

Kontinuierliche Bestimmung von Mischungswärmen durch isotherme Enthalpietitration *

F. BECKER und M. KIEFER

Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Z. Naturforsch. 24 a, 7–17 [1969]; eingegangen am 4. Oktober 1968)

A continuous method for determining the heats of mixing of liquid systems is described by which the complete mixing curve of a binary system, $H^M = f(N_A)$, is rapidly obtained by two experiments only, giving 40 or more curve points which are accurate to better than $\pm 1\%$. Isothermal conditions within $\pm 0.002^\circ$ to $\pm 0.008^\circ$ are maintained by means of controlled thermoelectric cooling or heating. The air space above the liquid is completely excluded by operation at constant volume; the pure liquid B enters and the equilibrated mixture leaves the calorimeter vessel with equal velocities. A theoretical discussion of the heat balance equation of this mixing procedure, including the performance curve of the thermoelectric module, the response characteristics of the controller for the Peltier current, and the influence of excess volumes, is given. As examples for the correct operation of the heat-of-mixing calorimeter described, the results at 25° for the systems acetone–chloroform, benzyl acetate–chloroform, and pyridine–chloroform are given; they agree with the literature data within the uncertainty limits reported there.

Das große Interesse, das der Bestimmung der Mischungswärmen flüssiger Systeme im Rahmen der Mischphasenthermodynamik zukommt, hat schon seit längerer Zeit den Wunsch nach einer kontinuierlichen Meßmethode geweckt, die eine Aufstellung der vollständigen Kurve der integralen Mischungswärmen eines binären Systems auf Grund von nur zwei Versuchen erlaubt, bei denen die Partner stetig bis zum Volumenverhältnis 1 : 1 vermischt werden. Wie in einer früheren Veröffentlichung¹ gezeigt wurde, ist das Prinzip der thermometrischen Titration grundsätzlich geeignet, um dieses Problem zu lösen. In der damals beschriebenen Apparatur befand sich das Mischgefäß von 20 ml Fassungsvermögen in einem mit Wasser gefüllten Dewar-Gefäß, dessen Temperaturanstieg gemessen wurde. 10 ml der Komponente A wurden vorgelegt, während 10 ml der Komponente B mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0,5 ml/min aus einer thermostatisierten Kolbenbürette zuliefen. Durch Auswertung der von einem Kompensationsschreiber registrierten Temperatur-Zeit-Kurven ergaben sich die integralen Mischungswärmen als Funktion der Konzentration bis zum Volumenverhältnis 1 : 1. Obwohl dieses Verfahren schnell, bequem und ausreichend genau ist, hat es aus zwei Gründen nur einen beschränkten Anwendungsbereich: (1) Wegen des Luftraums über der Flüssigkeit dürfen nur Komponenten mit kleinen

Dampfdrucken bzw. Dampfdruckunterschieden verwendet werden; (2) infolge der indirekten Messung des Temperaturanstieges in einem Wasservolumen von etwa 10-facher Wärmekapazität ist die Empfindlichkeit um den Faktor 10 reduziert, so daß die Apparatur vorzugsweise für Systeme mit großen Mischungswärmen in Frage kommt.

Bei der Entwicklung einer neuen Versuchsanordnung, die diese Nachteile vermeiden sollte, konnten wir uns auf die Erfahrungen auf dem Gebiet der isothermen Kalorimetrie mit geregelter Peltier-Kühlung^{2, 3} stützen. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, die im Kalorimeter erzeugten Wärmeleistungen in jedem Augenblick durch gleichgroße Kühlleistungen einer mit dem Kalorimeter in direktem thermischen Kontakt stehenden Halbleiter-Peltier-Batterie zu kompensieren, so daß die Ausgangstemperatur innerhalb der sehr kleinen Regelbreite beibehalten wird. Meß- und Regelgröße ist der durch die Peltier-Batterie fließende Kompensations-Kühlstrom, der von der Wärmekapazität des Kalorimeters unabhängig ist, so daß deren erhebliche Änderung während des Vermischungsvorganges primär keine Rolle spielt und nur in Korrekturglieder ein geht.

Um die Forderung nach völliger Ausschließung eines Luftraumes über der Flüssigkeit experimentell möglichst einfach zu erfüllen, arbeitet unsere Ver-

* Auszugsweise vorgetragen auf der 67. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie vom 23.–26. Mai 1968 in Augsburg.

¹ F. BECKER, N. G. SCHMAHL u. H. D. PFLUG, Z. Phys. Chem. N.F. 39, 306 [1963].

² W. WALISCH u. F. BECKER, Z. Phys. Chem. N.F. 46, 268 [1965].

³ F. BECKER u. W. WALISCH, Z. Phys. Chem. N.F. 46, 279 [1965].



suchsanordnung bei konstantem Volumen, d. h. die fertige Mischung fließt nach Abgabe der freigewordenen Mischungswärme mit der gleichen Geschwindigkeit ab, mit der die Komponente B in das Mischgefäß eintritt. Die Konsequenzen einer solchen Arbeitsweise für die gemessenen Wärmegrößen lassen sich theoretisch einwandfrei erfassen und erschweren die Auswertung nur unerheblich, so daß der damit verbundene apparative Vorteil durchaus überwiegt.

In den beiden letzten Jahren sind auch von amerikanischen Autoren Versuche unternommen worden, um Mischungswärmen auf möglichst stetige Weise bis zum Volumenverhältnis 1 : 1 und darüber durch isotherme Kalorimetrie zu bestimmen. SAVINI, WINTERHALTER, KOVACH und VAN NESS⁴ haben eine Apparatur beschrieben, bei der ein mit Heizer und Rührer versehenes, in vertikaler Richtung beweglich montiertes Dewar-Gefäß mit fest angeordnetem, durch O-Ringe abgedichtetem Deckel als Mischgefäß dient. Durch Absenken des zunächst mit der Komponente A luftfrei gefüllten Gefäßes wird die Komponente B eingesaugt. Gleichzeitig wird zur Kompensation endothermer Wärmeeffekte eine konstante elektrische Heizleistung eingeschaltet und die Absenkgeschwindigkeit so eingeregelt, daß sich möglichst kleine Abweichungen von der Ausgangstemperatur ergeben. Wenn ein bestimmtes Volumen von B zugelaufen ist, wird der Versuch unterbrochen, damit sich das thermische Gleichgewicht einstellen kann, und die Ablesungen vorgenommen werden können. In einer verbesserten Ausführung⁵, in der der Flüssigkeit über einen in das Dewar-Gefäß eintauchenden Silberstab, der mit einer Halbleiter-Peltier-Batterie verbunden ist, eine konstante Kühlleistung zugeführt wird, eignet sich die Apparatur auch zur Bestimmung exothermer Wärmeeffekte. In diesem Fall wird die Kühlleistung, die stets größer als die maximale Mischleistung sein muß, vor Versuchsbeginn durch eine konstante Heizleistung kompensiert. Während des Zulaufs wird dann die Heizleistung so weit reduziert, daß sich wieder nahezu isotherme Bedingungen ergeben. Eine echt kontinuierliche Arbeitsweise mit stetig geregelter Kompensationsheizung bzw. -kühlung wurde nicht durchgeführt; wahrscheinlich läßt die große Trägheit der Meßanordnung eine stabile Regelung nicht zu; dies gilt insbesondere für die Peltier-Kühlung über einen langen Kühlfinger, über den sich der gesamte Wärmefluß vollzieht. So kann man zwar bei einem Versuch eine größere Zahl von Meßpunkten aufnehmen, benötigt aber hierfür mehrere Stunden und nützt die im Meßprinzip enthaltenen Möglichkeiten nur teilweise aus.

Nach einem ähnlichen Verfahren haben POPE, PFLUG, DACRE und BENSON⁶ die molaren Exzeßenthalpien binärer Mischungen von n-Alkoholen bestimmt.

⁴ C. G. SAVINI, D. R. WINTERHALTER, L. H. KOVACH u. H. C. VAN NESS, J. Chem. Engr. Data **11**, 40 [1966].

⁵ D. R. WINTERHALTER u. H. C. VAN NESS, J. Chem. Engr. Data **11**, 189 [1966].

1. Theoretische Grundlagen

a) Zeitabhängigkeit der Molenbrüche

Die Vermischung der Komponenten A und B erfolgt im konstanten Gefäßvolumen V [ml], d. h. es läuft B mit konstanter Geschwindigkeit v' [ml/min] aus einer thermostatisierten Kolbenbürette zu, während gleichzeitig die fertige Mischung mit derselben Geschwindigkeit abläuft, nachdem die entwickelte Mischungswärme über die Peltier-Batterie abgeflossen ist. Zu Beginn ($t=0$) liegt die reine Komponente A (Molzahl n_A^0) vor; der Vermischungsprozeß wird bis zum Volumenverhältnis 1 : 1 fortgesetzt. Ein zweiter Versuch wird unter Vorlage von reinem B (Molzahl n_B^0) bei Zulauf von A, ebenfalls mit v' , durchgeführt. Zulauf- und Ablaufgeschwindigkeit sind nur dann gleich, wenn sich die Molvolumina additiv verhalten, d. h. wenn das Exzeßvolumen $V^E = 0$ ist.

Legt man die Komponente A vor und läßt die Komponente B zulaufen, so gilt für die Abnahme dn_A durch den Überlauf in der Zeit dt (Überlaufvolumen $dV = v' dt$):

$$dn_A = -n_A \frac{v'}{V} dt; \quad (1)$$

in der gleichen Zeit beträgt die Änderung dn_B durch Zulauf und Überlauf:

$$dn_B = (n_A^0 - n_B) \frac{v'}{V} dt. \quad (2)$$

Integration beider Gleichungen zwischen den Grenzen ($t=0$; $n_A = n_A^0$ bzw. $n_B = 0$) und (t , n_A , n_B) ergibt:

$$n_A = n_A^0 e^{-v' t/V}, \quad n_B = n_B^0 (1 - e^{-v' t/V}). \quad (3)$$

Für die Molenbrüche N_A und N_B als Funktion der Zeit erhält man damit

$$N_A = n_A / (n_A + n_B) = n_A^0 / (n_A^0 - n_B^0 + n_B^0 e^{v' t/V}), \quad (4)$$

$$N_B = n_B / (n_A + n_B) = n_B^0 (e^{v' t/V} - 1) / (n_A^0 - n_B^0 + n_B^0 e^{v' t/V}). \quad (5)$$

Wählt man das Ende t_e des Zulaufs so, daß $v' t_e = V \ln 2 = 0,693 V$ ist, so betragen nach Gl. (3) die Molzahlen $\frac{1}{2} n_A^0$ bzw. $\frac{1}{2} n_B^0$, d. h. das Volumenverhältnis 1 : 1 ist erreicht, und man überstreicht mit

⁶ A. E. POPE, H. D. PFLUG, B. DACRE u. G. C. BENSON, Canad. J. Chem. **45**, 2665 [1967].

zwei derartigen Versuchen, bei denen A und B vertauscht werden, den gesamten Konzentrationsbereich.

Ist $V^E \neq 0$, so ist die Überlaufgeschwindigkeit v' nicht mehr konstant, sondern eine – zunächst nicht näher bekannte – Funktion der Zeit, während die Zulaufgeschwindigkeit ihren unveränderten Wert v_0' beibehält. An die Stelle von Gl. (3) treten dann die Ausdrücke:

$$\begin{aligned} n_A &= n_A^0 \exp \left\{ - \int \frac{v'}{V} dt \right\}, \\ n_B &= n_B^0 \frac{v_0'}{V} \exp \left\{ - \int \frac{v'}{V} dt \right\} \int_0^t \exp \left\{ \int \frac{v'}{V} dt \right\} dt. \end{aligned} \quad (6)$$

b) Bilanzgleichung der Wärmeleistungen

Der Vermischungsvorgang verläuft „isotherm“, d. h. die erzeugte Mischleistung w_m [W], einschließlich der Rührleistung w_s , wird fortlaufend durch geregelte Peltier-Kühl- bzw. Heizleistung kompensiert, so daß das Gefäß seine Ausgangstemperatur innerhalb sehr enger Grenzen beibehält. Da die Regelanordnung für die Peltier-Leistung w_k eine Regelabweichung benötigt, um anzusprechen, kann die Versuchsanordnung nicht streng isotherm arbeiten. Es verbleibt vielmehr ein kleiner, zeitabhängiger „Temperaturfehler“ ΔT ($0,002 - 0,008^\circ$), welcher der Regelbreite entspricht; bei einem Proportionalregler ist $\Delta T \sim w_k$.

Unter Berücksichtigung des Temperaturfehlers ΔT läßt sich folgende Bilanzgleichung der Wärmeleistungen des Mischungskalorimeters aufstellen:

$$\begin{aligned} w_m(t) + w_s(t) &= w_k(t) + \frac{d}{dt} [C(t) \Delta T(t)] \\ &\quad + \frac{v'}{V} C(t) \Delta T(t). \end{aligned} \quad (7)$$

Auf der linken Seite stehen Mischleistung und Rührleistung als wärmeerzeugende Prozesse (alle Größen in W); auf der rechten Seite die Kompensationsleistung w_k , die Aufheizleistung $d(C \Delta T)/dt$ des Kalorimeters und die mit dem Überlauf abgeführte Leistung $v' C \Delta T/V$ als wärmeverbrauchende Prozesse. Dabei ist $C(t)$ [J/\circ] die Wärmekapazität des gefüllten Kalorimeters, für deren Zeitabhängigkeit in Analogie zu Gl. (3) der Ansatz

$$C(t) = C_0 \left[e^{-v' t/V} + \frac{c_B}{c_A} (1 - e^{-v' t/V}) \right] \quad (8)$$

gemacht werden kann. Hier sind c_A und c_B [$J/ml \cdot \text{Grad}$] die spezifischen Wärmen von A und B, und es ist $V^E = 0$ angenommen. Wegen der Kleinheit von

ΔT haben der zweite und dritte Summand auf der rechten Seite von Gl. (7) den Charakter von Korrekturgrößen; daher ist der Ansatz Gl. (8) für $C(t)$ auf jeden Fall ausreichend, auch wenn V^E beträchtlich von Null abweichen sollte. Praktisch kommt man sehr oft mit einer linearen Interpolation der Wärmekapazität zwischen dem Anfangswert C_0 (reines A) und dem Endwert $C_0(1 + \gamma t)$ (Mischung 1 : 1) aus.

Die Versuchsbedingungen werden so gewählt, daß $w_s \ll w_m$ ist. Außerdem wird der konstante Anfangswert der Rührleistung durch eine Gegenspannung am Integrator (vgl. S. 14) kompensiert, so daß er in der Anzeige des Meßresultats nicht erscheint; es bleibt also nur der zeitabhängige Anteil von w_s , der durch lineare Interpolation zwischen Anfangs- und Endwert völlig ausreichend erfaßt werden kann.

Meßgröße ist der durch die Peltier-Batterie fließende Kompensationsstrom i [A]; es kommt also darauf an, die rechte Seite von Gl. (7) als Funktion von i auszudrücken. Der Ansatz für $w_k(i)$ lautet:

$$w_k = \alpha_1 i + \alpha_2 i^2, \quad (9)$$

wobei das erste Glied den eigentlichen Peltier-Effekt, das zweite die sich überlagernde Joulesche Wärmeleistung darstellt. Gl. (9) ist die Charakteristik der Peltier-Batterie; die Konstanten α_1 [V] und α_2 [Ω] werden durch Eichmessungen bestimmt (vgl. S. 14). Der Zusammenhang zwischen dem Temperaturfehler ΔT und dem Kühlstrom i ist durch die Steuerfunktion des verwendeten Regelgerätes gegeben:

$$\frac{di}{dt} = k_1 \frac{d\Delta T}{dt} + k_2 \Delta T, \quad (10)$$

d. h. es handelt sich um einen PI-Regler mit einem Proportionalteil $k_1 d\Delta T/dt$ und einem Integralteil $k_2 \Delta T$, die beide so abgestimmt sind, daß das Regelsystem kritisch einschwingt. Die Lösung von Gl. (10) mit den Anfangsbedingungen ($t = 0, \Delta T = 0$) lautet

$$\Delta T(t) = e^{-k_2 t/k_1} \cdot \frac{1}{k_1} \int_0^t \left(\frac{di}{dt} \right) e^{k_2 t/k_1} dt. \quad (11)$$

Durch Einsetzen von Gl. (9) und (11) in Gl. (7) erhält man den gesuchten Zusammenhang ($w_m + w_s = f(i)$):

$$\begin{aligned} w_m + w_s &= \alpha_1 i + \alpha_2 i^2 \\ &\quad + \left[\frac{v' c_B}{C(t)} - \frac{k_2}{k_1} \right] \frac{C(t)}{k_1} e^{-k_2 t/k_1} \int_0^t \left(\frac{di}{dt} \right) e^{k_2 t/k_1} dt \\ &\quad + \frac{C(t)}{k_1} \frac{di}{dt}. \end{aligned} \quad (12)$$

Das Glied $v' c_B/C(t)$ in Gl. (12) ist vernachlässigbar klein. Man benötigt also zur Auswertung von Gl. (12) außer den Meßdaten $i(t)$ bzw. $\int i(t) dt$ noch die Konstanten α_1 und α_2 der Peltier-Charakteristik, C/k_1 bzw. C_0/k_1 und k_2/k_1 aus der Steuerfunktion des PI-Reglers. Letztere werden aus dem Verlauf der Funktion $i(t)$ nach Einschalten bzw. Abschalten einer konstanten Heizleistung w_h im Kalorimeter ermittelt. Wendet man Gl. (12) auf diesen Fall an und vernachlässigt dabei das in i quadratische Glied (d. h. setzt $\alpha_2 = 0$, was bei kleinen Strömen i näherungsweise zulässig ist), so gilt, da die jetzt konstante Rührleistung völlig unterdrückt werden kann:

$$w_h = \alpha_1 i + \frac{C_0}{k_1} \frac{di}{dt} - \frac{C_0}{k_1} \frac{k_2}{k_1} e^{-k_2 t/k_1} \int_0^t \left(\frac{di}{dt} \right) e^{k_2 t/k_1} dt, \quad (13)$$

wobei außerdem $C(t)$ durch den konstanten Anfangswert $C_0 = V c_A$ ersetzt wurde. Differenziert man Gl. (13) nach i , multipliziert das Ergebnis mit k_1/k_2 und addiert es zu Gl. (13), so erhält man folgende Differentialgleichung 2. Ordnung für $i(t)$:

$$\frac{d^2 i}{dt^2} + \alpha_1 \left(\frac{k_1}{C_0} \frac{di}{dt} + \frac{k_2}{C_0} i \right) = w_h. \quad (14)$$

Unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen, die für die Aufheizkurve

$$i = 0 \quad \text{und} \quad (di/dt)_0 = k_1 w_h / C_0 \quad \text{für } t = 0, \quad (15)$$

für die Abklingkurve

$$i = i_\infty \quad \text{und} \quad (di/dt)_0 = 0 \quad \text{für } t = 0 \quad (16)$$

lauten, erhält man als Lösungen von Gl. (14) für die Aufheizkurve:

$$i(t) = i_\infty \left[1 - \frac{e^{i\lambda t}}{\cos \Theta} \cos(\omega t - \Theta) \right] \quad (17)$$

und für die Abklingkurve

$$i(t) = i_\infty \frac{e^{i\lambda t}}{\cos \Theta} \cos(\omega t - \Theta). \quad (18)$$

Dabei bedeuten

$$\begin{aligned} \lambda &= -\frac{\alpha_1 k_1}{2 C_0}, & \omega &= \left[\frac{\alpha_1 k_2}{C_0} - \frac{1}{4} \left(\frac{\alpha_1 k_1}{C_0} \right)^2 \right]^{1/2}, \\ \operatorname{tg} \Theta &= \frac{\lambda}{\omega} \end{aligned} \quad (19)$$

i_∞ ist der sich bei konstanter Heizleistung w_h einstellende stationäre Peltier-Kühlstrom ($t \rightarrow \infty$). Der Ansatz Gl. (15) für $(di/dt)_0$ bedeutet, daß unmittelbar nach dem Einschalten der Heizung nur der Pro-

portionalteil des Reglers wirksam ist. Die Funktion $i(t)$ hat – in Übereinstimmung mit dem Experiment – die Form einer stark gedämpften Schwingung. Aus den beiden ersten Nullstellen ($i = 0$ für t_1^0 und t_2^0) errechnet man für die Parameter ω und Θ :

$$\omega = \pi / (t_2^0 - t_1^0), \quad \Theta = \frac{1}{2} \pi (3 t_1^0 - t_2^0) / (t_2^0 - t_1^0); \quad (20)$$

λ ergibt sich aus der Steigung der durch Auftragung von

$$\ln \frac{i(t)}{\cos(\omega t - \Theta)} = \ln \frac{i_\infty}{\cos \Theta} + \lambda t \quad (21)$$

erhaltenen Geraden. Mit diesem Verfahren können die zur Auswertung von Gl. (12) benötigten Konstanten C_0/k_1 und k_2/k_1 ausreichend genau bestimmt werden, zumal die entsprechenden Glieder in Gl. (12) nur den Charakter von Korrekturgrößen besitzen.

c) Integrale Mischungswärme

Arbeitet man in der herkömmlichen Weise ohne Überlauf, so errechnet sich die integrale Mischungswärme H^M [J/Mol Mischung] aus der während des Zulaufs gemessenen Mischleistung w_m^i bzw. ihrem Integral Q_m^i nach der Formel:

$$H^M = \int_0^t w_m^i dt / (n_A + n_B) = Q_m^i / (n_A + n_B). \quad (22)$$

Auf die bei konstantem Volumen, d. h. mit Überlauf gemessene Mischleistung w_m darf Gl. (22) jedoch nicht angewandt werden. Die für diesen Fall gültige Beziehung ergibt sich aus der Wärmebilanzgleichung (7), wenn man diese auf den adiabatischen Fall (ohne Kompensationskühlung) anwendet, wobei man auch die für diese Betrachtung unwesentliche Rührleistung $w_s = 0$ setzen kann:

$$w_m(t) = \frac{d}{dt} (C \Delta T) + \frac{v'}{V} C \Delta T. \quad (23)$$

Die Mischleistung w_m ist jetzt gleich der Summe aus Aufheiz- und Überlaufleistung. Läßt man den Überlauf weg, so ergibt sich die integrale Mischleistung w_m^i :

$$w_m^i = \frac{d}{dt} (C \Delta T) = \frac{d}{dt} Q_m^i. \quad (24)$$

Man erhält also den Zusammenhang zwischen w_m und Q_m^i , indem man in Gl. (23) $C \Delta T = Q_m^i$ setzt:

$$w_m(t) = \frac{d}{dt} Q_m^i + \frac{v'}{V} Q_m^i. \quad (25)$$

Die Lösung dieser Gleichung mit den Anfangsbedingungen ($t=0, Q_m^i=0$) lautet:

$$Q_m^i = e^{-v' t/V} \int_0^t w_m(t) e^{v' t/V} dt. \quad (26)$$

Gl. (26) gilt für konstante Überlaufgeschwindigkeit v' , d. h. für den Fall $V^E=0$; ist v' zeitabhängig, so tritt an ihre Stelle der allgemeingültigere Ausdruck

$$Q_m^i = \exp \left\{ - \int \frac{v'}{V} dt \right\} \int_0^t w_m(t) \exp \left\{ \int \frac{v'}{V} dt \right\} dt. \quad (27)$$

Zu Gl. (26) bzw. (27) gelangt man auch – wie bereits früher in ähnlichem Zusammenhang ausgeführt wurde¹ – indem man Zulauf und Überlauf als Teilschritte betrachtet und zu differentiellen Einzelschritten übergeht. Aus Gln. (3), (22) und (26) ergibt sich somit für die integrale Mischungswärme H^M bei konstantem v' :

$$H^M(t) = \frac{\int_0^t w_m(t) e^{v' t/V} dt}{n_A^0 + n_B^0 (e^{v' t/V} - 1)}, \quad (28)$$

bzw. für veränderliches v nach Gln. (6), (22) und (27):

$$H^M(t) = \frac{\int_0^t w_m(t) \exp \{ \int v' dt/V \} dt}{n_A^0 + n_B^0 \frac{v_0'}{V} \int_0^t \exp \{ \int v' dt/V \} dt}. \quad (29)$$

d) Einfluß des Exzeßvolumens

Wenn auch wegen $V^E \ll V/n_A^0$ die Meßresultate normalerweise unter Vernachlässigung des Exzeßvolumens ausgewertet werden können, so soll doch der Einfluß dieser Vernachlässigung näherungsweise untersucht werden. Hierzu nehmen wir einen symmetrischen Verlauf der Funktion $V^E=f(N_A)$ an, d. h. es gelte

$$V^E = 4 V_{\max}^E N_A N_B [\text{ml/Mol}]. \quad (30)$$

Unter Verwendung von Gl. (3) ergibt sich dann für die Zeitabhängigkeit des auf das Gefäßvolumen V entfallenden Exzeßvolumens v_e :

$$v_e(t) = 4 V_{\max}^E \frac{n_A^0 n_B^0 (1 - e^{-v_0' t/V})}{n_A^0 + n_B^0 (e^{v_0' t/V} - 1)}; \quad (31)$$

dabei wurde auf der rechten Seite näherungsweise die variable Überlaufgeschwindigkeit v' durch die konstante Zulaufgeschwindigkeit v_0' ersetzt. Nimmt man zur Vereinfachung der folgenden Abschätzung

an, daß beide Mischungskomponenten gleiche Molvolumina haben, d. h. $n_A^0 = n_B^0$ ist, so erhält man unter Verwendung von Gl. (31) für die Zeitabhängigkeit von v' den Ausdruck:

$$v'(t) = v_0' + v_e' = v_0' \left[1 + \frac{4 V_{\max}^E}{V_{\text{mol}}} (2 e^{-2 v_0' t/V} - e^{-v_0' t/V}) \right], \quad (32)$$

worin $V_{\text{mol}} (=V/n_A^0)$ das Molvolumen der Mischung ist. Bei $t=t_e$, d. h. wenn $v_0' t_e = V \ln 2$ ist, verschwindet das Korrekturglied in Gl. (32), und es ist $v' = v_0'$. Bei $t=0$ ist die Abweichung zwischen Zulauf- und Ablaufgeschwindigkeit am größten, d. h. es gilt

$$v'(t=0) = v_0' (1 + 4 V_{\max}^E / V_{\text{mol}}). \quad (33)$$

Für die weitere Abschätzung ersetzen wir Gl. (32) durch eine lineare Zeitabhängigkeit zwischen Anfangs- und Endwert gemäß

$$v' = v_0' [1 + \varrho (t - t_e)] \quad (34)$$

mit $-\varrho t_e = 4 V_{\max}^E / V_{\text{mol}}$.

Dann ist

$$\int_0^t \frac{v'}{V} dt = \frac{v_0'}{V} t [1 + \varrho (\frac{1}{2} t - t_e)]. \quad (35)$$

Setzt man Gl. (35) in Gl. (29) ein, so errechnet sich für die relative Änderung von H^M , bedingt durch die Korrekturgröße ϱ :

$$F_\varrho \equiv \left| \frac{\partial H^M}{\partial \varrho} \right| \cdot \varrho / H^M = \varrho \frac{v_0'}{V} \left\{ \frac{\int_0^t t (\frac{1}{2} t - t_e) w_m(t) e^{v_0' t/V} dt}{\int_0^t w_m(t) e^{v_0' t/V} dt} - \frac{v_0'}{V} e^{-v_0' t/V} \int_0^t t (\frac{1}{2} t - t_e) e^{v_0' t/V} dt \right\}. \quad (36)$$

In dieser Gleichung wurde nach Ausführung der Differentiation das Glied mit ϱ im Exponenten der e -Funktionen vernachlässigt und außerdem im zweiten Summanden wieder $n_A^0 = n_B^0$ gesetzt. Die weitere analytische Auswertung von Gl. (36) erfordert eine Kenntnis der Funktion $w_m(t)$, die sich z. B. durch ein Polynom zweiten oder höheren Grades in t approximieren läßt. Zu einer groben Abschätzung gelangt man durch Anwendung des Mittelwertsatzes auf den ersten Summanden in der Klammer von Gl. (36), wobei die im Intervall $0 < \delta < 1$ gelegene Größe δ mit etwa $2/3$ anzusetzen ist. Drückt man außerdem die Einspritzzeit t in Vielfachen der Ge-

samtdauer t_e aus, d. h. setzt man $t = n t_e$, so lautet die Formel für F_ϱ :

$$F_\varrho = -\frac{4 V_{\max}^E}{V_{\text{mol}}} \ln 2 \left[n \delta \left(\frac{1}{2} n \delta - 1 \right) - \frac{1}{2} n^2 + n + \frac{n}{\ln 2} - \frac{1}{\ln 2} \left(\frac{1}{\ln 2} + 1 \right) (1 - 2^{-n}) \right]. \quad (37)$$

Mit $\delta = 2/3$ ergibt sich für

$$\begin{aligned} n &= 1, \quad \text{d. h.} \quad t = t_e, \quad F_\varrho = 0,18 \cdot 4 V_{\max}^E / V_{\text{mol}}, \\ n &= \frac{1}{2}, \quad \text{d. h.} \quad t = \frac{1}{2} t_e, \quad F_\varrho = 0,15 \cdot 4 V_{\max}^E / V_{\text{mol}}, \end{aligned}$$

während F_ϱ für $t = 0$ verschwindet. Der durch Vernachlässigung des Exzeßvolumens verursachte Fehler ist also bei t_e , d. h. in der Mitte des Konzentrationsbereiches, am größten. Ist V^E negativ, d. h. findet eine Volumenkontraktion statt, so wird H^M bei Vernachlässigung von ϱ dem Betrag nach zu klein gefunden. Dieses Ergebnis ist plausibel, da man dann nämlich in der Wärmebilanzgleichung (7) die durch den Überlauf abgeführte Leistung zu groß angesetzt hat, und der Einfluß der Volumenkontraktion auf den Zähler von Gl. (29) größer ist als auf den Nenner. Die Abschätzung zeigt, daß der durch die Vernachlässigung des Exzeßvolumens verursachte Fehler in der Kurvenmitte erst dann 1% erreicht, wenn V_{\max}^E ca. 1,4% von V_{mol} beträgt, was nur in seltenen Fällen beobachtet wird.

e) Vereinfachte Auswertung

Zur Bestimmung von $w_m + w_s$ kann an Stelle der Verwendung von Gl. (12) auch der folgende, vereinfachte Weg eingeschlagen werden. Durch Anpassung der Integratorkennlinie an die Charakteristik der Peltier-Batterie (vgl. 2) läßt sich erreichen, daß die vom Integrator angezeigte Größe unmittelbar $\int w_k dt$, d. h. der dem Kalorimeter tatsächlich entzogenen Wärme, proportional ist. Vernachlässigt man außerdem das Integralglied in der Steuerfunktion Gl. (10) des Reglers, d. h. setzt man $k_2 = 0$, so tritt an die Stelle von Gl. (9) und (10) die einfache Beziehung

$$w_k = \alpha C \Delta T = \lambda \Delta T, \quad (38)$$

worin α [s^{-1}] die Abkühlungskonstante und λ [W/Grad] die Wärmeleitfähigkeit für den Wärmefluß vom Kalorimeter zur Peltier-Batterie sind. Drückt man $C \Delta T$ in Gl. (7) mittels Gl. (38) durch w_k aus, so resultiert

$$w_m + w_s = w_k (1 + v'/\alpha V) + \frac{1}{\alpha} \frac{dw_k}{dt} \quad (39)$$

bzw.

$$Q_m + Q_s = (1 + v'/\alpha V) \int_0^t w_k dt + w_k/\alpha. \quad (40)$$

Dabei ist das Glied $v'/\alpha V$ unter den Versuchsbedingungen vernachlässigbar klein, und auch w_k/α stellt eine kleine Korrekturgröße dar, die nur bei Versuchsbeginn eine Rolle spielt. Die mit den vereinfachten Formeln (39) bzw. (40) erreichbare Genauigkeit ist um so besser, je geringer die Trägheit des Regelsystems bzw. je größer die Versuchszeit t_e im Vergleich zur Einschwingdauer der Regelanordnung ist.

2. Versuchsdurchführung

Abb. 1 gibt die kalorimetrische Apparatur im Querschnitt wieder. Das zylindrische Mischgefäß a aus ver-

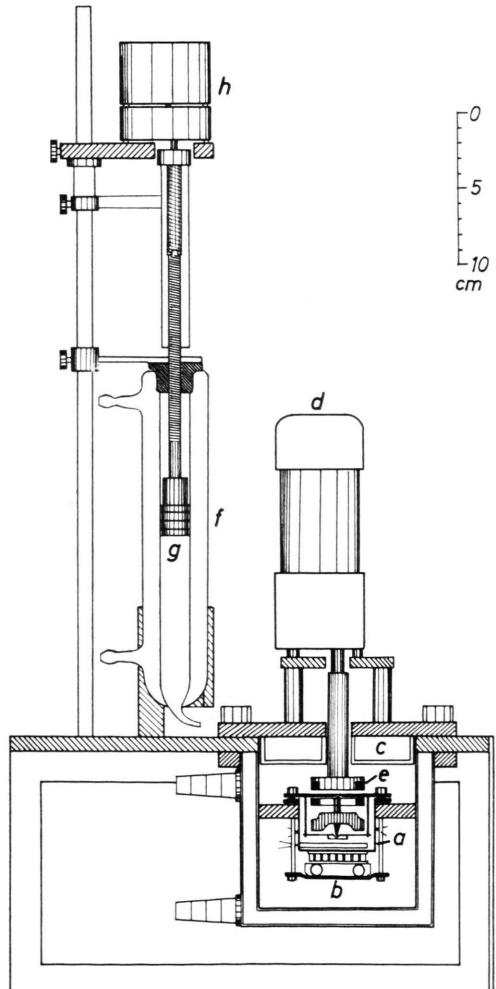


Abb. 1. Querschnitt durch das Mischungskalorimeter; Erläuterungen siehe Text.

goldetem Silberblech von 0,5 mm Dicke befindet sich in einem doppelwandigen Kunststoffgehäuse b, das – ebenso wie sein Deckel c – von Thermostatenwasser durchflossen wird. Zum Antrieb der Rührung dient ein Synchronmotor d (Dunker-Motor, Type SY 52, 3000 U/min) mit Stirnradgetriebe 1 : 5, der einen vierpoligen Ringmagneten e aus Oxit (Deutsche Edelstahlwerke, Magnetfabrik Dortmund) mit 600 U/min bewegt. Der Zulauf der Komponente B erfolgt aus einer thermostatisierten Kolbenbürette f, die aus einem KPG-Rohr aus Duranglas 50 (Schott u. Gen., Mainz) mit $20,07 \pm 0,01$ mm lichter Weite angefertigt ist. Der Teflonkolben g wird von einem Synchronmotor h (AEG, Type SSM, 3000 U/min) mit Untersetzung 1 : 375 über eine Spindel von 0,75 mm Ganghöhe angetrieben, so daß eine Auslaufgeschwindigkeit von rund 1,9 ml/min resultiert. Während der 20 min betragenden Versuchsdauer laufen somit 38 ml in das Mischgefäß, in dem rund 55 ml der Komponente A vorgelegt sind. Durch Wechsel des Untersetzungsgetriebes des Synchronmotors können andere Auslaufgeschwindigkeiten und Versuchszeiten eingestellt werden. Zwischen der Bürette f und dem Mischgefäß a befindet sich noch eine (in Abb. 1 nicht eingezeichnete) Silberkapillare mit Thermostatenmantel, so daß die Komponente B unmittelbar vor ihrem Eintreten in das Mischgefäß noch einmal genau auf Thermostatemperatur gebracht wird.

Abb. 2 stellt eine Detailzeichnung des Mischgefäßes dar. Die Eintrittsöffnung a befindet sich seitlich am Boden des Gefäßes; der Überlauf verläßt das Gefäß durch das Kapillarrohr b, das in eine Aussparung des Silberdeckels c ragt, so daß die Luft beim Füllen vollständig entweichen kann. Der am Rand 2 mm, in der Mitte 1 mm starke Silberdeckel c besitzt eine Tefondichtung und ist mit 6 Schrauben am Flansch d des

Mischgefäßes befestigt. Zur intensiven Durchmischung dient eine kleine Zentrifugalpumpe e mit spitzengelagerter Welle, die durch magnetische Kopplung der beiden Oxit-Ringmagnete f und f' angetrieben wird. Eine nennenswerte Störung durch Wirbelstrombildung im Silberdeckel, die sich durch eine Erhöhung der Rührleistung bemerkbar machen sollte, konnte nicht beobachtet werden. Die dünnwandige Silberhülse g enthält einen trägeheitsarmen Heizer aus Manganindraht von rund 25Ω , der für die Eichmessungen benötigt wird. In einer zweiten, gleichartigen Hülse ist ein Zusatzheizer (ca. 30Ω) untergebracht. Er dient dazu, die je nach der Natur der Komponente A und der Versuchstemperatur verschiedene Anfangs-Rührleistung w_s um einen einstellbaren Betrag zu ergänzen, so daß der zu ihrer Kompensation erforderliche Peltier-Kühlstrom bei allen Versuchen den gleichen Wert besitzt.

Als Temperaturfühler dienen 6 parallelgeschaltete Thermistorkügelchen h (Siemens-Meß-Heißleiter, Type K 19, rund $12 \text{ k}\Omega$ bei 25° , Temperaturkoeffizient -4% pro Grad; 0,4 mm Durchmesser; Zeitkonstante an Luft 0,4 s), die in einer mit 1,4 V Gleichspannung (Mallory Quecksilber-Batterie) gespeisten Wheatstone-Brücke liegen. Unter diesen Bedingungen beträgt das Brückensignal ε rund 14 mV/Grad. Die Thermistoren sind unter Isolation mit 0,01 mm starkem Glimmer in halber Höhe in gleichen Abständen auf die Außenwand des Gefäßes gekittet; zur Herabsetzung induktiver Störeinflüsse wurden die Zuleitungen bifilar geführt. An den plan geschliffenen Boden des Mischgefäßes a ist unter Isolation mit einem 0,02 mm starken Glimmerblatt die Kühlfläche einer 40×40 mm großen Halbleiter-Peltier-Batterie i (Siemens Sirigor-Kühlelement PKE 18 F 02; Thermokraft ca. $6,3 \text{ mV}/\text{Grad}$, Innenwiderstand ca. $0,1 \Omega$ bei 25°) angepreßt. Auf der warmen Seite besitzt diese Peltier-Batterie, ebenfalls durch 0,02 mm starken Glimmer isoliert, einen von Thermostatenwasser durchflossenen Wärmeaustauscher k. Die Thermostatisierung erfolgt durch einen mit einer leistungsfähigen Umlaufpumpe versehenen Wasserthermostat mit Thermistorfühler und stetig geregelter Peltier-Kühlung und -Heizung durch 6 Peltier-Batterien (Siemens Sirigor-Kühlelemente PKE 36 E 03). Die Regelgenauigkeit innerhalb der Versuchsdauer beträgt $\pm 0,0001^\circ$. Außerdem ist die Versuchsanordnung in einem thermostatisierten Raum untergebracht. Durch quasi-stetig geregelte Kühlung (mit Wasser von $+10^\circ$ Eintrittstemperatur, das einen Hochleistungsverdampfer speist) und Heizung ($1,5 \text{ kW}$) wird die sehr intensiv umgewälzte Raumluft auf $\pm 0,1^\circ$ konstant gehalten.

Abb. 3 zeigt das Schaltbild des Regelgerätes für den Peltier-Kühlstrom, das ähnlich aufgebaut ist, wie in einer früheren Veröffentlichung² beschrieben. Das Brückensignal ε liegt am Eingangsverstärker M_{V1} (transistorierter Gleichspannungs-Meßverstärker, Type M_V ; Hersteller: U. Knick, Berlin); die um den Faktor $k_1 = 1000$ verstärkte Ausgangsspannung kann an einem als Nullinstrument dienenden Mikroamperemeter (Type PMM 3 von Gossen, Erlangen; Bereich $\pm 50 \mu\text{A}$) abgelesen werden, dessen Empfindlichkeit sich so einregulieren läßt, daß ein Temperaturfehler von $\Delta T = 0,001^\circ$

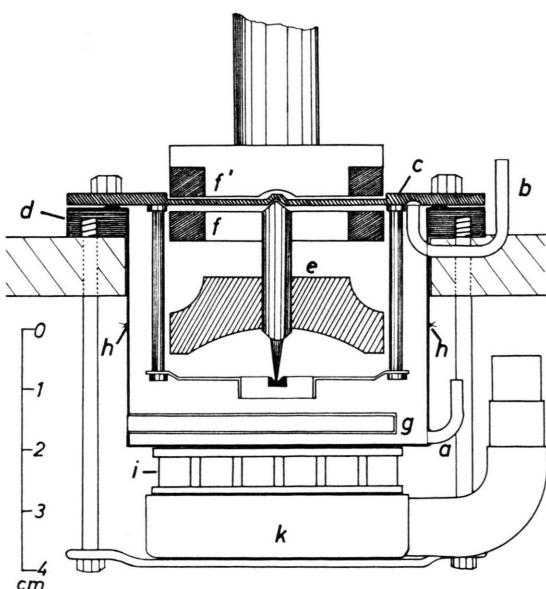


Abb. 2. Detailzeichnung des Mischgefäßes;
Erläuterungen siehe Text.

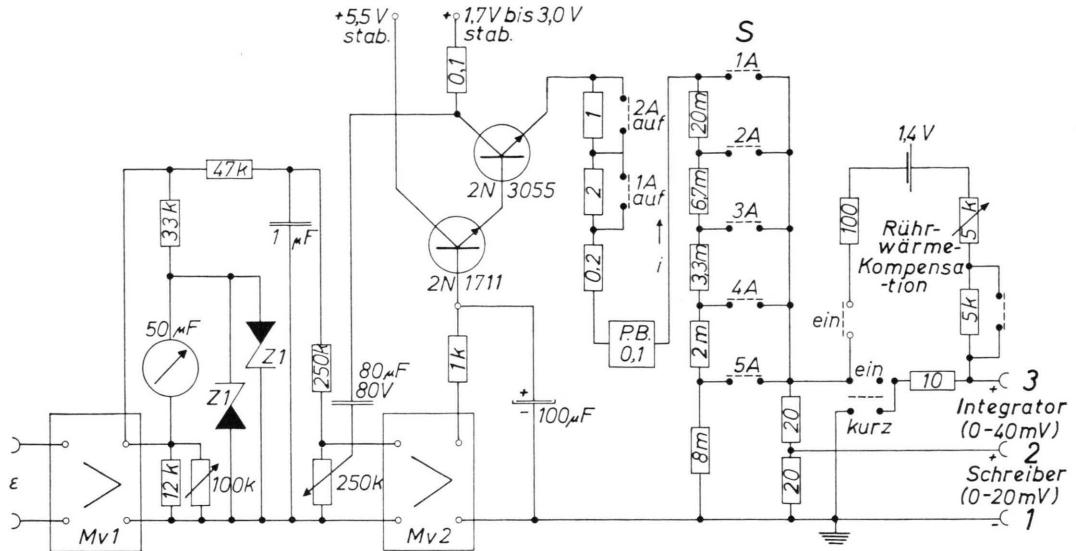


Abb. 3. Schaltkizze des Regelgerätes für den Peltier-Strom.

einen Ausschlag von einem Skalenteil hervorruft. Nach Siebung gelangt das verstärkte Brückensignal $k_1 \varepsilon$ an den Eingang eines zweiten, gleichartigen Verstärkers Mv_2 , dessen Verstärkungsfaktor k_2 an einem (nicht eingezeichneten) veränderlichen Widerstand auf Werte zwischen 50 und 350 eingestellt werden kann. Die Ausgangsspannung des zweiten Verstärkers liegt nach erneuter Siebung an der Basis des ersten Transistors einer Stromverstärker-Kaskade, die von einem geregelten Gleichspannungs-Stabilisator gespeist wird. Durch starke Gegenkopplung wird erreicht, daß eine gute Linearität zwischen Eingangssignal ε und Ausgangsstrom i besteht (P-Glied des PI-Reglers). Mit dem Drucktastenschalter S können wahlweise 5 verschiedene Meßbereiche eingeschaltet werden, in denen der durch die Peltier-Batterie (P.B.) fließende maximale Kühlstrom i auf Werte von 1 A, 2 A, ..., 5 A begrenzt ist, entsprechend maximalen Kompensations-Kühlleistungen zwischen 1,5 und 7 W. Die mit der P.B. in Serie liegenden Widerstände (Precistoren, Type MNZ/2 A von Burster, Gernsbach) sind so bemessen, daß der an ihnen liegende Spannungsabfall in allen Bereichen beim jeweiligen Maximalstrom zwischen den Anschlüssen 1 und 2 des Schreibers 20 mV und zwischen den Anschlüssen 1 und 3 des Integrators 40 mV beträgt. Die Regelsteilheit ist unabhängig vom Meßbereich und kann je nach den Versuchsbedingungen am Verstärker Mv_2 so eingestellt werden, daß Temperaturfehler zwischen $0,0015^\circ$ und $0,01^\circ$ den maximalen Kühlstrom hervorrufen. Sollen endotherme statt exotherme Wärmeeffekte kompensiert werden, so ist lediglich ein Umpolen der Peltier-Batterie erforderlich. Zur Stabilisierung des Regelsystems dient eine nachgebende Rückführung (I-Glied des PI-Reglers) in Form eines MP-Kondensators von $80 \mu\text{F}$; seine Wirksamkeit wird an einem $250 \text{k}\Omega$ -Potentiometer so abgestimmt, daß das Regelsystem kritisch einschwingt.

Vor dem Integratoreingang liegt die von einer 1,4 V

Mallory-Quecksilberbatterie gespeiste Rührwärmekompensation. Mit ihrer Hilfe wird der von dem zur Kompensation der Rührleistung erforderlichen Kühlstrom i_r verursachte Spannungsabfall durch eine einstellbare Gegenspannung kompensiert.

Der an die Buchsen 1 und 2 (Abb. 3) angeschlossene Kompensationsschreiber (20 mV-Bereich) registriert die Funktion $i(t)$; diese wird zur Kontrolle des Einschwingverhaltens des Regelgerätes, zur Bestimmung der Konstanten C_0/k_1 und k_2/k_1 der Steuerfunktion nach Gl. (20) und Gl. (21), zur Kontrolle der Kompensation der Rührleistung und zur Feststellung ihrer bis Versuchsende eingetretenen Änderung benötigt. Gleichzeitig wird der Integrator (Kompensationsintegrator für kleine Gleichspannungen nach WALISCH, vgl. ²⁾) an die Buchsen 1 und 3 (Bereich 0–40 mV) angeschlossen. Das Digitalzählwerk dieses Integrators zeigt die Funktion $\int i dt$ an, und zwar werden mit einer Stoppuhr die Zeiten, die zur Erreichung bestimmter Umdrehungswerte des Zählwerks benötigt werden, auf $\pm 0,1$ s abgelesen. Erfolgt die Auswertung nach Gl. (40), so muß zuvor die Integratorkennlinie an die Charakteristik der Peltier-Batterie angepaßt werden, wie dies in l.c.²⁾ beschrieben ist. Prinzipiell würde zur Bestimmung der Funktion $w_m(t)$ nach Gl. (12) eine Kenntnis der vom Schreiber registrierten Funktion $i(t)$ genügen; wegen der glättenden Wirkung der Integration und der höheren Ablesegenauigkeit ($\pm 0,1\%$) ist jedoch den Integratorablesungen der Vorzug zu geben.

Zur Bestimmung der Konstanten α_1 und α_2 der Charakteristik der Peltier-Batterie [Gl. (9)] erzeugt man im Heizer des Mischgefäßes durch Anlegen konstanter Gleichspannungen eine Anzahl konstanter Heizleistungen. Wenn sich das Regelgleichgewicht eingestellt hat, gilt $w_h = w_k$, d. h. Heizleistung und Kühlleistung sind identisch geworden. An einem mit dem Heizer in Serie liegenden Normalwiderstand von $0,1 \Omega$ wird mittels

eines Diesselhorst-Kompensators der Spannungsabfall gemessen, woraus man Heizstrom und Heizleistung berechnet. Mit demselben Kompensator wird auch der zugehörige Spannungsabfall zwischen den Klemmen 1 und 2 (Abb. 3) und damit i bestimmt, so daß man eine Anzahl von Funktionswerten $i = f(w_k)$ erhält.

Für die bei den Mischversuchen in jedem Kurvenzweig als primäre Meßergebnisse erhaltenen 20 bis 40 Funktionswerte $\int i \, dt$ wird zunächst unter Verwendung eines Digitalrechners ein Ausgleichspolynom von höchstens sechstem Grade berechnet und das günstigste Polynom mit dem kleinsten mittleren Fehler ausgewählt. Damit ist die Funktion $i(t)$ empirisch bekannt, so daß Gl. (12) und Gl. (28) analytisch ausgewertet werden können. Die numerische Auswertung der Endformel erfolgt wieder mit Hilfe des Digitalrechners, der als Endergebnis pro Kurvenzweig 20 oder mehr H^M -Werte in gleichen Intervallen des Molenbruchs (0,025) ausdrückt.

3. Anwendungsbeispiele

a) Das System Aceton – Chloroform

Handelsübliches Aceton wurde mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung geschüttelt, bis keine Entfärbung mehr eintrat, abdestilliert, dann 24 h über Sikkon (Fluka) und anschließend über Molekularsieb 4 Å (Merck) getrocknet. Zuletzt wurde es unter Stickstoff über eine automatische Vigreux-Kolonne mit 10 theoretischen Böden feinfraktioniert. $K_{p733} 55,1^\circ$; $n_D^{25} 1,3565$; $D_4^{25} 0,7851$. Das verwendete Chloroform (Merck, DAB 6) enthielt zur Stabilisierung 0,6–1,0% Äthanol. Es wurde zunächst 7–8-mal mit Wasser ausgeschüttelt, dann über CaCl_2 und über Sikkon (Fluka) getrocknet. Vor den Versuchen wurde es unter Stickstoff über eine automatische Vigreux-Kolonne mit 10 theoretischen Böden feinfraktioniert. $K_{p731} 60,0^\circ$; $n_D^{20,9} 1,4451$; $D_4^{25} 1,4799$.

Für einen typischen Versuch galten folgende Daten: $n_{\text{Chlf}}^0 0,7376$; $n_{\text{Acet}}^0 0,8042$; $v'/V = 5,319 \cdot 10^{-4} [\text{s}^{-1}]$; $\alpha_1 = 1,579 [\text{V}]$; $\alpha_2 = -0,045 [\Omega]$; bei Vorlage von CHCl_3 : $k_2/k_1 = 0,135 [\text{s}^{-1}]$; $C_0/k_1 = 1,115 [\text{V s}]$; $C(t_e)/k_1 = 1,115 + 7,84 \cdot 10^{-5} [\text{V s}]$; bei Vorlage von CH_3COCH_3 : $k_2/k_1 = 0,225 [\text{s}^{-1}]$; $C_0/k_1 = C(t_e)/k_1 = 3,509 [\text{V s}]$.

Abb. 4 gibt die integralen Mischungswärmen dieses Systems bei 25° wieder. Die beiden Kurvenäste, die von den Versuchen mit Vorlage von Aceton bzw.

von Chloroform herrühren, sind gesondert eingezzeichnet; sie treffen sich mit einer Abweichung von weniger als 1%, während die Reproduzierbarkeit von Einzelmessungen bei $\pm 0,5\%$ liegt. Die Kurve hat ihren Extremwert bei $H^M = -477 \text{ cal/Mol}$ und $N_{\text{CHCl}_3} = 0,57$. Die Exzeßvolumina ($V_{\max}^E = +0,05 \text{ ml/mol}$ bei $N_{\text{CHCl}_3} = 0,14$ und $V_{\min}^E = -0,152 \text{ ml/mol}$ bei $N_{\text{CHCl}_3} = 0,68$ nach ⁷) konnten bei der Auswertung unbedenklich vernachlässigt werden.

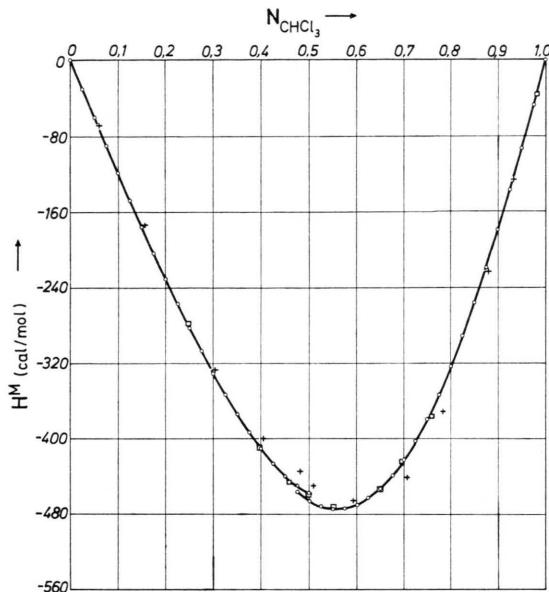


Abb. 4. Integrale Mischungswärmen des Systems Aceton–Chloroform bei 25° . ○ eigene Meßwerte; □ Meßwerte nach HIROBE ⁸; + Meßwerte nach CAMPBELL und KARTZMARK ⁹.

Zum Vergleich mit der Literatur sind die von HIROBE ⁸ mittels einer subtilen Meßtechnik ohne Luftraum über der Flüssigkeit ebenfalls bei 25° erhaltenen und als sehr zuverlässig anzusehenden Meßwerte eingetragen; die Übereinstimmung mit unseren Versuchsergebnissen ist praktisch vollkommen, was als Bestätigung für die Richtigkeit unseres Auswerteverfahrens gelten kann. Geringfügige, jedoch innerhalb der von den Autoren angegebenen Fehlergrenzen liegende Abweichungen ergeben sich gegenüber den gleichfalls eingetragenen Resultaten von CAMPBELL und KARTZMARK ⁹; diese wurden allerdings mit einer einfacheren Apparatur erhalten und können nicht die gleiche Genauigkeit beanspruchen.

⁷ A. N. CAMPBELL, E. M. KARTZMARK u. R. M. CHATTERJEE, Canad. J. Chem. **44**, 1183 [1966].

⁸ H. HIROBE, J. Fac. Sci. Imperial Univ. Tokyo, Sect. I, Vol. 1 [1925–29] 156.

⁹ A. N. CAMPBELL u. E. M. KARTZMARK, Canad. J. Chem. **38**, 652 [1960].

b) Das System Benzylacetat – Chloroform

Käufliches Benzylacetat (Schuchardt, München; Gehalt >98%) wurde nach Trocknung über Sikkon (Fluka) unter Stickstoff bei 35 Torr mittels einer 10-bödigen Vigreux-Kolonne fraktioniert. $K_p = 119^\circ$; $n_D^{25} = 1,4997$; $D_4^{25} = 1,0523$.

Abb. 5 zeigt die Funktion $H^M = f(N_{\text{CHCl}_3})$ bei 25° ; die Kurvenäste gehen auch hier trotz ihrer starken Unsymmetrie mit einer Abweichung von weniger als 1% ineinander über; der Extremwert liegt bei $H^M = -346 \text{ cal/mol}$ und $N_{\text{CHCl}_3} = 0,63$. Auch hier ist das Exzeßvolumen ($V_{\text{max}}^E = -0,18 \text{ ml/mol}$ bei $N_{\text{CHCl}_3} = 0,7$ nach ¹⁰⁾) so klein, daß es bei der Aus-

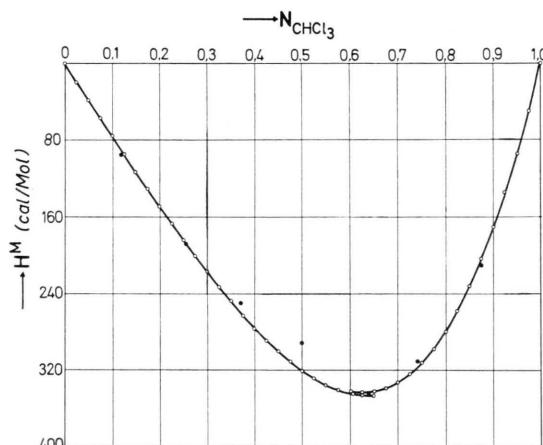


Abb. 5. Integrale Mischungswärmen des Systems Benzylacetat–Chloroform bei 25° . ○ eigene Meßwerte; ● Meßwerte nach MOORE und STYAN ¹⁰.

wertung unberücksichtigt bleiben konnte. Zum Vergleich sind die von MOORE und STYAN ¹⁰ mit einer einfacheren Apparatur (mit Luftraum über der Mischung) bei 25° erhaltenen Resultate eingetragen. Der Extremwert und ein Teil der Meßpunkte stimmen sehr gut mit unseren Ergebnissen überein; die Abweichungen der übrigen Meßpunkte liegen innerhalb der von den Autoren mit <5% angegebenen Fehlergrenzen.

c) Das System Pyridin – Chloroform

Das benützte Pyridin wurde nach Trocknung mit Kaliumhydroxid durch Destillation über eine automatische Füllkörperkolonne mit 50 theoretischen Böden gereinigt und anschließend über Molekular-

sieb 4 Å (Merck) aufbewahrt. $K_p = 114,6^\circ$; $n_D^{25} = 1,5071$; $D_4^{25} = 0,9774$.

In Abb. 6 ist die Funktion $H^M = f(N_{\text{CHCl}_3})$ wiedergegeben (25°); ihr Extremwert liegt bei $H^M = -478 \text{ cal/Mol}$ und $N_{\text{CHCl}_3} = 0,54$; die Abweichung von der Symmetrie ist also bei fast gleichen H^M -Werten etwas geringer als im System Aceton–Chloroform. Die Mischungswärmen dieses Systems wurden von MARVEL, COBLEY und GINSBERG ¹¹ bei 3° bestimmt; ihre Resultate sind in Abb. 6 eingetragen. Literaturangaben über die (wahrscheinlich kleinen) Exzeßvolumina liegen nicht vor; sie blieben bei der Auswertung unserer Meßresultate unberücksichtigt.

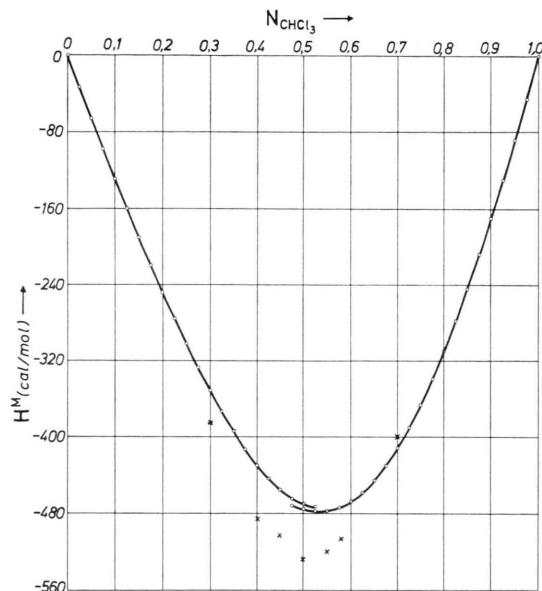


Abb. 6. Integrale Mischungswärmen des Systems Pyridin–Chloroform bei 25° . ○ eigene Meßwerte; × Meßwerte nach MARVEL, COBLEY und GINSBERG bei 3° .

Die Auswahl der vorliegenden Anwendungsbeispiele, bei denen es sich um Systeme mit spezifischen intermolekularen Wechselwirkungen handelt, erfolgte im Hinblick auf die geplante Interpretation der Kurven $H^M = f(N_A)$ im Rahmen von Gleichgewichtsmodellen (vgl. ¹²). Hierzu ist eine sehr genaue Kenntnis des Kurvenverlaufes, vor allem auch an den Rändern, erforderlich; die wenigen Meßpunkte, die bei Anwendung klassischer kalorimetrischer Methoden im allgemeinen zur Verfügung stehen, reichen für diesen Zweck nicht aus.

¹⁰ W. R. MOORE u. G. E. STYAN, Trans. Faraday Soc. **52**, 1559 [1956].

¹¹ C. S. MARVEL, M. J. COBLEY u. E. GINSBERG, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 3109 [1940].

¹² F. BECKER, H. D. PFLUG u. M. KIEFER, Z. Naturforsch. **23 a**, 1805 [1968].

Dem Institutedirektor, Herrn Prof. Dr. N. G. SCHMAHL, danken wir für das diesen Untersuchungen entgegengebrachte fördernde Interesse und für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und der Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf, haben unsere Arbeit durch Sachbeihilfen unterstützt, wofür wir ihnen auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Frau Dr. N. MAI danken wir für die Aufstellung der benötigten Rechenprogramme in ALGOL 60. Dem Direktor des Instituts für Angewandte Mathematik, Herrn Prof. Dr.-Ing. J. DÖRR, haben wir für die Überlassung von Rechenzeit auf der Electrologica X 1 zu danken. Schließlich gilt unser Dank den Herren G. DÜSTER, H. REICH und J. THOMÉ von den Institutswerkstätten für die sorgfältige Ausführung der beschriebenen Versuchsapparatur.

Excimerenfluoreszenz oligomerer Assoziate von 3,4-Benzpyren in wäßrigen Lauryl-Sulfonat-Lösungen

GÜNTHER RESKE

Institut für Physikalische Biochemie und Kolloidchemie im Institut für Physikalische Chemie
der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforsch. 24 a, 17—21 [1969]; eingegangen am 30. Juli 1968)

An Lösungen von 3,4-Benzpyren in wäßrigen Na-Laurylsulfonatlösungen wird etwa bei der doppelten kritischen Konzentration der Mizellbildung eine langwellige Fluoreszenz beobachtet, deren spektrale Zusammensetzung innerhalb der Toleranz der spektralen Zusammensetzung der Fluoreszenz des festen Kohlenwasserstoffs gleicht.

Wegen der eigenartigen Konzentrationsabhängigkeit wird diese Emission Excimeren zugeschrieben, die sich — in Analogie zum Excimeren-Mechanismus der Festkörperfluoreszenz von 3,4-Benzpyren — aus im Grundzustand vorliegenden Assoziaten bilden, die nach der Excimeren-Emission wieder zurückgebildet werden.

FÖRSTER und SELINGER¹ haben gezeigt, daß in Seifenlösungen von Pyren und 2-Methylnaphthalin mit Cetyl-dimethyl-benzylammoniumchlorid als Detergens der Konzentrationsumschlag der Excimerenfluoreszenz schon bei Konzentrationen auftritt, bei denen in entsprechenden mizelfreien organischen Lösungsmitteln noch die reine Monomerenfluoreszenz beobachtet wird^{2–8}. Zum dort beobachteten Konzentrationsumschlag stehen die Ergebnisse der Messungen an den Seifenlösungen nur dann in quantitativer Übereinstimmung, wenn als Lösungsvolumen nur das Volumen des hydrophoben Anteils betrachtet wird. Damit erhalten FÖRSTER und SELINGER¹ aus den gemessenen Intensitäten — mit einer reziproken Stern-Volmer-Beziehung für die Quantenausbeute der Excimerenfluoreszenz — Halbwerts-

konzentrationen des Fluoreszenzumschlags von im Mittel mehr als 1 Molekül Kohlenwasserstoff pro Mizelle (70 Moleküle 2-Methylnaphthalin bzw. 1,3 Moleküle Pyren).

In der folgenden Arbeit wird gezeigt, daß in Seifenlösungen auch Excimerenfluoreszenz auftreten kann, wenn nur ein kleiner Anteil der Mizellen mit Kohlenwasserstoff beladen ist. In wäßrigen 0,2-proz. Na-Laurylsulfonatlösungen solubilisiertes 3,4-Benzpyren emittiert bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 366 m μ eine breite Fluoreszenzbande mit dem Intensitätsmaximum bei ca. 500 m μ (siehe Abb. 1, Spektrum I; Abb. 2, Spektrum II) neben den Fluoreszenzbanden des freien Moleküls bei 406, 430, 457 und 485 m μ (siehe Abb. 1, Spektrum II). Die langwellige Emission ist der Fluoreszenz des festen

¹ Th. FÖRSTER u. P. SELINGER, Z. Naturforsch. 19 a, 38 [1964].

² Th. FÖRSTER u. K. KASPER, Z. Phys. Chem. N.F. 1, 275 [1954].

³ Th. FÖRSTER u. K. KASPER, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 59, 976 [1955].

⁴ E. DÖLLER u. Th. FÖRSTER, Z. Phys. Chem. N.F. 34, 132 [1962].

⁵ E. DÖLLER, Z. Phys. Chem. N.F. 34, 151 [1962].

⁶ J. B. BIRKS u. L. G. CHRITOPHOROU, Spectrochim. Acta 19, 401 [1963].

⁷ E. DÖLLER u. Th. FÖRSTER, Z. Phys. Chem. N.F. 31, 274 [1962].

⁸ Th. FÖRSTER, Pure Appl. Chem. 7, 73 [1963].