

# Die Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten aus der Ulich'schen Näherungsformel\*

Von

A. Musil und L. Breitenhuber

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Juni 1957)

Auf Grund der vollkommenen Analogie der Differentialgleichungen der chemischen Thermodynamik und der Mischphasen wird das *Ulich'sche* Mittelungsverfahren auf die näherungsweise Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten angewandt. Aus diesem Anlaß wird die *Ulich'sche* Formel auf einem besonders durchsichtigen Wege abgeleitet, der überdies die Möglichkeit einer beliebigen Verschärfung erkennen läßt. Es wird die Anwendung an einigen Beispielen gezeigt und die Rolle der Integralformeln bei der Prüfung der Konsistenz thermodynamischer Daten diskutiert.

I. Es ist eine der wesentlichen Aufgaben der Thermodynamik, die meist unvollständigen experimentellen Daten durch Rechnung auf Grundlage der beiden Hauptsätze zu ergänzen. In der Thermodynamik der Mischphasen sind entweder die energetischen Größen (Mischenthalpie, Molwärmen) oder die Arbeitsgrößen (Dampfdrucke, osmotische Drucke, EMK) durch direkte Messung exakter zugänglich. Sind wie bei Mischungen organischer Komponenten die Aktivitäten nur aus nicht allzu genau bestimmbareren Dampfdrucken ableitbar, so ist es wünschenswert, aus den bei diesen Systemen verhältnismäßig leicht meßbaren Mischungswärmen und deren Temperaturkoeffizienten die Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten durch Integration zu berechnen. Diese Form des physikalischen Zusammenhanges gibt außerdem Anlaß zu einer quantitativen Untersuchung der bisher wenig diskutierten Frage nach dem Einfluß

---

\* Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* zum 60. Geburtstag von *A. Musil* gewidmet.

der Fehlerfortpflanzung auf die Prüfung der thermodynamischen Konsistenz experimenteller Resultate.

Da die zu integrierenden Differentialbeziehungen dieselbe Gestalt haben wie die analogen Gleichungen der chemischen Thermodynamik, ist es naheliegend, den für die Bestimmung der Reaktionsarbeiten bereits ausgearbeiteten Formelapparat zu übernehmen. Es soll daher die für die praktische Rechnung bewährte Mittelung nach *H. Ulich*<sup>1</sup> auf die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten übertragen und am praktischen Beispiel erläutert werden.

Es sei hier Gelegenheit genommen, das *Ulichsche* Näherungsverfahren auf einem besonders einfachen Wege abzuleiten, da dieser Weg auch ihren Näherungscharakter erkennen läßt und eine Grundforderung erfüllt, nämlich die Rechen- und Meßfehler trennen zu können. Es sei schon hier betont, daß die *Ulichsche* Formel bei richtiger Definition der Größe „*a*“ mathematisch völlig exakt ist.

Wir benützen zunächst die Begriffe der chemischen Thermodynamik und gehen erst weiter unten auf die partiellen molaren Größen ein. Der von *H. Ulich* eingeschlagene Weg benützt als Ausgangsbeziehung die *van't Hoffsche* Formel, in welche die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie nach *Kirchhoff* in bekannter Weise eingeführt wird. Er gelangt dabei zu dem in Lehrbüchern ausführlich behandelten zweifachen Integral für die Gleichgewichtskonstante. Für den wichtigen Spezialfall, daß die Änderung der spezifischen Wärmen im Verlaufe der Reaktion  $\Delta C_p = \sum \nu_i C_{pi}$  temperaturkonstant ist, kann man diese Größe vor das Integral ziehen und man erhält den Ausdruck

$$F\left(\frac{T}{T_0}\right) = \frac{T_0}{T} - 1 + \ln \frac{T}{T_0},$$

der in den Rechentafeln von *Küster-Thiel* tabelliert ist. Für den Fall einer Veränderlichkeit von  $C_p$  (3. Näherung) werden für  $\Delta C_p$  geeignete Mittelwerte eingesetzt. Diese Mittelungsvorschriften sind ebenfalls aus den genannten Rechentafeln zu entnehmen, ihre Herleitung geht aber aus der Originalarbeit nicht hervor. Im allgemeinen wird man mit der von *Ulich* gegebenen Näherung das Auslangen finden. Es hinterläßt aber ein unbefriedigendes Gefühl, das Verfahren im Bedarfsfalle nicht verschärfen zu können.

Diese Mängel werden vermieden, wenn man die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie und Entropie gesondert behandelt. Die Gleichgewichtskonstante  $K = \prod a^{\nu_i}$  einer Reaktion  $\sum \nu_i A_i = 0^2$  hängt be-

<sup>1</sup> *H. Ulich*, Z. Elektrochem. **45**, 521 (1939).

<sup>2</sup> Z. B. schreibt man für die Ammoniaksynthese  $2 \text{NH}_3 - 3 \text{H}_2 - \text{N}_2 = 0$ .

kanntlich mit der freien Reaktionsenthalpie durch die Beziehung zusammen;

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (1)$$

wobei definitionsgemäß

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2)$$

ist.

Die Reaktionsenthalpie und -entropie  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  sind bei der jeweils gebrauchten Temperatur einzusetzen. Sind sie aber nur bei  $T = T_0$  (etwa 298° K) bekannt, dann rechnet man sie durch folgende Gleichungen auf die Temperatur  $T$  um:

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT, \quad (3)$$

$$\Delta S(T) = \Delta S(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}. \quad (4)$$

Das Integral in (3) kann durch den linearen Mittelwert  $\overline{\Delta C_p}^{\text{lin}}$  ausgedrückt werden:

$$\int_{T_0}^T \Delta C_p dT = \overline{\Delta C_p}^{\text{lin}} (T - T_0). \quad (5)$$

Entsprechend erhält man in dem Ausdruck für die Entropie (4) den logarithmischen Mittelwert

$$\int_{T_0}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} = \overline{\Delta C_p}^{\text{log}} \ln \frac{T}{T_0}. \quad (6)$$

Es sei hier daran erinnert, daß diese Mittelwerte eine einfache graphische Bedeutung haben. Trägt man  $\Delta C_p$  gegen die absolute Temperatur auf, dann gibt  $\overline{\Delta C_p}^{\text{lin}}$  die Höhe des der Kurve flächengleichen Rechteckes. Dasselbe gilt für den logarithmischen Mittelwert, wenn man  $\Delta C_p$  gegen  $\log T$  aufträgt.

Mit Einführung dieser Mittelwerte erhält man für

$$\ln K = -\frac{\Delta H(T_0)}{RT} + \frac{\Delta S_0}{R} + \overline{\Delta C_p}^{\text{lin}} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) + \frac{\overline{\Delta C_p}^{\text{log}}}{R} \ln \frac{T}{T_0}. \quad (7)$$

Diese Formel ist mathematisch völlig exakt. Die verschiedenen Grade der Näherung beziehen sich auf die Bestimmung der Mittelwerte. Für den wichtigen Sonderfall, daß  $\Delta C_p$  nicht oder nur wenig temperaturveränderlich ist, kann man

$$\overline{\Delta C_p}^{\text{lin}} = \overline{\Delta C_p}^{\text{log}} = a$$

setzen und erhält durch Zusammenfassung den von *Ulrich* eingeführten Ausdruck  $\frac{a}{R} F\left(\frac{T}{T_0}\right)$ . In der „3. Näherung“ wird man die Mittelwerte

gesondert bestimmen. Für die Mittelwerte z. B. zwischen 300 und 1200° K könnte etwa nach *Simpson* gesetzt werden:

$$\Delta \bar{C}_p^{\text{lin}} = \frac{1}{6} \Delta C_p(300) + \frac{4}{6} \Delta C_p(750) + \frac{1}{6} \Delta C_p(1200),$$

$$\Delta \bar{C}_p^{\text{log}} = \frac{1}{6} \Delta C_p(300) + \frac{4}{6} \Delta C_p(600) + \frac{1}{6} \Delta C_p(1200).$$

Für noch höhere Genauigkeitsansprüche wird man die Intervalle unterteilen.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen über die *Ulrichs*che Formel gehen wir auf die Thermodynamik der Mischphasen über. Die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten genügt der der *van 't Hoff*schen Beziehung analogen Gleichung

$$\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} = - \frac{\Delta h_i}{R T^2}, \quad (8)$$

wobei  $\Delta h_i$  die partielle molare Mischenthalpie der  $i$ -ten Komponente eines Mehrstoffgemisches ist. Die Integration dieser Gleichung zwischen  $T_0$  und  $T$  liefert mit  $\Delta c_{pi} \equiv \frac{\partial \Delta h_i}{\partial T}$  eine der Gl. (7) ähnlich gebaute Beziehung

$$\ln f_i(T) = \ln f_i(T_0) - \frac{\Delta h_i}{R} \frac{T - T_0}{T T_0} - \frac{\Delta c_{pi}^{\text{lin}}}{R} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_{pi}^{\text{log}}}{R} \ln \frac{T}{T_0}. \quad (9)$$

Vernachlässigen wir die Unterschiede zwischen linearer und logarithmischer Mittelung, so können wir wie oben setzen

$$\ln f_i(T) = \ln f_i(T_0) - \frac{\Delta h_i}{R} \frac{T - T_0}{T T_0} - \frac{a}{R} F \left( \frac{T}{T_0} \right). \quad (10)$$

Dies ist bei den Mischungen mit größerer Genauigkeit richtig als bei Gasreaktionen bei hohen Temperaturen. Je nach der Vollständigkeit des vorliegenden Zahlenmaterials wird man die Rechnung in verschiedenen Näherungen durchführen.

Es kann sich nicht darum handeln, Formeln von der Art der Gl. (9) experimentell zu „überprüfen“; besonders dann nicht, wenn durch eine exakte Auswertung eine Fehlerabschätzung nach Belieben verschärft werden kann. Leider kann die Anwendung der meisten thermodynamischen Gleichungen nicht mit der Schärfe demonstriert werden, wie es der Allgemeingültigkeit der Hauptsätze entsprechen würde. Angesichts der mangelnden Konsistenz experimenteller Daten könnte man, wie dies *L. Holleck*<sup>3</sup> tut, ein konstruiertes Modellbeispiel heranziehen, das seiner Wahl gemäß ideal konsistenten Werten entspricht. Wir ziehen es vor, den Anschluß an ein wirklich vorkommendes System stärker zu wahren und wählen zu diesem Zweck Aceton(1)-Chloroform(2) mit der

<sup>3</sup> *L. Holleck*, Physikalische Chemie und ihre rechnerische Anwendung — Thermodynamik. Springer-Verlag, 1950.

von *A. Eucken*<sup>4</sup> angegebenen Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten nach Messungen von *Zawidzki*<sup>5</sup>. Die Übereinstimmung dieser Messungen mit Bestimmungen der Mischungswärme durch *G. C. Schmidt*<sup>6</sup> und der Molwärme durch *A. Schulze*<sup>7</sup> ist leider keine sehr gute, wie *Eucken* dies an Hand der bekannten Differentialbeziehungen selbst feststellt. Auf die Frage der Schärfe einer solchen Überprüfung in Anbetracht der bei Differentiationen und Integrationen auftretenden Fehlerschranken wird weiter unten noch näher eingegangen werden. Wir berechnen die Mischungsenthalpie und die Molwärmen der Mischung aus dieser Angabe, wobei wir zusätzlich die Molwärmen der Reinstoffe nach Messungen von *A. Schulze* benützen. Die durch letztere Größen hereingebrachten Fehler sind auf die Konsistenz der Daten ohne Einfluß, da bei der Berechnung der partiellen Molwärmen sich diese herausheben. Wir gehen aber von den Molwärmen selbst aus, da sie in einem anderen nichtkonstruierten Fall jene Größen sind, die etwa durch elektrische Eichung unmittelbar gemessen werden können und daher im allgemeinen vorliegen. Wird die Rechnung mit diesen ideal konsistenten Zahlen durchgeführt, so ist die Gewähr gegeben, daß Abweichungen zu Lasten der Näherungsformel gehen bzw. auf Abrundungsfehler beruhen. Nur dann, wenn sich keine experimentellen Fehler überlagern, können die Rechenergebnisse eine Kritik des Näherungsverfahrens an sich ermöglichen.

Da in den Gl. (8) bis (10) die Integration nur die Temperatur als Variable erfaßt, spielt die Konzentration (Molenbruch  $x$ ) nur die Rolle eines für diesen Zweck unwesentlichen Parameters. Alle die Integration der Temperaturabhängigkeit betreffenden Gesichtspunkte gelten in gleicher Weise für jede beliebige Konzentration. Der Rechenaufwand, der mit einer punktwweisen Erfassung der zweifachen Mannigfaltigkeit in der  $x, T$ -Ebene verknüpft wäre, ist ein beträchtlicher. Es sind also auch für diesen Zweck analytische Ansätze kaum zu umgehen. Man geht daher so vor, daß man den Konzentrationsverlauf durch handliche Funktionen mit wenigen Parametern beschreibt und die Temperaturabhängigkeit allein dieser Größen durch Integration bestimmt. Die bekannten Ansätze von *Redlich* und *Margules* für  $\ln f$  sind in den Konstanten linear und haben den Vorzug, dann ebenfalls linear in den Logarithmen der Grenzaktivitätskoeffizienten zu sein. Es ist für die Übersicht und Diskussion der Ergebnisse sehr wesentlich, daß man in den genannten Ansätzen bei zahlreichen Systemen mit zwei Parametern

<sup>4</sup> *A. Eucken*, Lehrbuch der chemischen Physik, Bd. II, 2, S. 960. Leipzig, 1944.

<sup>5</sup> *J. Zawidzki*, Z. physik. Chem. **35**, 129 (1900).

<sup>6</sup> *G. C. Schmidt*, Z. physik. Chem. **121**, 247 (1926).

<sup>7</sup> *A. Schulze*, Verh. d. physik. Ges. **14**, 201 (1912).

das Auslangen findet und die freie Überschußenthalpie ohne Einführung weiterer Parameter durch die Logarithmen der Grenzaktivitätskoeffizienten beschrieben werden kann<sup>8</sup>. Bei Einführung letzterer Größen bestehen dann auch keine formalen Unterschiede zwischen den Ansätzen von *Redlich* und *Margules*, die sich nur durch die Art der Konstantenberechnung unterscheiden. Im Zusammenhang mit der Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten kann die Brauchbarkeit eines zweiparametrischen Ansatzes

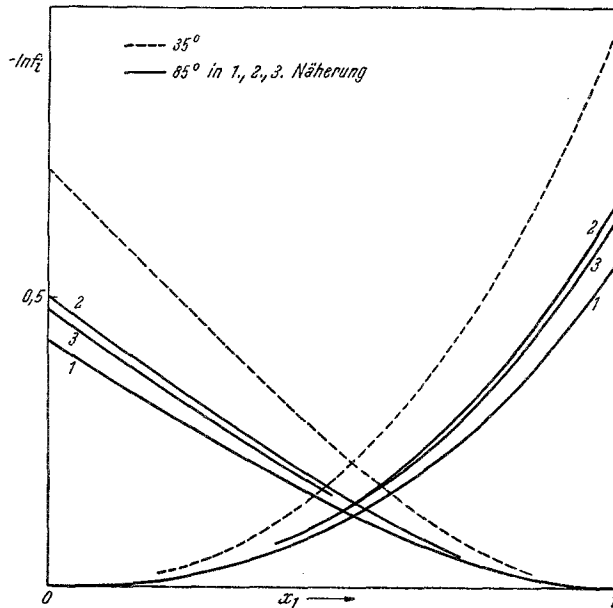


Abb. 1. Die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von Aceton-Chloroform in drei Näherungen bei 85° und die Ausgangswerte bei 35°. Die exakten Werte stimmen praktisch mit der dritten Näherung überein

(*Redlich*, *Margules*) anschaulich durch die Feststellung so ausgedrückt werden, daß die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit von  $\ln f$  schon durch die ersten Lösungswärmen der beiden Komponenten festgelegt ist. In Anbetracht dieser anschaulichen Deutung sehen wir in der Form des Ansatzes

$$\ln f_1 = a_1 \cdot \ln f_1^0 + b_2 \cdot \ln f_2^0,$$

$$\ln f_2 = b_1 \cdot \ln f_1^0 + a_2 \cdot \ln f_2^0$$

mit

$$a_i = (1 - x_i)^2 (1 - 2x_i), \quad b_i = 2x_i^2 (1 - x_i), \quad i = 1, 2$$

<sup>8</sup> A. Musil und L. Breitenhuber, Z. Wärmetechnik 5, 97 (1954).

Tabelle 1

|  | Chloroform                 | Aceton                     |
|--|----------------------------|----------------------------|
| $\ln f_i^0 (35^\circ)$                         | — 0,970                    | — 0,723                    |
| $\Delta h_i^0 (35^\circ)$                      | 1795                       | 1338                       |
| $\frac{\Delta h_i^0}{R} \frac{T - T_0}{T T_0}$ | 0,4075                     | 0,3035                     |
| $T_0 = 308, T = 358$                           |                            |                            |
| $\ln f_i^0 (85^\circ)$<br>1. Näherung          | — 0,563                    | — 0,420                    |
| $\frac{1}{R} F (T/T_0)$                        | — 5,382 · 10 <sup>-3</sup> | — 5,382 · 10 <sup>-3</sup> |
| $\alpha = \Delta c_{pi}^0 (35^\circ)$          | 19,4                       | 14,46                      |
| $\frac{\alpha}{R} F (T/T_0)$                   | — 0,104                    | — 0,0778                   |
| $\ln f_i^0 (85^\circ)$<br>2. Näherung          | — 0,667                    | — 0,498                    |
| $\Delta c_{pi}^0 (85^\circ)$                   | 9,15                       | 6,81                       |
| $\frac{\Delta c_{pi}^0}{R} = \alpha$           | 14,27                      | 10,63                      |
| $\frac{\alpha}{R} F (T/T_0)$                   | — 0,0767                   | — 0,0572                   |
| $\ln f_i^0 (85^\circ)$<br>3. Näherung          | — 0,640                    | — 0,477                    |
| $\ln f_i^0 (85^\circ)$<br>exakt                | — 0,646                    | — 0,481                    |

einen Vorzug gegenüber der ursprünglichen von *Margules* bzw. *Redlich* angegebenen Form<sup>9</sup>.

Zur Integration beim System Aceton-Chloroform mit ideal konsistenten Daten benötigen wir zunächst die Ausgangswerte (Integrationskonstante) von  $\ln f_i^0$  und bei 35° (Tabelle 1, Abb. 1 und 2). Bei derselben Temperatur sei die Mischenthalpie gegeben, die zur Berechnung der partiellen molaren Enthalpien dient (Abb. 3). Die Molwärmen der Mischung sind für die Ausgangstemperatur (35°) und für die höchste Temperatur (85°) aus Abb. 4 zu entnehmen. Die partiellen Funktionen könnten etwa graphisch nach der bekannten Tangentenregel gewonnen werden. Wir ziehen eine numerische Rechnung mit graphisch ausgeglichenen Werten vor, da sie genauer ist und ebenso schnell erledigt

<sup>9</sup> *A. Musil*, Österr. Chem.-Ztg. **44**, 125 (1941); Wiener Chem.-Ztg. **45**, 217 (1942); *Acta Physica Austriaca* **3**, 111 (1949).

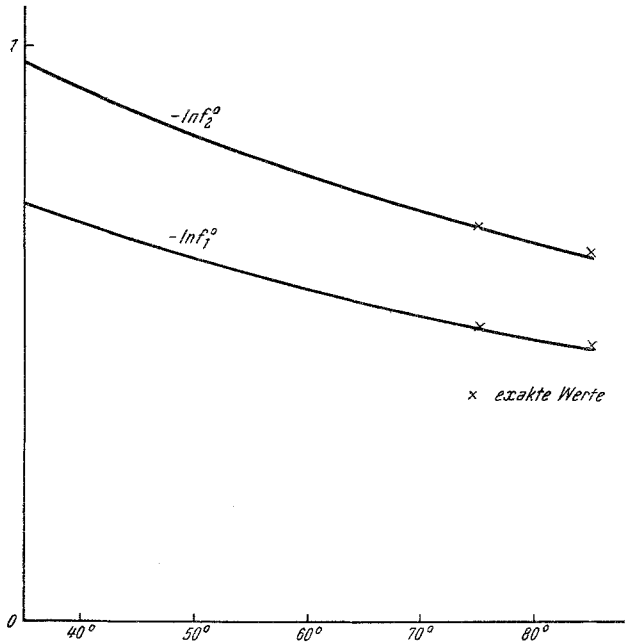


Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit der Logarithmen der Grenzaktivitätskoeffizienten bei Aceton-Chloroform in dritter Näherung. Bis auf die höchsten Temperaturen besteht praktisch völlige Übereinstimmung mit den richtigen Werten

werden kann. Es ist z. B. die Steigung von  $\Delta H$  für  $x = 0,4$  gleich dem Mittelwert der Steigungen zwischen 0,3 bis 0,4 und 0,4 bis 0,5:

| $x_1$ | $\Delta H$ |
|-------|------------|
| 0,3   | — 310      |
| 0,4   | — 364,5    |
| 0,5   | — 392,0    |

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial x_1} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{0,1} (-54,5 - 27,5) = -410.$$

Damit wird

$$\Delta h_2 = \Delta H - x_1 \frac{\partial \Delta H}{\partial x_1} = -364,5 + 0,4 \cdot 410 = -200,$$

statt richtig  $-199$ . Parabolische Interpolation ist somit ausreichend. Die so erhaltenen partiellen molaren Mischenthalpien sind ebenso in Abb. 3 eingetragen. Auf analoge Art bildet man die Temperaturkoeffizienten von  $\Delta h_i$  (Abb. 3) aus den Ableitungen der Molwärmern der Mischungen nach

$$\left. \begin{aligned} \Delta c_{p1} &= C_p - C_{p1} + (1 - x_1) \frac{\partial C_p}{\partial x_1}, \\ \Delta c_{p2} &= C_p - C_{p2} - x_1 \frac{\partial C_p}{\partial x_1}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$



$C_p$ ,  $C_{pi}$  = Molwärme der Mischung bzw. des  $i$ -ten Reinstoffes. Die Ergebnisse der Rechnung für die Grenzaktivitätskoeffizienten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, aus der der Einfluß der Größen übersichtlich hervorgeht. (Der obere Index 0 bezieht sich auf die Grenzkonzentration Null der  $i$ -ten Komponente. Im übrigen sind die Formelzeichen

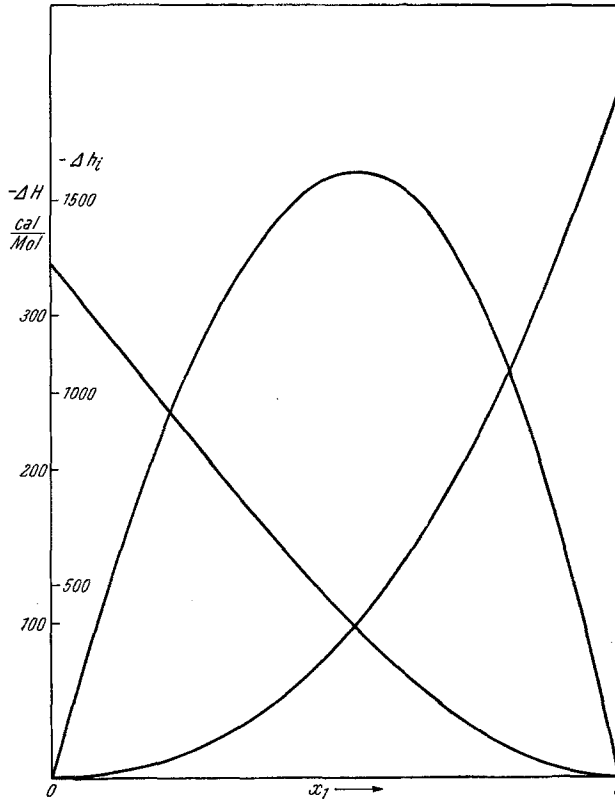


Abb. 3. Die Mischungsenthalpie von Aceton-Chloroform bei 35° und die partiellen molaren Enthalpien

dieselben wie im Text.) Abb. 1 gibt den Gesamtverlauf im Intervall (0,1) wieder. Der Unterschied zwischen der 1. und 2. Näherung ist wesentlich größer als der zwischen der 2. und 3., die selbst praktisch mit den richtigen Werten übereinstimmt. Unterschiede in der Mittelung von  $\Delta c_{pi}$  machen sich kaum bemerkbar.

Das eben behandelte ideal konsistente System sollte, wie erwähnt, die Möglichkeit geben, die Leistungsfähigkeit der näherungsweise Integration unverfälscht durch andere Einflüsse in Evidenz zu setzen. Bei wirklich vorliegenden Systemen werden die Abweichungen größer sein. Dies liegt dann entweder an der natürlichen Streuung oder an der durch

methodische Fehler bedingten mangelnden Konsistenz der Daten. Was letztere betrifft, ist es merkwürdig, daß sie in der Literatur überwiegend an Hand der Differentialformeln diskutiert wird. Wenn Diskrepanzen auftreten, beschränkt man sich häufig auf die Feststellung, daß Differentiationen eben „ungenau“ seien im Gegensatz zur Integration. Bei

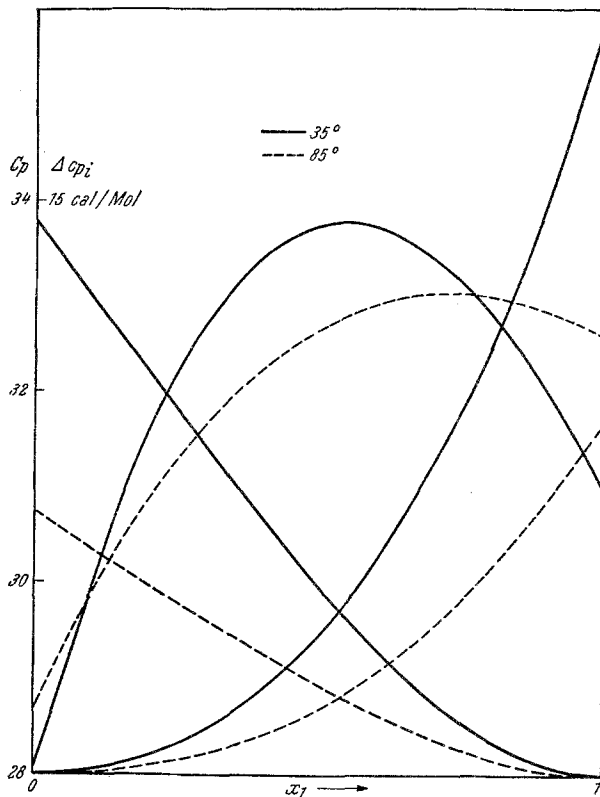


Abb. 4. Die Molwärme von Aceton-Chloroform bei  $35^\circ$  und  $85^\circ$ , sowie die partiellen Molwärmern

flüchtiger Betrachtung scheint letztere daher für die Kontrolle der Konsistenz der Daten geeigneter zu sein. Andererseits ist es klar, daß der Zusammenhang zwischen Aktivität und Mischungswärme ein wechselseitiger ist. Es muß daher eine Beziehung zwischen den sich gegenseitig bedingenden Fehlern dieser Größe bestehen, der von der Form des Zusammenhanges ganz unabhängig ist. Um die Diskussion dieser Fragen mit Zahlen lebendiger zu gestalten und gleichzeitig ein nichtkonstruiertes Beispiel zu geben, greifen wir auf das sehr genau gemessene System Methanol-n-Butylacetat<sup>10</sup> zurück, bei welchem die Autoren die Misch-

<sup>10</sup> L. Sieg, J. L. Krützen und W. Jost, Z. Elektrochem. 55, 199 (1951).

enthalpie und die Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten unabhängig gemessen haben. Für die Interpolation wurde der *Redlichsche* Ansatz mit zwei Konstanten  $B$ ,  $C$  für  $\ln f_1/f_2$  benützt, wobei die Beziehungen gelten:

$$\ln f_1/f_2 = B(1 - 2x_1) + C[6x_1(1 - x_1) - 1],$$

somit sind die Grenzaktivitätskoeffizienten durch

$$\ln f_1^0 = B + C, \quad \ln f_2^0 = B - C$$

gegeben. Paßt man die in  $B$ ,  $C$  lineare Funktion für  $\ln f_1/f_2$  den experimentell gefundenen Werten an, so erhält man folgende, in Tabelle 2 angegebenen Zahlen, die mit den von den Autoren selbst veröffentlichten praktisch übereinstimmen.

Tabelle 2

| $t$ °C | $\ln f_1^0$     | $\ln f_2^0$      | B                  | C                  |
|--------|-----------------|------------------|--------------------|--------------------|
| 60,00  | $1,09 \pm 0,04$ | $1,025 \pm 0,06$ | $0,4159 \pm 0,012$ | $-0,014 \pm 0,017$ |
| 40,00  | $1,24 \pm 0,03$ | $1,02 \pm 0,035$ | $0,4905 \pm 0,008$ | $-0,048 \pm 0,011$ |
| 23,50  | $1,32 \pm 0,05$ | $1,125 \pm 0,05$ | $0,531 \pm 0,017$  | $-0,042 \pm 0,017$ |

Wesentlich sind aber für das Folgende ihre mittleren Fehler. Man erkennt, daß die Konstante  $C$  selbst in der Größenordnung ihrer mittleren Schwankung liegt, also nur als Korrektur zu werten ist. Es ist also auch bei diesem genau gemessenen System ein zweiparametriger Ansatz mehr als ausreichend, was nach unseren Erfahrungen auch für zahlreiche andere Systeme zutrifft. *L. Ebert* und Mitarbeiter<sup>11</sup> haben auf Grund von Messungen der Mischungswärme an einigen speziellen Systemen den viel zu weitgehenden Schluß gezogen, daß schon auf Grund der allgemeinen funktionentheoretischen Eigenschaften des *Margules*schen Ansatzes (Zahl der Wendepunkte) dieser „auch für nur wenig von der Idealität abweichende homogene Systeme endgültig als unbrauchbar bezeichnet werden muß“. Gegenüber dieser pauschalen Ablehnung ist eine von *Othmer*<sup>12</sup> gegebene Zusammenstellung ermutigend, wonach von 110 Systemen 62, das heißt mehr als die Hälfte, mit 2 Parametern erfaßbar sind. Im übrigen wäre mit dem *Margules*schen auch der vielverwendete funktionentheoretisch gleichartige Ansatz von *Redlich* ebenfalls „endgültig“ unbrauchbar. Die direkt gemessene Mischungswärme läßt sich auch bei diesem System linear durch die ersten Lösungswärmen ausdrücken, das heißt für die Mischungsenthalpie genügen 2 Parameter, deren Ausgleichung ergibt

$$\Delta h_1^0 = 1380 \pm 7 \text{ cal/Mol und } \Delta h_2^0 = 840 \pm 7 \text{ cal/Mol.}$$

<sup>11</sup> *L. Ebert*, *H. Tschamler* und *H. Wächter*, *Mh. Chem.* **81**, 562 (1950).

<sup>12</sup> *D. F. Othmer* u. Mitarbeiter, *Ind. Eng. Chem.* **42**, 120 (1950).

mit zufällig gleichen mittleren Fehlern in der Größenordnung von 1%. Die direkt gemessene Mischungswärme ist also außerhalb der mittleren Fehler deutlich unsymmetrisch; dies kann aber aus den Kurven für  $\ln f_i$  nur andeutungsweise mit einer erheblichen mittleren Unsicherheit geschlossen werden, die den Befund stark überdeckt. Nach Tabelle 2 haben die  $\ln f_i$  bei allen Temperaturen größenordnungsmäßig dieselben Fehler. Damit folgt aus Gl. (10) mit Vernachlässigung des letzten Gliedes

$$\sqrt{2} \cdot m_{\ln f} = \frac{T - T_0}{R T T_0} m_{\Delta h},$$

wenn man von Temperaturmeßfehlern absieht. (Da es uns hier nur auf das Wesentliche ankommt, kann von einer weiteren Verschärfung der Gleichung etwa durch Hinzunahme des mittleren Punktes abgesehen werden.) Man sieht, daß bei vorgegebenem Fehler in  $\ln f_i$  die entsprechende Schwankung in  $\Delta h$  um so größer ist, je kleiner die Temperaturdifferenz ist. Insofern ist es richtig, Differentiationen als „ungenau“ zu bezeichnen. Setzen wir für  $m_{\ln f}$  ungefähr 0,04, dann ist bei den Temperaturen  $T_1 = 296,5$  und  $T_2 = 233$ ,  $m_{\Delta h} = 7660 m_{\ln f} = 306$ , das ist ungefähr das 40fache der experimentellen Fehlerschranke von 7 cal/Mol. Für die Feststellung der Konsistenz der Daten ist natürlich immer der größte Fehler maßgebend. In seinem Rahmen müssen die Experimente übereinstimmen, wie dies bei diesen Systemen der Fall ist. Da die Genauigkeit der direkt gemessenen Mischungswärme jene der aus  $\ln f_i$  berechneten um fast zwei Größenordnungen übertrifft, müßte eine Verschärfung der Überprüfung daher bei den Aktivitätskoeffizienten einsetzen. In Anbetracht der für letztere bisher erreichbaren Genauigkeit ist die Verwendung des zweiparametrischen Ansatzes für die Mischungswärme auch dann ausreichend, wenn bei einigen Systemen nicht erfaßte Besonderheiten des Verlaufes vorliegen, da diese im Verein mit den Arbeitsgrößen (Partialdrucken usw.) nicht zur Geltung kommen können. Dies drückt sich an Hand unserer Gl. (10) so aus, daß Feinheiten in der Konzentrationsabhängigkeit des zweiten Termes vom mittleren Fehler der Integrationskonstanten  $\ln f_i^0$  überdeckt werden.

Nach den kalorimetrischen Messungen ist die Mischungswärme beinahe temperaturunabhängig; führen wir die Rechnung daher mit der verkürzten Gl. (10) durch, so erhalten wir die Ergebnisse der Integration in folgender Zusammenstellung. Sie zeigt die von den Autoren selbst hervorgehobene Konsistenz, wobei die oben gemachte Diskussion der Fehlergrenzen zu berücksichtigen ist.

|                   |                       |                              |
|-------------------|-----------------------|------------------------------|
| Gegeben: 23,50°   | $\ln f_1^0 = 1,362$   | $\ln f_2^0 = 1,142$          |
|                   | $\Delta h_1^0 = 1380$ | $\Delta h_2^0 = 840$ cal/Mol |
| Berechnet: 60,00° | $\ln f_1^0 = 0,985$   | $\ln f_2^0 = 1,104$          |
| Gemessen: 60,00°  | 0,960                 | 1,099                        |

Dampfdrucke der Reinstoffe bei 60°:  $p_{10} = 632,8$  Torr,  $p_{20} = 69,9$  Torr;  
 $P =$  Totaldruck bei 60° in Torr

| $x$ |           | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
|-----|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $P$ | berechnet | 215 | 303 | 367 | 412 | 449 | 482 | 516 | 551 | 590 |
|     | gemessen  | 210 | 298 | 366 | 416 | 450 | 484 | 520 | 553 | 588 |

Bei den metallischen Zweistoffsystemen sind im allgemeinen ebenfalls nur geringe partielle Molwärmen zu erwarten. Bei den im folgenden gegebenen Anwendungen auf drei Systeme nach einer Zusammenstellung von *C. Wagner*<sup>13</sup> ist die Übereinstimmung als gut zu bezeichnen im Gegensatz zu anderen Systemen, bei welchen die Mischungswärme mit annähernd gleicher Genauigkeit von demselben Autor (*M. Kawakami*<sup>14</sup>) gemessen wurde. Es scheinen bei diesen methodische Fehler bei der Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten vorzuliegen. Wir beschränken uns zur Illustration auf die mit Gl. (10) nachstehend erhaltenen Resultate.

## Cd-Sn

| $t$ °C |              | $\Delta h^\circ_{\text{Cd}}$ | $\Delta h^\circ_{\text{Sn}}$ | $\ln f^\circ_{\text{Cd}}$ | $\ln f^\circ_{\text{Sn}}$ |
|--------|--------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 350.   |              | 1320                         | 1330                         |                           |                           |
| 431    |              |                              |                              | 0,693                     | 0,788                     |
| 585    | exp.<br>ber. |                              |                              | 0,530<br>0,523            | 0,587<br>0,618            |

## Cd-Zn

| $t$ °C |              | $\Delta h^\circ_{\text{Cd}}$ | $\Delta h^\circ_{\text{Zn}}$ | $\ln f^\circ_{\text{Cd}}$ | $\ln f^\circ_{\text{Zn}}$ |
|--------|--------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 435    |              |                              |                              | 1,93                      | 1,31                      |
| 450    |              | 1856                         | 1550                         |                           |                           |
|        | exp.<br>ber. |                              |                              | 1,63<br>1,69              | 1,13<br>1,11              |

## Cd-Pb

| $t$ °C |              | $\Delta h^\circ_{\text{Cd}}$ | $\Delta h^\circ_{\text{Pb}}$ | $\ln f^\circ_{\text{Cd}}$ | $\ln f^\circ_{\text{Pb}}$ |
|--------|--------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 350    |              | 1625                         | 2625                         |                           |                           |
| 432    |              |                              |                              | 1,31                      | 1,84                      |
| 572    | exp.<br>ber. |                              |                              | 1,06<br>1,12              | 1,46<br>1,53              |

<sup>13</sup> *C. Wagner*, Thermodynamics of Alloys. Addison-Wesley Press, Inc. 1952.

<sup>14</sup> *M. Kawakami*, Z. anorg. Chem. **167**, 345 (1927).

## Zusammenfassung

Die gemeinsame Wurzel der thermodynamischen Gleichungen bei chemischen Reaktionen und Mischungen legte es nahe, die *Ulich*sche Näherungsmethode der Mittelung der Molwärmen auf die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten zu übertragen. Um eine exakt durchführbare Fehlerabschätzung zu ermöglichen, wird diese Methode auf einem einfachen, übersichtlichen Wege abgeleitet und der Näherungscharakter des Mittelungsverfahrens diskutiert. Die Anwendung an einem ideal konsistenten System läßt die Brauchbarkeit dieser Methode auch auf dem Gebiete der Thermodynamik der Mischungen erkennen. Die wechselseitige Beziehung experimenteller Fehler bei wirklich vorliegenden Systemen ist für die Kontrolle der thermodynamischen Konsistenz der Resultate entscheidend. Die Diskussion der Fehlerfortpflanzung an dem genau gemessenen System Methanol-n-Butylacetat ergab die Notwendigkeit einer Verschärfung der Aktivitätsbestimmung bzw. zeigte eine entsprechende Genauigkeitsreserve in der direkten Messung der Mischungswärme. Es scheint dies ein Zug von allgemeiner Gültigkeit zu sein, wenigstens bei Systemen, die zu einer Bestimmung der Aktivitäten aus Dampfdruckmessungen zwingen.