

Über die Margulesche Lösung der Gleichung von Duhem III.

(Konzentrationsgang von ΔH bei homogenen binären Systemen.)

Von

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

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Nov. 1949.)

I. Allgemeine Darstellung von ΔH als $f(x)$ nach der Potenzentwicklung von *M. Margules*.

Im folgenden soll zunächst gezeigt werden, daß man im Rahmen der Lösung von *M. Margules* die integrale Mischungsenthalpie ΔH besonders durchsichtig als $f(x_1)$ darstellen kann, wenn man die Logarithmen der Grenzaktivitätskoeffizienten (welche für die Konstanten des dort für den verdünnten Bestandteil gültigen *Henry'schen* Gesetzes maßgebend sind) einführt:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln f_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln (a_1/x_1) = \alpha_2/2 + \alpha_3/3 + \dots + \alpha_n/n = h_1, \quad (1a)$$

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln f_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln (a_2/x_2) = \beta_2/2 + \beta_3/3 + \dots + \beta_n/n = h_2. \quad (1b)$$

Die bei dissoziationsunfähigen Neutralkmolekülen (resistenten Gruppen nach *W. Schottky*) nächstliegenden Randbedingungen (*Raoult'sches* Gesetz für $x_i \rightarrow 1$; *Henry'sches* Gesetz für $x_i \rightarrow 0$) und Normierungen ($a_i = 1$ für $x_i = 1$) führen für eine n -gliedrige Entwicklung zu n Gleichungen zwischen den α - und β -Werten, die, nach den β -Werten aufgelöst, lauten:

$$\beta_k = (-1)^k \cdot \sum_k^n i \binom{i-2}{k-2} \cdot \alpha_i, \quad (2)$$

¹ Arbeit I: Mh. Chem. 80, 731 (1949); Arbeit II: Mh. Chem. 81, 551 (1950).

wo das Symbol $\binom{a}{b}$ den betreffenden Binomialkoeffizienten bedeutet. Für den uns später noch speziell beschäftigenden Fall $n = 5$ gilt also folgendes leicht übersehbare Schema:

$$\left. \begin{aligned} +\beta_2 &= \Sigma \alpha_i &&= \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5, \\ -\beta_3 &= \Sigma \binom{i-2}{1} \alpha_i &&= \alpha_3 + 2\alpha_4 + 3\alpha_5, \\ +\beta_4 &= \Sigma \binom{i-2}{2} \alpha_i &&= \alpha_4 + 3\alpha_5, \\ -\beta_5 &= \Sigma \binom{i-2}{3} \alpha_i &&= \alpha_5. \end{aligned} \right\} \quad (2a)$$

Die Einführung der h -Werte in die Ausdrücke, welche ΔG im Rahmen der Margules'schen Lösung darstellen, sei zunächst für den einfachsten zweigliedrigen Fall vorgeführt. Hier ist speziell $n = 3$, daher:

$$\left. \begin{aligned} \beta_2 &= \alpha_2 + \alpha_3, \\ -\beta_3 &= \alpha_3, \end{aligned} \right\} \quad (2b)$$

hiermit wird:

$$h_1 = \alpha_2/2 + \alpha_3/3; \quad h_2 = (\alpha_2 + \alpha_3)/2 - \alpha_3/3 = \alpha_2/2 + \alpha_3/6.$$

Das Maß der Unsymmetrie des Systems ist $(h_1 - h_2) = \alpha_3/6$, also allein durch α_3 bestimmt.

Definitionsgemäß gilt nun:

$$\ln f_1 = \alpha_2/2 \cdot x_2^2 + \alpha_3/3 \cdot x_2^3$$

oder umgeformt:

$$= x_2^2 (\alpha_2/2 + \alpha_3/3 \cdot x_2)$$

und mit $x_2 = 1 - x_1$:

$$= x_2^2 (\alpha_2/2 + \alpha_3/3 - \alpha_3/3 \cdot x_1)$$

oder schließlich:

$$\ln f_1 = x_2^2 (h_1 - \alpha_3/3 \cdot x_1).$$

$$\text{Analog: } \left. \begin{aligned} \ln f_2 &= x_1^2 (h_2 - \beta_3/3 \cdot x_2) = x_1^2 (h_2 + \alpha_3/3 \cdot x_2). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Aus der allgemeinen Definition:

$$\begin{aligned} \Delta G &= R T (x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) = R T [x_1 \ln (x_1 f_1) + x_2 \ln (x_2 f_2)] \\ &= R T (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + R T (x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2) \end{aligned}$$

ergibt sich speziell für ΔG_{II} , das heißt im Falle der zweigliedrigen Entwicklung:

$$\Delta G_{II} = \Delta G_{ideal} + R T \cdot x_1 x_2 \cdot (x_2 h_1 - \alpha_3/3 \cdot x_1 x_2 + x_1 h_2 + \alpha_3/3 \cdot x_1 x_2)$$

oder:

$$= \Delta G_{ideal} + R T \cdot x_1 x_2 \cdot (x_2 h_1 + x_1 h_2). \quad (4)$$

Aus Gl. (4) folgt sofort:

$$\Delta G_{\text{II}}/T = R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + R x_1 x_2 (x_2 h_1 + x_1 h_2) \quad (5)$$

und damit für den Temperaturkoeffizienten dieses Ausdruckes:

$$\partial(\Delta G_{\text{II}}/T)/\partial T = -\Delta H_{\text{II}}/T^2 = R x_1 x_2 (x_2 h_1' + x_1 h_2'). \quad (6)$$

Um den Konzentrationsgang von ΔH möglichst deutlich zu erfassen, bilden wir den Quotienten $\psi = \Delta H/x_1 x_2$. Aus Gl. (6) folgt für den *zweigliedrigen* Fall:

$$\psi_{\text{II}} = -R T^2 (x_2 h_1' + x_1 h_2') = -R T^2 [h_1' + (h_2' - h_1') x_1], \quad (7)$$

also eine *lineare* Funktion von x_1 .

Trifft also für eine binäre Mischung der *zweigliedrige Margules'sche Ansatz* ($n = 3$) zu, so müßte ψ_{exp} als $f(x_1)$ aufgetragen eine *Gerade* ergeben, deren Neigung zur x_1 -Achse nur durch die Differenz $(h_2' - h_1') = -\alpha_3'/6$ bestimmt ist. —

Die Rechnung für *drei* Glieder der Potenzreihe ($n = 4$) wird ganz analog durchgeführt. Hier gilt:

$$\left. \begin{aligned} h_1 &= \alpha_2/2 + \alpha_3/3 + \alpha_4/4 \\ \text{und} \quad h_2 &= \alpha_2/2 + \alpha_3/6 + \alpha_4/12. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Das Maß der Unsymmetrie des Systems ist also $(h_1 - h_2) = (\alpha_3 + \alpha_4)/6$. Als Endresultat erhält man:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{III}} = \Delta H_{\text{III}}/x_1 x_2 &= -R T^2 [(x_1 h_2' + x_2 h_1') - (x_1 x_2) \alpha_4'/12] \\ &= -R T^2 [h_1' + (h_2' - h_1' - \alpha_4'/12) x_1 + \alpha_4'/12 \cdot x_1^2]. \end{aligned} \quad (9)$$

ψ_{III} ist eine *Funktion II. Grades* von x_1 , also eine gegen x_1 einfach gekrümmte Kurve, die im Bereich $0 < x_1 < 1$ einen Extremwert haben kann.

Das beschriebene Rechenverfahren gibt auch noch mit *vier* Gliedern ($n = 5$) übersichtliche Formeln. Hier ist:

$$\left. \begin{aligned} h_1 &= \alpha_2/2 + \alpha_3/3 + \alpha_4/4 + \alpha_5/5, \\ h_2 &= \alpha_2/2 + \alpha_3/6 + \alpha_4/12 + \alpha_5/20; \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

als Maß der Unsymmetrie des Systems erscheint die Differenz: $(h_1 - h_2) = (\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5)/6$. Das Gesetz, nach welchem die analytische Darstellung der *Margules'schen* Lösung fortschreitet, ist damit für höhere n -Werte klar.

Das Endergebnis für $n = 5$ ist:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{IV}} &= -R T^2 [(x_1 h_2' + x_2 h_1') - (x_1 x_2) (\alpha_4'/12 + 3 \alpha_5'/20 - \alpha_5'/20 x_1)] \\ &= -R T^2 [h_1' + (h_2' - h_1' - \alpha_4'/12 - 3 \alpha_5'/20) x_1 + \\ &\quad + (\alpha_4'/12 + \alpha_5'/5) x_1^2 - \alpha_5'/20 \cdot x_1^3]. \end{aligned} \quad (11)$$

ψ_{IV} ist eine *kubische Parabel*, die zwei Extremwerte, ein Maximum und ein Minimum, haben kann.

Erst ψ_V (mit $n = 6$) könnte einen ψ -Verlauf mit *zwei* Maxima wiedergeben. Bemerkenswerterweise liefern die bisher untersuchten beschränkt mischbaren binären Systeme sowohl unterhalb (Anilin—Cyclohexan; Arbeit II, Abb. 3), als auch oberhalb der KLT (Chlorex—n-Octan, bzw. Chlorex—i-Octan; Arbeit II, Abb. 4) experimentelle ψ -Kurven mit *zwei* zum Teil sehr deutlichen *Maxima*. Eine *Margules'sche Form* mit *fünf* Gliedern ($n = 6$) wäre also das Minimum, das allein zur Beschreibung der Kurvenform von ΔH solcher Systeme nötig wäre. Daß ein so komplizierter Ausdruck keinerlei Vorteil für die thermodynamische Behandlung haben kann, dürfte klar sein. Die formal so einfache Auswertung von Entmischungskurven mit Hilfe des *zweigliedrigen* Ansatzes (vgl. I, Abschn. II) verliert damit allerdings wohl endgültig ihre Grundlage.

II. ψ_{exp} als $f(x)$ bei homogenen flüssigen Zweistoffsystemen.

Dieser für den *zweigliedrigen Margules-Ansatz* ungünstige Befund an beschränkt mischbaren Stoffpaaren könnte damit zu entkräften versucht werden, daß man auf die zweifellos besonders starken Abweichungen gerade dieser Systeme vom idealen Verhalten hinweist. Um die Anwendbarkeit sowohl allgemein der *Margules'schen Lösung* als auch speziell des neuerdings in besonders großem Umfang benützten *zweigliedrigen Ansatzes* in weiterem Ausmaß zu prüfen, war es daher notwendig, die für den Konzentrationsgang von ΔH charakteristische Funktion $\psi_{exp} = \Delta H/x_1 x_2$ auch bei lückenlos mischbaren Systemen und besonders auch bei bekanntermaßen wenig von der Idealität abweichenden Stoffpaaren zu untersuchen.

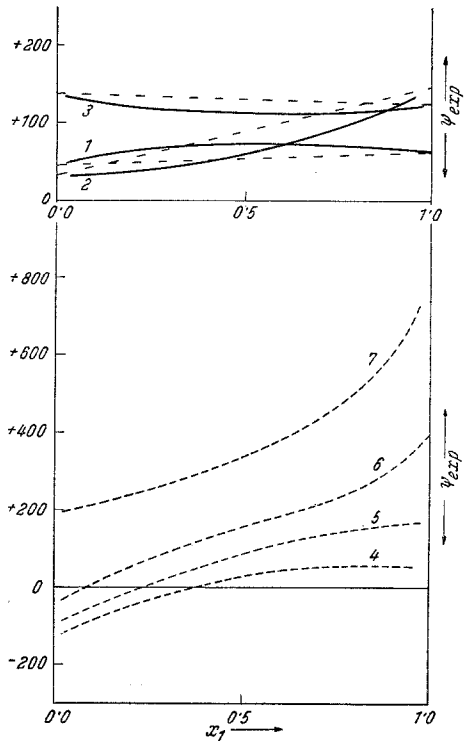


Abb. 1. ψ_{exp} als $f(x_1)$ der Systeme Nr. 1 bis 7 (vergl. Tab. 1).

Hierzu wurde ψ_{exp} für zahlreiche Systeme berechnet und gegen x_1 aufgetragen, bei denen auf Grund der Angaben der Autoren oder auf Grund von Messungen unseres Laboratoriums die Genauigkeit der Größen ΔH und x_1, x_2 hinreichte. Dieser Auftrag von ψ_{exp} gegen x_1 ist eine ausgezeichnete Prüfung der Konsistenz einer Wertereihe von ΔH_{exp} , besonders in den Randgebieten, wo sich experimentelle Fehler in deutlichen Schwankungen bemerkbar machen.

Es ist nicht möglich und auch nicht nötig, das gesamte Material hier wiederzugeben. Als markantester Befund muß hervorgehoben werden, daß bei *keinem einzigen* noch so schwach von der Idealität abweichenden System ψ_{exp} innerhalb der Fehlergrenzen eine *Gerade* ist. Das heißt, selbst in solchen Fällen, die noch als beschränkt ideale Systeme² zu bezeichnen sind und weitgehende Annäherung an das *Raoult'sche* Gesetz zeigen, genügt die zweigliedrige Formel zur Darstellung von ΔH_{exp} nicht mehr, so daß ihre Anwendbarkeit für die genügend genaue Darstellung anderer thermodynamischer Eigenschaften ebenfalls entsprechend in Zweifel gezogen werden muß.

Tabelle I und Abb. 1 stellen Systeme mit geringen endothermen, bzw. ex-endothermen ΔH -Werten dar.

Tabelle I. Schwach endotherme und ex-endotherme Zweistoffsysteme (vgl. Abb. 1).

Nr.	System	Temperatur (°C)	ΔH_{max} (cal/Mol Mischung)	Zustandsdiagramm
1	Benzol(1)—Toluol	20	+ 19 ³	Eu. ⁴
2	1,2-Dichloräthan(1)—Benzol . .	20	+ 19 ⁵	Eu. ⁵
3	Tetrachlorkohlenstoff(1)—Benzol	40	+ 28 ⁶	MV. (1 : 1) ⁷
4	Chlorex(1)—Essigsäureäthylester	25	— 9/+ 13 ⁸	Eu. ⁹
5	Chlorex(1)—Essigsäure-n-propylester	25	— 6/+ 28 ⁸	—
6	Chlorex(1)—Essigsäure-n-butylester	25	— 1/+ 47 ⁸	Eu. ⁹
7	Chlorex(1)—Essigsäure-n-hexylester	25	+ 96 ⁸	—

² L. Ebert und H. Tschamler, Mh. Chem. 80, 473, insb. 475 (1949).

³ E. Baud, Bull. Soc. chim. France 17, 329 (1915).

⁴ S. Mitsukuri und A. Nakatsuchi, Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. 15, 45 (1926).

⁵ H. Tschamler, Mh. Chem. 79, 500 (1948).

⁶ Ch. G. Boissonnas und M. Cruchaud, Helv. chim. Acta 27, 994 (1944).

⁷ J. Linard, Bull. Soc. chim. Belgique 34, 363 (1925).

⁸ E. Richter, Dissert. Wien (1950).

⁹ F. Wettig, Dissert. Wien (1949).

Die drei ersten Systeme zeigen noch den Typ ψ_{III} mit einfacher Krümmung; die Abweichungen von der Geraden übertreffen in allen drei Fällen die experimentelle Fehlergrenze weitaus und sind völlig sichergestellt. Die homologe Reihe Nr. 4 bis 7 zeigt deutlich, wie von einem relativ einfachen Typ (Nr. 4 möglicherweise noch ψ_{III}) durch Übergang zu höheren Homologen Kurven doppelter Krümmung (also mindestens ψ_{IV} -Typ) entstehen (wie bei Nr. 6), um dann wieder bei Nr. 7 die zu Nr. 4 entgegengesetzte Krümmung bei einfacherem Kurventyp anzunehmen. Hier könnte bei roher Betrachtung der Kurventyp von Nr. 6 als verhältnismäßig beste Annäherung an eine Gerade gelten. Doch schließt auch hier die Sicherheit der Messungen eine Gerade aus.

Stärker endotherme Systeme, darunter zwei wichtige homologe Reihen, bringen Tabelle 2 und Abb. 2, in der der *sehr stark* komprimierte vertikale Maßstab zu beachten ist.

Jede Kurve Nr. 8 bis 11 gehört einem anderen Typus an. Die homologe Reihe Nr. 12 bis 15 mit als verhältnismäßig indifferent geltenden Partnern zeigt wiederum den Übergang von einer gegen die x_1 -Achse konkaven zu einer stark konvexen Form. Daß die Alkoholkurven (Nr. 16 bis 19) in ihrem linken (alkoholreichen) Teil Besonderheiten zeigen, ist bei dem bekannten anomalen Verhalten dieser Gruppe und der Neigung zur Entmischung vielleicht weniger verwunderlich.

Auch die Auswahl exothermer Systeme in Tabelle 3 und Abb. 3 zeigt eine große Mannigfaltigkeit.

Nr. 20 zeigt — bei experimentell völlig sichergestellter mehrfacher Krümmung — im gewählten Maßstab eine rohe Annäherung an eine fast horizontale Gerade; Nr. 21 gehört mit zwei erheblich stärker ausgeprägten Maxima wohl zum gleichen ψ -Typ, was der Analogie des

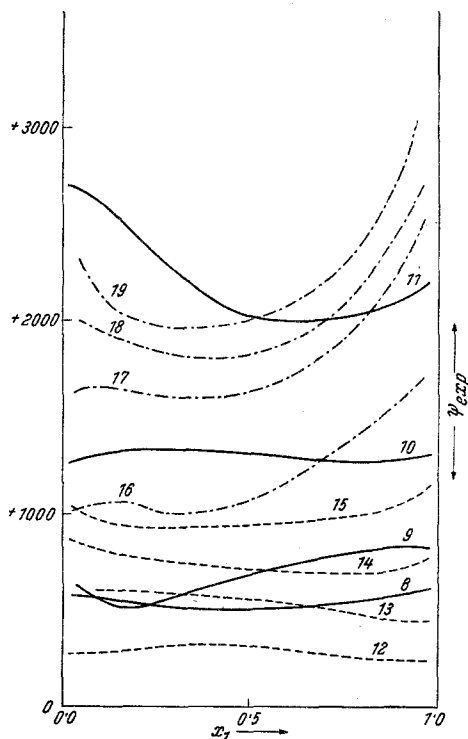


Abb. 2. ψ_{exp} als $f(x_1)$ der Systeme Nr. 8 bis 19 (vergl. Tab. 2).

Tabelle 2. Endotherme Systeme.

Nr.	System	Temperatur (° C)	ΔH_{\max} cal/Mol Mischung	Zustands- diagramm
8	Chlorex(1)—Essigsäure	25	+ 127 ⁸	—
9	Benzol(1)—Anilin	20	+ 172 ¹⁰	Eu. ¹¹
10	1,2-Dibromäthan(1)—Cyclo- hexan	20	+ 340 ⁸	Eu. ¹²
11	Chlorex(1)—Methylcyclohexan	20	+ 507 ¹³	ML. ¹³
12	Chlorex(1)—Äthylbromid	25	+ 74 ¹⁴	—
13	Chlorex(1)—n-Propylbromid	25	+ 144 ¹⁴	Eu. ⁹
14	Chlorex(1)—n-Butylbromid	25	+ 179 ¹⁴	—
15	Chlorex(1)—n-Hexylbromid	25	+ 249 ¹⁴	—
16	Chlorex(1)—Methanol	25	+ 277 ¹⁵	Eu. ¹⁵
17	Chlorex(1)—Äthanol	25	+ 410 ¹⁵	ML. ¹⁵
18	Chlorex(1)—n-Propanol	25	+ 458 ¹⁵	ML. ¹⁵
19	Chlorex(1)—n-Butanol	25	+ 510 ¹⁵	ML. ¹⁵

chemischen Baues — einzelne nur von Halogen, bzw. von halogenbesetzten C-Atomen flankierte H-Atome — entspricht. —

Die Individualität der Kurven der hier gegebenen Auswahl von binären Systemen — praktisch nur nach der Sicherheit der Messungen getroffen — braucht wohl kaum noch besonders unterstrichen zu werden. Als einzigen allgemeinen Zug kann man vielleicht hervorheben, daß

Tabelle 3. Exotherme Systeme.

Nr.	Systeme	Temperatur (° C)	ΔH_{\max} cal/Mol Mischung	Zustands- diagramm
20	Chlorex(1)—Bromoform	25	— 118 ⁸	—
21	Chlorex(1)—1,1,2,2-Tetra- chloräthan	25	— 272 ¹⁴	MV. (1:1) ⁸
22	Chloroform(1)—Äthylacetat	25	— 490 ¹⁶	—
23	Chloroform(1)—Aceton	25	— 472 ¹⁶	MV. (1:1) ¹⁷
24	Pyridin(1)—m-Kresol	0	— 1592 ¹⁸	MV. (1:1) ¹⁸
25	Pyridin(1)—o-Kresol	0	— 1845 ¹⁸	MV. (1:1) ¹⁸

¹⁰ G. Weißenberger, F. Schuster und J. Lielacher, Mh. Chem. **46**, 301 (1925).

¹¹ J. Linard, Bull. Soc. chim. Belgique **34**, 363 (1925).

¹² E. Baud, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **156**, 317 (1913).

¹³ H. Tschamler, Mh. Chem. **79**, 223 (1948).

¹⁴ H. Tschamler, E. Richter und F. Wettig, Mh. Chem. **80**, 856 (1949).

¹⁵ H. Tschamler, E. Richter und F. Wettig, Mh. Chem. **80**, 749 (1949).

¹⁶ H. Hirobe, J. Fac. Sci., Imp. Univ. Tokyo **1**, 155 (1925).

¹⁷ W. E. Wyatt, Trans. Faraday Soc. **24**, 429 (1929).

¹⁸ A. Bramley, J. chem. Soc. London **109**, 506 (1916).

nach unten durchhängende Kurven offenbar häufiger sind als nach oben gewölbte. Doch ist das Material für irgend welche Verallgemeinerungen zu klein, außer zu der oben schon formulierten Feststellung, daß für ΔH_{exp} in keinem einzigen Fall innerhalb der Fehlergrenze, selbst als erste rohe Annäherung, eine Gerade gefunden wurde. Die mit den zwei Konstanten α_2 und α_3 arbeitende Margules'sche Lösung muß also für die analytische Darstellung von ΔH und allen damit thermodynamisch zusammenhängenden Größen, auch für nur wenig von der Idealität abweichende homogene Systeme, endgültig als unbrauchbar bezeichnet werden.

Auf die relative Unempfindlichkeit der experimentellen Prüfung des Raoult'schen Gesetzes als Kriterium für ideales Verhalten einer Mischung — wenigstens nach dem jetzigen Stande der Meßtechnik von Sättigungsdrücken — wurde schon früher hingewiesen (vgl. ², S. 476 oben). Messungen von ΔH und von ΔV scheinen meßtechnisch viel günstigere Vorbedingungen für die Überprüfung der Idealität und bestimmter analytischer Ansätze für die Aktivitätskoeffizienten f_i zu bieten und werden in Zukunft für die Beurteilung neuer Ansätze, die von der Margules'schen Potenzreihe grundsätzlich abweichen, heranzuziehen sein.

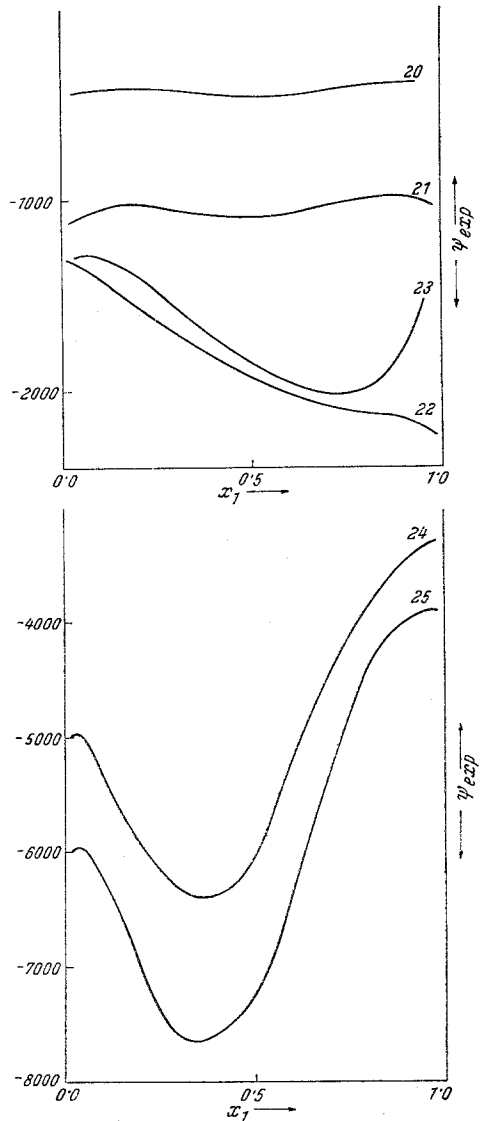


Abb. 3. v_{exp} als $f(x_1)$ der Systeme Nr. 20 bis 25 (vergl. Tab. 3).