

engsten Querschnitt um ein Vielfaches höher angenommen werden, was aber mit einer einfachen Energiebilanz unverträglich ist. Dieses Modell könnte die Verhältnisse nur beschreiben, wenn auch im divergenten Teil der Düse noch erhebliche Aufheizung stattfinden würde.

Mit dem erfolgreich von AHLBORN¹ für Berechnungen von Plasmabrennern ohne divergenten Düsenteil verwendeten Zwei-Stufen-Modell lassen sich auch hier die Verhältnisse wesentlich besser beschreiben (siehe Abb. 1, 2, 3 *). Im Gleichgewichtsfall für $d_1 = 0,2 \text{ cm}$ und $T_{01} = 2000 \text{ }^\circ\text{K}$ stimmen die theoretischen Werte mit den Meßwerten recht gut überein. Für das eingefrorene Gleichgewicht liegen die Temperaturen im Endquerschnitt wesentlich niedri-

ger als im Falle des thermischen Gleichgewichts. Die allgemeine Frage des Gleichgewichts, besonders Elektronen- und Ionentemperatur betreffend, soll in einer nachfolgenden Arbeit behandelt werden.

Daß sich die beiden Stromröhren während der Entspannung mischen, widerspricht der bisherigen Erfahrung, da der leuchtende Plasmastrahl den Düsenendquerschnitt nur zu etwa 65% ausfüllt. Es sei denn, es handelte sich hier um beträchtliche Grenzschichtphänomene².

Herrn A. GÜLICH, DVL-Institut für Plasmadynamik, Stuttgart, und Herrn Dr. WERTZ, Rechenabteilung der DVL, Stuttgart, danke ich für die wertvolle Hilfe in Fragen der Programmierung.

Theoretische und experimentelle Untersuchungen über die Mischungseffekte von Benzol mit seinen Quasi-Dimeren Diphenyl, o,o'-Ditolyl und Diphenylmethan

G. KORTÜM und H. SCHREIBER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. 20 a, 1030—1045 [1965]; eingegangen am 10. Mai 1965)

Explicit formulae for the excess functions of monomer-dimer mixtures based on the "average potential model" are given. Values of the heat of mixing at 35 °C of the system benzene-diphenylmethane determined by means of a sensitive quasi-isothermal differential calorimeter are reported and constructional details and properties of the calorimeter are described. Experimental and theoretical values of the mixtures benzene-diphenyl, benzene-o,o'-bitolyl and benzene-diphenylmethane are compared and the deviations are discussed.

Problemstellung

Bei flüssigen Gemischen aus nichtpolaren hochpolymeren Molekülen mit entsprechenden monomeren Molekülen läßt sich der größte Teil der freien Zusatzenthalpie und Zusatzentropie durch einen kombinatorischen (geometrischen) Effekt zusammen mit dem von PRIGOGINE¹ eingeführten strukturellen Effekt (Einfluß der Flexibilität der polymeren Moleküle) deuten. Bei Mischungen aus monomeren Molekülen und polymeren niedrigen Polymerisationsgrads ist jedoch der Einfluß selbst geringer

Unterschiede der Wechselwirkung und Größe der Moleküle bzw. der Molekülsegmente auf die Abweichung vom idealen Verhalten beträchtlich.

KORTÜM und Mitarbeiter haben die Theorie der athermischen Mischungen^{2, 3} und die von GUGGENHEIM und Mitarb.⁴ erweiterte Theorie der streng regulären Lösungen auf die Systeme Benzol-Diphenyl⁵ und Benzol-o,o'-Ditolyl^{6, 7} angewendet und die theoretischen Aussagen mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

Da das Modell des Durchschnittspotentials^{8–10} die Mischungseffekte bei flüssigen Gemischen mono-

¹ I. PRIGOGINE, The Molecular Theorie of Solutions, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1957, S. 323 ff.

² P. J. FLORY, J. Chem. Phys. **10**, 51 [1942].

³ R. H. FOWLER u. E. A. GUGGENHEIM, Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press, London 1949.

⁴ E. A. GUGGENHEIM, Mixtures, Oxford University Press, London 1952.

⁵ G. KORTÜM, G. DREESEN u. H.-J. FREIER, Z. Naturforschg. **8a**, 546 [1953].

⁶ G. KORTÜM u. W. VOGEL, Z. Elektrochem. **62**, 40 [1958].

⁷ W. VOGEL, Dissertation, Tübingen 1957.

⁸ I. PRIGOGINE, A. BELLEMANS u. A. ENGLERT-CHOWLES, J. Chem. Phys. **24**, 518 [1956].

⁹ S. A. RICE, J. Chem. Phys. **24**, 357, 1283 [1956].

¹⁰ R. L. SCOTT, J. Chem. Phys. **25**, 193 [1956].



merer Moleküle zum Teil befriedigend wiedergibt, soll hier versucht werden, die Brauchbarkeit eines darauf fußenden Modells für Mischungen Polymerer¹¹ an den Mischungen von Benzol mit seinen Quasi-Dimeren Diphenyl, o,o'-Ditolyl und Diphenylmethan zu untersuchen. Die experimentellen Daten dieser Systeme liegen teilweise mit genügender Genauigkeit vor.

Im ersten Teil der Arbeit werden die in Frage kommenden Theorien in knapper Form dargestellt und explizite Formeln für Monomer-Dimer-Mischungen vorgelegt.

Im zweiten Teil wird die Konstruktion eines Differentialkalorimeters hoher Empfindlichkeit beschrieben, und die damit gewonnenen Werte der Mischungswärme des Systems Benzol-Diphenylmethan werden mitgeteilt.

Im dritten Teil sind die Daten der Systeme zusammengestellt, und die Gewinnung der für die theoretische Behandlung benötigten Parameter wird beschrieben. Die theoretischen Werte der Exzeßgrößen werden mit den experimentellen Werten verglichen und die dabei auftretenden Probleme diskutiert.

I. Theoretischer Teil

Die Anwendung der Störungsrechnung durch LONGUET-HIGGINS und Mitarb.¹²⁻¹⁴ (Theorie der konformen Lösungen) und die diesbezüglichen Untersuchungen von KIRKWOOD und Mitarb.^{15, 16} bildeten die Grundlage für einige Fortschritte in der Theorie der flüssigen Gemische. Die Störungsrechnung erster Ordnung führt unter gewissen vereinfachenden Annahmen zu einem Theorem der korrespondierenden Zustände für die Mischung und für die beteiligten reinen Substanzen. Führt man die Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung weiter¹⁷, so ist für die Durchführung der Rechnungen eine Modellvorstellung über das Gesamtsystem notwendig.

PRIGOGINE und Mitarb.^{1, 8} (ebenso RICE⁹ und SCOTT¹⁰) haben im Anschluß an die Theorie der

konformen Lösungen allgemein die Gültigkeit eines Theorems der korrespondierenden Zustände gefordert. Um über die Theorie von LONGUET-HIGGINS hinaus zu einer Näherung höherer Ordnung zu gelangen, werden die Ansätze der Theorie des freien Volumens z. B. in der von PRIGOGINE¹⁸ ausgearbeiteten Form benutzt.

Der Konfigurationsanteil der Verteilungsfunktion für eine Flüssigkeit, die einem Theorem der korrespondierenden Zustände gehorcht, kann geschrieben werden:

$$Q_\tau = \{r^{\times 3} \cdot q(\tilde{T}, \tilde{v})\}^N \quad (1)$$

mit der universellen Funktion q der Größen, \tilde{T} , \tilde{v} , die mittels molekularer Wechselwirkungsparameter reduziert sind. Als Grundlage für die molekulare Wechselwirkungsenergie kann z. B. ein LENNARD-JONES-Potential dienen:

$$\epsilon(r_{1,2}) = \epsilon^\times \cdot \{(r^\times/r_{1,2})^{12} - 2(r^\times/r_{1,2})^6\}; \quad (2)$$

r^\times , ϵ^\times sind die Koordinaten des Minimums von $\epsilon(r_{1,2})$.

Als reduzierte Variablen bieten sich dann an:

$$\tilde{T} = kT/(z\epsilon^\times), \quad \tilde{v} = v/(Nv^\times), \quad (3)$$

wo $v^\times \sim r^{\times 3}$ und z die Zahl der nächsten Nachbarn bedeuten. Für eine binäre Mischung von N_A Molekülen der Sorte A und N_B Molekülen der Sorte B in statistisch ungeordneter Verteilung kann für die Verteilungsfunktion Q_τ angesetzt werden:

$$Q_\tau = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \cdot \{r_A^{\times 3} q(\tilde{T}_A, \tilde{v}_A)\}^{N_A} \cdot \{r_B^{\times 3} q(\tilde{T}_B, \tilde{v}_B)\}^{N_B}, \quad (4)$$

wobei noch offen ist, wie sich die reduzierten Größen \tilde{T}_A , \tilde{v}_A , \tilde{T}_B , \tilde{v}_B der A- bzw. B-Moleküle in der Mischung durch die reduzierten Größen \tilde{T}_{AA} , \tilde{T}_{BB} , \tilde{v}_{AA} , \tilde{v}_{BB} der reinen Substanzen ausdrücken lassen.

Nach PRIGOGINE und Mitarb.^{19, 20, 8} ist die Annahme

$$\tilde{v}_A = \tilde{v}_B$$

mathematisch bequem und physikalisch sinnvoll.

¹¹ I. c. ¹, S. 348 ff.

¹² H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **205**, 247 [1951].

¹³ D. COOK u. H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **209**, 28 [1951].

¹⁴ W. B. BROW u. H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **209**, 416 [1951].

¹⁵ Z. W. SALSBURG, P. J. WOJTOWICZ u. J. G. KIRKWOOD, J. Chem. Phys. **26**, 1533 [1957].

¹⁶ P. J. WOJTOWICZ, Z. W. SALSBURG u. J. G. KIRKWOOD, J. Chem. Phys. **27**, 505 [1957].

¹⁷ I. c. ¹⁴.

¹⁸ I. PRIGOGINE u. G. GARIKIAN, Physica **16**, 239 [1950].

¹⁹ I. PRIGOGINE u. A. BELLEMANS, J. Chem. Phys. **21**, 561 [1953].

²⁰ I. PRIGOGINE u. A. BELLEMANS, Discussions Faraday Soc. **15**, 80 [1953].

Soll das Theorem der korrespondierenden Zustände für die reinen Stoffe und die Mischung gelten, so gilt für das mittlere Wechselwirkungspotential

$$\begin{aligned}\varepsilon_A(r) &= x_A \varepsilon_{AA}(r) + x_B \varepsilon_{AB}(r) \\ &= \varepsilon_A^\times \Phi(r/r_A^\times) \\ &= x_A \varepsilon_{AA}^\times \Phi(r/r_{AA}^\times) + x_B \varepsilon_{AB}^\times \Phi(r/r_{AB}^\times).\end{aligned}\quad (5)$$

Nimmt man für die universelle Funktion Φ z. B. ein LENNARD-JONES-Potential an, so lassen sich durch Koefizientenvergleich bezüglich der Potenzen von r zwischen den molekularen Größen $r_{AA}^\times, r_{BB}^\times, r_{AB}^\times, \varepsilon_{AA}^\times, \varepsilon_{BB}^\times, \varepsilon_{AB}^\times$ und den konzentrationsabhängigen Parametern $r_A^\times, r_B^\times, \varepsilon_A^\times$ und ε_B^\times Beziehungen gewinnen.

Aus der Verteilungsfunktion Q_r ergeben sich die thermodynamischen Funktionen. Unter der Voraussetzung, daß die „Zustände“ $(\tilde{T}_A, \tilde{v}_A), (\tilde{T}_B, \tilde{v}_B)$ nur „wenig“ vom Zustand $(\tilde{T}_J, \tilde{v}_J)$ einer Bezugssubstanz J (die z. B. eine der Komponenten sein kann), abweichen, können die thermodynamischen Funktionen der Mischung durch eine Reihenentwicklung in der Umgebung des Zustands $(\tilde{T}_J, \tilde{v}_J)$ angenähert werden. Als Koefizienten der Potenzen der „kleinen“ Größen $(\tilde{T}_A - \tilde{T}_J), (\tilde{T}_B - \tilde{T}_J), (\tilde{v} - \tilde{v}_J)$ usw. treten darin Werte von thermodynamischen Funktionen der Bezugssubstanz auf. Die Abstände $(\tilde{T}_A - \tilde{T}_J), (\tilde{T}_B - \tilde{T}_J)$ usw. werden durch die molekularen Potentialparameter ausgedrückt. Ist die Bezugssubstanz die Komponente A, so gilt z. B.:

$$\tilde{T}_{AA}/\tilde{T}_A - 1 = \varepsilon_A^\times/\varepsilon_{AA}^\times - 1.$$

Die Einführung von Näherungen und Bezeichnungen

$$r_{AB}^\times = \frac{1}{2} (r_{AA}^\times + r_{BB}^\times); \quad \varepsilon_{BB}^\times = \varepsilon_{AA}^\times (1 + \delta);$$

$\Theta \cdot \varepsilon_{AA}^\times = \varepsilon_{AB}^\times - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA}^\times + \varepsilon_{BB}^\times); \quad r_{BB}^\times = r_{AA}^\times (1 + \varrho)$ (6) erlaubt eine etwas einfachere Formulierung der Exzeßfunktionen der Mischung. Werden noch quadratische Ausdrücke der Größen δ, ϱ und Θ berücksichtigt, so ergibt sich z. B.:

$$\begin{aligned}\frac{g^E}{x_A \cdot x_B} &= h_A (2 \Theta - 9 \varrho^2) + \frac{1}{2} T c_{p^A} (\delta^2 - 4 \Theta \delta x_B \\ &\quad - 4 \Theta^2 x_A x_B) - \frac{1}{2} T c_{v^A} [\Theta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta]^2 \\ &\quad - \frac{3}{2} k T \varrho [\Theta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta + 5 \varrho]\end{aligned}\quad (7)$$

mit dem Konfigurationsanteil der molekularen Enthalpie h_A und der Molekülwärmen c_{p^A} und c_{v^A} des reinen Stoffes A.

Da die Gültigkeit eines Theorems der korrespondierenden Zustände vorausgesetzt wird, können die

molekularen Parameter δ und ϱ prinzipiell aus dem Vergleich von Daten der reinen Substanzen A und B gewonnen werden.

Ob die Annahme eines zweiparametrischen Wechselwirkungspotentials genügt, um die Korrespondenz der Stoffe A und B auszudrücken, entscheidet sich durch die mehr oder weniger gute Übereinstimmung der aus den verschiedenen Daten erhaltenen Werte der Parameter. Im konkreten Fall fehlen jedoch oft die Meßwerte des zweiten Virialkoeffizienten, der Viskosität in der Gasphase, der kritischen Daten, der Verdampfungswärme, der Temperaturfunktion der Molwärmen, aus denen die Parameter berechnet werden können.

Die Berechnung des Parameters Θ stößt auf noch größere Schwierigkeiten, da Daten der Diffusionskoeffizienten und der zweiten Virialkoeffizienten der gasförmigen Mischphase sehr selten vorliegen. Bei annähernd sphärischen nichtpolaren Molekülen kann jedoch $\Theta = -\delta^2/8$ gesetzt werden, was nach LONDON²¹ für Dispersionswechselwirkung zu erwarten ist.

Mischungen Polymerer

Als Grundlage dienen die Ansätze von PRIGOGINE und Mitarb.¹ mit folgenden Annahmen:

1. Die Moleküle können in r Segmente unterteilt werden, die in einem Quasi-Gitter der Koordinationszahl z angeordnet seien.
2. Ein Molekül habe $3c$ „äußere“ und $3(r-c)$ „innere“ Freiheitsgrade.

Nimmt man wieder die Gültigkeit eines Theorems der korrespondierenden Zustände an, so gilt für die Verteilungsfunktion:

$$Q_r = g \{ r^{3c} \cdot q(kT/\varepsilon^\times, \tilde{v}; r, c, z) \}^N, \quad (8)$$

wobei g den kombinatorischen Faktor der Anordnung von N r -meren Molekülen auf rN Gitterplätzen bedeutet.

Die Zahl der nächsten Nachbar-„Kontakte“ sei q_B :

$$q_B \cdot z = r(z-2) + 2. \quad (9)$$

Damit kann eine entsprechende reduzierte Temperatur definiert werden:

$$\tilde{T} = (c/q_B) (kT/\varepsilon^\times). \quad (10)$$

Wird angenommen, daß die Bewegung der Elemente eines r -meren Moleküls in einer Zelle des Quasi-Gitters explizit nur von \tilde{v} abhängt²², so vereinfacht

²¹ F. LONDON, Trans. Faraday Soc. **33**, 19 [1937].

²² I. c.¹, S. 335.

sich der Ausdruck für die Verteilungsfunktion:

$$Q_i^{1/N} = g^{1/N} \cdot r^{\times 3c} \cdot \{q(\tilde{T}, \tilde{v})\}^c. \quad (11)$$

Die weitere Behandlung ist analog der Rechnung für Gemische Monomerer. Da die reduzierte Temperatur hier bezogen ist auf die Energie der einzelnen Kontakte, werden die Formeln durch Einführung von „Oberflächenbrüchen“ an Stelle der Molenbrüche übersichtlicher:

$$y_A = \frac{q_A x_A}{q_A x_A + q_B x_B}; \quad y_B = \frac{q_B x_B}{q_A x_A + q_B x_B}. \quad (12)$$

Bei der expliziten Rechnung treten folgende Fragen auf:

1. Welcher Wert ist für die Koordinationszahl z zu setzen?
2. Welche Werte sind für die „Flexibilitätsparameter“ c zu setzen?
3. Welche Werte sind für die Zahl der Segmente r anzunehmen?
4. Wie läßt sich der kombinatorische Faktor g ermitteln?

Bevor diese Fragen diskutiert werden, sei erwähnt, daß auch die Theorie des freien Volumens sich in ähnlicher Weise auf Polymeren-Mischungen anwenden läßt²³. In den Formeln für die Exzeßfunktionen treten an Stelle der thermodynamischen Größen h_A , c_p^A der realen Bezugssubstanz Größen auf, die der Modellflüssigkeit der Theorie des freien Volumens entsprechen.

Diskussion der Fragen

1. Die *Koordinationszahl* beeinflußt den Wert der Exzeßgrößen nur wenig^{23, 1}. Am meisten wird noch der kombinatorische Anteil der Mischungsentropie betroffen. Physikalisch sinnvoll sind Werte von z zwischen 6 und 12.

$$\begin{aligned} g^E &= x_A y_B h_A (2\Theta - 9\varrho^2) + \frac{1}{2} x_A y_B T c_p^A (\delta^2 - 4\Theta^2 y_A y_B - 4\Theta \delta y_B) \\ &+ \frac{1}{242} x_A y_B T c_p^A [1 + \delta(21 - y_B) + \delta^2 \{y_B^2 - 21(1 + y_B)\} + y_B(21 + y_A)(-2\Theta + 9\varrho^2 + 4\Theta \delta y_B + 4\Theta^2 y_A y_B)] \\ &- \frac{3}{22} k T x_A y_B \varrho [1 + \Theta(11 y_A - 10 y_B) + \frac{1}{2}\delta(10 + y_A) + \frac{1}{4}\varrho(199 + 18 y_A)] - T s_1^E. \end{aligned} \quad (13)$$

Ansatz B:

$$\begin{aligned} g^E &= x_A y_B h_A (2\Theta - 9\varrho^2) + \frac{1}{2} x_A y_B T c_p^A (\delta^2 - 4\Theta^2 y_A y_B - 4\Theta \delta y_B) + \frac{1}{2} x_A y_B T c_p^A [0,09 + \delta(0,51 - 0,09 y_B) \\ &+ \delta^2 \{0,09 y_B^2 - 0,51(1 + y_B)\} + y_B(0,51 + 0,09 y_A)(-2\Theta + 9\varrho^2 + 4\Theta \delta y_B + 4\Theta^2 y_A y_B)] \\ &- \frac{3}{20} k T x_A y_B \varrho [3 + \Theta(10 y_A - 7 y_B) + \frac{1}{2}\delta(7 + 3 y_A) + \frac{1}{4}\varrho(137 + 54 y_A)] - T s_1^E. \end{aligned} \quad (14)$$

Dabei ist

$$-s_1^E/(Nk) = (z/2 - 1)(\bar{r} \ln \bar{r} - 2x_B \ln 2) - (z/2)(\bar{q} \ln \bar{q} - q_B x_B \ln q_B)$$

mit

$$\bar{r} = x_A + 2x_B; \quad \bar{q} = x_A + x_B q_B. \quad (15)$$

²³ A. BELLEMANS u. C. COLIN-NAAR, J. Polymer Sci. **15**, 121 [1955].

²⁴ l. c.¹, S. 338.

²⁵ l. c.¹, S. 366 ff.

2. *r, die Zahl der Segmente*, ist bei Kohlenwasserstoffen nach den Untersuchungen von PRIGOGINE und Mitarb.²⁴ dadurch bestimmt, daß einer $-CH_2 - CH_2$ -Gruppe etwa das gleiche Volumen wie CH_4 zukommt. Bei Quasidimeren von Benzol kann jeder Benzolkonfiguration ein Segment zugeordnet werden.

3. Der *Flexibilitätsparameter c* und damit die Zahl der äußeren Freiheitsgrade $3c$ ist schwer abzuschätzen, da in der Separation der inneren von den äußeren Freiheitsgraden eine erhebliche Willkür liegt. Während PRIGOGINE und Mitarb.^{23, 25} für Quasidimere von Benzol $c = 5/3$ vorschlagen, kritisiert HOLLEMAN²⁶ diesen Wert und setzt $c = 6/5$. Damit ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung der Werte der molekularen Parameter bei der Berechnung aus den Verdampfungswärmen und aus der Temperaturabhängigkeit der Molvolumina.

4. Unter Zugrundelegen eines Quasigitters und der Annahme, daß die Segmente kugelförmig sind, können zur Berechnung des *kombinatorischen Faktors g* Ansätze verwendet werden, die von verschiedenen Autoren hergeleitet worden sind. In dieser Arbeit wurde die Formulierung von PRIGOGINE²⁷ benutzt.

Explizite Formeln

A. Analog dem Ansatz von PRIGOGINE²⁸ wurde gesetzt:

$$z = 12, \quad c_B = 5/3.$$

B. Nach dem Vorschlag von HOLLEMAN²⁶ sei

$$z = 8, \quad c_B = 6/5.$$

Damit ergibt sich die molekulare Exzeßenthalpie nach

Ansatz A:

$$\begin{aligned} g^E &= x_A y_B h_A (2\Theta - 9\varrho^2) + \frac{1}{2} x_A y_B T c_p^A (\delta^2 - 4\Theta^2 y_A y_B - 4\Theta \delta y_B) + \frac{1}{2} x_A y_B T c_p^A [0,09 + \delta(0,51 - 0,09 y_B) \\ &+ \delta^2 \{0,09 y_B^2 - 0,51(1 + y_B)\} + y_B(0,51 + 0,09 y_A)(-2\Theta + 9\varrho^2 + 4\Theta \delta y_B + 4\Theta^2 y_A y_B)] \\ &- \frac{3}{20} k T x_A y_B \varrho [3 + \Theta(10 y_A - 7 y_B) + \frac{1}{2}\delta(7 + 3 y_A) + \frac{1}{4}\varrho(137 + 54 y_A)] - T s_1^E. \end{aligned} \quad (16)$$

²⁶ TH. HOLLEMAN, Z. Elektrochem. **62**, 1119 [1958].

²⁷ l. c.¹, S. 74.

²⁸ l. c.¹, S. 368.

II. Experimenteller Teil

A. Meßanordnung

1. Prinzipien eines Differential-kalorimeters

Ein ideales Kalorimeter wäre ein abgeschlossenes System. Tritt bei einem Experiment in diesem System eine Wärmetönung auf, so macht sich die Änderung des Wärmeinhalts in der Änderung meßbarer Eigenschaften des Systems (z. B. dessen Temperatur) bemerkbar. Nun läßt sich der Wärmeaustausch mit der Umgebung nicht vollständig vermeiden, man kann ihn jedoch bei der Messung berücksichtigen, wenn er in definierter Weise erfolgt. Dafür ist Voraussetzung, daß 1. die Umgebung des Kalorimeters und 2. das Medium, durch das der Austausch stattfindet, wohldefiniert sind. Das erste läßt sich durch eine möglichst gute Thermostatisierung der Umgebung erreichen. Die zweite Voraussetzung besagt nicht, daß das Medium eine geringe Wärmeleitfähigkeit hat. Bei geringer Wärmeleitfähigkeit erhält man ein integrierendes Kalorimeter, bei großer Wärmeleitfähigkeit eine Art „Oszillosraphen“^{29, 30}.

Sind das Kalorimetergefäß und der Thermostat Systeme mit jeweils einheitlicher Temperatur, so kann ihre Temperaturdifferenz unter der Voraussetzung eines definierten Wärmeübergangs Auskunft über den Wärmefluß zwischen beiden Systemen und auch über den Wärmeinhalt des Kalorimeters geben. Am sinnvollsten ist jedoch die Messung des Wärmeffusses zwischen beiden Systemen. Die Messung des Wärmeffusses durch alle Oberflächenelemente des Kalorimetergefäßes erreicht man in guter Näherung dadurch, daß man seine Oberfläche gleichmäßig und möglichst vollständig mit Thermoelementen besetzt, deren Schenkel vom Kalorimetergefäß zum Thermostaten führen. Die Gesamtspannung aller Thermoelemente ist direkt ein Maß für den Wärmefluß³¹. Die Wärmeleitung durch die Thermoäste selbst sollte der wesentliche Anteil des gesamten Wärmeausgleichs sein.

Die Brauchbarkeit eines Kalorimeters hängt weitgehend von der Konstanz des Thermostaten ab.

Schwankungen der Thermostatentemperatur überlagern sich dem eigentlichen Meßeffekt analog dem Rauschen bei elektrischen Vorgängen. Hier wie dort läßt eine genügend lange zeitliche Integration den Störeinfluß dieses Rauschens geringer werden. Oft liegen aber die Frequenzen des Rauschspektrums in derselben Größenordnung wie die Frequenzen des eigentlichen Meßeffektes. Im Falle des Kalorimeters besteht jedoch die Möglichkeit, den Störeinfluß des „Thermostatenrauschens“ durch eine Superposition derselben Rauschfunktion mit umgekehrtem Vorzeichen einzudämmen. Dieses Prinzip liegt dem sogen. Differential- (oder Zwillings-) Kalorimeter³² zugrunde.

Zwei Kalorimetergefäße werden im selben Kalorimeter-Mantel in möglichst allen Details symmetrisch angeordnet. Die Spannung der Thermoelemente der Einzelsysteme werden in Differenz geschaltet. Ist die Wärmekapazität, die Wärmeleitung und die Meßeinrichtung in den Systemen gleich, so ist in beiden Systemen der Rauschbeitrag nach Amplitude und Phase gleich, vorausgesetzt, daß auch der Kalorimetermantel symmetrisch am Thermostatenrauschen teilhat.

2. Aufbau des Differentialkalorimeters

a) Kalorimetermantel

Der Kalorimetermantel ist in einen Kalorimeterblock und in zwei konische Einsätze aufgeteilt, so daß die Montage der Thermoelemente zwischen Kalorimetermantel und Kalorimetergefäßen erleichtert wird (Abb. 1). Nach dem Befestigen und Verschalten der Thermosäulen (s. Abb. 4) bildet ein solcher Einsatz zusammen mit dem Mantel eines Kalorimetergefäßes eine auswechselbare Einheit. Kalorimeterblock und Deckel sind plangeschliffen. Die Abdichtung durch eine Rundschnurdichtung, die völlig in eine Nut eingepreßt wird, gewährleistet guten thermischen Kontakt zwischen Block und Deckel. Bis auf die Zuleitungsrohre aus Messing sind sämtliche Teile aus Kupfer. Der Kalorimeterblock ist aus einem 280 mm langen, 150 mm breiten und 135 mm hohen Kupferquader gearbeitet. Für die Durchführungen durch den Thermostatenmantel sind auf die Zuleitungsrohre Plexigaskörper aufgesetzt.

²⁹ E. CALVET u. H. PRAT, Microcalorimétrie, Masson Ed., Paris 1956.

³⁰ E. CALVET u. H. PRAT, Recent Progress in Microcalorimetry, Pergamon Press, London, New York, Paris, Oxford 1963.

³¹ I. c. ³⁰, S. 19.

³² H. v. STEINWEHR, Z. Phys. Chem. **38**, 185 [1901].

d) Zertrümmungsvorrichtung

Da keinerlei Fett mit dem Inhalt der Kalorimetergefäß in Berührung kommen darf, wurde eine schlifflose druckdichte Auslösevorrichtung zur Zertrümmerung der Ampullen entwickelt. Das Prinzip ist folgendes (vgl. Abb. 2):

In einem Hohlzylinder H ist ein dünnes Stahlrohr „hart“ eingelötet. Dieses Rohr lässt sich durch eine Welle W torquieren, die am anderen Ende des Rohres mit diesem verschweißt ist. Im nicht torquierten Zustand sind die Nippel A und B gegeneinander versetzt. Der Bolzen C ist mit einer Führungsstange N versehen. Er kann durch die torquende Wirkung des Rohres R , die eine erhebliche Reibungskraft der Nippel A und B in der Führungsstange hervorruft, auch gegen eine starke Feder zurückgehalten werden. Durch Drehen der Welle W wird der „Schuß“ ausgelöst.

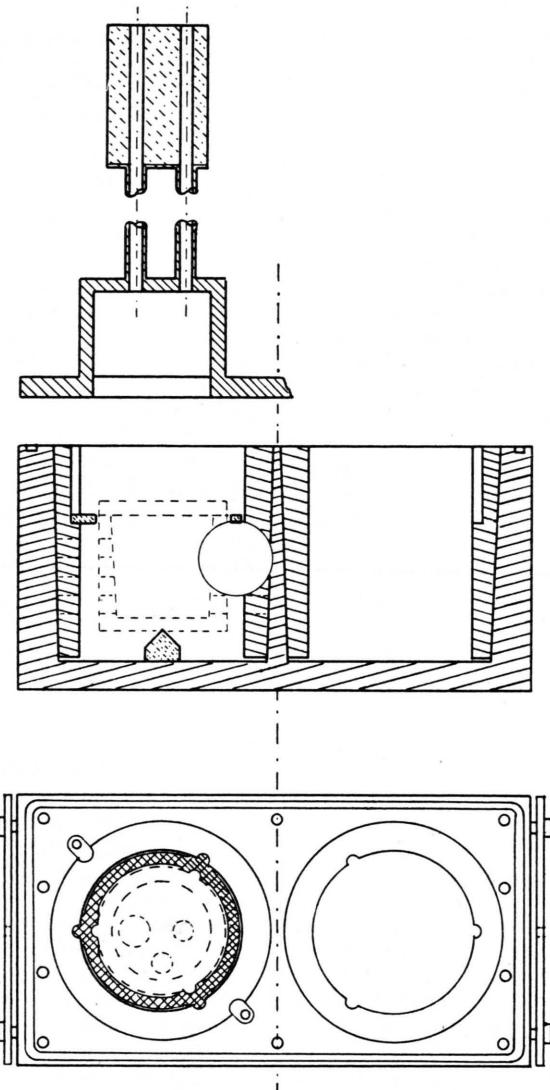


Abb. 1. Kalorimeterblock mit Deckel und konischen Einsätzen.

○ Ausschnitt im Detail in Abb. 4.

b) Kalorimetergefäß

Die kupfernen Gefäße bestehen aus einem Mantel mit 51 regelmäßig angeordneten konischen Bohrungen zur Aufnahme der Thermosäulenkappen, einem konischen Becher-Einsatz und einem Deckel. Im Deckel sind die Rührvorrichtung und die Einfüllöffnung angebracht. Die Abdichtung zwischen Deckel und Becher wird durch eine Silber- oder Bleidichtung erreicht.

c) Rührvorrichtung

Um einen absolut gasdichten und reibungssarmen Rührantrieb zu erzielen, wurde das von Kontaktthermometern her bekannte Prinzip angewendet⁵.

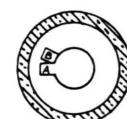
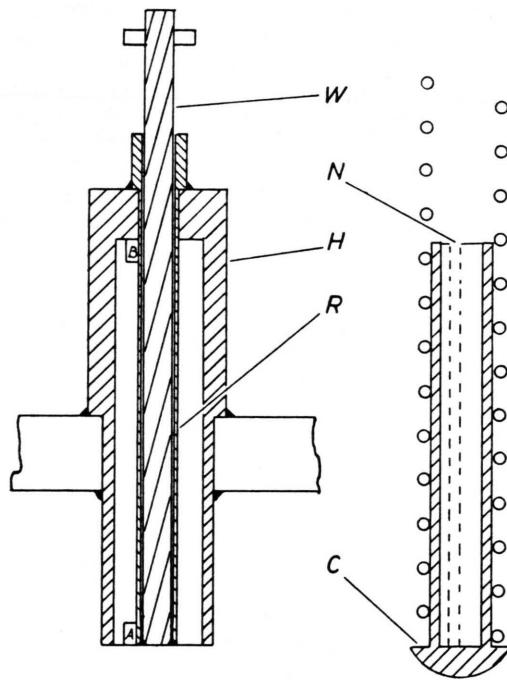


Abb. 2. Zertrümmerungsvorrichtung.

e) Thermosäulen

Nach den im Abschnitt II.A.1. entwickelten Prinzipien sollte die Oberfläche der Kalorimetergefäß möglichst gleichmäßig mit Thermoelementen besetzt sein. Dies ist nicht möglich, da für den Betrieb des Kalorimeters notwendige Elemente einen Teil der Oberfläche

beanspruchen. Deshalb wurde nur angestrebt, den zylindrischen Mantel der Kalorimetergefäße gleichmäßig mit Thermoelementen zu bestücken. Eine dieser Anordnung angepaßte Symmetrierung der Temperaturschwankungen im Kalorimetermantel kann durch Wärmeleitungs-Kollimatoren²⁹ erreicht werden. Diese Maßnahme war jedoch nicht durchführbar, da wesentliche Bauelemente schon vorgegeben waren.

Je sieben Thermopaare wurden zu einer Thermosäule zusammengefaßt, pro Gefäß je 51 dieser Thermosäulen vorgesehen. Anfangs wurde versucht, die Thermosäulen auf elektrolytischem Wege herzustellen³³. Konstantdraht wurde abschnittsweise mit einem galvanischen Überzug aus Kupfer versehen. Die Stellen, an denen die aufgebrachte Schicht beginnt oder endet, wirken wie die Lötstellen eines gewöhnlichen Thermoelements. Der Nebenschluß durch den darunterliegenden Konstantdraht und die Dicke des Überzugs bestimmen die Empfindlichkeit der Thermoelemente. Wie HÖHNE³⁴ zeigte, ist auch die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft von der Geometrie des Überzugs abhängig. Es ist daher verständlich, daß galvanisch hergestellte Thermosäulen nicht so genau reproduziert werden können wie Thermoelemente mit Löt- oder Schweißstellen. Die Streuung der Empfindlichkeit von 110 galvanisch hergestellten Thermosäulen betrug über 5%. Deshalb wurde ein anderes Verfahren gewählt, das sich gut bewährt hat (Abb. 3): Als Träger der Thermo-

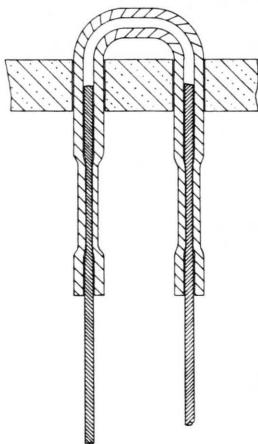


Abb. 3. „Lötstelle“ eines Thermoelements.

säulen werden kleine Teflon-Spulenkörper verwendet. Die Stirnfläche dieser Spulenkörper ist mit 15 Bohrungen von 0,3 mm Durchmesser versehen; durch jeweils zwei benachbarte Bohrungen werden U-förmig gebogene Stücke einer Kupferkapillare von 0,3 mm Außen- und 0,1 mm Innendurchmesser gesteckt. In die Kapillare können nun vorgeschnittene Stücke von Kupfer- bzw. Konstantan-Thermodraht (Durchmesser 0,08 mm) eingeführt werden. Mit einer feinen Zange können die Drähte in den Kapillaren festgeklemmt werden. Der

³³ W. H. WILSON u. T. D. EPPS, Proc. Phys. Soc., London **32**, 326 [1920].

Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß in den — im Vergleich mit dem Thermodraht — großen Kapillarbögen definierte Wärmequellen bzw. -senken zur Verfügung stehen. Dabei muß allerdings in Kauf genommen werden, daß nur Drähte gleicher Dicke verwendet werden können. Die bespannten Spulenkörper werden in der Mitte mit einem Faden umwickelt, um die Zug-Entlastung der Zuleitungen zu erreichen. Der elektrischen Isolation muß besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, da der möglichst gute thermische Kontakt zwischen Thermosäule und Kalorimetergefäß bzw. -mantel eine sehr dünne Isolationsschicht erfordert. Versuche mit lösungsmittelhaltigem Lack schlugen fehl, da sich Bläschen nicht ganz vermeiden ließen. Schließlich wurde ein lösungsmittelfreies Tauchharz der Firma Ciba AG (Versuchsprodukt X 183/2124 mit Härter 974) benutzt. Das Harz-Härter-Gemisch muß im Vakuum sorgfältig entlüftet werden. Der Lack wird bei Raumtemperatur angelöst und dann bei 100–150 °C eingebrannt. Da es sich um ein thixotropes Harz handelt, kann man die sauber entfetteten Thermosäulen in den Lack tauchen. Dieser läuft bis auf eine gleichmäßig dicke Schicht ab. Die Dicke der verbleibenden Schicht läßt sich durch die Temperatur des Lacks einstellen.

Die beiden Enden der Thermosäulen werden nach dem Einbrennen des Lacks in je eine zylindrische und eine konische Kupferhülse mittels Lipowitzmetall eingeschmolzen. Lipowitzmetall ist ein Eutektikum aus 50,0% Wismut, 26,7% Blei, 13,3% Zinn und 10,0% Cadmium mit einem Schmelzpunkt von 71 °C. Beim Einschmelzen wird ein Montagegestell verwendet, das die richtige Länge und die Rotationssymmetrie der mit den Hüllen versehenen Thermosäulen gewährleistet.

Bei allen Thermosäulen wurde die elektrische Isolation mit 30 Volt Wechselspannung geprüft und der Isolationswiderstand gemessen; er war in jedem Fall $> 10^9 \Omega$. Der Durchgangswiderstand der Thermosäulen wurde ebenfalls gemessen, samt Zuleitungen hatte er Werte zwischen 14,2 und 14,6 Ω . Zur Messung der Empfindlichkeit wurde eine Vorrichtung aufgebaut, die von zwei Umlaufthermostaten gespeist wurde. Die Streuung der in dieser Anordnung bestimmten Empfindlichkeit von 110 Thermosäulen war kleiner als 1%.

Für die Montage im Kalorimeter wurden 102 Thermosäulen ausgewählt und entsprechend den genauen Werten der Empfindlichkeit und des Durchgangswiderstandes paarweise zugeordnet. Aus Abb. 4 kann die Art der Montage ersehen werden. Die zylindrischen Bohrungen im Kalorimetermantel sind mit einer Nut versehen. Unterlagsscheiben der dadurch bedingten Form (aus 0,4 mm Kupferblech) verhindern eine Torsionsbeanspruchung der Thermosäulen beim Anziehen der Spannschrauben. Die Anschlußdrähte der Thermosäulen sind zu den am Boden der Kalorimetergefäße angeschraubten ringförmigen Lötleisten aus Teflon-Glasfaser-Gewebe geführt. Dort sind die Thermosäulen durch Lötzung mit einem eutektischen Lötzinn (60% Sn, 40% Pb) in Reihe geschaltet.

³⁴ W. HÖHNE, Arch. Meteorol. Geophys. Bioklimatol. Ser. B **11**, 126 [1961].

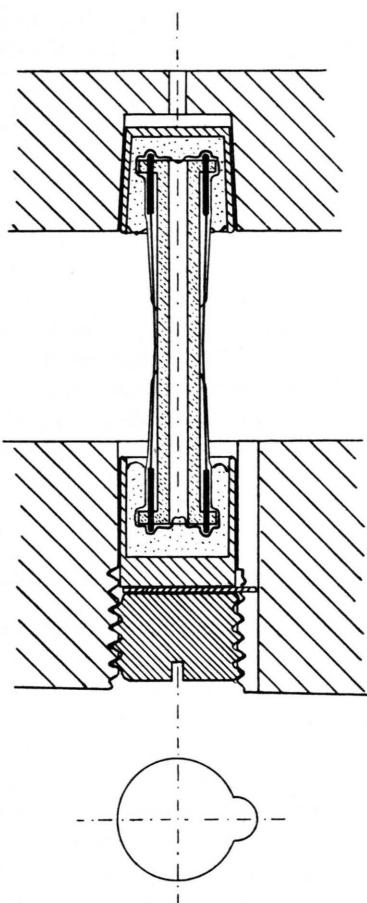


Abb. 4. Thermosäule zwischen Kalorimetergefäß und -mantel.

f) Aussagen über die Güte der Wärmeflußmessung

Durch die Messung der elektrischen Kapazität der Leiteranordnung Kalorimetergefäß – Kalorimetermantel läßt sich die mittlere Dicke der Lackschicht auf den Thermoelementen abschätzen. Aus den geometrischen Daten der Teflonspulen und der Thermodrähte sowie aus der Wärmeleitfähigkeit der beteiligten Materialien können über Temperaturverteilung und Wärmefluß folgende Aussagen gemacht werden:

1. Die Temperaturdifferenz der „Lötstellen“ – also der U-förmigen Kapillarstücke – stimmt mit einer Abweichung $< 0,5\%$ mit der Temperaturdifferenz zwischen Kalorimetergefäß und Kalorimetermantel überein.

2. Die Thermodrähte tragen zu etwa 90% zur gesamten Wärmeleitung zwischen Kalorimetergefäß und -mantel bei.

Damit sind die in Abschnitt II.A.1. gestellten Anforderungen in befriedigender Weise erfüllt.

3. Thermostat

Die Temperaturkonstanz des Thermostaten bestimmt die Empfindlichkeit des Kalorimeters, da ein Differenzialkalorimeter in praxi den Einfluß der Temperaturschwankungen nur verringert und nicht völlig ausschaltet.

Ein Doppelthermostat ist unbedingt erforderlich, um die Temperaturschwankungen geringer als 10^{-3} Grad zu halten.

Der äußere Thermostat ist ein zylindrischer Luftthermostat, der von einem Umlaufthermostaten mit Wasser beheizt wird. Die Wassertemperatur wurde 0,5 Grad tiefer als die Arbeitstemperatur des inneren Thermostaten gewählt; die Temperaturkonstanz ist besser als $0,02^{\circ}\text{C}$. Der innere Thermostat enthält etwa 60 l destilliertes Wasser. Um eine möglichst trägeheitslose Heizung zu erreichen, wurde eine Strahlungsheizung verwendet: Eine 60 Watt-Glühbirne wird so weit unterheizt, daß ihre Leistung nur etwa 10 Watt beträgt. Glühbirne, Kontakt-Thermometer ($1/5^{\circ}\text{C}$ -Teilung) und Rührer sind auf engem Raum vereinigt. Aus der spektralen Verteilung des Absorptionsvermögens von Wasser³⁵ und der spektralen Verteilung der Strahlung der Glühbirne läßt sich abschätzen, daß weniger als 5% der Energie in der ersten 0,1 mm dicken Wasserschicht um den Glühbirnenkolben absorbiert werden. Über 80% werden in einer 1 cm dicken Wasserschicht absorbiert. Der Wärmeübergang zur Thermostatenflüssigkeit wie auch zum Kontakt-Thermometer ist bedeutend günstiger als bei einer gewöhnlichen Tauchsiederheizung.

Temperaturschwankungen. Im Betrieb bei 35°C werden pro Heizzyklus etwa 50 Ws Heizenergie abgegeben. Bei Gleichverteilung über den gesamten Thermostateninhalt würde dies einer Temperaturerhöhung von 10^{-4}°C entsprechen. Durch den Rührvorgang entstehen Schlieren. Um deren Temperaturdifferenz zu messen, wurde ein Thermoelementpaar im Thermostaten versenkt. Eine Lötstelle war direkt dem Wasser ausgesetzt, während die Gegenstelle so isoliert war, daß ihre Zeitkonstante etwa 50 s betrug. Die elektrische Spannung dieses Thermoelementpaares wurde registriert. Es ergab sich, daß die Temperatur der Schlieren um weniger als $2 \cdot 10^{-3}^{\circ}\text{C}$ schwankt.

Die Temperaturkonstanz des Kalorimetermantels wurde durch Messung mit den eingebauten Thermosäulen ermittelt, wo dann als Gegenstelle die Kalorimetergefäß dienen konnten. Langzeitschwankungen und Drift über 3 Stunden sind nach diesen Messungen kleiner als $5 \cdot 10^{-4}^{\circ}\text{C}$, obwohl die ganze Anordnung nicht in einem Raum mit konstanter Temperatur untergebracht ist.

4. Meßeinrichtung und Zubehör

a) Messung der Thermospannung

Um erdnugsfrei messen zu können, wurde zur Bestimmung der Thermospannung ein Spiegelgalvanometer

³⁵ E. ASCHKINASS, Wied. Ann. 55, 404 [1895].

meter (Ruhstrat HSC 1) verwendet. Es hat einen Innenwiderstand von 3500Ω und eine Schwingungsdauer von 21 s. Die Stromempfindlichkeit ist $6,0 \cdot 10^{-11} \text{ A}/(\text{mm}/\text{m})$. Es wurde mit einem Abstand Skala-Spiegel von 2,8 m gearbeitet. Die damit erreichbare Empfindlichkeit beträgt $6 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$.

Die Wärmekapazität des Kalorimeters (ohne Inhalt) ist etwa $2 \cdot 10^2 \text{ cal}/\text{grad}$, so daß eine Wärmetönung von 1 cal etwa $5 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}$ Temperaturänderung zur Folge hat, was einen Ausschlag von etwa 1 m hervorruft. Für die Messungen wurde jedoch das Galvanometer um den Faktor 5 unempfindlicher gemacht. Dies hatte folgende Gründe:

1. Die Wirkung der Differentialanordnung ist nicht vollkommen, die Temperaturschwankungen des Thermostaten werden effektiv nur um den Faktor 20 verringert. Eine zu große Empfindlichkeit der Meßvorrichtung hätte nur eine „tote“ Verstärkung zur Folge.

2. Wenn nach der Ausschlagsmethode gearbeitet wird, muß der Galvanometerausschlag klein gehalten werden, um den Einfluß der elastischen Nachwirkung der Galvanometerspulen-Aufhängung klein zu halten, er nimmt mit dem Ausschlagswinkel zu³⁶: Die Empfindlichkeit war damit

$$3 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm} \text{ bzw. } 0,005 \text{ cal}/\text{mm}.$$

b) Zubehör

Über dem Thermostatenkasten ist ein Galgen angebracht, er dient als Ausleger eines Krans, mit dem das Kalorimeter ein- und ausgefahren werden kann. Auf diesem Ausleger ist außerdem der Motor mit Getriebe für den Antrieb der beiden Magnetführer montiert. Die Antriebsachsen sind im unteren 30 cm langen Teil aus Plexiglas, um eine gute Wärmeisolation zu gewährleisten. In derselben Art sind die Wellen für die Zertrümmerungsvorrichtung ausgeführt. Der Luftspalt in diesen vier Durchführungen ist nur 0,3 mm breit, so daß ein Wärmeaustausch durch Konvektion ohne weitere Abdichtung sehr gering ist.

B. Mischungswärme des Systems

Benzol – Diphenylmethan bei $34,98 \text{ }^{\circ}\text{C}$

1. Substanzen

Eine besonders sorgfältige Reinigung der Substanzen ist erforderlich, falls damit Dampfdruckmessungen durchgeführt werden sollen. Für Messungen der Mischungswärme ist dies nicht unbedingt notwendig. Da jedoch zur Bestimmung der molekularen Parameter genaue Werte der Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur benötigt werden und die Dichte sehr empfindlich gegen Verunreinigungen ist, wurde auf Reinheit der Substanzen großer Wert gelegt.

³⁶ E.-G. SCHLOSSER u. K.-H. WINTERLING, Galvanometer, Verlag G. Braun, Karlsruhe 1960, S. 64.

Nach mehrfacher Vakuumdestillation und dreimaliger Rekristallisation wurde das *Diphenylmethan* durch eine 40 cm lange Säule von Al_2O_3 , Woelm, basisch, Akt.-Stufe I geführt. Das Produkt hatte nun ein Schmelzintervall von $25,13 - 25,28 \text{ }^{\circ}\text{C}$, seine Dichte bei $26,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ war 1,0015. Die Dampfdruckmessungen wurden von EVERETT und SWINTON³⁷ durchgeführt. Sie benützten ein sorgfältig gereinigtes Diphenylmethan-Präparat mit einem Schmelzpunkt von $25,09 \pm 0,01 \text{ }^{\circ}\text{C}$! In³⁷ sind verschiedene Autoren angeführt, die über Schmelzpunkte zwischen 25,09 und 25,2 $^{\circ}\text{C}$ berichten. Das Präparat wurde im Dunkeln unter Luftabschluß aufbewahrt. Als Ausgangsprodukt für das *Benzol* wurde ein Präparat von Riedel-de Haen für Chromatographie benutzt. Es wurde ebenfalls über eine Säule von Al_2O_3 geführt.

2. Vorbereitung der Messung

Benzol und Diphenylmethan wurden unter Luftabschluß in einem Thermostaten bei $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ in zylinderförmige Ampullen geeigneter Größe überführt. Die exakte Füllung der Ampullen bei der Arbeits temperatur von $34,98 \text{ }^{\circ}\text{C}$ war damit gewährleistet. Die Ampullen wurden aus Pyrexglasrohr von ca. 0,6 mm Wandstärke hergestellt. In eingefrorenem Zustand (flüssiger Stickstoff) wurden sie unter Vorpumpen-Vakuum abgezogen. Aus der Substanzmenge und der Glasmenge wurde unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Dichte das Gesamtvolumen bei $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bestimmt. Das Volumen der Kalorimetergefäß wurde durch Auswägen mit entlüftetem destilliertem Wasser ermittelt. Es ergab sich für

$$\text{Gefäß I: } V_I = 91,75 \text{ cm}^3, \text{ Gefäß II: } V_{II} = 91,63 \text{ cm}^3.$$

Es besteht die Möglichkeit, die Ampullen im Kalorimetergefäß auf einem kleinen Dreifuß zu lagern, um eine einwandfreie Zertrümmerung auch des Ampullenbodens zu erreichen. Das Volumen der Gefäße kann durch Verdrängungskörper aus Aluminium bei Bedarf verkleinert werden. Unter Einrechnung dieser zusätzlichen Volumina wurde aus einer Wägebürette eine solche Menge Substanz durch die Einfüllöffnung des Kalorimetergefäßes zugegeben, daß bei $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ein freier Raum von ca. 2 cm^3 blieb. Die Verdampfungs- bzw. Kondensations-Kor-

³⁷ D. H. EVERETT u. F. L. SWINTON, Trans. Faraday Soc. **59**, 2476 [1963].

rektur konnte auf diese Weise klein gehalten werden.

Am Vortag der Messung wurde das Kalorimeter in den Thermostaten eingebbracht. Am darauffolgenden Morgen wurden die Anschlüsse an das Galvanometer hergestellt und im Lauf des Vormittags die Vorperiode aufgenommen. Wenn der Ausschlag mit dem Nullpunkt des Galvanometers bis auf etwa 0,2 Ws übereinstimmte und der Gang des Ausschlags weniger als 0,05 Ws pro Stunde betrug, konnte die eigentliche Messung beginnen.

3. Messung und Auswertung

Nach der Zertrümmerung der Ampulle wurde der Ausschlag des Galvanometer-Lichtzeigers in Abständen von 1 Minute zwei Stunden lang abgelesen. Wegen der geringen Wärmeföhnung wurde auf eine teilweise Kompensation der absorbierten Wärme durch elektrische Heizung verzichtet. Die Eichung wurde am nächsten Tag durchgeführt, so daß dieselbe vernachlässigbare Nullpunktsdrift wie bei der Messung erreicht war. Zur Eichung war das Galvanometer umgepolst, so daß die Ausschläge bei Messung und Eichung in gleicher Richtung verliefen. Außerdem wurde eine möglichst passende elektrische Energie zugeführt, damit für die Berechnung des Eichfaktors die Abweichungen der geraden Skala von einer Kreisskala zu vernachlässigen waren.

Wären die Weg-Zeit-Kurven des Lichtzeigers bei Messung und Eichung bis auf einen Amplitudenfaktor exakt gleich, dann könnte der Eichfaktor z. B. aus den Maximalausschlägen ermittelt werden. Dies ist jedoch im allgemeinen nicht der Fall. Ein Kalorimeter der hier verwendeten Art mißt den augenblicklichen Wärmefluß. Nur das Integral der Weg-Zeit-Kurve ist ein Maß für die Wärmeföhnung. Abweichungen von der Ähnlichkeit der Weg-Zeit-Kurve bei Messung und Eichung sind also nur für die bequeme Ermittlung des Verhältnisses der Integrale störend. Da die Integrale als eine Grenze $t \rightarrow \infty$ haben, müssen die Kurven jedoch wenigstens annähernd einen theoretisch gesicherten Verlauf für große t aufweisen:

Die Heizzeiten bei der Eichung waren stets kleiner als 1 Minute. Die Halbwertzeit des Kalorimeters von etwa 50 Minuten ist damit verglichen groß. Genügend schnelle Verteilung der Heizenergie vorausgesetzt, ergibt sich eine Weg-Zeit-Kurve, die der Aufladung eines Kondensators mit kleiner Zeitkonstante und Entladung mit großer Zeitkonstante

entspricht. Für die Vorgänge kann man ein Ersatzschaltbild aufstellen (vgl. Abb. 5): Auf den Kondensator C_1 (Wärmekapazität des Inhalts des Kalorimeters) wird momentan eine Ladung q (Wärmemenge) aufgebracht. Der Kondensator C_2 (Wärmekapazität des Kalorimeters) wird über den relativ

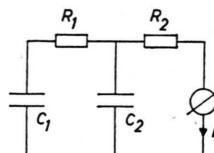


Abb. 5. Ersatzschaltung für den Wärmehaushalt des Kalorimeters.

kleinen Widerstand R_1 (bedingt durch den Wärmeübergangswiderstand zwischen Inhalt und Kalorimetergefäß) von C_1 her aufgeladen. C_2 entlädt sich über den Widerstand R_2 (überwiegend Wärmewiderstand der Thermosäulendrähte). Der Stromverlauf durch R_2 wird gemessen. Dabei ist real

$$R_1(C_1 + C_2) \ll R_2 C_2.$$

Tatsächlich sind sämtliche Weg-Zeit-Kurven des Eichvorgangs außerordentlich ähnlich. Selbst wenn es längere Zeit dauern sollte, die bei der Heizung und Rührung entstehenden Schlieren von kälterer und wärmerer Flüssigkeit auszugleichen, wird durch die gute Wärmeleitung des kupfernen Kalorimetergefäßes den Thermosäulen im Mittel der wahre Wärmeinhalt „angezeigt“.

Völlig anders sind die Verhältnisse beim Meßvorgang. Hier hängt die erzeugte Wärmemenge von der Durchmischung ab. Erst bei vollkommener Durchmischung ist die tatsächliche Wärmemenge frei geworden (bzw. absorbiert worden). Um die Ermittlung des Integrals der Weg-Zeit-Kurven nicht zu erschweren oder bei zu schlechter Durchmischung unmöglich zu machen, muß die Rührvorrichtung effektiv arbeiten. Außerdem empfiehlt es sich, die Ampullen mit der spezifisch schwereren Substanz auf Dreibeingestellen erhöht im Kalorimetergefäß zu lagern, so daß nach der Zertrümmerung die Auftriebsunterschiede zur Durchmischung beitragen.

a) Ermittlung des Integrals (Fläche unter der Weg-Zeit-Kurve)

Die Galvanometerausschläge wurden in Abhängigkeit von der Zeit auf Millimeterpapier eingetragen. Durch die Punkte wurde eine ausgeglichenen Kurve gelegt. Die Streuung der Meßpunkte um die Kurve war in jedem Fall kleiner als 0,01 Ws. Die Differenzen von aufeinanderfolgenden ausgeglichenen

nen Zehn-Minuten-Werten wurden logarithmiert. Für große Werte der Zeit t war nach dem Ersatzschaltbild (Abb. 5) folgender Verlauf der Ausschläge zu erwarten:

$$A(t) = A_0 \cdot \frac{k}{1+k} \cdot \exp\left\{-\frac{t}{t_2} \cdot \frac{1}{1+k}\right\} \quad (16)$$

mit $k = C_1/C_2$ und $t_2 = R_2 \cdot C_2$.

Sobald der eingeschwungene Zustand nach Gl. (16) erreicht ist und wenn sich der Nullpunkt nicht ändert, muß der Logarithmus der Zehn-Minuten-Differenzen $d_{10}(t)$ konstant sein. Dies war 30–40 Minuten nach dem Zeitpunkt der Zertrümmerung bzw. der Heizung erreicht. Auf diese Weise ist auch eine Kontrolle der Nullpunktskonstanz möglich. Mittels der Logarithmen von $d_{10}(t)$ -Werten für große t läßt sich der Verlauf des Galvanometerausschlags zurückextrapolieren. Die Genauigkeit des Verfahrens wurde durch Eichung mit verschiedenen elektrischen Energiemengen überprüft. Bei Energien von etwa 10 cal ergaben sich folgende Eichfaktoren:

Energie	40,00	37,44	45,21 Ws
Eichfaktor	1,251	1,249	1,251 Ws/Flächeneinheit

b) Messung der elektrischen Energie

Die Widerstandswerte der Eicheizungen wurden bei 35,0 °C mit einer Wolff-Brücke ermittelt. Sie ergaben sich zu

$R_I = 308,2 \Omega$ in Gefäß I und zu

$R_{II} = 308,6 \Omega$ in Gefäß II (ohne Zuleitungen).

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstands bei den in Frage kommenden geringen Heizleistungen konnte vernachlässigt werden. Die angelegte Spannung wurde mit einem Siemens Zehnholm-Instrument mit Eichschein mit einer Genauigkeit von 1% gemessen. Die Heizzeit wurde mit einer Synchron-Schaltuhr eingestellt und gemessen. Ihre Ablesegenauigkeit beträgt 1/100 s. Die zugeführte elektrische Energie E ergibt sich aus Widerstand, Spannung und Zeit unter Berücksichtigung des Zuleitungswiderstands r .

$$E = (U^2/R') \cdot t, \quad \text{wobei } R' = R_{I, II} + 2r.$$

Der Zuleitungswiderstand beträgt bei beiden Eicheizungen 0,15 Ω.

c) Zertrümmerungsenergie

Als Zertrümmerungsenergie tritt im wesentlichen die freiwerdende potentielle Energie der Feder der Zertrümmerungsvorrichtung in Erscheinung. Sie

wurde aus Federkonstante und Weg berechnet und außerdem experimentell im Kalorimeter bestimmt. Es ergab sich für die Zertrümmerungsenergie W_z für die schwache Feder:

$$\begin{array}{ll} \text{aus Federkonstante und Weg} & 0,29 \text{ Ws}, \\ \text{experimentell} & 0,31 \text{ Ws}; \end{array}$$

für die stärkere Feder:

$$\begin{array}{ll} \text{aus Federkonstante und Weg} & 0,45 \text{ Ws}, \\ \text{experimentell} & 0,42 \text{ Ws}. \end{array}$$

Der Energieumsatz der eigentlichen Zertrümmerung der Ampulle (Vergrößerung der Glasoberfläche, Änderung der inneren Spannungen) kann vernachlässigt werden. Bei nicht exakter Füllung der Ampullen kann durch Über- oder Unterdruck noch potentielle Energie gespeichert werden, die bei der Zertrümmerung als Wärme frei wird. Auch diese Energie kann vernachlässigt werden, da sie 100 pcm = 0,01 Ws sicher nicht überschreitet.

d) Verdampfungskorrektur

Unter der Annahme, daß sich das System Benzol-Diphenylmethan ideal verhält, gilt:

$$a) \quad W_v = \frac{L_v}{R T} \cdot V \cdot p_{0,B} \cdot x_B, \quad \text{wenn Benzol,}$$

$$b) \quad W_v = - \frac{L_v}{R T} \cdot V \cdot p_{0,B} \cdot (1 - x_B),$$

wenn Diphenylmethan in der Ampulle war. Dabei ist bei 35 °C die molare Verdampfungsenthalpie von Benzol $L_p = 7,936 \text{ kcal/Mol}$ ³⁸, der Dampfdruck von Benzol $p_{0,B} = 148,1 \text{ Torr}$ ⁷, x_B der Molenbruch von Benzol, V der freie Raum. Die Verdampfungskorrektur wird damit:

$$a) \quad W_v/V = +0,0564 \cdot x_B \text{ cal/cm}^3,$$

$$b) \quad W_v/V = -0,0564 \cdot (1 - x_B) \text{ cal/cm}^3.$$

Wegen des geringen Exzeßvolumens ($\approx -0,1 \text{ cm}^3$ pro Mol) kann der freie Raum V im Kalorimetergefäß aus den Mengen von Benzol, Diphenylmethan und Glas und deren Dichten bei 35 °C berechnet werden.

e) Ergebnisse der Messungen (vgl. Abb. 6)

Mit einem drei Konstanten enthaltenden Ansatz für h^M ergibt sich aus den Werten in Tab. 1 mittels Ausgleichsrechnung:

$$h^M = x_D(1 - x_D)$$

$$\cdot (8,56 + 4,65(2x_D - 1) - 2,55(2x_D - 1)^2),$$

x_D = Molenbruch des Diphenylmethans.

³⁸ E. F. FLOCK, D. C. GINNINGS u. W. B. HOLTON, Bur. Stand. J. Res. **6**, 861 [1932].

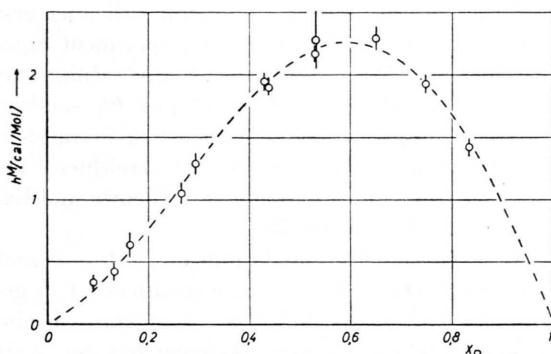


Abb. 6. Mittlere molare Mischungsenthalpie des Systems Benzol-Diphenylmethan. x_D Molenbruch des Diphenylmethans.

Nr.	x_D	Wärmetönung Ws	Korrektur $W_z + W_v$ Ws	h^M cal/Mol
1	0,09061	0,75	+0,49	0,33
2	0,13270	0,94	+0,53	0,41
3	0,16282	1,56	+0,58	0,63
4	0,26406	0,38	+1,81	1,04
5	0,29230	3,01	+0,60	1,29
6	0,42948	4,84	+0,03	1,94
7	0,43734	5,14	+0,16	1,89
8	0,52895	5,63	+0,20	2,16
9	0,52910	6,10	+0,05	2,27
10	0,64960	5,75	+0,08	2,29
11	0,74643	4,19	+0,15	1,92
12	0,83183	3,03	+0,23	1,42

Tab. 1.

f) Fehlerabschätzung

Die in Abb. 6 eingezeichneten Fehler sind Maximalfehler, sie setzen sich zusammen aus:

$$\Delta h^M = f_F + f_K + f_E + f_x.$$

f_F , der Extrapolationsfehler, kann aus dem Verlauf und der Schwankung der in Abschnitt II.B.3.a) erwähnten logarithmierten $d_{10}(t)$ -Werte abgeschätzt werden. Die Extrapolationsfehler betragen normaler-

weise 1 – 2% des Meßwertes bzw. 0,05 Ws, bei Versuch Nr. 9 jedoch fast 10%.

f_K , der Fehler bei der Bestimmung der Korrektur, setzt sich zusammen aus dem Fehler bei der Bestimmung der Zertrümmerungsenergie, der etwa 0,03 Ws beträgt, und dem Fehler bei der Ermittlung der Verdampfungs- bzw. Kondensationswärme, der von der Genauigkeit der Bestimmung des freien Raumes abhängt. Dieser Fehleranteil ist sicher kleiner als 0,03 Ws.

f_E , der Fehler der Eichenergie, ist in allen Fällen kleiner als 2% und gegenüber den Extrapolationsfehlern zu vernachlässigen.

f_x , der Fehler des Molenbruchs, ist zu vernachlässigen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei guter rascher Durchmischung der Substanzen und bei geringer Nullpunktsdrift der gesamte Meßfehler sicher kleiner als 0,2 Ws ist. Der Fehlerangabe in Abb. 12 liegt jedoch der jeweilige Extrapolationsfehler zugrunde.

III. Vergleich experimenteller Werte mit der Theorie

A. Zusammenstellung der experimentellen Werte

Die experimentellen Exzeßgrößen der Systeme Benzol-Diphenyl, Benzol-o,o'-Ditoly und Benzol-Diphenylmethan sollen mit den Aussagen der Theorie des Durchschnittspotentials verglichen werden. In Tab. 2 sind die bereits bekannten und die neu ermittelten Werte dieser Systeme für $x_B = x_D = 1/2$ sowie die in den Theorien auftauchenden Parameterwerte zusammengestellt.

Die experimentellen Werte wurden folgenden Arbeiten entnommen: Benzol-Diphenyl: h^M ⁵, g^E ⁵. Benzol-o,o'-Ditoly: h^M ⁶, g^E ⁶. Benzol-Diphenylmethan: h^M diese Arbeit, g^E ³⁷.

System	Experimentelle Werte cal/Mol			Molekulare Parameter			
	h^M	g^E	$T \cdot s^E$	Parameter ϱ	Parameter δ		
					$z=12$ $c=5/3$	$z=8$ $c=6/5$	$z=8$ $c=6/5$
Benzol-Diphenyl	34 ± 2	19 ± 1	15 ± 3	$-0,023$	$+0,29$	$-0,075$	$-0,004$
Benzol-o,o'-Ditoly	36 ± 2	$-6,5 \pm 1$	$42,5 \pm 3$	$+0,041$	$+0,221$	$-0,126$	$-0,060$
Benzol-Diphenylmethan	$2,2 \pm 0,1$	-7 ± 2	9 ± 2	$+0,010$	$+0,249$	$-0,107$	$-0,038$

Tab. 2.

Die Berechnung der Parameterwerte ist im Anhang beschrieben. Dort sind auch die dazu benützten Dichtewerte aufgeführt.

B. Aussagen der Theorie

1. Theoretische Ansätze

Die Ergebnisse der Theorie sind durch die Gln. (13), (14) und (15) schon explizit formuliert. Außer den Parametern ϱ , δ und Θ treten darin die Konfigurationsanteile thermodynamischer Funktionen der Bezugssubstanz auf.

Es stehen nun drei Probleme an:

a) Es liegen keine experimentellen Daten der Systeme vor (Diffusionskoeffizienten, 2. Virialkoeffizienten), die die Ermittlung des Parameters Θ erlauben. Von Benzol und seinen Quasi-Dimeren ist nicht anzunehmen, daß sie reinen Dispersionswechselwirkungen unterliegen, für die $\Theta = -\delta^2/8$ ²¹ gelten würde; außerdem sind die Quasi-Dimeren ziemlich willkürlich in zwei Segmente unterteilt worden. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als Θ als adjustierbaren Parameter zu behandeln.

b) PRIGOGINE²⁸ nimmt als Bezugssubstanz für das System Benzol-Diphenyl Argon, das dem Theorem der korrespondierenden Zustände sehr genau mit den anderen Edelgasen gehorcht, da für Benzol das Theorem nicht gelte. Dazu ist folgendes zu sagen:

Durch dieses Vorgehen geht der Vorteil des Modells des Durchschnittspotentials verloren, das reale Werte „ähnlicher“ Bezugssubstanzen den Rechnungen zugrunde legt. Die Rechnungen von PRIGOGINE haben dann etwa den gleichen Aussagewert wie die Ergebnisse der einfachen Zelltheorie, nur daß noch der Einfluß des Parameters ϱ (also der Größenunterschied der Segmente) berücksichtigt wird. Dabei tritt noch eine gewisse Inkonsistenz auf: Die Parameter ϱ und δ werden mittels des Theorems der korrespondierenden Zustände für Benzol und seine Quasi-Dimeren gewonnen.

Grundsätzlich ist zu bemerken:

Wenn die Formulierungen der Exzeßgrößen nicht eines theoretisch-physikalischen Sinns für die hier behandelten Systeme entbehren, dann müssen Benzol und seine Partner *einem* Theorem der korrespondierenden Zustände folgen, mag dies auch ein spezielles Theorem sein, das nur für sie gilt. Möglich ist natürlich, ja sogar wahrscheinlich, daß dieses spezielle Theorem nicht nur die in Gl. (8) auftreten-

den Parameter einbezieht. Dies muß sich aber erst beim Vergleich von Theorie und Experiment ergeben. HOLLEMAN²⁶ kritisiert nicht unberechtigt das Vorgehen von PRIGOGINE²⁸, nicht nur Θ , sondern auch δ als adjustierbaren Parameter zu betrachten, was die Aussagekraft einer (damit erreichten) befriedigenden Übereinstimmung von Theorie und Experiment sehr in Frage stellt.

c) Die Größe des Flexibilitätsparameters c und der Koordinationszahl z des Quasi-Gitters ist in gewissem Bereich willkürlich. Der Wert von z beeinflußt die Ergebnisse wenig. Dagegen hat der Wert von c größere Auswirkungen auf die Entropie und damit die freie Enthalpie.

Es ergibt sich auch die Frage, ob der kombinatorische Anteil der Exzeßentropie entsprechend der Gl. (15) den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Die Gestalt des Benzolmoleküls und seiner Quasi-Dimeren legt das Vorhandensein von Orientierungseffekten nahe, denen weder energetisch in den Theorien noch rein entropisch in Gl. (15) Rechnung getragen wird. Die Störung einer solchen Orientierungsordnung beim Mischen muß sich durch eine zusätzliche positive Exzeßentropie bemerkbar machen.

2. Theoretische Werte für $x_B = x_D = 1/2$

Der Parameter Θ wurde bei allen Systemen durch Anpassung der Werte der Mischungswärmen gewonnen, da hier die Unsicherheit der Entropiewerte nicht eingeht. Mit diesem adjustierten Wert wurde die Exzeßenthalpie berechnet. Zugrunde lagen folgende Daten der Bezugssubstanzen, die in die Gln. (13), (14) und (15) einzubringen sind:

Benzol: Die Werte wurden berechnet aus den Angaben in³⁹.

	310 °K	340 °K
h_A	-7 320	-6 760
$T \cdot c_{pA}$	+4 620	+4 900
$T^2 \cdot (\partial c_{pA} / \partial T)$	-1 650	-1 910

Tab. 3. Benzol, Konfigurationsanteile in cal/Mol.

Argon: Die Werte resultieren aus den Angaben von PRIGOGINE¹ (S. 176) entsprechend dem Verfahren in²⁸; sie sollen einer Temperatur von 53 °C entsprechen:

³⁹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Bd. II, 4, Springer, Berlin 1961.

h_A	-5 220
$T \cdot c_{pA}$	+2 300
$T^2 \cdot (\partial c_{pA} / \partial T)$	+1 130

Tab. 4. Argon, Konfigurationsanteile in cal/Mol.

Der Wert von $z \cdot \varepsilon_{AA}^X$ für das Zellmodell stammt aus der Arbeit von BELLEMANS und COLIN-NAAR²³:

$$L z \varepsilon_{AA}^X = 11 300 \text{ cal/Mol.}$$

Es wurden verschiedene Ansätze durchgerechnet:

1. Zellmodell (Theorie des freien Volumens)²³

$$\text{mit } z = 12, \quad c = 5/3;$$

2. Modell des Durchschnittspotentials

$$\text{mit a) } z = 12, \quad c = 5/3,$$

$$\text{b) } z = 12, \quad c = 6/5,$$

$$\text{c) } z = 8, \quad c = 6/5.$$

Für das Modell des Durchschnittspotentials wurde bei allen Ansätzen sowohl Benzol als auch Argon als Bezugssubstanz gewählt.

In der folgenden Tab. 5 sind die durch Adjustierung der Mischungswärmen ermittelten Werte des Parameters Θ und die Abweichungen der mittels der Gln. (13), (14), (15) und der Theorie des freien Volumens²³ berechneten Exzeßentropie von den experimentellen Entropiewerten

$$\Delta(T s^E) = T(s_{\text{theor.}}^E - s_{\text{exp.}}^E)$$

wiedergegeben.

3. Diskussion

Der Vergleich der experimentellen Werte der drei in dieser Arbeit untersuchten Systeme mit den Ergebnissen der Rechnung, die in Tab. 5 zusammengestellt sind, erlaubt folgende Aussagen:

1. Die berechneten Exzeßentropien sind zu klein, welcher Ansatz auch benutzt wird.

2. Nimmt man für den Flexibilitätsparameter $c = 6/5$ an, so ergeben sich – unabhängig von den sonstigen Parametern – sehr ähnliche Abweichungen von den experimentellen Werten.

3. Der Parameter ϱ ist beim System Benzol-o,o'-Ditoly relativ groß, seine Nichtberücksichtigung im einfachen Formalismus des Zellmodells ergibt – im Vergleich mit den beiden anderen Systemen – eine stärkere Abweichung des Entropiewertes.

Trotz der Verschiedenheit der experimentell gefundenen Werte für h^M und $T s^E$ bei den drei Systemen gibt das Modell des Durchschnittspotentials relativ einheitliche Diskrepanzen zwischen theoretischen und experimentellen Werten. Kann daraus für die hier betrachteten Systeme geschlossen werden, daß die Ansätze der Theorie brauchbar sind?

Die Ähnlichkeit der Abweichungen wird interessant, wenn man erwägt, ob diese Abweichungen im Sinne des Problems c) in III.B.1. rein kombinatorisch gedeutet werden können. Zweifellos kann die Störung der Orientierungsordnung im Benzol und

Molenbruch $x_B = x_D = 1/2$	Diphenyl		o,o'-Ditoly		Diphenylmethan	
	$h_{\text{exp.}}^M$ cal	$T s_{\text{exp.}}^E$ cal	$h_{\text{exp.}}^M$ cal	$T s_{\text{exp.}}^E$ cal	$h_{\text{exp.}}^M$ cal	$T s_{\text{exp.}}^E$ cal
Experimentelle Werte	34	15	36	42,5	2,2	9
	$\Delta(T s^E)$ cal	Θ	$\Delta(T s^E)$ cal	Θ	$\Delta(T s^E)$ cal	Θ
Zellmodell						
$z=12,$ $c=5/3$	Benzol	-9	-0,0090	-25	-0,0080	+1
						-0,0024
Modell des Durchschnittspotentials						
$z=12,$ $c=5/3$	Benzol	-36	+0,0026	-43	+0,0058	-30
	Argon	-25	-0,0093	-35	-0,0027	-20
$z=12,$ $c=6/5$	Benzol	-20	+0,0014	-28	+0,0051	-16
	Argon	-18	-0,0082	-29	-0,0027	-12
$z=8,$ $c=6/5$	Benzol	-23	+0,0014	-30	+0,0050	-19
	Argon	-20	-0,0085	-29	-0,0027	-15

Tab. 5.

den Quasi-Dimeren durch den Mischvorgang erheblich sein. Das Ausmaß dieser Störung läßt sich unseres Erachtens rein kombinatorisch nicht abschätzen. Man könnte zwar für Benzol und die Quasi-Dimeren eine plättchenförmige Gestalt der Moleküle annehmen und dies kombinatorisch berücksichtigen, indem man einem Benzolmolekül z. B. vier in einer Ebene liegende Gitterplätze zuteilt und entsprechend acht dem dimeren Molekül. Es erscheint jedoch inkonsistent, diese Betrachtung nur beim kombinatorischen Anteil der Entropie bzw. Enthalpie anzustellen. Physikalisch sinnvoll wäre⁴⁰ die Anwendung der weiterentwickelten Theorien der Orientierungseffekte von TOMPA⁴¹ und BARKER und Mitarb.⁴²⁻⁴⁴, die auch in den Wechselwirkungen die Form der beteiligten Moleküle berücksichtigen: „Man muß allerdings eine mehr oder weniger große Zahl adjustierbarer Parameter in Kauf nehmen. Ferner ist die im wesentlichen numerische Durchführung der Rechnung ziemlich mühsam.“ Deshalb soll in dieser Arbeit nicht darauf eingegangen werden.

Bemerkenswert ist noch, daß das theoretisch zu erwartende Exzeßvolumen beim System Benzol-Diphenylmethan

$$v_{\text{theor.}}^E = -0,12 \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

mit dem Experiment (siehe Anhang) gut übereinstimmt. Abschließend sei aus dem Vergleich der experimentellen Exzeßgrößen der Systeme Benzol-Diphenyl, Benzol-o,o'-Ditoly und Benzol-Diphenylmethan mit den theoretischen Werten gefolgert: Die Aussage von MÜNSTER⁴⁵, daß die Anwendung der Theorie des freien Volumens und der Theorie des Durchschnittspotentials auf Systeme, die Benzol enthalten, nicht erlaubt ist, scheint durch die hier gewonnenen Ergebnisse bestätigt zu werden.

Anhang

Ermittlung der Parameterwerte

Zufolge der Definition der reduzierten Temperatur in Gl. (10) und der Gleichung für das Volumen einer Monomer-Dimer-Mischung

$$V = N(x_{\text{Mon}} \cdot r_{\text{Mon}}^{x_3} + 2x_{\text{Di}} \cdot r_{\text{Di}}^{x_3}) \tilde{v}$$

⁴⁰ A. MÜNSTER, briefliche Mitteilung.

⁴¹ H. TOMPA, J. Chem. Phys. **21**, 250 [1953].

⁴² J. A. BARKER, J. Chem. Phys. **19**, 1430 [1951].

⁴³ J. A. BARKER, J. Chem. Phys. **20**, 794, 1526 [1952].

⁴⁴ J. A. BARKER u. F. SMITH, J. Chem. Phys. **22**, 375 [1954].

läßt sich schreiben:

$$\begin{aligned} V_{\text{Mon}}(T) &= \frac{1}{2}(1+\varrho)^{-3} \cdot V_{\text{Di}}(T(1+\delta)q/c) \\ &= a \cdot V_{\text{Di}}(b T). \end{aligned}$$

Für das Molvolumen der Substanzen *i* eignet sich ein Näherungs-Ansatz, der in relativ großem Temperaturbereich ausreicht:

$$\begin{aligned} V_i(T) &= A_i \cdot \exp\{B_i T\}, \\ \ln V_i(T) &= \ln A_i + B_i T. \end{aligned}$$

Der Vergleich dieses Ansatzes mit der obigen Reduktionsformel liefert die Parameterwerte ϱ und δ .

Dichtewerte

Benzol. Für das Molvolumen von Benzol wurden die Dichtewerte von YOUNG⁴⁶ verwendet.

Diphenyl. Dichte- und Parameterwerte sind der Arbeit von BELLEMANS und COLIN-NAAR²³ entnommen.

Die Dichte von *Diphenylmethan* (Tab. 6) und von *o,o'-Ditoly* (Tab. 7) wurde pyknometrisch bestimmt.

t °C	d g/cm³	t °C	d g/cm³
28,1	0,9998	68,6	0,9676
29,3	0,9988	74,0	0,9634
31,0	0,9974	78,4	0,9600
36,2	0,9932	86,8	0,9535
39,5	0,9907	94,8	0,9470
45,2	0,9861	110,0	0,9350
55,3	0,9782	126,1	0,9221
63,8	0,9715		

Tab. 6. Dichte von Diphenylmethan.

t °C	d g/cm³	x_D	d g/cm³
21,3	0,9903	0,16282	0,8832
43,5	0,9721	0,26406	0,9165
54,1	0,9634	0,42948	0,9406
70,5	0,9501	0,64957	0,9656
88,2	0,9356	0,74643	0,9744
99,0	0,9270	0,83184	0,9815
125,5	0,9055		

Tab. 7. Dichte von o,o'-Ditoly. Tab. 8. Dichte der Mischung Benzol-Diphenylmethan bei 35 °C.

⁴⁵ A. MÜNSTER, Statistische Thermodynamik kondensierter Phasen, Handbuch der Physik, Bd. XIII, Springer, Berlin 1962, S. 355, 364.

⁴⁶ S. YOUNG, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. **12**, 374 [1910].

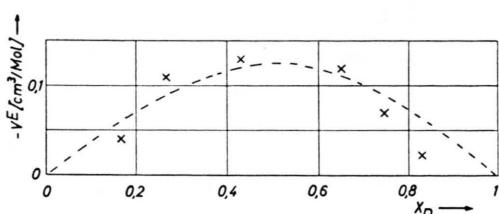


Abb. 7. Mittleres molares Zusatzvolumen des Systems Benzol-Diphenylmethan.

Dichte der Mischungen Benzol-Diphenylmethan bei 35 °C (Tab. 8)

Da die Theorien auch Aussagen über die Volumenänderung beim Mischen geben können, wurden bei diesem System bei 35 °C die Dichten gemessen. Das damit berechnete Exzeßvolumen ist in Abb. 7 dargestellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und den Farbenfabriken Bayer, Werk Uerdingen, sind wir für Bereitstellung von Mitteln zu großem Dank verpflichtet.

The Thermoelectric Power in Molten and Solid Silver Nitrate*

CESARE SINISTRI

Institute of Physical Chemistry, University of Pavia, Italy

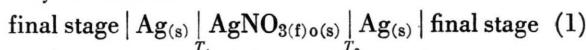
(Z. Naturforsch. **20 a**, 1045—1047 [1965]; received 8 May 1965)

In a silver electrodes thermocell the thermoelectric power ε of solid β and liquid silver nitrate is measured. The following values are obtained (t_m is the average temperature of the system in centigrade) :

$$\begin{aligned} \text{solid (from } 160 \text{ to } 209,4 \text{ °C)}: \quad \varepsilon &= -237 \mu\text{V degree}^{-1}, \\ \text{liquid (from } 209,4 \text{ to } 350 \text{ °C)}: \quad \varepsilon &= (-304 - 0,077 t_m) \mu\text{V degree}^{-1}. \end{aligned}$$

The entropies of transport of the silver and nitrate ions in silver nitrate have been calculated at different temperatures.

As part of a larger program, it has been necessary to take measurements on the thermocell:



in the temperature range from 160 to 350 °C, covering thus the solid β phase of the AgNO₃ from 160 to 209,4 °C and the liquid phase from the latter temperature upwards.

Apart from an indicative value supplied by POINCARÉ¹ in 1890 and some data reported by HOLTAN² in graph form, values of the thermal emf of this thermocell, limited to the liquid state, have been furnished by SUNDHEIM et al. for four distinct temperatures comprised between 240 and 307 °C in a first report³ and for 310 °C in a second report⁴.

Experimental

The measuring cell, made of pyrex, was of a tubular squared \square shape, with one arm covered by a glass sleeve. In the interspace between that arm of the cell

and the sleeve are located resistances with anti-inductive coils connected through a Variac to a voltage stabilizer. The cell was located in an aluminium block made of three pieces, and the whole was placed in a thermostat oven of high capacity. Two electrode holders, fixed by asbestos plugs, held the chromel-alumel thermocouples and the silver electrodes. The latter were constructed in such a way that the contact with the silver nitrate was located at the small areas where the thermocouples measured the temperature. Differences of temperature, comprised between approximately 5 and 40 °C, were created between the two electrodes. The potential difference $\Delta\Phi$, measured at zero current, showed strict proportionality to ΔT .

Stationary conditions were reached in about 15—20 minutes. Each group of measurements comprised about 7—9 determinations, each of these being the average of at least four readings. The measurements were made in the sense of both heating and cooling. Each loading of the thermocell was used for only one group of determinations.

In the measurements on solid β phase AgNO₃ (160 to 209,4 °C) the technique adopted was that of melting the salt within the cell and then leaving the whole to cool to the temperature at which one wished to take

¹ B. R. SUNDHEIM and J. ROSENSTREICH, J. Phys. Chem. **63**, 419 [1959].

² R. SCHNEEBAUER and B. R. SUNDHEIM, Discussions Faraday Soc. **32**, 197 [1961].

* Work carried out with the aid of the Consiglio Nazionale delle Ricerche (Rome).

¹ L. POINCARÉ, Ann. chim. phys. [6] **21**, 289 [1890].

² H. HOLTAN, Dissertation, Utrecht 1953.