

Theoretische Behandlung flüssiger Mischungen mit Hilfe von Gleichgewichtsmodellen

Teil I: Binäre symmetrische Mischungen

F. BECKER, M. KIEFER und P. RHENSIUS

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforsch. 27 a, 1611—1624 [1972]; eingegangen am 6. Juli 1972)

Theoretical Treatment of Liquid Mixtures by Means of Equilibrium Models

A thermodynamic theory of liquid mixtures based on a simple molecular model is developed which describes the equilibrium state as the result of a coupling between a "chemical" and a "statistical" equilibrium. The intermolecular interactions are taken into account by considering "complexes" formed between a given molecule and its z nearest neighbours. The equilibrium mole fractions of these complexes are calculated by application of the ideal law of mass action to an appropriate set of "exchange equilibria". Formulae for the excess functions G^E and H^E and for the activities of the components are derived for the cases $z=1$ and $z=4$. G^E depends on an equilibrium constant K describing the deviation from random distribution of the equilibrium mole fractions of the complexes. H^E depends on K and on an energy parameter w which is related to differences of pair interactions. K and w are independent parameters, and there is no limitation in respect to amount and sign of the excess functions. The conditions for the existence of a critical solution point are formulated; at this point G^E has a value of about $0.56 RT$. If a model with two equilibrium constants is used allowing for instance competition between "self-association" and "complex-formation", the existence of closed miscibility gaps becomes possible. Closed miscibility curves are calculated and the conditions for their appearance are discussed. The relations between this theory and Guggenheim's statistical lattice theory of symmetrical mixtures are pointed out.

In dieser Arbeit wird eine auf einem einfachen molekularen Modell beruhende thermodynamische Theorie flüssiger Mischungen beschrieben, bei welcher der Gleichgewichtszustand aus der Kopplung zwischen einem „chemischen“ und einem „statistischen“ Gleichgewicht hervorgeht. Als Bezugszustände werden die reinen flüssigen Komponenten gewählt, so daß sich die Aussagen der Theorie auf die Abweichungen der Eigenschaften der Mischung von denen dieser Komponenten beschränken. Ziel ist es, in einer möglichst allgemeingültigen, d. h. auf exotherme wie auf endotherme Systeme anwendbaren Form, den Verlauf der molaren thermodynamischen Zusatzfunktionen und der Aktivitäten mit dem Molenbruch durch wenige, an Hand des Modells interpretierbare Parameter wiederzugeben.

Das „chemische“ Gleichgewicht in der Mischung soll den intermolekularen Wechselwirkungen Rechnung tragen. Die angewandte Näherung besteht darin, daß nur Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt werden und der Einfluß der restlichen Flüssigkeit als molenbruchunabhängig angenommen wird. Da es sich um eine kondensierte Phase handelt, muß die Zahl z der nächsten Nachbarn groß genug gewählt werden ($z \geq 4$). Wählt man z. B. $z=4$, so handelt es sich bei den Gruppierungen aus einem herausgegriffenen Molekül und

seinen nächsten Nachbarn um „Komplexe“ aus jeweils 5 Molekülen; dies gilt auch für die reinen Komponenten. In einer binären Mischung aus A und B treten dann 6 verschiedene Komplexarten auf, nämlich



Der Mischungsvorgang wird also im Rahmen dieses Modells auf die Bildung „gemischter“ Komplexe, wie A_4B , A_3B_2 , A_2B_3 und AB_4 , zurückgeführt. Die Gesamtwechselwirkung innerhalb eines Komplexes wird als Summe von Paar-Wechselwirkungen angesetzt; im Falle $z=4$ sind dies $5(5-1)/2=10$ Paar-Wechselwirkungen. Weisen die Moleküle A und B Koordinationsstellen unterschiedlicher Aktivität auf, so werden diese in der Reihenfolge der Wechselwirkungsenergien besetzt. Bei 10 Paar-Wechselwirkungen kann man bereits strukturellen Eigentümlichkeiten der Komponenten in gewissem Umfang Rechnung tragen, so daß das Modell für einen Vergleich mit experimentellen Daten realer Systeme geeignet erscheint.

Man erhält die sich im thermodynamischen Gleichgewichtszustand einstellende Verteilung der Komplexe durch Anwendung des idealen Massenwirkungsgesetzes auf die zwischen ihnen bestehenden „Austauschgleichgewichte“. Die Anwendung des idealen

Massenwirkungsgesetzes ist vom Standpunkt des Modells folgerichtig, da die Komplexe als unabhängige, sich ideal verhaltende Teilchen angesehen werden, und molenbruchabhängige intermolekulare Wechselwirkungen lediglich innerhalb dieser Komplexe berücksichtigt werden. Da die Wechselwirkungsenergien nur in Form konstanter Parameter und nicht als abstandsabhängiges intermolekulares Potential angesetzt werden, können Volumenänderungen beim Vermischen von diesem Modell nur indirekt erfaßt werden. Unterschieden in den Molvolumina der Komponenten kann man jedoch in der Weise Rechnung tragen, daß man durch eine Molekülart mehr als eine Koordinationsstelle in den Komplexen besetzt.

Das „statistische“ Gleichgewicht berücksichtigt, daß eine flüssige Mischung den Zustand statistischer Verteilung der darin enthaltenen Molekülarten anstrebt, sofern die Gesamtenergie konfigurationsunabhängig ist. Dies trifft zu, wenn in einer binären Mischung aus A und B zwischen den Energieparametern w_{AA} , w_{BB} und w_{AB} für die Paar-Wechselwirkungen die Beziehung

$$w_{AB} = (w_{AA} + w_{BB})/2 \quad (2)$$

besteht. Im Falle $z=4$ haben die Komplexe nach (1) bei einem analytischen Molenbruch N_A^0 der Komponente A im statistischen Gleichgewicht die Molenbrüche

$$(N_A^0)^5; 5(N_A^0)^4(1-N_A^0); 10(N_A^0)^3(1-N_A^0)^2; 10(N_A^0)^2(1-N_A^0)^3; 5N_A^0(1-N_A^0)^4; (1-N_A^0)^5. \quad (3)$$

Werden infolge von Abweichungen von Gl. (2) bestimmte Komplextypen energetisch bevorzugt oder benachteiligt, so weicht die Gleichgewichtsverteilung der Komplexe von der statistischen Verteilung (3) ab.

Auch das statistische Gleichgewicht kann mit Hilfe des idealen Massenwirkungsgesetzes beschrieben werden, wobei die Quotienten der Molenbrüche dieselbe Form wie beim chemischen Gleichgewicht haben. Die Kopplung zwischen beiden Gleichgewichten äußert sich darin, daß es nur eine einzige Gleichgewichtskonstante K gibt, die sich so einstellt, daß der resultierende Zustand einem Minimum der freien Enthalpie (bei $p, T = \text{const}$) entspricht.

Die Nichtberücksichtigung einer solchen Kopplung zwischen einem „chemischen“ und einem „statistischen“ Gleichgewicht hat zur Folge, daß die in der Literatur beschriebenen Mischungstheorien, welche nur das chemische Gleichgewicht beinhalten, wie z. B.

die „Theorie der ideal assoziierten Mischung“¹, wesentliche Lücken aufweisen. So hat HAASE² bereits 1953 bewiesen, daß man mit einem auf dem idealen Massenwirkungsgesetz beruhenden Modell den Zerfall einer Flüssigkeit in zwei Phasen nicht wiedergeben kann. Angenommen, es entstünden zwei koexistierende Phasen ' und '', so müßte für das chemische Potential einer jeden Komponente i gelten

$$\mu_i' = \mu_i'' \quad (p, T = \text{const}). \quad (4)$$

Andererseits gilt für jede ideale Mischung

$$\mu_i = \mu_i^r + RT \ln N_i. \quad (5)$$

Da beide koexistenten Phasen voraussetzungsgemäß ideale Mischungen sein sollen, muß auch für die reinen Komponenten

$$(\mu_i^r)' = (\mu_i^r)'' \quad (6)$$

sein, so daß wegen (4) aus (5) und (6) folgt

$$N_i' = N_i'', \quad (7)$$

d. h. es kann keine koexistenten Phasen verschiedener Zusammensetzung geben.

Für die molare freie Zusatzenthalpie G^E gelangt man bei alleiniger Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichtes zu einem Ausdruck der Form

$$G^E = -RT \ln K \sum_i N_{A_i B_{z-i}}, \quad [1 \leq i \leq (z-1)]$$

wobei $N_{A_i B_{z-i}}$ die Gleichgewichtsmolenbrüche der Komplexe sind. Als Grenzwerte von G^E erhält man

$$\lim_{K \rightarrow \infty} G^E = -\infty \quad \lim_{K \rightarrow 0} G^E = 0,$$

wobei der rechte Grenzwert Null ist, weil die Molenbrüche der Komplexe viel schneller gegen Null streben als $\ln K$ gegen $-\infty$. Vom Standpunkt des statistischen Gleichgewichtes ist aber der Zustand einer 100-proz. „chemischen“ Umsetzung der Komponenten zu gemischten Komplexen ebenso unwahrscheinlich wie der Zustand völligen Fehlens gemischter Komplexe, so daß die Grenzwerte von G^E symmetrisch liegen sollten:

$$\lim_{K \rightarrow \infty} G^E = -\infty \quad \lim_{K \rightarrow 0} G^E = +\infty.$$

Beide hier angeführten Mängel fallen ins Gewicht, wenn man die „Theorie der ideal assoziierten Mischung“ auf nur schwach exotherme oder auf endotherme Systeme anwenden will. Sie werden behoben, wenn man die beschriebene Kopplung zwischen „chemischem“ und „statistischem“ Gleichgewicht vornimmt.

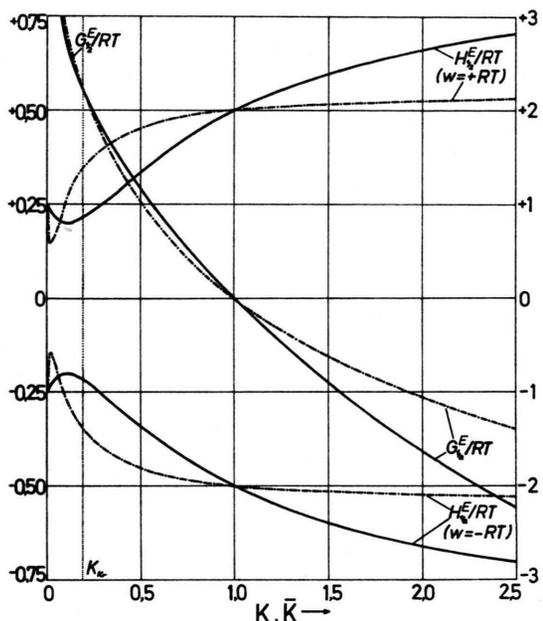


Abb. 1. Funktionen $G^E/RT=f(K)$ und $H^E/RT=f(K)$ für $w = \pm RT$ bei $N_A^0 = \frac{1}{2}$. — $z=1$, - - - $z=4$. Bei $z=4$ ist die Abszisse $\bar{K} = (K^2 + 2K^3)/3$. Der Ordinatenmaßstab rechts gilt für H^E/RT bei $z=4$.

1. Komplexe mit $z = 1$

Da ein Studium grundsätzlicher Eigenschaften des Modells bereits im Falle $z = 1$ möglich ist, und nur in diesem Falle eine explizite Formulierung der thermodynamischen Mischungsfunktionen gelingt, ist es aus Gründen der Übersichtlichkeit zweckmäßiger, zunächst die Theorie für diesen Fall zu entwickeln, obwohl er für einen Vergleich mit dem Experiment zu wenig realistisch ist. Bei $z = 1$ treten die

drei Komplexarten	A - A	A - B	B - B
mit den Wechsel-			
wirkungsenergien	w_{AA}	w_{AB}	w_{BB}
und den statisti-			
schen Gewichten	$(N_A^0)^2$	$2 N_A^0(1 - N_A^0)$	$(1 - N_A^0)^2$

(8)

auf. Zwischen ihnen besteht nur eine einzige Gleichgewichtsbeziehung („Austauschgleichgewicht“ = „Bildungsgleichgewicht“), nämlich

$$\frac{1}{2} A - A + \frac{1}{2} B - B = A - B. \quad (9)$$

Die „Reaktions-“ oder „Bildungsenergie“ (Energie \approx Enthalpie) beträgt pro Mol A - B

$$\Delta H_{AB} \equiv w = w_{AB} - (w_{AA} + w_{BB})/2. \quad (10)$$

Für die Gleichgewichtskonstante nach dem Massenwirkungsgesetz wird der Ansatz

$$2 K = (N_{AB}) / (N_{AA} \cdot N_{BB})^{1/2} \quad (11)$$

in den wahren = analytischen Molenbrüchen gemacht, womit erreicht wird, daß sich die freie Bildungsenthalpie

$$\Delta G_{AB} = - RT \ln K \quad (12)$$

auf die Bildung von 1 Mol A - B aus A - A und B - B bezieht, wobei Produkte und Reaktanden mit ihren statistischen Gewichten versehen sind. Da nur eine einzige Paar-Wechselwirkung auftritt, führt der Fall $z = 1$ notwendigerweise auf eine „symmetrische“ Mischung, deren Exzeßfunktionen eine symmetrische Abhängigkeit vom Molenbruch aufweisen. Bei höheren z -Werten erlaubt das Modell auch die Behandlung unsymmetrischer Mischungen.

Mit Hilfe der stöchiometrischen Beziehungen

$$N_A^0 = N_{AA} + \frac{1}{2} N_{AB}; \quad N_B^0 = 1 - N_A^0 = N_{BB} + \frac{1}{2} N_{AB} \quad (13)$$

lassen sich die Größen N_{AA} und N_{BB} in Gl. (11) eliminieren, wodurch die Funktion $N_{AB} = f(N_A^0)$ die Form

$$N_{AB} = (K - s) K / (K^2 - 1)$$

mit $s = [K^2 - 4 N_A^0 (1 - N_A^0) (K^2 - 1)]^{1/2} \quad (14)$

annimmt. Für die weiter unten benötigten Ableitungen erhält man daraus

$$\begin{aligned} dN_{AB}/dN_A^0 &= 2 K (1 - 2 N_A^0) / s; \\ d^2 N_{AB}/dN_A^0{}^2 &= - 4 K / s^3. \end{aligned} \quad (15)$$

Die Anwendung der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung auf (12) ergibt

$$\Delta H_{AB} = \Delta G_{AB} - T(\partial \Delta G_{AB} / \partial T)_p = RT^2(\partial \ln K / \partial T)_p,$$

so daß nach (10) der Temperaturkoeffizient von K lautet:

$$(\partial \ln K / \partial T)_p = w / RT^2. \quad (16)$$

Der Beitrag des „chemischen“ Gleichgewichtes zur freien Zusatzenthalpie pro Mol Mischung, G^E , ist das halbe Produkt aus ΔG_{AB} nach (12) und dem „chemischen“ Molenbruch N_{AB} ; den Beitrag des „statistischen“ Gleichgewichtes erhält man durch Multiplikation von ΔG_{AB} mit dem halben „statistischen“ Molenbruch von A - B, $N_A^0(1 - N_A^0)$, so daß insgesamt für G^E resultiert

$$G^E = - RT \ln K [\frac{1}{2} N_{AB} + N_A^0 (1 - N_A^0)]. \quad (17)$$

Für den Verlauf der Aktivitäten der Komponenten A und B als Funktionen von N_A^0 errechnet sich nach (17)

$$\ln a_A = -\ln K \left[\frac{1}{2} N_{AB} + \frac{1}{2} (1 - N_A^0) \frac{dN_{AB}}{dN_A^0} + (1 - N_A^0)^2 \right] + \ln N_A^0, \quad (18)$$

$$\ln a_B = -\ln K \left[\frac{1}{2} N_{AB} - \frac{1}{2} N_A^0 \frac{dN_{AB}}{dN_A^0} + (N_A^0)^2 \right] + \ln(1 - N_A^0). \quad (19)$$

Bedingung für das Auftreten eines kritischen Entmischungspunktes bei $p, T = \text{const}$ ist das Verschwinden von $d^2 \ln a_A / dN_A^{02}$. Da es sich um ein symmetrisches System handelt, liegt dieser Punkt bei $N_A^0 = 0,5$, und $\ln a_A$ hat dort einen horizontalen Wendepunkt. Man erhält also bei einem symmetrischen System die Bedingung für den kritischen Entmischungspunkt auch aus dem Verschwinden von $d \ln a_A / dN_A^0$ bei $N_A^0 = 0,5$. Mit

$$d \ln a_A / dN_A^0 = -\ln K \left[\frac{1}{2} (1 - N_A^0) \frac{d^2 N_{AB}}{dN_A^{02}} - 2(1 - N_A^0) \right] + 1/N_A^0 \quad (20)$$

und $[d^2 N_{AB} / dN_A^{02}]_{(N_A^0 = 0,5)} = -4K$ [nach (15)] findet man

$$(1 + K_{kr}) \ln K_{kr} + 2 = 0 \quad (21)$$

mit der Lösung $K_{kr} = 0,1849$. Nach (17) hat G_E^E den Wert $0,554 RT$, wobei der Anteil des chemischen Gleichgewichtes 24%, der des statistischen Gleichgewichtes 76% beträgt.

Für die Zusatzenthalpie pro Mol Mischung, H^E , erhält man durch Anwendung der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung auf (17) unter Benützung von (16) und von

$$\begin{aligned} (\partial N_{AB} / \partial T)_p &= (\partial N_{AB} / \partial K)_{N_A^0} \cdot (\partial K / \partial T)_p \\ &= K (\partial \ln K / \partial T)_p \cdot (\partial N_{AB} / \partial K)_{N_A^0} \end{aligned}$$

den Ausdruck

$$H^E = w \left[\frac{1}{2} N_{AB} + \frac{1}{2} K \ln K (\partial N_{AB} / \partial K)_{N_A^0} + N_A^0 (1 - N_A^0) \right]. \quad (22)$$

Unter Verwendung von (14) errechnet sich

$$(\partial N_{AB} / \partial K)_{N_A^0} = (K - s)^2 / s (K^2 - 1)^2 = N_{AB}^2 / K^2 s,$$

so daß aus (22) resultiert:

$$H^E = w \left[\frac{(K-s)K}{2(K^2-1)} \left(1 + \frac{(K-s)\ln K}{s(K^2-1)} \right) + N_A^0 (1 - N_A^0) \right]. \quad (23)$$

Um beurteilen zu können, welche Kombinationen von G^E und H^E in dem praktisch wichtigsten Intervall $K_{kr} \leq K \leq 2,5$ zu erwarten sind, ist in Abb. 1 der Verlauf der Funktionen $G^E/RT = f(K)$ sowie $H^E/RT = f(K)$ für die beiden Fälle $w = \pm RT$ an der Stelle $N_A^0 = 0,5$ graphisch wiedergegeben.

2. Fall $z = 1$ mit zwei konkurrierenden Gleichgewichten

Das Modell erlaubt es, auch kompliziertere Entmischungsvorgänge, wie z. B. das Auftreten geschlos-

sener Mischungslücken, wiederzugeben, wenn man annimmt, daß eine Konkurrenz zwischen zwei verschiedenen Bindungsformen in den Komplexen besteht, zu deren Beschreibung eine zweite Gleichgewichtskonstante erforderlich ist. Obwohl das Modell im Falle $z = 1$ eigentlich nur eine Form des Komplexes AB zuläßt, ist es doch zweckmäßig, den Gang der Rechnung zunächst an diesem einfachsten Fall zu studieren. Wir nehmen also an, daß es zwei konkurrierende Gleichgewichte gibt, die zu den Komplexen AB und AB* führen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} A - A + \frac{1}{2} B - B = AB, \quad 2K &= N_{AB} / (N_{AA} N_{BB})^{1/2}, \\ \frac{1}{2} A - A + \frac{1}{2} B - B = AB^*, \quad 2K\varrho &= N_{AB^*}^* / (N_{AA} N_{BB})^{1/2}, \end{aligned} \quad (24)$$

wobei AB und AB* untereinander durch die Gleichgewichtsbeziehung

$$A - B = A - B^*, \quad \varrho = N_{AB^*}^* / N_{AB} \quad (25)$$

verknüpft sind. Statt (13) lauten die stöchiometrischen Beziehungen jetzt

$$\begin{aligned} N_A^0 &= N_{AA} + \frac{1}{2} (1 + \varrho) N_{AB}, \\ N_B^0 &= N_{BB} + \frac{1}{2} (1 + \varrho) N_{AB}, \end{aligned} \quad (26)$$

was nach Einsetzen in die Gleichgewichtsbeziehung (24) auf

$$N_{AB} = [K(1 + \varrho) - s^*] K / [K^2(1 + \varrho)^2 - 1] \quad (27)$$

mit

$$s^* = \{ K^2(1 + \varrho)^2 - 4N_A^0(1 - N_A^0)[K^2(1 + \varrho)^2 - 1] \}^{1/2}$$

führt. Die Gl. (15) entsprechenden Ableitungen lauten jetzt

$$\begin{aligned} dN_{AB} / dN_A^0 &= 2K(1 - 2N_A^0) / s^*, \\ d^2 N_{AB} / dN_A^{02} &= -4K / (s^*)^3. \end{aligned} \quad (29)$$

Zur Ermittlung von G^E geht man am besten von der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung bei ($p, T = \text{const}$),

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad (i = AA, AB, AB^*, BB) \quad (30)$$

aus, die nach Elimination aller dN_i außer dN_{AB} mittels (25) und (26) (bei $N_A^0 = \text{const}$) in

$$[\mu_{AB} - \frac{1}{2}(\mu_{AA} + \mu_{BB}) + \varrho(\mu_{AB}^* - \frac{1}{2}\mu_{AA} - \frac{1}{2}\mu_{BB})] dN_{AB} = 0 \quad (31)$$

übergeht. Zerlegt man die chemischen Potentiale in Gl. (31) in die für die reinen Stoffe gültigen Größen μ_i^r und die molenbruchabhängigen Anteile $RT \ln N_i$ und definiert die freie Bildungsenthalpie für 1 Mol der Gleichgewichtsmischung aus AB und AB* nach (24), Reaktanden und Produkte mit ihren statistischen Gewichten versehen, durch

$$\Delta G_{AB^*} = \mu_{AB}^r - (\mu_{AA}^r + \mu_{BB}^r)/2 + \varrho[\mu_{AB^*}^r - (\mu_{AA}^r + \mu_{BB}^r)/2] + (1 + \varrho) RT \ln 2, \quad (32)$$

so führt dies auf $\Delta G_{AB^*} = -RT [\ln K + \varrho \ln K \varrho]$. (33)

Da in (33) alle Komplexarten außer AB eliminiert sind, ergibt sich G^E wieder, indem man ΔG_{AB} mit der halben Summe aus dem chemischen und dem statistischen Molenbruch von AB multipliziert:

$$G^E = -RT [(1 + \varrho) \ln K + \varrho \ln \varrho] [\frac{1}{2} N_{AB} + N_A^0 (1 - N_A^0)]. \quad (34)$$

Gleichung (34) geht für $\varrho \rightarrow 0$ in Gl. (17) über. Für den Aktivitätsverlauf der Komponente A erhält man

$$\ln a_A = - [(1 + \varrho) \ln K + \varrho \ln \varrho] [\frac{1}{2} N_{AB} + \frac{1}{2} (1 - N_A^0) dN_{AB}/dN_A^0 + (1 - N_A^0)^2] + \ln N_A^0. \quad (35)$$

Durch Differentiation ergibt sich

$$d \ln a_A / dN_A^0 = - [(1 + \varrho) \ln K + \varrho \ln \varrho] [\frac{1}{2} (1 - N_A^0) d^2 N_{AB} / dN_A^{02} - 2(1 - N_A^0)] + 1/N_A^0. \quad (36)$$

Da das System symmetrisch ist, lautet die Bedingung für die kritische Entmischung, daß $d \ln a_A / dN_A^0$ bei $N_A^0 = 0,5$ verschwinden muß. Unter Berücksichtigung von

$$[d^2 N_{AB} / dN_A^{02}]_{(N_A^0 = 0,5)} = -4K \quad [\text{nach Gl. (29)}]$$

führt dies auf die Bedingungsgleichung

$$[(1 - \varrho_{kr}) \ln K_{kr} + \varrho_{kr} \ln \varrho_{kr}] (1 + K_{kr}) + 2 = 0 \quad (37)$$

für die beiden kritischen Konstanten K_{kr} und ϱ_{kr} . Für den Fall $\varrho \rightarrow 0$ geht Gl. (37) in Gl. (21) über. In Abb. 2 ist die Funktion $K_{kr} = f(\varrho_{kr})$ graphisch wiedergegeben. Sie beginnt bei ($K_{kr} = 0,1849$; $\varrho_{kr} = 0$), durchläuft bei ($K_{kr} = 0,5394$; $\varrho_{kr} = 0,69$) ein Maximum und erreicht den Wert $K_{kr} = 0$ bei

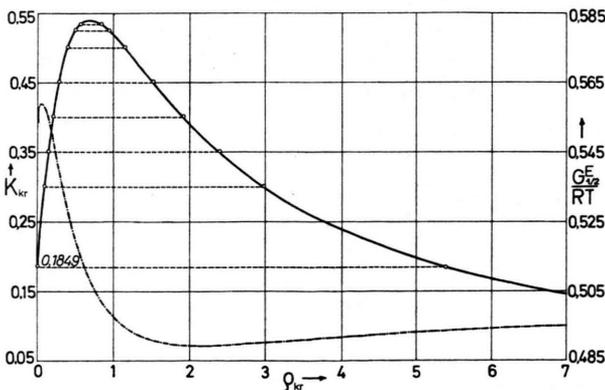


Abb. 2. Funktionen $K_{kr} = f(\varrho_{kr})$ (—) und $G_{kr}^E / RT = f(\varrho_{kr})$ (---) für den Fall $z=1$.

$\varrho_{kr} \rightarrow \infty$. Oberhalb der Kurve liegt (für $N_A^0 = 0,5$) der homogene, unterhalb der heterogene Bereich der Mischung. Außerdem ist in Abb. 2 die Funktion $G_{kr}^E / RT = f(\varrho_{kr})$ eingetragen, die mit $G_{kr}^E / RT = 0,5534$ bei $\varrho_{kr} = 0$ beginnt und bei $G_{kr}^E / RT = 0,489$

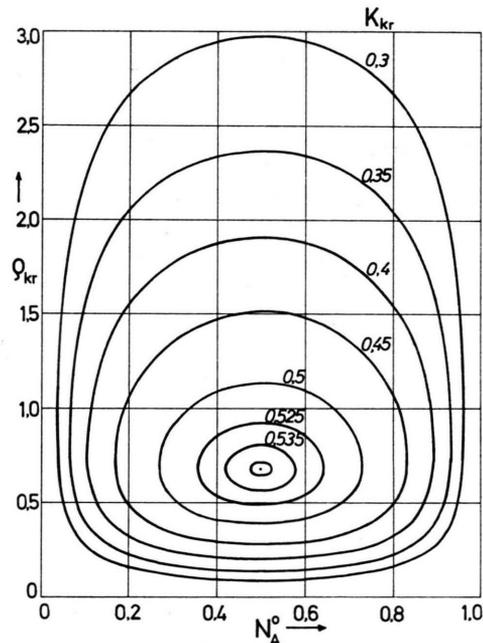


Abb. 3. Fall $z=1$ mit zwei konkurrierenden Gleichgewichten. Aus der Schnittpunktsbedingung für die Aktivitätskurven berechnete geschlossene Mischungslücken durch Variation von ϱ längs der in Abb. 2 eingezeichneten Parallelen zur Abszissenachse.

und $\varrho_{kr} = 2,15$ ein Minimum durchläuft. Variiert man ϱ bei konstantem K zwischen zwei zu beiden Seiten des Maximums gelegenen Punkten der Funktion $K_{kr} = f(\varrho_{kr})$, so gelangt man in das heterogene Zustandsgebiet. Es ist daher möglich, mit diesem Modell geschlossene Mischungslücken zu beschreiben. Abbildung 3 stellt eine Schar solcher, aus der Schnittpunktsbedingung für die Aktivitätskurven von A und B [nach Gl. (35)],

$$[(1 + \varrho) \ln K + \varrho \ln \varrho] \left[\frac{1}{2} \frac{dN_{AB}}{dN_A^0} + 1 - 2 N_A^0 \right] = \ln \left[\frac{N_A^0}{1 - N_A^0} \right], \quad (38)$$

berechnete geschlossene Mischungslücken dar, wobei jeweils für den als Kurvenparameter angegebenen K_{kr} -Wert die Größe ϱ längs der in Abb. 2 eingezeichneten Parallelen zur Abszissenachse variiert wurde. Praktisch kommen als Ursache für solche Variationen von Gleichgewichtskonstanten hauptsächlich Temperaturänderungen in Betracht. Hier- von müssen, damit es zu einer geschlossenen Mischungslücke kommen kann, beide Konstanten sehr

unterschiedlich betroffen werden, d. h. die Temperaturkoeffizienten von K und ϱ müssen sehr verschiedene Beträge bzw. sogar entgegengesetztes Vorzeichen haben. Detailliertere Angaben hierüber werden bei der Behandlung eines entsprechenden Modelles mit $z = 4$ gemacht.

3. Komplexe mit $z = 4$

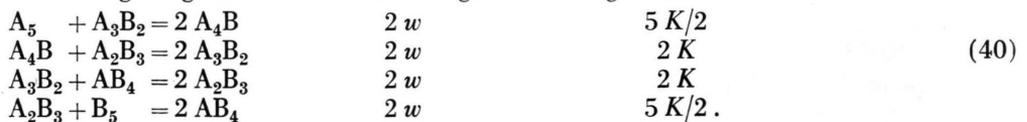
Da auch mit zwei oder drei nächsten Nachbarn der Flüssigkeitsstruktur noch nicht genügend Rechnung getragen ist, soll ausführlicher nur der Fall $z = 4$ behandelt werden. Das hierbei benützte Rechenverfahren läßt sich ohne weiteres auf höhere z -Werte verallgemeinern. Zur Ermittlung der Zahl der Paar-Wechselwirkungen vom Typ w_{AA} , w_{AB} und w_{BB} in den Komplexen nach (1) eignen sich folgende Diagramme, die jedoch nicht die räumliche (z. B. tetraedrische) Anordnung der Moleküle im Komplex wiedergeben:

A_5	A_4B	A_3B_2	A_2B_3	AB_4	B_5
Zahl der Paar-Wechselwirkungen:					
w_{AA}	10	6	3	1	-
w_{AB}	-	4	6	6	4
w_{BB}	-	-	1	3	6

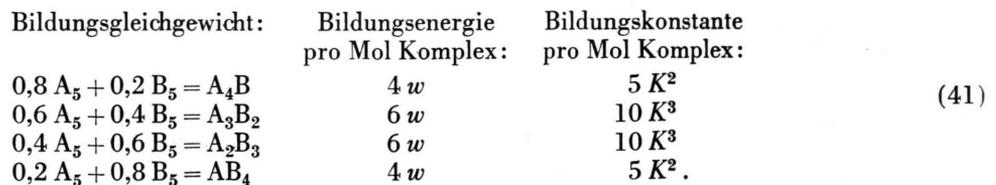
(39)

Die Gesamtheit aller zwischen diesen 6 Komplexen bestehenden Gleichgewichtsbeziehungen läßt sich in kürzester Form durch folgenden Satz von „Austauschgleichgewichten“ wiedergeben:

Austauschgleichgewicht: Reaktionsenergie: Gleichgewichtskonstante:



w ist durch Gl. (10) definiert und die Zahlenfaktoren vor K sind so festgesetzt, daß $K = 1$ die statistische Verteilung der Komplexe nach Gl. (3) wiedergibt. Da die Reaktionsenergie für alle 4 Austauschgleichgewichte dieselbe ist, kommt man mit einer einzigen Gleichgewichtskonstanten K aus. Die „Bildungsgleichgewichte“ der Komplexe aus den Komponenten lauten:



(41)

Nach (40) ergeben sich folgende Ansätze nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$5K/2 = N_{A_4B}^2 / N_{A_5} \cdot N_{A_3B_2} = N_{A_4B}^2 / N_{A_2B_3} \cdot N_{B_5}, \quad (42)$$

$$2K = N_{A_3B_2}^2 / N_{A_4B} \cdot N_{A_2B_3} = N_{A_2B_3}^2 / N_{A_3B_2} \cdot N_{AB_4}; \quad (43)$$

sie gelten, da die Teilchenzahlen konstant bleiben, für die wahren wie für die analytischen Molenbrüche der Komplexe. Zunächst werden mittels der stöchiometrischen Beziehungen

$$N_A^0 = N_{A_1} + 0,8 N_{A_1B} + 0,6 N_{A_1B_2} + 0,4 N_{A_1B_3} + 0,2 N_{AB_4}, \quad (44)$$

$$N_B^0 = 0,2 N_{A_1B} + 0,4 N_{A_1B_2} + 0,6 N_{A_1B_3} + 0,8 N_{AB_4} + N_{B_5}, \quad (45)$$

(N_A^0, N_B^0 = analytische Molenbrüche von A und B) die Größen N_{A_1} und N_{B_5} in Gl. (42) eliminiert. Dann drückt man alle übrigen Molenbrüche unter Verwendung der Beziehungen

$$N_{A_1B} = N_{A_1B_2}/\kappa \sqrt{2K}; \quad N_{A_1B_3} = \kappa N_{A_1B_2}/\sqrt{2K}; \quad N_{AB_4} = \kappa^2 N_{A_1B_2}/4K^2 \quad (46)$$

durch κ und $N_{A_1B_2}$ aus. Durch Einsetzen von (44), (45) und (46) in (42) gelangt man zu

$$N_{A_1B_2}/\kappa^2 K^2 = 5 N_A^0 - N_{A_1B_2} (4/\kappa \sqrt{2K} + 3 + 2\kappa/\sqrt{2K} + \kappa^2/4K^2), \quad (47)$$

$$\kappa^3 N_{A_1B_2}/4 \sqrt{2K}^{3/2} = 5(1 - N_A^0) - N_{A_1B_2} (1/\kappa \sqrt{2K} + 2 + 3\kappa/\sqrt{2K} + \kappa^2/K^2). \quad (48)$$

Elimination von $N_{A_1B_2}$ aus den Gln. (47) und (48) führt schließlich auf folgende Gleichung 5. Grades in κ :

$$\begin{aligned} \kappa^5 + \sqrt{2} \kappa^4 K^{3/2} (5 N_A^0 - 1)/N_A^0 + 4 \kappa^3 K^4 (5 N_A^0 - 2)/N_A^0 + 4 \sqrt{2} \kappa^2 K^{3/2} (5 N_A^0 - 3)/N_A^0 \\ + 4 \kappa K^4 (5 N_A^0 - 4)/N_A^0 - 4 \sqrt{2} K^{3/2} (1 - N_A^0)/N_A^0 = 0. \end{aligned} \quad (49)$$

Benützt man die stöchiometrischen Beziehungen (44) und (45) zur Elimination von N_{A_1} und N_{B_5} , so lautet die Gl. (30) entsprechende Gleichgewichtsbedingung für die Variationen der unabhängigen Komplexarten bei $N_A^0 = \text{const}$ und $p, T = \text{const}$:

$$\begin{aligned} (\mu_{A_1B} - 0,8 \mu_{A_1} - 0,2 \mu_{B_5}) dN_{A_1B} + (\mu_{A_1B_2} - 0,6 \mu_{A_1} - 0,4 \mu_{B_5}) dN_{A_1B_2} \\ + (\mu_{A_1B_3} - 0,4 \mu_{A_1} - 0,6 \mu_{B_5}) dN_{A_1B_3} + (\mu_{AB_4} - 0,2 \mu_{A_1} - 0,8 \mu_{B_5}) dN_{AB_4} = 0. \end{aligned} \quad (50)$$

Zerlegt man die chemischen Potentiale der Komplexe in die für reine Stoffe gültigen Größen μ_i^r und die molenbruchabhängigen Anteile $RT \ln N_i$ und benützt für die freien Bildungsenthalpien pro Mol Komplex – Reaktanden und Produkte mit ihren statistischen Gewichten versehen – die Abkürzungen

$$\begin{aligned} \Delta G_{A_1B} &\equiv \mu_{A_1B}^r - 0,8 \mu_{A_1}^r - 0,2 \mu_{B_5}^r + RT \ln 5, \\ \Delta G_{A_1B_2} &\equiv \mu_{A_1B_2}^r - 0,6 \mu_{A_1}^r - 0,4 \mu_{B_5}^r + RT \ln 10, \\ \Delta G_{A_1B_3} &\equiv \mu_{A_1B_3}^r - 0,4 \mu_{A_1}^r - 0,6 \mu_{B_5}^r + RT \ln 10, \\ \Delta G_{AB_4} &\equiv \mu_{AB_4}^r - 0,2 \mu_{A_1}^r - 0,8 \mu_{B_5}^r + RT \ln 5, \end{aligned} \quad (51)$$

so führt dies unter Berücksichtigung der Bildungskonstanten nach (41) auf

$$\begin{aligned} \Delta G_{A_1B} = \Delta G_{AB_4} = -2 RT \ln K; \\ \Delta G_{A_1B_2} = \Delta G_{A_1B_3} = -3 RT \ln K. \end{aligned} \quad (52)$$

Die molare freie Zusatzenthalpie ergibt sich wieder, indem man die molaren Beiträge eines jeden Komplexes nach Gl. (52) mit einem Fünftel (da jeder Komplex aus 5 Molekülen besteht) der Summe aus seinem „chemischen“ und seinem „statistischen“ Molenbruch multipliziert und addiert:

$$G^E = -2 RT \ln K [0,2 N^* + N_A^0 (1 - N_A^0)], \quad (53)$$

wobei N^* als Abkürzung für

$$N^* = N_{A_1B} + 1,5 N_{A_1B_2} + 1,5 N_{A_1B_3} + N_{AB_4} \quad (54)$$

steht. Für die Aktivitäten der Komponenten A und B findet man

$$\ln a_A = -2 \ln K [0,2 N^* + 0,2 (1 - N_A^0) dN^*/dN_A^0 + (1 - N_A^0)^2] + \ln N_A^0 \quad (55)$$

$$\ln a_B = -2 \ln K [0,2 N^* - 0,2 N_A^0 dN^*/dN_A^0 + (N_A^0)^2] + \ln (1 - N_A^0). \quad (56)$$

Da am kritischen Entmischungspunkt die Funktion $\ln a_A = f(N_A^0)$ eine horizontale Wendetangente besitzt, muß die 1. Ableitung von Gl. (55),

$$d \ln a_A / dN_A^0 = -2 \ln K [0,2 (1 - N_A^0) d^2 N^* / dN_A^{02} - 2 (1 - N_A^0)] + 1/N_A^0, \quad (57)$$

bei $N_A^0 = 0,5$ verschwinden.

Die Größe N^* läßt sich als Funktion von \varkappa und K formulieren, und zwar errechnet man an Hand der Gl. (46) bis (49)

$$N^* = f(\varkappa)/\sigma(\varkappa) \quad \text{mit} \quad (58)$$

$$f(\varkappa) = 20 \varkappa K^{5/2} (K^{3/2} + 1,5 \sqrt{2} \varkappa K^2 + 1,5 \varkappa^2 K^{3/2} + \sqrt{2} \varkappa^3/4) \quad \text{und} \\ \sigma(\varkappa) = 4 \sqrt{2} K^{5/2} + 20 \varkappa K^4 + 20 \sqrt{2} \varkappa^2 K^{3/2} + 20 \varkappa^3 K^4 + 5 \sqrt{2} \varkappa^4 K^{3/2} + \varkappa^5. \quad (59)$$

Die zur Berechnung der Aktivitäten benötigte Ableitung dN^*/dN_A^0 lautet

$$dN^*/dN_A^0 = d\varkappa/dN_A^0 (\sigma \partial f/\partial \varkappa - f \partial \sigma/\partial \varkappa)/\sigma^2, \quad (60)$$

wobei die Größe $d\varkappa/dN_A^0 = -p/q$ mit (61)

$$p = \sqrt{2} \varkappa^4 K^{5/2} + 8 \varkappa^3 K^4 + 12 \sqrt{2} \varkappa^2 K^{3/2} + 16 \varkappa K^4 + 4 \sqrt{2} K^{5/2} \quad \text{und} \quad (62)$$

$$q = N_A^0 [5 \varkappa^4 N_A^0 + 4 \sqrt{2} \varkappa^3 K^{5/2} (5 N_A^0 - 1) + 12 \varkappa^2 K^4 (5 N_A^0 - 2) + 8 \sqrt{2} \varkappa K^{3/2} (5 N_A^0 - 3) + 4 K^4 (5 N_A^0 - 4)]$$

durch implizite Differentiation von Gl. (49) erhalten wird. Die Berechnung der zur Auswertung von Gl. (57) erforderlichen zweiten Ableitung von N^* läßt sich erheblich vereinfachen, wenn man sich auf die Ermittlung ihres Wertes bei $N_A^0 = 0,5$ beschränkt. Hierfür gilt

$$[d^2 N^*/dN_A^{02}]_{(N_A^0=0,5)} = [(d\varkappa/dN_A^0)^2 (\sigma \partial^2 f/\partial \varkappa^2 - f \partial^2 \sigma/\partial \varkappa^2)/\sigma^2]_{(N_A^0=0,5)}. \quad (63)$$

Berücksichtigt man, daß bei $N_A^0 = 0,5$ $\varkappa = \sqrt{2} K$ ist und verwendet die partiellen Ableitungen der Ausdrücke (59) nach \varkappa , so erhält man

$$[N^*]_{(N_A^0=0,5)} = 5 K^2 (1 + 3 K)/(1 + 5 K^2 + 10 K^3), \quad (64)$$

$$[d^2 N^*/dN_A^{02}]_{(N_A^0=0,5)} = -160 K^2 (2 + 9 K + 5 K^3)/(5 + 9 K^2 + 2 K^3)^2. \quad (65)$$

Durch Einsetzen von $d^2 N^*/dN_A^{02}$ nach (65) und (57) und Nullsetzen ergibt sich als Bedingung für das Auftreten eines kritischen Entmischungspunktes:

$$[16 K_{kr}^2 (2 + 9 K_{kr} + 5 K_{kr}^3)/(5 + 9 K_{kr}^2 + 2 K_{kr}^3)^2 + 1] \ln K_{kr} + 1 = 0 \quad (66)$$

mit der Lösung $K_{kr} = 0,5225$. Die mittlere Bildungskonstante der vier gemischten Komplexe [vgl. (41)] beträgt am kritischen Entmischungspunkt $\bar{K}_{kr} = K_{kr}^2 (1 + 2 K_{kr})/3 = 0,1861$ und hat damit einen sehr ähnlichen Wert wie im Falle $z = 1$. Auch $G_{kr}^E = 0,564 R T$ weicht von dem für $z = 1$ erhaltenen Resultat nur wenig ab.

Durch Anwendung der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung auf (52) findet man

$$\Delta H_{AB} = \Delta G_{A,B} - T (\partial \Delta G_{A,B}/\partial T)_p = 2 R T^2 (\partial \ln K/\partial T)_p,$$

so daß sich mit Gl. (41) für den Temperaturkoeffizienten von K

$$(\partial \ln K/\partial T)_p = 2 w/R T^2 \quad (67)$$

ergibt. Damit führt die Anwendung der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung auf den Ansatz (53) für G^E auf folgenden Ausdruck für die molare Zusatzenthalpie:

$$H^E = 4 w [0,2 N^* + 0,2 K \ln K (\partial N^*/\partial K)_{N_A^0} + N_A^0 (1 - N_A^0)] \equiv 4 w \varphi, \quad (68)$$

wobei benützt wurde, daß

$$(\partial N^*/\partial T)_p = (\partial N^*/\partial K)_{N_A^0} (\partial K/\partial T)_p = K (\partial \ln K/\partial T)_p (\partial N^*/\partial K)_{N_A^0} \quad (69)$$

ist. Die zur Auswertung von (68) benötigte Ableitung $\partial N^*/\partial K$ ergibt sich analog Gl. (60) zu

$$(\partial N^*/\partial K)_{N_A^0} = (\partial \varkappa/\partial K)_{N_A^0} (\sigma \partial f/\partial \varkappa - f \partial \sigma/\partial \varkappa)/\sigma^2 + (\sigma \partial f/\partial K - f \partial \sigma/\partial K)/\sigma^2, \quad (70)$$

wobei $(\partial \varkappa/\partial K)_{N_A^0}$ analog Gl. (61) durch implizite Differentiation von Gl. (49) erhalten wird.

Zur Orientierung ist in Abb. 1 der Verlauf der Funktion $G^E/R T = f(\bar{K})$ nach Gleichung (53) sowie $H^E/R T = f(\bar{K})$ für die beiden Fälle $w = \pm R T$ nach Gl. (68) im Intervall $\bar{K}_{kr} \leq \bar{K} \leq 2,5$ wiedergegeben, wobei $\bar{K} = K^2 (1 + 2 K)/3$ eine mittlere Bildungskonstante pro Komplex darstellt.

Will man einen Satz von Meßwerten $H_{\text{exp}}^E = f(N_A^0)$ unter Verwendung der Gln. (46) bis (49), (54) und (68) auswerten mit dem Ziel, die Bestwerte der Parameter K und w zu bestimmen, so berechnet man zunächst mit einem angenommenen Anfangswert von K die Größe $\varkappa = \varkappa(K, N_A^0)$ als positive reelle Wurzel der Gleichung 5. Grades (49) für alle vorgegebenen Werte von N_A^0 . Mit den erhaltenen \varkappa -Werten berechnet man nach Gl. (54) unter Benützung von Gl. (46) und (47) die Größe $N^* = N^*(\varkappa, K, N_A^0)$. Die Bestwerte von K und w müssen die Fehlerquadratsumme

$$U(K, w) = \sum_{i=1}^n (H_{\text{exp}}^E - H_{\text{ber}}^E)_i^2 \quad (71)$$

zu einem Minimum machen, d. h. die Bedingungen $\partial U/\partial w = 0$ und $\partial U/\partial K = 0$ erfüllen, wobei sich die Summation über sämtliche n Meßwerte erstreckt. Bei gegebenem K läßt sich der Wert $w_{\text{min}}(K)$, der U zu einem Minimum macht, durch Einsetzen von H_{ber}^E nach (68) in (71) und Differentiation nach w bestimmen:

$$w_{\text{min}}(K) = \frac{5}{4} \sum_i (H_{\text{exp}}^E \cdot \varphi)_i / \sum_i (\varphi_i)^2. \quad (72)$$

Durch Einsetzen von $w_{\text{min}}(K)$ in (71) erhält man $U[K, w_{\text{min}}(K)]$. Es schließt sich nun die Minimumsuche bezüglich K an, wobei nach jeder Variation von K alle angegebenen Rechenoperationen wiederholt werden müssen.

Der Vollständigkeit halber sollen ohne Wiedergabe der Rechnungen für die Fälle $z=2$ und $z=3$ die Bedingungsgleichungen für den kritischen Entmischungspunkt bei $N_A^0 = 0,5$:

$$z=2: \quad [16 K_{\text{kr}} + (3 + K_{\text{kr}})^2] \ln K_{\text{kr}} + 2(3 + K_{\text{kr}})^2 = 0 \quad (73)$$

Lösung: $K_{\text{kr}} = 0,227$

$$z=3: \quad [K_{\text{kr}}^{3/2} (3 + 4 K_{\text{kr}}^{1/2} + K_{\text{kr}}^2) + 2(1 + K_{\text{kr}}^{3/2})^2] \ln K_{\text{kr}} + \frac{8}{3} (1 + K_{\text{kr}}^{3/2})^2 = 0 \quad (74)$$

Lösung: $K_{\text{kr}} = 0,401$

und die Formeln für die molaren freien Zusatzenthalpien bei $N_A^0 = 0,5$:

$$z=2: \quad [G^E/RT]_{(N_A^0=0,5)} = -\ln K [K/(3K+1) + \frac{1}{4}] \quad (75)$$

$$z=3: \quad [G^E/RT]_{(N_A^0=0,5)} = -1,5 \ln K [K^{3/2}(1 + K^{1/2})/(1 + 4K^{3/2} + 3K^2) + \frac{1}{4}] \quad (76)$$

wiedergegeben werden mit den kritischen Werten

$$G_{\text{kr}}^E/RT = 0,571 \quad (z=2); \quad G^E/RT = 0,570 \quad (z=3). \quad (77)$$

In den letzten Jahren sind molare freie Zusatzenthalpien in der Nähe des kritischen Entmischungspunktes auf dem Wege über Dampfdruckmessungen für eine Anzahl von Systemen aus Kohlenwasserstoffen und Fluorkohlenwasserstoffen experimentell bestimmt worden. Aus den in Tab. 1 aufgeführten Daten für einige

Tab. 1. Freie molare Zusatzenthalpien in der Nähe des kritischen Entmischungspunktes einiger nahezu symmetrischer Kohlenwasserstoff-Fluorkohlenwasserstoff-Systeme.

System:	T [°K]	$G_{1/2}^E$ [cal/mol]	$G_{1/2}^E/RT$	T_{kr} [°K]	Lit.
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CF}_4$	150,6	169	0,565	150,1	3
$\text{CH}_2\text{F}_2 + \text{CClF}_3$	178,7	204	0,574	~ 178	3
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{F}_8$	203,5	212	0,55	196,2	4
$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{F}_8$	227,8	250	0,56	225,6	4
$n\text{-C}_5\text{H}_{12} + n\text{-C}_5\text{F}_{12}$	285	281	~ 0,56	265,5	4
$\text{cy-C}_6\text{H}_{12} + \text{cy-C}_6\text{F}_{12}$	315,8	336	0,535	315,8	5

nahezu symmetrische Systeme geht hervor, daß G_{kr}^E/RT zwischen 0,55 und 0,57 liegt, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Ergebnissen unserer Modellrechnungen.

In Abb. 4 sind die Aktivitäten $a_A = f(N_A^0)$ und $a_B = f(N_A^0)$ nach Gl. (55) und (56) für eine Anzahl von K -Werten einschließlich K_{kr} wiedergegeben. Abbildung 5 zeigt den Verlauf der Funktion $G^M = f(N_A^0)$,

$$G^M = G^E + RT [N_A^0 \ln N_A^0 + (1 - N_A^0) \ln (1 - N_A^0)]; \quad (78)$$

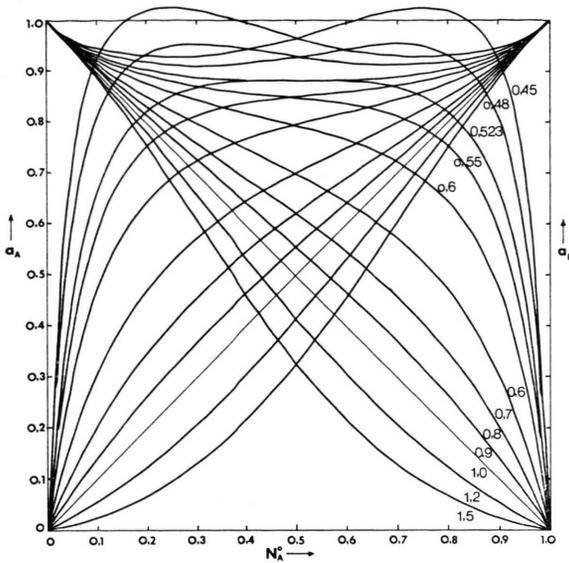


Abb. 4. Fall $z=4$. Verlauf der Funktionen $a_A=f(N_A^0)$ und $a_B=f(N_B^0)$ für K -Werte zwischen 1,5 und 0,45 ($K_{kr}=0,5225$).

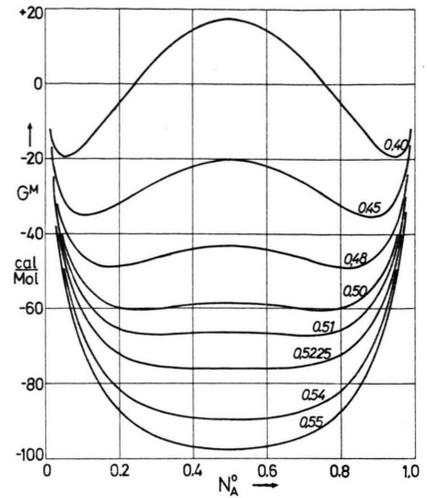


Abb. 5. Fall $z=4$. Verlauf der Funktionen $G^M=f(N_A^0)$ für K -Werte zwischen 0,55 und 0,40 ($K_{kr}=0,5225$).

das Auftreten von zwei Minima bei $K < K_{kr}$ ist deutlich zu erkennen; der tatsächliche Verlauf von G^M entspricht zwischen diesen Minima der gemeinsamen Tangente. Eine Verkleinerung von K gegenüber K_{kr} , durch die man in das heterogene Gebiet gelangt, bedeutet deshalb eine Vergrößerung von $-\ln K$ und ist wegen der Proportionalität von G^E/RT und $-\ln K$ einer Verkleinerung von T äquivalent. Man gelangt also durch Verkleinerung von T in das heterogene Gebiet, d. h. es handelt sich um einen oberen kritischen Entmischungspunkt.

4. Fall $z = 4$ mit zwei konkurrierenden Gleichgewichten

Im Falle $z = 4$ läßt sich das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen zwei verschiedenen Formen der gemischten Komplexe als Konkurrenz zwischen „Eigenassoziation“ und „Verbindungsbildung“ interpretieren. Wir nehmen dazu an, daß jedes der Moleküle A und B zwei „spezifische“ Koordinationsstellen (z. B. je eine H-Brücken-Donator- und Akzeptorfunktion) und zwei „unspezifische“ Koordinationsstellen besitzt.

Aus energetischen Gründen sollen von den 10 Paar-Wechselwirkungen pro Komplex stets 5 spezifisch (durch * gekennzeichnet) sein. Bei den Komplexen A_3B_2 und A_2B_3 bleiben dann noch je zwei Möglichkeiten zur Absättigung der spezifischen Wechselwirkungen: (I) Bevorzugung der A – B-Paare, (II) Bevorzugung der A – A- bzw. B – B-Paare, wobei im Fall I die „Verbindungsbildung“, im Fall II die „Eigenassoziation“ begünstigt ist. Die Zahl der Paar-Wechselwirkungen eines jeden Typs geht aus der nebenstehenden Übersicht hervor.

	Zahl der Paar-Wechselwirkungen:							
	A_5	A_4B	A_3B_2		A_2B_3		AB_4	B_5
			I	II	I	II		
w_{AA}^*	5	3	1	2	–	1	–	–
w_{AA}	5	3	2	1	1	–	–	–
w_{AB}^*	–	2	4	2	4	2	2	–
w_{AB}	–	2	2	4	2	4	2	–
w_{BB}^*	–	–	–	1	1	2	3	5
w_{BB}	–	–	1	–	2	1	3	5

(79)

Zwischen den Komplexen bestehen folgende Austauschgleichgewichte:

Austauschgleichgewicht:	Reaktionsenergie:		Gleichgewichtskonstante:		
	I	II	I	II	
$A_5 + A_3B_2 = 2 A_4B$	$2 w$	$2 w^*$	$5 K/2$	$5 K \varrho/2$	(80)
$A_4B + A_2B_3 = 2 A_3B_2$	$2 w^*$	$2 w$	$2 K \varrho$	$2 K$	
$A_3B_2 + AB_4 = 2 A_2B_3$	$2 w^*$	$2 w$	$2 K \varrho$	$2 K$	
$A_2B_3 + B_5 = 2 AB_4$	$2 w$	$2 w^*$	$5 K/2$	$5 K \varrho/2$	

mit $w \equiv w_{AB} - (w_{AA} + w_{BB})/2$ und $w^* \equiv w_{AB}^* - (w_{AA} + w_{BB})/2$. (81)

Da zwei Reaktionsenergien, w und w^* , auftreten, werden zwei Gleichgewichtskonstanten, K und $K \varrho$, benötigt. Im übrigen besteht keine Kopplung zwischen w und K ; die statistischen Faktoren sind dieselben wie in (40). Für die Bildungsgleichgewichte der Komplexe aus A_5 und B_5 gilt:

Bildungsgleichgewicht:	Bildungsenergie pro Mol Komplex:		Bildungskonstante pro Mol Komplex:		
	I	II	I	II	
$0,8 A_5 + 0,2 B_5 = A_4B$	$2 w^* + 2 w$	$2 w^* + 2 w$	$5 K^2 \varrho$	$5 K^2 \varrho$	(82)
$0,6 A_5 + 0,4 B_5 = A_3B_2$	$4 w^* + 2 w$	$2 w^* + 4 w$	$10 K^3 \varrho^2$	$10 K^3 \varrho$	
$0,4 A_5 + 0,6 B_5 = A_2B_3$	$4 w^* + 2 w$	$2 w^* + 4 w$	$10 K^3 \varrho^2$	$10 K^3 \varrho$	
$0,2 A_5 + 0,8 B_5 = AB_4$	$2 w^* + 2 w$	$2 w^* + 2 w$	$5 K^2 \varrho$	$5 K^2 \varrho$	

Zwischen den beiden Formen der Komplexe A_3B_2 bzw. A_2B_3 (Fall I mit * bezeichnet) bestehen die Gleichgewichtsbeziehungen:

Gleichgewicht:	Reaktionsenergie:	Gleichgewichtskonstante:	
$A_3B_2 = A_3B_2^*$	$2 w^* - 2 w$	ϱ	(83)
$A_2B_3 = A_2B_3^*$	$2 w^* - 2 w$	ϱ	

Unter Benützung von (83) lauten die stöchiometrischen Beziehungen

$$N_A^0 = N_{A_5} + 0,8 N_{A_4B} + 0,6(1 + \varrho) N_{A_3B_2} + 0,4(1 + \varrho) N_{A_2B_3} + 0,2 N_{AB_4}, \quad (84)$$

$$N_B^0 = 0,2 N_{A_4B} + 0,4(1 + \varrho) N_{A_3B_2} + 0,6(1 + \varrho) N_{A_2B_3} + 0,8 N_{AB_4} + N_{B_5}. \quad (85)$$

Der weitere Gang der Rechnung ist dem in den Gln. (46) bis (49) völlig analog. Er führt auf die Gleichung 5. Grades in \varkappa :

$$\begin{aligned} \varkappa^5 + \sqrt{2} \varkappa^4 K^{3/2} \varrho (5 N_A^0 - 1) / N_A^0 + 4 \varkappa^3 K^4 \varrho (\varrho + 1) (5 N_A^0 - 2) / N_A^0 \\ + 4 \sqrt{2} \varkappa^2 K^{7/2} \varrho (\varrho + 1) (5 N_A^0 - 3) / N_A^0 + 4 \varkappa K^4 \varrho (5 N_A^0 - 4) / N_A^0 - 4 \sqrt{2} K^{5/2} (1 - N_A^0) / N_A^0 = 0. \end{aligned} \quad (86)$$

Zur Berechnung von G^E verfährt man analog wie in Gl. (50) bis (53), wobei die Molenbrüche N_{A_4B} und $N_{A_2B_3}$ mittels der aus (83) folgenden Beziehungen

$$dN_{A_3B_2} = \varrho dN_{A_3B_2^*}; \quad dN_{A_2B_3} = \varrho dN_{A_2B_3^*} \quad (87)$$

eliminiert werden. Unter Benützung der Bildungskonstanten nach (82) erhält man an Stelle von Gl. (52) jetzt:

$$\Delta G_{A_4B} = \Delta G_{AB_4} = -RT(2 \ln K + \ln \varrho), \quad (88)$$

$$\Delta G_{A_3B_2} = \Delta G_{A_2B_3} = -RT[3(1 + \varrho) \ln K + (1 + 2\varrho) \ln \varrho]. \quad (89)$$

Durch Multiplikation dieser molaren freien Bildungsenthalpien mit einem Fünftel der Summe aus den „chemischen“ und den „statistischen“ Molenbrüchen der Komplexe und Addition erhält man die molare freie Zusatzenthalpie G^E :

$$\begin{aligned} G^E = -RT \{ 0,4 N^* + 2 N_A^0 (1 - N_A^0) [1 + 3 \varrho N_A^0 (1 - N_A^0)] \} \ln K \\ - RT \{ 0,2 N^{**} + N_A^0 (1 - N_A^0) [1 - N_A^0 + (N_A^0)^2 + 4 \varrho N_A^0 (1 - N_A^0)] \} \ln \varrho. \end{aligned} \quad (90)$$

Die Aktivität der Komponente A lautet:

$$\begin{aligned} \ln a_A = & - \{0,4 N^* + 0,4(1 - N_A^0) dN^*/dN_A^0 + 2(1 - N_A^0)^2 [1 + 3 \varrho N_A^0 (2 - 3 N_A^0)]\} \ln K \\ & - \{0,2 N^{**} + 0,2(1 - N_A^0) dN^{**}/dN_A^0 + (1 - N_A^0) [1 - 3 N_A^0 + 5(N_A^0)^2 - 3(N_A^0)^3 \\ & + 4 \varrho N_A^0 (1 - N_A^0) (2 - 3 N_A^0)]\} \ln \varrho + \ln N_A^0. \end{aligned} \quad (91)$$

Am kritischen Entmischungspunkt muß die erste Ableitung von (91), d. h.

$$\begin{aligned} d \ln a_A / dN_A^0 = & - \{0,4(1 - N_A^0) d^2 N^* / dN_A^{02} - 4(1 - N_A^0) [1 + 3 \varrho (1 - 6 N_A^0 + 6 N_A^{02})]\} \ln K \\ & - \{0,2(1 - N_A^0) d^2 N^{**} / dN_A^{02} - 4(1 - N_A^0) [1 - 3 N_A^0 + 3(N_A^0)^2 + 2 \varrho (1 - 6 N_A^0 + 6 N_A^{02})]\} \ln \varrho. \end{aligned} \quad (92)$$

bei $N_A^0 = 0,5$ verschwinden. In den Gln. (90) bis (92) stehen N^* und N^{**} als Abkürzungen für

$$N^* \equiv N_{A_1 B_1} + 1,5(1 + \varrho)(N_{A_3 B_2} + N_{A_2 B_3}) + N_{A B_4}, \quad (93)$$

$$N^{**} \equiv N_{A_1 B_1} + (1 + 2 \varrho)(N_{A_3 B_2} + N_{A_2 B_3}) + N_{A B_4}. \quad (94)$$

Ein analoger Rechengang wie in (58) bis (65) führt auf folgende Bedingungsgleichung für das Auftreten eines kritischen Entmischungspunktes:

$$\begin{aligned} & 32 K_{kr}^2 \varrho_{kr} \{ [2 + 9 K_{kr} (\varrho_{kr} + 1)^2 + 5 K_{kr}^3 \varrho_{kr} (\varrho_{kr} + 1) (3 \varrho_{kr} + 1)] \ln K_{kr} \\ & + [1 + 3 K_{kr} (\varrho_{kr} + 1) (2 \varrho_{kr} + 1) + 10 K_{kr}^3 \varrho_{kr}^2 (\varrho_{kr} + 1)] \ln \varrho_{kr} \} \\ & = - [5 + 9 K_{kr}^2 \varrho_{kr} + 2 K_{kr}^3 \varrho_{kr} (\varrho_{kr} + 1)]^2 [2 + (3 \varrho_{kr} + 2) \ln K_{kr} + (2 \varrho_{kr} + 0,5) \ln \varrho_{kr}]. \end{aligned} \quad (95)$$

In Abb. 6 ist die Funktion $\bar{K}_{kr} = f(\varrho_{kr})$ aufgetragen, wobei \bar{K} die mittlere Bildungskonstante pro Komplex,

$$\bar{K} \equiv K^2 \varrho (1 + 2 K \varrho) / 3, \quad (96)$$

ist. Ähnlich wie im Falle $z = 1$ (Abb. 2) durchläuft diese Funktion ein Maximum, das bei $\bar{K}_{kr} = 0,7233$ und $\varrho_{kr} = 1,57$ liegt; der homogene Bereich liegt oberhalb, der heterogene unterhalb der Kurve. Außerdem ist in Abb. 6 die Funktion $G_{kr}^E / RT = f(\varrho_{kr})$ eingezeichnet, die nach der Formel

$$\begin{aligned} G_{kr}^E / RT = & - \{ [1 + 3 K_{kr} (\varrho_{kr} + 1)^2] K_{kr}^2 \varrho_{kr} / Q + (1 + 0,75 \varrho_{kr}) / 4 \} \ln K_{kr} \\ & - \{ [0,5 + K_{kr} (\varrho_{kr} + 1) (2 \varrho_{kr} + 1)] K_{kr}^2 \varrho_{kr} / Q + (0,75 + \varrho_{kr}) / 8 \} \ln \varrho_{kr} \end{aligned} \quad (97)$$

mit

$$Q \equiv 1 + 5 K_{kr}^2 \varrho_{kr} + 10 K_{kr}^3 \varrho_{kr} (\varrho_{kr} + 1)$$

berechnet wurde; sie besitzt bei $G_{kr}^E / RT = 0,55$ und $\varrho_{kr} = 0,70$ ein Minimum. Ähnlich wie in Abb. 2 gelangt man auch hier durch Variation von ϱ bei konstantem \bar{K}_{kr} zwischen zwei Kurvenpunkten beiderseits des Maximums in das heterogene Gebiet. Analog wie in Gl. (38) kann man aus der Schnittpunktbedingung für die Aktivitätskurven geschlossene Lücken von ähnlicher Form wie in Abb. 3 berechnen. Da kein prinzipiell anderes Ergebnis zu erwarten ist, wurde wegen des erheblich höheren Aufwandes an Rechenarbeit auf die Durchführung dieser Rechnung verzichtet.

Dagegen erlaubt der Fall $z = 4$ konkretere Aussagen über die Bedingungen, unter denen geschlossene Mischungslücken möglich sind. Die hierzu notwendige Variation von ϱ bei konstantem \bar{K}_{kr} längs einer Parallelen zur Abszissenachse zwischen zwei Punkten der Kurve $\bar{K}_{kr} = f(\varrho_{kr})$ erfordert, daß die Temperaturkoeffizienten von K und ϱ entgegengesetztes Vorzeichen haben [vgl. Gl. (96)]. Da man

sich im Bereich $G^E > 0$ und $K < 1$ befindet, kann angenommen werden, daß die Bildung der gemischten Komplexe endotherm erfolgt und K mit steigender Temperatur wächst. Dann muß ϱ mit steigender

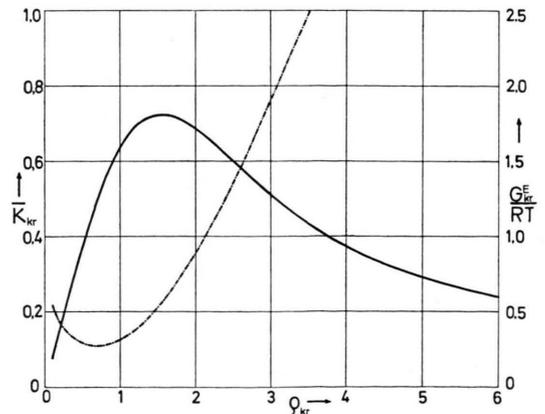


Abb. 6. Fall $z = 4$ mit zwei konkurrierenden Gleichgewichten. Verlauf der Funktionen $\bar{K}_{kr} = f(\varrho_{kr})$ (—) und $G_{kr}^E / RT = f(\varrho_{kr})$ (- - -).

Temperatur abnehmen und die für den Temperaturkoeffizienten maßgebliche Energiedifferenz [Gl. (83)] $\Delta w = w^* - w < 0$ sein. Die Mischbarkeit bei tiefen Temperaturen (d. h. rechts vom Maximum in Abb. 6) hat also ihre Ursache in der energetischen Begünstigung spezifischer A–B-Wechselwirkungen vor spezifischen A–A- bzw. B–B-Wechselwirkungen. Die Mischbarkeit bei hohen Temperaturen (d. h. links vom Maximum in Abb. 6) rührt daher, daß nunmehr infolge der höheren thermischen Energie in ausreichendem Maße unspezifische A–B-Wechselwirkungen auftreten. Die für das Zustandekommen geschlossener Mischungslücken erforderliche Variation von K und q braucht nicht längs einer Parallelen zur Abszissenachse erfolgen; sie muß jedoch längs eines Weges durch das heterogene Gebiet führen, auf dem die Werte von G^E/RT in der Nähe des Minimums der Funktion $G_{kr}^E/RT = f(q_{kr})$ bleiben.

5. Diskussion

Die hier beschriebene Behandlung flüssiger Mischungen mit Hilfe von Gleichgewichtsmodellen hat ihren Ursprung in der statistischen Theorie symmetrischer Mischungen von GUGGENHEIM^{6,7}; insbesondere ist das benützte algebraische Rechenverfahren aus der von Guggenheim angewandten Methode hervorgegangen. Es bestehen jedoch folgende wesentlichen Unterschiede:

Guggenheim benützt ein Gittermodell, wobei z die Koordinationszahl des Gitters ist, und behandelt das Problem der Besetzung dieses Gitters mit Kontaktgruppen, bestehend aus Paaren, Tripeln oder Quadrupeln der beiden Molekülarten A und B, sowie der Bestimmung der thermodynamischen Exzeßfunktionen der Mischung mit den Methoden der statistischen Thermodynamik. Da die Berechnung der wahrscheinlichsten Anordnung der Kontaktgruppen im Gitter als dreidimensionales Ising-Problem größte mathematische Schwierigkeiten bereitet, wird die sogen. „quasi-chemische“ Näherung verwendet, die einer Anwendung des idealen Massenwirkungsgesetzes auf die „Austauschgleichgewichte“ zwischen den Kontaktgruppen äquivalent ist, weil die Kontaktgruppen als völlig unabhängig voneinander angesehen werden. Es gelingt mit diesem Modell, das

Auftreten eines kritischen Entmischungspunktes zu beschreiben, und man erhält im Falle $z=12$ für G_{kr}^E/RT Werte zwischen 0,55 und 0,56. Es zeigt sich aber, daß alle Resultate entgegen den Bedingungen für die Anwendbarkeit eines Gittermodells auf Flüssigkeiten weit mehr von der Koordinationszahl des Gitters als von der Größe der Kontaktgruppen abhängen, so daß man praktisch alle wesentlichen Ergebnisse bereits bei Verwendung von Kontaktpaaren erhält. Außerdem sind, bedingt durch die Art des quasi-chemischen Ansatzes, die Größen G^E und H^E nicht wirklich unabhängig voneinander, was sich in einem viel zu kleinen Spielraum für S^E zu erkennen gibt, so daß der Anwendungsbereich auf endotherme Mischungen zwischen einfachen Molekülen ohne spezifische Wechselwirkungen beschränkt werden mußte.

Da nach Einführung der quasi-chemischen Näherung von dem eigentlichen statistisch-thermodynamischen Charakter der Theorie nicht viel übrigbleibt, erschien es uns zweckmäßiger, das ohnehin fragwürdige Gittermodell ganz fallen zu lassen und statt dessen eine konsequente, rein thermodynamische Modelltheorie zu entwickeln. Da in dieser Theorie w und K unabhängige Größen sind, besteht keine Einschränkung hinsichtlich des Betrages oder des Vorzeichens der molaren thermodynamischen Zusatzfunktionen.

Durch Berücksichtigung einer ausreichenden Zahl von nächsten Nachbarn und damit einer größeren Zahl von Paar-Wechselwirkungen pro Komplex wird es möglich, auch kompliziertere Fälle von intermolekularen Wechselwirkungen mit Hilfe des Modells zu beschreiben. Selbst wenn man sich auf maximal zwei Wechselwirkungsparameter und zwei Gleichgewichtskonstanten beschränkt, ergibt sich bereits im Falle $z=4$ eine größere Zahl verschiedener Modelle für symmetrische und unsymmetrische Mischungen.

Auf die Behandlung unsymmetrischer Mischungen und auf die Auswertung einer bereits vorliegenden größeren Zahl von Messungen der molaren Zusatzenthalpien binärer endothermer und exothermer Systeme, die mittels isothermer und quasi-isothermer kontinuierlicher Titrationsmethoden gewonnen wurden^{8–10}, soll im Rahmen weiterer Mitteilungen dieser Reihe eingegangen werden.

¹ I. PRIGOGINE u. R. DEFAY, Chemische Thermodynamik, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962, Kap. 26, S. 428–454.

² R. HAASE, Disc. Faraday Soc. **15**, 271 [1953].

³ I. M. CROLL u. R. L. SCOTT, J. Physic. Chem. **68**, 3853 [1964].

- ⁴ J. B. GILMOUR, J. O. ZWICKER, J. KATZ u. R. L. SCOTT, J. Physic. Chem. **71**, 3259 [1967].
- ⁵ Extrapoliert aus Daten von D. E. L. DYKE, J. S. ROWLISON u. R. THACKER, Trans. Faraday Soc. **55**, 903 [1959]; vgl. ⁷, S. 97.
- ⁶ E. A. GUGGENHEIM, Mixtures, Oxford University Press 1952.
- ⁷ E. A. GUGGENHEIM, Applications of Statistical Mechanics, Clarendon Press, Oxford 1966, Kap. 6, Symmetrical Mixtures, S. 80–107.
- ⁸ F. BECKER u. M. KIEFER, Z. Naturforsch. **24 a**, 7 [1996].
- ⁹ F. BECKER, Chem.-Ing.-Technik **41**, 1060, 1105 [1969].
- ¹⁰ F. BECKER, M. KIEFER u. H. KOUKOL, Z. Physik. Chem. N.F. **80**, 29 [1972].

EPR of Mn^{2+} in $CdGa_2S_4$ and in $CdGa_2Se_4$; Influence of Covalent Bonding on the Parameters of the Spin-Hamiltonian

M. SCHLAAK * and ALARICH WEISS

Institut für Physikalische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1624—1633 [1972]; received 10 August 1972)

The EPR-spectra of Mn^{2+} in $CdGa_2X_4$ ($X=S, Se$) single crystals were measured and described by a Spin-Hamiltonian with an axial and with a cubic crystal field component:

$$\begin{aligned} D &= -(225.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} & \text{and} & & a &= (6.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} & \text{for } CdGa_2S_4; \\ D &= -(919.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} & \text{and} & & a &= (15 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} & \text{for } CdGa_2Se_4. \end{aligned}$$

The g -values $g_{||} = 2.0012 \pm 0.0005$, $g_{\perp} = 2.0016 \pm 0.0010$ for $CdGa_2S_4$ and $g_{||} = 2.0029 \pm 0.0005$, $g_{\perp} = 2.0039 \pm 0.0010$ for $CdGa_2Se_4$ are slightly different from those of the binary chalcogenides CdX ($X=S, Se$).

The hyperfine constants A , $-(64.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ for $CdGa_2S_4$ and $-(60.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ for $CdGa_2Se_4$ are nearly the same as those of the equivalent binary cadmium chalcogenides. It is shown that all parameters of the cadmium chalcogenides are characterized by the covalent part of the bonding. The g -values can be explained by an interaction of the 3d orbitals of Mn^{2+} with the ligand orbitals. The hyperfine constant is caused by an interaction of the excited 4s- Mn^{2+} states with the ligand states. By optical absorption measurements the value of the band gap in $CdGa_2X_4$ ($X=S, Se, Te$) is determined.

1. Introduction

The binary chalcogenides of cadmium, CdX ($X=O, S, Se, Te$) are known as semiconducting materials. The chemical bond in these substances is assumed to be of partial covalent character. Numerous spectroscopic investigations on the Cd-chalcogenides have been performed (UV-, IR-absorption, EPR) and relations between the spectroscopic parameters and the character of the chemical bond in these solids were proposed. The investigations on the binary chalcogenides of cadmium are reviewed by AVEN and PRENER¹.

The ternary chalcogenides of the type $A^{2+}B_2^{3+}X_4^{2-}$ form quite an interesting group of solids: $A = Cd, Zn, Hg$; $B = Al, Ga, In$; $X = O, S, Se, Te$. Many of these compounds crystallize with the $CdGa_2S_4$ -structure. In this structure the metal atoms A^{2+} and B^{3+} are tetrahedrally coordinated

by the chalcogen atoms. The structure is very similar to the zincblende structure and therefore interesting informations may be expected by comparing the binary and the ternary cadmium chalcogenides.

The chalcogenides $CdGa_2X_4$ ($X=S, Se, Te$) are isotopic and crystallize within the space group $S_4^2 - I\bar{4}$ with two formula units in the elementary cell as shown by HAHN et al.² Single crystals of these materials can be grown by vapour phase transport reaction³. The purpose of the present work is to determine the parameters of the EPR-Spin-Hamiltonian of Mn^{2+} in $CdGa_2X_4:Mn^{2+}$ ($X=S, Se, Te$) and to compare these values with the corresponding values of Mn^{2+} in $CdX:Mn^{2+}$ ($X=S, Se, Te$) from literature. A better knowledge about the chemical bond in the semiconducting chalcogenides can be expected from such an investigation. Accompanying optical absorption measurements in the UV- and visible region have been done too.

Reprint requests to Prof. Dr. A. WEISS, Physikalische Chemie III, Techn. Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt.

* Dissertation D 17, Darmstadt 1971.