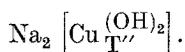


Bei Verdünnung der Lösung dieses Komplexes (Vorgang rechts nach links) wird die UV-Absorption (wobei das *Lambert-Beersche* Gesetz nicht erfüllt ist) soweit nach kürzeren Wellen verschoben, daß sie schließlich in die des hydratisierten Bleiions übergeht, während bei Überschuß von Alkali durch Verdünnung die Plumbitabsorption erscheint. Ein anderes von der Verdünnung abhängiges Gleichgewicht besteht zwischen Plumbit und Alkohol einerseits und Blei-Alkohol-Hydroxokomplex und Wasser andererseits.

Die Kupferkomplexe der *Fehlingschen* Lösung, die von *Fr. Bullheimer* und *E. Seitz*<sup>6</sup> kristallisiert dargestellt wurden, lassen sich *lediglich durch Einbau der „Kristallwassermoleküle“*, die nicht ohne Zersetzung (Farbänderung) entfernt werden können, im Sinne unserer Auffassung formulieren. So z. B. das Monotartrat:



Damit im Einklang steht die Feststellung von *H. Reihlen*<sup>4</sup>, daß das Cu-Tartrat  $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  nach der Formel  $\text{H}[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{OH})]$  in Lösung relativ stark sauer reagiert. — Eine ausführliche Darstellung der Versuchsergebnisse und weitere Auswertung in der angedeuteten Richtung erscheint später in dieser Zeitschrift.

## Über die Margules'sche Lösung der Gleichung von Duhem.

(Kurze Mitteilung.)

Von

L. Ebert, H. Tschamler und H. Wächter.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

I. Die Lösung von *M. Margules*<sup>1</sup> der *Duhemschen* Gleichung, mit den Gesetzen von *Raoult* ( $x_i \rightarrow 1$ ) und von *Henry* ( $x_i \rightarrow 0$ ) als Randbedingungen, lautet für die Aktivitäten  $a_i$ , bzw. Molenbrüche  $x_i$  der kondensierten Phasen eines Zweistoffsystems:

$$\ln(a_1/x_1) = \alpha_2/2 \cdot x_2^2 + \alpha_3/3 \cdot x_2^3 + \dots + \alpha_n/n \cdot x_2^n, \quad (1a)$$

$$\ln(a_2/x_2) = \beta_2/2 \cdot x_1^2 + \beta_3/3 \cdot x_1^3 + \dots + \beta_n/n \cdot x_1^n. \quad (1b)$$

Für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte gelten noch lineare Verknüpfungen, für 4 Glieder ( $n = 5$ ) z. B. nach folgendem Schema:

$$\begin{aligned} \beta_2 &= \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5; & -\beta_3 &= \alpha_3 + 2\alpha_4 + 3\alpha_5; & \beta_4 &= \alpha_4 + 3\alpha_5; \\ & & & & -\beta_5 &= \alpha_5. \end{aligned} \quad (2)$$

<sup>6</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 2374 (1899); **33**, 817 (1900).

<sup>1</sup> S.-B. Akad. Wiss. Wien, Math. Nat. Kl. (II) **104**, 1243 (1895).

Die Gl. (1) liefern für  $x_i \rightarrow 0$  folgende Konstanten:

$$h_1 = \alpha_2/2 + \alpha_3/3 + \dots + \alpha_n/n; h_2 = \beta_2/2 + \beta_3/3 + \dots + \beta_n/n. \quad (3a, b)$$

Bei Anwendungen begnügte man sich oft mit einem Glied der Potenzreihe ( $n = 2$ ). Ein zweigliedriger Ansatz, zuerst von *J. v. Zawadzki*<sup>2</sup> auf Dampfdrucke flüssiger Mischungen angewandt, wurde neuerdings eingehend von *A. Musil*<sup>3</sup> untersucht. *O. Redlich* und *A. T. Kister*<sup>4</sup> haben kürzlich drei Glieder benützt.

II. Schon 1941<sup>5</sup> zeigte der eine von uns (E.), daß bei Benützung von nur zwei Gliedern die Werte  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  ( $\beta_2 = \alpha_2 + \alpha_3$ ;  $\beta_3 = -\alpha_3$ ) von beschränkt mischbaren Systemen sehr leicht zugänglich sind.  ${}_I a_i$  sei die Aktivität von Stoff  $i$  in der gesättigten 1-reichen,  ${}_II a_i$  seine Aktivität in der zugehörigen gesättigten 2-reichen Phase. Dann liefern die zwei Gleichgewichtsbedingungen:

$${}_I a_1 = {}_{II} a_1 \quad \text{und} \quad {}_I a_2 = {}_{II} a_2 \quad (4a, 4b)$$

mit (1a) und (1b) zwei lineare Gleichungen für  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$ . *E. Schramke* hat so aus  ${}_I x_i$  und  ${}_{II} x_i$  für sehr viele Systeme  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$ , sowie deren Temperaturableitungen  $\alpha_2'$  und  $\alpha_3'$  berechnet. Es ergaben sich zwar oft einfache Verhältnisse, besonders für die zugehörigen  $h_1$  und  $h_2$ , bzw.  $h_1'$  und  $h_2'$ . Trotzdem war die Leistung dieser bestechend einfachen, aber grundsätzlich keineswegs bedenkenfreien Behandlung eingehend zu prüfen, was erst jetzt durch genügend genaue Messungen an mehreren Systemen möglich wurde.

III. Unter Vorbehalt späterer Bekanntgabe aller Einzelheiten teilen wir die Meßergebnisse ( $t$ - $x$ -Diagramm von  $0^\circ$  bis  $31,2^\circ$  C;  $\Delta H$  und  $c_p$  bei  $25^\circ$  C; Dampfdrucke bei  $15^\circ$ ,  $25^\circ$  und  $40^\circ$  C) am System Anilin (1)—Cyclohexan (2) mit, die als *typisch* gelten können:

1. Die Sättigungskonzentrationen liefern nach II folgende  $h$ -Werte:

Temp.	$0^\circ$	$5^\circ$	$10^\circ$	$15^\circ$	$20^\circ$	$25^\circ$
${}_I x_1$ . . . . .	0,048	0,058	0,072	0,093	0,124	0,170
${}_{II} x_1$ . . . . .	0,877	0,862	0,843	0,815	0,774	0,708
$h_1$ . . . . .	3,293	3,172	3,011	2,831	2,642	2,461
$h_2$ . . . . .	2,470	2,386	2,305	2,206	2,091	1,944

<sup>2</sup> Z. physik. Chem. **35**, 129 (1900).

<sup>3</sup> Österr. Chemiker-Ztg. **42**, 371, 395 (1939); **44**, 125 (1941); **45**, 217 (1942); Acta Phys. Austr. **3**, 110 (1949).

<sup>4</sup> J. Chem. phys. **15**, 849 (1947); Ind. Engng. Chem. **40**, 341, 345 (1948).

<sup>5</sup> Zuerst formuliert in der Diplomarbeit *E. Schramke*, 1941. Vorgetragen am 28. 10. 1942 in Oppau und am 6. 12. 1943 in Graz; Autoreferat hierüber am 14. 12. 1943 der Redaktion der „Chemie“ eingereicht, dort aber nicht mehr erschienen. Kürzlich hat auch *M. Rey* [Disc. Far. Soc. Nr. 4, 112 (1948)] auf diese Rechnung hingewiesen.

Aus den  $h_i$  berechnet sich mit Gl. (1) und (3) für alle Mischungen zwischen  $0^\circ$  und  $25^\circ$  die Größe  $\Delta G_{\text{ber}} = RT (x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2)$  und daraus:

$$\Delta H_{\text{ber}} = -T^2 \cdot \partial (\Delta G_{\text{ber}}/T) / \partial T. \quad (5)$$

Zum Vergleich haben wir bei  $25^\circ \text{C}$  in beiden Homogengebieten  $\Delta H_{\text{exp}}$  kalorimetrisch sorgfältigst gemessen. Die beiden Reihen zeigen *sehr* große Abweichungen;  $\Delta H_{\text{ber}}$  ist für  $x_1 = 0,9$  ein *Mehrfaches* von  $\Delta H_{\text{exp}}$ .

2. Der Temperaturkoeffizient von  $\Delta H_{\text{ber}}$  stimmt mit den gemessenen  $C_p$ -Werten nicht einmal im *Vorzeichen* überein.

3. Es wurde geprüft, *wieviele* Glieder in (1a) und (1b) zu einer formal richtigen Darstellung von  $\Delta H_{\text{exp}}$  als  $f(x_1)$  mindestens nötig sind. Hierzu wurde  $\Delta H$  nach Gl. (5) mit 4 Gliedern ( $n = 5$ ) aus (1a) und (1b) als Funktion der Werte  $x_i$ ,  $h_i'$ ,  $\alpha_4'$  und  $\alpha_5'$  explizit entwickelt:

$$\begin{aligned} \Delta H = -RT^2 \cdot x_1 x_2 [(h_2' x_1 + h_1' x_2) - x_1 x_2 (\alpha_4'/12 + \\ + 3 \alpha_5'/20 - x_1 \alpha_5'/20)]. \end{aligned} \quad (5a)$$

Der Ansatz von *Margules* fordert hiernach also, daß der experimentell zugängliche Ausdruck  $\varphi = \Delta H_{\text{exp}}/(RT^2 \cdot x_1 x_2)$  für  $n = 3$  eine Gerade, für  $n = 4$  eine Parabel, für  $n = 5$  eine kubische Parabel (ein Maximum und ein Minimum) ist. Tatsächlich zeigt aber  $\varphi$  nach unseren Messungen *zwei* Maxima, in jedem Homogenbereich eines. Mit dem Ansatz (1) müßte man also *mindestens* bis zu  $n = 6$  gehen, um  $\Delta H_{\text{exp}}$  als  $f(x)$  formal richtig wiederzugeben, was seine *praktische* Verwendung *ausschließt*.

4. Die Dampfdrucke über den Mischungslücken bei  $15^\circ$  und  $25^\circ$  lassen sich durch die  $h$ -Werte in Ziffer 1, das heißt mit 2 Gliedern in den Gl. (1) wiedergeben. Gegenüber den drastischen, unter 1, 2 und 3 mitgeteilten Diskrepanzen kann dies nur eine Warnung bedeuten, eine brauchbare interpolatorische Darstellung von isothermen Dampfdruckkurven nicht ohne weiteres als Grundlage für eine ebenso befriedigende Darstellung anderer thermodynamischer Größen anzusehen.

IV. Nach unseren Befunden scheinen für einigermaßen merkliche Abweichungen von der Idealität und für  $x_i$ -Werte zwischen 0,1 und 0,9 die Gl. (1) grundsätzlich nicht zur Darstellung der thermodynamischen Größen von Zweistoffsystemen geeignet zu sein, eine Ansicht, zu der kürzlich auch *A. F. Orlicek*<sup>6</sup> aus anderen Erfahrungen heraus kam.

Wir halten es für die entscheidende Schwäche des Ansatzes (1), daß er die Verhältnisse im Mittelgebiet nur durch die gleichen Konstanten beschreiben kann, die für die Randgebiete  $x_i \rightarrow 0$  maßgebend sind, in denen jedes Molekül  $i$  ausschließlich fremde Nachbarn hat. Um den Besonderheiten des Mittelgebietes, wo Funktionen vom Typus  $x_1^\nu \cdot x_2^\mu$  ihre Maxima haben, Rechnung zu tragen, haben wir folgenden neuen Lösungsansatz an Stelle von (1) benützt:

<sup>6</sup> Österr. Chemiker-Ztg. 50, 86 (1949).

$$\ln(a_1/x_1) = (a_0 x_2^2 + \dots + a_n x_2^{n+2}) / [1 + \gamma_1(x_1 x_2) + \dots + \gamma_m(x_1 x_2)^m]^q, \quad (6a)$$

$$\ln(a_2/x_2) = (b_0 x_1^2 + \dots + b_n x_1^{n+2}) / [1 + \gamma_1(x_1 x_2) + \dots + \gamma_m(x_1 x_2)^m]^q. \quad (6b)$$

Hier enthalten die Konstanten  $h_i$  ( $x_i \rightarrow 0$ ) *nur* die  $a$ - bzw.  $b$ -Werte, aber *nicht* die Wertegruppe  $\gamma$ ,  $m$  und  $q$ , welche ihrerseits die spezifischen Verhältnisse im Mittelgebiet charakterisiert; einfache Ansätze des Typus (6) sind rechnerisch noch zu bewältigen. Man wird durch solche oder ähnliche Ansätze wohl auch bestimmte Wechselwirkungen im Mittelgebiet berücksichtigen können, die sich in den Erstarrungsdiagrammen etwa an der Bildung stabiler Verbindungsphasen bemerkbar machen; hiermit wäre also auch grundsätzlich ein Weg zu der erwünschten möglichst einheitlichen Behandlung *aller* Phasen eines Zweistoffsystems gewiesen.

## Ternäre Valenzverbindungen vom Flußspattyp.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Nowotny und K. Bachmayer.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 1. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

In Fortsetzung der Arbeiten über ternäre Valenzverbindungen in Legierungen und verwandten Systemen, die wie z. B. Cu Mg Sb, Ag Mg As<sup>1</sup> oder Li Mg As<sup>2</sup> im C I-Typ kristallisieren, wurden durch Erhitzen der Komponenten unter Luftabschluß im Bombenrohr folgende ternäre Verbindungen erhalten: Li Mg P, Li Zn P und Li Zn As. Eine röntgenographische Untersuchung derselben ergibt für sämtliche die erwartete Flußspatstruktur. Die Gitterkonstanten sind in obiger Reihenfolge:

$$a_w = 6,01_1 \text{ kX. } E.,$$

$$a_w = 5,76_8 \text{ kX. } E.,$$

$$a_w = 5,91_2 \text{ kX. } E.$$

Mit den von *R. Juza* und *F. Hund*<sup>3</sup> aufgefundenen Nitriden Li Mg N und Li Zn N (beide C I-Typ) besteht nunmehr eine geschlossene Reihe, in der sich der Bindungscharakter: heteropolar—metallisch stufenweise ändert.

Eine ausführliche Mitteilung wird folgen.

<sup>1</sup> *H. Nowotny, W. Sibert, Z. Metallkde.* **33**, 391 (1941).

<sup>2</sup> *F. Laves* in *J. D'Ans, E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker.* Berlin: Springer-Verlag, 1943.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* **257**, 1 (1948).