11. *Die spezifische Wärme der Lösungen von Naphtalin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln; von Carl Forch.*

1. In den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde die spezifische Wärme von Naphtalinlösungen, zu welchen als Lösungsmittel benutzt wurden: Schwefelkohlenstoff, Toluol, Benzol, Chloroform und Äthyläther, nach der Pfaunderschen Methode gemessen, und zwar teilweise relativ unter Verwendung zweier identischer Kalorimeter, teilweise absolut, indem die dem Kalorimeter zugeführte Wärmemenge durch Zeit-, Strom- und Widerstandsmessung bestimmt wurde. Schwefelkohlenstoff und Chloroform wurden aus reinen Produkten nochmals überdestilliert, Benzol (thiophenfrei) und Äthyläther (über Na destilliert) waren als „purissima“, Toluol als „purum“ von E. Merck bezogen. Naphtalin war „puriss. cryst.“.

2. *Das Instrumentarium.* Die Temperaturen wurden an zwei genau gleichen in $\frac{1}{50}^{\circ}$ geteilten Thermometern, die wie eine vor der Herstellung derselben vorgenommene Kalibration ihrer Röhren ergab, keine irgendwie zu berücksichtigende Kaliberfehler hatten, abgelesen. Die Kalorimeter waren 10,5 cm hohe, 8,5 cm breite zylinderförmige Messinggefäße von etwa 114 bez. 100 g Gewicht. Die Erwärmung erfolgte durch Heizspiralen aus Konstantandraht von 0,2 mm Durchmesser und 8,97 Ω bez. 8,63 Ω Widerstand. Der Draht war auf vertikale Glimmerplättchen aufgespannt. An denselben waren dicke Kupferdrähte angelötet, welche in Glasröhrchen eingekittet waren. Durch diese waren die Widerstände in Korken befestigt, und konnten so in passende Stutzen eingesetzt werden. Zur Heizung wurden die beiden hintereinander geschalteten — bez. der eine und ein Kupfervoltmeter — mit einem entsprechenden Vorschaltwiderstand an die Lichtleitung angeschlossen. Der Strom betrug 0,8—1,0 Amp. Die Thermometer saßen etwas außerhalb der Achse der Gefäße. Ein

dritter, durch einen Kork verschließbarer Stutzen im Deckel der Kalorimeter, diente zum Einfüllen von Lösungsmittel bez. Naphtalin.

Gerührt wurde durch Drehen¹⁾ der Kalorimeter um eine vertikale Achse. Um die Mischung in den ja ziemlich großen Gefäßen zu beschleunigen, war längs der Lötnaht das Blech zu einem etwa 2 cm breiten Lappen radial nach innen gebogen. Die Fläche der oben erwähnten Glimmerplättchen, welche die Heizdrähte trugen, standen so, daß letztere bei einer raschen Drehung der Gefäße durch die infolge ihrer Tätigkeit zurückbleibende Flüssigkeit fast völlig frei hindurch gingen. — Die Kalorimeter standen durch Korkschneiden bez. Korkstützen gehalten in Zinkgefäßen von etwa 16 cm Höhe und 15 cm Durchmesser. An den oberen Rand derselben war nach außen ein starker Zinkring gelötet, der auf dem Rand eines großen Metalltopfes ruhte, welcher als Wasserbad diente. An dem Zinkring befand sich ein Handgriff, der die Drehung des inneren Gefäßes und mit ihm die des Kalorimeters in dem Metalltopf ermöglichte. An der Außenseite der Zinkgefäße befindliche, schwach gegen die Vertikale geneigte Lappen rührten hierbei das Wasserbad. Die Versuche ergaben, daß so bei häufigem Rühren ein hinreichend rascher Temperaturausgleich innen und außen erfolgte. Unterhalb des Wasserbades stehende Gasflammen, welche durch Quetschhähne regulierbar waren, ermöglichten eine langsame Erwärmung des Bades; eine Wasserleitung mit Überfallrohren erlaubte die Abkühlung durch Leitungswasser. — Bei den absoluten Messungen erfolgte die Zeitbestimmung durch ein elektrisch an eine gute Pendeluhr angeschlossenes Sekundenschlagwerk. Zur Strommessung diente ein Kupfervoltmeter, dessen Platinplatte 5×4 cm hatte.

3. *Die Beobachtungsmethode.* Nachdem die mit den betreffenden Flüssigkeiten gefüllten und gewogenen Kalorimeter zusammengesetzt waren, wurde die Temperatur an den beiden Thermometern unter wiederholtem Rühren abgelesen. Eine besondere Vorrichtung wegen des Parallaxefehlers war, da hier

1) F. Möller, Ann. d. Phys. 7. p. 260. 1902; A. Ponsot, Ann. de chim. et phys. (7) 10. p. 79. 1897.

größere Temperaturintervalle gemessen wurden ($6-8^{\circ}$) nicht nötig; es genügte bei großem Abstand des beobachtenden Auges die einfache Ablesung mit einer Lupe von etwa 10 cm Brennweite. Um die aus der Abstrahlung bez. Wärmeleitung auftretenden Fehler möglichst zu eliminieren, wurden die Temperaturen der Bäder unter Verwendung der oben erwähnten regulierbaren Gasflammen stets nahe gleich der Temperatur des betreffenden Kalorimeters gehalten. Der Strom wurde alsdann geschlossen und die Zeit des Stromschlusses notiert. Sowie die Temperatur im Kalorimeter die des Bades — letztere war zu Beginn des Versuches stets ein wenig höher als erstere — erreicht hatte, wurden die Heizflammen zur Erwärmung der Bäder angezündet und reguliert. Die in $\frac{1}{6}^{\circ}$ geteilten in den Bädern befindlichen Hülfs thermometer wurden jede volle Minute abgelesen und in der Zwischenzeit die beiden Kalorimeter gleichmäßig geführt. Die Zeit des Auslöschens der Heizflammen, der Unterbrechung des Stromes und des Endes des ganzen Versuches wurden wieder notiert.

Um die im Verlaufe eines Versuches aus anderen Ursachen als der elektrischen Heizung entstandenen Temperaturänderungen berücksichtigen zu können, wurde alsdann, sowohl wenn die Bäder etwa 2° wärmer als wenn sie ebensoviel kälter als die Kalorimeter waren, von Minute zu Minute sechsmal die Innentemperatur sowie die Badtemperatur zu Beginn und Ende dieser Reihen ermittelt und so der Temperaturanstieg bez. -Abfall für die Minute bestimmt. Diese Temperaturänderungen sind von zwei Ursachen bedingt; einmal durch die beim Rühren in Wärme umgesetzte Arbeit sowie die nie ganz zu vermeidende Verdampfung, zum anderen durch Abstrahlung sowie Wärmeleitung. Man konnte sich durch den Geruch überzeugen, daß stets etwas verdampfte. An den Korken war es ja direkt vor auszusehen; außerdem bildeten sich in den Lotnähten trotz aller Sorgfalt bei der Herstellung der Kalorimeter immer wieder feine Kanäle, da die dünnen Bleche sich etwas verbogen. Standen die Kalorimeter längere Zeit mit Lösung gefüllt, so fand sich fast immer eine Stelle, an welcher Naphtalin in geringen Mengen sichtbar wurde, an denen also Lösungsmittel verdampft war. Bezeichnet man die Temperaturänderung in der Minute mit dt und die Diffe-

renz zwischen Kalorimeter- und Badtemperatur mit δt , so muß die Beziehung bestehen $a + b \delta t = dt$, da die aus der zuerst erwähnten Ursache (Rühren + Verdampfen) auftretende Erwärmung ja innerhalb enger Grenzen von der Innentemperatur fast unabhängig ist. Die Konstanten a und b ließen sich also durch die beiden Hilfsbeobachtungsreihen ermitteln. Die Gesamtkorrektion wurde aus den oben erwähnten Temperaturbeobachtungen unter Berücksichtigung des zeitlichen Verlaufes des Temperaturanstieges im Bad bez. Kalorimeter in bekannter Weise alsdann an den Beobachtungen angebracht.

Einer weiteren Fehlerquelle, nämlich der Wärmezufuhr längs der Zuleitungsdrähte, wurde wenigstens bei den absoluten Bestimmungen Rechnung getragen. Bei den relativen Messungen, welche zuerst erfolgten, war dies übersehen worden, doch dürften die dadurch auftretenden Fehler sich ja fast in gleicher Weise in beiden Kalorimetern betätigen und so bei dem in die Rechnung eingehenden Verhältnis der beiden Temperaturerhöhungen aufheben. Zur Ermittlung dieser Korrektion war die Bestimmung der Temperaturänderung bei einer dritten Temperatur, sowie die Beobachtung der Lufttemperatur an der Eintrittsstelle der Zuführungsdrähte in das Kalorimeter nötig. Durch eine Überschlagsrechnung konnte man sich davon überzeugen, daß die so ermittelte Korrektionskonstante c (gleich Wärmezufuhr längs der Drähte in der Minute für 1° Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeterflüssigkeit und Luft) mit der aus Länge, Querschnitt und Wärmeleitvermögen des Kupfers sich ergebenden Wärmezufuhr genügend übereinstimmte.

Das Verhältnis des Widerstandes der beiden Heizspiralen, das mit einer Brückenwalze nach jeder Versuchsreihe bestimmt wurde, war während aller Versuche merklich konstant. Es nahm langsam von 1,0392 bis 1,0402 zu. Bei den absoluten Messungen wurde der Widerstand selbst in gleicher Weise ermittelt. Der Temperaturkoeffizient des benutzten Konstantans betrug etwa 0,00028. Es ergab sich, daß für isolierende Flüssigkeiten die Verwendung von Konstantan bei der galvanischen Methode angängig ist, was gegenüber Platindraht den Vorteil der Unabhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur hat.

4. Der Wasserwert der Kalorimeter und Thermometer wurde aus den Gewichten bez. Dimensionen berechnet. Für die relativen Messungen konnte derselbe noch in folgender Weise verbessert werden. Es wurde wiederholt, wenn in beiden Kalorimetern dieselbe Flüssigkeit sich befand, aus den bei einer galvanischen Heizung eintretenden Erwärmungen unter Einführung der bekannten spezifischen Wärme der betreffenden Flüssigkeit das Verhältnis der Widerstände der Heizspiralen rückwärts berechnet und dieser Wert dann zur Berechnung der Resultate an Stelle des an der Walzenbrücke erhaltenen Verhältnisses benutzt. Ein etwaiger Fehler in den Wasserwerten der Gefäße etc. mußte so wegfallen. Der Wasserwert der Kalorimeter samt Thermometer betrug 13,5 bez. 12,2 g-cal. Der Wasserwert der gefüllten Kalorimeter etwa 170—180 g-cal.; es würde also ein Fehler von 2 Proz. bei den Kalorimetern das Resultat bezüglich der spezifischen Wärme der Flüssigkeit erst um etwa 0,15 Proz. beeinflussen.

5. *Die Versuche.* Die spezifischen Wärmen von Äthyläther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sowie der Lösungen in Äther und Benzol wurden absolut, d. h. unter Verwendung des Kupfervoltameters etc. gemessen. Alle anderen Bestimmungen sind relativ zu Schwefelkohlenstoff, d. h. unter Verwendung von zwei Kalorimetern und ohne anderweitige Strommessung geschehen. Zur Kontrolle wurde eine Messreihe mit Benzol in gleicher Weise gewonnen. Hiernach sind im folgenden die Bezeichnungen „absolut“ und „relativ“ zu verstehen. Das elektrochemische Äquivalent des Cu ist gleich 0,3294, das Watt gleich 0,239 g cal/sec. gesetzt.

Tabelle I.

Chloroform.

Proz.	t_a	t_s	t_m	c_{t_m}	c_{18^0}
0	16,60	21,46	19,03	0,2373	0,2372
3,152	16,30	22,46	19,38	0,2409	0,2408
4,496	15,92	21,92	18,92	0,2414	0,2413
6,762	16,20	21,83	19,02	0,2451	0,2450
8,054	15,82	21,07	18,44	0,2466	0,2466
8,180	16,02	22,19	19,10	0,2473	0,2472
9,635	15,70	21,35	18,52	0,2475	0,2474

Tabelle II.
Schwefelkohlenstoff.

Proz.	t_a	t_e	t_m	c_{t_m}	c_{18°
0 (abs.)	17,27	24,77	21,02	0,2426	0,2424
5,336	16,91	22,61	19,76	0,2480	0,2477
12,11	17,95	24,46	21,20	0,2568	0,2563
14,46	15,60	22,77	19,20	0,2596	0,2594

Tabelle III.
Toluol.

Proz.	t_a	t_e	t_m	c_{t_m}	c_{18°	
0	15,59	21,17	18,38	0,4038	0,4029	} 0,4025
0	16,13	21,71	18,92	0,4035	0,4015	
0	16,04	22,24	19,14	0,4055	0,4031	
2,546	16,57	23,62	20,10	0,4051	0,4006	} 0,4010
2,546	17,25	23,45	20,35	0,4065	0,4014	
10,87	17,11	23,18	20,14	0,4024	0,3976	} 0,3976
10,87	17,22	22,92	20,07	0,4021	0,3975	

Tabelle IV.
Benzol (relativ).

Proz.	t_a	t_e	t_m	c_{t_m}	c_{18°	
0	16,83	22,27	19,50	0,4153	0,4123	} 0,4126
0	17,66	23,28	20,47	0,4178	0,4128	
4,020	16,75	23,08	19,91	0,4134	0,4077	} 0,4086
4,020	17,35	22,73	20,04	0,4155	0,4094	
7,419	17,64	23,14	20,39	0,4147	0,4073	} 0,4066
7,419	17,01	23,41	20,21	0,4117	0,4058	

Tabelle V.
Benzol (absolut).

Proz.	t_a	t_e	t_m	c_{t_m}	$\frac{dc}{dt}$	c_{18°
0	13,87	20,27	17,07	0,4123	} 0,0020	} 0,4139
0	14,00	19,80	16,90	0,4115		
0	19,81	25,84	22,83	0,4240		
2,953	13,99	19,22	16,60	0,4061	} 0,0028	} 0,4100
2,953	18,94	25,68	22,31	0,4219		
9,150	15,12	22,06	18,59	0,4064		

Tabelle VI.

Äthyläther (absolut).

Proz.	t_a	t_e	t_m	c_{t_m}	t_m	c_{t_m}	c_{18°
0	14,54	20,66	17,60	0,5636	18,10°	0,5639	0,5639
0	16,07	21,10	18,58	0,5642			
4,66	14,23	19,16	16,70	0,5521	16,96	0,5523	0,5529
4,66	14,30	20,14	17,22	0,5525			
9,42	14,20	20,46	17,33	0,5462	17,41	0,5462	0,5466
9,42	14,19	20,77	17,48	0,5463			

Der Gehalt bezieht sich auf 100 Gewichtsteile Lösung. t_a , t_e bez. t_m bedeutet Anfangs-, End- bez. Mitteltemperatur; c_{t_m} gibt die spezifische Wärme zwischen t_a und t_e an, c_{18° die daraus für 18° berechnete spezifische Wärme. Für Benzol (absol.) ergab sich der Temperaturkoeffizient aus den Beobachtungen für 0 und 2,95 Proz.; die anderen wurden den Messungen von Regnault¹⁾ entnommen.

6. *Die Resultate.* Trägt man die Werte von c_{18° als Funktion der Konzentration graphisch auf, so ergibt sich, daß die spezifische Wärme der untersuchten Naphtalinlösungen annähernd geradlinig mit der Konzentration sich ändert.²⁾ Da aber letztere nicht hoch genug genommen werden konnten, um zu entscheiden, ob der Übergang zu dem Wert der spezifischen Wärme des Naphtalins auch geradlinig erfolgt, so wurde versucht dies anderweitig aufzuklären. Für eine Lösung vom Gehalt p_1 Proz. wird sich, wenn die spezifische Wärme des Lösungsmittels bez. des gelösten Körpers — beide in dem Zustand betrachtet, in welchem sie sich in der Lösung wirklich befinden — c_1 bez. c_2 ist, die spezifische Wärme c ergeben zu:

$$c_1(100 - p_1) + c_2 p_1 = 100 c.$$

Die einzige hierbei stillschweigend gemachte Voraussetzung ist, daß die Moleküle beider Körper in der Lösung als selbstständige Individuen bestehen. Die c_1 und c_2 werden als mit der Konzentration veränderlich anzusehen sein; aber für zwei

1) V. Regnault, Mem. d. l'Acad. 26. p. 262. 1862.

2) Vgl. F. L. Perrot, Arch. d. sc. ph. et nat. d. Genève (3) 32. p. 145. 1894.

nicht zu sehr verschiedene Konzentrationen wird man sie, zumal wenn c als Funktion von p betrachtet nicht stark von der geraden Linie abweicht, als konstant ansehen dürfen, d. h. man wird sie aus den Beobachtungen der spezifischen Wärmen zweier benachbarter Konzentrationen berechnen können. In dieser Weise vorgehend erhält man nachstehende Werte der spezifischen Wärmen der Lösungsmittel bez. des gelösten Naphtalins innerhalb der beigefügten Grenzen.

Tabelle VII.

Spezifische Wärme von			
Proz.	Schwefelkohlenstoff		Naphtalin
	beob.	ber.	
5,3—12,1	0,242	0,240 ₇	0,368
5,3—14,5		0,241 ₀	0,369
Toluol			
2,5—10,9	0,402	0,402 ₀	0,362
Benzol (abs.)			
3,0—9,2	0,414	0,412 ₃	0,352
Benzol (rel.)			
4,0—7,4	0,413	0,410 ₀	0,352
Chloroform			
3,2—8,0	0,237	0,237 ₁	0,355
4,5—8,2		0,236 ₇	0,372
6,8—9,6		0,239 ₀	0,326
Äthyläther			
4,7—9,4	0,564	0,559 ₁	0,427

Die so berechneten Werte der spezifischen Wärme der Lösungsmittel weichen von den beobachteten im Mittel um $\pm \frac{1}{2}$ Proz. ab. Nimmt man unter Ausschluß des aus den Lösungen in Äther gewonnenen Wertes aus den berechneten spezifischen Wärmen des gelösten Naphtalins das Mittel, so erhält man 0,354 und Abweichungen von $\pm 3,8$ Proz. Diese können nicht überraschen, da ja bei den vorkommenden Konzentrationen ein Fehler in der spezifischen Wärme der Lösung sich etwa mit dem zehnfachen Betrag in dem berechneten Wert der spezifischen Wärme des gelösten Körpers zeigen

muß. Von der spezifischen Wärme des festen Naphtalins liegen folgende Bestimmungen bei 18° vor:

Alluard ¹⁾	0,322, nach Beobachtungen im Intervall	0—65°
Pickering ²⁾	0,375, „ „ „ „	?
Battelli ³⁾	0,320, „ „ „ „	10—50°

Ein Versuch in den Grenzen 20—61,5° (bei Atmosphärendruck siedendes Chloroform) ergab mir den Wert 0,321 für etwa 40°. Für flüssiges Naphtalin haben gefunden:

Pickering	0,482, zwischen	83 und 89°
Alluard	0,419, „	88 „ 99°
Battelli	0,396, „	80 „ 85°
Battelli	0,409, „	90 „ 95°

Sieht man von den extrem hohen Werten ab, so muß man als wahrscheinlich richtige Zahlen 0,32 für festes und 0,41 für flüssiges Naphtalin annehmen.

Es ergibt sich mithin, daß das in Schwefelkohlenstoff, Toluol, Benzol und Chloroform gelöste Naphtalin eine spezifische Wärme besitzt, die nur wenig größer ist, als die des festen Naphtalins. Nur in Äthyläther findet sich ein Wert, der dem des flüssigen Naphtalins nahekommt.

Darmstadt, Physikal. Inst. der Technischen Hochschule.

1) Alluard, Ann. de chim. et phys. (3) 57. p. 498. 1859.

2) E. C. Pickering, Proc. Roy. Soc. 49. p. 21. 1899.

3) A. Battelli, Atti di Ist. Veneto (6) 3. p. 1781. 1884/85, nach Landolt und Börnsteins Tabellen.

(Eingegangen 16. Mai 1903.)