

Exzeßenthalpien des Systems $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ /Äthanol

M. Christahl und W. Peschel

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen,
Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Aachen

Z. Naturforsch. **37a**, 1461–1465 (1982); eingegangen am 2. September 1982

The Excess Enthalpy of the System $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ /Ethanol

For the binary system $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ /ethanol the integral enthalpies of mixing are experimentally determined. The mixing is exothermic, with an excess enthalpy increasing with salt concentration and reaction temperature as well. From the mathematical approximation of experimental data the differential enthalpies of solution and of dilution are obtained. It is concluded that the coordinated water molecules can only hardly be replaced by ethanol molecules.

Einleitung

Magnesiumjodid tritt als zentrales Zwischenprodukt in einigen Kreisprozessen zur thermochemischen Wasserspaltung auf [1–3], da es sehr leicht Jodwasserstoff durch einfache hydrolytische Spaltung freisetzt. Voraussetzung für die Hydrolyse ist jedoch die vorherige Trennung des Magnesiumjodides von Magnesiumjodat, mit dem es in diesen Prozessen simultan gebildet wird. Die Trennung gelingt z. B. durch eine Extraktion mit Äthanol [3], worin das Jodid gut, das Jodat dagegen kaum löslich ist. Die zur energetischen Prozeßbilanzierung erforderlichen Daten der Lösungsenthalpien sind für die Systeme MgJ_2/HJ [4] und $\text{MgJ}_2/\text{H}_2\text{O}$ [5] bekannt, nicht aber für MgJ_2 /Äthanol. In der vorliegenden Arbeit haben wir daher dieses System experimentell untersucht.

Das Magnesiumjodid ist stark hygroskopisch und liegt deshalb unter normalen Umgebungsbedingungen niemals rein, sondern in Form seiner stabilen hexa-, octa- oder deca-Hydrate vor [6]. Bereits Gay-Lussac beschreibt die heftige Reaktion von MgJ_2 mit Wasser [7], bei der Jod und Jodwasserstoff entwickelt wird. Aus der wäßrigen Lösung des MgJ_2 kristallisiert bei Raumtemperatur das octa-Hydrat [6].

In der vorliegenden Arbeit wird das Gemisch $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ /Äthanol formal als binäres System betrachtet. Der Verlauf der integralen molaren Exzeßenthalpie der Mischung wird in Abhängigkeit von der Salzkonzentration bei zwei verschiedenen Tem-

peraturen (30 °C und 50 °C) kalorimetrisch bestimmt und nach [8, 9] durch einen Ansatz dritter Ordnung rechnerisch approximiert. Nach Differentiation resultieren daraus die partiellen molaren Exzeßenthalpien der beteiligten Komponenten.

Material und Methode

Reagenzien

Äthanol, p. a. Qualität mit maximal 0,01% Wasser (Nr. 6012 Merck, Darmstadt) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Quecksilber, reinst Qualität (Nr. 4401 Merck, Darmstadt) wurde ebenfalls ohne weitere Reinigung eingesetzt.

$\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (Nr. 2698 JCN Pharmaceuticals Inc., USA) wurde ohne weitere Trocknung unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit benutzt. Das Präparat enthielt je nach Charge ca. 10% des Hexahydrates, so daß entsprechend der Bestimmung des Wassergehaltes (Methode: Karl Fischer) ein Hydrat der mittleren Zusammensetzung $\text{MgJ}_2 \cdot 7,8 \text{H}_2\text{O}$ vorlag.

Experimentelles

Die Messungen der integralen Exzeßenthalpien der binären Mischung $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ /Äthanol wurden mit einem dynamischen Wärmeflußkalorimeter, Typ C 80 (Setaram, Frankreich) durchgeführt. Die Vorgehensweise entsprach dem bereits an anderer Stelle beschriebenen Ablauf [9].

Ergebnisse

Die Bildung des binären Gemisches aus Magnesiumjodid-octa-Hydrat und Äthanol verläuft exo-

Reprint requests to Dr. Dr. M. Christahl, RWTH Aachen, Lehrstuhl für Techn. Thermodynamik, Schinkelstraße 8, D-5100 Aachen.

0340-4811 / 82 / 1200-1461 \$ 01.30/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

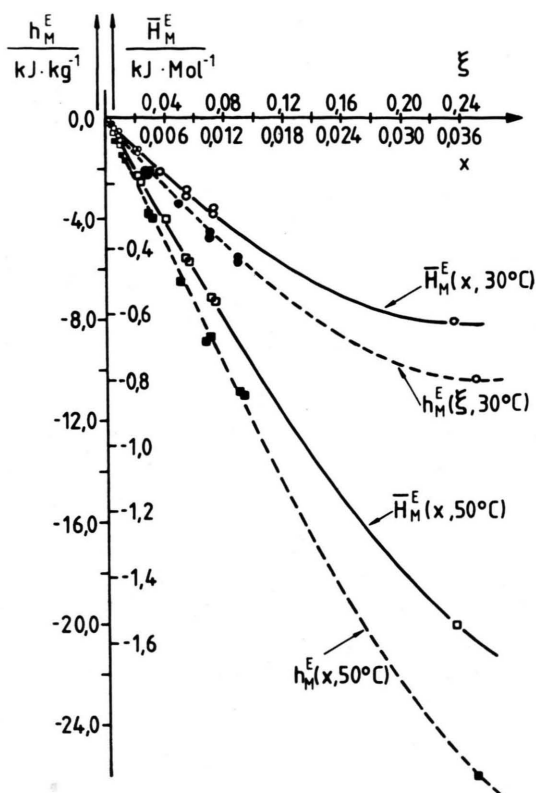


Abb. 1. Abhängigkeit der spezifischen integralen Exzeßenthalpie h_M^E vom Massenbruch ξ sowie der molaren integralen Exzeßenthalpie H_M^E vom Molenbruch x für die Mischung von $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ mit Äthanol; Temperatur 30°C und 50°C .

therm. Die freigesetzte integrale Exzeßenthalpie der Mischung nimmt mit steigender Salzkonzentration zunächst proportional zu, jedoch vermindert sich der Anstieg bereits im Bereich relativ niedriger Konzentrationen. Die je Mol der Lösung experimentell erhaltenen Werte der molaren integralen Exzeßenthalpie der Mischung (H_M^E) sind im H/x -Diagramm der Abb. 1 dargestellt. Die je kg der Lösung resultierenden Werte der spezifischen integralen Exzeßenthalpie der Mischung (h_M^E) zeigt das h/ξ -Diagramm der Abb. 1 ebenfalls. Der Mischungsvorgang erfolgt mit zunehmender Temperatur stärker exotherm.

Der in Abb. 1 dargestellte konzentrations- und temperaturabhängige Verlauf der gemessenen molaren integralen Exzeßenthalpie H_M^E läßt sich rechnerisch durch den Ansatz dritter Ordnung [8, 9]

$$H_M^E = \frac{\Delta H}{n_1 + n_2} = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2)], \quad (1)$$

mit ΔH : experimentell ermittelte Enthalpieänderung; n_1, x_1, n_2, x_2 : Molzahl, Molenbruch der Komponente 1 (Äthanol) bzw. der Komponente 2 ($\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$); $n: n_1 + n_2$ approximieren. Nach partieller Differentiation folgen daraus die molare differentielle Verdünnungsenthalpie

$$\begin{aligned} \bar{H}_1^E &= \left(\frac{\partial n \cdot H_M^E}{\partial n_1} \right)_{n_2} \\ &= x_2^2 [A + B(4x_1 - 1)], \end{aligned} \quad (2)$$

und die molare differentielle Lösungsenthalpie

$$\begin{aligned} \bar{H}_2^E &= \left(\frac{\partial n \cdot H_M^E}{\partial n_2} \right)_{n_1} \\ &= x_1^2 [A + B(1 - 4x_2)]. \end{aligned} \quad (3)$$

Der konzentrations- und temperaturabhängige Verlauf dieser partiellen molaren Exzeßenthalpien ist für beide Komponenten des Systems in Abb. 2 dargestellt, die zugehörigen Konstanten A, B von (1) bis (3) enthält die Tab. 1. Man erkennt deutlich, daß sich die differentielle Lösungs-, ebenso wie die integrale Mischungsenthalpie stark mit zunehmen-

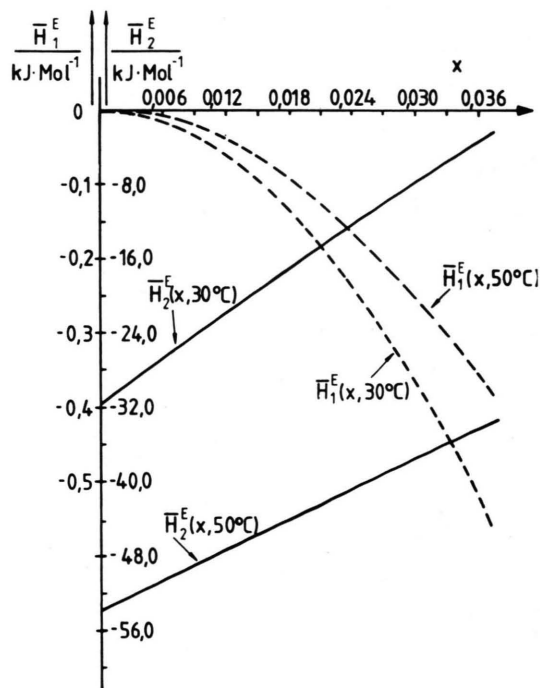


Abb. 2. Abhängigkeit der molaren differentiellen Verdünnungsenthalpie \bar{H}_1^E sowie der molaren differentiellen Lösungsenthalpie \bar{H}_2^E vom Molenbruch x für die Mischung von $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ mit Äthanol; Temperatur 30°C und 50°C .

Tab. 1. Konstanten zur Berechnung der molaren integralen Exzeßenthalpie der Mischung $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und Äthanol nach (1), sowie der molaren differentiellen Verdünnungs- und Lösungsenthalpien nach (2) bzw. (3) bei 30 °C und 50 °C.

| | System $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} / \text{Äthanol}$ | |
|--------------|---|---------|
| | 30 °C | 50 °C |
| A (kJ/Mol) | + 165,9 | + 66,0 |
| B (kJ/Mol) | − 197,9 | − 120,3 |

der Temperatur erhöht, während sich gleichzeitig die differentielle Verdünnungsenthalpie vermindert. Bemerkenswert erscheint ferner die nahezu lineare Verminderung der differentiellen Lösungsenthalpie mit zunehmender Salzkonzentration.

Die auf 1 Mol $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ bezogenen integralen Exzeßenthalpien $^*\bar{H}_M^E$ nehmen mit zunehmender Verdünnung stetig ab. Sie streben bei unendlicher Verdünnung den Grenzwerten $-32 \text{ kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$ (30 °C) bzw. $-54 \text{ kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$ (50 °C) zu (siehe Abb. 3), welche entsprechend

$$^*\bar{H}_M^E = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \bar{H}_2^E \tag{4}$$

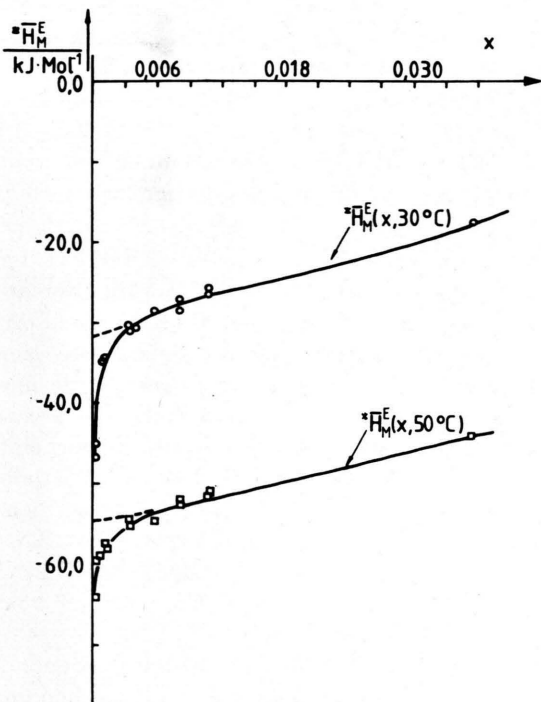


Abb. 3. Abhängigkeit der je Mol $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ bei der Mischung mit Äthanol entwickelten Exzeßenthalpie $^*\bar{H}_m^E$ vom Molenbruch x ; Temperatur 30 °C und 50 °C.

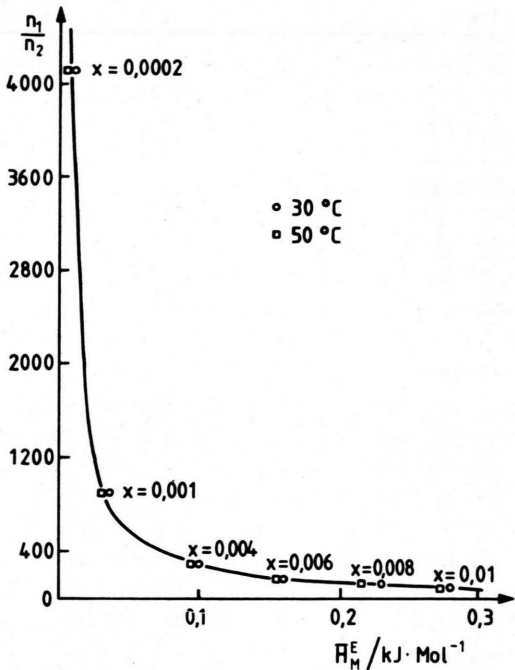


Abb. 4. Zusammenhang zwischen der molaren integralen Exzeßenthalpie \bar{H}_M^E für die Mischung von $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ mit Äthanol und dem molaren Verhältnis von Solvent und Salz ($n_1 : n_2$); Temperatur 30 °C und 50 °C.

mit denen der differentiellen Lösungswärmen (siehe Abb. 2) identisch sind. Tatsächlich werden diese Grenzwerte jedoch im Experiment nicht erreicht, vielmehr erfolgt bei Annäherung an den Bereich unendlicher Verdünnung eine Abweichung vom stetigen Verlauf der Meßwerte infolge einer nochmaligen Vergrößerung der pro Mol freigesetzten Exzeßenthalpie (siehe Abbildung 3). Ein analoges Verhalten wurde bereits für die Systeme $\text{LiX} / \text{Methanol}$, mit $\text{X} = \text{Br}^-$, ClO_4^- oder NO_3^- , beschrieben [10]

In Abb. 4 ist der Zusammenhang zwischen dem molaren Verhältnis der beiden im System enthaltenen Komponenten und der molaren integralen Exzeßenthalpie der Mischung dargestellt.

Daraus ist der überraschende Befund zu entnehmen, daß bereits bei der durchaus noch als stark verdünnt zu bezeichnenden Lösung mit $x = 0,004$, bei der pro Molekül $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 300 Moleküle Äthanol zur Verfügung stehen, eine deutliche Zunahme des exothermen Mischungsverhaltens erfolgt. Eine Temperaturabhängigkeit ist dabei praktisch nicht festzustellen.

Diskussion

Bei der Beurteilung von experimentell bestimmten integralen Exzeßenthalpien für die Mischung eines festen Salzes mit einem flüssigen Solvent ist stets zu beachten, daß die erhaltene Meßgröße auch die Schmelzenthalpie für die bei der jeweiligen Meßtemperatur resultierende unterkühlte Schmelze des Salzes enthält. Dieser Sachverhalt wurde bereits an anderer Stelle ausführlich diskutiert [9].

Die Löslichkeit des Magnesiumjodid-octa-Hydrates in Äthanol ist vergleichsweise gering. Bereits bei einem Molenbruch von $x = 0,04$ erkennt man in der Mischung eine flockige Trübung, während z. B. in den Systemen LiBr/Methanol und ZnBr_2 /Methanol auch noch bei $x = 0,3$ eine klare Lösung vorliegt [9]. Entsprechend der um den Faktor 10 geringeren maximalen Konzentration betragen auch die maximalen molaren und spezifischen integralen Exzeßenthalpien der Mischung im System $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ /Äthanol nur etwa 1/10 der für die vorgenannten Systeme gefundenen Werte.

Die niedrige Exzeßenthalpie der Mischung und die geringe Löslichkeit des $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ in Äthanol sind direkt miteinander korreliert; die gemeinsame Ursache ist die schlechte Solvatisierbarkeit des Hydrates durch Äthanol-Moleküle. Das Mg^{2+} -Ion weist mit einem Ionenradius von 0,65 Å und der Elektronegativität 1,2 dem Li^+ -Ion ähnliche Werte auf und sollte daher nahezu die gleiche Oberflächenladungsdichte und damit gleiche Polarisationsseigenschaften aufweisen. Tatsächlich ist das MgJ_2 bereits im kristallinen Zustand quasi vollständig durch die Umhüllung mit jeweils acht Wassermolekülen solvatisiert. Diese stark polarisierte Solvathülle schirmt die Umgebung gegen die Ladung des Mg^{2+} -Ions ab, so daß nur noch eine schwache Koordination von Äthanolmolekülen möglich ist. Geringe Löslichkeit und kleine Exzeßenthalpien der Mischung sind die Folge.

Besonders hervorzuheben ist die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit beim System $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ /Äthanol. Während bei den Systemen LiBr/Methanol bzw. ZnBr_2 /Methanol lediglich geringe Änderungen der Exzeßenthalpien bei zunehmender Temperatur auftreten [9], erfolgt im System $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ /Äthanol eine Verdoppelung der freigesetzten Wärmemenge bei einer Erhöhung der Mischungstemperatur von 30 °C auf 50 °C (siehe Abb. 1 und 3). Dieses

Verhalten deutet auf eine exotherme Reaktion zwischen MgJ_2 und Äthanol hin. Diese läuft offenbar erst bei erhöhter Temperatur und dem dadurch leichter möglichen dissoziativen Aufbrechen der wäßrigen Solvathülle verstärkt ab.

Das System $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ /Äthanol unterscheidet sich also von den Systemen LiBr/Methanol und ZnBr_2 /Methanol durch geringere Löslichkeit, kleinere molare und spezifische Exzeßenthalpien der Mischung, sowie durch eine verstärkte Temperaturabhängigkeit. Im Gegensatz dazu sind die je Mol Salz entwickelten integralen Exzeßenthalpien der Mischung ($^*\bar{H}_M^E$) in allen drei Systemen von gleicher Größenordnung. Bei Raumtemperatur resultieren in Methanol die Werte $-64,5 \text{ kJ/Mol LiBr}$ und $-50,4 \text{ kJ/Mol ZnBr}_2$ [9], in Äthanol $-46,0 \text{ kJ/Mol MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Der Grenzwert wird für $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ erst bei unendlicher Verdünnung erreicht, bei der die Menge des Hydratwassers gegenüber der Äthanolmenge vollständig zu vernachlässigen ist. Man entnimmt aus Abb. 3, daß erst bei Konzentrationen $x = 0,004$ die H_2O -Solvathülle des MgJ_2 vollständig abgestreift und durch Äthanol ersetzt wird, was zur nochmaligen exothermen Enthalpieänderung führt. Dieser Effekt wurde bei den vollständig getrockneten Salzen LiBr und ZnBr_2 in Methanol nicht beobachtet, vielmehr wurden die entsprechenden Grenzwerte asymptotisch erreicht [9]. Dagegen wird aber der genannte Effekt für die gleichen Systeme in [10] beschrieben, so daß dort die Verwendung von nicht vollständig getrocknetem LiBr angenommen werden muß.

Aus der Abb. 4 ist zu entnehmen, daß bei der Konzentration $x = 0,004$, bei der die wäßrige Solvathülle des MgJ_2 vollständig abgestreift wurde (s.o.), etwa 300 Moleküle Äthanol pro Salz-molekül zur Verfügung stehen. Für LiBr in Methanol wurde eine innere Solvathülle aus vier und eine äußere aus sechs Methanolmolekülen gefunden [9]. Es erscheint daher überraschend, daß mindestens 300 Äthanolmoleküle erforderlich sind, um das Wasser aus einem Molekül $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ zu verdrängen. Die H_2O -Solvathülle ist offensichtlich im $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ sehr fest koordiniert.

Die Arbeit wurde finanziell aus Mitteln des Sonderforschungsbereiches 163 an der RWTH Aachen gefördert.

- [1] T. Hakuta, K. Haraya, T. Sako, and N. Ito, A Study on the Mg/J_2 Thermochemical Cycle for the production of H_2 , Proc. 3rd. World Hydrogen Energy Conference, Tokio 1980, p. 311.
- [2] M. Christahl, Status report: experimental work on thermochemical hydrogen production, 15th Meeting Coop. Agreem. Thermochem. Prod. of Hydr., Ispra (Italien) 1981.
- [3] M. Christahl, Studie zur Wasserspaltung mit Jod und thermoanalytische Stoffdatenbestimmung für die Jodide und Jodate der Erdalkalimetalle. Dissertation, RWTH, Aachen 1982.
- [4] A. Finch, P. J. Gardner, and C. J. Steadman, Canad. J. Chem. **46**, 3447 (1968).
- [5] Lange's Handbook of Chemistry: Heats of Solution, McGraw-Hill Book Company, New York 1967.
- [6] Comprehensive Inorganic Chemistry (1973), Pergamon Press Ltd.
- [7] L. J. Gay-Lussac, Ann. Chim. **91**, 155 (1814).
- [8] O. Redlich and A. T. Kister, Ind. Eng. Chem. **40**, 345 (1948).
- [9] M. Christahl and J. Thönnissen, Z. Naturforsch. **37a**, 224 (1982).
- [10] P. A. Skabiceskij and I. I. Klementa, VINITI **1221**, 1 (1976).