

Ideale und beschränkt-ideale Mischungen.

Von

L. Ebert und H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 10. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

A. Einleitung.

Bekanntlich besteht die Definition einer *idealen* Mischung in der gleichzeitigen Erfüllung von *drei* voneinander *unabhängigen* Bedingungen, die am einfachsten aus dem Verhalten idealer Gasmischungen abzuleiten sind:

$$\Delta H = 0, \quad (1)$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{id}} = -R \cdot \sum x_i \ln x_i, \quad (2)$$

$$\Delta V = 0. \quad (3)$$

Aus (1), (2) und (3) folgt für die freie Mischungsenthalpie einer idealen Mischung:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{id}} = -T \Delta S_{\text{id}}, \quad (4)$$

so daß man praktisch jedes beliebige Tripel aus den vier Bedingungen (1) bis (4) zur Definition bzw. experimentellen Prüfung eines Gemisches auf Idealität benutzen kann.

Für *kondensierte* Mischphasen kann weiter aus (1), (2) und (3) abgeleitet werden, daß ideale Mischungen im unterkritischen Gebiet für alle Konzentrationen und Temperaturen dem *Raoult'schen* Gesetz gehorchen müssen:

$$p_{\text{id}} = p_A + p_B = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B. \quad (5)$$

Praktisch wird zur experimentellen Prüfung kondensierter Mischungen meist das Tripel der Bedingungen (1), (3) und (5) herangezogen, weil ΔS nicht leicht direkt meßbar ist. Ist ΔG direkt zugänglich, wie z. B. aus p , p_A und p_B oder durch Messung von elektromotorischen Kräften, so kann auch das Tripel (1), (3) und (4) benutzt werden.

Die bisher experimentell als ideal gekennzeichneten binären *flüssigen* Mischungen lassen sich nach dem chemischen Aufbau ihrer Mischungspartner in folgende Hauptgruppen gliedern:

- I. Gemische von Molekülen mit isotopen Atomen;
- II. Gemische optischer Antipoden;
- III. Gemische von Stereoisomeren;
- IV. Gemische von Strukturisomeren;
- V. Gemische von Nachbarn in homologen Reihen;
- VI. Gemische, deren Komponenten sich nur in der Art des substituierten Halogens, bzw. Pseudohalogen nach *H. G. Grimm* unterscheiden;
- VII. Gemische von sonstigen Stoffen, deren Moleküle genügend ähnlich sind. —

Wir betrachten hier zunächst nur Stoffe, die in Schmelze und Gitter aus Neutralmolekülen aufgebaut sind. Ionengitter bzw. -schmelzen, ebenso Metalle werden nicht besprochen.

Viele der im *flüssigen* Zustand als praktisch ideal befundenen Mischungspaare dieser Aufstellung erweisen sich im *festen* Zustand nicht mehr als ideal, ja nicht einmal mehr als lückenlos mischbar. Hierin machen sich verständlicherweise die im *festen* Zustand für die gegenseitige Austauschbarkeit der Gitterbausteine im Vergleich zum *flüssigen* Zustand viel schärferen Auswahlregeln bemerkbar. Es scheint daher nützlich, die Gesamtheit aller im *flüssigen* Zustand experimentell als ideal befundenen Stoffpaare zu unterteilen in solche, die

- a) auch im *festen* Zustand lückenlos mischbar sind, und solche, die
- b) sich im *festen* Zustand nicht lückenlos mischen, sondern entweder ein Eutektikum oder eine feste Verbindung bilden.

Die Gruppe a) wird später einmal noch unterteilt werden müssen, da die festen Mischphasen selbst noch in ideale und nicht ideale zu gliedern sind, was experimentell außer durch Nachprüfung von Gl. (1) bis (5) auch an der Form der Schmelzkurven erkannt werden kann. Wir wollen hiervon zunächst noch absehen und schlagen einstweilen vor, nur die Gruppe a) schlechtweg als „ideale“, die Gruppe b) dagegen als „beschränkt-ideale“ Mischungen zu bezeichnen.

B. Die Klassifizierung der Hauptgruppen nach den experimentellen Ergebnissen.

Um die verschiedenen oben genannten Stoffgruppen im Sinne dieser Systematik diskutieren zu können, war es in erster Linie notwendig, die nötigen grundlegenden thermodynamischen Größen und einen Teil der Zustandsdiagramme zu ergänzen bzw. nachzuprüfen (vgl. Teil E.). Ferner sollte bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten anderer physi-

kalischer Konstanten bzw. molarer Größen von idealen flüssigen Mischungen, und zwar sowohl für „ideale“ als auch für „beschränkt-ideale“ Systeme geprüft werden, um eventuelle Regelmäßigkeiten festzustellen.

Tabelle 1. „Ideale“ Systeme.

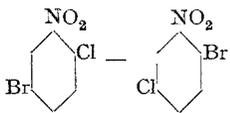
Gruppe	Nr.	System	ΔH	ΔV	Z. D.	ΔE	ΔP	$\Delta \eta$
I	1	H ₂ O—D ₂ O	0	((—))	<i>M</i>			
I	2	CH ₃ COCH ₃ — CD ₃ COCD ₃	0		[<i>M</i>]			
II	1	d—l-Kampfer	[0]	[0]	<i>M</i>			
III	1	Methylfumarat— -maleinat	[0]	[0]	<i>M</i>			
VI	1	C ₂ H ₅ Br—C ₂ H ₅ J	(+)	0	<i>M</i>	— 1,6	0	— 1,8
VI	2	C ₆ H ₅ Cl—C ₆ H ₅ Br	((+))	0	<i>M</i>	0	0	— 2,5
VI	3	1,2-Dichloräthan— 1,2-Dibromäthan	(+)	(—)	<i>M</i>	— 1,3	+ 2,7	— 6,6
VI	4		[0]		<i>M</i>			
VI	5	C ₆ H ₅ Cl—C ₆ H ₅ CH ₃	((—))	((—))	<i>M</i>	(—)	+ 7,8	(+)

Tabelle 2. „Beschränkt-ideale“ Systeme.

Gruppe	Nr.	System	ΔH	ΔV	Z. D.	ΔE	ΔP	$\Delta \eta$
II	2	d—l-Chloräpfel- säure	[0]	[0]	<i>E</i>			
II	3	d—l-Bromkampfer	[0]	[0]	<i>MV</i>			
III	2	Fumarsäure-Malein- säure	[0]	[0]	<i>E</i>			
III	3	cis—trans-Dichlor- äthylen	[0]	[0]	<i>E</i>			
IV	1	ortho—para-Xylol	0	0	<i>E</i>	— 1,9		— 1,3
IV	2	ortho—meta-Xylol	0	0	<i>E</i>	— 1,2		— 1,6
IV	3	normal—iso-Pentan	[0]	[0]	<i>E</i>			
IV	4	ortho—meta-Kre- sol	[0]	0	<i>MV</i>			— 5,6
V	1	CH ₃ OH—C ₂ H ₅ OH	((+))	0	<i>E</i>	0		— 4,8
V	2	Methylacetat—Äthyl- acetat	(+)	0	<i>E</i>	0	0	— 0,8
V	3	C ₆ H ₆ —C ₆ H ₅ CH ₃	(+)	0	<i>E</i>	(—)	(0)	— 1,9
VII	1	C ₆ H ₆ —CCl ₄	(+)	0	<i>MV</i>	— 1,8	0	— 1,0
VII	2	C ₆ H ₅ CH ₃ —CCl ₄	((—))	0	<i>MV</i>	(+)	((+))	— 3,7
VII	3	C ₆ H ₆ —C ₆ H ₅ Cl	((—))	0	<i>E</i>	((—))	+ 9,0	— 0,9
VII	4	C ₆ H ₆ —C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	((—))	((—))	<i>E</i>	— 5,0	((+))	— 7,6
VII	5	Benzol—1,2-Dichlor- äthan	(+)	((+))	<i>E</i>	— 2,2	+ 1,2	— 10,2

Tabelle 1 und 2 enthalten die wichtigsten, genügend vollständig untersuchten Systeme, bei denen sämtlich das *Raoult'sche* Gesetz für die flüssigen Phasen mit nur sehr geringen Abweichungen gilt; diese Feststellung kann allerdings bei dem jetzigen Stande der Dampfdruckmessung bestimmt kein besonders scharfes Kriterium sein.

Spalte 1 enthält die Gruppennummer, Spalte 2 die Systemnummer innerhalb der Gruppe, Spalte 3 das System. Spalte 4 enthält die maximale Mischungsenthalpie/Mol Mischung, wobei ein + eine endotherme und ein — eine exotherme Mischungsenthalpie bedeutet; eine Null heißt: $\Delta H < 5$ cal/Mol; die doppelte Klammer bedeutet $\Delta H < 10$ cal/Mol und die einfache Klammer $\Delta H < 20$ cal/Mol. Spalte 5 beinhaltet die Volumeffekte. Hier wie in Spalte 7, 8 und 9 bedeutet eine Null, daß die maximale Abweichung $< 0,2\%$, eine Doppelklammer, daß die maximale Abweichung $< 0,3\%$, eine einfache Klammer, daß sie $< 0,5\%$ ist und das einfache Vorzeichen, daß sie um 1% liegt. Spalte 6 bezeichnet das Zustandsdiagramm (M = Mischkristalle, E = Eutektikum und MV = Molekülverbindung). Die Spalten 7, 8 und 9 enthalten die maximalen Abweichungen der molaren Oberflächenspannungen, der Molpolarisationen und der Viskositäten vom additiven Verhalten, wobei sinngemäß ein + einer überadditiven und ein — einer unteradditiven Abweichung entspricht. In einer eckigen Klammer stehende Werte sind, da die Originalarbeiten uns nicht zugänglich waren, dem Buche von *J. Timmermans*: „Les solutions concentrées“, Paris 1936, entnommen.

Die Molrefraktionen sind bei allen Systemen innerhalb der Fehlergrenzen additiv.

C. Bemerkungen zu den einzelnen Gruppen.

In Gruppe I sind *alle* Mischungen ideal, da hier alle bekannten Voraussetzungen für lückenlose Mischkristallbildung erfüllt sind. Zur Verdeutlichung hierfür haben wir nur zwei besonders ungünstige Systeme^{1, 2, 3} ausgewählt.

In Gruppe II (Gemische optischer Antipoden) kann man im festen Zustand drei Fälle unterscheiden:

1. Lückenlose Mischkristalle (System II/1)^{4, 5},
2. einfaches Eutektikum (System II/2)^{4b} und
3. Verbindungsbildung, bei sehr verschiedener Stabilität der Molekülverbindung und sicher auch sehr verschiedener Ausdehnung der Homogenitätsbereiche (System II/3).^{4b} Über die Strukturbedingungen, von denen das Verhalten der Kristallphasen abhängt, vgl.⁶

Auch in Gruppe III (Stereoisomere) finden wir wie bei Gruppe II

¹ *E. Doehlemann* und *E. Lange*, Z. physik. Chem., Abt. A **173**, 295 (1935).

² *D. B. Luten jr.*, Physic. Rev. (2), **45**, 161 (1934); Chem. Zbl. **1934 I**, 2542.

³ *V. K. La Mer* und *W. N. Baker*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2641 (1934).

⁴ *J. Timmermans*, Les solutions concentrées, Paris, 1936: a) S. 11; b) S. 31; c) S. 48 und 59; d) S. 58; e) S. 50; f) S. 49 und 62; g) S. 52; h) S. 55.

⁵ *J. D. M. Ross* und *J. C. Somerville*, J. chem. Soc. London **1926**, 2770.

⁶ *A. Neuhaus*, Chemie **57**, 36 (1944).

teils Mischkristallbildung (System III/1)^{4c, 7} und teils Eutektika (System III/2)^{4a} und (System III/3).^{4d} Demnach zeigt das Paar: Fumar-Maleinsäure ein Eutektikum, während bereits die Methylester Mischkristalle bilden.

Zur Gruppe IV (Strukturisomere) zählen viele im flüssigen Zustand ideale Mischungen, deren Moleküle aber doch schon so verschiedenen Bau haben, daß alle im festen Zustand nur beschränkt mischbar sind (System IV/1)^{8, 4e, 9}, (System IV/2)^{8, 4e, 9}, (System IV/3)^{4f} und (System IV/4).^{4f, 4g, 10}

In der wichtigen Gruppe V (aufeinanderfolgende Glieder homologer Reihen) zeigen alle Systeme mit nicht zu langer Paraffinkette, bei denen eine CH₂-Gruppe noch einen erheblichen Teil des Gesamtmoleküls darstellt, Eutektika (System V/1),^{11, 12, 13, 14, 15} (System V/2)^{8, 11c, 16} und (System V/3).^{11c, 17, 8, 18, 19, 20, 21} Bei längeren Ketten tritt weitgehend Mischbarkeit im festen Zustand auf. So sind die Paare n-Hexadekan/n-Heptadekan und n-Heptadekan/n-Oktadekan lückenlos mischbar (vgl. die Übersicht und Begründung bei *A. Neuhaus*⁶). Da sonst aber keine physikalischen Größen dieser Systeme bekannt sind, haben wir diese in unsere Tabellen nicht aufgenommen.

Der Großteil der Gruppe VI (Gemische, deren Komponenten sich nur in der Art des substituierten Halogens unterscheiden) sind im festen

⁷ *R. Schmidt*, Z. physik. Chem., Abt. B 1, 208 (1928).

⁸ *R. Kremann*, *R. Meingast* und *F. Gugl*, Mh. Chem. 35, 1235 (1914).

⁹ *R. Kremann* und *R. Meingast*, Mh. Chem. 35, 1323 (1914).

¹⁰ *J. Kendall* und *J. J. Beaver*, J. Amer. chem. Soc. 43, 1853 (1921).

¹¹ a) *E. Bose*, Crit. Tab. V, 158; b) *H. Hirobe*, Land. Börnst. II Erg., 1559; c) *G. C. Schmidt*, Z. physik. Chem. 121, 221 (1926).

¹² *R. Kremann*, Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe, S. 173. Leipzig. 1928.

¹³ *S. Saggir*, Chem. Zbl. 1930 I, 3015.

¹⁴ *J. L. R. Morgan* und *A. J. Scarlett jr.*, J. Amer. chem. Soc. 39, 2275 (1917).

¹⁵ *W. Herz* und *F. Kuhn*, Z. anorg. allg. Chem. 58, 159 (1908). — *E. C. Bingham*, *G. F. White*, *A. Thomas* und *J. L. Chadwell*, Z. physik. Chem. 83, 652 (1913). — *W. Herz*, Z. anorg. allg. Chem. 104, 47 (1918). — *H. Goldschmidt* und *H. Aarflot*, Z. physik. Chem. 122, 374 (1926). — *J. L. Whitman* und *R. S. Spencer*, J. Amer. chem. Soc. 50, 1841 (1928).

¹⁶ *H. M. Chadwell*, J. Amer. chem. Soc. 48, 1912 (1926).

¹⁷ *E. Baud*, Bull. Soc. Chim. France (4), 17, 329 (1915).

¹⁸ *R. Kremann*, *F. Gugl* und *R. Meingast*, Mh. Chem. 35, 1365 (1914). — *V. C. G. Trew* und *J. F. Spencer*, Trans. Faraday Soc. 1936 I, 704.

¹⁹ *S. Mitsukuri* und *A. Nakatsuchi*, Chem. Zbl. 1926 II, 545; Friedländer XIII, 316.

²⁰ *J. W. Williams* und *J. J. Krchma*, J. Amer. chem. Soc. 48, 1888 (1926); a) ebenda 49, 1676 (1927). — *G. Grützmacher*, Z. Physik 28, 342 (1924).

²¹ *W. Herz* und *G. Scheliga*, Z. anorg. allg. Chem. 169, 166 (1928). — *H. Kuhara*, Tab. ann. IX, 42 (1931).

Zustand lückenlos mischbar; jedenfalls gilt dies ganz allgemein für die höheren Halogene Cl, Br und J. Als Beispiele bringen wir: (System VI/1),²² (System VI/2),^{23, 8, 9, 18, 24, 20, 25} (System VI/3)¹⁷ und (System VI/4).^{4h} Doch kommen auch bei dieser Gruppe Systeme mit Eutektikum vor, z. B.: Fluorbenzol/Chlorbenzol.²⁶

Auch beim Austausch von Halogen (Cl, Br) gegen CH₃, entsprechend dem *Grimmschen* Hydridverschiebungssatz, gibt es beide Typen:

- a) Mischkristallbildung: (System VI/5)^{27, 28, 29} und
- b) Eutektikum: z. B. p-Nitrotoluol/p-Nitrobrombenzol.²⁶

Mangels der Kenntnis anderer physikalischer Größen wurden die Systeme mit Eutektika von uns nicht tabelliert. Vgl. zu den Zustandsdiagrammen der Gruppe VI auch *A. Neuhaus*,⁶ *A. Kofler*³⁰ und *M. Brandstätter*.³¹

Alle Systeme der Gruppe VII (Gemische sonstiger Stoffe mit genügend ähnlichen Molekülen) zeigen bereits in flüssiger Phase gewisse Abweichungen von den Bedingungen (1) bis (4). Sie bilden auch alle im festen Zustand Eutektika, stellen somit die Grenze dar zwischen den „beschränkt-idealen“ und bereits deutlich nicht idealen Systemen (System VII/1),^{17, 11b, 32, 12, 11c, 33, 34, 20a, 20, 35, 21a} (System VII/2),^{17, 12, 36, 35} (System VII/3),^{37, 20a, 20, 28, 38, 39} (System VII/4)^{12, 11c, 20a, 20, 40, 41} und (System VII/5).⁴²

²² *C. W. Kanolt*, Tab. ann. VII/1, 179 (1930).

²³ *S. Young* und *E. C. Fortey*, Proc. chem. Soc. London 18, 216 (1902).

²⁴ *P. Pascal*, Bull. Soc. Chim. France 13, 744 (1913).

²⁵ *V. Unkowskaja* und *E. Wolowa*, Chem. Zbl. 1926 I, 2646.

²⁶ *H. G. Grimm* und Mitarbeiter, Z. physik. Chem., Abt. B 14, 169 (1931).

²⁷ *C. E. Linebarger*, J. Amer. chem. Soc. 17, 705 (1895).

²⁸ *J. L. R. Morgan* und *M. A. Griggs*, J. Amer. chem. Soc. 39, 2261 (1917). — *N. A. Yajnik*, *R. K. Sharma* und *M. C. Bharadwaj*, Chem. Zbl. 1926 II, 2147.

²⁹ *N. A. Yajnik*, *M. D. Bhalla*, *R. C. Tabwar* und *M. A. Soofi*, Z. physik. Chem. 118, 305 (1925).

³⁰ *A. Kofler*, Mikromethoden, S. 107. Innsbruck. 1947.

³¹ *M. Brandstätter*, Mh. Chem. 76, 350 (1946); 77, 7 (1947); 78, 217 (1948).

³² *Ch. G. Boissonnas* und *M. Chruchaud*, Helv. chim. Acta 27, 994 (1944).

³³ *E. Baud*, Crit. Tab. IV, 98. — *J. Linard*, Bull. Soc. chim. Belgique 34, 363 (1925).

³⁴ *O. Faust*, Z. anorg. allg. Chem. 154, 61 (1926). — *D. L. Hammick*, J. chem. Soc. London 1929, 754.

³⁵ *J. J. Krchma* und *J. W. Williams*, J. Amer. chem. Soc. 49, 2408 (1927).

³⁶ *A. J. Staverman*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 1081 (1940).

³⁷ *K. Merkel*, Nova Acta Leopoldina 9, 263 (1940).

³⁸ *C. P. Smyth*, *S. O. Morgan* und *J. C. Boyce*, J. Amer. chem. Soc. 50, 1536 (1928). — *J. Rolinski*, Physik. Z. 29, 662 (1928). — *R. N. Kerr*, J. chem. Soc. London 1926, 2798.

³⁹ *J. Meyer* und *B. Mylius*, Z. physik. Chem. 95, 349 (1926).

⁴⁰ *S. Yamamura*, Bull. chem. Soc. Japan 1, 183 (1926).

Zusammenfassend gehören also zu den *idealen* Systemen *alle* Stoffpaare der Gruppe I, der größte Teil der Gruppe VI sowie gewisse strukturell bevorzugte Vertreter der Gruppen II, III und V, dagegen *keines* der Gruppen IV und VII. *Beschränkt-ideale* Systeme sind *alle* Stoffpaare der Gruppen IV und VII, fast alle der Gruppe V sowie Teile der Gruppen II und III, einzelne der Gruppe VI, dagegen *keines* der Gruppe I. Die vorgeschlagene Unterteilung läßt sich also aus dem Molekülbau gut begründen.

Der nächste Schritt sollte — wie oben erwähnt — die genauere Untersuchung der festen Mischkristallphasen sein, um deren ideales oder in bestimmtem Sinne nicht ideales Verhalten zu ihrer genaueren Klassifizierung ausnützen zu können. Da hier aus Röntgenstrukturbestimmungen der Molekül- und der Gitterbau zugänglich sind, wird man die Bedeutung bestimmter Strukturmerkmale für das Verhalten der festen Mischphasen zweifellos genauer erkennen können, als es für flüssige Mischphasen möglich ist.

D. Die Abweichungen der physikalischen Größen E , P und η vom additiven Verhalten.

Es war von Interesse, bei den angeführten Systemen auch die Richtung und Größe der Abweichungen der molaren Oberflächenspannung, Molpolarisation und Viskosität vom additiven Verhalten daraufhin zu prüfen, ob sich in den Gruppen der *idealen* und *beschränkt-idealen* Stoffpaare Regelmäßigkeiten finden lassen.

Dies ist tatsächlich der Fall, denn Tabelle 1 und 2 zeigen, daß

1. die *molaren Oberflächenspannungen* *keine* oder nur *unteradditive* Abweichungen, bis zu maximal 5,0% (System VII/4), aufweisen;
2. die *Molpolarisationen* entweder *additiv* oder *überadditiv* sind (Systeme eines Nichtdipols mit einem Dipol zeigen dabei verständlicherweise die größten Effekte; vgl. hierzu die Systeme VI/5 und VII/3);
3. die *Viskositäten* immer *unteradditiv*, mit einer Ausnahme (System VI/5), sind; eine rationelle Darstellung der Viskositäten führt jedoch, wie anderwärts gezeigt werden soll, zu einer additiven Beziehung für *ideale* Systeme.

E. Experimentelle Ergebnisse.

Neu gemessen für diese Arbeit wurden:

- a) die Zustandsdiagramme der Systeme V/2, VI/5 und VII/2;
- b) für das System V/2 die n_D - und DK-Werte;

⁴¹ F. H. Getman, J. Chim. physique 4, 386 (1906). — E. C. Bingham und D. F. Brown, Crit. Tab. V, 41.

⁴² H. Tschamler, Mh. Chem. 79, 499 (1948). — R. Reiberger, Dissertation Wien, 1947.

- c) für das System VI/1 die ΔH -, d -, γ -, DK- und η -Werte;
- d) für das System VI/3 die n_D -, γ -, DK- und η -Werte;
- e) für das System VI/5 die d -, n_D - und DK-Werte und
- f) für das System VII/2 die γ - und η -Werte.

Die einzelnen Meßergebnisse und eine Zusammenstellung aller anderen physikalischen Größen der Tabellen 1 und 2 finden sich in der Dissertation *F. Wettig* (Wien 1949).

Zusammenfassung.

Es wird eine Präzisierung des Begriffes einer idealen flüssigen Mischung in dem Sinne vorgeschlagen, daß zu den drei voneinander unabhängigen grundlegenden thermodynamischen Bedingungen für die flüssige Mischphase noch diejenige der lückenlosen Mischbarkeit im festen Zustand hinzugenommen wird. Für Systeme, welche die letztgenannte Bedingung nicht erfüllen, wird die Bezeichnung „*beschränkt-ideale*“ Systeme vorgeschlagen.

Es wird gezeigt, daß bei *idealen* und *beschränkt-idealen* Systemen auch die wichtigen nichtthermodynamischen Eigenschaften: molare Oberflächenspannung, Molpolarisation und Viskosität, soweit sie von der Additivität abweichen, einfache Regelmäßigkeiten aufweisen.