Temperaturerhöhung zu beachten wäre, welche jenes Quecksilber erleidet, das aus den schneebedeckten Theilen des Instrumentes in die unbedeckten gelangt; diese aber, da jenes Quecksilber noch in die Nähe des Schnees zu liegen kommt, ganz unbedeutend ist. So ist es möglich dass diese Korrektur selbst bei einer bedeutend hohen Zimmertemperatur ganz ausser Acht gelassen werden kann, wie ich mich auch durch direkte Versuche überzeugte, indem ich bei Temperaturen von 15° bis 20° C. die Skala und den übrigen vom Schnee herausragenden Theil des Instrumentes mit Schnee bedeckte, und keine Störung des Ganges wahrnehmen konnte.

8. Nun bliebe noch ein Fehler zu beachten, nämlich der, der durch eine unrichtige Bestimmung der Konstanten, mittels welcher die Ablesungen der Skala in Wärmeein-

heiten umgerechnet werden, bedingt ist. Dieser könnte sich bei einer tausendtheiligen Skala mit 1000 multiplizieren; doch hat dieser nur auf den absoluten, nicht auf den relativen Werth Einfluss; hat also schon desswegen in vielen Fällen, wo es sich um Vergleichung zweier Resultate handelt, keine Bedeutung. Uebrigens lässt sich die Konstante leicht auf vier Stellen sicher bestimmen, wodurch dann auch bei der absoluten Werthangabe der Fehler immer kleiner bleibt als $\frac{1}{10}$ Wärmeeinheit.

II. Mittheilung von Versuchen mit diesem Instrumente.

Da es sich zunächst um die Erprobung des Instrumentes bei derartigen Versuchen handelte, so wählte ich als ersten zu untersuchenden Stoff einen schon bekannten; dieser Umstand war es denn auch, der mich veranlasste, bei nicht stimmenden Resultaten nach den Fehlerquellen zu forschen, dieselben bei erneuerten Versuchen so viel möglich zu vermeiden und zuletzt aus dem ganzen Materiale obige allgemeinen Regeln zusammenzustellen. Natürlich war die Folge davon auch die, dass trotzdem, dass die Versuche, so lange Schnee zu haben war, fortgesetzt wurden, nicht so sehr neue Resultate, als vielmehr eine praktische Anleitung für ferner anzustellende Versuche die Frucht der Bemühungen sein konnte. Indem ich unterlasse, alle verunglückten Versuche und deren Verbesserungen einzeln aufzuführen, weil dies mir zwecklos scheint, nachdem ich das Nützliche davon bereits in der vorhergehenden allgemeinen Abhandlung mitgetheilt habe, kann dieser Theil ganz kurz abgethan werden.

Die meisten Versuche wurden gemacht zur Bestimmung der Lösungswärme des salpetersauren Ammoniaks. Das Salz wurde getrocknet bei 100° C., über Schwefelsäure abgekühlt, in kleinen Eprouvetten luftdicht verschlossen, sammt diesen gewogen, $\frac{1}{2}$ Stunde in Schnee gestellt, um auf 0° C. abgekühlt zu werden, sodann in das Instrument eingeführt, in welchem selbst eine gewogene Wassermenge

sich befand, die sich hier auf 0° abgekühlt hatte. Der Rückstand des Salzes wurde mit dem Glase wieder gewogen, und so das Gewicht des eingeschütteten Salzes ermittelt. Mit Hinweglassung der Versuche, für deren Abweichung nachträglich die Gründe entdeckt wurden, sind die Resultate folgende:

Nr.	NH ₄ NO ₃ s	H ₂ O w	Ablesung a	H ₂ O	Ablesung	Kalorien gefundenen k= 0,2848 y	Kalorien berechnet W
				p. Gramm Salz $p = \frac{w}{s}$	p. Gramm Salz $y = \frac{a}{s}$		
1	4,286	3,652	760,0	0,852	177,3	50,59	51,02
2	4,138	4,557	787,1	1,101	190,2	54,17	54,02
3	3,872	5,354	772,5	1,382	199,5	56,81	56,88
4	3,579	5,207	735,1	1,453	205,4	58,49	57,52
5	4,578	8,614	954,4	1,881	208,5	59,38	60,95
6	3,660	8,230	812,5	2,248	222,0	63,22	63,31
7	3,133	9,023	753,5	2,880	240,5	68,49	66,59
8	2,939	10,812	725,9	3,678	247,0	70,35	69,66
9	2,967	12,331	745,7	4,493	251,3	71,56	72,05
10	2,179	10,978	570,9	5,037	262,0	74,62	73,31
11	3,507	20,002	918,5	5,704	261,9	74,59	74,64
12	3,125	21,303	828,2	6,818	265,0	75,47	76,39
13	2,710	19,998	738,9	7,380	272,7	77,67	77,24
14	1,932	18,785	533,0	9,724	276,0	78,60	79,43
15	2,809	30,401	786,2	10,822	279,9	79,72	80,21
16	1,808	21,303	510,2	11,781	282,2	80,37	80,79
17	1,634	24,815	473,9	15,186	290,0	82,59	82,93
18	1,091	20,101	319,6	18,426	292,6	83,33	83,34
19	1,138	34,079	341,5	29,957	300,1	85,47	85,56
20	0,539	34,080	162,9	63,263	302,4	86,12	86,98
21	0,314	40,128	97,0	127,796	309,9	91,25	89,17

In dieser Tabelle bezeichnet die erste Kolumne die Nummer des Versuches; die zweite gibt an, wie viel vom Salze jedesmal in das Kalorimeter gebracht wurde; die dritte gibt die Wassermenge, die jedesmal im Kalorimeter sich befand; die vierte enthält die Ablesungen nach Anbringung

aller nöthigen Korrekturen; die fünfte enthält die Zahlen der dritten dividirt durch die zugehörigen der zweiten, d. h. gibt an, wie viel Wasser auf 1 gr. Salz es bei jedem Versuche trifft; die sechste enthält die Zahlen der vierten dividirt durch die zugehörigen der zweiten, d. h. die Ablesungen, die es träfe, wenn das in der fünften angegebene Verhältniss absolut angewandt worden wäre; die siebente enthält die Werthe der sechsten auf Wärmeeinheiten reduziert, d. h. mit der Konstanten $c=0,2848$ multipliziert.

Aus diesen Versuchen berechnet sich nach der Methode der kleinsten Quadrate die Gleichung $y = \frac{71,281 + 88,635 p}{0,2848(2,025 + p)}$ oder $W = \frac{71,281 + 88,635 p}{2,025 + p}$ wo y die Werthe der sechsten p die der fünften, W die der achten Kolumne repräsentirt.

Bezüglich der Genauigkeit dieser Resultate bemerke ich folgendes: 1. Da die Wägungen jedesmal auf 1 mgr. genau sind, zeigt eine einfache Ueberlegung, dass der Fehler, den die Unrichtigkeit der Wägung des Salzes zu Folge haben könnte, kleiner als 0,01 sein muss, also da y nur auf eine Dezimale zu bestimmen ist, keinen Einfluss ausübt.

Der wahrscheinliche Fehler in Wägung des Wassers kann ebenfalls keinen Einfluss auf das Resultat ausüben, da derselbe schon bei der Berechnung des p unmerkbar wird.

2. Der im allgemeinen Theile unter 2. erwähnten Fehlerquelle ist bei diesen Versuchen jedenfalls das grösste Gewicht beizulegen. Dieser namentlich glaube ich es zuschreiben zu müssen, dass sich eine ganze Reihe von Versuchen als völlig untauglich erwies; es sind diess nämlich alle, bei denen versucht wurde, nach einem Versuche durch Hinzufügen von Salz eine stärkere Konzentration der Lösung herzustellen, und aus den Resultaten des ersten sammt den Beobachtungen der nachfolgenden Versuche die Endresultate für die so hergestellten Mengen zu berechnen. Wenn nämlich auch die Salzmenge, die beim ersten Einschütten hängen blieb, unbedeutend war, so wurde sie doch schon beim

zweiten Einschütten so gross, dass das Resultat unbrauchbar wurde, da jener Theil des Salzes, der das erste Mal hängen blieb, inzwischen erweicht wurde und Tropfen bildete, die dann beim folgenden Einschütten verhältnissmässig grosse Mengen aufhielten. Eine Entfernung dieser Tropfen war nicht möglich ohne die Berechnung der hergestellten Konzentration illusorisch zu machen; so blieb denn nichts anderes übrig, als nach jedem Versuch das ganze Instrument vollkommen zu reinigen und jede neue Konzentration aus den noch unvermischten Elementen herzustellen.

3. Da diese genannte Fehlerquelle auch sämtliche im Allgemeinen Theile noch erwähnten so weit übertraf, dass jene im Verhältniss zu dieser völlig verschwanden, so kann ich zur Angabe der Genauigkeit nur noch beifügen, dass ich mich von der Abkühlung des Salzes auf genau 0° C. vollkommen überzeugte, und dass ich dann nur jene Versuche für obige Tabelle auswählte, bei denen wenigstens keine für das freie Auge merkliche Menge Salzes hängen blieb. Die auf diese Weise berechnete Gleichung stimmt denn auch ziemlich genau mit den von J. Tollinger ¹⁾ über dasselbe Salz nach anderer Methode gemachten Bestimmungen.

4. Der sicherste aus allen Werthen ist jedenfalls der erste, da dieser auf eine von genannter Fehlerquelle ganz unabhängigen Weise sich finden lässt; es ist nämlich dieses der Werth für die bei 0° C. gesättigte Lösung. Hier braucht man nur die Wassermenge zu wägen und dann so viel Salz einzuschütten, dass gewiss noch solches ungelöst bleibt. Die Menge des aufgelösten Salzes wird dann aus der eigens bestimmten Löslichkeit berechnet. Diese Löslichkeit hatte

¹⁾ Dessen Gleichung ist $y' = \frac{5702 + 7091 p}{8^{\circ}(2,03 + p)}$ woraus $y - y' = \frac{0,37 + 0,444p - 0,0025p^2}{4,11 + 4,055 p + p^2}$, also die grösste Abweichung für $p=0,852$ $y - y' = 0,09$ W. E. folgt; vergl. Sitzb. der k. Akad. der Wissensch. LXXII. B. Okt.-Heft.

schon Mulder ¹⁾ bestimmt und gefunden, dass sich bei 0° in 100 Theilen Wasser 95 Theile Salz lösen, d. h. um 1 gr. Salz genau aufzulösen wären, 1,05 gr. Wasser nothwendig; eine andere von J. Tollinger ²⁾ ausgeführte Bestimmung gab den Werth 0,85 gr. Wasser; ich führte desshalb einige sorgfältige Bestimmungen aus und fand als Mittel den Werth 0,852 welchen ich dann auch henützte.

So weit die vorhandene Schneemenge noch reichte, führte ich ausserdem noch einige Bestimmungen derselben Art mit Schwefelcyankali aus, die ich folgen lasse. Die Bedeutung der Kolonnen ist dieselbe wie früher.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
1	4,736	3,563	618,8	0,752	130,7	37,22
2	4,679	5,490	636,9	1,173	136,1	38,76
3	5,492	8,682	841,2	1,581	153,2	43,63
4	2,711	6,990	468,7	2,578	172,9	49,34
5	3,404	10,452	618,3	3,071	181,6	52,13
6	2,619	13,190	525,5	5,036	200,6	57,12
7	2,621	17,621	535,3	6,723	204,2	58,14
8	2,132	20,572	462,5	9,649	216,9	60,77
9	1,762	31,142	398,3	17,674	226,3	64,45

Aus diesen wenigen Versuchen, die hier ohne alle Auswahl angeführt sind, sieht man, dass es für diesen Stoff wieder eine Gleichung gibt von derselben Form, wie für den vorigen; da jedoch das vorhandene Material zur genauen Berechnung der Konstanten nicht hinreichend ist, beschränke ich mich darauf, die einzelnen Werthe graphisch darzustellen.

Bei der graphischen Darstellung dieser Resultate wählte ich als Ordinatenmassstab ein Millimeter gleich einem Theil-

¹⁾ Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water (Scheikundige verhandelingen) Rotterdam 1864 S. 94.)

²⁾ a. a. O.

striche der Skala meines Kalorimeters, [theils weil dieser ganz geeignet ist, den Verlauf anschaulich zu machen, theils auch weil man so einen Einblick in das Verhältniss zwischen Skalentheil und Wärmeeinheit gewinnen kann.

Die früher erwähnte Umrechnungskonstante bestimmte ich aus drei Versuchen der Art, wie ich sie im allgemeinen Theile beschrieben habe. Als Körper von bekannter spezifischer Wärme benützte ich irländischen Kalkspath, indem ich als Werth für die spezifische Wärme den nahm, den die genauen Bestimmungen von Pfaundler ¹⁾ ergaben, nämlich 0,20575. Dies Resultate waren folgende: p gr. Kalkspath auf t⁰ erhitzt, das ist w Wärmeeinheiten entsprache v Theilstrichen der Skala woraus sich $c = \frac{w}{v}$ berechnet, wie folgt:

Nr.	p	t	w	v	$c = \frac{w}{v}$
1	4,116	98,27	83,5100	293,1	0,2849
2	7,910	98,20	159,9197	565,3	0,2829
3	7,902	98,20	159,7580	557,3	0,2866

woraus das oben angegebene Mittel $c=0,2848$ sich ergibt.

¹⁾ Ueber die Wärmekapazität verschiedener Bodenarten. Pogg. Ann. CXXIX S. 102.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte des naturwissenschaftlichen-medizinischen Verein Innsbruck](#)

Jahr/Year: 1879

Band/Volume: [8_1](#)

Autor(en)/Author(s): Neumayr P.E.

Artikel/Article: [Ueber die Bestimmung von Lösungswärmen mittelst des Eiskalorimeters von Bunsen. 12-29](#)