

Prof. Dr. Friedrich Becker

Institut für physikalische und theoretische
Chemie der Universität Frankfurt am Main

Das Interesse an der Mischungskalorimetrie von Flüssigkeiten ist in den letzten Jahren ganz erheblich gestiegen, weil sie sich als eine der wirksamsten Methoden zur Untersuchung intermolekularer Wechselwirkungen erwiesen hat. Mit ihrer Hilfe ist es gelungen, eine Reihe von bisher unbekannt oder völlig unbeachtet gebliebenen Wechselwirkungstypen nachzuweisen, die für das thermodynamische Verhalten reiner Flüssigkeiten und ihrer Mischungen entscheidend sind.

Im Vergleich mit den anderen kalorimetrischen Meßmethoden weist die Aufgabenstellung der Mischungskalorimetrie zwei Besonderheiten auf:

- (1) Es ist der Verlauf der Funktion $H^E(N)$ im gesamten Molenbruchbereich von $0 < N < 1$ mit möglichst hoher Auflösung und gleichbleibender Genauigkeit, d.h. bei Mischungsverhältnissen zwischen 0 und ∞ , zu bestimmen.
- (2) Zur Vermeidung von Verdampfungsfehlern ist die Vermischung ohne Luftraum über der Flüssigkeit durchzuführen.

Da die klassischen Methoden der punktweisen Bestimmung von $H^E(N)$ extrem zeitaufwendig sind, führt man in den modernen Mischungskalorimetern den Vermischungsprozeß stetig oder inkrementweise derart durch, daß dabei in einem Arbeitsgang ein möglichst großer Molenbruchbereich durchlaufen wird. Neben der eigentlichen kalorimetrischen Messung, z.B. durch quasi-isotherme Wärmeflußkalorimetrie oder durch Differentialkalorimetrie, ist daher die genaue Dosierung der Komponenten das wichtigste meßtechnische Problem.

Es wird eine vergleichende Übersicht der Meßprinzipien, der Konstruktion und der Arbeitsweise der zur Zeit wichtigsten Mischungskalorimeter mit Beispielen für ihre Leistungsfähigkeit gegeben. Ober einige besonders interessante Ergebnisse der Mischungskalorimetrie aus den letzten Jahren wird kurz berichtet.