

Über binäre flüssige Mischungen X.

Ein Mischungskalorimeter für kleine Mengen.

Von

H. Tschamler und E. Richter.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Jan. 1949.)

Nach den Erfahrungen mit dem früher beschriebenen nichtisothermen Kalorimeter¹ wurde ein neues Gerät gebaut, um 1. mit wesentlich kleineren Substanzmengen — 14 ccm Mischung an Stelle von 40 ccm — auszukommen, 2. die Mischungswärmen und spezifischen Wärmen in einem Arbeitsgang messen zu können, dabei aber 3. die Meßgenauigkeit bei 25° C möglichst noch zu erhöhen.

Prinzipiell besteht die gesamte Apparatur (Abb. 1) aus einem *beweglichen Teil*, dem das eigentliche Kalorimetergefäß (*K*), das *Beckmann-Thermometer* (*Th*) und der Umhüllungsdewar (*D*) angehören, und einem *festen Teil*, der aus dem Verschlußkonus (*Ko*) des Kalorimetergefäßes mit Rührer (*R*), Zulaufbürette (*B*) und Ventil (*V*) besteht. Um die nötige, auf $\pm 0,1^\circ$ gleiche Versuchstemperatur zu gewährleisten, befinden sich sämtliche Teile des Kalorimeters in einem großen Luftthermostaten (50 × 90 × 40 cm) mit elektrischer, auf 25,0° C $\pm 0,3^\circ$ geregelter Wandheizung.

I. Der bewegliche Teil der Apparatur.

a) Das *Kalorimetergefäß* (*K*) ist ein besonders sorgfältig evakuierter Glasdewar von 17 ccm Fassungsraum. An der Innenseite seiner oberen Öffnung befindet sich ein Normalschliff Nr. 4. In der Mitte des Bodens ist eine zentrierte, genau zylindrische Öffnung ($d \simeq 5$ mm). Der obere äußere Rand von *K* trägt zur isolierten Halterung einen Korkring, der seinerseits in einer Messingplatte sitzt, die mit nur wenig Spielraum in einen Korkring paßt, der an der Innenseite des versilberten Umhüllungsdewar mit Sicht-

¹ H. Tschamler, Mh. Chem. 79, 162 (1948).

streifen (*D*) angebracht ist. Die Messingplatte besitzt vier symmetrisch angesetzte zu ihr senkrechte Stifte mit verstellbaren Laschen (*St*), die auf der oberen Kante von *D* aufliegen und es ermöglichen, das sonst frei hängende Gefäß *K* genau senkrecht einzustellen. Erst die Benützung zweier Dewargefäße mit einem dazwischenliegenden nicht zu kleinen Luftpolster ermöglicht die genügend sichere Feststellung von Temperatureffekten im Inneren von *K* mit einem Minimum des Wärmeaustausches zwischen Außen und Innen.

b) Der Bereich des *Beckmann-Thermometers* *Th* beträgt 12° ; es ist in $0,05^\circ$ geteilt, so daß mit Hilfe eines außerhalb des Luftthermostaten befindlichen Fernrohres $0,02^\circ$ sicher geschätzt werden können. Um Wärmeeffekte durch Strahlung zu vermeiden, wird nur während der Ablesungen eine in entsprechendem Abstand hinter *Th* im Luftthermostat befestigte, bis auf einen schmalen Spalt abgeschirmte Lampe eingeschaltet. Das Hängenbleiben des Fadens von *Th* wird durch einen verschiebbaren Klopfer vermieden. *Th* wurde mit einem amtlich geeichten $0,1^\circ$ -Thermometer (Bereich: $20,00^\circ\text{C}$ bis $30,00^\circ\text{C}$) genau verglichen und so eingestellt, daß Temperatureffekte bis zu $+$ oder $-5,5^\circ$ gemessen werden können.

Da *Th* durch die enge obere Öffnung von *K* nicht eingeführt werden konnte, wurde sein unterer Teil U-förmig gebogen und von unten durch die Bodenöffnung von *K* so eingesetzt, daß sich die gesamte Hg-Kugel im Inneren von *K* befindet (s. Abb. 1). In dieser Stellung wurde *Th* in *K* mit dem gegen organische Lösungsmittel beständigen amerikanischen „Harvard-Zahnzement“ eingekittet. Die auch nach Abschmiegeln noch raue Oberfläche des Zementes am inneren Boden von *K* wurde mit einem dünnen Film von „Plüssifix“ (Fa. Plüss-Staufer, Zürich) überzogen. Tagelanges Stehen mit Benzol, Äther und anderen Lösungsmitteln führte weder zum Durchsickern noch zum Aufquellen der Verkittungsstelle. *Th* ist mit einem Korkring in die Messingplatte, die auch *K* trägt, eingeklemmt, zur Entlastung der Einkittstelle.

c) Der bewegliche Teil (Umhüllungsdewar *D* mit *K* und *Th*) steht auf einem in jeder Richtung verstellbaren Tisch, damit 1. er in den festen Teil genau eingesetzt, 2. die entstandene Mischung ohne Verluste oder Veränderung ihrer Konzentration weiterverwendet und 3. die gesamte Apparatur leicht gereinigt werden kann.

II. Der feste Teil der Apparatur.

a) Der *Konus* (*Ko*) aus V_2A -Stahl paßt in den Schliff von *K* und ist durch eine Klammer fix am Luftthermostaten montiert. Seine Länge ist bedingt einerseits durch die sichere Führung des Rührers *R*, andererseits dadurch,

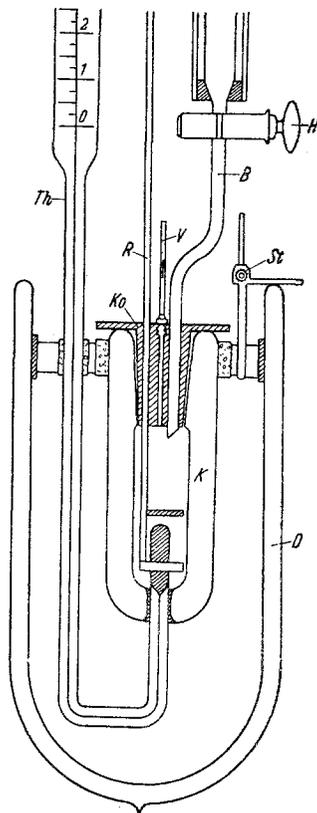


Abb. 1. Das Mischungskalorimeter.

daß auch bei maximaler Füllung (14 ccm) von *K* bei der höchsten Stellung von *R* die benetzten Teile von *R* den Konus nicht berühren dürfen. *Ko* hat drei Bohrungen: eine für *R*, eine für die Zulaufbürette *B* und eine für das einfache Druckausgleichsventil *V*.

b) Der *Rührer R* erfüllt zwei Aufgaben: 1. soll er rasch und wirksam die beiden Komponenten vermischen, 2. trägt er den Heizdraht für die elektrische Bestimmung der spezifischen Wärmen.

Ad 1: Prinzipiell kam nur ein Hubrührer in Frage; *R* besteht aus einem Glasrohr *Gl* (Abb. 2), an dessen unterem Ende sich genau senkrecht dazu ein Glasringrührer befindet, der von *Th* möglichst weit absteht, dabei aber auch noch ein freies Durchströmen der Mischung an der Innenseite von *K* erlaubt. Dieser Glasringrührer bleibt auch im ungünstigsten Fall — oberste Hubstellung und minimale Füllung (7 ccm) von *K* — noch in der Flüssigkeit; bei unterster Hubstellung ist der Glasringrührer knapp über dem Boden von *K*. Weiters ist an *Gl* ein Platinblechrührer *Pt* angeschmolzen, und zwar in einer solchen Höhe zum Glasringrührer, daß *Pt* bei unterster Hubstellung und 7 ccm Flüssigkeit in *K nicht*, jedoch bei oberster Hubstellung und 14 ccm Füllung *noch* eintaucht. *Pt* hat verschieden große Löcher; sie liegen so, daß 1. direkt über *Th* kein Loch ist und 2. das größte Loch unter dem Ende des Auslaufrohres der Zulaufbürette ist, damit die einfließende Flüssigkeit nicht durch *Pt* verspritzt wird, sondern direkt in die in *K* befindliche Flüssigkeit fließt. Um auch den Bereich zwischen oberster Stellung des Glasringrührers und unterster Stellung des Platinrührers rasch und vollständig zu durchmischen, ist auf dem Glasringrührer ein zarter Glasaufsatz angeschmolzen (s. Abb. 2).

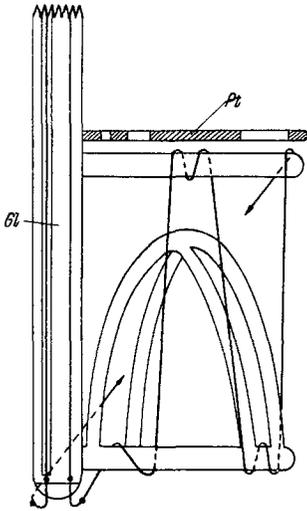


Abb. 2. Der Rührer.

Die Rührgeschwindigkeit ist 2 Hub in 3 Sek., die entwickelte Rührwärme entspricht einer Erwärmung des mit 14 ccm gefüllten Kalorimeters um etwa $0,01^\circ$ in 3 Min.

Ad 2: Durch das Glasrohr *Gl* wurden zwei blanke Kupferdrähte ($\varnothing \sim 0,6$ mm), einer davon in einer Glaskapillare, geführt; an ihren unteren Enden sind kurze Platinstifte desselben Querschnittes angeschweißt. Diese Stifte führen durch das unten abgeschmolzene *Gl* in das Innere von *K*, sind dort abgebogen und breitgeklopft. An diese Enden ist der Konstantan-Heizdraht ($\varnothing \sim 0,05$ mm) punktgeschweißt. Die Führung des Heizdrahtes zeigt Abb. 2; zu seiner oberen Befestigung ist unmittelbar unter *Pt* ein zarter Glasring angeschmolzen. Der Heizdraht ist zirka 17 cm lang; mit 10 Volt werden nach zirka 30 Sek. Heizdauer 14 ccm Füllung ungefähr um 1° erwärmt.

Zur genauen Messung der Heizleistung wurden geeichte Präzisionsinstrumente von Siemens & Halske (Genauigkeit: $\pm 0,02$ V bei 15 V Endausschlag, bzw. $\pm 0,002$ A bei 0,300 A Endausschlag) verwendet.

c) Die geeichte *Zulaufbürette B* faßt 8 ccm; 0,02 ccm sind abzulesen, 0,01 ccm unschwer zu schätzen. Der Auslauf von *B* ist in *Ko* genau eingepaßt. Das untere Auslaufende ragt zirka 2 mm in das Innere von *K* und ist von Außen nach Innen abgeschrägt, so daß nach dem Absperren des

Bürettenhahnes *H* der letzte Tropfen noch abreißt. *H* wird von außerhalb des Luftthermostaten durch eine einfache Zangenvorrichtung betätigt.

Vorversuche ergaben bald, daß bei Mischungsversuchen auf die *Temperaturgleichheit* der beiden Flüssigkeiten in *B* und *K*, und zwar *innerhalb von 0,02°*, das Hauptaugenmerk zu richten war. Hierfür wurde um *B* ein Glasmantel gelegt, durch den sorgfältig temperiertes Thermostatenwasser gepumpt wird. Eigens angestellte Versuche mit je 7 cem Flüssigkeit in *B* und *K* zeigten, daß bei einer nach zirka 30 Min. Durchpumpzeit vorgenommenen Vermischung kein beobachtbarer Wärmeeffekt mehr auftritt. Um auf alle Fälle sicher zu sein, daß auch in *B* selbst keine Temperaturunterschiede auftreten, wird sein Inhalt mit Hilfe eines an einem Faden aufgehängten, nach unten konisch verengten, mehrfach durchbohrten Nickelkörpers vorsichtig durchgerührt.

III. Versuchsverlauf.

1. Die Messung der Mischungswärmen.

Um von vornherein die Temperatur der beiden Komponenten möglichst gleich zu machen, wird 1. die Raumtemperatur immer annähernd gleich der Versuchstemperatur gehalten und werden 2. die beiden Flüssigkeiten im Wasserthermostaten vortemperiert. Die Komponente 1 wird hierauf mittels einer Pipette in *K* eingemessen. Dann wird durch Hinaufschrauben des verstellbaren Tisches der Schließ von *K* in den Konus genau eingepaßt. Die Zulaufbürette (einschließlich Auslauf!) wird mit der Komponente 2 gefüllt, in den Konus eingesetzt, der Glasmantel um *B* mit dem Wasserthermostaten verbunden, die Zangenvorrichtung an *H* angesetzt, der Luftthermostat verschlossen und die Rührung eingeschaltet. Nun wird vorerst 30 Min. die Apparatur sich selbst überlassen, dann werden die Temperaturen der beiden Flüssigkeiten in *K* und *B* aufeinander abgestimmt und die Füllhöhe von *B* notiert. Nach weiteren 30 Min. wird mit den Ablesungen an *Th* — jede Min. — begonnen. Nach zirka 20 Min. Vorperiode wird gemischt. Jetzt wird jede 15 Sek. *Th* abgelesen, bis sich die Nachperiode zu erkennen gibt, während der wieder nur jede Min. abgelesen wird. Nun wird noch der genaue Verbrauch der Komponente 2 in *B* festgestellt.

2. Die Bestimmung der spezifischen Wärmen.

Wird nur mehr die der Rührwärme zuzuschreibende Temperaturänderung beobachtet, kann mit der Messung der spezifischen Wärme begonnen werden. Nach Aufnahme von zirka 20 Min. Vorperiode wird die elektrische Heizung eingeschaltet, gleichzeitig wird mit einer zweiten Stoppuhr die Heizdauer abgestoppt; während des Heizens werden Spannung und Strom, die sich nicht bemerkbar ändern dürfen, notiert. Vom Einschalten der Heizung an und auch noch nach ihrem Ausschalten wird der Stand von *Th* jede 15 Sek. notiert, bis wieder die Nachperiode deutlich feststellbar ist, während der nur jede Min. durch mindestens 20 Min. abgelesen wird.

Nach Beendigung der Messung wird die Rührung abgestellt, der bewegliche Teil der Apparatur durch Senken des Tisches von dem festen Teil getrennt, die Mischung aus *K* entleert und die Apparatur gereinigt.

Eine Mischungswärmemessung mit anschließender Bestimmung der spezifischen Wärme dauert durchschnittlich 3 Stunden.

IV. Der Wasserwert *w* des Kalorimeters.

Dieser wurde für 14 ccm Füllung und 25° C auf folgende Weise bestimmt:

1. Mit KCl p. A. und KNO₃ p. A., deren *Lösungswärmen* in Wasser für die verschiedensten Konzentrationen und Temperaturen genau bekannt sind,

2. *elektrisch*, nach Gl. (2) mit Hilfe von reinen Substanzen, deren c_p ²⁵ genau bekannt sind, z. B. Benzol, Toluol, CCl₄ usw., und

3. mit Hilfe der bereits bei verschiedenen Konzentrationen genau bestimmten *Mischungswärmen* und *spezifischen Wärmen* des Systems *Chlorex*—Toluol¹ durch Berechnung von *w* nach Gl. (3) aus der mit der neuen Apparatur gemessenen Temperaturdifferenz $\Delta T_{\text{korr.}}$.

Als Mittelwert aus insgesamt 24 Messungen ergab sich bei 25° C:

$$w = 3,78 \text{ cal} \pm 0,32.$$

V. Die Berechnung der spezifischen Wärme c_p und der Mischungswärme ΔH .

a) Die spezifische Wärme c_p .

Die durch die elektrische Heizung zugeführte Wärmemenge *Q* ist gegeben durch

$$Q = \frac{V \cdot A \cdot \text{sec}}{4,184} \text{ cal}, \quad (1)$$

und damit berechnet sich c_p nach Gleichung:

$$c_p = \frac{Q - w \cdot \Delta T_{\text{korr.}}}{m \cdot \Delta T_{\text{korr.}}}, \quad (2)$$

wobei *w* den Wasserwert des Kalorimeters, *m* die Gramme Mischung und $\Delta T_{\text{korr.}}$ die durch die Wärmemenge *Q* bedingte, korrigierte Temperaturänderung darstellt. Die Berechnung von $\Delta T_{\text{korr.}}$ erfolgt nach dem von *W. A. Roth*² angegebenen mathematischen Näherungsverfahren.

b) Die Mischungswärme ΔH .

ΔH wird nach Gleichung

$$\Delta H = \frac{(m \cdot c_p + w) \cdot \Delta T_{\text{korr.}} (M)}{n_1 + n_2} \quad (3)$$

errechnet, wobei n_1 und n_2 die Molzahlen der Komponenten 1 und 2 bedeuten und $\Delta T_{\text{kor. (M)}}$ den bei der Vermischung auftretenden korrigierten Temperatureffekt darstellt.

VI. Fehlerquellen und Meßgenauigkeit.

a) Fehlerquellen.

1. Ablesefehler beim Einfüllen der einen Komponente mit der Pipette und Ablesefehler des Flüssigkeitsmeniskus in B;
2. Ablesefehler am Volt- und Amperemeter;
3. Ablesefehler des Th und
4. der persönliche Fehler des zeitgerechten Stoppens, bzw. Schaltens.

b) Meßgenauigkeit.

Setzt man in Gl. (3) ein: als kleinste ablesbare Temperaturdifferenz $0,02^\circ$, einen für organische Flüssigkeiten mittleren Wert $c_p^{25} \approx 0,425$ cal/g, einen mittleren Wert für $m \approx 16,3$ g (es wird $d > 1$ angenommen, da für unsere gleichbleibende Komponente *Chlorex* $d_{25}^{25} = 1,2141$ ist) und für $(n_1 + n_2)$ im Mittel $0,130$, so erhält man eine *mittlere Unsicherheit in ΔH von $1,7$ cal/Mol Mischung*, also rund die Hälfte des Wertes, mit dem man bei dem großen Kalorimeter¹ zu rechnen hatte.

VII. Experimentelle Ergebnisse.

Um den ermittelten Wasserwert des Kalorimeters noch auf seine volle Gültigkeit zu überprüfen und gleichzeitig das richtige Funktionieren der Apparatur zu übersehen, haben wir die Mischungswärmen — bei jeweils einer Konzentration und 25°C — für drei Systeme, deren ΔH -Werte in der Literatur genau bekannt sind, gemessen (Tabelle 1).

Tabelle 1.

| System | x_a | ΔH eigene Messung | ΔC_p | ΔH Literaturwerte |
|--|-------|------------------------------|--------------|---|
| $\text{C}_6\text{H}_6\text{—C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ | 0,533 | — 3,60 | (—) | $(20^\circ\text{C}) - 3,39^3$ |
| $\text{C}_6\text{H}_6\text{—C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ | 0,474 | + 19,02 | 0 | $(16^\circ\text{C}) + 19,00^4$ $(20^\circ\text{C}) + 18,9^5$ |
| $\text{CCl}_4\text{—C}_6\text{H}_6$ | 0,764 | + 19,00 | (+) | $(20^\circ\text{C}) + 17,3^6$ $(30^\circ\text{C}) + 20,0$ |

x_a bedeutet den Molenbruch der erstgenannten Komponente.

² W. A. Roth, Thermochemie, S. 26. Berlin. 1932.

³ K. Merkel, Nova Acta Leopoldina 9, 263 (1940).

⁴ G. C. Schmidt, Z. physik. Chem. 121, 235 (1926).

⁵ R. Kremann, R. Meingast und F. Gugl, Mh. Chem. 35, 1312 (1914).

⁶ Ch. G. Boissonnas und M. Cruchaud, Helv. chim. Acta 27, 994 (1944).

Berücksichtigt man die von uns experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen (Tabelle 1, Spalte 4), so erhält man für die von uns gemessenen ΔH -Werte dieser drei Systeme eine sehr gute Übereinstimmung mit den besten Literaturwerten.

Die Erniedrigung des Stoffbedarfes auf nahezu ein Drittel gegenüber dem großen Kalorimeter ist bereits ein wesentlicher Fortschritt. Bei der Notwendigkeit, in Zukunft auch mit noch schwerer zugänglichen oder kostspieligeren Stoffen zu arbeiten wie bisher, kann die methodische Entwicklung in Richtung einer weiteren Verringerung der benötigten Mengen noch keineswegs als abgeschlossen betrachtet werden.

Wir möchten es nicht verabsäumen, Herrn Prof. *L. Ebert*, dem Vorstand unseres Institutes, für sein stets förderndes Interesse an unserer Arbeit ergebensten Dank zu sagen.