

Die Bedeutung des entropischen Aktivitätskoeffizienten bei Mischphasen*

Von

A. Musil

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Februar 1959)

Es wird der Vorschlag gemacht, neben dem bisher bekannten (Gesamt-) Aktivitätskoeffizienten zwei weitere Aktivitätskoeffizienten einzuführen, die der partiellen molaren Mischenthalpie bzw. der partiellen molaren Zusatzentropie zugeordnet sind. Diese neuen Aktivitätskoeffizienten ergeben miteinander multipliziert den herkömmlichen Gesamtaktivitätskoeffizienten. Diese Einführung soll die Konsequenz in der Definition wahren und die begriffliche Klarheit bei der Interpretation der den Gesamtaktivitätskoeffizienten bedingenden Einflüsse erhöhen.

An einigen Beispielen von Zweistoffmischungen werden die neuen Aktivitätskoeffizienten veranschaulicht.

Einleitung

Das thermodynamische Verhalten von Mischungen wird durch die Freie Mischenthalpie ΔG , die Mischenthalpie ΔH und die Mischentropie ΔS samt deren Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration beschrieben. Für die Zwecke einer übersichtlichen Klassifizierung ist es naheliegend, die ideale Mischung zum Ausgangspunkt der Betrachtungen zu machen und die genannten thermodynamischen Funktionen auf diesen Idealfall zu beziehen. Dies hat zur Einführung der Überschußgrößen (excess functions, Restgrößen bei *Schottky*) geführt.

Da die thermodynamischen Funktionen auch durch die Aktivitäten ausgedrückt werden können, ist es üblich geworden, die Überschußgrößen durch die den Aktivitäten entsprechenden Faktoren darzustellen,

* Herrn Prof. Dr. *Werner Kuhn* zum 60. Geburtstag gewidmet.

die Aktivitätskoeffizienten genannt werden. Die Tatsache, daß bei vielen Mischungen die energetischen Effekte bei weitem die entropischen überwiegen, hat dazu geführt, daß der Begriff Aktivitätskoeffizient als Ausdruck der Freien Überschußenthalpie mit dem energetischen Aktivitätskoeffizienten verwechselt wurde. Solche Begriffsverwirrungen werden vermieden, wenn man sich konsequent an die im folgenden gegebenen Definitionen hält.

Es soll daher in dieser Arbeit der Vorschlag gemacht werden, die Überschußgrößen konsequent alle logarithmisch auf die den Molenbrüchen bzw. Aktivitäten nachgebildeten Aktivitätskoeffizienten zu transformieren, mit der wesentlichen Erweiterung, daß der partiellen Mischenthalpie Δh_i der energetische Aktivitätskoeffizient f_{hi} und der partiellen Mischentropie Δs_i der entropische Aktivitätskoeffizient f_{si} zugeordnet werden soll.

Da die Mischaffinität bei Hochmolekularen überwiegend durch die Mischentropie zu deuten ist, erhält für diese Mischungen der „entropische Aktivitätskoeffizient“ seine besondere Aktualität.

Es soll daher nach expliziter Definition der Aktivitätskoeffizienten die Klassifikation der Mischungen an Hand dieser Größen durchgeführt und der gewohnteren Form mit Hilfe der Überschußfunktionen selbst zur Seite gestellt werden.

Es soll das Ziel einer weiteren Arbeit sein, den vom Verfasser zur quantitativen Beschreibung der Mischungen unter Einbeziehung assoziierender und dissoziierender Stoffe eingeführten erweiterten *Margules*schen Ansatz in dieses System der verallgemeinerten Aktivitätskoeffizienten einzubauen. Dieser Ansatz wurde vom Verfasser bereits in früheren Arbeiten¹ vorgeschlagen. Im Gegensatz zur Ansicht von *L. Ebert* und Mitarbeitern² wurde in einer Arbeit von *R. Haase*, *W. Jost* und *L. Sieg*³ der Nachweis geführt, daß dieser sogar eine notwendige Folge eines von *R. Haase* in einer früheren Publikation⁴ bewiesenen Satzes ist.

Die Aktualität des erweiterten *Margules*schen Ansatzes ist, wie erwähnt,

¹ *A. Musil*, Österr. Chemiker-Ztg. **42**, 371, 395 (1939); **44**, 125 (1941); **45**, 217 (1942); *A. Musil*, Acta Phys. Austriaca **3**, 111 (1949); *A. Musil* und *L. Breitenhuber*, Z. Elektrochem. Ber. Bunsen-Ges. phys. Chemie **56**, 995 (1952); **56**, 1000 (1952); **57**, 423 (1953); **57**, 427 (1953); **62**, 1101 (1958); Z. Wärmetechnik **5**, 103 (1954); Mh. Chem. **88**, 749 (1957).

² *L. Ebert*, *H. Tschamler* und *H. Wächter*, Mh. Chem. **80**, 731 (1949); *L. Ebert*, *H. Tschamler*, *O. Fischer* und *F. Kohler*, loc. cit. **81**, 551 (1950); *L. Ebert*, *H. Tschamler* und *H. Wächter*, loc. cit. **81**, 562 (1950); *L. Ebert*, *H. Tschamler* und *F. Kohler*, loc. cit. **82**, 63 (1951); *L. Ebert* und *F. Kohler*, loc. cit. **84**, 181 (1953).

³ *R. Haase*, *W. Jost* und *L. Sieg*, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. **57**, 956 (1953).

⁴ *R. Haase*, Z. Naturforschung **8a**, 380 (1953).

bei assoziierenden Systemen gegeben. Insbesondere trifft dies auf das im speziellen Teil behandelte System Methanol-Benzol zu. Dieser Befund wird dahingehend zu verallgemeinern sein, daß bei allen Systemen, die nur durch eine größere Zahl von Konstanten im *Margules*schen Ansatz zu beschreiben sind, dieser streng genommen schon nicht mehr zuständig ist und durch den erweiterten *Margules*schen Ansatz zu ersetzen ist⁵.

Die Definition des energetischen und entropischen Aktivitätskoeffizienten

Wir führen die Diskussion an Hand der partiellen molaren Größen durch, da nur für diese die Aktivitätskoeffizienten definiert sind. Dabei wird von folgenden allgemeinen Zusammenhängen ausgegangen, die für die *i*-te Komponente eines Mehrstoffsystems angeschrieben werden

$$\Delta g_i = g_i - g_{i0} \text{ analog für } \Delta h_i, \Delta s_i \quad (1 \text{ a})$$

(g_{i0} = partielle molare Freie Enthalpie im Reinzustand)

$$g_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} = \text{partielle molare Freie Enthalpie in der Mischung;} \quad (1 \text{ b})$$

entsprechend für die anderen Größen.

Damit folgen die Definitionsgleichungen für die auf den Reinzustand bezogenen partiellen molaren Größen.

$$\Delta g_i = \frac{\partial \Delta G}{\partial n_i}, \quad \Delta h_i = \frac{\partial \Delta H}{\partial n_i}, \quad \Delta s_i = \frac{\partial \Delta S}{\partial n_i} \quad (1 \text{ c})$$

(n_i = Molzahl der *i*-ten Komponente)

$$\Delta g_i = \Delta h_i - T \cdot \Delta s_i. \quad (1 \text{ d})$$

I. In idealen Mischungen ist das *Raoult*sche und *Henry*sche Gesetz $p_i = p_{i0} \cdot x_i$ im gesamten Konzentrationsbereich erfüllt. Mit den Aktivitäten kann man schreiben

$$a_i = x_i \quad (2)$$

Für die Freie Enthalpie gilt dann die die Aktivität definierende allgemeine Gleichung

$$\Delta g_i = RT \cdot \ln a_i \quad (3)$$

⁵ Meine Ansichten in dieser Frage sind von mir in einigen Arbeiten in deutschen Zeitschriften (Z. Elektrochem. Ber. Bunsen-Ges. physik. Chemie **57**, 423, 427 (1953); Allg. Wärmetechn. **5**, 103 (1954) veröffentlicht worden und haben eine zustimmende Kritik gefunden (*R. Haase*, *W. Jost* und *L. Siegel*³). Eine erneute Diskussion in den Monatsheften erschien mir durch die Tatsache begründet zu sein, daß in Österreich die zitierten Arbeiten offensichtlich nicht zur Kenntnis genommen wurden. Ein Vergleich vorliegender Arbeit mit meinen früheren läßt erkennen, daß sich meine Ansicht in dieser Angelegenheit angesichts der objektiven Sachlage nie geändert hat.

Da in einer idealen Mischung auch keine energetische Wechselwirkung vorliegt, ist $\Delta h_i = 0$. Mit (1d) folgt daraus unter Berücksichtigung von (2)

$$\Delta s_i = -R \cdot \ln x_i \quad (4)$$

Diesen Ausdruck deutet man bekanntlich als Charakteristikum einer reinen Vertauschungsentropie ohne zusätzliche Gestaltseffekte. Die ideale Mischung ist demnach durch die Beziehungen

$$\Delta g_i = RT \cdot \ln x_i, \quad \Delta h_i = 0, \quad \Delta s_i = -R \cdot \ln x_i \quad (5)$$

gekennzeichnet. Führen wir den Gesamtaktivitätskoeffizienten f_i durch die Definitionsgleichung

$$a_i = f_i \cdot x_i \quad (6)$$

ein, so gilt wegen $a_i = x_i$ für die ideale Mischung

$$f_i = 1. \quad (7)$$

II. Ist die Mischungswärme Null, aber der Gestaltseffekt in seinem Einfluß auf die Entropie beachtlich, wie dies im extremsten Maße auf die hochmolekularen Stoffe zutrifft, dann spricht man von athermischen Mischungen.

Wir setzen in diesem Abschnitt zur Vereinfachung voraus, daß die athermische Mischung sowie die reguläre Mischung wirklich realisiert sind, was nur in guter Näherung zutreffen kann, aber die Diskussion erleichtert.

In der athermischen Mischung ist $\Delta h_i = 0$ und die Freie Überschenthalpie wird allein durch die Überschentalpie bedingt im Sinne der Gleichungen

$$\Delta g_i^e = \Delta g_i - \Delta g_i^{id} = RT \cdot \ln a_i - RT \cdot \ln x_i = RT \cdot \ln f_i \quad (8)$$

(*id* = ideal, *e* = excess in Überschentalpien)

$$\Delta g_i^e = -T \cdot \Delta s_i^e. \quad (9)$$

Wir drücken nun die Überschentalpie durch einen „entropischen Aktivitätskoeffizienten“ f_{si} aus:

$$\Delta s_i^e = -R \cdot \ln f_{si} \quad (10)$$

In der athermischen Mischung ist dann die Gleichung erfüllt

$$\Delta g_i^e = RT \cdot \ln f_i = RT \cdot \ln f_{si} \quad (11)$$

und die Aktivitäten sind gleich

$$a_i = x_i \cdot f_i = x_i \cdot f_{si} \quad (12)$$

III. Lassen wir im nächsten Schritt der Verallgemeinerung die Voraussetzung $\Delta h_i = 0$ fallen, so gehen wir zum allgemeinsten Fall einer nicht-idealen Mischung über, nämlich zu den unregelmäßigen Mischungen.

Hier ist es konsequent, auch die Mischenthalpien durch einen „energetischen Aktivitätskoeffizienten“ f_{hi} auszudrücken.

Wir setzen hier

$$\Delta h_i = RT \cdot \ln f_{hi}. \quad (13)$$

Mit dieser Definition folgt aus (1 d) für den Gesamtaktivitätskoeffizienten

$$f_i = f_{hi} \cdot f_{si} \quad (14)$$

der hier in einen energetischen und entropischen Anteil aufgespalten erscheint.

IV. Wir haben noch den Grenzfall zu betrachten, daß zwar ein endlicher energetischer Effekt vorhanden ist, die Überschußentropie aber vernachlässigt werden kann. Dies ist der von *J. Hildebrand* genauer untersuchte Fall der regulären Mischung. Für ihn gilt

$$\Delta g_i^e = RT \cdot \ln f_i = \Delta h_i = RT \cdot \ln f_{hi}. \quad (15)$$

Der Gesamtaktivitätskoeffizient fällt hier mit dem energetischen Aktivitätskoeffizienten zusammen.

Dies hat dazu geführt, daß der begriffliche Unterschied zwischen beiden Größen übersehen wurde.

V. Aber auch die Verwechslung des Gesamtaktivitätskoeffizienten mit dem entropischen kommt vor.

Dieser Fehler wurde z. B. bei *G. Kortüm* und *H. Buchholz-Meisenheimer*⁶ gemacht. Die bekannte Zerlegung in partielle molare Überschußgrößen wird dort durch die Gleichungen vorgenommen:

$$\Delta \mu_i^E \equiv \mu_i - \mu_{i, id} = RT \ln f_i$$

$$\Delta S_i^E \equiv S_i - S_{i, id} = R \ln f_i.$$

Die zweite dieser Gleichungen bedeutet die Gleichsetzung des entropischen Aktivitätskoeffizienten mit dem Gesamtaktivitätskoeffizienten. Diese Gleichungen betreffen also den Sonderfall einer athermischen Mischung. Die dritte Gleichung jedoch

$$\Delta H_i = - \frac{T^2 \partial (\Delta \mu_i^E / T)}{\partial T} - RT^2 \frac{\partial \ln f_i}{\partial T}$$

läßt die Möglichkeit einer endlichen Mischungswärme offen. Dies paßt nicht zu der Annahme einer athermischen Mischung auf Grund der zweiten Gleichung.

Solche Fehler könnten vermieden werden, wenn man sich konsequent an die begriffliche Trennung der Aktivitätskoeffizienten

⁶ *G. Kortüm* und *H. Buchholz-Meisenheimer*, Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten. Springer-Verlag 1952, S. 19.

hielte und dies auch in der Bezeichnungsweise zum Ausdruck brächte. Die Voraussetzungen hierzu sind in dieser Arbeit und in¹ niedergelegt.

VI. Die hier eingeführten Aktivitätskoeffizienten sollen in Tab. 1 zur Klassifikation der Mischungen herangezogen werden.

Tabelle 1

Mischungstyp	$f_i = f_{hi} \cdot f_{si}$	f_{hi}	f_{si}
Ideal	1	1	1
Athermisch	$\neq 1$	1	$\neq 1$ mit $f_i = f_{si}$
Regelmäßig	$\neq 1$	$\neq 1$	1 mit $f_i = f_{hi}$
Unregelmäßig	$\neq 1$	$\neq 1$	$\neq 1$ mit $f_i = f_{hi} \cdot f_{si}$

Der Zusammenhang der drei Aktivitätskoeffizienten mit den integralen Mischungsgrößen ist durch folgende Gleichungen gegeben, wobei wir uns auf ein Zweistoffgemisch beschränken. Die Freie Mischenthalpie pro Mol ist durch die Beziehung

$$\Delta \bar{G} = RT \cdot (x_1 \ln x_1 f_1 + x_2 \ln x_2 f_2) \quad (16)$$

gegeben. Der Gleichung (16) tritt als neu die analoge Gleichung für die Mischenthalpie zur Seite

$$\Delta \bar{H} = RT (x_1 \ln f_{h1} + x_2 \ln f_{h2}). \quad (17)$$

Eine ähnliche Beziehung gilt für die molare Mischentropie $\Delta \bar{S}$

$$\Delta \bar{S} = -R (x_1 \ln x_1 f_{s1} + x_2 \ln x_2 f_{s2}). \quad (18)$$

VII. Während in niedermolekularen Mischungen sowohl Energie- wie auch Entropieeffekte im allgemeinen mit gleichen Größenordnungen zur Mischaffinität beitragen, wird diese Größe bei Hochmolekularen überwiegend durch die enorme Mischungsentropie bestimmt. Auf diesen Umstand hat der Verfasser schon im Jahre 1937 in Klärung des damals noch nicht entschiedenen Problems der Art der Mischaffinität in einer Arbeit mit O. Kratky⁷ hingewiesen. Der enorme Beitrag der Mischungsentropie rechtfertigt den Ausdruck „Entropiekoloß“ für solche Mischungen.

VIII. Gleichung (18) könnte zur Begriffsbildung einer „entropischen Aktivität“ anregen: $a_{si} = x_i \cdot f_{si}$. Dies hätte aber den Nachteil, daß dem „energetischen Aktivitätskoeffizienten“ keine „energetische Aktivität“ zur Seite gestellt werden kann.

⁷ O. Kratky und A. Musil, Z. Elektrochem. **43**, 326 (1937) und Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 144 (1937).

IX. Als ein weiteres Beispiel für die Formulierung thermodynamischer Gleichungen mit Hilfe der neuen Aktivitätskoeffizienten sei die *van 't Hoff'sche* Gleichung für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Gesamtaktivitätskoeffizienten genannt, die sich in der Form

$$\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} = - \frac{\ln f_{hi}}{T} \quad (19)$$

darstellt.

X. Im folgenden wird an einigen Beispielen die Verwendung der neuen Aktivitätskoeffizienten erläutert. Dazu einige Vorbemerkungen. Zur Interpolation der Konzentrationsabhängigkeit der thermodynamischen Funktionen wird der in der modernen Literatur nach *Redlich-Kister* benannte Ansatz benützt. Ihm ist mathematisch der historisch ältere Ansatz von *Margules* äquivalent. Sie benützen beide Potenzreihenansätze für die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten. In der Formulierung von *Redlich-Kister* schreibt man für die Freie Überschußenthalpie

$$\Delta \bar{G}^e = RT \frac{1 - m^2}{4} (A + B \cdot m + C \cdot m^2 + \dots) \quad (20)$$

$$\text{mit } m = 2x_1 - 1, \text{ d. h. } x_1 = \frac{1}{2}(1 + m), \quad x_2 = \frac{1}{2}(1 - m).$$

Um die Diskussion der daraus folgenden Beziehungen zu erleichtern, hat der Verfasser 1949⁸ den Vorschlag gemacht, die Koeffizienten A, B im zweiparametrischen Ansatz durch die Grenzaktivitätskoeffizienten auszudrücken. Es gelten dann die Beziehungen

$$A = \frac{1}{2} (\ln f_1^0 + \ln f_2^0), \quad B = \frac{1}{2} (\ln f_2^0 - \ln f_1^0) \quad (21)$$

$$\Delta \bar{G}^e = RT \frac{1 - m^2}{4} \left[\left(\frac{1}{2} + \frac{m}{2} \right) \ln f_2^0 + \left(\frac{1}{2} - \frac{m}{2} \right) \ln f_1^0 \right]$$

oder nach Wiedereinführung von x_1, x_2

$$\Delta \bar{G}^e = RT x_1 x_2 [x_1 \ln f_2^0 + x_2 \ln f_1^0] \quad (21a)$$

Zwischen den Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten und jenen der Grenzaktivitätskoeffizienten bestehen dann lineare Beziehungen

$$\begin{aligned} \ln f_1 &= a_1 \ln f_1^0 + b_2 \ln f_2^0 \\ \ln f_2 &= a_2 \ln f_2^0 + b_1 \ln f_1^0 \end{aligned} \quad (22)$$

worin die Koeffizienten Funktionen der Konzentration sind:

$$a_i = (1 - x_i)^2 (1 - 2x_i), \quad b_i = 2x_i^2 (1 - x_i); \quad i = 1, 2 \quad (23)$$

⁸ A. Musil, Acta Physica Austr. 3, 111 (1949).

Der Verfasser hat in vier grundlegenden Arbeiten¹ schon in den Jahren 1939 bis 1942 die Beziehungen (16) bis (18) zur Grundlage einer phänomenologischen Beschreibung der Mischungen gemacht, die sich allein auf die Benützung der Aktivitäten ohne Zusatzannahmen, wie die Einführung chemischer Gleichgewichte, beschränkt. *L. Ebert* und Mitarbeiter² haben auf Grund von Messungen der Mischungswärme die negative Feststellung gemacht, daß der *Margules*sche Ansatz „auch für nur wenig von der Idealität abweichende Systeme endgültig als unbrauchbar bezeichnet werden muß“. Diese Bemerkung ist ungenau, denn es muß unterschieden werden, auf welche thermodynamische Funktion der *Margules*sche Ansatz angewandt werden soll. Für die Destillier- und Rektifiziertchnik handelt es sich in erster Linie darum, isotherme Dampfdruckkurven, d. h. die Freie Enthalpie $G(x)$ durch einfache analytische Ausdrücke darzustellen. Nach den Arbeiten von *L. Ebert* und Mitarbeitern kann nicht deutlich genug betont werden, daß dies in der Tat möglich ist. *R. Haase* hat in der Veröffentlichung seines Hauptvortrages auf der 57. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Würzburg⁹ diese erfreuliche Tatsache wie folgt formuliert:

„Es ist jedoch auffällig — und dies läßt sich bei Heranziehen eines viel größeren experimentellen Materials bestätigen —, daß auch bei noch so kompliziertem Verlauf der Funktionen $\bar{H}^E(x)$ und $\bar{S}^E(x)$ die Funktion $\bar{G}^E(x) = \bar{H}^E(x) - T\bar{S}^E(x)$ niemals einen Vorzeichenwechsel und fast nie einen Wendepunkt, ja fast stets nahezu symmetrischen (parabolischen) Verlauf zeigt. Diese Symmetrieregeln, die bisher wegen der großen Unterschiedlichkeit der in Betracht kommenden Systeme molekularstatistisch noch nicht erklärt werden konnte, hat einige wichtige praktische Konsequenzen:

1. Mißt man nur Verdampfungs-gleichgewichte bei einer einzigen Temperatur, so erhält man infolge des relativ einfachen Charakters der Funktion $\bar{G}^E(x)$ ein übervereinfachtes Bild vom thermodynamischen Verhalten des betreffenden Systems (vgl. auch unsere Bemerkungen über «pseudoideale Mischungen» auf S. 1046).

2. Alle thermodynamischen Eigenschaften von binären niedrigmolekularen Nichtelektrolytlösungen, die nur von Größen wie \bar{G}^E und $\partial\bar{G}^E/\partial x$ (nicht von Größen wie $\partial\bar{G}^E/\partial T$ und $\partial^2\bar{G}^E/\partial x^2$) abhängen, also etwa isotherme Dampfdruckdiagramme, können in guter oder leidlicher Näherung durch den *Porters*chen Ansatz für $T = \text{const.}$, d. h. durch die Beziehung (8. 1), wiedergegeben werden“.

Soweit *R. Haase*.

⁹ *R. Haase*, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62**, 1043 (1958); allerdings schon l. c. **55**, 29 (1951) publiziert.

Ebert und Mitarbeiter haben den Unterschied zwischen Punkt 1 und 2 in ihren Formulierungen nicht zum Ausdruck gebracht. Es ist schade, daß sie selbst jeden Versuch einer Verbesserung des *Margules*-

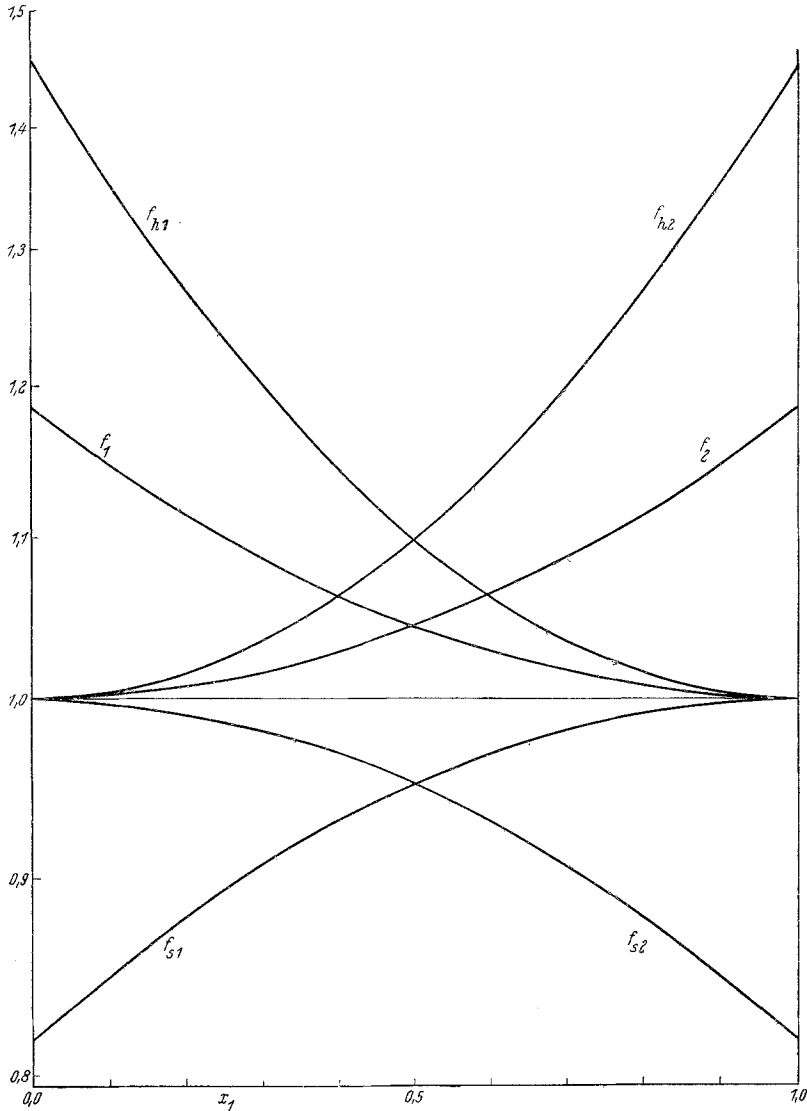


Abb. 1. Die Aktivitätskoeffizienten bei Tetrachlorkohlenstoff(1)-Chloroform(2) (25°C)

schen bzw. *Redlich-Kisterschen* Ansatzes unterließen. Ein solcher wurde von dem Verfasser in dem erweiterten *Margules*schen Ansatz gegeben (vgl. die in der Einleitung zitierten Arbeiten). Zusammenfassend

kann man aber sagen, daß über allen Schwierigkeiten, die bei dem Konzentrationsverlauf von $H(x)$ und $S(x)$ auftreten können, die Einfachheit im Verlauf von $G(x)$ steht. Wenn nach *R. Haase* der *Portersche* Ansatz, d. h. der einparametrische Ansatz, in vielen Fällen ausreicht, um so mehr dann der schon eine Unsymmetrie zulassende zweiparametrische

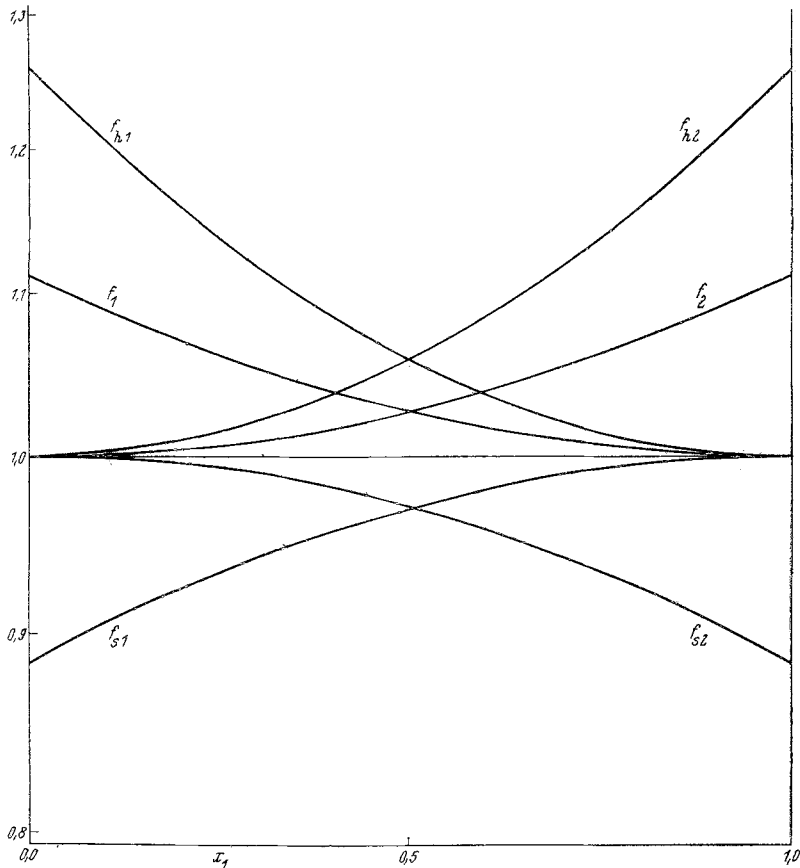


Abb. 2. Die Aktivitätskoeffizienten bei Tetrachlorkohlenstoff(1)-Cyclohexan(2) (30° C)

*Margules*sche Ansatz, der in der Formulierung Gln. (21) und (22) eine so einfache Deutung zuläßt.

XI. Beispiele: Zur Veranschaulichung sollen hier an einigen Zweistoffmischungen die neu eingeführten Aktivitätskoeffizienten in Kurven und analytischen Darstellungen wiedergegeben werden.

Die beiden ersten Mischungen sind Beispiele für Systeme mit nur geringen Abweichungen vom idealen Verhalten. Für sie ist sogar der einparametrische *Portersche* Ansatz ausreichend. Die Mischung Tetrachlor-

kohlenstoff(1)-Chloroform(2) bei 25° C¹⁰ ist durch folgende Beziehungen für die Aktivitätskoeffizienten darzustellen:

$$\begin{aligned} \lg f_1 &= 0,0746 (1-x)^2, & \lg f_{h1} &= 0,163 (1-x)^2, & \lg f_{s1} &= -0,0884 (1-x)^2 \\ \lg f_2 &= 0,0746 \cdot x^2, & \lg f_{h2} &= 0,163 \cdot x^2, & \lg f_{s2} &= -0,0884 \cdot x^2 \\ x &= x_1 = x_{\text{CCl}_4}. \end{aligned}$$

Die Zahlenfaktoren sind die Logarithmen der Grenzaktivitätskoeffizienten. Die Beiträge f_h und f_s sind von derselben Größenordnung, das System ist als unregelmäßig zu bezeichnen (Abb. 1).

Die Mischung Tetrachlorkohlenstoff(1)-Cyclohexan(2) (30° C)¹¹ ist ebenfalls symmetrisch mit nur geringen Abweichungen vom idealen Verhalten (Abb. 2). Die Aktivitätskoeffizienten genügen den Gleichungen

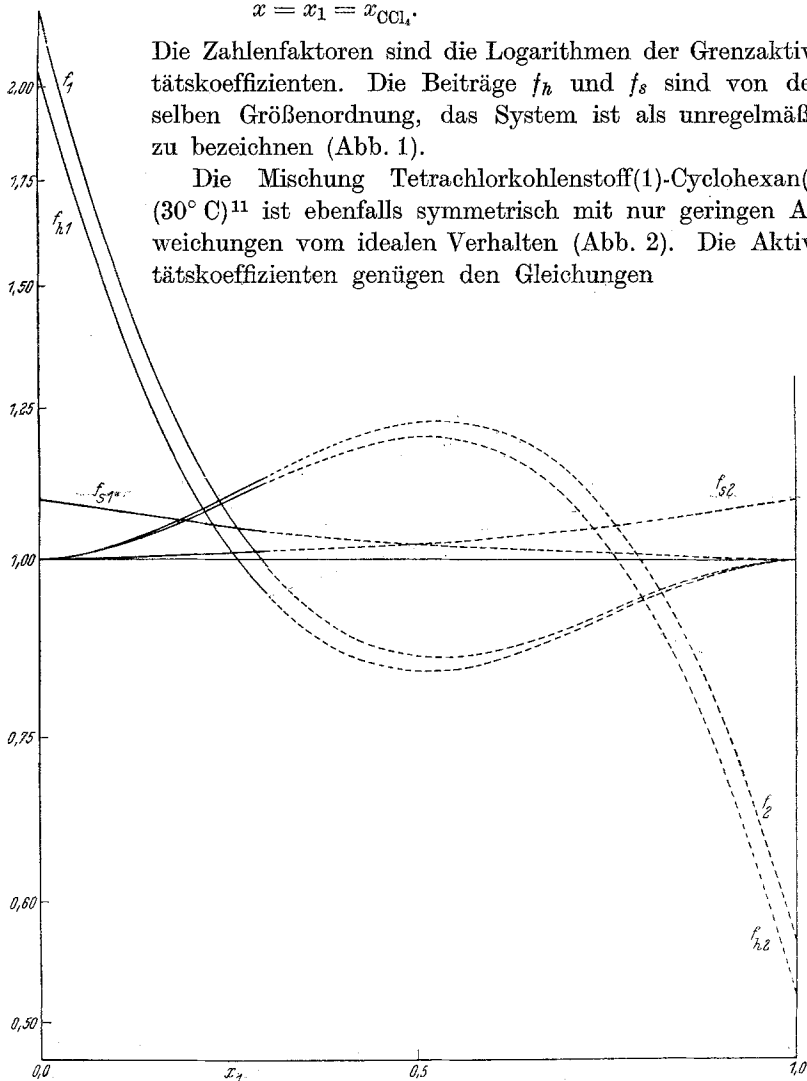


Abb. 3. Die Aktivitätskoeffizienten beim α -Messing [Zn(1)-Cu(2)] (850° K)

¹⁰ M. L. McGlashan, J. E. Prue und I. E. J. Sainsbury, Trans. Faraday Soc. 50, 1284 (1954).

¹¹ Vgl. E. A. Guggenheim und J. E. Prue, Physiochem. Calcul. Amsterdam 1955.

$$\lg f_1 = 0,0467 (1 - x)^2, \quad \lg f_{h1} = 0,100 (1 - x)^2, \quad \lg f_{s1} = -0,0533 (1 - x)^2$$

$$\lg f_2 = 0,0467 \cdot x^2, \quad \lg f_{h2} = 0,100 \cdot x^2, \quad \lg f_{s2} = -0,0533 \cdot x^2$$

Ein genau gemessenes, fast reguläres System ist das α -Messing [Zn(1)-Cu(2)]¹². Die Abweichungen von dem idealen Verhalten sind um fast drei Zehnerpotenzen größer als bei den beiden ersten organischen Mischungen. Sie werden überwiegend durch die energetischen Effekte bedingt. Die Kurven der Abb. 3 sind für 850° K aufgetragen¹². Sie genügen den analytischen Darstellungen

$$\lg f_1 = (1 - x)^2 [0,527 - 3 (4x - 1)]$$

$$\lg f_2 = x^2 [0,527 - 3 (4x - 3)]$$

$$\lg f_{h1} = (1 - x)^2 [0,143 - 3 (4x - 1)]$$

$$\lg f_{h2} = x^2 [0,143 - 3 (4x - 3)]$$

$$\lg f_{s1} = (1 - x)^2 \cdot 0,384$$

$$\lg f_{s2} = x^2 \cdot 0,384$$

Die Entropie ist sogar einparametrig darstellbar.

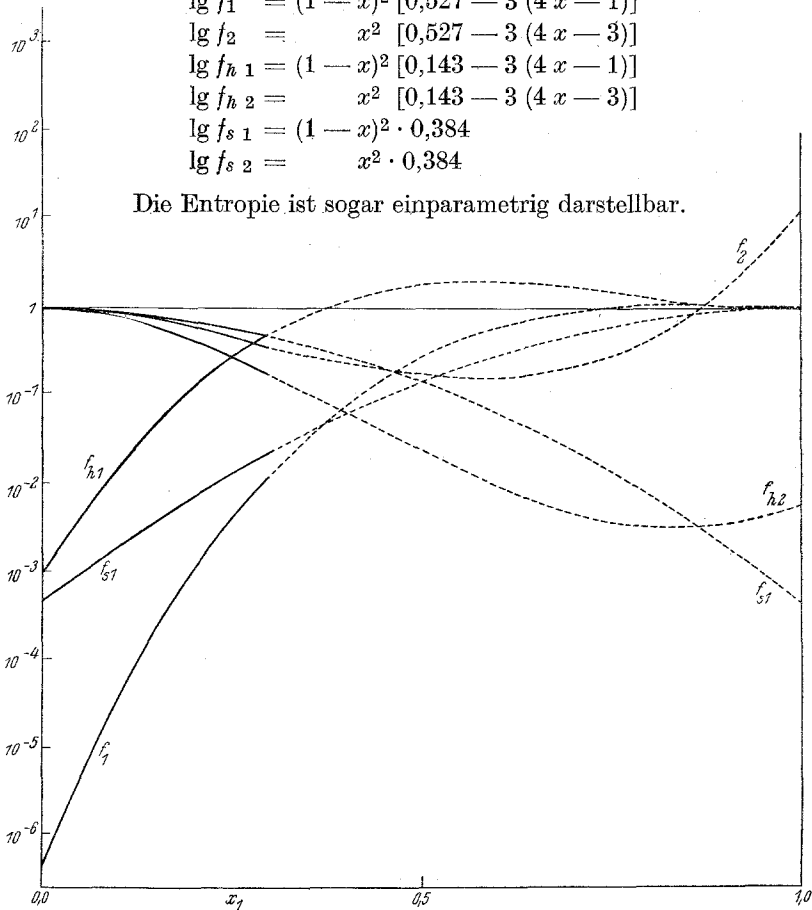


Abb. 4. Die Aktivitätskoeffizienten bei der α -Phase der Legierung Zn(1)-Ag(2) (850° K)

Die α -Phase in der Legierung Zn-Ag (von 0 bis 30 Mol% Zn) läßt sich bei 850° K nach *G. Scatchard* und *R. A. Westlund*¹³ durch einen

¹² *A. Herbendar, C. A. Siebert und L. S. Duffendack, J. Metals* **188**, 323 (1954).

¹³ *G. Scatchard und R. A. Westlund jr., J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 4189 (1953).

zweiparametrischen Ansatz darstellen. Die Entropie ist ebenfalls wie bei Zn-Cu einparametrisch beschreibbar. Die Interpolation liefert (vgl. Abb. 4):

$$\begin{aligned} \lg f_1 &= (1-x)^2 [-4,29 + 2,055 (4x-1)] \\ \lg f_2 &= x^2 [-4,29 + 2,055 (4x-3)] \\ \lg f_{h1} &= (1-x)^2 [-0,97 + 2,055 (4x-1)] \\ \lg f_{h2} &= x^2 [-0,97 + 2,055 (4x-3)] \\ \lg f_{s1} &= (1-x)^2 (-3,32) \\ \lg f_{s2} &= x^2 (-3,32) \end{aligned}$$

Abschließend soll noch ein sehr kompliziertes System gebracht werden, das aber bezüglich der Verwendbarkeit des zweiparametrischen Ansatzes als Ausnahmefall anzusehen ist. Bei der Mischung Methanol(1)-Benzol(2) (25° C)¹⁴ sind fünf Parameter im *Redlich-Kisterschen* Ansatz notwendig. Es genügen folgende Gleichungen (Abb. 5):

$$\begin{aligned} \lg f_1 &= (1-x)^2 [0,890 - 0,1152 (4x-1) + 0,140 (2x-1) (6x-1) - \\ &\quad - 0,08975 (2x-1)^2 (8x-1) + 0,0674 (2x-1)^3 (10x-1)] \\ \lg f_2 &= x^2 [0,890 - 0,1152 (4x-3) + 0,140 (2x-1) (6x-5) - \\ &\quad - 0,08975 (2x-1)^2 (8x-7) + 0,0674 (2x-1)^3 (10x-9)] \\ \lg f_{h1} &= (1-x)^2 [0,464 - 0,1833 (4x-1) - 0,403 (2x-1)^2 \cdot \\ &\quad \cdot (8x-1) + 0,586 (2x-1)^3 (10x-1)] \\ \lg f_{h2} &= x^2 [0,464 - 0,1833 (4x-3) - 0,403 (2x-1)^2 \cdot \\ &\quad \cdot (8x-7) + 0,586 (2x-1)^3 (10x-9)] \\ \lg f_{s1} &= (1-x)^2 [0,426 + 0,0681 (4x-1) + 0,140 (2x-1) \cdot \\ &\quad \cdot (6x-1) + 0,3132 (2x-1)^2 (8x-1) - 0,5186 (2x-1)^3 \cdot \\ &\quad \cdot (10x-1)] \\ \lg f_{s2} &= x^2 [0,426 + 0,0681 (4x-3) + 0,140 (2x-1) (6x-5) + \\ &\quad + 0,3132 (2x-1)^2 (8x-7) - 0,5186 (2x-1)^3 \cdot (10x-9)] \end{aligned}$$

Die Grenzaktivitätskoeffizienten sind durch

$$\begin{aligned} \lg f^{\circ}_i &= \lg f_i (x_i = 0), \quad \lg f^{\circ}_{hi} = \lg f_{hi} (x_i = 0), \\ \lg f^{\circ}_{si} &= \lg f_{si} (x_i = 0) \end{aligned} \quad (16)$$

definiert. Sie betragen für diese Mischung

$$\begin{aligned} \lg f^{\circ}_1 &= 1,306, \quad \lg f^{\circ}_{h1} = 1,640, \quad \lg f^{\circ}_{s1} = -0,334 \\ \lg f^{\circ}_2 &= 0,894, \quad \lg f^{\circ}_{h2} = 0,464, \quad \lg f^{\circ}_{s2} = 0,430 \end{aligned}$$

Diskussion

I. Ideale Mischungen

Die besondere Bedeutung der idealen Mischungen ist durch die Tatsache bedingt, daß die Mischungsaffinität nur von der idealen Mischungsentropie (Vertauschungsentropie) herrührt, welche für alle Sy-

¹⁴ G. Scatchard und L. B. Ticknor, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3724 (1952).

steme gleich groß ist. Individuelle Stoffeigenschaften kommen somit nicht zum Ausdruck. Aus diesem Grunde wurde die ideale Mischung zum Bezugspunkt aller anderen Mischungen gemacht. Dieser Grundgedanke der Aufbau-thermodynamik wurde in den vorherigen Abschnitten formelmäßig behandelt. In diesem Abschnitt sollen noch einige allgemeinere Gedankengänge zur Sprache kommen.

II. Regelmäßige Mischungen

Das rein „energetische“ Denken und die damit verknüpfte Konzeption der „idealen“ Mischungsentropie führt zwangsläufig zur lebensfernen Konstruktion der „streng regulären“ Mischungen, die wohl als Brücke von der Theorie der „idealen“ Mischungen zur Theorie der „unregelmäßigen“ Mischungen führt und in diesem Sinne als eine „Fiktion“ ihre guten Dienste leistet, die sich aber bei der strengen Überprüfung an der Erfahrung eben als ein „fictum“ und nicht als ein „factum“ herausstellt, mit anderen Worten: Alle außer den „idealen“ Mischungen sind „unregelmäßige“ und die in der Literatur aufscheinenden „regulären“ Mischungen sind als Grenzfälle der „unregelmäßigen“ Mischungen (mit einer kleinen „Zusatz-Entropie“) zu werten.

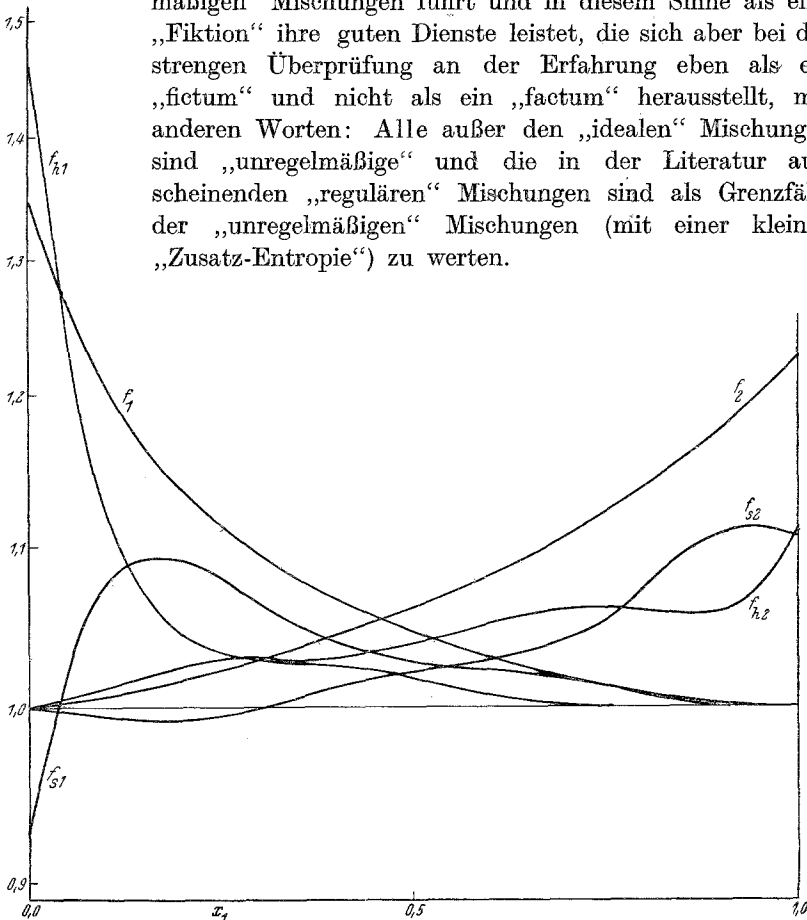


Abb. 5. Die Aktivitätskoeffizienten von Methanol(1)-Benzol(2) bei 25°C

Der bei der Theorie der „streng regulären“ Mischungen (energetischer Aktivitätskoeffizient) nicht mitberücksichtigte Einfluß der „Zusatz-Entropie“ mag verschwindend klein erscheinen, solange der Erscheinungskomplex der „regelmäßigen“ Mischungen in Betracht gezogen wird.

Manchem Mischungstheoretiker scheint diese rein „energetische“ Betrachtungsweise („energetischer Aktivitätskoeffizient“) zu genügen. Wir wollen aber bei den „unregelmäßigen“ Mischungen, also bei der Interpretation des gesamten (energetischen und entropischen) Aktivitätskoeffizienten zeigen, daß man auf rein „energetischem“ Wege das Ziel nicht erreichen kann, denn hier gibt es die fruchtbarsten, aber zugleich auch die sterilsten Möglichkeiten.

III. Die allgemeine Problemstellung der unregelmäßigen Mischungen

Bei einer Theorie dagegen, welche alle Effekte (energetische und entropische Aktivitätskoeffizienten) umfassen, kurz, dem gesamten Mischungsgeschehen gerecht werden will, spielt der „entropische“ Aktivitätskoeffizient eine dominierende Rolle, weil gerade er das Band bedeutet, welches das Mischungsgeschehen zur Einheit zusammenschließt.

„Regelmäßige“ und „unregelmäßige“ Mischungen sind also nicht durch eine unüberbrückbare Kluft getrennt, wie vielleicht gewöhnlich angenommen wird, sondern sie lassen sich vielmehr zu einer Einheit, allerdings komplizierterer Zusammenhänge als bei den „streng regulären“ Mischungen übersichtlich zusammenfassen, wobei über die Größe und das Vorzeichen der „Zusatz-Entropie“ gar nichts präjudiziert wird.

Die Einführung des „entropischen“ Aktivitätskoeffizienten in die Thermodynamik der Mischphasen ist dann das Grundproblem der ganzen Mischungstheorie. Daß dieses Grundproblem immer noch so wenig verstanden wird, liegt wohl daran, daß die rein „energetische“ Betrachtungsweise allein zum Ziele zu kommen glaubt und damit folgerichtig die „Zusatz-Entropie“ eliminiert.

Für eine Anzahl von Mischsystemen ist nun diese Art von „Parterre-Betrachtung“ möglich.

Betrachten wir dagegen die Energetik aus einem höheren, allgemeineren Gesichtspunkt, so erweist sie sich als unzulänglich. Sobald es die Zusammenfassung der Mischungerscheinungen zu einer höheren Einheit gilt, drängt sich der Begriff der „Zusatz-Entropie“ immer wieder und dringlicher vor.

Wir müssen in der Zusatz-Entropie und in dem mit ihr verknüpften entropischen Aktivitätskoeffizienten jenen wesentlichen, *systemabhängigen* Faktor sehen, der erst imstande ist, die innere Struktur einer allgemeinen Mischungstheorie zu festigen und ihr jene Elastizität zu geben, die auch

in den kompliziertesten Fällen den Formelapparat gleichsam selbsttätig funktionieren läßt.

IV. Athermische Mischungen und Thermodynamik in hochmolekularen Lösungen

In der Lösungstheorie der hochmolekularen Stoffe stellt dann der entropische Aktivitätskoeffizient gerade jene Größe dar, die den großen Molekülen und deren Gestalt vornehmlich Rechnung trägt. Der entropische Aktivitätskoeffizient hat also bei den Lösungen hochmolekularer Stoffe weniger einen chemischen als einen morphologischen Charakter. Hier wird also die Größe und die Gestalt der Moleküle im Lösungs-geschehen das Wesentliche.

Die Lösungstheorie dieser Stoffe hat ihrem Wesen nach vornehmlich einen entropischen Charakter. Diese abnorme und enorme Mischungs-entropie drückt allem Geschehen in diesen Lösungen ihren Stempel auf und ist hauptsächlich eine Funktion der Gestalt und der Größe der gelösten Makromoleküle. Dieser entropische Aktivitätskoeffizient mißt diese morphologischen Effekte, wobei die Frage nach der stofflichen Natur in den Hintergrund tritt.

Bei den Lösungen hochmolekularer Stoffe tritt wegen der großen Verschiedenheit der Größe und noch mehr der Gestalt der Lösungs-partner die Zusatz-Entropie (entropischer Koeffizient) als eine Art „Entropie-Koloß“ in Erscheinung, der das ganze Geschehen in diesen Lösungen beherrscht.

Das Lösungsgeschehen verläuft hier zwar auf chemischen Wegen, doch führen diese zu Resultaten, welche die rein chemische Betrachtung allein nie und nimmer hervorbringen können: nämlich zur morphologischen.

Der entropische Aktivitätskoeffizient ist also nach der Art des Lösungs-geschehens geradezu „antichemisch“, er läßt sich aus den Gesetzen der Chemie allein nicht herleiten und in diesem Sinne sind die für das ganze Mischungsgeschehen verantwortlichen Faktoren die entropischen allein.

V. Ausbau der Theorie der unregelmäßigen Mischungen

Die Theorie der unregelmäßigen Mischungen entwickelt die allge-meinen Gesetzmäßigkeiten, welche die Spezialfälle (ideale, reguläre, athermische Mischungen) umfaßt.

Die Problematik der unregelmäßigen Mischungen ist so lange unlös-bar, als nicht der Ermittlung der Zusatz-Entropie, die ihr in einer all-gemeinen Mischungstheorie zukommende beherrschende Stellung ein-geräumt wird.

Die Zusatz-Entropie variiert nämlich von System zu System, und

damit ergibt sich dann die große Mannigfaltigkeit der unregelmäßigen Mischungssysteme und weiters dann ihre zahlenmäßige Erfassung durch den allgemeinen Aktivitätskoeffizienten.

Die Theorie der unregelmäßigen Mischungen wird also von drei Faktoren begründet.

1. Von den rein energetischen,
2. von den rein entropischen Aktivitätskoeffizienten und
3. als Superposition dieser beiden Faktoren auf den Gesamtaktivitätskoeffizienten.

Ehe aber die Werbekraft dieser Faktoren einsetzen kann, muß die zahlenmäßige Ermittlung dieser Faktoren und deren analytische und graphische Fruktifizierung den Schlüssel zur Lösung dieses sehr komplexen Problemles liefern, was wir ja in der vorliegenden Arbeit getan haben.

VI. Rückblick und Ausblick

In früheren Arbeiten haben wir in übersichtlicher Form eine für die Stoffmischungen allgemein (d. h. für beliebige Stoffe, Konzentrationen und Temperaturen) gültige und experimentell prüfbare Theorie der nichtidealen Mischungen gegeben und die exakte Auswertung von Messungen an diesen konzentrierten Lösungen aufgezeigt.

Fußend auf dem in vorliegender Arbeit aufgezeigten Grundproblem der Mischungstheorie und unter Heranziehung experimenteller Daten wird die Berechnung des allgemeinen Aktivitätskoeffizienten und dessen Aufspaltung in einen rein energetischen und rein entropischen Anteil diskutiert. Die experimentelle Erfassung dieser Anteile wird aus Dampfdruckmessungen, aus Messungen elektromotorischer Kräfte, Gefrierpunktserniedrigungen, Löslichkeiten, osmotischen Drucken usw. aufgezeigt, ihre Deutung folgt aus den Eigenschaften (chemische Struktur, Größe und Gestalt) der Moleküle der Mischungspartner nieder- und hochmolekularer Stoffe.

Von der Einführung des entropischen Aktivitätskoeffizienten in die Thermodynamik der athermischen Mischungen und der Lösungen hochmolekularer Stoffe wird berichtet. Bei den Lösungen hochmolekularer Stoffe sind die Entropie-Effekte von ausschlaggebender Bedeutung. Die Molekülgröße und noch mehr die Molekülgestalt (Kugel- oder Fadennoleküle) drücken den Lösungen hochmolekularer Stoffe ihren Stempel auf.

Durch diese morphologischen Effekte wird in erster Linie das Lösungsverhalten hochmolekularer Stoffe bestimmt und alles, was sich sonst noch in einem hochmolekularen Gemisch abspielen mag, hat gegenüber diesen morphologischen Effekten einen relativ geringfügigen Einfluß.

Wir möchten noch bemerken, daß es durch Einführung des Polymerisationsgrades durchaus möglich ist, die Thermodynamik der hochmolekularen auf die Thermodynamik der niedermolekularen Lösungen zurückzuführen, und der ganze Unterschied im Lösungsverhalten zwischen hoch- und niedermolekularen Stoffen besteht nur darin, daß bei den hochmolekularen Lösungen die Wechselwirkungsgrößen die entsprechenden Größen bei niedermolekularen Stoffen um Zehnerpotenzen übersteigen. In dieses Intervall fallen quantitative Unterschiede, die so groß sind, daß sie qualitative Verschiedenheiten vortäuschen.

Die Gründe für dieses Verhalten sind molekular-theoretisch durchaus einleuchtend.

Das bunteste Bild bieten nicht die Lösungen hochmolekularer Stoffe, sondern die niedermolekularen konzentrierten Lösungen, d. h. die Mischungen der gewöhnlichen organischen Moleküle, der metallischen Mischphasen und der Salzschnmelzen, bei denen die reinen Energie- und Entropieanteile (energetischer und entropischer Aktivitätskoeffizient) so wechselreiche Superpositionen zeigen, daß nur die Aufspaltung des Gesamtaktivitätskoeffizienten in einen energetischen und entropischen Anteil geeignet ist, Licht in das so undurchdringlich scheinende Gebiet der mannigfaltigsten energetischen und entropischen Wechselwirkungsgrößen zu bringen, und so das Spiel dieser Energie- und Entropie-Effekte in den Einzelheiten zu durchschauen.

Damit haben wir die theoretischen thermodynamischen Grundlagen in voller Allgemeinheit geschaffen, um an die Auswertung theoretischer Untersuchungen auf technische Probleme heranzugehen (Destillier- und Rektifiziertchnik, Schlackengleichgewichte, Vorhersage von Mischungslücken usw.).

Alles Mischungsgeschehen ist also so innig verzahnt und verschlungen, daß nur die vereinigte Kenntnis aller mitspielenden Faktoren eine erschöpfende Darstellung für den Einzelfall anzugeben vermag. Der Gesamtaktivitätskoeffizient bedeutet dann eine Synthese oberhalb von Energie und Entropie.

Es gibt also, von den idealen Mischungen abgesehen, im ganzen Mischungsgeschehen nicht zwei Fälle, die einander gleichen. Jedes Gemisch stellt nach *van der Waals'* treffenden Worten ein neues Individuum dar.

Dem Reichtum der Mischungssysteme werden wir daher um so weniger gerecht, je ärmer und einfacher unsere Grundannahmen sind. Daran ist nichts zu ändern.

Goethe sagt auch in diesem Fall mit Recht: „In der Natur ist alles einfacher, als man denken kann, zugleich verschränkter, als zu begreifen ist“.

Dies gilt im besonderen Maße für die komplexe Natur des Grundproblems der Mischungstheorie.