# X. Schmelzwärme und Lösungswärme.

## 1. Schmelzwärme.

Gebraucht wird: Korbrührer (Fig. 124); Kalorimeter; Wassermantel (Fig. 113); Eis in einer größeren Reibschale.

Prinzip. Bei dem Übergange eines Grammes eines Körpers aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand (vgl. S. 161) bei dem Schmelzpunkt $T$ wird eine Wärmemenge verbraucht; sie bewirkt nicht eine Erhöhung der Temperatur, sie wird latent und heißt daher die latente Schmelzwärme $L$. Die Schmelzwärme ist gleich der beim Erstarren frei werdenden Wärme, der Erstarrungswärme.

Die molekulare Schmelzwärme ist diejenige, welche beim Schmelzen des Grammmoleküles (S. 5) verbraucht wird.

a) Bestimmung der Schmelzwärme. Man kühlt ein Gewicht $P$ des zu untersuchenden Körpers auf eine unter der Schmelztemperatur $T$ gelegene Temperatur $T_1$ ab und bringt ihn in ein Kalorimeter, dessen Anfangstemperatur $t_0$ ist, die über der Schmelztemperatur liegt, und welches eine solche Menge Flüssigkeit enthält, daß bei dem Schmelzen des Körpers die Temperatur nicht bis zu der Schmelztemperatur sinkt. Ist die Endtemperatur des Kalorimeters $t$ und ist $c_1$ die spezifische Wärme der flüssigen Substanz, $c$ die der festen, $w_1$ der Wasserwert des Gefäßes, in dem sich der zu untersuchende Körper befindet, $w$ der des Kalorimeters, $W$ das Gewicht der Flüssigkeit in demselben, $c_0$ ihre spezifische Wärme, so ist, falls wir die Strahlung usw. vernachlässigen:

$$(Wc_0 + w)(t_0 - t) = w_1(t - T_1) + P\{c(T - T_1) + L + c_1(t - T)\}$$

und:

$$L = \frac{(Wc_0 + w)(t_0 - t) - w_1(t - T_1) - P\{c(T - T_1) + c_1(t - T)\}}{P}.$$

Dem Einflusse der Strahlung wird durch Korrektion der Endtemperatur $t$ in der S. 194 angegebenen Weise Rechnung getragen.

Die Endtemperatur $t$ darf nicht zu tief unter derjenigen der Umgebung liegen, da sich sonst auf dem Kalorimeter Wasserdampf niederschlägt, wodurch demselben beträchtliche Wärmemengen zugeführt werden.

b) Bestimmung der Erstarrungswärme. Man erhitzt den Körper bis zu der Temperatur $T_1'$, welche über der Schmelztemperatur $T$ liegt, bringt ihn in ein Kalorimeter, dessen Temperatur unter $T$ liegt, und läßt ihn in demselben erstarren. Dann ist:

$$(Wc_0 + w)(t - t_0) = w_1(T_1 - t) + P\{c_1(T_1' - T) + L + c(T - t)\}$$

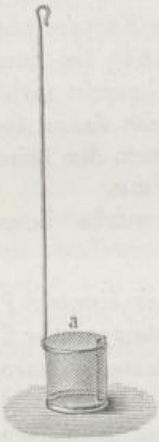
und:

$$L = \frac{(Wc_0 + w)(t - t_0) - w_1(T_1 - t) - P\{c_1(T_1' - T) + c(T - t)\}}{P}.$$

### 1. Latente Schmelzwärme des Eises.

Apparat. Zur Aufnahme des zerkleinerten Eises dient ein Korbrührer, Fig. 113. Der aus Messinggaze gefertigte, 4 cm hohe, $3^1/_2$ cm weite Korb ist oben durch einen Deckel $a$ aus Drahtgaze verschließbar. An einer Seite ist der Korb etwas eingebogen, so daß das Thermometer neben ihm im Kalorimeter Platz hat. Der Korb ist an einen 20 cm langen Messingdraht gelötet und dient gleichzeitig als Rührer. Das Kalorimeter ist ein 9 cm hoher, 5 cm weiter Cylinder aus vernickeltem Messingblech (Wassermantel, wie Fig. 113).

Fig. 124.




**Übung.** 1. Man bestimmt das Gewicht des Kalorimeters allein: $p$, und des Rührers: $p_1$; dann ist der Wasserwert des Kalorimeters $w = p\sigma$, der des Rührers $w_1 = p_1\sigma$. ($\sigma = 0{,}1$, spez. Wärme des Messings.)

2. Gewicht des etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllten Kalorimeters $p'$.

3. Gewicht des Wassers $W = p' - p$.

4. Der Rührer wird mit so viel abgetrockneten Eisstücken gefüllt, daß die Temperatur des Kalorimeters nicht zu tief sinkt (1 gr Eis erniedrigt, da seine Schmelzwärme etwa 80 cal. (80,1) ist, beim Schmelzen die Temperatur von etwa 80 gr Wasser um 1°). Die Temperatur des Kalorimeters wird durch Erwärmen etwas erhöht; sie sei $t_0$.

5. Der Rührer wird in das Kalorimeter getaucht; unter beständigem Rühren schmilzt das Eis, dessen Temperatur im Momente des Hineinbringens $T_1 = T = 0^0$ ist: die Temperatur sinkt. Sowie Stillstand eintritt, liest man ab: Endtemperatur $t$.

6. Man wägt das Kalorimeter mit Rührer, Wasser und geschmolzenem Eis, Gewicht $p''$, dann ist das Gewicht des Eises $P = p'' - p_1 - p'$.

Da für Wasser $c_0 = c_1 = 1$ ist, so ist:

$$L = \{(W + w)(t_0 - t) - w_1 t - Pt\}/P.$$

### 2. Latente Schmelzwärme des Benzols.

Apparat. Man bringt die Substanzen in dünnwandige Glaskölbchen (vgl. S. 196), erhitzt sie bei der Bestimmung der Erstarrungs-

wärme bis zum Schmelzen der Substanz und taucht sie dann in das Kalorimeter. Sollte die Substanz infolge von Überschmelzung (S. 162) nicht im Kalorimeter erstarren, so wirft man ein Körnchen der Substanz hinein. Um die Substanzen zur Bestimmung der Schmelzwärme in den festen Zustand überzuführen, setzt man die mit ihnen gefüllten Glaskölbchen in ein Glas mit Alkohol, das sich in Eis oder in einer Kältemischung befindet. In den Alkohol taucht ein Thermometer.

**Übung.** 1. Ein mit Benzol gefülltes, zugeschmolzenes Glaskölbchen (Wasserwert $w_1$), welches $P$ gr Benzol enthält, wird in einer Eiswassermischung bis auf $0^0$ abgekühlt und dadurch das Benzol zum Erstarren gebracht (Erstarrungstemperatur $T = 4{,}4^0$).

2. Man bringt das schnell abgetrocknete Gefäß in das Kalorimeter und verfährt wie oben.

Hier ist $c_0 = 1$; $T_1 = 0$; $T = 4{,}4$; $c = 0{,}5$; $c_1 = 0{,}42$ und

$$L = \{(W + w)(t_0 - t) - w_1 t - P[cT + c_1(t - T)]\}/P.$$

## 2. Lösungswärme.

Gebraucht wird: Korbrührer (Fig. 124), Kalorimeter, Wassermantel (Fig. 113); Thermometer in $^1/_5$ bis $^1/_{10}{}^0$ geteilt; Wage; Kochsalz; Salmiak.

Lösungswärme ist die Wärmemenge, welche verbraucht oder entwickelt wird, wenn die Gewichtseinheit eines Körpers in eine Lösung von bestimmter Konzentration übergeführt wird. Die „molekulare Lösungswärme" ist die Wärmemenge, welche verbraucht oder entwickelt wird, wenn das Grammmolekül (vgl. S. 5) gelöst wird.

Wir betrachten zunächst nur die Fälle, wo bei dem Lösungsprozesse keine Hydratbildung anzunehmen ist.

Prinzip. Man löst eine abgewogene Menge des Körpers in einer abgewogenen Menge des in einem Kalorimeter mit Thermometer enthaltenen Lösungsmittels von gleicher Temperatur wie der Körper und beobachtet die eintretende Änderung der Temperatur. Aus derselben ergibt sich die Anzahl der verbrauchten oder entwickelten Kalorien; die spezifische Wärme der entstandenen Lösung wird dabei als bekannt angesehen; statt ihrer kann man bei sehr verdünnten Lösungen die spezifische Wärme des Lösungsmittels setzen.

Ist $q$ die Lösungswärme, $p$ das Gewicht der gelösten Substanz, $P$ das Gewicht des Lösungsmittels, also $P + p$ das Gewicht der resultierenden Lösung, $c$ deren spezifische Wärme, $w$ der Wasserwert von Kalorimeter und Thermometer zusammen, $t_0$ die Anfangstemperatur, $t$ die Endtemperatur, so ist $[(P + p)c + w](t - t_0)$ die erzeugte (wenn dieser Ausdruck positiv), bzw. die verbrauchte Wärmemenge (wenn er negativ ist); also die Lösungswärme:

$$q = \{[(P + p)c + w](t - t_0)\}/p$$

und die molekulare Lösungswärme:

$$Q = M\{[(P + p)c + w](t - t_0)\}/p.$$

Apparat. Wie bei Bestimmung der Schmelzwärme des Eises.

**Übung.** 1. Man wägt das Kalorimeter mit dem korbförmigen Rührer; Gewicht $p'$; Wasserwert: $w' = p'\sigma$.

2. Man wägt den Rührer; Gewicht $p_1$.

3. Man bringt in das Kalorimeter eine Wassermenge $P$, z. B. 100 gr.

4. Man stellt das Kalorimeter in den Kalorimetermantel, senkt das Thermometer ein und deckt das Ganze zu.

5. In den Korbrührer schüttet man locker eine gewisse Salzmenge; Gewicht des Rührers mit Salz $p_2$, also Gewicht des Salzes: $p = p_2 - p_1$.

6. Man stellt den gefüllten Rührer eine Zeitlang neben das Kalorimeter in den Wassermantel, damit er die gleiche Temperatur wie dieses annimmt. Man liest die Temperatur ab: $t_0$.

7. Man senkt den Rührer in das Kalorimeter ein; unter fortwährendem Rühren beobachtet man den Gang des Thermometers. Sowie sich alles Salz gelöst hat, bleibt die Temperatur eine Zeit konstant: Endtemperatur $t$[1]) (vgl. hierzu S. 194).

Beispiel: Salmiak in Wasser gelöst: Spez. Wärme einer 25proz. Lösung 0,890, die Änderung für 1 Proz. — 0,005; Kochsalz: Spez. Wärme einer 20proz. Lösung 0,861, die Änderung für 1 Proz. — 0,005.

Bemerkung. Bei hygroskopischen Salzen bestimmt man die gelöste Salzmenge aus der Gewichtszunahme des Kalorimeters.

Allgemeines. Die Lösungswärme eines festen Körpers setzt sich aus mehreren Teilen zusammen. Statt nämlich den Körper direkt zu lösen, können wir uns vorstellen: 1. derselbe werde geschmolzen, dann werden 2. seine Moleküle auf so große Abstände gebracht, wie sie zwischen ihnen in der Lösung vorhanden sind, darauf werde 3. das Lösungsmittel auf das größere oder kleinere Volumen gebracht, welches es in der Lösung einnimmt; 4. werde der Körper in dem Zustande 2. mit dem Lösungsmittel im Zustande 3. gemischt. Eventuell sind noch bei Salzen Dissoziations- und Isonisationswärmen zu beachten. Die erste Wärmemenge entspricht der Schmelzwärme, die zweite bei sehr verdünnten Lösungen, bei denen die Abstände der Moleküle groß sind, der Verdampfungswärme, die dritte ist die Ausdehnungswärme des Lösungsmittels, die vierte stellt die bei der Verbindung von gelöstem und lösendem Körper frei werdende Wärmemenge dar. Beim Mischen einer Flüssigkeit mit einer anderen fällt die Schmelzwärme fort. Von diesen thermischen Prozessen wissen wir im einzelnen nur sehr wenig, woraus sich erklärt, daß noch keine einfachen Beziehungen zwischen den Lösungswärmen der verschiedenen Körper gefunden wurden.

[1]) Bei leicht löslichen Salzen geht der Prozeß so rasch vor sich, daß eine Korrektion der Endtemperatur wegen Strahlung kaum nötig ist.