

## MISCHUNGSKALORIMETRIE MIT EINEM VERDRÄNGUNGSKALORIMETER, DARGESTELLT AN DEN SYSTEMEN BENZOL + n-HEPTAN, 2-METHYLNAPHTHALIN + 1-METHYLNAPHTHALIN, TOLUOL + CHLORBENZOL UND CHLORBENZOL + ÄTHYLBENZOL\*

ERWIN MÜNSCH

*Institut für Thermo- und Fluidodynamik, Ruhr-Universität Bochum, D-4630 Bochum (B.R.D.)*

(Received 2 July, 1977)

### ABSTRACT

The design of a displacement calorimeter and the methods of measuring positive and negative enthalpies of mixing are described. The calorimeter has been checked by measuring the enthalpies of mixing of benzene + n-heptane and toluene + chlorobenzene at 25°C. Measurements for the systems 2-methylnaphthalene + 1-methylnaphthalene and chlorobenzene + ethylbenzene at 45°C and 25°C, respectively, are reported.

### ZUSAMMENFASSUNG

Es wird der Aufbau eines Quecksilberverdrängungskalorimeters und die Arbeitsweise beim Messen positiver und negativer Mischungsenthalpien beschrieben. Das Mischungskalorimeter wurde anhand der Gemische Benzol + n-Heptan und Toluol + Chlorbenzol bei 25°C überprüft. Messwerte von den Systemen 2-Methylnaphthalin + 1-Methylnaphthalin und Chlorbenzol + Äthylbenzol bei 45°C bzw. 25°C sind ebenfalls angegeben.

### EINLEITUNG

Das Mischungskalorimeter wurde als Verdrängungskalorimeter konstruiert, welches nach der Inkrementmethode betrieben wird. Das Vorbild für diesen Kalorimetertyp lieferten Stokes et al.<sup>1</sup>. Von dem Kalorimeter nach Stokes et al. unterscheidet sich das hier verwendete Kalorimeter in wesentlichen Details. So konnte durch Einbau eines Magnetrührers statt eines mechanisch getriebenen Rührers auf das Abdichten einer rotierenden Welle verzichtet werden. Zur Konzentrationsmessung wurden statt Kolbenbüretten, die dem Temperaturgradienten zwischen Umgebung

\* Vorgetragen auf den 2. Ulmer Kalorimetrietagen an der Universität Ulm vom 24.-26. März 1977.

und thermostatisiertem Bad ausgesetzt sind, Auslaufbüretten besonderer Art verwendet, die vollständig im Bad eingetaucht sind. Neben dem Vorteil der besseren Thermostatisierung tragen diese Büretten auch zu einer weiteren Vereinfachung der Handhabung bei.

#### KALORIMETERBESCHREIBUNG

Das Kalorimeter befindet sich in einem 40 l-Durchsichtthermostaten (D 40, MGW Lauda), dessen thermische Isolation durch eine zusätzliche Armaflex-Isolierung sowie durch den Einbau von Sichtfenstern aus Thermopane-3-fach-Glas erheblich verbessert wurde. Die Beleuchtung des Thermostattinneren erfolgt durch die rückwärtige Sichtscheibe mittels einer Atherman-Leuchte (MGW Lauda). Der Temperaturausgleich innerhalb des Thermostaten wurde durch eine günstigere Badumwälzung sowie durch einen grösseren Wärmeübertrager verbessert. Der Wärmeübertrager, der sich unter der Umwälzpumpe befindet, wird von einem Vorthermostaten gespeist.

Die Regelung der Badtemperatur erfolgt indirekt nur über diesen Wärmeübertrager, indem die Temperatur des Vorthermostaten geregelt wird. Die Heizung des Vorthermostaten liegt am Ausgang eines "Universalreglers" (Firma Knauer, Berlin). Dieser Regler verändert den Effektivwert der Netzspannung durch Phasenanschnitt stufenlos. Als Eingangssignal des Regelteils dient die Diagonalspannung einer Wheatstone-Brücke, die gebildet wird von den beiden Teilwiderständen des eingebauten Wendepotentiometers und zwei von aussen anzuschliessenden Widerständen als Temperaturfühler. Die Fühler wurden nicht, wie üblich, in der Nähe der Heizung angebracht, vielmehr wurde der PTC-Fühler neben das Kalorimeter in den Hauptthermostaten und der NTC-Fühler in den Rücklauf zum Vorthermostaten eingebaut. Die günstigste Regelcharakteristik wurde ohne Leistungsvorgabe und mit nur ganz kleinem Proportionalanteil erzielt.

Zur Kühlung des Vorthermostaten wurde ein dritter Thermostat eingesetzt, dessen Temperatur 10 bis 15 K unter die Temperatur des Vorthermostaten eingestellt wurde. Dafür wurde der Zulauf zum Vorthermostaten mit einem Präzisionsventil stark gedrosselt, so dass die Kühlleistung klein und trotzdem konstant wurde. Die Temperatur im Hauptthermostaten wurde ständig mit einem Quarzthermometer (2801 A, Hewlett-Packard) überprüft. Die Klimaanlage des fensterlosen Versuchsaumes bewirkte mehr oder weniger gleichmässige Schwankungen der Raumtemperatur von maximal  $\pm 1$  K. Bei gleichmässigen Schwankungen von  $\pm 0,5$  K betrug die Langzeitkonstanz der Badtemperatur  $\pm 0,002$  K. Die örtlichen Temperaturunterschiede in der unmittelbaren Umgebung aller Kalorimeterteile betragen maximal 0,001 K.

Abgesehen vom Magnetrührer ist das ganze Kalorimeter an einem Rahmen unterhalb einer Platte aufgehängt, die zusammen mit der Thermostaten-Deckplatte das Bad abschliesst. Es lässt sich an zwei Führungsrohren aus dem Bad heben und in jeder Zwischenhöhe feststellen. Das Mischgefäss, die beiden Vorratsgefässe sowie die beiden Büretten bestehen aus Borosilikatglas und haben einen verspiegelten Vakuum-

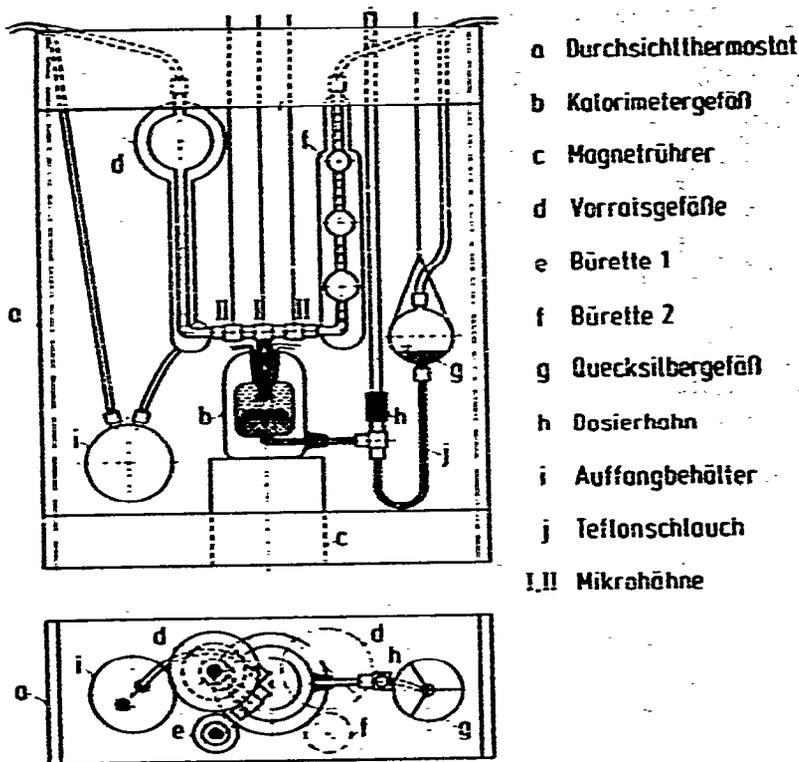


Abb. 1. Schematische Darstellung des Mischungskalorimeters.

mantel. Sie sind über ein Hahnsystem (Abb. 1) aus Teflon-Mikrohähnen (Hamilton, U.S.A.) verbunden, deren Teflon-Hahnküken durch Edelmstahlküken ersetzt wurden. Die Vorratsgefäße können über weitere Mikrohähne entweder mit über der Deckplatte befindlichen Einfüllkolben verbunden oder über Teflonkapillaren gelüftet werden. Die Verbindungen zwischen Glas- und Teflonteilen wurden als Konus-Verbindungen nach dem Prinzip der Firma Hamilton ausgeführt. Als zusätzliche Dichtmittel dienten eine teflonartige Vergussmasse (Huth, Bietigheim) sowie ein Klebstoff (UHU-plus).

Der Quecksilberspiegel im Mischgefäß lässt sich von Hand mittels eines arretierbaren Niveaugefäßes aus Glas einstellen. Durch Fluten mit Quecksilber kann aus dem Mischgefäß verbrauchte Flüssigkeit in einen Auffangbehälter verdrängt werden, von wo sie sich durch ein Röhrchen absaugen lässt. Über den Auffangbehälter kann das Mischgefäß mit einer Wasserstrahlpumpe auch evakuiert werden. Das zylindrische Mischgefäß hat ein Nettovolumen von  $38 \text{ cm}^3$ . Boden und Decke des Gefäßes sind konisch ausgebildet, so dass die Zu- und Abflussmündungen am tiefsten bzw. höchsten Punkt des inneren Gefäßes liegen (Abb. 2). Nachdem der Teflonrührstab in das Gefäß geschoben war, wurde der Teflon-Verschlussstopfen (mit Teflonvergussmasse als Dichtmittel) eingelassen. Am unteren Ende des Stopfens ist ein Edelmstahlkörper aufgeschraubt, der die auf ein doppelgängiges M 8-Gewinde

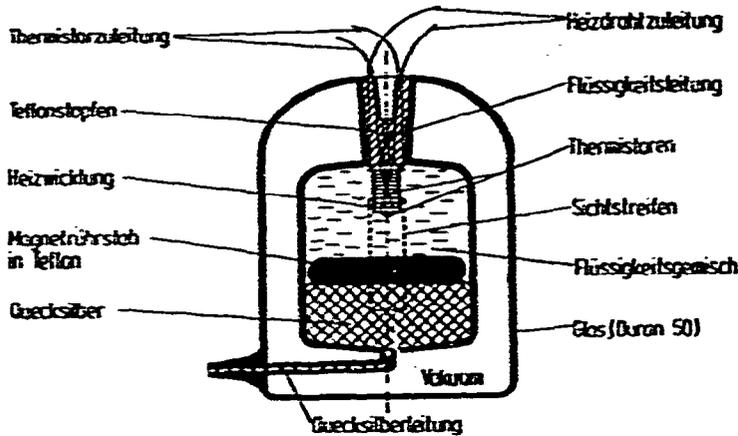


Abb. 2. Schematische Darstellung des Mischgefäßes.

bifilar gewickelte Heizwicklung trägt. Von dem Gewindekörper blieben nur vier schmale Stege und am unteren Ende ein dünner Ring stehen, so dass einerseits beim Fluten des Gefäßes mit Quecksilber keine Lufttaschen entstehen und andererseits der grösste Teil der Heizdrähte von der Messsubstanz direkt umspült wird.

Die Heizung besteht aus einem 0,4 m langen Zeranindraht (Isabellenhütte, Dillenburg) von 0,1 mm Durchmesser mit einem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes von  $-2,7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ . Als Übergangsdrahte durch den Stopfen dienen zwei Nickeldrahte von 0,2 mm Durchmesser. Der gesamte Heizdraht wurde in einen Teflonschlauch (Durchmesser: 0,38/0,68 mm) eingezogen. Nachdem die Heizung gewickelt war, wurde in die verbliebenen Hohlräume des Schlauches mittels einer Wasserstrahlpumpe Teflon-Vergussmasse gesaugt. Nach dem Erstarren der Masse ergab sich eine elektrisch gut isolierte sowie mechanisch stabile Heizwicklung mit guten Wärmeübergangsbedingungen. Unmittelbar am Austritt des Nickeldrahtes aus dem Stopfen wurden die Potentialleitungen (teflonisierter Kupferdraht) angelötet. Durch zwei Querbohrungen in dem Ring am unteren Ende der Heizung wurde ein zweiter Teflonschlauch gezogen (Durchmesser: 0,86/1,16 mm). Er enthält zwei reihengeschaltete Miniatur-Thermistoren (Valvo Nr. 2322 634 01472;  $R(25^\circ\text{C}) = 4,7 \text{ k}\Omega$ ). Auch dieser Schlauch wurde mit Teflonmasse angefüllt. Auf ähnliche Weise wurden die Bohrungen für die Schlauchdurchführungen im Stopfen abgedichtet. Der Schlauch mit den Thermistoren wurde im Inneren der Heizwicklung einmal über Kreuz geführt, um Induktionen so gering wie möglich zu halten. Von den Thermistoren liegt der eine am unteren Ende der Heizung im Zentrum des Gefäßes, der andere inmitten der Heizwicklung unterhalb der Bohrung für die Flüssigkeitszuleitung. Als Zuleitung für die Thermistoren wurde ebenfalls Zeranindraht (0,1 mm Durchmesser) verwendet.

Der Hahnstutzen des Zentralhahnes I (Abb. 1) passt in den Konus des Verschlussstopfens für das Mischgefäß. Der verbleibende Zwischenraum im Konus sowie die Bohrungen im Hahn und Stopfen (0,7 bis 1,5 mm Durchmesser) ergeben ein

Totvolumen von  $0,048 \text{ cm}^3$ . Die Abkühlungskonstante des Mischgefässes wurde bei ausgeschaltetem Rührer zu rund 30 min ermittelt.

Die Büretten bestehen aus je drei Glaskugeln von etwa  $0,4$ ,  $0,5$  und  $1,95 \text{ cm}^3$  Inhalt, welche durch Präzisionskapillarrohre (KPG-Rohre, Schott, Mainz) von  $1,6 \pm 0,01 \text{ mm}$  Innendurchmesser verbunden sind. Auf den KPG-Rohren ist eine Millimetergraduierung angebracht von jeweils  $3 \text{ cm}$  Länge für die unteren drei Skalen und von  $4,5 \text{ cm}$  Länge für die oberste Skala. Ein Skalenteil entspricht für die verschiedenen Skalen einem Volumen von  $0,00201$  bis  $0,00209 \text{ cm}^3$ . Die Standardabweichung bei der Volumenbestimmung war für die kleinen Bürettenkugeln kleiner  $10^{-3}$ , für die grossen Kugeln kleiner  $10^{-4}$ . Der verspiegelte Vakuummantel der Büretten weist nur zwei sich gegenüberliegende schmale Sichtstreifen zum Ablesen der Skalen auf. Die Büretten lassen sich über Mikrohähne aus den Vorratsgefässen füllen. Die Vorratsgefässe fassen je etwa  $50 \text{ cm}^3$  Messtsubstanz, so dass bei gefüllten Vorratsgefässen ein binäres Gemisch über den gesamten Konzentrationsbereich vermessen werden kann.

Der Drehstrom-Motor des Magnetrührers (Metrohm) wurde in einen hermetisch verschlossenen Edelstahlzylinder eingebaut, der unmittelbar unterhalb des Mischgefässes auf dem Boden des Thermostaten steht. Die Regelung des Magnetrührers wurde um eine impulsgesteuerte Polumschaltung erweitert. Ein Impuls-Pausengeber (EIPK 60/60 sec, Tesch KG, Wuppertal) schaltet in einstellbaren Taktzeiten die Drehrichtung des Rührers um. Die Taktdauer wurde für beide Drehrichtungen gleich gewählt. Sie lag bei 2 bis 3 sec für niederviskose Flüssigkeiten (Benzol u.a.) und 5 bis 6 sec für höherviskose Flüssigkeiten (Methylnaphthalin). Durch den ständigen Wechsel der Drehrichtung wird eine stationäre Strömung im Mischgefäss verhindert. Die Verwirbelung der Flüssigkeiten begünstigt sowohl die Vermischung der Messsubstanzen als auch den Temperaturengleich im Mischgefäss. Da der Magnetrührer auf dem Quecksilber schwimmt, rührt er nicht nur die Messsubstanz, sondern auch das Quecksilber um, wodurch die Rührleistung verhältnismässig gross wird. Sie liegt je nach Messsubstanz und Quecksilberniveau zwischen 10 und 40 mW.

Der Heizwiderstand, einschliesslich des Widerstandes der Übergangsdrähte bis zum Anschluss der Potentialleitungen, wurde bei  $22^\circ\text{C}$  zu  $25,3899 \Omega$  gemessen. Von der im Stopfen dissipierten elektrischen Leistung wird angenommen, dass sie zur Hälfte ins Mischgefäss und zur Hälfte ans Bad abgegeben wird. Der halbe Widerstand der Übergangsdrähte im Stopfen beträgt etwa  $0,057 \Omega$ , also etwa  $2\%$  des Gesamtwiderstandes. Mit den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes für den verwendeten Zeranindraht sowie Nickel ergeben sich entsprechend der Länge der Nickeldrähte folgende Beziehungen für den gesamten und den effektiven Heizwiderstand:

$$R_H(T) = 25,390 \Omega + 0,00097 (T - 295\text{K}) \frac{\Omega}{\text{K}} \quad (1)$$

$$R_{H,\text{eff}}(T) = 25,320 \Omega + 0,00062 (T - 295\text{K}) \frac{\Omega}{\text{K}} \quad (2)$$

Wie eine überschlägige Rechnung gezeigt hat, ist die Änderung des Heizwiderstandes infolge elektrischer Belastung vernachlässigbar. In den Gleichungen (1) und (2) braucht also für die Temperatur  $T$  nur die im Mischgefäß gemessene Temperatur eingesetzt werden. Da auf diese Weise der elektrische Widerstand der Heizung als Funktion der Temperatur genügend genau bestimmt werden kann, genügt es zum Messen der Heizleistung, den Spannungsabfall am Heizwiderstand zu messen. Auf die sonst übliche gleichzeitige Messung von Spannung und Strom konnte also verzichtet werden.

Der Heizwiderstand wird von einem Konstantspannungsnetzgerät (6111 A, Hewlett-Packard) gespeist. Die Schaltung erlaubt das wiederholte Umschalten zwischen zwei verschiedenen Heizleistungen, ohne dass sich die Belastung des Netzgerätes ändert, was für die Konstanz der Speisespannung von Bedeutung ist. Das Umschalten erfolgt durch Drücken eines gefederten Tasters von Hand, wodurch ein Relais (K4-12V-2, Amphenol-Tuchel) anspricht, welches synchron den Heizwiderstand mit dem Ballastwiderstand vertauscht, die Zeitmarkierung des Temperaturschreibers beaufschlagt und einen elektronischen Zeitmesser (sechsstelliger Universalzähler, CU 72N, Schurig) startet. Der Zähler summiert die Zeiten, in denen der Taster gedrückt wird. Der Spannungsabfall an der Heizung wird vor oder nach dem Mischungsversuch mit einem 5½-stelligen Digitalvoltmeter (Digital Multimeter 190, Keithley) gemessen.

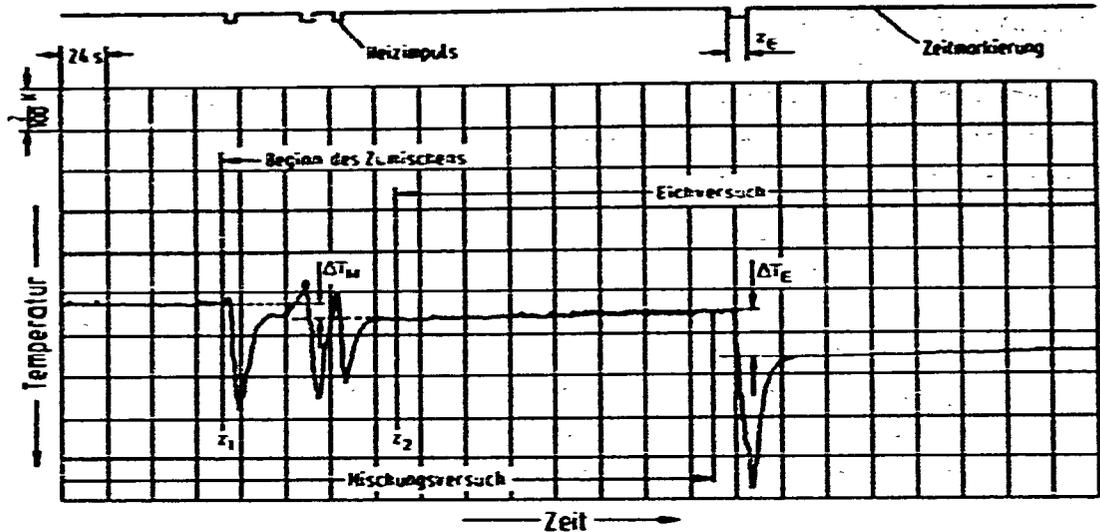
Den beiden reihengeschalteten Thermistoren im Mischgefäß wird ein einstellbarer Widerstand (6-Dekaden-Widerstand, DR-114, Julie Research Lab.) zur Linearisierung der Widerstand-Temperatur-Kennlinie parallel geschaltet. Diese Widerstandskombination liegt an einer 6-stelligen Wheatstone-Brücke (MW31, O. Wolff, Berlin), die über einen Spannungsteiler von einer 12 V-Batterie (6 Zellen à 2V, 60 Q 3, Varta) gespeist wird. Die Speisespannung lässt sich von 0,1 bis 11,0 V in Schritten von 0,1 V einstellen. Die Diagonalspannung der Brücke wird von einem 4½-stelligen Digitalvoltmeter (Nanovoltmeter 180, Keithley) angezeigt. Über den Analogausgang des Voltmeters wird die Spannung von einem Schreiber (Mikrograph BD 5, Kipp & Zonen) aufgezeichnet. Vor jeder Messreihe, wenn sich die eine Komponente des zu vermessenden Gemisches im Mischgefäß befindet, und bei abgeschaltetem Rührer und ausgeschalteter Heizung vollständiges Temperaturgleichgewicht in Bad und Kalorimeter herrscht, wird die Brücke abgeglichen. Die Temperatur im Mischgefäß entspricht dann der Temperatur, die vom Quarzthermometer angezeigt wird. Das Quarzthermometer dient also als Referenzthermometer. Änderungen der Temperatur im Mischgefäß gegenüber der Referenztemperatur werden von den Thermistoren angezeigt. Die von den Thermistoren angezeigte Relativtemperatur ist jedoch nur repräsentativ, wenn Temperaturgleichgewicht im Mischgefäß herrscht. Der Messbereich des dem Digitalvoltmeter nachgeschalteten Schreibers wird nach den zu erwartenden Temperaturänderungen eingestellt. Die Auflösung bei den Versuchen schwankte zwischen  $2 \cdot 10^{-4}$  und  $2 \cdot 10^{-3}$  K pro Strichbreite der Feder.

## VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Nachdem das Kalorimeter bei gefüllten Vorratsgefässen und mit Quecksilber geflutetem Mischgefäss genügend lange thermostatisiert ist, lässt man die vorzulegende Komponente A aus der einen Burette ins Mischgefäss laufen. Befindet sich der Meniskus in der untersten Skala der Burette, wird der Zulauf gestoppt und die Burette neu gefüllt. Es werden sechs bis sieben Burettenfüllungen vorgelegt, was einem Volumen von 18,0 bis 19,5 cm<sup>3</sup> entspricht.

Nach dem Vorlegen wird der Rührer eingeschaltet und über Nacht der stationäre Zustand abgewartet. Das Rühren bewirkt im Mischgefäss eine Übertemperatur von 0,05 bis 0,2 K gegenüber der Badtemperatur. Die gemessene Übertemperatur wird um den Effekt korrigiert, den das Rühren durch Änderung der Wärmeübergangsbedingungen an den Thermistoren bewirkt. Er lässt sich dadurch ermitteln, dass der Rührer kurzzeitig ausgeschaltet wird. Dann zeigen die Thermistoren zunächst einen steilen, kleinen Anstieg der Temperatur an und dann, entsprechend der Abkühlung der Flüssigkeit, einen langsamen Abfall. Beim Wiedereinschalten des Rührers erfolgt der umgekehrte Effekt. Aus der Extrapolation des steilen und flachen Teils der Temperaturzeitkurve und durch Mittelung für das Ein- und Ausschalten des Rührers lässt sich der Einfluss der Konvektion auf die Temperaturanzeige der Thermistoren genau genug ermitteln. Dieser Effekt beträgt rund 0,001 K und ist von der Rührleistung sowie vom Quecksilberniveau im Mischgefäss weitgehend unabhängig, bei höheren Rührleistungen also fast von vernachlässigbarer Grössenordnung.

Vor Beginn des Zumischens der zweiten Komponente wird der Vorschub des Temperatur-Schreibers auf 50 mm min<sup>-1</sup> eingestellt. Das zum Zumischen notwendige Druckgefälle wird durch geringfügiges Absenken des Niveaugefässes erzielt. Das Zumischen dauert etwa 1/4 bis 1 min. Temperaturgleichgewicht ist im allgemeinen schon nach einer Minute, spätestens nach 3½ min erreicht. Während des Zumischens wird unter Beobachtung des Schreiberbildes durch Drücken eines Tasters die Heizung impulsweise eingeschaltet, so dass auf dem Schreiber etwa gleichgrosse Ausschläge um die Mittellage (Ausgangstemperatur) erfolgen. Die Amplitude dieser Ausschläge kann in der Grössenordnung der Temperaturänderung liegen, die sich bei völlig adiabatem Mischen ergeben würde. Während des Heizvorganges ist also die Temperaturanzeige der Thermistoren, die in unmittelbarer Nähe der Heizung liegen, wegen des starken Temperaturgradienten an der Heizung für die Energiebilanz des Mischgefässes nicht repräsentativ. Deswegen kann die erwünschte Isothermie des Mischvorganges auch nur erreicht werden, wenn die Heizung nur impulsweise eingeschaltet wird, so dass die Temperaturgradienten zwischenzeitlich grösstenteils wieder abgebaut werden. Die Heizspannung wird vor dem Versuch so eingestellt, dass sich Heizzeiten von 10 bis maximal 200 sec ergeben. Nach Beendigung des Zumischens bildet sich sehr schnell eine Gerade ("Konstanter Gang") aus, die im allgemeinen parallel zur Ausgangstemperatur verläuft. Das heisst, der verbleibende Temperaturunterschied zwischen End- und Anfangstemperatur ist im Verhältnis zu der durch das Rühren bewirkten Übertemperatur des Mischgefässes so klein und die Adiabasie des Misch-



Zumischen von Benzol zu 1,2-Dichloräthan bei 318,15 K

Stoffmengenanteile: vorher:  $x_B = 0,2863$ ; nachher:  $x_B = 0,3509$

Heizleistung: 200,37 mW

Abb. 3. Schreiberbild eines Messpunktes.

gefäßes so gross, dass sich der Wärmefluss zwischen Mischgefäß und Thermostat nur unmerklich ändert. Auch die Tatsache, dass sich durch das Absenken des Hg-Spiegels und die Veränderung der Konzentration im Mischgefäß die Rührleistung sowie die Wärmedurchgangszahl des Mischgefäßes etwas ändern, ist dabei von unmerklichem Einfluss. Erst bei sehr kleinen Mischungsenthalpien (z.B. Benzol-Dichloräthan) und entsprechend hoher Temporaturauflösung auf dem Schreiber verläuft die Schlussgerade nicht mehr parallel, sondern leicht geneigt ( $\dot{T} \leq 5 \cdot 10^{-5} \text{ K s}^{-1}$ ) zur Anfangsgeraden. Dann kann die verbleibende Temperaturdifferenz nicht mehr eindeutig als Abstand zweier Parallelen ermittelt werden. Vielmehr wird die Endgerade bis zum Mischungsbeginn rückwärts verlängert und als massgebende Temperaturdifferenz der Wert in der Mitte des Mischungsversuchs abgelesen. Der dabei mögliche Fehler wird umso kleiner, je kürzer insgesamt die Versuchszeit, d.h. die Zeit bis zur Ausbildung der Endgeraden, ist.

Im allgemeinen wird sich die Temperatur nach dem Mischungsversuch von der Ausgangstemperatur unterscheiden. Um diesen Effekt energetisch erfassen zu können, wird nach jedem Mischungsversuch ein Eichversuch angeschlossen (Abb. 3). Hat sich die Endgerade etwa 2 min lang ausgebildet, wird ein Eichversuch angeschlossen, indem die Heizung für eine Zeit eingeschaltet wird, die in etwa der Heizzeit des Mischungsversuches entspricht. Da das Ziel des Eichversuchs nicht in der Isothermie des Vorganges, sondern vielmehr in der raschen Hebung des Temperaturniveaus liegt, wird zweckmässigerweise nicht impulsweise, sondern kontinuierlich mit derselben Heizspannung wie im Mischungsversuch geheizt. Dabei kann die Heizspannung am

Digitalvoltmeter genau abgelesen werden und evtl. mit der vor dem Versuch gemessenen Heizspannung verglichen werden. Wie sich gezeigt hat, genügt jedoch die Messung der Heizspannung während des Eichversuchs wegen ihrer guten Konstanz. Dass die Heizzeit im Eichversuch ungefähr so gross wie im Mischungsversuch gewählt wird, bringt den Vorteil mit sich, dass durch die im Eichversuch ermittelte Korrektur der im Mischungsversuch zugeführten elektrischen Energie gewisse Unwägbarkeiten, wie Wärmeabfluss durch den Stopfen während des Heizens, grösstenteils miterfasst werden. Die verbleibende Temperaturänderung im Mischungsversuch beschränkte sich auf 0 bis 0,02 K bei den kleinen und 0 bis 0,06 K bei den grösseren Mischungsenthalpien. Die Temperaturanstiege bei den Eichversuchen lagen zwischen 0,01 und 0,06 K.

Weil die Heizung sich in der Mitte des oberen Teils des Gefässes befindet, verringert sich dort die Wirkung des Rührers mit abnehmendem Quecksilberspiegel. Um den Temperaturgradienten während des Heizens nicht zu gross werden zu lassen und um den Temperaturniveau nach dem Zumischen zu beschleunigen, wird daher nach dem Eichversuch die Rührergeschwindigkeit etwas erhöht, so dass nach sechs Messungen die durch das Rühren bedingte Übertemperatur des Mischgefässes bis zu 0,7 K betragen kann. Nach der Erhöhung der Rührleistung muss erst der neue, stationäre Zustand abgewartet werden, bevor der nächste Messpunkt aufgenommen werden kann. Weil dazu bis zu 3 Stunden notwendig sind, wird das Temperaturniveau durch Heizen soweit angehoben, bis man sich in der Nähe des neuen, stationären Zustandes befindet. Dadurch kann die Zeit zwischen zwei Versuchen bis auf etwa eine halbe Stunde verkürzt werden.

Unter der Voraussetzung, dass die Temperatur im Mischgefäss für alle  $n$  Mischungsversuche konstant war, folgt für die molare Mischungsenthalpie bei der nach dem  $n$ -ten Zumischen im Mischgefäss vorliegenden Konzentration

$$H^E = \frac{\sum_{j=1}^n (W_j - Q_j)}{n_A + n_{B_n}} = \frac{\sum_{j=1}^n (W_j - Q_j)}{\sum_{i=1}^n \Delta n_i + \sum_{j=1}^n \Delta n_j} \quad (3)$$

Dabei wurde berücksichtigt, dass die vor dem ersten Zumischen im Mischgefäss vorhandene Substanzmenge  $n_A$  der reinen Komponente A nicht auf einmal, sondern nur in Schritten von  $\Delta n_i$  vorgelegt werden kann ( $m = 6 \div 7$ ). Für den nach dem  $n$ -ten Mischungsversuch im Mischgefäss vorliegenden Stoffmengengehalt  $x_B$  gilt:

$$x_B = \frac{n_{B_n}}{n_A + n_{B_n}} = \frac{\sum_{j=1}^n \Delta n_j}{\sum_{i=1}^n \Delta n_i + \sum_{j=1}^n \Delta n_j} \quad (4)$$

Die Bestimmung der Substanzmengen  $\Delta n$  erfolgt durch Volumenmessung:

$$\Delta n = \frac{\rho \cdot \Delta V}{M} \quad (5)$$

Die Dichtewerte der Messsubstanzen müssen also für die in Frage kommenden Temperaturen bekannt sein oder gemessen werden. Weil die 15 mm lange Bohrung des Stopfens nur einen Durchmesser von 0,7 mm hat und im obersten Punkt in der Mitte des Mischgefässes mündet (geringe Turbulenz), wird davon ausgegangen, dass sich die am Ende des Zumischens im Stopfen befindliche Flüssigkeit nicht mit derjenigen im Mischgefäss mischt, sondern dort bleibt. Von dieser Annahme wird auch ausgegangen, wenn es sich dabei um die Komponente höherer Dichte handelt. Beim Ablesen der Bürette vor und nach dem ersten Zumischen muss also berücksichtigt werden, dass sich der Referenz- oder Auslaufpunkt der Bürette geändert hat (Totvolumen von Stopfen und Zentralhahn: 0,048 cm<sup>3</sup>).

Die Bestimmung der elektrischen Arbeit  $W$  erfolgt durch Messung der Heizspannung  $U_H$  sowie durch Ermittlung der effektiven Heizzeit  $z_{\text{eff}}$ . Mit den Heizwiderständen  $R_H$  und  $R_{H,\text{eff}}$  nach (1) und (2) folgt für die elektrische Arbeit

$$W = P_e \cdot z_{\text{eff}} = \left( \frac{U_H}{R_H} \right)^2 \cdot R_{H,\text{eff}} \cdot z_{\text{eff}} \quad (6)$$

Die nach dem Mischungsversuch vom elektronischen Zeitmesser angezeigte Heizzeit  $z_M$  entspricht der effektiven Heizzeit nur, wenn die Temperatur im Mischgefäss nach dem Zumischen im Rahmen der messtechnischen Auflösung gleich ist wie vor dem Versuch. Da das Zumischen relativ schnell erfolgt und die Temperaturanzeige während des impulsweisen Heizens nur beschränkt repräsentativ ist, lässt sich die Isothermie des Vorgangs nicht exakt einhalten. Daher zeigen die Thermistoren nach dem Versuch im allgemeinen eine Temperaturänderung  $\Delta T_M$  gegenüber der Ausgangstemperatur an. Diese Temperaturdifferenz entspricht einer Differenz der Gesamthalpie des nach dem Versuch im Mischgefäss vorhandenen Gemisches einschliesslich des Quecksilbers und der Kalorimeterteile gegenüber der entsprechenden Gesamthalpie bei Ausgangstemperatur. Da die Wärmekapazität dieses Systems nicht genügend genau bekannt ist, wird in einem anschliessenden Eichversuch durch nochmaliges Heizen eine definierte Enthalpieerhöhung des Systems bewirkt. Wählt man dabei die Heizleistung gleich wie im vorangegangenen Mischungsversuch, dann lässt sich die gesuchte Enthalpiedifferenz des Kalorimetersystems durch Einführung einer effektiven Heizzeit  $z_{\text{eff}}$  nach (7) rechnerisch einfach erfassen:

$$z_{\text{eff}} = z_M - \frac{\Delta T_M}{\Delta T_E} \cdot z_E \quad (7)$$

Dabei bedeuten  $\Delta T_E$  die im Eichversuch bewirkte Temperaturerhöhung und  $z_E$  die dazu notwendige Heizzeit (Abb. 3). Mit (5) ergibt sich für die Energie  $Q_j$ , die zur

Erwärmung der zugemischten Komponente B im  $j$ -ten Mischungsversuch notwendig ist,

$$Q_j = \gamma \cdot \rho_B \cdot c_{p,B} \cdot \Delta V_{Bj} \cdot \Delta T \quad (8)$$

Der Faktor  $\gamma$  trägt zwei Umständen Rechnung:

(1) In den Verbindungsteilen zwischen Mischgefäss und Büretten (Stopfen, Hähne, Glashals) fliesst der grösste Teil der zwischen Mischgefäss und umgebendem Bad ausgetauschten Wärme. In der Zeit des Zumischens wird ein Teil der sonst ans Bad abgegebenen Wärme durch die zufließende Flüssigkeit ins Mischgefäss rücktransportiert oder anders ausgedrückt: Die zufließende Komponente B wird im Übergangsstück vorgewärmt.

(2) Da die Büretten höchstens bis zum Ende der untersten Skala auslaufen dürfen, wird die in der Bürette verbleibende Restflüssigkeit nach dem Mischungsversuch im Laufe der Zeit einen Temperaturgradienten längs der Auslaufkapillare annehmen, also im Mittel eine höhere Temperatur als die Badtemperatur haben. Aus diesem Grund wurden die Büretten auch erst jeweils unmittelbar vor Beginn eines Mischungsversuches aus dem Vorratsgefäss, dessen Flüssigkeitsreservoir sich in genügender Entfernung über dem Mischgefäss befindet, neu gefüllt.

Der Faktor  $\gamma$  wird dadurch bestimmt, dass eine reine Substanz derselben reinen Substanz im Mischgefäss zugemischt wird. Er wurde durch Mittelwertbildung aus neun Versuchen ermittelt, wobei hochreines Wasser (Leitfähigkeit  $1,1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; Tripelpunkt: 273,16 K) aus beiden Büretten demselben Wasser im Mischgefäss zugemischt wurde. Bei  $25^\circ\text{C}$  ( $c_{p, \text{H}_2\text{O}} = 4,180 \text{ J gK}^{-1}$ ;  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9971 \text{ g cm}^{-3}$ )<sup>2</sup> ergab sich mit Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  von 0,15 bis 1,3 K

$$\gamma = 0,885 \pm 0,05 \quad (9)$$

Die Standardabweichung lag bei 3%. Daraus folgt auch, dass mit dem Kalorimeter  $c_p$ -Messungen von Flüssigkeiten nur mit dieser mittleren Genauigkeit durchführbar sind. Die Einzelabweichung kann bis zu 10% und darüber liegen, wenn die Flüssigkeit aus der Bürette wesentlich langsamer als mit dem bei den Messungen stets angestrebten Mittelwert von etwa  $15 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  dem Mischgefäss zufließt.

Die Versuchsdauer oder Mischungsgeschwindigkeit beeinflusst die Messwertfassung bei allen Mischungskalorimetern. Auch bei den Flusskalorimetern moderner Bauart müssen zur Erhöhung der Genauigkeit durch umfangreiche Messungen Eichkonstanten ermittelt werden, die nicht nur von der Strömungsgeschwindigkeit, sondern auch von der Dichte und der isobaren Wärmekapazität der Flüssigkeiten abhängen<sup>3, 4</sup>. Beim ersten Quecksilber-Verdrängungskalorimeter<sup>1</sup> wurde der  $\gamma$ -Wert zu  $0,7 \pm 0,05$ , also wesentlich ungünstiger als nach (9), ermittelt.

Für die partielle, molare Mischungsenthalpie der zugemischten Komponente B gilt im Punkt  $n$  bzw.  $n - 1$

$$h_B^E \equiv \left( \frac{\partial H^E}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} = \lim_{\Delta n_B \rightarrow 0} \frac{W_n - Q_n}{\Delta n_B} \quad (10)$$

Aus der Beziehung (10) folgt unmittelbar, dass sich mit einem Verdünnungskalorimeter partielle Mischungsenthalpien in guter Näherung direkt messen lassen, wenn die zugemischte Substanzmenge  $\Delta n_B$  genügend klein gewählt wird. Trägt man die Werte  $(W_j - Q_j)/\Delta n_{Bj}$  über dem mittleren Stoffmengengehalt  $(x_{j-1} + x_j)/2$  auf, dann entspricht die gewonnene Kurve ungefähr der  $h_B^E(x)$ -Kurve. Aus ihr lässt sich jeweils vor dem nächsten Messpunkt die zum Einhalten isothermer Bedingungen notwendige Kompensationsenergie  $W$  durch graphische Extrapolation ermitteln. Dadurch kann die Genauigkeit der Messung, die umso grösser ist, je besser die Isothermie des Mischungsvorgangs gewährleistet ist, beträchtlich erhöht werden. Nach der vorabgeschätzten elektrischen Arbeit  $W$  wird die Heizspannung  $U_H$  so eingestellt, dass die Heizzeit  $z_{eff}$  und die Heizpausen zusammen ungefähr der Dauer des Zumischens entsprechen. Zur Ermittlung der partiellen Mischungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung werden in das Mischgefäss etwa  $37,5 \text{ cm}^3$  vorgelegt (Komponente A). Die Temperaturauflösung des Schreibers wird nach der aus der Molekülstruktur der Gemischpartner zu erwartenden Mischungsenthalpie auf  $(0,1 \div 0,5) \text{ K mm}^{-1}$ , der Papiervorschub auf  $(2 \div 5) \text{ mm min}^{-1}$  eingestellt. Der Rührer bleibt ausgeschaltet. Nach dem Zumischen von etwa  $0,5 \text{ cm}^3$  der Komponente B befindet sich gerade kein Quecksilber mehr im Mischgefäss. Nach Schliessen des Zentralhahnes wird ungefähr eine Minute intensiv gerührt. Nach weitem 2 bis 8 min zeichnet sich dann auf dem Schreiber eine gleichmässige, dem Newtonschen Abkühlungs (Erwärmungs)-gesetz folgende Kurve ab. Nach einer Stunde hat sie sich soweit ausgebildet, dass durch graphische Extrapolation bis zum Beginn des Zumischens der einem adiabaten Mischungsvorgang entsprechende Temperatursprung  $\Delta T_A$  ermittelt werden kann. Da die Konzentration  $x$  nach dem Versuch sehr klein ist ( $x = 0,005 \div 0,015$ ), gilt näherungsweise für die partielle Mischungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung

$$h_B^E(x=0) \simeq -M_B \cdot \left( \frac{C_K + V_A \rho_A c_{pA}}{\Delta V_B \rho_B} + c_{pB} \right) \cdot \Delta T_A \quad (11)$$

Die Kalorimeterkonstante  $C_K$  wurde speziell für solche adiabaten Mischungsversuche aus Eichmessungen mit dem Gemisch Benzol-n-Heptan zu  $(22 \pm 4) \text{ J K}^{-1}$  ermittelt. Für Gemische mit kleinen Mischungsenthalpien kann die Unsicherheit von  $C_K$  noch wesentlich grösser werden, weil dann die Rührarbeit nicht mehr von vernachlässigbarer Grössenordnung ist. Die Rührarbeit kann jedoch für einen so kurzen, instationären Rührvorgang nur ganz grob abgeschätzt werden.

Kennt man die partielle Mischungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung, so können die bei den isothermen Mischungsversuchen notwendigen elektrischen Energien spätestens nach dem zweiten Messpunkt durch Extrapolation der  $h_B^E(x)$ -Kurve abgeschätzt werden. Beim Zumischen konstanter Substanzmengen  $\Delta n_{Bj}$ , wie es wegen des begrenzten Volumens der Büretten ab dem 4. Messpunkt stets gehandhabt wird, ist die Energie  $(W_j - Q_j)$  der partiellen Mischungsenthalpie direkt proportional (unter der Voraussetzung, dass  $\Delta n_{Bj}$  im Sinne von (10) genügend klein ist).

Beim Messen negativer Mischungsenthalpien ist der stationäre Zustand des

Mischgefässes dadurch gekennzeichnet, dass stationär gerührt und mit konstanter Leistung  $P_{e, st}$  ständig geheizt wird. Zum Einhalten isothermer Bedingungen während des Mischungsversuchs muss die Heizleistung geändert werden.

$$P_e = P_{e, st} + \Delta P_e \quad (11)$$

Da die Heizspannung während des Mischungsversuchs nicht gemessen werden kann, muss die Änderung  $\Delta P_e$  der Heizleistung durch impulsweises Umschalten zwischen zwei vorher festgelegten Heizleistungen erfolgen. Entsprechend (6) und (7) gilt dann für die massgebliche, elektrische Arbeit  $W$

$$W = \Delta P_e \cdot z_{eff} = \Delta P_e \left( z_M - z_E \frac{\Delta T_M}{\Delta T_E} \right) \quad (12)$$

Überschüssige Wärme kann durch impulsweises Ausschalten der Heizung kompensiert werden ( $W_j < 0$ ). Der elektronische Zeitmesser addiert dann die Zeiten, in denen die Heizung ausgeschaltet wird. Zur Ermittlung der effektiven "Aus"-Zeit  $z_{eff}$  wird dann im Eichversuch die Heizung ebenfalls ausgeschaltet.

Mit der bekannten partiellen Mischungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung lässt sich eine zweckmässige Voreinstellung der Übertemperatur  $\Delta T$  des Mischgefässes gegenüber dem umgebenden Bad abschätzen<sup>5</sup>:

$$\Delta T \simeq \frac{-\frac{h_B^E(x=0)}{M_B} + \frac{P_m}{\rho_B \dot{V}_B}}{\gamma c_{pB} + \frac{k_K}{\rho_B \dot{V}_B}} \quad \left( -\frac{h_B^E(x=0)}{M_B} > \frac{P_m}{k_K} \gamma c_{pB} \right) \quad (14)$$

Die in (14) enthaltene Nebenbedingung berücksichtigt, dass stationäres Heizen erst erforderlich wird, wenn die durch das Rühren bedingte Übertemperatur zur Kompensation der Mischungsenthalpie nicht mehr ausreichend ist. Die Rührleistung  $P_m$  und die Wärmedurchgangszahl  $k_K$  lassen sich aus Vorversuchen abschätzen. Damit lässt sich auch die zur Realisierung der berechneten Übertemperatur notwendige Heizleistung  $P_{e, st}$  bestimmen. Entsprechend der Erhöhung der Rührleistung wird die Heizleistung im Laufe einer Messreihe etwas zurückgenommen, so dass die Übertemperatur konstant bleibt.

Für das Gemisch Chlorbenzol/Toluol wurde die Übertemperatur  $\Delta T$  zu 1,15 K, für das Gemisch Chlorbenzol/Äthylbenzol wurde sie zu 2 K gewählt. Da eine zu grosse Übertemperatur entsprechend grosse Fehler bedingt, dürfte die hier angewandte Methode zur Messung negativer Mischungsenthalpien bei  $h_B^E \simeq -1000 \text{ J mol}^{-1}$  eine sinnvolle Grenze haben. Um betragsmässig noch grössere negative Mischungsenthalpien messen zu können, müsste die Mischkammer mit einer Wärmesenke (Peltierkühlung) versehen werden.

Wie eine ausführliche Fehlerrechnung gezeigt hat<sup>5</sup>, lässt sich der Stoffmengen-

gehalt auf mindestens  $2,5 \cdot 10^{-3}$  bestimmen ( $|\Delta x| < 0,0025$ ). Berücksichtigt man die Unsicherheit des Stoffmengen­gehaltes, dann ergibt sich je nach Absolutwert der Mischungsenthalpie und je nach Konzentration ein maximal möglicher Gesamtfehler der Mischungsenthalpiekurve von 1,5 bis 4,5% für die gemessenen positiven Mischungsenthalpien und 7% für die gemessenen negativen Mischungsenthalpien.

#### MESSERGEBNISSE

Die Messsubstanzen wurden von den Firmen E. Merck AG/Darmstadt, Fluka AG/Buchs/Schweiz, EGA-Chemie KG/Steinheim und Schuchardt/Hohenbrunn mit Reinheitsgraden zwischen 97 und 99,8 Gewichts-% bezogen und nicht weiter gereinigt. Die notwendigen Stoffwerte der Dichte und isobaren Wärmekapazität konnten der Literatur entnommen werden<sup>5</sup>, mit Ausnahme der isobaren spezifischen Wärmekapazität<sup>6</sup> von Chlorbenzol. Sie wurde gemessen.

Die Koeffizienten der Ausgleichsfunktionen (Tabelle 1) beziehen sich auf folgenden Ansatz<sup>5</sup>:

$$\frac{H^E}{\text{J/mol}} = x(1-x) \left[ B_0 + B_1(1-2x) - 4x(1-x) \sum_{i=2}^{N-1} B_i(1-2x)^{i-2} \right] \quad (15)$$

Der Stoffmengen­gehalt  $x$  bezieht sich dabei stets auf die leichter siedende, erstgenannte Komponente. Für die Messwerte ( $\bar{H}_M^E$ ) anderer Autoren bei den entsprechenden Temperaturen wurden die Abweichungen von der Ausgleichskurve ( $\bar{H}_R^E$ ) über der Konzentration aufgetragen. Diese Diagramme zeigen die Streuung der eigenen Messwerte um die Ausgleichskurve und lassen die systematischen oder regellosen Abweichungen der von anderen Autoren gemessenen Werte bezüglich der Ausgleichskurve erkennen (Abb. 5 und 8).

Das Gemisch Benzol + n-Heptan diente zum Testen des Mischungskalorimeters, weil die (positive) Mischungsenthalpie relativ gross ist und nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur aufweist (Abb. 4). Entsprechend gut ist die Übereinstimmung der Messergebnisse verschiedener Autoren<sup>6-10</sup>. Bei den Werten von Hammerl und Rätzsch<sup>10</sup> handelt es sich offensichtlich um ausgeglichene Werte.

TABELLE 1

KOEFFIZIENTEN  $B_i$  DES ANSATZES (15) FÜR DEN AUSGLEICH DER EIGENEN MESSWERTE

	$T(K)$	$B_0$	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B_4$	$B_5$
Benzol + n-Heptan	298,15	3996	-906	311			
2-Methylnaphthalin +	318,15	151,5	-26,5	-61,2	-18,4	18,4	18,5
1-Methylnaphthalin							
Toluol + Chlorbenzol	298,15	-435,0	5,0	69,0	-14,3		
Chlorbenzol + Äthylbenzol	298,15	-525,0	5,0	107,1	-51,9		

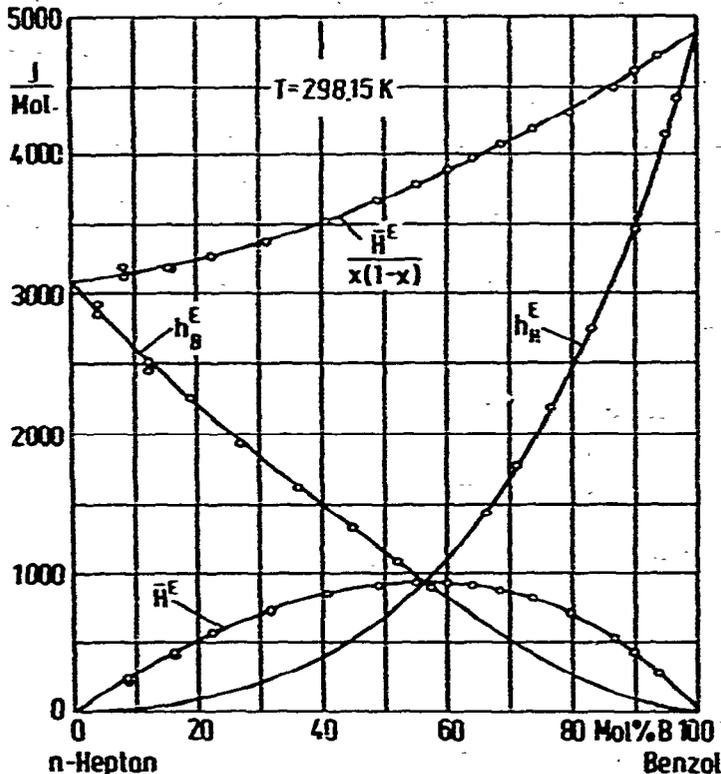


Abb. 4. Mischungsenthalpie von Benzol + n-Heptan bei 25°C.

Daher wurden sie in Form einer durchgezogenen Kurve in das  $\Delta H^E/H^E$ -Diagramm übernommen (Abb. 5). Die Werte von Lundberg wurden mit einem Verdünnungskalorimeter besonderer Bauart gemessen. Sie zeigen, dass sich die bei  $x = 0$  beginnende Messreihe und die bei  $x = 1$  beginnende Messreihe in der Mitte des Konzentrationsbereiches nicht zur Deckung bringen lassen. Dieses für Verdünnungskalorimeter charakteristische Verhalten tritt immer dann auf, wenn scheinbar zufällige Fehler in Wirklichkeit systematische Ursachen haben. Diese Fehler liegen im wesentlichen im Dichteunterschied der beiden Komponenten begründet und lassen sich nur beseitigen, wenn durch eine geeignete Rührvorrichtung ein schneller, turbulenter Stoffaustausch in der Mischkammer erzwungen wird. Dagegen ist bei der Apparatur von Lundberg<sup>7</sup> eine schnelle und intensive Vermischung der Komponenten konstruktiv behindert. Über die Apparatur von Schnaible et al.<sup>6</sup> sind keine Details veröffentlicht worden. Sie gehört zu der älteren Generation von Mischungskalorimetern mit Dampfphase.

Für das Gemisch 2-Methylnaphthalin + 1-Methylnaphthalin wurden in der Literatur keine Messwerte gefunden (Abb. 6). Die leichter siedende Komponente (2-Methylnaphthalin) hat den höheren Schmelzpunkt und ist bei Raumtemperatur im festen Zustand.

Das Gemisch Toluol + Chlorbenzol wurde zum Test für das Verfahren zur Messung negativer Mischungsenthalpien ausgewählt, weil einerseits schon relativ viele Messwerte vorlagen<sup>11-15</sup> und andererseits die (negative) Mischungsenthalpie

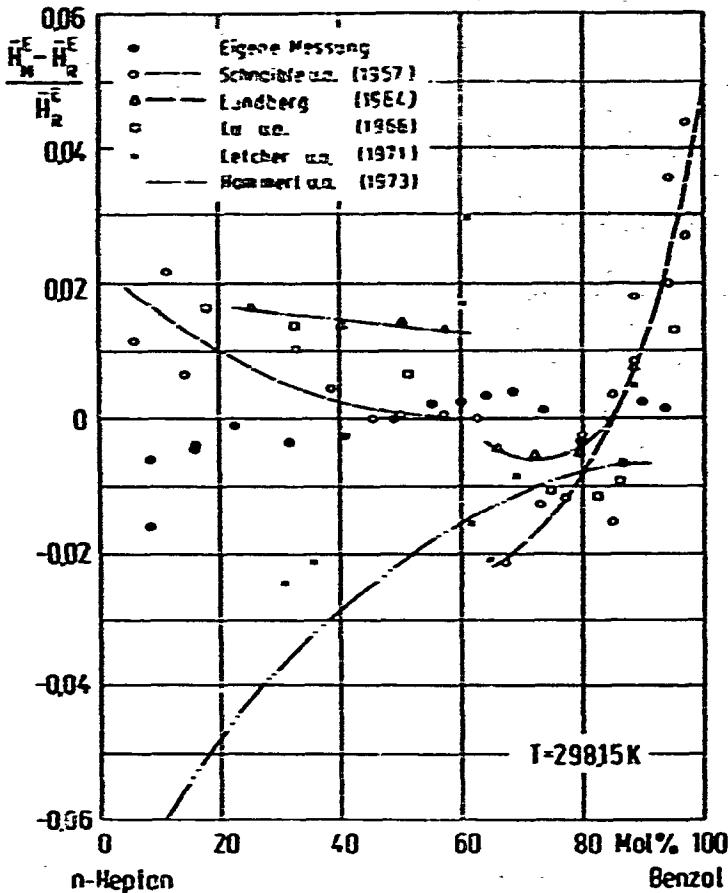


Abb. 5. Mischungsenthalpie; Benzol + n-Heptan (25°C). Abweichungen der Messwerte von der Ausgleichskurve.

in einer für das Messverfahren günstigen Größenordnung liegt (Abb. 7). Dass das Messen negativer Mischungsenthalpien, sieht man von Flusskalorimetern ab, prinzipiell schwieriger und entsprechend ungenauer ist, als das Messen positiver Mischungsenthalpien, zeigt die Streuung der Messpunkte (Abb. 8). Bei dem Kalorimeter von Canning and Cheesman<sup>11</sup> war eine Dampfphase vorhanden. Die Messungen von Becker, Schmah und Pflug<sup>14</sup> wurden mit einem Titrationskalorimeter vorgenommen. Die mit einem Flusskalorimeter moderner Bauart durchgeführten Messungen von Harsted und Thomson<sup>15</sup> gelten für 20 und 30°C. Die Interpolation dieser Werte würde eine Abweichung um etwa 5% von den eigenen Messungen für die äquimolare Mischung bedeuten.

Dass das Gemisch Chlorbenzol + Äthylbenzol eine ähnliche Mischungsenthalpie wie das Gemisch Toluol-Chlorbenzol aufweist, ergibt sich aus der Ähnlichkeit des Toluol- und des Äthylbenzol-Moleküls. Der Messpunkt von Recko und Sadowska<sup>16</sup> stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit den eigenen Messwerten überein (Abb. 9, Tabelle 2).

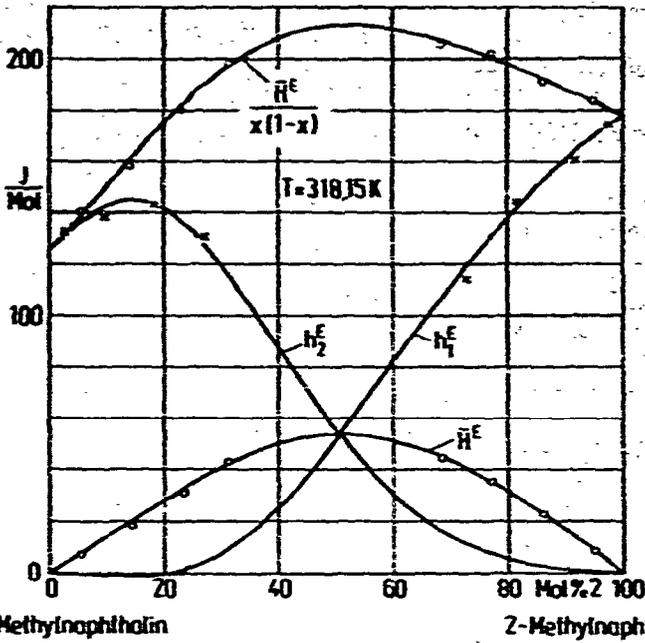


Abb. 6. Mischungsenthalpie von 2-Methylnaphthalin + 1-Methylnaphthalin bei 45°C.

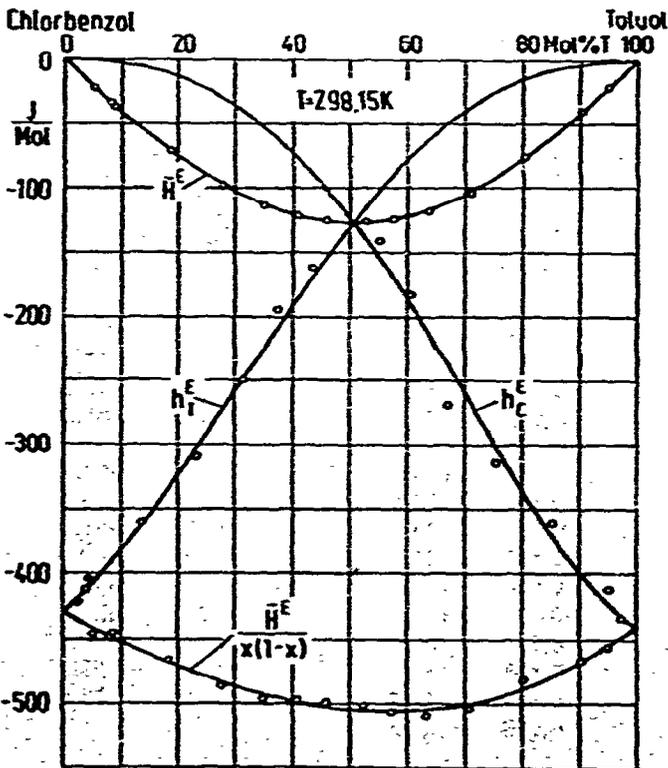


Abb. 7. Mischungsenthalpie von Toluol + Chlorbenzol bei 25°C.

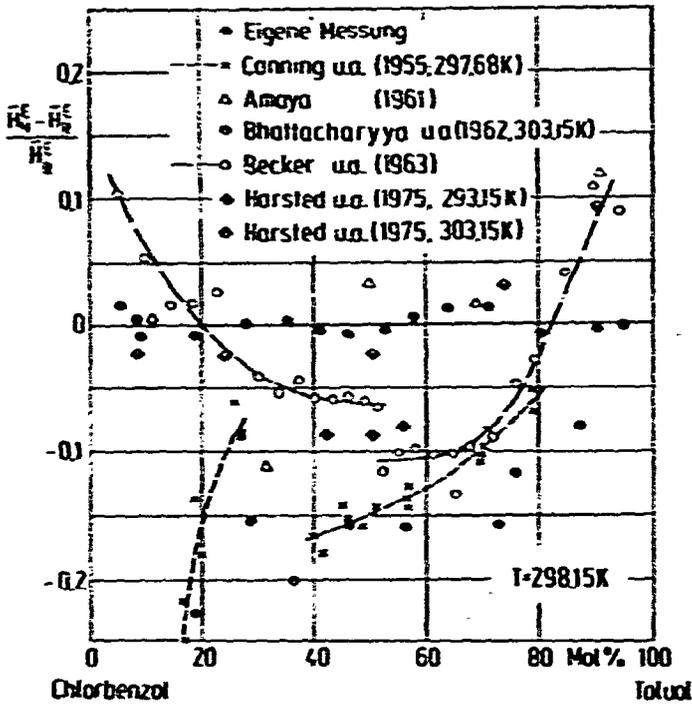


Abb. 8. Mischungsenthalpie: Toluol + Chlorbenzol (25°C). Abweichungen der Messwerte von der Ausgleichskurve.

TABELLE 2

MESSWERTE DER MOLAREN MISCHUNGSENTHALPIE  $H^E$

$x_1 H^E (J mol^{-1})$	$x_1 H^E (J mol^{-1})$	$x_1 H^E (J mol^{-1})$	$x_1 H^E (J mol^{-1})$
$C_6H_6(1) +$ $C_7H_{16}(2); 25^\circ C$	$2-C_{11}H_{10}(1) +$ $1-C_{11}H_{10}(2); 45^\circ C$	$C_6H_5CH_3(1) +$ $C_6H_5Cl(2); 25^\circ C$	$C_6H_5Cl(1) +$ $C_6H_5C_2H_5(2); 25^\circ C$
0,084 246	0,055 7,3	0,053 - 22,4	0,062 - 30,3
0,085 244	0,139 19,0	0,083 - 33,9	0,162 - 77,9
0,159 427	0,228 31,7	0,090 - 36,6	0,246 - 110,2
0,160 430	0,314 42,7	0,186 - 70,6	0,341 - 137,2
0,224 569	0,685 44,4	0,278 - 97,6	0,417 - 151,8
0,315 729	0,772 35,6	0,351 - 113,0	0,476 - 154,6
0,407 849	0,862 22,8	0,410 - 120,4	0,525 - 154,1
0,489 916	0,950 8,7	0,460 - 123,9	0,553 - 151,8
0,551 937		0,527 - 125,1	0,601 - 149,9
0,600 933		0,576 - 123,6	0,658 - 147,8
0,641 916		0,636 - 117,6	0,727 - 128,8
0,685 880		0,710 - 103,5	0,811 - 96,3
0,736 813		0,803 - 76,1	0,878 - 63,2
0,796 701		0,904 - 40,4	0,953 - 24,6
0,866 520		0,950 - 21,6	
0,898 423			
0,937 279			

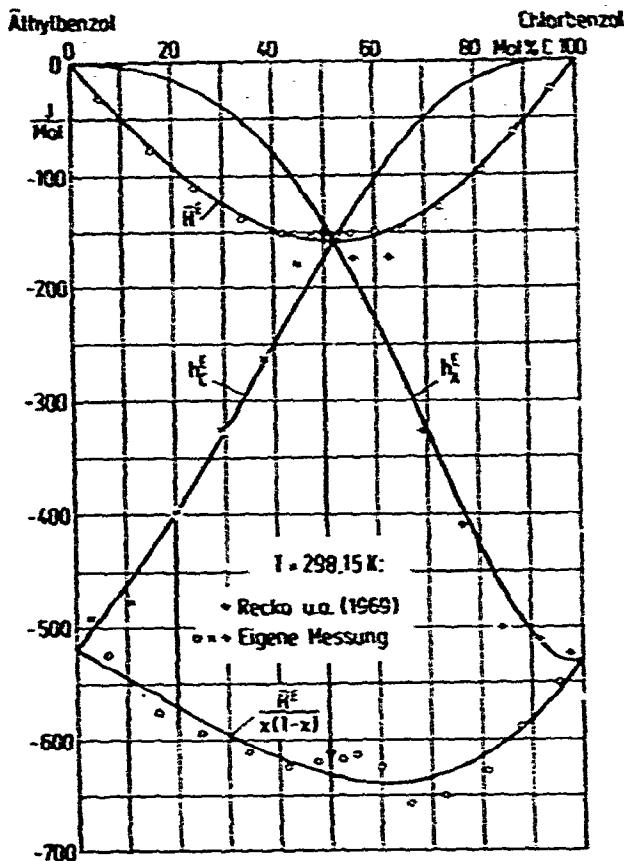


Abb. 9. Mischungsenthalpie von Chlorbenzol + Äthylbenzol bei 25°C.

Mit dem beschriebenen Kalorimeter wurden noch weitere Messungen an dem Gemisch Benzol + 1,2-Dichloräthan vorgenommen<sup>5</sup>.

#### LITERATUR

- 1 R. H. Stokes, K. N. Marsh und R. P. Tomlins, *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 211.
- 2 *VDI-Wärmeatlas*, 2. Aufl., 1974.
- 3 B. S. Harsted und E. S. Thomson, *J. Chem. Thermodyn.*, 6 (1974) 549.
- 4 R. Tanaka, P. J. d'Arcy und G. C. Benson, *Thermochim. Acta*, 11 (1975) 163.
- 5 E. Münsch, *Messung der Mischungsenthalpie von sieben binären, flüssigen Gemischen mit einem Verdrängungskalorimeter*, Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum, 1976.
- 6 H. W. Schnaible, H. C. van Ness und J. M. Smith, *AICHE J.*, 3 (1957) 147.
- 7 G. W. Lundberg, *J. Chem. Eng. Data*, 9 (1964) 193.
- 8 B.C.-Y. Lu und H. K. de Q. Jones, *Can. J. Chem. Engng.*, 44 (1966) 251.
- 9 T. M. Letcher und J. W. Bayles, *J. Chem. Eng. Data*, 16 (1971) 266.
- 10 I. Hammerl und M. T. Rätzsch, *Wiss. Z. TH Chem., Leuna-Merseburg*, 15 (1973) 175.
- 11 J. Canning und G. H. Cheesman, *J. Chem. Soc. London*, (1955) 1230.
- 12 K. Araya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 34 (1961) 1278.
- 13 S. N. Bhattacharyya, A. V. Anantaraman und S. R. Palit, *Physica*, 28 (1962) 638.
- 14 F. Becker, N. G. Schmahl und H. D. Pflug, *Z. Phys. Chem. NF*, 39 (1963) 306.
- 15 B. S. Harsted und E. S. Thomson, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 369.
- 16 W. M. Recko und K. W. Sadowska, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 17 (1969) 307.