

# Kalorimetrische Messungen an Mischungen von Nichtelektrolyten, 1. Mitt.:

Molwärme des Systems 1,2-Dibromäthan—Benzol

Von

G. H. Findenegg, K. Gruber, J. F. Pereira und Friedrich Kohler

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Januar 1965)

Es wird der Aufbau eines Kalorimeters zur Bestimmung der spezif. Wärme von Flüssigkeiten beschrieben. Die Messungen werden nach einem kontinuierlichen adiabatischen Aufheizverfahren durchgeführt. Der Fehler in der Molwärme beträgt ca.  $\pm 0,4\%$ . Die Methode erlaubt auch innerhalb relativ kleiner Temperaturbereiche eine Aussage über die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität.

Die Molwärme des Systems 1,2-Dibromäthan—Benzol wird zwischen 24 und 29° C über den ganzen Konzentrationsbereich vermessen. Die Mischungen zeigen negative  $\Delta C_p$ -Werte mit unsymmetrischem Konzentrationsverlauf. Für höhere Temperaturen ist eine Zunahme der Symmetrie zu erwarten.

A calorimeter has been described which serves to determine the heat capacities of liquids. In the measurements the calorimeter and the surroundings are heated continuously, so that adiabatic conditions prevail. The experimental error in the molar heat capacities is ca.  $\pm 0,4\%$ . The method also permits the estimation of the temperature dependence of the heat capacities, even within relatively small temperature intervals.

The molar heat capacity of the system 1,2-dibromoethane—benzene has been measured between 24° and 29° C for all concentrations. The  $\Delta C_p$ -values of the mixtures are negative and show an asymmetrical dependence on the concentration. For higher temperatures it is expected that the concentration dependence will become more nearly symmetrical.

## 1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit ist Bestandteil eines umfassenderen Arbeitsprogramms, das die vollständige thermodynamische Beschreibung des Mischungsverhaltens ausgewählter binärer flüssiger Systeme zum Ziel hat<sup>1</sup>. Hier wird der Aufbau eines Kalorimeters zur Bestimmung von spezifischen Wärmen beschrieben; es soll ohne wesentliche Änderungen auch für die Bestimmung von Mischungswärmen verwendet werden.

Zur Charakterisierung des Mischungsverhaltens ist die Abweichung der Molwärme der Mischungen,  $C_{pm}$ , vom additiven Wert aus den Molwärmern der Reinstoffe,  $C_{p1}$  bzw.  $C_{p2}$ , von Interesse:

$$\Delta C_p = C_{pm} - x \cdot C_{p1} - (1 - x) \cdot C_{p2}$$

( $x$  = Molenbruch der Komponente 1). Die  $\Delta C_p$ -Werte können auch durch Messung der Mischungswärme bei verschiedenen Temperaturen erhalten werden. Wir wählten die Methode der Messung von  $C_{pm}$ , da sich aus diesen Werten sowie aus Daten für die Schallgeschwindigkeit und den Ausdehnungskoeffizienten die Molwärme bei konstantem Volumen,  $C_v$ , berechnen läßt. Bezüglich  $\Delta C_p$  wurde so etwa dieselbe Genauigkeit erreicht, die andere Autoren bei ähnlichen Systemen aus der Temperaturabhängigkeit von Mischungswärmen erzielt haben<sup>2</sup>.

## 2. Beschreibung des Kalorimeters<sup>3</sup>

Abb. 1 zeigt das Kalorimetergefäß im Schnitt. Sein verfügbares Volumen beträgt 53,5 ml. Das doppelwandige Gefäß  $D$  und der Schliffstopfen  $St$  sind aus Pyrex-Glas angefertigt. Zum Evakuieren des Luftmantels und des Stopfens dient eine ständig arbeitende Hg-Diffusionspumpe. Das Vakuum beträgt etwa  $10^{-4}$  Torr. Der Kalorimeterrührer bewegt sich auf und ab (150 Hübe pro Min., Hubhöhe 20 mm); er besteht aus einem dünnen Stahlrohr  $R$  (an den Enden verschlossen) und 2 Scheiben  $S_1$  und  $S_2$  (Stahlblech). Zur Abdichtung der Durchführung des Rührers durch den Stopfen dient ein Schläuchchen  $P$  aus Polyäthylen.

Die Kalorimeterheizung besitzt keine Isolierung und wird direkt von der Flüssigkeit umspült. Der Heizdraht (Konstantan, Durchmesser 0,15 mm) ist um einen Teflonkörper<sup>4</sup> gespannt. Die Zuleitungen (Reinplatin) sind

<sup>1</sup> Vom System 1,2-Dibromäthan—Benzol liegen folgende Messungen vor: Dampfdrucke und Aktivitätskoeffizienten, *A. Neckel und H. Volk*, Mh. Chem. **89**, 754 (1958); Dielektrizitätskonstanten, *Z. Elektrochem.* **62**, 1104 (1958); Volumsänderung beim Mischen, *H. Volk*, Dissertat. Univ. Wien 1957; Schallgeschwindigkeiten, *R. Fischer*, Dissertat. Univ. Wien 1963.

<sup>2</sup> S. etwa *L. H. Rüter*, Rec. trav. chim. Pays-bas **74**, 1467 (1955).

<sup>3</sup> S. auch *G. H. Findenegg*, Dissertat. Univ. Wien 1964 und *K. Gruber*, Dissertat. Univ. Wien 1955.

<sup>4</sup> Zwischen 17 und 23°C macht sich eine Lambda-Umwandlung des Teflons durch eine Zunahme der Leerkapazität des Kalorimeters bemerkbar. Unsere Messungen wurden zwischen 24 und 29°C vorgenommen. Bezüglich des thermischen Verhaltens von Teflon siehe *G. T. Furukawa*, *R. E. McCoskey* und *G. J. King*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **49**, 273 (1952).

in ein Glasrohr eingeschmolzen, welches in die zweite Durchführung des Stopfens eingekittet ist. Für alle Kittungen wurde Araldit verwendet; an der Innenseite des Kalorimeters sind diese mit einer Schicht von anorganischem Kitt überzogen.

Das Kalorimeter ist in ein 4 Liter fassendes Gefäß mit Wasser versenkt. Die Temp. des Wassers wird während der Messung an die Innentemp. des Kalorimeters angeglichen. Zum trägheitslosen Heizen des Wassers dient eine Niederspannungsheizung (Heizdraht frei ins Wasser verlegt). Die Regulierung der Wasserheizung erfolgt mittels Regeltransformator und Schiebewiderständen.

Zur Anzeige der Temperaturdifferenz Kalorimeter—Mantel dient eine Kupfer—Konstantan-Thermosäule *TS*. 6 Lötstellen (*ts* 1) befinden sich in einem unten verschlossenen, dünnwandigen Glasrohr *G*, welches durch den Stopfen des Kalorimeters führt; die Gegenlötstellen (*ts* 2) stecken in einer dünnwandigen Glaseprouvette. Alle Lötstellen tauchen in Cetan ein (Verbesserung der Wärmeleitung). Die Verbindungsdrähte sind in eine wärme- und feuchtigkeitsisolierende Schutzschicht verpackt. — Die Messung der Absoluttemperatur erfolgt mittels eines NTC-Widerstandsthermometers (Thermistor). Dieses ist aus Platzgründen im Wassermantel untergebracht. Um eine Beeinflussung der Wärmeableitung von der Thermistorperle durch Ein- und Ausschalten der Wasserrührung zu vermeiden, wurde der Thermistor in einen schmalen Kupferblock gesteckt.

Die beschriebene Anordnung befindet sich in einem Luftthermostaten, der während der Messungen über Anzeige einer Hilfsthermosäule mit dem Wassermantel mitgeheizt wird.

Zur Bestimmung der Heizleistung werden der Strom  $i_H$  und der Widerstand des Heizdrahtes  $R_H$  gemessen. Die Stromstärke ergibt sich aus dem Spannungsabfall an einem mit der Heizung in Serie geschalteten 1 Ohm-Normalwiderstand. Zu seiner Messung dient eine Kompensationsschaltung. Der Wert des Normalwiderstandes und die EMK des verwendeten Normalelements werden vom Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen (BEV), Wien, auf 0,01% gewährleistet.

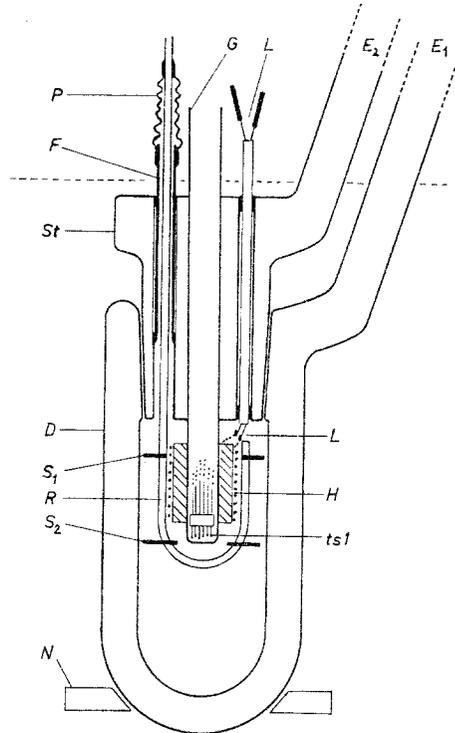


Abb. 1. Kalorimetergefäß

*D*... Dewar, *St*... Schliffstopfen, *E*<sub>1</sub>, *E*<sub>2</sub>... Evakuieransätze, *N*... Kunststoffring, *H*... Heizung, *L*... Zuleitungen zur Heizung, *ts*<sub>1</sub>... Lötstellen der Thermosäule, *R*... Rührrohr, *S*<sub>1</sub>, *S*<sub>2</sub>... Rührscheiben, *F*... Führungsrohr des Rührers, *P*... Dichtungsschläuche

Der Widerstand des Thermistors wird in einer Brückenschaltung gemessen. Zur Erzielung reproduzierbarer Absolutwerte wird der Thermistor dauernd unter Strom gehalten<sup>5</sup>. Die verwendete Anordnung erlaubt die Einstellung eines konstanten Stroms durch den Thermistor, unabhängig von der Meßtemperatur: der Brückenstrom wird mit Hilfe eines Vorwiderstandes auf  $0,5 \pm 0,001$  mA eingestellt und vor jeder Messung kontrolliert. Der Thermistor und der zur Abgleichung dienende Präzisionskurbelrheostat sind in einem der vier Brückenabschnitte hintereinandergeschaltet; bei Stromlosigkeit des Nullstrominstruments ergänzen sich ihre Widerstände daher stets zum gleichen Wert. Bei gleichbleibendem Brückenstrom ist daher auch der Thermistorstrom konstant. Ein Verstellen des Abgleichrheostates um 0,1 Ohm bewirkt einen Ausschlag des Nullinstruments (Zernike-Spiegelgalvanometer Typ Zc, Fa. Kipp & Zonen) von 13 mm (in 1 m Abstand). Für eine Temperaturänderung von  $0,01^\circ$  sind es 51 mm (bei  $20^\circ$  C).

Die Endleitungen der Thermosäule sind direkt an ein Galvanometer (Zernike-Spiegelgalvanometer, wie oben) angeschlossen. Die Anzeigeempfindlichkeit beträgt 122 mm pro  $0,01^\circ$  (in 1 m Abstand). Zur Festlegung des Galvanometer-Nullpunktes wird die Thermosäule durch einen Hg-Schalter kurzgeschlossen und ein Ersatzwiderstand in den Galvanometerkreis geschaltet<sup>6</sup>. Schalter und Ersatzwiderstand befinden sich innerhalb des Luftthermostaten. Störende Thermospannungen oder Induktion in den Leitungen zum Galvanometer treten daher bei der Festlegung des Nullpunktes in gleicher Größe wie bei der Messung.

Zur Zeitmessung wird eine elektrische Stoppuhr verwendet. Das Meßwerk wird von einem Synchronmotor angetrieben, der im Betriebszustand ständig umläuft. Die Uhr wird an das 50-Hz-Verbundnetz angeschlossen<sup>7</sup>.

### 3. Durchführung der Messungen

Die Flüssigkeiten werden in das Dewargefäß des Kalorimeters eingewogen (Flüssigkeitsvolumen 49,5 ml). Der Fehler in der Bestimmung von Masse und Zusammensetzung der Mischungen beträgt höchstens 0,02%.

Die Messung der spezif. Wärme erfolgt nach einem kontinuierlichen adiabatischen Aufheizverfahren<sup>8</sup>: dem Kalorimeter wird laufend Heizenergie von bekannter Leistung zugeführt und vom Rührer auf den gesamten Inhalt verteilt. Die Temperatur des Mantels wird über Anzeige der Thermosäule an die Kalorimetertemperatur angeglichen. Gemessen wird die Temperaturerhöhung im Kalorimeter in Abhängigkeit von der Zeit. Zu diesem Zweck wird die Anzeige der Nullgalvanometer von Thermistor und Thermosäule mittels einer photographischen Registriereinrichtung festgehalten.

Die ersten 10 Min. nach Einschalten der Heizung dienen zum Anpassen der Aufheizgeschwindigkeit des Mantels. Dann werden in der Brückenschaltung des Thermistors am Abgleichrheostaten der Reihe nach bestimmte Werte eingestellt; für jeden Wert wird der Nulldurchgang des Galvanometer-Lichtzeigers am Registrierfilm festgehalten. Durch Vermessen der Abstände zwischen den Nulldurchgängen am Film erhält man die Zeitkoordinaten der

<sup>5</sup> R. J. Munn und F. Kohler, Mh. Chem. **91**, 381 (1960).

<sup>6</sup> J. Lange, Z. physik. Chem. A **177**, 193 (1936).

<sup>7</sup> Die gemessenen Zeiten wurden mit einer geeichten Handstoppuhr kontrolliert. Der Unterschied in der Anzeige war nie größer als 0,1% (gemessene Zeit etwa 30 min).

<sup>8</sup> A. Eucken und M. Eigen, Z. Elektrochem. **55**, 343 (1951).

eingestellten Temperaturen. Der Thermistor gibt die Temp. des Mantels an; die Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Kalorimeter ergibt sich aus der Thermosäulen-Registrierung; sie ist stets kleiner als  $0,005^\circ$ .

Zur Zeitmessung werden am Film zwei Lichtmarken aufgenommen. Der Lichtmarkengeber betätigt gleichzeitig die elektrische Stoppuhr.

Der Heizstrom bleibt während der Messung praktisch konstant (Änderung kleiner 0,02%). Die Heizleistung beträgt 0,5 Watt, die Aufheizgeschwindigkeit etwa  $0,2^\circ$  pro Minute.

#### 4. Berechnung der Molwärme

Jede Messung liefert eine Anzahl von Temperatur—Zeit-Meßpunkten ( $T_i, z_i$ ). Aus je zwei Punkten erhält man Differenzenquotienten  $\Delta z_{ij}/\Delta T_{ij}$  und durch Multiplizieren mit der Heizleistung  $i_H^2 \cdot R_H$  die Wärmekapazität des Kalorimeters  $K_{ij} = \Delta Q_{ij}/\Delta T_{ij}$ . Für eine genaue Auswertung der Messungen ist noch die Rührwärme und im Prinzip auch ein geringfügiger Wärmeaustausch mit dem Mantel zu berücksichtigen.

Die Wärmekapazität der Anordnung,  $K$ , setzt sich zusammen aus der Leerkapazität  $W$  und der Wärmekapazität der Füllung. Der Anteil der Verdampfungswärme, bewirkt durch Verdampfung der Flüssigkeit in den Dampfraum ( $4 \text{ cm}^3$ ) während des Aufheizens, ist stets kleiner als 0,02% von  $K$  und wird vernachlässigt.

Die  $K$ -Werte werden aus Temperaturintervallen von etwa  $0,6^\circ$  berechnet und auf die entsprechenden Mitteltemperaturen bezogen. Zwischen  $24$  und  $29^\circ \text{ C}$  liefert jede Messung 16 Werte in Abständen von etwa  $0,3^\circ$ . Durch Abziehen von  $W$  und Dividieren durch die Molzahl der Füllung erhält man ebenso viele  $C_p$ -Werte. Für diese wird eine lineare Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme durchgeführt; die Ergebnisse lassen sich durch  $C_p$  bei  $300^\circ \text{ K}$  und den Temperaturkoeffizienten  $dC_p/dT$  ausdrücken. Ferner wird die Standardabweichung  $\sigma$  von  $C_p$  bei  $300^\circ \text{ K}$  angegeben. Die Standardabweichung des Temperaturkoeffizienten,  $\sigma(dC_p/dT)$ , beträgt bei dieser Auswertung zahlenmäßig etwa  $2/3$  von  $\sigma$ .

#### 5. Eichmessungen

Der Widerstand des in der Flüssigkeit befindlichen Heizdrahtes ( $R_H = 12 \text{ Ohm}$ ) wurde in einer *Wheatstoneschen* Brückenschaltung bestimmt und laufend kontrolliert. Während der Meßreihen am vorliegenden System blieb  $R_H$  auf 0,01% konstant.

Der Thermistor wurde zwischen  $15$  und  $35^\circ \text{ C}$  durch Vergleich mit einem in  $1/100^\circ$  geteilten, geeichten *Beckmann*-Thermometer geeicht. Zur Festlegung der Absoluttemperatur diente ein Hg-Thermometer (Skala von 19

<sup>9</sup> P. G. Guest, *Numeric. Methods of Curve Fitting*, Cambridge 1961, S. 96ff.

bis 21° C, in 1/100° untergeteilt), dessen 20° C-Punkt vom BEV, Wien, überprüft wurde. Als Kontrolle wurde der Umwandlungspunkt von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (32,384° C) herangezogen. Zur Umrechnung von Widerstand auf Temperatur wurde aus der Eichung eine Näherungsformel abgeleitet:

$$1/T = A \cdot \log(\rho - R) + B + C \cdot (D - R)^4$$

$T$  bedeutet die Temperatur in °K,  $R$  ist der Widerstand des Abgleichrheostaten und  $(\rho - R)$  der Widerstand des Thermistors;  $A$ ,  $B$ ,  $C$  und  $D$  sind empirisch ermittelte Konstante. Die größten Abweichungen der Meßpunkte einer Meßserie von dieser Formel betragen 0,005° und sind nicht systematischer Art<sup>10</sup>.

Die Messung der durch Rührung hervorgerufenen Wärme ergab pro Zeiteinheit  $1,2 \cdot 10^{-3}$  bis  $2,0 \cdot 10^{-3}$  Watt ( $2 \cdot 10^{-3}$  Watt sind 0,4% der elektrischen Heizleistung). Die Wärmeübergangskonstante für den Wärmeaustausch von Kalorimeter und Mantel beträgt 2,1 J pro Grad und Minute.

Zur Bestimmung der Leerkapazität des Kalorimeters wurden Messungen mit Äthylbenzol und Benzol durchgeführt. Für beide Flüssigkeiten ist die Wärmekapazität auf 0,1% genau bekannt<sup>11</sup>. Die Messungen mit Benzol lieferten einen um etwa 1 Joule höheren Leerwert als jene mit Äthylbenzol. Die vermutliche Ursache dieser Erscheinung ist folgende: jene Glasteile, die nicht direkt von Flüssigkeit benetzt werden (Innenwand des Stopfens), stehen wegen der schlechten Wärmeleitung von Glas mit den übrigen Teilen des Kalorimeters während des Aufheizens nicht im Gleichgewicht. Es findet daher Kondensation des Dampfes an den Wänden statt. Dieser Effekt wird mit steigendem Dampfdruck  $P$  der Kalorimeterflüssigkeit immer größer und vergrößert die Wärmekapazität des Kalorimeters, indem der Wärmeübergang vom Mantel zu den unterkühlten Flächen zurückgedrängt wird. Zur Korrektur der Leerkapazität wird ein Term  $\gamma \cdot P$  eingeführt. Die Größe von  $\gamma$  hängt von der Füllhöhe des Kalorimeters ab. Unter den gegebenen Bedingungen ist  $\gamma = 0,01$  J/Torr.

Die aus je 5 Messungen an Äthylbenzol und Benzol berechneten korrigierten Leerwerte  $W$  sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Leerkapazität bei 300° K stimmt auf  $\pm 0,3$  J/Grad überein, der Temperaturkoeffizient  $dW/dT$  zeigt eine relativ große Streuung.

<sup>10</sup> Die Eichung des Thermistors wurde in Abständen von mehreren Monaten kontrolliert. In den Absolutwerten der Temperatur zeigten sich systematische Abweichungen bis 0,01°, allerdings über den ganzen vermessenen Temperaturbereich.

<sup>11</sup> Äthylbenzol: *R. B. Scott* und *F. G. Brickwedde*, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **35**, 501 (1945); *G. B. Guthrie, Jr.*, *R. W. Spitzer* und *H. M. Huffman*, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 2120 (1944). Benzol: *G. D. Oliver*, *M. Eaton* und *H. M. Huffman*, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1502 (1948).

Tabelle 1

Nr.	Äthylbenzol		Benzol	
	$W_{300}$ (J/Grad)	$dW/dT$ (J/Grad <sup>2</sup> )	$W_{300}$ (J/Grad)	$dW/dT$ (J/Grad <sup>2</sup> )
1	39,61	0,389	39,26	0,207
2	39,44	0,236	39,63	0,196
3	39,26	0,273	39,66	0,102
4	39,40	0,299	39,41	0,211
5	39,35	0,287	39,04	0,236

## 6. Fehler

Die wichtigsten systematischen Fehlerquellen und ihr Einfluß auf die Genauigkeit der Meßergebnisse sind im folgenden zusammengestellt:

Fehler bezüglich	maximaler Fehler in $C_p$
a) Masse und Zusammensetzung	kleiner 0,1%
b) Heizleistung	kleiner 0,1%
c) Zeitmessung	0,1%
d) Temperaturmessung	kleiner 0,1%
e) Rührwärme	0,2%
f) Unsicherheit in der Leerkapazität	(siehe unten)

Die Größe des Fehlers (f) kann nicht direkt angegeben werden. Sein Einfluß ist aus der Streuung der gemessenen Leerwerte abzuschätzen, kann dabei aber nicht von den übrigen Meßfehlern unterschieden werden. Einer Streuung der Leerkapazität von  $\pm 0,3$  J/Grad (s. Tab. 1) entspricht ein Fehler in der Molwärme der Flüssigkeiten von  $\pm 0,4\%$ .

## 7. Verwendete Flüssigkeiten

Die reinsten käuflich erhältlichen Substanzen wurden einer weiteren Reinigung unterworfen.

Als Kriterium für die Reinheit diente der Brechungsindex  $n_D^{20^\circ C}$ .

Flüssigkeit	Eigener Wert	Literatur
Äthylbenzol	1,4956	1,4958 <sup>11</sup>
Benzol	1,5011	1,5011 <sup>12</sup>
1,2-Dibromäthan	1,5387	1,5388 <sup>13</sup>

Äthylbenzol wurde bei 60 Torr fraktioniert destilliert (Rücklaufverhältnis 1:20) und über Na im Dunkeln aufbewahrt.

Benzol wurde zweimal fraktioniert kristallisiert<sup>14</sup> und über Na aufbewahrt.

<sup>12</sup> A. P. Forziati, A. R. Glasgow, Jr., C. B. Willingham und F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand. **36**, 129 (1946).

<sup>13</sup> A. Neckel und H. Volk<sup>1</sup>.

<sup>14</sup> R. Fischer, Dissertat. Univ. Wien 1963.

1,2-Dibromäthan wurde ebenfalls fraktioniert kristallisiert und sorgfältig gegen Licht und Feuchtigkeit geschützt, um eine Zersetzung in 2-Bromäthanol zu vermeiden.

### 8. Ergebnisse

Die Molwärme des Systems Benzol—1,2-Dibromäthan wurde für eine Anzahl von Mischungen verschiedener Zusammensetzung sowie die beiden reinen Flüssigkeiten zwischen 24 und 29° C gemessen. Für die Dampfdruck-Korrektur wurden die Dampfdruckdaten von *Neckel* und *Volk*<sup>1</sup> verwendet. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

$x$	$C_p^{300}$	$dC_p/dT$	$\sigma$	$\Delta C_p$	$\Delta C_p/x \cdot (1-x)$
1,0000	135,07	0,005	0,17		
1,0000	135,48	0,045	0,24		
1,0000	135,35	0,003	0,17		
0,9145	135,09	— 0,138	0,42	— 0,31	— 4,0
0,8680	134,47	— 0,296	0,29	— 0,98	— 8,6
0,8009	134,79	— 0,019	0,17	— 0,74	— 4,6
0,7485	133,26	0,000	0,11	— 2,32	— 12,3
0,7485	133,54	— 0,015	0,12	— 2,04	— 10,8
0,7135	133,17	— 0,084	0,18	— 2,45	— 12,0
0,5966	133,03	— 0,044	0,16	— 2,73	— 11,3
0,4727	132,88	0,032	0,21	— 3,02	— 12,1
0,4507	132,85	0,160	0,17	— 3,07	— 12,4
0,4507	133,20	0,025	0,21	— 2,72	— 11,0
0,3332	132,82	0,137	0,20	— 3,23	— 14,5
0,2125	134,10	0,161	0,21	— 2,09	— 12,5
0,1210	134,71	0,178	0,24	— 1,58	— 14,9
0,0699	135,45	0,173	0,23	— 0,90	— 13,8
0,0000	136,08	0,155	0,19		
0,0000	136,75	0,138	0,19		
0,0000	136,79	0,077	0,11		
0,0000	136,51	0,162	0,22		
0,0000	135,78	0,173	0,13		

$x$  ..... Molenbruch von 1,2-Dibromäthan

$C_p^{300}$  ..... Molwärme bei 300° K in J/Grad · Mol

$dC_p/dT$  ..... Temperaturkoeffizient der Molwärme in J/Grad<sup>2</sup> · Mol

$\sigma$  ..... Mittlerer Fehler von  $C_p^{300}$  in J/Grad · Mol

$\Delta C_p$  .....  $C_p(\text{exp}) - C_p(\text{add})$  in J/Grad · Mol

Für die Molwärme von Dibromäthan erhielten wir 135,3 J/Grad · Mol (bei 300° K), in befriedigender Übereinstimmung mit älteren Messungen von *Le Blanc* und *Möbius*<sup>15</sup>, die 134,9 J/Grad · Mol angeben. Die Wärme-

<sup>15</sup> *M. Le Blanc* und *E. Möbius*, Ber. Verhandl. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, Math. Phys. Klasse **85**, 75 (1933); s. auch *Timmermans*, „Physicochemical Constants of Pure Organic Compounds“, Amsterdam 1950.

kapazität der Mischungen zeigt eine negative Abweichung vom additiven Verhalten. Der Konzentrationsverlauf ist unsymmetrisch,  $\Delta C_{p \max}$  liegt bei  $x = 0,4$  ( $x$  . . . Molenbruch von Dibromäthan) und beträgt  $-3 \text{ J/Grad} \cdot \text{Mol}$ , das sind  $2,2\%$  von  $C_p$ . Die  $\Delta C_p/x \cdot (1-x)$ -Werte der Tab. 2 sind in Abb. 2 gegen den Molenbruch aufgetragen. Für den Konzentrationsverlauf

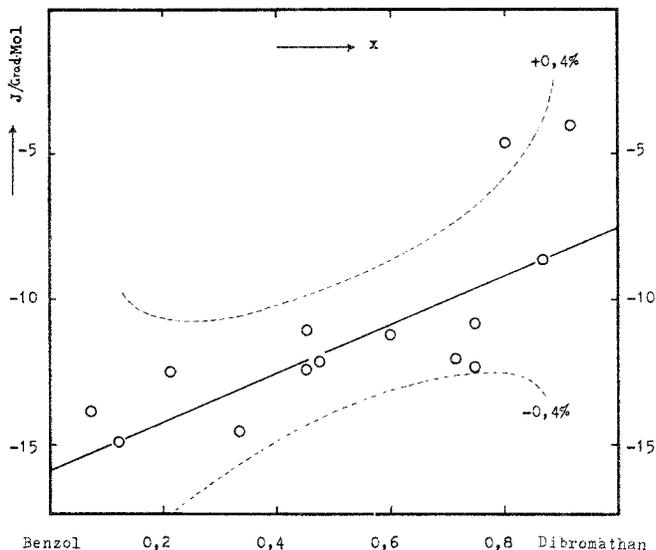


Abb. 2.  $\Delta C_p/x \cdot (1-x)$  von Benzol—1,2-Dibromäthan, bei  $300^\circ \text{K}$ . Die ausgezogene Gerade gibt den ausgeglichenen Funktionsverlauf an. Die strichlierten Kurven entsprechen einer Abweichung der Meßwerte um  $\pm 0,4\%$  von dieser Geraden

dieser Funktion wurde eine lineare Ausgleichsrechnung durchgeführt, wobei die ungleichen Gewichtungsfaktoren der Punkte bei verschiedenen  $x$ -Werten berücksichtigt wurden:

$$\Delta C_p/x \cdot (1-x) = -15,80 + 8,32 \cdot x \text{ J/Grad} \cdot \text{Mol}$$

Die erhaltene Gerade ist in Abb. 2 eingezeichnet. Die strichlierten Linien geben die Fehlergrenzen für eine Abweichung der  $C_p$ -Werte von dieser Geraden um  $0,4\%$  an. Aus der Darstellung in Abb. 2 geht die Asymmetrie des Konzentrationsverlaufes von  $\Delta C_p$  deutlich hervor. Es sei erwähnt, daß *Ruiter*<sup>2</sup> aus der Temperaturabhängigkeit der Mischungswärme für das System Benzol—1,2-Dichloräthan einen ähnlichen Verlauf von  $\Delta C_p$  erhielt.

In Abb. 3 sind die Temperaturkoeffizienten  $dC_p/dT$  unserer Messungen gegen den Molenbruch aufgetragen. Trotz der starken Streuung der Werte ist ein systematischer Kurvenverlauf zu erkennen (strichlierte Linie). Demnach ändert sich  $\Delta C_p$  im Bereich Dibromäthan-reicher Mischungen mit steigender Temperatur zu stärker negativen Werten, während  $\Delta C_p$

im Bereich Benzol-reicher Mischungen mit steigender Temperatur ungefähr konstant bleibt. Mit steigender Temperatur ist daher eine Annäherung an einen symmetrischen Verlauf von  $\Delta C_p$  zu erwarten.

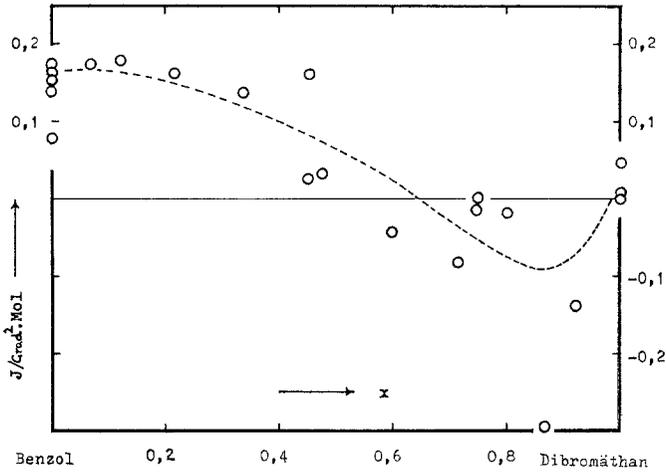


Abb. 3. Temperaturkoeffizienten der Molwärme  $dC_p/dT$  von Benzol—1,2-Dibromäthan

Dem Notring der Wissenschaftlichen Verbände Österreichs danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.