

**12. Die bei dem Lösen von Naphtalin  
in verschiedenen Lösungsmitteln auftretende  
Wärmetönung; von Carl Forch.**

1. Der Zweck der nachstehend beschriebenen Versuche war, der Frage näher zu treten, in welcher Weise die Lösungswärme eines festen Körpers von dem gewählten Lösungsmittel abhängt, ob sich Lösungsmittel finden lassen, für welche die Lösungswärme mit der Schmelzwärme des betreffenden festen Körpers übereinstimmt und ob die Unabhängigkeit der Lösungswärme von der Konzentration, also das Verschwinden der Verdünnungswärme, an diesen Spezialfall geknüpft ist.<sup>1)</sup> Aus äußeren Gründen wurde für die Versuche als fester Körper Naphtalin, als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Toluol, Benzol und Äthyläther benutzt. Das Naphtalin war „puriss. cryst.“, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol (thiophenfrei) und Äthyläther (über Na destilliert) waren „purissima“, Toluol „purum“ von E. Merck-Darmstadt.

2. *Das Instrumentarium.* Wegen des hohen Dampfdruckes fast aller der gebrauchten Lösungsmittel war darauf Rücksicht zu nehmen, daß das Kalorimeter allseitig gut verschlossen werden konnte, es waren also in erster Linie vertikal sich bewegende Rührer zu vermeiden. Deshalb wurde das Rühren durch Drehen des Kalorimeters um seine vertikale Achse bewirkt.<sup>2)</sup> Ferner durfte nach Beginn der Messung zum Einführen des Naphtalins das Kalorimeter nicht mehr geöffnet werden. Die bekannte Vorrichtung zur Zertrümmerung des den zu lösenden Körper enthaltenden Glasgefäßes wurde in folgender Weise abgeändert: An dem Deckel, dessen Rand das Gefäß des Kalorimeters etwa bis zur Hälfte fest anschließend überdeckte, waren (Fig. 1) durch eine L-förmige verstärkte Messingleiste  $L$  zwei Ringe  $R_1$  und  $R_2$  befestigt, in welche von unten ein

1) Vgl. auch C. Forch, *Physik. Zeitschr.* 3. p. 537. 1902.

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

kleines dünnwandiges Glasröhrchen *G*, welches das Naphtalin enthielt, eingeschoben werden konnte. Ein Hebel *H*, der um eine horizontale Achse bei *A* drehbar war, konnte durch die Schraube *S* mäßig gegen das Röhrchen gepreßt werden und hielt so dasselbe in seiner Lage fest; bei weiterem Anziehen der Schraube zersprengte er das Glasröhrchen und die Lösung erfolgte. Da aber der Boden des Röhrchens meistens nicht völlig zertrümmert wurde, so blieb, falls die Lösung des Naphtalins in spezifisch leichteren Flüssigkeiten erfolgte, in

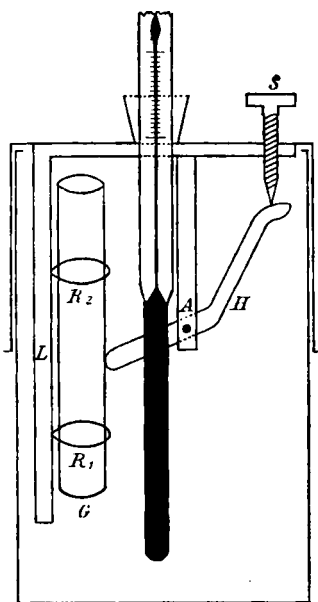


Fig. 1.

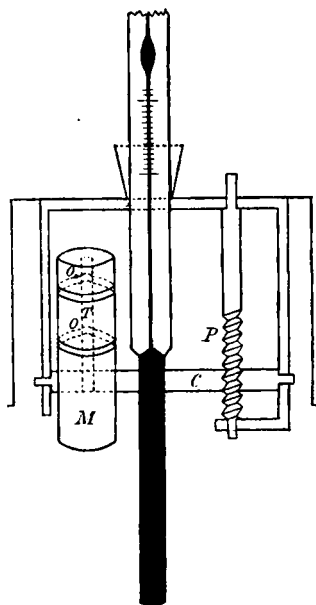


Fig. 2.

dem oft halbkugeligen Bodenstück zuweilen Substanz zurück, die sich dann nur langsam löste und so Anlaß zu Fehlern wurde. Es wurde deshalb für diese Lösungen ein zweiter Deckel gefertigt (Fig. 2), in welchem ein kleines Messinggefäß *M* auf eine horizontale Achse *C* mittels zweier kleiner Ösen *O* an einem Stift *T* befestigt werden konnte. Auf der Achse befand sich ein Zahnrad (hinter *P*, in der Zeichnung nicht sichtbar), in welches die Schraube *P* eingriff. Um das Lösen des im Messinggefäß befindlichen Naphtalins zu bewirken, wurde das Gefäß durch Drehen an *P* gekippt und das spezifisch

schwerere Naphtalin fiel in die Flüssigkeit. Um etwa noch an den Wänden des Gefäßes haftende Substanz sicher zu lösen, wurde dasselbe, das ja jetzt mit Lösung gefüllt war, wieder durch Rückwärtsdrehen der Schraube gehoben und nochmals gessenkt.

Das Thermometer war von Geissler geliefert. Es war in  $1/50^{\circ}$  zwischen  $-1/2$  und  $+1/2$ , sowie von  $12\frac{1}{2}$  bis  $28^{\circ}$  geteilt mit einer Erweiterung zwischen beiden Skalen; ein Grad war etwa 25 mm lang. Seine vor der Fertigstellung des Thermometers kalibrierte Röhre hatte keine Fehler, welche die zur Messung benutzten Skalenbereiche um in Betracht kommende Beträge beeinflusst hätten. Die Teilung war über die ganze Skala gleichmäßig. Um Parallaxefehler zu vermeiden, war auf der Thermometerröhre eine Messinghülse, welche oben zwei scharfkantige horizontale Metallstreifen von etwa 25 mm Länge vor bez. hinter der Thermometerröhre trug, mit leichter Reibung aufgesetzt. Vor der Teilung hatte der vordere Streifen eine zur Ablesung der Skala nötige Aussparung. Beim Ablesen wurde in bekannter Weise über die beiden oberen Ränder der Streifen visiert, so daß das Auge stets unter gleichem und nahezu  $90^{\circ}$  betragenden Winkel auf die Teilung blickte. Vor jeder Ablesung wurde das Thermometer leicht geklopft. — Zwischen dem Thermometer und dem Beobachter war ein Pappschild angebracht, um Temperaturfehler, die aus einer unregelmäßigen Erwärmung des ziemlich langen herausragenden Fadens entstehen konnten, zu vermeiden.

Das 7 cm hohe, 6 cm im Durchmesser fassende Kalorimeter saß auf Korkstützen in einem 10 cm hohen, 12 cm weiten, außen mit Filz umkleidetem Blechgefäß; dieses war oben durch einen Holzdeckel geschlossen und stand auf einem Brett, welches um eine vertikale Achse um  $180^{\circ}$  gedreht werden konnte. Die verschiedenen vom Deckel des Kalorimeters in die Flüssigkeit ragenden Metallteile — bei der zuerst beschriebenen Einrichtung war an *L* unten noch ein Blechstreifen zur Vermehrung der Bewegung in der Flüssigkeit nach der Achse des Kalorimetergefäßes zu angelötet, bei der zweiten erfüllte das Gefäß *M* den gleichen Zweck ausreichend — bewirkten bei diesen Drehungen ein energisches Rühren, so daß das Naphtalin sich in wenigen Minuten löste. Es wurde so

gedreht, daß eine ganze Bewegung — vom Ausgangspunkt um etwa  $120^\circ$  und wieder zurück — in 2—3 Sek. ausgeführt wurde.

3. *Das Beobachtungsverfahren.* Nachdem das Kalorimeter gefüllt und das mit einer gewogenen Menge Naphtalin beschickte Röhrchen bez. Messinggefäß eingeführt war, wurde das ganze Kalorimeter gewogen und in das Blechgefäß eingesetzt. Durch Erwärmen war zuvor bewirkt worden, daß die Anfangstemperatur etwa so viel über der Zimmertemperatur lag, daß nach der Mischung der Apparat ungefähr diese Temperatur aufwies. Da nämlich, um sicher zu sein, daß auch wirklich alles Naphtalin gelöst war, längere Zeit mit den Ablesungen fortgefahren wurde, als zur Herstellung der Lösung nötig war, wurde hierdurch bewirkt, daß in dieser ziemlich langen Nachperiode die Wärmeabgabe (bez. -aufnahme) nach außen hin möglichst gering war. Es wurde hierauf 2—3 Min. lang gerührt und in Intervallen von je einer halben Minute die Temperatur an dem Thermometer abgelesen, alsdann wurde durch Drehen an der Schraube *S* bez. *P* die Lösung hergestellt, worauf die zweite Reihe der Temperaturbeobachtungen gemacht wurde. Hierauf wurde ein weiteres Quantum Naphtalin der Lösung zugeführt etc. Da, wie man später sehen wird, die Lösungswärme völlig oder doch fast völlig von der Konzentration unabhängig ist, so konnten Konzentrationsänderungen, welche bei dem Öffnen des Kalorimeters und bei der Entfernung des leeren Gefäßes *M* bez. bei dem etwa notwendigen Entfernen großer Glassplitter auftraten, ohne irgend welchen störenden Einfluß auf die Resultate bei der Berechnung vernachlässigt werden.

4. *Korrekturen.* Da ohne eine weitgehende Komplizierung des Apparates die im Laufe der Beobachtung auftretende Abstrahlung etc. sich nicht völlig umgehen ließ, mußte der hierdurch verursachte Fehler rechnerisch beseitigt werden. Am einfachsten führte hier das graphische Verfahren zum Ziel. Es wurden die Zeiten als Abszissen, die erwähnten Temperaturmessungen als Ordinaten aufgetragen und durch die erhaltenen Punkte eine Kurve glatt hindurch gelegt. Man erhält so zwei Kurven, eine für die Zeit vor und eine für jene nach der Mischung. Extrapoliert man beide über das Ende bez. den

Anfang hinaus auf eine passend in der Mitte liegende Zeit, so erhält man die durch die Lösung bewirkte Temperaturerniedrigung von dem aus der Abstrahlung etc. resultierenden Fehler befreit. Auch die durch die unvermeidliche Verdampfung am Kork bez. an der Schraube auftretende Temperaturerniedrigung wird so eliminiert. Es ist nicht zu leugnen, daß dieses graphische Verfahren subjektive Fehler in sich schließt; doch ergibt sich aus den Resultaten als ziemlich wahrscheinlich, daß ein gröberer Irrtum tatsächlich bei keiner Messung gemacht wurde. — Die spezifische Wärme des Messings des Kalorimeters wurde zu 0,093, die des Glases zu 0,2 angenommen. Der Wasserwert des Thermometers, so weit es eingetaucht war, wurde aus den Dimensionen und der spezifischen Wärme des Quecksilbers zu 1,2 g-cal berechnet. Der Gesamtwasserwert des leeren Kalorimeters ist für die Zertrümmerungsvorrichtung 8 bis 9, je nach dem Gewicht an Glasstückchen, für das mit der Kippvorrichtung 8,8 g-cal. Der Wasserwert des gefüllten Kalorimeters war bei den Messungen etwa 50 bis 62 g-cal.

5. *Die Beobachtungen.* Die Prozente ( $p$ ) geben den Gehalt an Naphtalin in 100 Gewichtsteilen Lösung an. Es wurde die Lösungswärme bei Herstellung der Lösung aus dem reinen Lösungsmittel bez. aus der — in den Tabellen angegebenen — nächst niedrigeren Lösung bestimmt. Wo letzteres nicht der Fall ist, gibt die in Klammern neben dem Prozentgehalt sich findende Zahl den Gehalt der Ausgangslösung an. Die gemessenen Temperaturänderungen betrugen meistens etwa  $1^{\circ}$  und liegen zwischen  $0,5^{\circ}$  und  $1,3^{\circ}$ . Die Temperatur der Lösungen betrug etwa  $18^{\circ}$  und sie wurde für ein und dasselbe Lösungsmittel möglichst konstant gehalten, indem durch Erwärmen vor jedem Versuch die Anfangstemperatur des ersten Versuches der betreffenden Reihe annähernd hergestellt wurde. Sie findet sich bei  $c$  angegeben. Die zur Berechnung nötigen spezifischen Wärmen der Lösungen wurden aus an anderer Stelle<sup>1)</sup> beschriebenen Versuchen graphisch entnommen. Mit der Bezeichnung  $B-R$  sind die Abweichungen der Beobachtungen gegen die Mittelwerte (bezüglich Äther siehe unten) beigelegt;

---

1) C. Forch Ann. d. Phys. 12. p. 207. 1903.

dieselben sind im Mittel  $\pm 0,17$  g-cal., also etwa  $\pm \frac{1}{2}$  Proz. der gemessenen Beträge.

#### Naphtalin in Schwefelkohlenstoff.

$p$	$c_{17,5^\circ}$		$B - R$
1,024 Proz.	34,78	34,88	- 0,10
1,096	35,02		+ 0,14
2,877	34,86		- 0,02
12,00 (10,9)	35,42	35,19	+ 0,23
13,02	34,96		- 0,23
14,06	35,19		$\pm 0,00$

Mittel:  $-35,04 \pm 0,18$  g-cal.

#### Naphtalin in Toluol.

<i>p</i>	$c_{17,5^\circ}$	$B - R$
1,04 Proz.	33,06	+ 0,46
2,72	32,36	- 0,24
4,00	32,36	- 0,24
6,94 (5,48)	32,39	- 0,21
8,37	32,82	+ 0,22

Mittel:  $-32,60 \pm 0,27$  g-cal.

#### Naphtalin in Benzol.

<i>p</i>	$c_{18,5^\circ}$	$B - R$
1,56 Proz.	32,31	+ 0,04
4,40 (2,1)	32,33	+ 0,07
6,10	32,22	- 0,13
7,13	32,13	- 0,03
8,47	32,31	+ 0,05

Mittel:  $-32,26 \pm 0,07$  g-cal.

#### Naphtalin in Chloroform.

<i>p</i>	$c_{19,0^\circ}$	$B - R$
0,76 Proz.	27,06	+ 0,02
2,43 (1,5)	27,12	+ 0,08
3,16	27,34	+ 0,30
3,90	26,75	- 0,29
4,79	26,95	- 0,09

Mittel:  $-27,04 \pm 0,16$  g-cal.

#### Naphtalin in Äthyläther.

<i>p</i>	$c_{18,6^\circ}$	$c_{\text{Ber.}}$	Beob.-Ber.
1,63 Proz.	28,07	27,95	+ 0,12
3,32	28,04	28,26	- 0,22
5,15	28,72	28,57	+ 0,15
6,64	28,62	28,81	- 0,21
8,44	29,26	29,14	+ 0,12

$\pm 0,16$

6. *Resultate.* Die Lösungswärme des Naphtalins im Toluol, Benzol und Chloroform erweist sich hiernach innerhalb der gemessenen Konzentrationen bis auf  $\frac{1}{2}$  Proz. als unabhängig von der Verdünnung. Ob die geringe Zunahme, welche bei Schwefelkohlenstoff die Lösungen von etwa 12 Proz. an im Gegensatz zu den verdünnten bis 3 Proz. aufweisen, wirklich besteht, läßt sich nicht entscheiden, da die Fehlergrenze dem Unterschied sehr nahe kommt. Für diese Fälle ist mithin die innere Energie der Naphtalinmoleküle unabhängig vom Volumen, welches sie einnehmen. Bei Äthyläther ist ein deutliches Ansteigen der Lösungswärme mit wachsendem Prozentgehalt

unverkennbar; unter  $c_{\text{Ber.}}$  sind hier die Werte angegeben, welche bei einer linearen graphischen Darstellung sich ergeben.

Die Schmelzwärme des Naphtalins beträgt nach:

Pickering <sup>1)</sup>	. . . . .	35,62 g-cal.
Alluard <sup>2)</sup>	. . . . .	35,68
Battelli <sup>3)</sup>	. . . . .	35,50

Dem hieraus sich ergebenden Mittelwert 35,6 g-cal. kommt die Lösungswärme in Schwefelkohlenstoff so nahe, daß man die Abweichung wohl auf Rechnung von Beobachtungsfehlern setzen darf. Der Vorgang des Lösens von Naphtalin in Schwefelkohlenstoff unterscheidet sich mithin bezüglich der hierzu nötigen Wärmemenge nicht von dem Vorgang des Schmelzens. Bei Toluol und Benzol ist ein geringer, aber immerhin gut meßbarer Unterschied zwischen Schmelzwärme und Lösungswärme vorhanden; bei Chloroform und Äthyläther tritt die Abweichung noch weit deutlicher hervor. Da die in Rechnung gesetzten spezifischen Wärmen von Chloroform und Äther (bez. der Lösungen in diesen) im Vergleich zu den Werten anderer Beobachter eher zu groß als zu klein sind, so erklären sich diese Abweichungen durch die Annahme, die spezifischen Wärmen seien fehlerhaft eingeführt, nicht.

Darmstadt, Physikalisches Institut d. Techn. Hochschule.

---

1) S. U. Pickering, Proc. Roy. Soc. 49. p. 11. 1891.

2) Alluard, Ann. de chim et phys. (3) 57. p. 438. 1849.

3) A. Battelli, Atti di Ist. Veneto (6) 3. p. 10. 1781; 1884/85 nach Landolt und Börnstein, Tabellen.

(Eingegangen 15. Mai 1903.)

---