

Beiträge zur Kalorimetrie der Mischungsenthalpien leichtflüchtiger Flüssigkeiten¹⁾

VON HANS-HEINRICH MÖBIUS

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Für ein Unterwasser-Metallblock-Kalorimeter vom Typ FRAHM-MERKEL wird ein bewährtes Rechenschema zur Korrektur für den Wärmeaustausch mitgeteilt und verschiedene Effekte werden diskutiert, die bei der Messung von Mischungswärmen auftreten. Es wird gezeigt, auf welche Weise sich Mischungswärmen wechselnden Vorzeichens ein und desselben Systems durchgehend in Form von Abkühlungen messen und berechnen lassen.

1. Das Kalorimeter

Bei der exakten Messung der Mischungswärmen von Flüssigkeiten mit hohen Dampfdrucken muß die Vermischung in völlig gasdichten Behältern vorgenommen werden. Dazu eignet sich das von K. L. WOLF und Mitarbeitern^{2) 3) 4) 5)} entwickelte Unterwasser-Metallblock-Kalorimeter. Es wurde mit folgenden Vereinfachungen gebaut: das Thermostatensystem von 50 l Gesamtvolumen bestand aus Steingut- und Glasbehältern, den Schüttelantrieb des Kalorimeters bewirkte ein durch Exzenter gesteuerter Fadenzug, zur Strahlungsreflexion diente Aluminiumfolie statt Vernickelung. Bei einem Durchsatz von etwa 600 ccm Luft pro Minute durch das Kalorimeter lag die Größe der Abkühlungskonstanten (spezifischen Gangänderung) für Ableseintervalle von 30 sec zwischen 0,005 und 0,007. Die Abkühlungskonstanten K_1 und K_2 von Mischung und elektrischer Eichung stimmten auf 1 bis 5% überein. Im Durchschnitt entsprach 1 mm der Skala zum Spiegelgalvanometer etwa 0,0008° C oder rund 0,070 bis 0,075 cal.

¹⁾ Teil der Diplomarbeit, Rostock, Februar 1954.

²⁾ K. L. WOLF, H. PAHLKE u. K. WEHAGE, Z. physik. Chem., Abt. B 28, 1 (1935).

³⁾ K. L. WOLF u. H. FRAHM, Z. physik. Chem., Abt. A 178, 411 (1937).

⁴⁾ K. MERKEL, Nova acta Leopoldina Bd. 9 (1940).

⁵⁾ H. STAUDE, Physik. chem. Taschenbuch. Leipzig 1949. Bd. 2, S. 2042.

2. Die Korrektur der Mischungswärmen

a) Die Korrektur für den Wärmeaustausch erfolgte für alle Messungen nach dem Verfahren von ROTH⁶⁾ in der von DUNKEN⁷⁾ abgekürzten Form. Im folgenden soll mit einem Rechenbeispiel ein Schema wiedergegeben werden, das sich durch seine Kürze und Übersichtlichkeit bewährt hat.

Die aller 30 sec abgelesenen Skalenwerte werden während der Vor-, Zwischen- und Nachperiode (VP, ZP, NP) in der im Schema ersichtlichen Folge in zwei Reihen angeordnet und nur während der beiden Hauptperioden (Mischung HP₁ und Eichung HP₂) untereinander geschrieben. Dadurch läßt sich leicht die Gangberechnung durch Mittelung nach Gewichten anstellen. Die übereinander stehenden Werte werden voneinander subtrahiert und die Differenzen (a₁) mit der Anzahl der in ihnen enthaltenen Zeitintervalle, den Gewichten (a₂), multipliziert. Die Summe der Produkte (a₃) liefert durch die Quadratsumme der Gewichte dividiert (a₄) den Gang. Für die erste Hauptperiode bedeuten

G_V und G_N die Gänge der Vor- und Nachperiode (die Zwischenperiode ist Nachperiode der Mischung und Vorperiode der Eichung zugleich),

̑_V und ̑_N die mittleren Skalenwerte der Vor- und Nachperiode,

K₁ die spezifische Gangänderung, die sich ergibt aus

$$K = \frac{G_V - G_N}{|\bar{\vartheta}_V - \bar{\vartheta}_N|}$$

n die Anzahl der in der Hauptperiode abgelesenen Werte plus 1,

A letzter Skalenwert vor der Hauptperiode,

E erster Skalenwert nach der Hauptperiode.

Für die zweite Hauptperiode gilt Entsprechendes.

q_E und q_M sind die bei der Eichung und Mischung umgesetzten Wärmebeträge.

Die Korrektur ergibt sich nach der Formel

$$\text{Korr.} = (\Sigma_1^n \bar{\vartheta} - n \cdot \bar{\vartheta}_V) \cdot K - n \cdot |G_V|, \quad (1)$$

wofür $\Sigma_1^n \bar{\vartheta}$, die Summe der mittleren Skalenwerte der einzelnen Intervalle der Hauptperiode, nach DUNKEN leicht durch Summation aller Skalenwerte der Hauptperiode und des arithmetischen Mittels aus A und E (bei b) zu erhalten ist. Die kurze Berechnung der Korrektur (bei c) erfordert Aufmerksamkeit bezüglich der Vorzeichen. In der Korrekturformel ist $n \cdot G_V$ nur dann stets negativ, wenn die ablaufende Reaktion mit einer Temperaturänderung in Richtung auf die Konvergenztemperatur beginnt, was bei der vorteilhaften Anwendung des „RUMFORDSchen Kniffes“ ja immer der Fall ist. Außerdem gilt diese Vorzeichengebung nur für eine Skala mit positiven und negativen Zahlen, deren Nullpunkt zumindest annähernd der Konvergenztemperatur entspricht.

Der Verlauf einer normalen Messung ist mit Kurve I in Abb. 1 graphisch dargestellt. Gegenüber der idealen Kurve II, die man bei leerem Kalorimeter beobachten kann, zeigen Messungen mit verschiedenem Kalorimeterinhalt wie Kurve III (Tetrachlorkohlenstoff) oder

⁶⁾ W. A. ROTH, Thermochemie, Sammlung Göschen Bd. 1057.

⁷⁾ H. DUNKEN, Diss. Halle/Saale 1938.

Rechenschema

VP	$\left(\begin{array}{l} -13,91-13,79-13,67-13,54-13,41 \\ 12,80-12,91-13,04-13,17-13,29 \end{array} \right) \textcircled{a_3}$ $\left(\begin{array}{l} \textcircled{a_1} \ 1 \ 11 \ 88 \ 63 \ 37 \ 12 \\ \textcircled{a_2} \ 9 \ 7 \ 5 \ 3 \ 1 \end{array} \right)$ 8,4 A - 12,80 - 0,55 E + 7,02 \textcircled{b} + 3,32 - 5,78:2 = - 2,89 5,27 6,21 6,68 $\Sigma_1^n \vartheta + 37,57$ 6,90 $n \cdot \vartheta_V + 146,91$ \textcircled{c} 6,98 + 184,48 · K ₁ = 1,313 7,02 7,03	$G_V = + 0,1244$ $G_N = - 0,0198$ $G_V - G_N = + 0,1442$ $\vartheta_V = - 13,355$ $\vartheta_N = + 6,910$ $ \vartheta_V - \vartheta_N = 20,265$ $2053:165 = G_V$ $K_1 = + 0,00712$ $n = 11$ A = 12,80 E = 7,02 19,82 Korrr. = - 0,06 $\text{Skt}_M = 19,76$
HP ₁	2053:165 = G _V $\textcircled{a_4}$ - n · G _V - 1,368 + 1,313 - 0,055 = Korrr.	$K_1 = + 0,00712$ $n = 11$ A = 12,80 E = 7,02 19,82 Korrr. = - 0,06 $\text{Skt}_M = 19,76$
ZP	$\left(\begin{array}{l} 7,02-7,00-6,98-6,97-6,95-6,92 \\ 6,80-6,82-6,85-6,87-6,89-6,90 \end{array} \right)$ $\left(\begin{array}{l} 22 \ 18 \ 13 \ 10 \ 6 \ 2 \ 2 \\ 11 \ 9 \ 7 \ 5 \ 3 \ 1 \end{array} \right)$ 6,25 - 13,31 + 0,9 + 6,80 - 6,4 - 6,51:2 = - 3,25 13,35 15,14 15,01 - 129,62 14,60 - 89,83 14,23 - 219,45 · K ₂ = + 1,530 13,89 - 0,257 13,76 + 1,273 = Korrr. 13,60 13,45	$G_V = - 0,0198$ $G_N = + 0,1167$ - 0,1365 $\vartheta_V = + 6,91$ $\vartheta_N = - 12,67$ 19,58 $K_2 = - 0,00697$ $n = 13$ A = 6,80 E = 13,31 Korrr. = + 1,27 $\text{Skt}_E = 21,38$
NP	$\left(\begin{array}{l} 13,31-13,20-13,08-12,96-12,83-12,71 \\ 12,03-12,14-12,26-12,38-12,49-12,60 \end{array} \right)$ $\left(\begin{array}{l} 1 \ 28 \ 1 \ 06 \ 82 \ 58 \ 34 \ 11 \ 11 \\ 11 \ 9 \ 7 \ 5 \ 3 \ 1 \end{array} \right)$ 1408 $3339:286 = G_N$	$q_E = 14,758 \text{ cal}$ $q_M = \frac{\text{Skt}_M}{\text{Skt}_E} \cdot q_E = 13,640 \text{ cal}$

Kurve IV (Wasser) entsprechend der Wärmekapazität und dem Wärmeleitvermögen mehr oder weniger große Kurvenüberhöhungen in der Heizperiode, die durch den engen Wärmekontakt der Thermoelemente mit dem elektrischen Heizkörper erklärt werden. Bei dem abnormen Mischungsvorgang nach Kurve V wurden Aceton und Wasser vermengt,

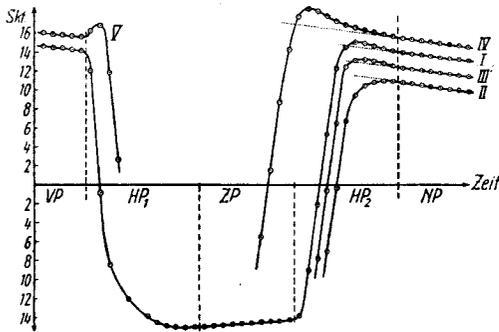


Abb. 1. Kalorimetermeßkurven

wobei je nach Mischungsverhältnis sowohl starke Erwärmungen als auch Abkühlungen auftreten können. Wasser mischte sich mit wenig Aceton unter Erwärmung, bis Vermengung mit weiterem Aceton eine Umkehr der Temperaturänderung bewirkte. Alle diese Abweichungen vom idealen Verlauf werden vom ROTHSchen Korrekturverfahren genau berücksichtigt, wenn als Vor- bzw. Nachperiode nur der konstante Gang gerechnet wird.

b) Weitere Korrekturen. Die mit den Dampfdruckänderungen bei der Vermischung verbundenen Wärmeeffekte werden in den Arbeiten von FRAHM³⁾ und MERKEL⁴⁾ sehr verschieden bewertet, weshalb hierauf besonders eingegangen werden muß:

Nach Zertrümmerung der Glaskugel verdampft die vorher eingeschlossene Substanz in den frei gebliebenen Gasraum des Mischgefäßes, während die frei im Mischgefäß vorhanden gewesene Substanz in den Gasraum verdampft, der in der Glaskugel noch unausgefüllt war. Dabei stellen sich statt der Total- jetzt Partialdrucke ein. Außerdem erfolgt bei der Zertrümmerung durch das Eindringen der metallischen Membran (Blei oder Zinn) eine gewisse Kompression des ganzen Systems. Es treten immerhin solche Drucke auf, daß die in der Mitte eingedrückte Bleimembran an den Seiten nach außen ausgebaucht wird. Die Effekte der Kompression und Kondensation lassen sich beobachten, wenn die Membran eingedrückt wird, ohne daß eine Zertrümmerung erfolgt. Es tritt ein zwar kleiner aber doch merklicher Sprung im Gang auf.

Trotz allem Bemühen, zur Verringerung dieser Effekte das Leervolumen so klein wie möglich zu machen, bleiben im allgemeinen im Mischgefäß und in der Kugel Hohlräume von 1 bis 3 cm³. Dafür läßt sich

³⁾ H. FRAHM, Diss. Würzburg 1938.

der Verdampfungs- bzw. Kondensationseffekt berechnen nach der Formel

$$q_v = \frac{1}{R \cdot T} [(p_K \cdot v - P_K \cdot v_K) \cdot L_K + (p_A \cdot v - P_A \cdot v_A) \cdot L_A]. \quad (2)$$

Hierin bedeuten P Totaldrücke, p Partialdrücke und L molare Verdampfungsenthalpien bei der Temperatur T . Die Indizes K und A bezeichnen die Zugehörigkeit zur Substanz in oder außerhalb der Kugel. v_K ist das Gasvolumen in der Kugel, v_A das Gasvolumen außerhalb der Kugel und v das gesamte Gasvolumen, das sich nach der Zertrümmerung vorfindet. Vorausgesetzt, daß man die Verdampfungswärmen, Total- und Partialdrücke kennt, birgt die größte Ungenauigkeit die Bestimmung der Volumina in sich. Das Gasvolumen in der Kugel (v_K) und die Volumenverminderung durch das Eindringen der Bleimembran (v_E) wurden abgeschätzt, das nach Öffnen des Mischgefäßes nach der Messung freie Volumen im Mischgefäß (v_F) mit der Bürette ausgemessen. Dann war

$$v = v_F - v_E,$$

$$v_A = v_F - v_K.$$

Da das eingedrückte Volumen v_E meist kleiner als v_A oder v_K ist, gilt auch meist $v > v_K$, $v > v_A$ und allgemein gilt $p < P$. Darum sind die Differenzen in Formel 2 häufig recht klein und somit auch die Korrekturen. Für Mischungswärmen im System Aceton—Benzol bei 30° C betragen die Dampfdruckkorrekturen $-0,020$ bis $+0,026$ cal, maximal 0,34 % der gemessenen Wärmemenge.

Die Kompressionswärme für das Gasvolumen wurde für den adiabatischen, also maximalen Fall nach Gl. (3) abgeschätzt und ergab sich bei den meisten Messungen zu 0,008 bis 0,010 cal, was maximal 0,11 % des gesamten Wärmebetrages entsprach.

$$q_K = c_v \cdot v_1 \cdot \rho \cdot T_1 \left[\left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\kappa-1} - 1 \right]. \quad (3)$$

Die Untersuchungen zeigen also, daß bei gasdicht verschlossenem Mischgefäß mit kleinen Leervolumina sowohl die Kompressionswärme als auch die Verdampfungs- bzw. Kondensationseffekte selbst bei Substanzen mit hohem Dampfdruck sehr klein und eventuell vernachlässigbar sind.

Nachstehende Fehlerbetrachtung (Tabelle 1) gilt unter Berücksichtigung von Kompressions- und Verdampfungseffekten bei positiven Mischungsenthalpien, bei denen die elektrische Eichung als Kompensation ausgeführt werden kann. Für die Kompressions- und Verdampfungskorrektur wurde ein möglicher Fehler von 20 % angenommen. Wo in

Tabelle 1

Fehlerquelle	Fehler in %	in cal
Nullpunktskonstanz des Galvanometers		0,018
Ablesegenauigkeit auf der Skala		0,015
Korrektur zum Wärmeaustausch		0,06
Korrektur der Kompressionswärme		0,002
Korrektur der Verdampfungswärme		0,005
Elektrische Eichung: Zeitmessung		0,003
Widerstandsmessung	0,020	0,004
Spannungsmessung	0,067	0,013
Maximaler Gesamtfehler der Mischungswärmen		<u>0,12 cal</u>

der Tabelle die %-Angabe fehlt, handelt es sich um von der gemessenen Wärmemenge unabhängige oder annähernd unabhängige Fehler. Im übrigen wurde der cal-Angabe eine beobachtete Mischungswärme von 20 cal zugrunde gelegt.

Der maximale Gesamtfehler der molaren Mischungsenthalpien ergibt sich dann zu $0,12/\Sigma n$ cal zuzüglich des Fehlers der eingewogenen Molzahl, der nicht größer als 0,01% der molaren Mischungsenthalpie ist.

3. Eine Methode zur Messung negativer Mischungsenthalpien in Systemen, in denen das Vorzeichen der Mischungswärmen wechselt

Bei negativen Mischungsenthalpien (Erwärmungen) läßt sich der Temperatureffekt durch elektrische Heizung nicht kompensieren. Da die Alinearität der Galvanometeraus schläge erfordert, daß der Misch- und Eicheffekt ungefähr im gleichen Skalengebiet beobachtet wird und von vergleichbarer Größe ist, muß das Kalorimeter nach der Mischung bis zur Ausgangstemperatur wieder abgekühlt und dazu das Thermostatensystem auseinander genommen werden. Dieses umständliche und unsichere Verfahren läßt sich umgehen, wenn in dem betreffenden System neben den negativen Mischungsenthalpien in anderen Konzentrationsgebieten auch positive Enthalpien auftreten. Dann nämlich ist es möglich, durch Vermengen von bestimmten Mischungen mit einer reinen Komponente stets Abkühlungen zu erzielen, deren Messung in der einfachen Art und Weise möglich ist. Das System Aceton—Wasser (siehe nachfolgende Arbeit) ist ein Beispiel, an dem diese Methode erläutert werden kann.

Vorgegeben seien n_M Mole einer Aceton-Wasser-Mischung vom Molenbruch x_{AM} und der molaren Mischungswärme ΔH_m^M . Der gesamten

Mischungswärme beim Vermischen dieser n_M Mole mit einer der reinen Komponenten sind damit $n_M \cdot \Delta H_m^M$ cal vorweggenommen. Resultiert bei der Vermischung mit reiner Komponente der Molenbruch x_A , so würde die gesamte Mischungswärme beim Vermengen reiner Stoffe an dieser Stelle gleich $(\Sigma n) \cdot \Delta H_m^{xA}$ sein. Tatsächlich meßbar aber wird nur

$$q = (\Sigma n) \cdot \Delta H_m^{xA} - n_M \cdot \Delta H_m^M. \tag{4}$$

Kennt man ΔH_m^{xA} schon, so läßt sich hieraus ΔH_m^M berechnen. Mit der Umformung

$$q/\Sigma n = \Delta H_m^{xA} - x_M \cdot \Delta H_m^M \tag{5}$$

führen wir den Molenbruch $x_M = n_M/\Sigma n$ ein, der die molare Konzentration der vorgegebenen Mischung in der resultierenden angibt, wenn die vorgegebene Mischung als einheitliche Komponente mit dem entsprechenden mittleren Molekulargewicht betrachtet wird. Das System der reinen Komponenten wird damit gewissermaßen in zwei Teile zerlegt, die jedes für sich ein System bilden, nämlich (siehe Abb. 2)

- I Mischung — Wasser
- II Mischung — Aceton.

x_M ist 1 an der Stelle x_{AM} und 0, wenn $x_A = 1$ oder 0 ist. Die Werte $x_M \cdot \Delta H_m^M$ werden durch die Geraden vom Punkt $(x_{AM}/\Delta H_m^M)$ nach den Nullpunkten $x_W = 0$

und $x_A = 0$ wiedergegeben. Man erkennt nun, daß immer dann Abkühlungen erfolgen, wenn beim Molenbruch der resultierenden Mischung die Kurve der ΔH_m^{xA} -Werte oberhalb dieser Geraden verläuft. Während bei x_{A1} in Abb. 2 und überhaupt im ganzen Teil I mit der Mischung x_{AM} Erwärmungen resultieren, er-

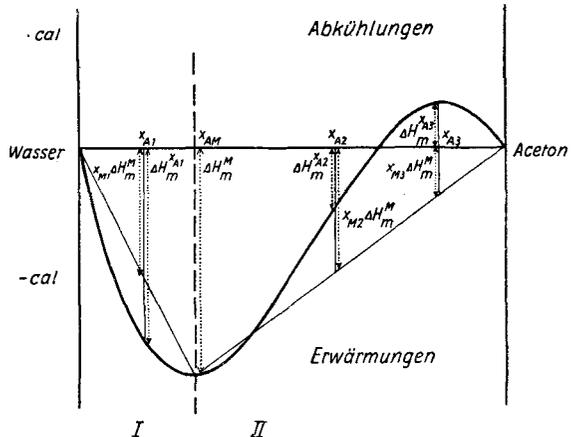


Abb. 2. Skizze zur Messung von Mischungswärmen wechselnden Vorzeichens

geben sich bei x_{A2} und bei x_{A3} Abkühlungen. Durch geeignete Wahl der Ausgangsmischungen und genügend große Zumischung reinen Ace-

tons kann das ganze Gebiet negativer Wärmeeffekte im System Aceton—Wasser über die Messung von Abkühlungen berechnet werden.

Der maximal mögliche Gesamtfehler bei Anwendung dieses Verfahrens ist natürlich etwas größer als in Tabelle 1 angegeben, da die Meßfehler mehrerer Messungen in das Resultat eingehen. Der Fehler ist um so kleiner, je größer x_M ist.

Wie nötig genaue kalorimetrische Messungen sind, zeigt die nachfolgende Arbeit mit neuen Ergebnissen in den einfachen Systemen Aceton—Benzol und Aceton—Wasser.

Rostock, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1954.