

Berechnung der freien Mischungsenthalpie des Systems Cyclohexan—Nitrobenzol aus der Löslichkeitskurve

Von

A. Neckel

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Oktober 1964)

Nach einer kürzlich vorgeschlagenen Methode¹ werden auf Grund der Entmischungskurve die freie Zusatzenthalpie beim Mischen ΔG^E und die Aktivitätskoeffizienten des Systems Cyclohexan—Nitrobenzol berechnet.

The excess Gibbs function of mixing ΔG^E and the activity coefficients of the system cyclohexane—nitrobenzene have been calculated from the solubility curve by a previously described method¹.

Einleitung

Die Kenntnis der thermodynamischen Mischungsgrößen stark endothermer Systeme ist sowohl für das Studium der zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte und der kritischen Erscheinungen als auch für praktische Fragen der Destillation und Verteilung von großer Bedeutung.

Mecke und Zirker² haben vor kurzem in sorgfältigen Messungen die Schmelz- und Löslichkeitskurve des Systems Cyclohexan—Nitrobenzol (Abb. 1) bestimmt und die Schmelzkurve zur Berechnung der freien Mischungsenthalpie herangezogen. Die Autoren haben ferner die Mischungswärme ΔH , den Zusatzbeitrag zur Molwärme der Mischung ΔC_p und die molare Volumänderung ΔV beim Mischen bei 20°C ermittelt.

In der vorliegenden Arbeit werden die Aktivitätskoeffizienten und die molare freie Zusatzenthalpie ΔG^E im Bereich der Mischungslücke auf Grund der Löslichkeitskurve mit Hilfe der Werte für ΔH und

¹ A. Neckel, Mh. Chem. **92**, 468 (1961).

² R. Mecke und K. Zirker, Ber. Bunsenges. **68**, 174 (1964).

ΔC_p berechnet. Das hierfür benutzte Verfahren¹ ist bereits an den Systemen n-Pentan—Aceton und Nickel—Gold¹ erprobt worden. Eine modifizierte Form der Methode wird im folgenden kurz besprochen.

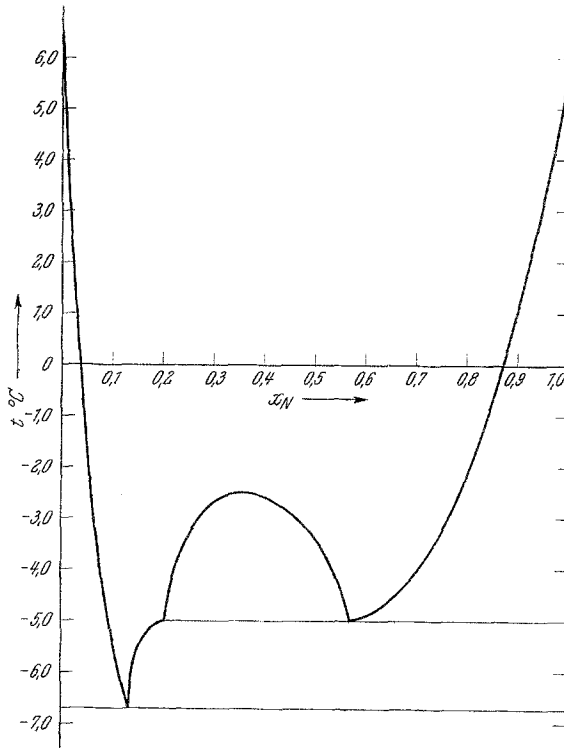


Abb. 1. Zustandsdiagramm des Systems Cyclohexan—Nitrobenzol nach R. Mecke und K. Zirker

Berechnungsmethode

Spaltet man die molare freie Mischungsenthalpie in einen Anteil ΔG^{id} , der idealem Verhalten entspricht, und einen Zusatzbeitrag ΔG^E auf, so lassen sich die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen der bei der Temperatur T ($^{\circ}\text{K}$) ($T = \text{const.}$) koexistenten Phasen (I und II) in folgender Form schreiben:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\Delta G^{id}(T, x^I)}{T} + \frac{\Delta G^E(T, x^I)}{T} - x^I \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{id}(T, x^I)}{T} \right) - \\
 & - x^I \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T, x^I)}{T} \right) = \frac{\Delta G^{id}(T, x^{II})}{T} + \frac{\Delta G^E(T, x^{II})}{T} - \\
 & - x^{II} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{id}(T, x^{II})}{T} \right) - x^{II} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T, x^{II})}{T} \right) *
 \end{aligned} \quad (1)$$

und

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{\text{id}}(T, x^{\text{I}})}{T} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{\text{E}}(T, x^{\text{I}})}{T} \right) &= \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{\text{id}}(T, x^{\text{II}})}{T} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{\text{E}}(T, x^{\text{II}})}{T} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

Man führt nun (2) in (1) ein und ersetzt $\frac{\Delta G^{\text{E}}(T)}{T}$ durch

$$\frac{\Delta G^{\text{E}}(T)}{T} = \frac{\Delta G^{\text{E}}(T_0)}{T_0} + \Delta H(T_0) \frac{T_0 - T}{T_0 T} - \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T \Delta C_p dT, \quad (3)$$

wobei T_0 eine Bezugstemperatur, zweckmäßigerweise die kritische Entmischungstemperatur T_c , bedeutet. Nach Einsetzen von (3) in (1) und (2) erhält man:

$$\frac{\Delta G^{\text{E}}(T_0, x^{\text{II}})}{T_0} - \frac{\Delta G^{\text{E}}(T_0, x^{\text{I}})}{T_0} - (x^{\text{II}} - x^{\text{I}}) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{\text{E}}(T_0, x^{\text{II}})}{T_0} \right) - f = 0 \quad (4)$$

bzw.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{\text{E}}(T_0, x^{\text{I}})}{T_0} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{\text{E}}(T_0, x^{\text{II}})}{T_0} \right) + f. \quad (5)$$

Hierbei wird f als Abkürzung für

$$\begin{aligned} f &= \frac{\Delta G^{\text{id}}(T, x^{\text{I}})}{T} - \frac{\Delta G^{\text{id}}(T, x^{\text{II}})}{T} + (x^{\text{II}} - x^{\text{I}}) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{\text{id}}(T, x^{\text{II}})}{T} \right) + \\ &+ [\Delta H(T_0, x^{\text{I}}) - \Delta H(T_0, x^{\text{II}})] \frac{T_0 - T}{T_0 T} - \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T \Delta C_p(x^{\text{I}}) dT + \\ &+ \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T \Delta C_p(x^{\text{II}}) dT + (x^{\text{II}} - x^{\text{I}}) \frac{T_0 - T}{T_0 T} \frac{\partial \Delta H(T_0, x^{\text{II}})}{\partial x} \\ &- (x^{\text{II}} - x^{\text{I}}) \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T \frac{\partial \Delta C_p(x^{\text{II}})}{\partial x} dT \end{aligned} \quad (6)$$

* $\frac{\Delta G(T, x)}{T}$ bzw. $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G(T, x)}{T} \right)$ bedeutet den Wert der betreffenden Funktion bei der Temperatur T und dem Molenbruch x .

und d als Abkürzung für

$$\begin{aligned}
 d = & \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{\text{id}}(T, x^{\text{II}})}{T} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{\text{id}}(T, x^{\text{I}})}{T} \right) + \\
 & + \frac{T_0 - T}{T_0 T} \left[\frac{\partial \Delta H(T_0, x^{\text{II}})}{\partial x} - \frac{\partial \Delta H(T_0, x^{\text{I}})}{\partial x} \right] + \\
 & + \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{x_0}^T \frac{\partial \Delta C_p(x^{\text{I}})}{\partial x} dT - \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{x_0}^T \frac{\partial \Delta C_p(x^{\text{II}})}{\partial x} dT \quad (7)
 \end{aligned}$$

geschrieben.

Ersetzt man in (4) die Differenz

$$\frac{\Delta G^{\text{E}}(T_0, x^{\text{II}})}{T_0} - \frac{\Delta G^{\text{E}}(T_0, x^{\text{I}})}{T_0} \text{ durch das Integral}$$

$$\int_{x^{\text{I}}}^{x^{\text{II}}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{\text{E}}(T_0)}{T_0} \right) dx, \text{ so gelangt man zu:}$$

$$\int_{x^{\text{I}}}^{x^{\text{II}}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{\text{E}}(T_0)}{T_0} \right) dx - (x^{\text{II}} - x^{\text{I}}) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{\text{E}}(T_0, x^{\text{II}})}{T_0} \right) - f = 0. \quad (8)$$

Wendet man (8) auf zwei in der Löslichkeitskurve eng benachbarte Konzentrationspaare $x_i^{\text{I}}, x_i^{\text{II}}$ und $x_{i-1}^{\text{I}}, x_{i-1}^{\text{II}}$ an* und bildet die Differenz, so erhält man:

$$\begin{aligned}
 & \int_{x_i^{\text{I}}}^{x_{i-1}^{\text{I}}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{\text{E}}(T_0)}{T_0} \right) dx - \int_{x_i^{\text{II}}}^{x_{i-1}^{\text{II}}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{\text{E}}(T_0)}{T_0} \right) dx - \\
 & - (x_i^{\text{II}} - x_i^{\text{I}}) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{\text{E}}(T_0, x_i^{\text{II}})}{T_0} \right) + (x_{i-1}^{\text{II}} - x_{i-1}^{\text{I}}) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{\text{E}}(T_0, x_{i-1}^{\text{I}})}{T_0} \right) - \\
 & - f_i + f_{i-1} = 0. \quad (9)
 \end{aligned}$$

Sind die Intervalle $x_i - x_{i-1}$ hinreichend klein gewählt, so können die Integrale in (9) nach der Trapezformel berechnet werden; d. h. es wird angenommen, daß sich $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^{\text{E}}(T_0)}{T_0} \right)$ in diesem kleinen Intervall linear mit x ändert.

* Die Zählung von i beginnt am kritischen Punkt mit $i = 0$.

$$\int_{x_i}^{x_{i-1}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0)}{T_0} \right) dx = \quad (10)$$

$$= \frac{1}{2} (x_{i-1} - x_i) \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0, x_{i-1})}{T_0} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0, x_i)}{T_0} \right) \right\}.$$

Diese Näherung wird sich bei hinlänglich kleiner Intervallbreite stets anwenden lassen, da die Funktion $\frac{\partial \Delta G^E}{\partial x}$ im allgemeinen keine großen Abweichungen von der Linearität aufweist.

Nach Einführen von (10) in (9) ersetzt man $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0, x^I)}{T_0} \right)$ durch (5). Bezeichnet man nun die Differenz zweier benachbarter $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0, x^{\text{II}})}{T_0} \right)$ -Werte mit

$$\Delta_i^{\text{II}} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0)}{T_0} \right) \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0, x_i^{\text{II}})}{T_0} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0, x_{i-1}^{\text{II}})}{T_0} \right) \quad (11)$$

und löst nach den genannten Umformungen Gleichung (9) nach $\Delta_i^{\text{II}} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0)}{T_0} \right) \right]$ auf, so gelangt man zu der Beziehung:

$$\Delta_i^{\text{II}} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0)}{T_0} \right) \right] = \frac{2(f_i - f_{i-1}) - (x_{i-1}^{\text{I}} - x_i^{\text{I}})(d_i + d_{i-1})^*}{(x_i^{\text{II}} - x_i^{\text{I}}) + (x_{i-1}^{\text{II}} - x_{i-1}^{\text{I}})} \quad (12)$$

Für die Änderung

$$\Delta_i^{\text{I}} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0)}{T_0} \right) \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0, x_{i-1}^{\text{I}})}{T_0} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0, x_i^{\text{I}})}{T_0} \right) \quad (13)$$

erhält man auf Grund von (11) und (5):

$$\Delta_i^{\text{I}} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0)}{T_0} \right) \right] = d_{i-1} - d_i - \Delta_i^{\text{II}} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0)}{T_0} \right) \right]. \quad (14)$$

Durch Multiplikation der Größen $\Delta_i \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0)}{T_0} \right) \right]$ mit T_0 und Aufsummieren gelangt man zu den Werten für $\left(\frac{\partial \Delta G^E(T_0)}{\partial x} + C \right)$, wobei C eine noch unbestimmte Integrationskonstante darstellt. Diese kann

* $T_0 \Delta_i^{\text{II}} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0)}{T_0} \right) \right]$ ist gleich der Größe $-b_i$ in der Arbeit¹.

bei Kenntnis eines Wertes für $\frac{\partial \Delta G^E(T_0)}{\partial x}$ oder zweier Werte für ΔG^E

im Entmischungsbereich festgelegt werden. Erstreckt sich die Mischungslücke über nahezu den gesamten Konzentrationsbereich, so läßt sich die Konstante, wie in ¹ näher beschrieben worden ist, bestimmen.

Sind jedoch Werte für die chemischen Potentiale der Komponenten im Konzentrationsbereich der Löslichkeitskurve oder, wie im vorliegenden Falle, für die Schnittpunkte der Löslichkeitskurve mit der Schmelzkurve auf Grund von Messungen der Schmelzpunktserniedrigung oder anderer Gleichgewichtszustände bekannt, so empfiehlt es sich, folgendes Verfahren zu benutzen:

Ersetzt man in dem sehr kleinen Konzentrationsintervall ($x_i - x_{i-1}$) die Differentiale näherungsweise durch die Differenzen, so gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_C^E(T_0, \bar{x}_i)}{\partial x} dx^{**} &= -\bar{x}_i \frac{\partial^2 \Delta G^E(T_0, \bar{x}_i)}{\partial x^2} dx \approx \Delta_i \mu_C^E(T_0, \bar{x}_i) \approx \quad (15a) \\ &\approx -\bar{x}_i T_0 \Delta_i \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0)}{T_0} \right) \right] \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_N^E(T_0, \bar{x}_i)}{\partial x} dx^{**} &= (1 - \bar{x}_i) \frac{\partial^2 \Delta G^E(T_0, \bar{x}_i)}{\partial x^2} dx \approx \quad (15b) \\ &\approx \Delta_i \mu_N^E(T_0, \bar{x}_i) \approx (1 - \bar{x}_i) T_0 \Delta_i \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0)}{T_0} \right) \right] \\ &\quad x = x_N, \end{aligned}$$

wobei $\Delta_i \mu^E$ die Änderung des chemischen Zusatzpotentials

$$\mu^E = RT \ln f$$

in dem Konzentrationsintervall ($x_i - x_{i-1}$) und \bar{x}_i den Mittelwert des Molenbruches in diesem Intervall bedeuten. Ist nun ein Wert für μ^E innerhalb des Entmischungsgebietes bekannt, so läßt sich durch Aufsummieren der $\Delta_i \mu^E$ -Werte das chemische Zusatzpotential der betreffenden Komponente innerhalb des Konzentrationsbereiches der Mischungslücke ermitteln.

Anwendung auf das System Nitrobenzol—Cyclohexan

Die von *Mecke* und *Zirker*² gemessenen Entmischungspunkte wurden in einem Diagramm aufgetragen, graphisch ausgeglichen und aus der

** Die Indices C (Cyclohexan) und N (Nitrobenzol) kennzeichnen die Komponenten.

Tabelle 1. Zur Berechnung verwendete Daten
(Angaben in cal/Mol bzw. cal/Grad · Mol)

Nr.	$T^{\circ}K$	x^I_{N}	x^{II}_{N}	$\Delta H(T_0, x^I)$	$\Delta H(T_0, x^{\text{II}})$	$-\Delta C_p(T_0, x^I)$	$-\Delta C_p(T_0, x^{\text{II}})$	$\frac{\partial \Delta H(T_0, x^I)}{\partial x}$	$\frac{\partial \Delta H(T_0, x^{\text{II}})}{\partial x}$	$\frac{\partial \Delta C_p(T_0, x^I)}{\partial x}$	$\frac{\partial \Delta C_p(T_0, x^{\text{II}})}{\partial x}$		
0	270,67	0,3630	0,3630	431,6	431,6	1,905	1,905	395	395	40,40	40,40		
1	270,66	0,3460	0,3720	424,4	435,3	1,830	1,940	458	362	44,95	38,00		
2	270,64	0,3342	0,3827	419,0	439,5	1,775	1,980	499	322	48,00	35,25		
3	270,62	0,3267	0,3902	415,6	442,0	1,735	2,005	527	295	50,00	33,40		
4	270,59	0,3188	0,3987	411,7	444,8	1,700	2,032	555	263	52,00	31,20		
5	270,56	0,3127	0,4055	408,4	446,9	1,665	2,055	575	238	53,60	29,50		
6	270,51	0,3044	0,4155	403,5	449,8	1,620	2,085	605	200	55,90	27,05		
7	270,46	0,2978	0,4245	399,5	451,5	1,585	2,105	629	167	57,30	25,00		
8	270,41	0,2920	0,4325	395,7	453,0	1,550	2,125	649	137	58,65	23,20		
9	270,36	0,2868	0,4395	392,0	453,9	1,520	2,140	668	110	59,80	21,60		
10	270,31	0,2821	0,4460	388,8	454,7	1,490	2,155	684	85	60,85	20,20		
11	270,26	0,2779	0,4525	385,6	455,0	1,465	2,166	700	60	61,80	18,70		
12	270,21	0,2739	0,4587	382,8	455,2	1,440	2,177	715	37	62,70	17,35		
13	270,16	0,2702	0,4644	380,0	455,2	1,415	2,186	729	13	63,50	16,10		
14	270,11	0,2667	0,4700	377,0	455,1	1,395	2,195	742	—	10	64,20	14,90	
15	270,06	0,2634	0,4753	374,7	455,0	1,375	2,202	752	—	32	64,85	13,60	
16	270,01	0,2603	0,4802	372,3	454,9	1,355	2,210	765	—	52	65,50	12,50	
17	269,96	0,2573	0,4849	370,0	454,8	1,340	2,215	777	—	75	66,00	11,30	
18	269,91	0,2545	0,4895	367,7	454,3	1,320	2,220	788	—	93	66,60	10,10	
19	269,86	0,2519	0,4936	365,6	453,9	1,300	2,222	798	—	112	67,00	9,05	
20	269,81	0,2494	0,4973	363,5	453,4	1,290	2,226	808	—	130	67,50	8,10	
21	269,76	0,2471	0,5009	361,7	453,0	1,272	2,229	817	—	148	67,90	7,15	
22	269,66	0,2429	0,5074	358,0	451,9	1,247	2,233	833	—	178	68,60	5,35	
23	269,46	0,2353	0,5184	351,4	449,2	1,200	2,237	863	—	230	69,80	2,15	
24	269,26	0,2288	0,5280	345,8	446,4	1,152	2,237	890	—	271	70,75	—	0,65
25	269,06	0,2228	0,5370	340,5	443,7	1,107	2,235	913	—	310	71,55	—	2,90
26	268,86	0,2177	0,5454	335,9	440,8	1,070	2,232	935	—	342	72,15	—	4,75
27	268,66	0,2131	0,5533	331,6	438,0	1,037	2,228	955	—	372	72,70	—	6,40
28	268,46	0,2092	0,5610	327,9	435,1	1,010	2,222	972	—	397	73,10	—	7,90
29	268,26	0,2059	0,5683	323,9	432,1	0,985	2,217	987	—	418	73,40	—	9,35
30	268,18	0,2046	0,5710	323,5	431,1	0,975	2,215	992	—	425	73,55	—	9,80

so erhaltenen Löslichkeitskurve die in Tab. 1 angegebenen Temperaturen und Konzentrationen der koexistenten Phasen entnommen. Demnach durchschneidet die Entmischungskurve bei $t = -4,98^{\circ}C$ und den Molenbrüchen $x^I = 0,2046$ und $x^{\text{II}} = 0,5710$ die Schmelzkurve von Nitrobenzol (Monotektikum). Als Bezugstemperatur T_0 wurde die kritische Entmischungstemperatur $t = -2,49^{\circ}C$ ($270,67^{\circ}K$) gewählt. Für $\Delta H(T_0)$

und $\Delta C_p(T_0)$ wurden die bei *Mecke* und *Zirker*² für $t = -2,50^\circ\text{C}$ angegebenen Werte verwendet. ΔC_p wurde im Temperaturbereich der Mischungslücke als konstant angesehen. Die partiellen Differentialquotienten $\frac{\partial \Delta H(T_0)}{\partial x}$ und $\frac{\partial \Delta C_p}{\partial x}$ wurden durch graphische Tangenten-

konstruktionen ermittelt. Die für die Berechnung verwendeten Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Um einen Anfangswert für $\mu_N^E(T_0)$ zu gewinnen, wurde auf Grund der Schmelzpunktserniedrigung für $x_N = 0,5710$ (monotektische Temperatur $T = 268,18^\circ\text{K}$) $\mu_N^E(T_0) = RT_0 \ln f_N = 188,07$ cal/Mol berechnet. Mit Hilfe der Bedingung der Gleichheit der Aktivitäten der Komponente k in den koexistenten Phasen

$$\ln a_k^I(T) = \ln a_k^{II}(T) \quad (16)$$

und Umrechnung nach

$$\ln a_k(T_0) = \ln a_k(T) + \frac{\Delta \bar{H}_k}{RT_0 T} (T - T_0) \quad (17)$$

(ΔH_k : partielle molare Mischungswärme der Komponente k), läßt sich $\mu_N^E(T_0)$ für $x_N = 0,2046$ ermitteln. Man erhält $\mu_N^E(T_0) = RT_0 \ln f_N = 731,90$ cal/Mol.

Um zu einem Anfangswert für $\mu_C^E(T_0)$ zu gelangen, wurden aus den bei *Mecke* und *Zirker* angegebenen $\ln a_C(T_0)$ -Werten die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten $\ln f_C(T_0)$ berechnet und ein Wert für den Molenbruch $x_N = 0,2046$ extrapoliert. Man findet für $\mu_C^E = 88,40$ cal/Mol.*

Rechnet man wiederum, analog wie oben angedeutet, auf $\mu_C^E(T_0; 0,5710)$ um, so erhält man $\mu_C^E = 415,22$ cal/Mol.

Summiert man nun, beginnend mit $\mu_N^E(T_0; 0,5710)$ bzw. $\mu_C^E(T_0; 0,2046)$ die $\Delta \mu_N^E$ - bzw. $\Delta \mu_C^E$ -Werte auf, so lassen sich die chemischen Zusatzpotentiale der beiden Komponenten im Bereich der Mischungslücke ermitteln, die in Tab. 2 zusammengefaßt sind. Vergleicht man die durch Aufsummieren bestimmten Endwerte $\mu_N^E(T_0; 0,2046) = 731,18$ cal/Mol und $\mu_C^E(T_0; 0,5710) = 414,97$ cal/Mol mit den sich nach (16) und (17) ergebenden $\mu_N^E(T_0; 0,2046) = 731,90$ cal/Mol und $\mu_C^E(T_0; 0,5710) = 415,22$ cal/Mol, so erhält man einen Einblick in die bei der vorgeschlagenen Berechnungsart auftretenden Fehler. In beiden Fällen ist die Abweichung kleiner als 0,1% und liegt sicher innerhalb der experimentellen Meßfehler.

* Hierbei wurde die Tatsache, daß sich die bei *Mecke* und *Zirker*² angegebenen Werte auf $-2,50^\circ\text{C}$ und die der vorliegenden Arbeit auf $-2,49^\circ\text{C}$ beziehen, außer Acht gelassen.

Tabelle 2. Berechnete Werte für $\Delta \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0)}{T_0} \right) \right]$, $\Delta \mu_C^E$, $\Delta \mu_N^E$, μ_C^E , μ_N^E und ΔG^E .

(Angaben in cal/Grad · Mol bzw. cal/Mol)

Nr.	$-\Delta^I \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0)}{T_0} \right) \right]$	$-\Delta^H \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0)}{T_0} \right) \right]$	$\Delta \mu_C^E(T_0, x^I)$	$\Delta \mu_C^E(T_0, x^{II})$	$-\Delta \mu_N^E(x^I)$	$-\Delta \mu_N^E(x^{II})$	$\mu_C^E(x^I)$	$\mu_C^E(x^{II})$	$\mu_N^E(x^I)$	$\mu_N^E(x^{II})$	$\Delta G^E(x^I)$	$\Delta G^E(x^{II})$
0							206,21	206,21	428,17	428,17	286,78	286,78
1	0,14664	0,07785	14,07	7,74	25,62	13,33						
2	0,10546	0,08938	9,71	9,13	18,84	15,06	192,14	213,95	453,79	414,84	282,67	288,68
3	0,06710	0,06304	6,00	6,59	12,16	10,47	182,43	223,08	472,62	399,77	279,41	290,70
4	0,07184	0,07049	6,28	7,53	13,17	11,55	176,43	229,68	484,78	389,31	277,17	291,96
5	0,05584	0,05632	4,77	6,13	10,34	9,11	170,15	237,20	497,95	377,75	274,66	293,24
6	0,07708	0,08189	6,44	9,10	14,43	13,07	165,38	243,33	508,29	368,64	272,61	294,14
7	0,06238	0,07284	5,08	8,28	11,80	11,43	158,94	252,43	522,72	355,57	269,68	295,29
8	0,05523	0,06456	4,41	7,49	10,54	9,99	153,86	260,71	534,52	344,14	267,22	296,13
9	0,04988	0,05637	3,91	6,65	9,59	8,61	149,45	268,20	545,06	334,15	264,97	296,72
10	0,04556	0,05204	3,51	6,24	8,82	7,85	145,55	274,85	554,65	325,55	262,88	297,13
11	0,04094	0,05203	3,10	6,33	7,98	7,76	142,04	281,09	563,48	317,70	260,93	297,42
12	0,03955	0,04917	2,95	6,06	7,75	7,25	138,94	287,41	571,46	309,94	259,13	297,61
13	0,03672	0,04513	2,70	5,64	7,24	6,58	135,98	293,48	579,21	302,69	257,38	297,71
14	0,03521	0,04413	2,56	5,58	6,97	6,36	133,28	299,12	586,44	296,12	255,72	297,72
15	0,03319	0,04195	2,38	5,37	6,60	5,99	130,72	304,70	593,41	289,75	254,12	297,67
16	0,03148	0,03855	2,23	4,98	6,29	5,45	128,34	310,06	600,02	283,77	252,58	297,56
17	0,03064	0,03685	2,15	4,81	6,15	5,16	126,11	315,05	606,30	278,32	251,10	297,41
18	0,02875	0,03609	1,99	4,76	5,79	5,01	123,96	319,86	612,45	273,16	249,65	297,21

Nr.	$-\Delta^I \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0)}{T_0} \right) \right]$	$-\Delta^{II} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0)}{T_0} \right) \right]$	$\Delta \mu_C^E(T_0, x^I)$	$\Delta \mu_C^E(T_0, x^{II})$	$-\Delta \mu_N^E(x^I)$	$-\Delta \mu_N^E(x^{II})$	$\mu_C^E(x^I)$	$\mu_C^E(x^{II})$	$\mu_N^E(x^I)$	$\mu_N^E(x^{II})$	$\Delta G^E(x^I)$	$\Delta G^E(x^{II})$
18	0,02689	0,03210	1,84	4,27	5,44	4,42	121,97	324,62	618,24	268,15	248,27	296,98
19	0,02597	0,02883	1,76	3,87	5,27	3,94	120,13	328,89	623,68	263,73	246,97	296,73
20	0,02405	0,02802	1,62	3,79	4,89	3,80	118,37	332,76	628,94	259,79	245,71	296,42
21	0,04415	0,05061	2,93	6,91	9,02	6,79	116,75	336,54	633,84	255,99	244,52	296,19
22	0,08103	0,08502	5,24	11,80	16,69	11,21	113,82	343,45	642,86	249,20	242,33	295,63
23	0,07004	0,07429	4,40	10,52	14,56	9,59	108,58	355,25	659,55	237,99	238,22	294,46
24	0,06583	0,06917	4,02	9,97	13,79	8,75	104,18	365,77	674,11	228,40	234,58	293,24
25	0,05653	0,06453	3,37	9,45	11,93	8,01	100,16	375,74	687,90	219,65	231,17	291,92
26	0,05144	0,06073	3,00	9,03	10,92	7,41	96,79	385,19	699,83	211,64	228,67	290,54
27	0,04365	0,05937	2,49	8,95	9,32	7,12	93,79	394,22	710,76	204,23	225,26	289,10
28	0,03707	0,05615	2,08	8,58	7,95	6,62	91,29	403,17	720,08	197,11	222,84	287,57
29	0,01466	0,02082	0,81	3,21	3,15	2,42	89,21	411,76	728,03	190,50	220,74	286,02
30							<i>88,40</i>	414,97	731,18	<i>188,07</i>	219,91	285,52

Die Werte beziehen sich auf die in Tab. 1 angegebenen Konzentrationen. Kursiv geschriebene Zahlen bedeuten Anfangswerte.

Aus den chemischen Zusatzpotentialen lassen sich nach

$$(1 - x_N) \mu_C^E + x_N \mu_N^E = \Delta G^E, \quad (18)$$

die in den Spalten 12 und 13 der Tab. 2 zusammengestellten Werte für die molare freie Zusatzenthalpie der Mischung ΔG^E gewinnen.

Für das vorliegende System bietet sich jedoch noch eine weitere Berechnungsart an. Da für den gewählten Bezugspunkt ($x_N = 0,5710$) die chemischen Zusatzpotentiale beider Komponenten bekannt sind, kann man zunächst nach

$$\mu_N^E - \mu_C^E = \frac{\partial \Delta G^E}{\partial x} \quad (19)$$

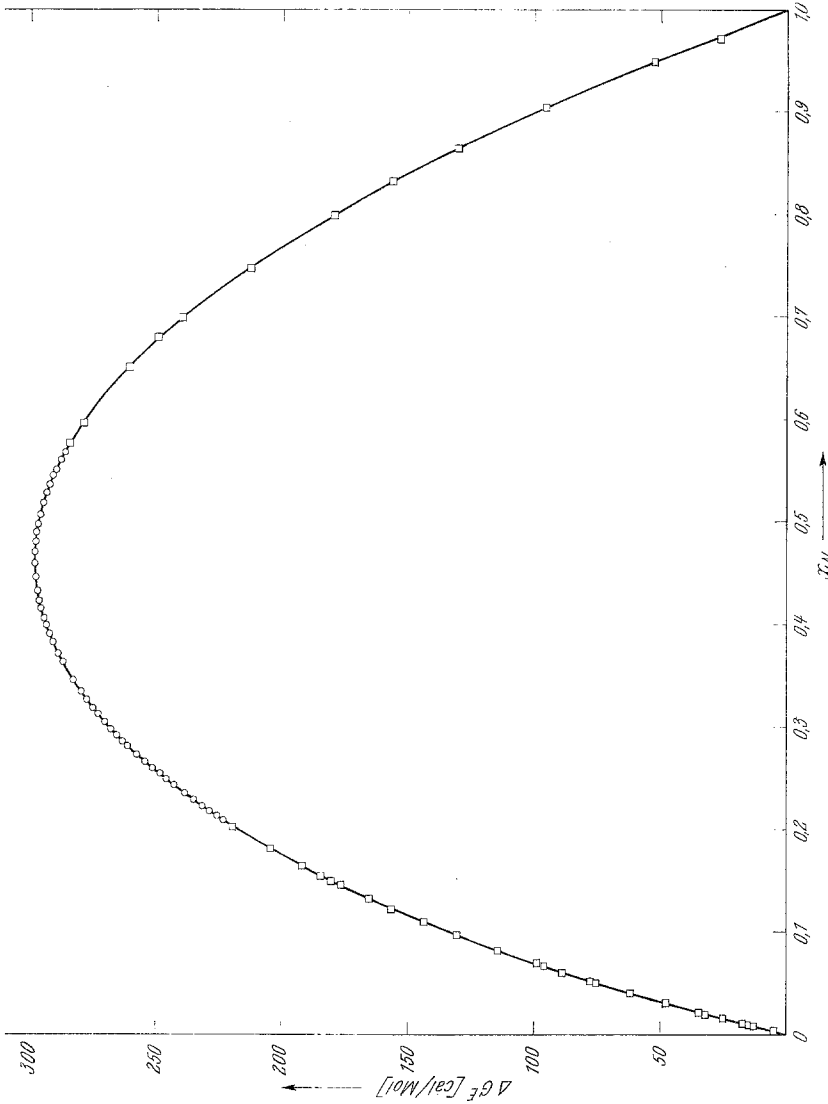


Abb. 2. Freie Zusatzenthalpie ΔG^E des Systems Cyclohexan-Nitrobenzol

○ : berechnet aus der Löslichkeitskurve ($t = -2,49^\circ\text{C}$)
 □ : berechnet aus Messungen der Gefrierpunkts Erniedrigung nach den Angaben bei K. Mecke und R. Zirkler ($t = -2,50^\circ\text{C}$)

einen Bezugswert für $\frac{\partial \Delta G^E(T_0)}{\partial x}$ bilden. Man erhält $\frac{\partial \Delta G^E(T_0; 0,5710)}{\partial x} =$
 $= -227,15 \text{ cal/Mol.}$ Summiert man nun die $T_0 \Delta \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Delta G^E(T_0)}{T_0} \right) \right]$
 Werte, beginnend mit $\frac{\partial \Delta G^E(T_0; 0,5710)}{\partial x}$ auf, so gelangt man zu der

Funktion $\frac{\partial \Delta G^E(T_0)}{\partial x}$ im Bereich der Mischungslücke. Ferner ist nach (18) auch ein Bezugswert für $\Delta G^E(T_0)$ bekannt:

$$\Delta G^E(T_0; 0,5710) = 285,52 \text{ cal/Mol.}$$

Durch numerische Integration* kann man nun $\Delta G^E(T_0)$ und nach

$$\mu_N^E = \Delta G^E + (1-x) \frac{\partial \Delta G^E}{\partial x} \quad (20a)$$

und

$$\mu_C^E = \Delta G^E - x \frac{\partial \Delta G^E}{\partial x} \quad (20b)$$

die chemischen Zusatzpotentiale ermitteln. Die auf diese Weise berechneten Werte für μ_N^E stimmen mit den durch Summation der $\Delta \mu_N^E$ erhaltenen in fünf Ziffern überein, während die Funktion μ_C^E , bedingt durch die verschiedene Wahl der Anfangswerte, um etwa 0,25 cal/Mol höher liegt.

Die freie Zusatzenthalpie ΔG^E des Systems (Abb. 2) ist etwa von gleicher Größe wie die bei *n*-Hexan—Nitrobenzol-Mischungen³ beobachtete. Von besonderem Interesse ist der Konzentrationsverlauf der Funktion $\Delta G^E/x(1-x)$ (vgl. Abb. 3). Bei Cyclohexan—Nitrobenzol-Mischungen sowie bei einer Reihe anderer endothermer Systeme, z. B. Cyclohexan—Brombenzol⁴, *n*-Hexan— β, β' -Dichlordiäthyläther⁵, Triäthylamin—Wasser⁶, *n*-Hexan—Nitrobenzol³ u. a., die alle dadurch gekennzeichnet sind, daß eine der beiden Komponenten leicht, die andere jedoch schwer flüchtig ist, beobachtet man folgendes Verhalten:

1. $\Delta G^E/x(1-x)$ zeigt eine Durchkrümmung, die im Sinne der Theorie der streng regulären Lösungen⁷ durch die Bevorzugung gleichartiger Nachbarpaare gedeutet werden könnte;

2. die Funktion $\Delta G^E/x(1-x)$ ist unsymmetrisch in dem Sinne, daß ihr Grenzwert für verschwindende Konzentration an schwer flüchtiger Komponente (Komponente mit der höheren Verdampfungswärme) stets höher liegt als der Grenzwert verschwindender Konzentration an leicht flüchtiger Komponente.

* Im vorliegendem Falle wurde die Trapezformel angewandt.

³ A. Neckel und H. Volk, Mh. Chem. **95**, 822 (1964).

⁴ F. Köhler und A. Neckel, Mh. Chem. **87**, 199 (1956).

⁵ A. Neckel und H. Volk, Mh. Chem. **88**, 925 (1957).

⁶ F. Köhler, H. Arnold und R. J. Munn, Mh. Chem. **92**, 876 (1961).

⁷ E. A. Guggenheim, Mixtures, Clarendon Press, London, 1952.

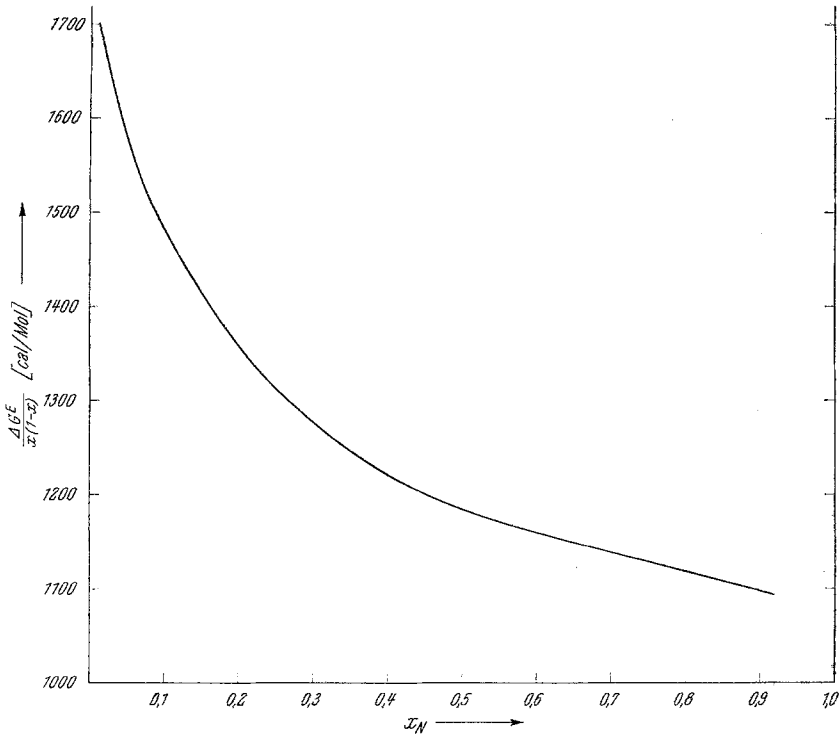


Abb. 3. Die Funktion $\frac{\Delta G^E}{x(x-1)}$ des Systems Cyclohexan—Nitrobenzol

Dem Vorstand des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny*, bin ich für sein stetes Interesse sowie für wertvolle Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Die Herren *P. Mészáros* und *M. Rasberger* haben mich bei der Ausführung der numerischen Rechnungen tatkräftig unterstützt, wofür ich ihnen herzlich danken möchte.