

MISCHUNGSKALORIMETRIE

F. Becker

*Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität,
Robert-Mayer-Strasse 11, D 6000 Frankfurt a.M. (B.R.D.)*

ABSTRACT

A review on progress in incremental and in continuous determination of the enthalpies of mixing of liquids, H^M , is given. The basic ideas and the performances of the three most important new calorimetric techniques in this field, (1) incremental mixing by displacement of mercury, (2) flow calorimetry, and (3) continuous mixing at constant volume with overflow, are described. Advantages, ranges of application and factors limiting the precision of these three methods are compared.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine zusammenfassende Darstellung der Fortschritte auf dem Gebiet der inkrementweisen und der kontinuierlichen Bestimmung der Mischungsenthalpien H^M von Flüssigkeiten gegeben. Die Prinzipien und die Arbeitsweisen der drei wichtigsten neuen kalorimetrischen Meßtechniken, (1) der inkrementweisen Vermischung durch Quecksilber-Verdrängung, (2) der Strömungskalorimetrie und (3) der kontinuierlichen Vermischung bei konstantem Volumen nach der Überlaufmethode, werden erläutert. Die Vorzüge, Anwendungsbereiche und Grenzen der Meßgenauigkeit dieser drei Methoden werden miteinander verglichen.

EINLEITUNG

Aufgabe der Mischungskalorimetrie von Flüssigkeiten ist die direkte Bestimmung der auf 1 Mol Mischung bezogenen Größe H^M , wobei die reinen Komponenten als Bezugszustände gelten. Im Falle einer binären Mischung aus den Komponenten A und B handelt es sich um den Verlauf der Funktion $H^M(N)$ ($N \equiv N_A^0$) mit $0 \leq N \leq 1$. Die Untersuchung mehrkomponentiger Systeme bringt - abgesehen von dem vermehrten Arbeitsaufwand - keine prinzipiell neuen meßtechnischen Probleme mit sich. Im Gegensatz zur Reaktionskalo-

rimetrie in Lösung stellt der Gasraum über der Flüssigkeit für die Mischungskalorimetrie eine große Fehlerquelle dar, die es unbedingt zu vermeiden gilt. Der Grund ist, daß sich die Partialdampfdrücke der Komponenten beim Vermischen entsprechend dem Raoult'schen Gesetz ändern, was eine Kondensation aus dem bzw. eine Verdampfung in den Gasraum zur Folge hat. Die molaren Verdampfungs- bzw. Kondensationsenthalpien übersteigen aber die molaren Mischungswärmen gegebenenfalls um mehr als eine Größenordnung. Von einem modernen Mischungskalorimeter ist daher zu fordern, daß der Vermischungsprozeß ohne Gasraum über der Flüssigkeit erfolgt.

Da die ideale Mischung keine Mischungswärme aufweist, stellt die Funktion $H^M(N)$ eine direkt meßbare Exzeßgröße dar, die von den Änderungen der intermolekularen Wechselwirkungsenergien herrührt. Das in den letzten Jahren erheblich gestiegene Interesse an der Aufklärung der Zusammenhänge zwischen der Molekülstruktur und den thermodynamischen Eigenschaften von Flüssigkeiten und flüssigen Mischungen hat der Mischungskalorimetrie starke Impulse verliehen, so daß es auf diesem Gebiet viele interessante Neuentwicklungen gibt. Hierüber soll in diesem Aufsatz zusammenfassend berichtet werden.

"STATISCHE" MISCHUNGSKALORIMETRIE

Die Anwendung der von der Reaktionskalorimetrie in Lösung bekannten Arbeitsweisen auf die Mischungskalorimetrie, d.h. die punktweise Bestimmung der Funktion $H^M(N)$, ist zwangsläufig mit einem großen Arbeitsaufwand verbunden. Eine klassische Arbeit auf diesem Gebiet, die methodisch ihrer Zeit weit voraus war, wurde von dem Japaner HIROBE (1) vor dem 1. Weltkrieg ausgeführt. Er benützte U-förmige Mischgefäße aus Glas mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit, in die er die beiden Komponenten getrennt und fast ohne Luftraum einwog. Die Vermischung erfolgte im Kalorimeter durch Kippen der an Fäden aufgehängten U-Rohre um 180° . HIROBE arbeitete isotherm, indem er die auftretenden exothermen oder endothermen Wärmeeffekte durch Zugabe abgewogener Mengen genau temperierten Quecksilbers kompensierte. Er starb 1914; die Veröffentlichung seiner Messungen an 51 binären Systemen erfolgte erst 1925 (1) und blieb in der westlichen Welt lange weitgehend unbekannt. In Anlehnung an die Arbeitsweise von HIROBE haben LARKIN und McGLASHAN (2) 1961 ein Mischgefäß aus Glas beschrieben, das in der oberen Hälfte eine Trennwand besitzt. Nach Evakuierung wird

es zunächst vollständig mit Quecksilber gefüllt. Unter Verdrängung eines Teils des Quecksilbers werden dann abgewogene Mengen der Flüssigkeiten A und B mit Hilfe von Injektionsspritzen mit gebogener Kanüle in die getrennten Kammern des Mischgefäßes injiziert. Nach Einsetzen in das Kalorimeter und Abwarten des thermischen Gleichgewichts wird die Vermischung durch Kippen des Mischgefäßes um 180° ausgelöst. Damit Volumenänderungen beim Vermischen keine störenden Druckänderungen hervorrufen können, ist das Mischgefäß mit einer mit Quecksilber gefüllten Kapillare verbunden, an deren Ende sich eine mit Luft gefüllte Kugel befindet. Am endothermen Testsystem Benzol-Tetrachlormethan wurde gezeigt, daß mit diesem Kalorimeter im Bereich $0,05 \leq N \leq 0,95$ eine Meßgenauigkeit von $\pm 0,5\%$ erreicht werden kann.

Angesichts des wachsenden Interesses an präzisen kalorimetrischen Daten der Funktion $H^M(N)$ zur Überprüfung halbempirischer statistisch-thermodynamischer Mischungstheorien wurde etwa seit 1965 in verschiedenen Laboratorien nach neuen Wegen gesucht, die es erlauben, den Zeitaufwand für die kalorimetrischen Messungen ohne Verlust an Genauigkeit ganz erheblich zu reduzieren. Dabei sind im wesentlichen drei verschiedene Wege beschritten worden, die hier der Reihe nach behandelt werden sollen.

MISCHUNGSKALORIMETER MIT QUECKSILBER-VERDRÄNGUNG

Van NESS und Mitarbeiter (3) haben 1966 ein "displacement"-Kalorimeter beschrieben, das - ausgehend von der Komponente A - die schrittweise Zumischung der Komponente B bis zum Volumenverhältnis 1 : 1 und darüber ohne Luftraum über der Flüssigkeit erlaubt. Dies geschieht, indem das Gefäßvolumen (Abb. 1) durch Absenken eines zylindrischen Dewargefäßes gegenüber dem fest montierten Deckel, welcher durch Viton-O-Ringe abgedichtet ist, fortlaufend vergrößert wird. Man füllt das Dewargefäß zunächst bis zur Hälfte mit der Komponente A und verdrängt die darüberstehende Luft vollständig durch Anheben. Dann wird die Verbindung zu dem unter Quecksilberdruck stehenden Vorratsgefäß mit der Komponente B hergestellt und diese durch allmähliches Absenken des Dewargefäßes eingesaugt. Zur Erreichung einer vollständigen Vermischung, insbesondere bei Flüssigkeiten mit großen Dichteunterschieden, ist eine intensive Rührung erforderlich. Da sich die Wärmekapazität des Kalorimeters fortlaufend ändert, kommt als Meßverfahren nur die Kompensationsmethode in Betracht. Bei endothermen Systemen geschieht dies durch ge-

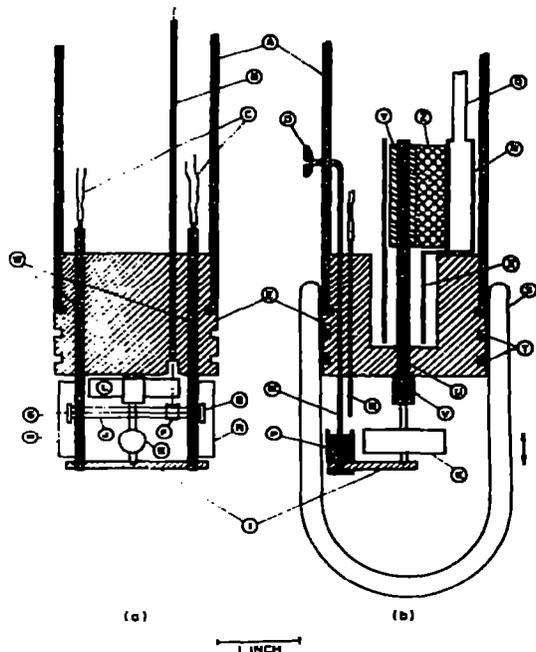


Abb 1 :

"displacement"-Kalorimeter
nach Winterhalter und
van Ness (4)

- (a) Teflondeckel ohne
Kühlelement
- (b) Dewargefäß S mit
beweglichem Teflon-
deckel E, O-Ring-Dich-
tungen T, Kühlelement Z,
Silberstab U, Einlaßka-
pillare D und Magnet-
rührer K.

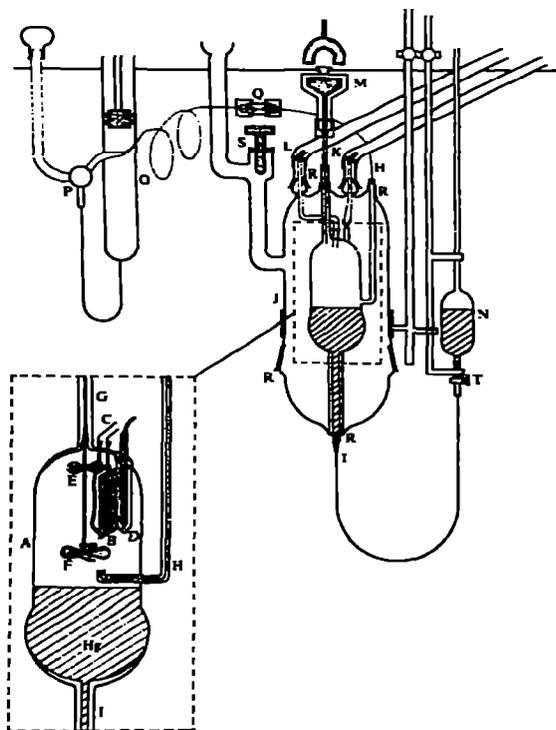


Abb. 2 :

Mischungskalorimeter mit
Quecksilber-Verdrängung
nach Stokes, Marsh und
Tomlins (6)

- A Mischgefäß, B Heizer,
- D Thermistor, E, F Rührer,
- H Zulaufkapillare, J Vakuum-
mantel, N Hg-Pipette,
- O Kolbenbürette.

regelte Zuführung elektrischer Energie über den eingebauten Heizer. Um das Verfahren auch auf exotherme Systeme anwenden zu können, wurde in einer verbesserten Ausführung (4) in den Deckel eine Halbleiter-Peltierbatterie eingebaut, die über einen in die Flüssigkeit eintauchenden Silberstab eine konstante, überschüssige Kühlleistung erzeugt. Entsprechend der bei der Vermischung freiwerdenden Wärmeleistung wird die zur Kompensation erforderliche restliche Heizleistung herabgesetzt.

Für die Aufnahme der vollständigen Funktion $H^M(N)$ sind zwei Arbeitsgänge mit vertauschten Komponenten notwendig. Die Auflösung auf der Molenbruchachse kann so fein gewählt werden, daß eine hinreichend genaue Bestimmung der Grenzwerte von H^M bei $N = 0$ und $N = 1$ durch Extrapolation möglich wird. Bei Berücksichtigung der notwendigen Korrekturen für die thermischen Nebeneffekte (Rührwärme, Reibungswärme des Deckels) läßt sich eine hohe Meßgenauigkeit ($\pm 0,5\%$ und besser) erzielen. Wegen der großen thermischen Trägheit des Kalorimeters ist eine kontinuierliche Arbeitsweise nicht möglich, d.h. man muß nach jeder Zugabe die Einstellung des thermischen Gleichgewichts abwarten und dann die Ablesung vornehmen, bevor die nächste Zugabe erfolgen kann ("inkrementweise" Bestimmung von H^M).

Ähnliche Kalorimeter sind in den folgenden Jahren in einer ganzen Reihe von Laboratorien nachgebaut worden (5 - 10). Eine Version, bei der man ohne bewegliche Montierung des Dewargefäßes auskommt, ist in Abb. 2 (6) wiedergegeben. Das mit einem verspiegelten Vakuummantel versehene Mischgefäß aus Glas besitzt einen Zulauf am oberen und einen Ablauf am unteren Ende. Es wird zunächst vollständig mit Quecksilber gefüllt. Dann saugt man die Komponente A durch Absenken des Niveaugefäßes bis etwa zur Hälfte des Volumens ein. Nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts erfolgt dann schrittweise die Zumischung von B, wobei man die Volumenablesungen jeweils an den Markierungen des Niveaugefäßes vornimmt. Das in Abb. 2 gezeigte Gerät besitzt kein Kühlelement; es läßt sich daher nur auf endotherme Systeme anwenden. Seit der Einführung der "displacement"-Methode in die Mischungskalorimetrie sind bereits eine größere Zahl binärer Systeme, z.T. bei mehreren Temperaturen, untersucht worden, und zwar mit 30 - 40 Messwerten pro Funktion $H^M(N)$. Die Konsistenz jeder Messung läßt sich daran überprüfen, daß sich die beiden Kurvenäste im Überlappungsbereich innerhalb der Fehlergrenzen zusammenfügen. Der Zeitbedarf für die Aufnahme einer H^M -Kurve beträgt 12 - 24 Stunden. Es kommen nur solche Flüssigkeiten in Betracht, gegenüber denen sich Quecksilber inert verhält.

STRÖMUNGSKALORIMETRIE

Das Prinzip der Strömungskalorimetrie besteht darin, die auf gleiche und konstante Ausgangstemperatur gebrachten Ströme der Flüssigkeiten A und B in einer Mischkammer zu vereinigen und nach Einstellung stationärer Bedingungen die resultierende konstante Mischleistung zu messen. Die Forderung nach Vermischung ohne Luftraum wird von der Strömungskalorimetrie ohne weiteres erfüllt. Der Molenbruch der Mischung ist durch

$$N = N_A = f_A / (f_A + f_B)$$

gegeben, wobei f_A und f_B die in $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ausgedrückten Strömungsgeschwindigkeiten sind. Zur Durchführung benötigt man deshalb präzise arbeitende Dosierpumpen, die es erlauben, konstante Strömungsgeschwindigkeiten einzustellen und diese mindestens innerhalb einer Zehnerpotenz zu variieren. Die Genauigkeit des der gemessenen Mischleistung zuzuordnenden Molenbruchs N wird durch die Unsicherheit der eingestellten Strömungsgeschwindigkeiten begrenzt; sie nimmt daher an den Rändern des Molenbruchbereiches ab. Die Vollständigkeit der Vermischung läßt sich überprüfen, indem man bei konstantem Mischungsverhältnis die Abhängigkeit der gemessenen Mischleistung von der Gesamt-Strömungsgeschwindigkeit, $f_A + f_B$, untersucht.

Damit der Flüssigkeitsverbrauch nicht zu groß wird, ist es notwendig, die Zeitkonstante des Kalorimeters für die Einstellung des stationären Zustandes, das Volumen der Mischkammer und die Totvolumina in Pumpen und Zuleitungen so klein wie möglich zu halten. Wegen der Abhängigkeit der Wärmekapazität vom Molenbruch erfolgt die kalorimetrische Messung durch Kompensation. Bei endothermen Prozessen genügt eine regelbare elektrische Beheizung; dabei resultieren gleichzeitig isotherme Versuchsbedingungen.

Der gesamte Molenbruchbereich wird in einem einzigen Arbeitsgang durchlaufen, indem man bei konstanter Summe ($f_A + f_B$) das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeiten $f_A : f_B$ schrittweise, z.B. von 9 : 1 bis 1 : 9, variiert und jeweils die im stationären Zustand erforderliche Kompensations-Heizleistung abliest. Als thermische Nebeneffekte treten die Rührleistung und die vom Flüssigkeitsstrom dissipierte mechanische Leistung auf; beide Effekte hängen von der Viskosität und damit vom Molenbruch ab. Der sicherste Weg zur Elimination dieser Nebeneffekte ist die Differentialkalorimetrie. Dazu werden zwei völlig gleichartig gebaute Mischzellen benötigt, die in demselben Thermostaten untergebracht sind. Während in der Meßzelle die Vermischung von A und B im Verhältnis $f_A : f_B$ erfolgt,

wird in der Referenzzelle derselbe Prozeß mit der fertigen, auf Thermostatentemperatur gebrachte Mischung AB kopiert. Meßgröße ist die zur Aufrechterhaltung der Temperaturgleichheit zwischen beiden Zellen erforderliche Kompensations-Heizleistung.

In Abb. 3 ist der Querschnitt einer Mischzelle von 1,5 ml Fassungsvermögen und ein Schema der Strömungsführung des von ELLIOTT und WORMALD (11) konstruierten Differential-Strömungskalorimeters wiedergegeben. Die Autoren untersuchten das Testsystem Benzol-Cyclohexan und arbeiteten bei Gesamt-Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 0,17 und 0,32 mmol.s⁻¹. Zur Aufnahme der Funktion $H^M(N)$ mit 12 - 13 Meßwerten im Bereich $0,1 \leq N \leq 0,9$ wurden bei einer Versuchsdauer von 30 - 60 min von jeder Komponente 30 - 60 ml benötigt. Bei sehr viel geringerem Zeitaufwand konnte eine fast ebenso gute Meßgenauigkeit wie mit der "displacement"-Kalorimetrie erreicht werden.

Daß die Differential-Strömungskalorimetrie zur Bestimmung von Mischungswärmen wachsende praktische Bedeutung gewonnen hat, ist vor allem der Tatsache zu verdanken, daß das zuerst von PICKER, JOLICOEUR und DESNOYERS (12) beschriebene Gerät in einer verbesserten Version von der Firma SETARAM (Lyon, Frankreich) in den Handel gebracht worden ist. Um mit minimalen Flüssigkeitsvolumina auszukommen, erfolgt die Vermischung der beiden Komponentenströme nach Abb. 4 in der Weise, daß diese unter einem Winkel von 45° mit hoher Geschwindigkeit am geschlossenen Ende der Meßkapillare aufeinanderprallen, in der die Mischung in umgekehrter Richtung weiterfließt. Die eigentliche Besonderheit des PICKER-Kalorimeters besteht in der Verwendung von Wärmeaustauschern, die in Form konzentrischer Rohre um die beiden Strömungsröhre angeordnet sind, und durch die thermostatisiertes Wasser im Gegenstrom fließt. Um einen vollständigen Wärmeaustausch zu erzielen, muß die Strömungsgeschwindigkeit in den Wärmeaustauschern (bei gleicher Wärmekapazität) diejenige im Meß- bzw. Referenzrohr (vgl. Abb. 5) etwas übersteigen. Die Temperaturmessung erfolgt im Wärmeaustauscher, was den Vorteil hat, daß hier keine Änderungen der Wärmekapazität eintreten; außerdem erreicht man durch diese Anordnung eine sehr kurze Einstellzeit für den stationären Zustand, die bei 5 - 15 s liegt. Damit wird eine kontinuierliche Arbeitsweise möglich. Zu diesem Zweck hat PICKER steuerbare Mikro-Dosierpumpen konstruiert, die durch Verwendung von je 16 Kolben mit flexibler Achse einen nahezu pulsationsfreien Strom erzeugen. Durch mechanische Verstellung des Anstell-

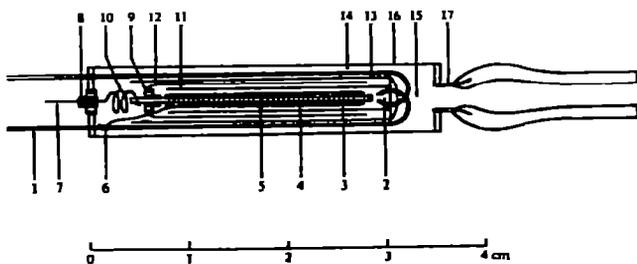


Abb. 3 :

Differential-Strömungskalorimeter nach Elliott und Wormald (11)

oben: Mischkammer,
unten: Schema der differentiellen Meßanordnung mit Strömungsführung (dicke Striche) 18, 21 Mischkammern, 17, 19 Wärmeaustauscher mit dem Thermostaten, 33 differentielle Thermo säule.

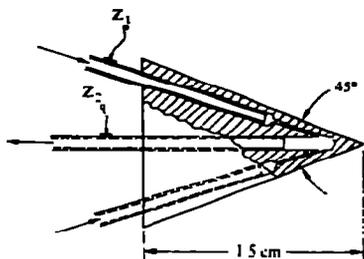
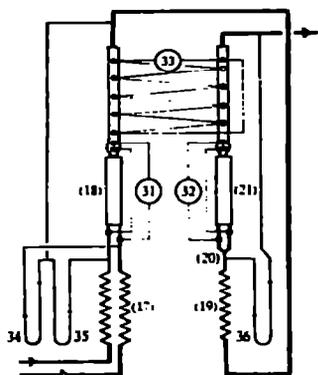
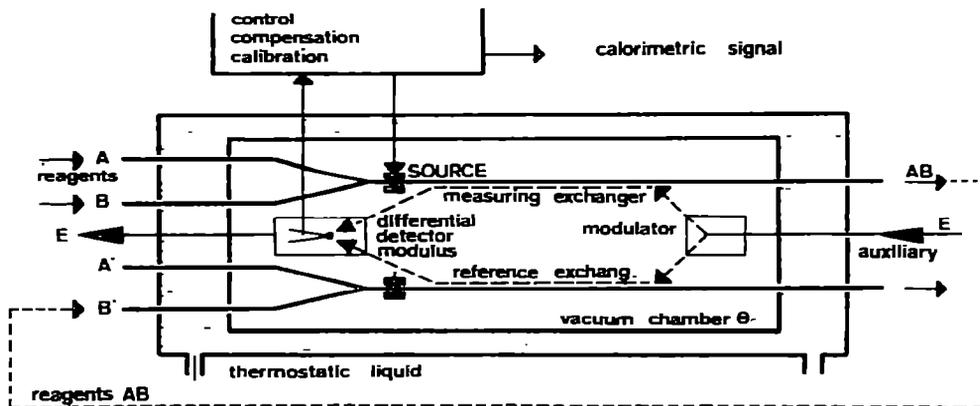


Abb. 4 : Mischkammer des Strömungskalorimeters von Picker, Jolicoeur und Desnoyers (12)

Abb. 5 : Funktionsschema des Picker-Kalorimeters (Firmenprospekt Setaram)



winkels läßt sich das Verhältnis des Kolbenhubs der Pumpen für A und für B derart verändern, daß die - anfänglich maximale - Strömungsgeschwindigkeit von A genau um denselben Betrag abnimmt, um den die - anfänglich minimale - Strömungsgeschwindigkeit von B wächst, so daß die Summe $f_A + f_B$ konstant bleibt. GROLIER, BENSON und PICKER (13) gelang es auf diese Weise, die Funktion $H^M(N)$ für das System Cyclohexan-n-Hexan innerhalb von 20 min stetig zu registrieren, wobei von jeder Komponente nur 6 ml benötigt wurden. Da der Meßbereich nur von $0,1 < N < 0,9$ reicht, ist die graphische Extrapolation auf $N = 0$ und $N = 1$ mit Unsicherheiten behaftet, die sowohl von der Abnahme der Genauigkeit der Einstellung von $f_A : f_B$ an den Grenzen des Meßbereichs wie von Abweichungen vom stationären Zustand herrühren. Letztere summieren sich bei der kontinuierlichen Arbeitsweise auf und haben systematische Veränderungen der Kurvenform zur Folge, wenn der Meßbereich zu schnell durchlaufen wird. Eine rechnerische Korrektur stößt deshalb auf Schwierigkeiten, weil das effektive Volumen der "Mischkammer", d.h. die Strecke des Meßrohrs, welche die Flüssigkeit bis zur vollständigen Vermischung zurücklegen muß, von der Viskosität und damit vom Molenbruch abhängt und somit nicht streng definiert ist. Man ist daher neuerdings wieder dazu übergegangen, bei höheren Ansprüchen an die Genauigkeit das Verhältnis $f_A : f_B$ schrittweise zu verändern und jedesmal abzuwarten, bis sich der stationäre Zustand eingestellt hat (14). Zwar wird hierdurch die Meßdauer erhöht und der Flüssigkeitsverbrauch pro Komponente steigt auf 25 - 30 ml, trotzdem bleibt die Methode schnell und sparsam.

Die Strömungskalorimetrie eignet sich auch zur Bestimmung von Mischungswärmen unter erhöhtem Druck. Ein solches Kalorimeter ist erstmals von CHRISTENSEN, IZATT und Mitarbeitern (15) beschrieben worden. Die beiden Komponentenströme werden unter einem Winkel von 90° in eine spiralförmig aufgewickelte, flachgedrückte Edelstahlkapillare von 1,6 mm Innendurchmesser und 1,80 m Länge gepresst (Abb. 6), die in gutem thermischem Kontakt in Ausfräsungen einer "isothermen Platte" aus Aluminium eingelassen ist. Die Autoren benützen steuerbare Hochdruck-Mikrodosierpumpen, wie sie für die Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie entwickelt worden sind. Endotherme Mischleistungen werden durch elektrische Beheizung der Platte kompensiert; bei exothermen Prozessen wird mittels einer an die Platte angelöteten Halbleiter-Peltier-Batterie eine überschüssige Kühlleistung erzeugt und die zur Kompensation erforderliche restliche Heizleistung derart geregelt, daß isotherme Versuchsbedingungen resultieren. Die Autoren haben

bis zu Drucken von 140 bar im kontinuierlichen Betrieb die Funktionen $H^M(N)$ des Testsystems Cyclohexan-n-Hexan im Bereich $0,1 \leq N \leq 0,9$ im Verlauf von ca. 3 1/2 Stunden registriert, wobei die Gesamt-Strömungsgeschwindigkeit $1,3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ betrug und ca. 300 ml Flüssigkeit verbraucht wurden. Ähnlich arbeitet das von HEINTZ und LICHTENTHALER (16) konstruierte Hochdruck-Strömungskalorimeter, das H^M -Messungen bis zu 600 bar erlaubt.

Die Hauptvorteile der Strömungskalorimetrie, nämlich kurze Meßdauer und geringer Flüssigkeitsverbrauch, lassen sich nur mit einem Kalorimeter erzielen, dessen Zeitkonstante und Eigenvolumen klein sind. Die erreichbare Meßgenauigkeit wird weitgehend durch die Qualität der Dosierpumpen bestimmt. Eine genauere Untersuchung des Verlaufes von H^M im Bereich $N < 0,1$ bzw. $N > 0,9$ erfordert zusätzliche Messungen, bei denen z.B. eine Mischung $N = 0,1$ mit reinem B bzw. eine Mischung $N = 0,9$ mit reinem A vermischt wird. Eine Korrektur für Volumenänderungen beim Vermischen ist bei der Strömungskalorimetrie nicht erforderlich.

KONTINUIERLICHE VERMISCHUNG BEI KONSTANTEM VOLUMEN NACH DER ÜBERLAUF-METHODE

Aus der kontinuierlichen Titrationskalorimetrie (17) ist das von BECKER und KIEFER (18) entwickelte Verfahren zur Bestimmung von Mischungswärmen bei konstantem Volumen nach der Überlaufmethode hervorgegangen. Das zylindrische Mischgefäß aus vergoldetem Silberblech mit konischem Deckel (Abb. 7), dessen Volumen ca. 30 ml beträgt, wird zunächst luftfrei mit der Komponente A gefüllt. Während der Messung läßt man die Komponente B aus einer thermostatisierten Kolbenbürette mit der konstanten Geschwindigkeit v' (ca. $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) durch eine nahe am Boden des Gefäßes angebrachte Kapillare zulaufen, während die fertige Mischung mit der gleichen Geschwindigkeit durch die Kapillare an der Spitze des Deckels austritt. Zur Kompensation der Mischleistungen besitzt das Gefäß einen Heizer und eine an den Boden angelötete Halbleiter-Peltier-Batterie. Durch intensive Rührung und großen Wärmefluß über die Peltier-Batterie wird eine Zeitkonstante von ca. 10 s erreicht. Im Vergleich hierzu ist die mittlere Verweilzeit der Mischung im Gefäß, $V/2v'$, genügend groß, so daß stets genähert stationäre Wärmeflußbedingungen herrschen. Die Abhängigkeit des Molenbruchs von der

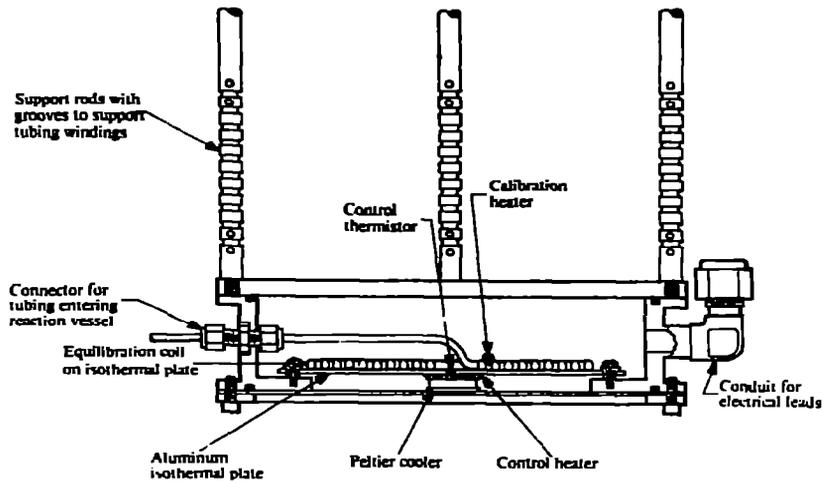


Abb. 6 :
Hochdruck-Strömungskalorimeter nach Christensen, Izatt, Eatough und Hansen (15).

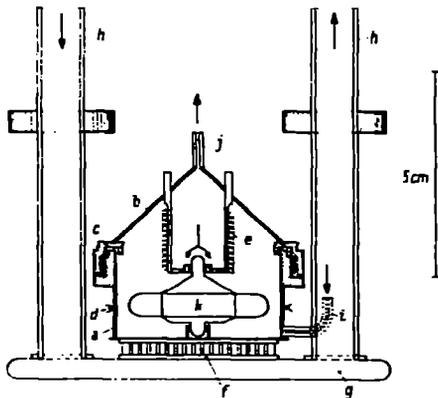


Abb. 7 : Kalorimeter für die kontinuierliche Vermischung nach der Überlaufmethode mit geregelter Peltier-Kompensation nach Becker und Kiefer (17, 18)
a Mischgefäß, d Thermistoren, e Heizer, f Peltierbatterie, i Zulauf, j Überlauf, h Thermo-statenwasser-Umlauf.

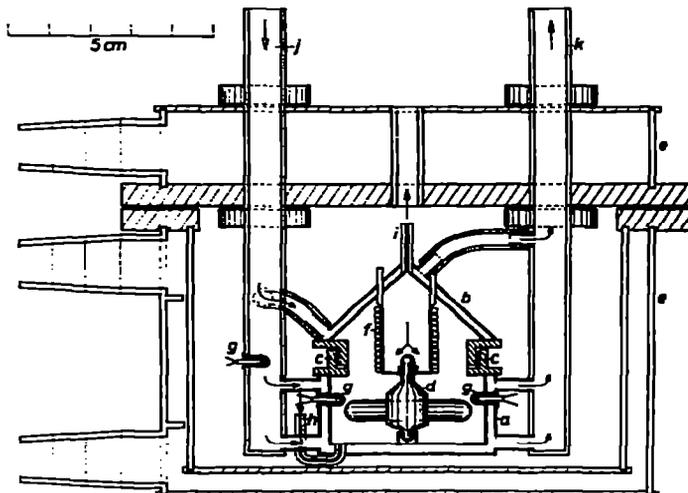


Abb. 8 : Wärmeflußkalorimeter für die kontinuierliche Vermischung nach der Überlaufmethode nach Becker, Kiefer und Koukol (21)
a, b Wärmeaustauscher, e Thermo-statisiermantel.

Zeit wird durch

$$N = N_A = n_A^0 / (n_A^0 + n_B^0 \cdot f(t))$$

mit

$$f(t) = \exp(v't/V) - 1$$

wiedergegeben, wobei n_A^0 und n_B^0 die zur Zeit $t = 0$ im Volumen V vorhandenen Molzahlen von A und B sind. Das Volumenverhältnis 1 : 1 wird erreicht, wenn $v't = V \cdot \ln 2$ ist, d.h. wenn rund 70% des vorgelegten Volumens aus der Bürette zugeflossen sind. Zur Aufnahme der vollständigen Funktion $H^M(N)$, einschließlich einer gewissen Überlappungszone, benötigt man zwei Arbeitsgänge mit vertauschten Komponenten von je ca. 20 min Dauer. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der Bilanzgleichung für die Wärmeleistungen,

$$w_m^{\ddot{u}} + w_s = w_k + (d/dt)(C \Delta T) + (v'/V)(C \Delta T).$$

Auf der linken Seite stehen die Mischleistung $w_m^{\ddot{u}}$ und die Rührleistung w_s als wärmeerzeugende Größen, auf der rechten Seite die Kompensationsleistung w_k , die Aufheizleistung $(d/dt)(C \Delta T)$ des Mischgefäßes und die mit dem Überlauf abgeführte Leistung $(v'/V)(C \Delta T)$. Durch automatische Regelung von w_k wird dafür gesorgt, daß ΔT stets $< 0,005$ K bleibt. Aus der unter Überlaufbedingungen gemessenen Mischleistung $w_m^{\ddot{u}}$ errechnet sich die für Zulaufbedingungen gültige "integrale" Mischungswärme Q^M mittels

$$Q^M(t) = \exp(-v't/V) \int_0^t w_m^{\ddot{u}} \cdot \exp(+v't/V) dt,$$

$$\text{so daß } H^M(t) = Q^M(t) \cdot \exp(v't/V) / (n_A^0 + n_B^0 \cdot f(t))$$

resultiert. Zu Beginn des Versuches wird die Rührleistung kompensiert, so daß das Meßsignal der Größe $(w_k - w_s)$ entspricht. Änderungen von w_s als Folge von Änderungen der Viskosität beim Vermischen machen sich in einer geringfügigen Verschiebung der Basislinie zwischen Beginn und Ende des Zulaufs bemerkbar; für die erforderliche Korrektur reicht die lineare Interpolation aus.

Exzeßvolumina haben zur Folge, daß die in die Gleichungen einzusetzende Größe v' eine gewisse Zeitabhängigkeit aufweist; wie in (18) gezeigt wurde, werden hierdurch Fehler von 0,5% in H^M erst dann verursacht, wenn das Exzeßvolumen 0,7% des mittleren Molvolumens übersteigt. In solchen Fällen genügt meistens die Kenntnis von V^E bei $N = 0,5$, um durch eine rechnerische Korrektur die hierdurch bedingten Abweichungen unter die

bei etwa $\pm 0,5\%$ liegende Fehlergrenze zu bringen. Ein sehr empfindliches Kriterium für die Qualität der Messungen ist das Aneinanderfügen der beiden Kurvenäste von H^M im Überlappungsbereich, denn bei einer kontinuierlichen Meßmethode besteht die Gefahr, daß sich systematische Fehler aufsummieren. Die hiermit gesammelten Erfahrungen (18 - 20) haben gezeigt, daß die genannten Abweichungen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen bleiben, wodurch die Gültigkeit der Voraussetzungen für das beschriebene Auswerteverfahren bestätigt wird.

Wegen der kleinen Zeitkonstanten lassen sich mit dem Überlauf-Kalorimeter mit Peltier-Kompensation auch die Grenzsteigungen von H^M bei $N = 0$ und $N = 1$ recht genau ermitteln, vorausgesetzt, daß die maximal verfügbare Kompensationsleistung hierfür ausreicht. Falls erforderlich, muß die Zulaufgeschwindigkeit erniedrigt werden. Auch hier hängt die Meßgenauigkeit von der Qualität der verwendeten Kolbenbürette ab. Es wird jedoch lediglich die Konstanz von v' gefordert und nicht eine stetige Veränderbarkeit um eine Größenordnung und mehr.

Bei nicht zu großen Mischleistungen kann man auf die Peltierbatterie als Wärmepumpe verzichten und das in Abb. 8 gezeigte Wärmeflußkalorimeter benutzen, bei dem das aus vergoldetem Silberblech angefertigte Mischgefäß von 25 ml Fassungsvermögen allseitig einen von Thermostatenwasser durchflossenen Wärmeaustauscher besitzt (21). Zwar ist die rechnerische Auswertung - da es sich hier nicht um ein Kompensationsverfahren handelt - etwas aufwendiger, jedoch konnte am Beispiel des Systems Benzol-Tetrachlormethan gezeigt werden, daß die Resultate für H^M innerhalb der Fehlergrenzen mit den Ergebnissen übereinstimmen, die mit anderen modernen Mischungskalorimetern erhalten wurden.

Der vorliegende Aufsatz hat sich auf die Behandlung der für die Mischungskalorimetrie wesentlichen Gesichtspunkte beschränkt, wobei es darauf ankam, die Meßprinzipien, Vorzüge und Grenzen der Anwendbarkeit der drei neu entwickelten Methoden gegenüberzustellen. Auf kalorimetrische Probleme allgemeinerer Art, wie Temperaturmessung, Kalibrierung, Thermostatisierung u.a., konnte nicht eingegangen werden; Einzelheiten hierfür sind den zitierten Originalarbeiten zu entnehmen. Der Vergleich der an Testsystemen erhaltenen Resultate hat gezeigt, daß sich mit jeder dieser Methoden H^M -Messungen durchführen lassen, deren Unsicherheit (in der Nähe des Extremwertes) $\pm 0,5\%$ beträgt, sofern die zahlreichen, und bei den verschiedenen

Methoden voneinander abweichenden, Voraussetzungen hierfür erfüllt sind.

LITERATUR

- (1) H. Hirobe, J.Fac. Sci. Imp. Univ. Tokyo 1 (1925) 155
- (2) J.A. Larkin u. M.L. McGlashan, J. Chem. Soc. (London) 1961, 3425
- (3) C.G. Savini, D.R. Winterhalter, L.H. Kovach u. H.C. van Ness, J. Chem. Engn. Data 11 (1966) 40
- (4) D.R. Winterhalter u. H.C. van Ness, J. Chem. Engn. Data 11 (1966) 189
- (5) A.E. Pope, H.D. Pflug, B. Dacre u. G.C. Benson, Canad. J. Chem. 45 (1967) 2665
- (6) R.H. Stokes, K.N. Marsh u. R.P. Tomlins, J.Chem. Thermodynamics 1 (1969) 211
- (7) H. Touhara, M. Ikeda, K. Nakanishi u. N. Watanabe, J. Chem. Thermodynamics 7 (1975) 887
- (8) J.D.B. Featherstone u. N.A. Dickinson, J. Chem. Thermodynamics 8 (1976) 985
- (9) G.L. Nikolaidis u. C.A. Eckert, J. Chem. Engn. Data 23 (1978) 152
- (10) J.H. Obrink, J.C. van Miltenburg u. G.J.K. van den Berg, J. Chem. Thermodynamics 10 (1978) 691
- (11) K. Elliott u. Ch.J. Wormald, J. Chem. Thermodynamics 8 (1976) 881
- (12) P. Picker, C. Jolicoeur u. J.E. Desnoyers, J. Chem. Thermodynamics 1 (1969) 469
- (13) J.-P.E. Grolier, G.C. Benson u. P. Picker, J. Chem. Thermodynamics 7 (1975) 89; J.-P.E. Grolier, Thermochimica Acta 16 (1976) 27
- (14) A. Inglese u. J.-P. Grolier, Thermochimica Acta 18 (1977) 257
- (15) J.J. Christensen, R.M. Izatt, D.J. Eatough u. L.D. Hansen, J. Chem. Thermodynamics 10 (1978) 25; J.J. Christensen, L.D. Hansen, D.J. Eatough u. R.M. Izatt, Rev. Sci. Instrum. 47 (1976) 730
- (16) A. Heintz u. R.N. Lichtenthaler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83 (1979) 853
- (17) F. Becker, Chemie-Ing. Techn. 41 (1969) 1060, 1105
- (18) F. Becker u. M. Kiefer, Z. Naturforsch. 24a (1969) 7
- (19) F. Becker, E.W. Fries, M. Kiefer u. H.D. Pflug, Z. Naturforsch. 25a (1970) 677
- (20) F. Becker u. M. Kiefer, Z. Naturforsch. 26a (1971) 1040
- (21) F. Becker, M. Kiefer u. H. Koukol, Z. physik. Chem. (Frankfurt) 80 (1972) 29