

Studien zur Thermodynamik binärer Flüssigkeitsgemische
mit homologen Formamiden. I

Das System Dioxan(1)-Dimethylformamid(2)

Von K. QUITZSCH

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Isotherme Verdampfungsgleichgewichte binärer Mischungen aus Dioxan und Dimethylformamid wurden bei 30, 40, 50 und 60°C über den gesamten Molenbruchbereich hinweg bestimmt. Die experimentellen Daten erwiesen sich als thermodynamisch konsistent. Freie molare Zusatzenthalpien und ihre Temperaturkoeffizienten wurden berechnet. Orientierende kalorimetrische Messungen der molaren Zusatzenthalpien bei 25°C und verschiedenen Konzentrationen bestätigten die aus den Verdampfungsleichgewichten indirekt erhältlichen Beträge zufriedenstellend. Ferner wurde pyknometrisch bei 25 und 40°C der Konzentrationsverlauf des molaren Zusatzvolumens ermittelt.

Einleitende Bemerkungen

Dimethylformamid hat in den letzten Jahren sowohl bei wissenschaftlichen Experimentalarbeiten als auch in der industriellen Praxis vielfältige Verwendung gefunden. Dies hatte bekanntlich seine Ursachen in den spezifischen Flüssigkeitseigenschaften dieser Substanz und in deren bemerkenswertem Verhalten bei Gelegenheit von Mischphasenbildung. Die Moleküle dieser Substanz haben mit 3,86 D¹⁾ ein sehr hohes Dipolmoment, jedoch wird ihre effektive Polarität durch beide am Stickstoff gebundenen Methylgruppen stark abgeschirmt. Infolgedessen ergibt sich ein überraschend vielseitiges Mischungsvermögen mit anderen Flüssigkeiten polarer und unpolarer Molekülstruktur. Thermodynamische Untersuchungen an solchen Mischungen sind bisher nur vereinzelt durchgeführt worden. Ein tieferer Einblick in die Mischphasenenthermodynamik von Systemen mit Dimethylformamid könnte aber zu Vorstellungen über weitere Anwendungsmöglichkeiten dieses wichtigen Lösungsmittels führen. Im Rahmen einer umfassenden

¹⁾ M. H. HUTCHINSON u. L. E. SUTTON, J. chem. Soc. (London) 1958, 4382.

den Problemstellung zu diesem Thema wurden u. a. auch am System Di-oxan(1)-Dimethylformamid(2) isotherme Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte bei 30, 40, 50 und 60 °C, molare Zusatzenthalpien bei 25 °C und molare Zusatzvolumina bei 25 und 40 °C vermessen. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

Experimentelles

Besteht die Aufgabe, exakte Verdampfungsgleichgewichte von Mehrkomponentensystemen auf der Grundlage isothermer Destillation zu ermitteln, so sind bekanntlich sehr genaue Messungen des Dampfdruckes, der Siedetemperatur und der Gleichgewichtszusammensetzungen in Dampf und Flüssigkeit erforderlich. Erfahrungsgemäß bereiten experimentelle Arbeiten dieser Art größere Schwierigkeiten, wenn Systeme untersucht werden müssen, deren Komponenten sich bei konstanter Temperatur deutlich im Dampfdruck unterscheiden. Diese Eigenart lag bei dem zu untersuchenden System vor. Die Vermessung seiner Verdampfungsgleichgewichte erfolgte in einer Umlaufapparatur des von RÖCK und SIEG²⁾ entwickelten Typs. Dabei wurde die Konstruktion mit hochvakuumisolierten Verdampfungsteil gewählt. Die vielfach bewährten Apparatedimensionen und -proportionen wurden weitgehend der Originalarbeit entlehnt; lediglich geringe, dem Verdampfungsverhalten des vorliegenden Gemisches angepaßte, konstruktive Abwandlungen wurden angebracht. So erfolgte z. B. die Heizung mittels eines 60-Watt-Lötkolbenheizers, der, um Zersetzungen beider Komponenten am heißen Draht vorzubeugen, von einer mit scharfkantigen Sinterkörnern belegten Glashülse umgeben in die Flüssigkeit der Destillierblase hineinragte. Die Destillierblase faßte hier ein Flüssigkeitsvolumen von etwa 400 cm³; der Flüssigkeitsfalle konnten etwa 10 der Kondensatfalle etwa 5—6 cm³ Flüssigkeit entnommen werden. Die Siedetemperatur wurde thermoelektrisch unter Verwendung eines Thermistors (Typ Herwid TNM/HLS) von rund 190 Ω Widerstand bei 25 °C gemessen. Das hierzu eingerichtete Meßverfahren beruhte auf einer von EDER³⁾ empfohlenen Variante des Kompensationsprinzips. Mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Eichung dieses Vorfahren ließen sich die gemessenen Temperaturen auf $\pm 0,02^\circ\text{C}$ sicher angeben. Zur Bestimmung der Dampfdrucke wurde ein offenes mit speziell gereinigtem Diisooamylphthalat gefülltes Manometer von 2,20 m Länge eingesetzt, dessen einer Schenkel laufend auf mindestens 10^{-3} Torr evakuiert wurde. Dieses Vakuum wurde unter Verwendung einer Öldiffusionspumpe erzeugt. Die in der Umlaufapparatur entstehenden Gleichgewichtsdrucke wurden bei isothermer Destillation über die hierbei übliche Manostatenvorrichtung⁴⁾ auf $\pm 0,05$ Torr genau einreguliert. Die Proben aus Flüssigkeits- und Kondensatfalle wurden durch Messungen der Dielektrizitätskonstanten analysiert. Bei Ausschaltung jedweden Feuchtigkeitseinflusses konnten damit Molenbrüche mit einer Genauigkeit von maximal $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ erfaßt werden.

Zur Messung molarer Zusatzenthalpien stand eine erprobte Kalorimereinrichtung mittlerer Präzision zur Verfügung, die bereits früher zu Untersuchungen an anderen Systemen verwendet worden war⁵⁾. Die Herstellung von Flüssigkeitgemischen verschiedener Zusammensetzung wurde mit Hilfe sogenannter Mischkammern möglich; der Mischungsvorgang wurde anisotherm verfolgt. BECKMANN-Thermometer dienten zur Temperatur-

2) H. RÖCK u. L. SIEG, Z. physik. Chem. NF **3**, 355 (1955).

3) F. X. EDER, Moderne Meßmethoden der Physik II, Berlin 1956.

4) O. VILIM, E. HALA, V. FRIED u. J. PICK, Chem. Listy **47**, 1663 (1953).

5) W. BÜCHNER, Diplomarbeit Leipzig 1959.

messung, geeicht wurde elektrisch (siehe hierzu⁶). Das stark lösungsaggressive Verhalten beider Flüssigkeiten erforderte die Anwendung von Teflon als Dichtungsmaterial. Mit dieser Anordnung wurden Wärmekapazitäten mit einem relativen Fehler von 1–2%, molare Zusatzenthalpien mit einem von etwa 3% vermessen.

Mittlere Molvolumina der Gemische wurden mit sogenannten REISCHAUER-Pykrometern (50 cm³ Inhalt) auf $\pm 0,005$ cm³ genau bestimmt.

Substanzen

Die Mischungen wurden stets mit frisch gereinigten Flüssigkeiten hergestellt. Sowohl Dioxan als auch Dimethylformamid sind bekanntlich selbst in abgedunkelten Behältern über längere Zeit hinweg kaum in analysenreinem Zustand zu behalten. Dementsprechend enthielten auch die zugänglichen Ausgangsprodukte eine Reihe verunreinigender Komponenten. Bei Dioxan waren hauptsächlich Wasser und Azetaldehydäthylenazetal zu entfernen. Nach fraktioniert-destillativer Vorreinigung wurde diese Substanz nach Angaben von STROHMEIER und NÜTZEL⁷) feinstgereinigt. Die vollständige Abwesenheit von Wasser wurde auf Grund eines von MORANTZ und WARHURST⁸) entwickelten Analysenverfahrens kolorimetrisch mit Fluorenon nachgewiesen.

Das bereitstehende Dimethylformamid enthielt zunächst außer Wasser noch Dimethylamin und wahrscheinlich etwas Methanol und Methylformiat. Die niedrigsiedenden Bestandteile ließen sich ohne Schwierigkeiten destillativ entfernen. Für die Abtrennung des Wassers wurde eine Arbeitsvorschrift von THOMAS und ROCHOW⁹) übernommen. Schließlich führte zweimalige Vakuumfeindestillation über eine 50-cm-WIDMER-Kolonnen zu einem Produkt, dessen physikalische Kenngrößen (siehe Tab. 1) mit den in der Literatur bisher mitgeteilten¹⁰⁾¹¹⁾¹²) sehr gut übereinstimmen.

Tabelle 1
Physikalische Daten der reinen Komponenten

Substanz	Kp. (°C)	Fp. (°C)	n_D^{25}	d_4^{20} (g/cm ³)	d_4^{25} (g/cm ³)
Dioxan ¹³⁾¹⁴)	101,42	11,78	1,42242	1,03363	1,02804
Dimeth. form.	152,35	–58	1,43081	0,94903	0,94425

⁶) G. GEISELER, K. QUITZSCH u. M. KOCKERT, Z. physik. Chem. **218**, 367 (1961).

⁷) W. STROHMEIER u. K. NÜTZEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 538 (1955).

⁸) D. J. MORANTZ u. E. WARHURST, Trans. Faraday Soc. **51**, 1375 (1955).

⁹) A. B. THOMAS u. E. G. ROCHOW, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1843 (1957).

¹⁰) J. R. RUHOFF u. E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. **59**, 401 (1937).

¹¹) B. W. JOFFE, J. allg. chem. UdSSR **25**, 902 (1955).

¹²) B. E. GELLER, J. physik. Chem. UdSSR **35**, 2210 (1961).

¹³) R. GOATES u. R. J. SULLIVAN, J. physik. Chem. **1958**, 188.

¹⁴) A. L. BACARELLA, A. FINCH u. E. GRUNWALD, J. physik. Chem. **60**, 573 (1956).

Tabelle 2
 Experimentelle und berechnete Daten zum Verdampfungsgleichgewicht
 Dioxan(1)-Dimethylformamid(2)

x_1	y_1	p[Torr]	f_1	f_2	$\Delta G^{\text{P}}[\text{cal/Mol}]$	α
Temperatur: 30°C			$\alpha_0 = 8,54$			
0,0423	0,3364	7,67	1,326	0,982	-3,3	11,48
0,0769	0,4855	9,62	1,319	0,991	+7,8	11,33
0,1113	0,5856	11,51	1,316	0,990	13,0	11,28
0,1845	0,7141	15,46	1,300	1,002	30,1	11,04
0,2790	0,8039	20,19	1,263	1,012	44,0	10,59
0,4011	0,8694	25,72	1,209	1,035	58,3	9,94
0,4884	0,8985	29,15	1,163	1,065	63,8	9,27
0,5222	0,9081	30,48	1,150	1,079	65,9	9,04
0,6003	0,9261	33,16	1,109	1,130	65,5	8,35
0,6812	0,9426	35,88	1,076	1,194	64,1	7,69
0,7790	0,9602	38,93	1,040	1,292	58,1	6,85
0,8132	0,9658	40,10	1,032	1,347	49,0	6,49
0,8241	0,9679	40,50	1,031	1,362	47,9	6,44
0,9336	0,9870	43,90	1,005	1,564	20,7	5,40
Temperatur: 40°C			$\alpha_0 = 7,97$			
0,0222	0,1928	11,41	1,319	0,995	0,8	10,52
0,0813	0,4799	16,71	1,315	0,998	12,9	10,43
0,1001	0,5365	18,36	1,311	0,998	15,7	10,41
0,1792	0,6913	25,17	1,293	0,997	27,1	10,26
0,2613	0,7789	31,93	1,267	1,007	41,7	9,96
0,3882	0,8549	41,28	1,209	1,031	57,5	9,28
0,4621	0,8839	46,26	1,176	1,050	63,0	8,86
0,5092	0,8982	49,01	1,149	1,069	64,4	8,50
0,5918	0,9197	53,93	1,113	1,113	66,6	7,90
0,6667	0,9360	58,13	1,084	1,171	66,2	7,31
0,7512	0,9522	62,13	1,045	1,253	55,5	6,60
0,7923	0,9597	64,27	1,033	1,310	50,9	6,24
0,8001	0,9612	64,86	1,034	1,324	51,6	6,19
0,9099	0,9817	70,61	1,010	1,511	28,8	5,31
Temperatur: 50°C			$\alpha_0 = 7,42$			
0,0321	0,2430	20,45	1,315	1,001	6,3	9,68
0,0772	0,4463	26,64	1,308	0,999	12,7	9,63
0,0913	0,4932	28,47	1,305	0,993	11,5	9,69
0,1521	0,6311	36,76	1,294	0,999	24,6	9,54
0,2522	0,7563	49,49	1,258	1,006	40,0	9,20
0,3543	0,8277	61,40	1,215	1,021	52,9	8,75
0,4442	0,8692	71,11	1,177	1,042	61,2	8,32
0,5001	0,8887	76,57	1,151	1,060	63,9	7,98
0,5727	0,9099	83,55	1,122	1,095	67,2	7,54
0,6331	0,9245	88,79	1,096	1,136	67,3	7,10

Tabelle 2 (Fortsetzung)

x_1	y_1	p [Torr]	f_1	f_2	ΔG^E [cal/Mol]	α
0,7339	0,9456	96,76	1,053	1,221	58,5	6,30
0,7617	0,9512	98,99	1,044	1,258	56,2	6,10
0,7836	0,9558	100,76	1,038	1,277	52,7	5,97
0,9419	0,9872	113,65	1,004	1,552	18,8	4,76

Temperatur: 60 °C

 $\alpha_0 = 7,05$

0,0751	0,4244	41,16	1,301	0,999	12,5	9,08
0,1936	0,6810	64,85	1,273	0,999	30,4	8,89
0,3499	0,8178	93,41	1,217	1,017	52,8	8,34
0,5152	0,8887	119,36	1,145	1,062	65,5	7,51
0,6185	0,9176	133,42	1,100	1,116	66,7	6,87
0,7091	0,9380	144,30	1,060	1,189	60,7	6,21
0,8892	0,9751	166,50	1,012	1,444	34,0	4,88
0,9531	0,9892	174,35	1,003	1,553	15,6	4,51

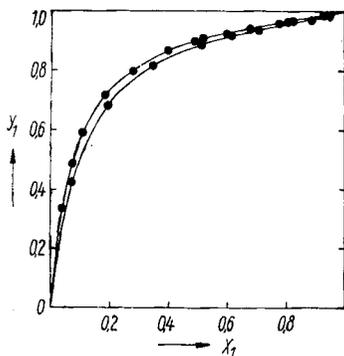


Abb. 1. Gleichgewichtsdiagramm. Experimentelle Werte ● 40 °C (obere Kurve), 60 °C (untere Kurve); theoretisch berechnet —

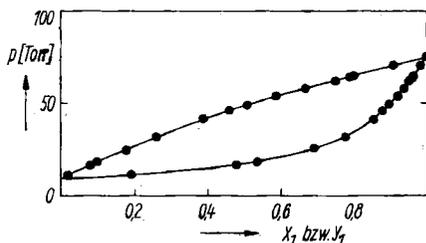


Abb. 2. Dampfdruckdiagramm. Experimentelle Werte ● 40 °C; theoretisch berechnet —

Meßergebnisse und Auswertung

In der Tab. 2 sind die Meßergebnisse und die daraus berechneten Größen zu den Verdampfungsgleichgewichten aufgeführt. Die Auswertung der experimentellen Daten erfolgte generell über die freie molare Zusatzenthalpie:

$$\Delta G^E = \sum_1^2 x_i \Delta \mu_i^E, \quad (1)$$

wobei x_i der Molenbruch der Komponente i und $\Delta \mu_i^E$ deren chemisches Zusatzpotential ist. Für dieses gilt

$$\Delta \mu_1^E = RT \ln f_1 = RT \ln \frac{y_1 p}{x_1 p_{01}} - (p - p_{01}) (V_{01} - B_{11}) - 2 p \delta y_1^2 \quad (2)$$

mit

$$\delta = B_{11} - \frac{1}{2}(B_{11} + B_{11}) \quad (3)$$

y_1 = Molenbruch der Komponente i in der Dampfphase

f_1 = Aktivitätskoeffizient der Komponente i

p = Gesamtdampfdruck über der Mischung

p_{0i} = Dampfdruck der reinen Komponente i

V_{0i} = Molvolumen der Flüssigkeit

$B_{11}, B_{11}, B_{11} = 2$. Virialkoeffizienten der i-i bzw. j-j bzw. i-j-Wechselwirkung.

Von den beiden Termen der Realgaskorrektur wurde im vorliegenden Falle nur der erste berücksichtigt. Die zu seiner Berechnung erforderlichen Größen wurden nebenher experimentell bestimmt (p_{0i}, V_{0i}) oder theoretisch berechnet (B_{11}). Sie sind sämtlich in Tab. 3 enthalten. Die 2. Virialkoeffizienten von Dämpfen beider Komponenten sowie ihre Temperaturabhängigkeit wurden näherungsweise mit Hilfe molekularstatistischer Ansätze bestimmt. Numerische Verfahren hierzu wurden bei HIRSCHFELDER, CURTISS, BIRD¹⁵⁾ entnommen. Für Dioxan wurde der Ansatz von LENNARD-JONES, für Dimethylformamid der von STOCKMAYER in Anwendung gebracht. Die zugehörigen Kraftkonstanten wurden nach den hierbei üblichen Methoden¹⁶⁾ ermittelt.

Tabelle 3
Daten zur Auswertung der experimentellen Ergebnisse

Temp. (°C)	p_{01} [Torr]	p_{02} [Torr]	V_{01} [$\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}}$]	V_{02} [$\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}}$]	B_{11} [$\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}}$]	B_{22} [$\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}}$]
30	46,18	5,41	86,12	77,82	-1700	-2050
40	75,43	9,47	87,06	78,58	-1600	-1850
50	118,63	15,98	87,95	79,38	-1510	-1700
60	180,59	25,61	88,75	80,10	-1420	-1550

Die thermodynamische Konsistenz der Gleichgewichtsmessungen wurde auf Grund eines bei ROWLINSON¹⁷⁾ ausführlich beschriebenen Testes geprüft. Bei diesem Test wird von der Flüchtigkeitsfunktion $\alpha = y_1 x_2 / y_2 x_1$ Gebrauch gemacht und folgende Beziehung ausgewertet:

$$\int_0^1 [\ln \alpha - \ln x_0] dx_1 = \frac{(p_{02} - p_{01})(V_{01} + V_{02} - B_{11} - B_{22})}{2RT} \quad (4)$$

mit $\alpha_0 = p_{01}/p_{02}$.

¹⁵⁾ J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS u. R. B. BIRD, „Molecular Theory of Gases and Liquids“ New York 1954, S. 164/209.

¹⁶⁾ Eine diesbezügliche Zusammenstellung ist zu finden bei: I. PRIGOGINE, „The Molecular Theory of Solutions“, Amsterdam 1957, S. 205 ff.

¹⁷⁾ J. S. ROWLINSON, „Liquids and Liquid Mixtures“ London 1959, S. 135.

Beide Seiten der Gl. (4) müssen im Falle thermodynamischer Konsistenz wertmäßig übereinstimmen. Der Ausdruck rechts vom Gleichheitszeichen ist mit den Angaben der Tab. 3 zu berechnen. Das Integral auf der linken

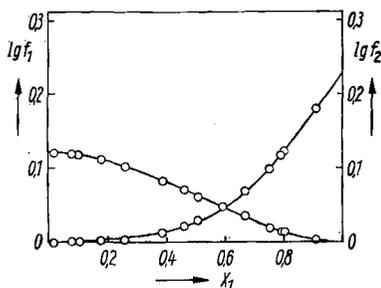


Abb. 3. Aktivitätskoeffizienten aus experimentellen Daten berechnet \circ 40°C nach Gl. (5) und der entsprechenden Beziehung für f_2 berechnet —

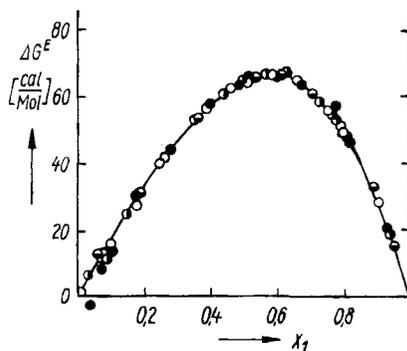


Abb. 4. Freie molare Zusatzenthalpien aus experimentellen Daten berechnet \bullet 30°C ; \circ 40°C ; \bullet 50°C ; \bullet 60°C ; nach Gl. (6) berechnet —

Seite wird in den bezeichneten Grenzen graphisch gelöst. Auf Grund stets vorhandener Unzulänglichkeiten in der experimentellen Bestimmung der Gleichgewichtsdaten und bei ihrer Auswertung sind in der Regel beide Beträge nicht gleich. Unterscheiden sie sich dabei um weniger als $\pm 0,0020$, dann werden die Messungen allgemein mit sehr gut bewertet. Differenzen um $\pm 0,005$ entsprechen noch guten Messungen (siehe hierzu Tab. 4).

Die aus experimentellen Daten erhaltenen Aktivitätskoeffizienten bzw. freien molaren Zusatzenthalpien konnten durch die bekannte GUGGENHEIM-REDLICH-KISTERsche Reihenentwicklung nach steigenden Potenzen der Molenbrüche approximiert werden:

$$\Delta\mu_1^E = RT \ln f_1 = (1 - x_1)^2 [A + B(4x_1 - 1) + C(6x_1 - 1)(2x_1 - 1) + \dots] \quad (5)$$

bzw.

$$\Delta G^E = x_1(1 - x_1) [A + B(2x_1 - 1) + C(2x_1 - 1)^2 + \dots]. \quad (6)$$

Tabelle 4
Zur thermodynamischen Konsistenzprüfung

Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Gl. (4) _{links} - Gl. (4) _{rechts}
30	-0,0018
40	-0,0011 \pm 0,0003
50	-0,0016
60	-0,0024

Generell wurden hier Konstanten bis zum dritten Glied berücksichtigt. Aus Gl. (6) folgt

$$\Delta H^E = x_1(1-x_1)[A^* + B^*(2x_1-1) + C^*(2x_1-1)^2 + \dots] \quad (7)$$

mit $A^* = A - \frac{dA}{dT} T$ usw.

Tab. 5 zeigt die aus experimentellen Daten empirisch bestimmten Konstanten der Gl. (6). Danach kann man den Temperaturkoeffizienten der

Tabelle 5
Konstanten der Gl. (6)

Temp. (°C)	A	B	C
30	258,1	89,0	8,8
40	258,6	89,5	9,7
50	258,7	89,8	10,0
60	258,4	90,2	10,4

Konstanten zumindest in dem bestrichenen Temperaturbereich annähernd gleich Null setzen, so daß sich der approximativ errechnete Konzentrationsverlauf von freier molarer Zusatzenthalpie und molarer Zusatzenthalpie

quasi identisch erweist. Die Richtigkeit dieses Befundes wurde durch einige orientierende kalorimetrische Messungen molarer Zusatzenthalpien bei 25 °C überprüft. Auf diesem Wege ergab sich ΔH^E nach

$$\Delta H^E = c \Delta T \frac{\bar{M}}{m} \quad (8)$$

c = Wärmekapazität, \bar{M} = mittleres Molekulargewicht, m = Masse

Die Tab. 6 enthält die zugehörigen Meßergebnisse. Wie die Abb. 5 weiterhin zeigt, stimmen direkt und indirekt erhaltene molare Zusatzenthalpien im

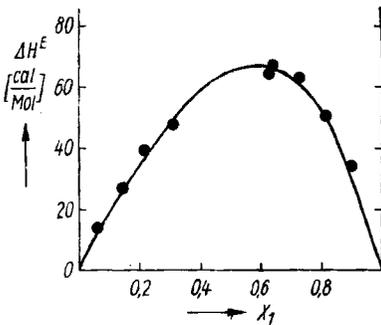


Abb. 5. Molare Zusatzenthalpien kalorimetrisch bei 25 °C bestimmte Werte ● nach Gl. (7) für 35 °C berechnet —

Tabelle 6
Ergebnisse kalorimetrischer Messungen bei 25 °C

x_1	ΔH^E [cal/Mol]
0,076	14
0,153	27
0,232	39
0,311	48
0,644	67
0,646	66
0,731	64
0,819	52
0,908	34

gesamten Molenbruchgebiet recht gut überein. Bei diesem Vergleich wurde allerdings die (hier sicher gerechtfertigte) Annahme gemacht, daß ΔH^E zwischen 30 und 60 °C temperaturunabhängig ist.

Die Ergebnisse aus Messungen von Dichten der Gemische unterschiedlicher Zusammensetzung wurden ebenfalls durch allgemeine Reihenentwicklungen der Form in Gl. (6) ausgeglichen. Die konstanten Parameter dieser Funktionen wurden wiederum empirisch aus Experimentaldaten ermittelt. Folgende Beziehungen beschrieben die Meßergebnisse optimal

$$25^{\circ}\text{C}: \Delta V^E = x_1(1 - x_1) [0,268 + 0,018 (2 x_1 - 1) + 0,004 (2 x_1 - 1)^2] \quad (9)$$

$$40^{\circ}\text{C}: \Delta V^E = x_1(1 - x_1) [-0,060 + 0,383 (2 x_1 - 1) + 0,016 (2 x_1 - 1)^2] \quad (10)$$

Daraus ließen sich unter Verwendung der Dichten und Molekulargewichte der reinen Komponenten die ursprünglich gemessenen mittleren Dichten bzw. mittleren Molvolumina mit einer Genauigkeit von $2 \cdot 10^{-5}$ g/cm³ bzw. $5 \cdot 10^{-3}$ cm³/Mol reproduzieren. Dies entsprach der experimentellen Fehlerbreite, weshalb an dieser Stelle Meßwerte nicht noch zusätzlich aufgeführt werden. Einzelheiten gehen aus den Abb. 6 und 7 hervor.

Eine Abschätzung der Genauigkeit von Gleichgewichtsmessungen führte zu relativen mittleren Fehlern von 2–6‰ für die Aktivitätskoeffizienten und von 2–3‰ für die freien molaren Zusatzenthalpien. Streuungen zwischen approximierten und experimentellen Werten lagen allgemein innerhalb dieser Fehlergrenzen.

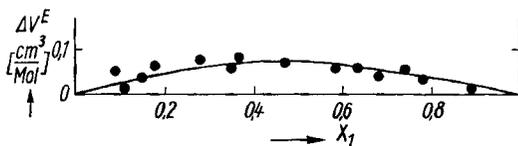


Abb. 6. Molare Zusatzvolumina. Experimentelle Werte ● 25 °C nach Gl. (9) berechnet —

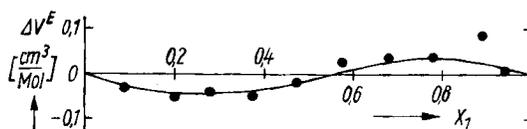


Abb. 7. Molare Zusatzvolumina. Experimentelle Werte ● 40 °C nach Gl. (10) berechnet —

Diskussion

Die thermodynamischen Zusatzeffekte charakterisieren das hier untersuchte System als schwach real. Dabei ist die Besonderheit eines nahezu quantitativ übereinstimmenden Konzentrationsverlaufes von molarer und freier molarer Zusatzenthalpie bemerkenswert. Infolge dieser Besonderheit ergibt sich ein verschwindend kleiner Anteil einer molaren Zusatzentropie, der mit den hier angewandten Meßmethoden nicht mehr erfaßbar ist. In Übereinstimmung mit Erfahrungen von REHAGE¹⁸⁾ gehen damit die hier gleichfalls unbedeutenden zusätzlichen Volumeneffekte beim Mischen kon-

¹⁸⁾ G. REHAGE in R. HAASE, „Thermodynamik der Mischphasen“ Heidelberg 1956, S. 447.

form. Eine vorsichtige Deutung dieser Tatsachen auf der Grundlage qualitativer molekularer Modellvorstellungen führt bei Berücksichtigung anderweitig bekannter Eigenarten der beteiligten Moleküle zu folgenden Feststellungen: Zwei Molekülarten von hoher polarisierender Wirkung üben in der flüssigen Mischphase zwischenmolekulare Kräfte aufeinander aus. Dabei stören sie gegenseitig die spezifisch-orientierenden Nahordnungen zwischen gleichartigen Molekülen. Vorrangig wird es sich um Sprengung arteigener Dipolbindungen handeln. Dafür spricht die deutlich positive Enthalpieänderung beim Mischen. Zum anderen werden sich wohl auch nicht-kooperative Orientierungen zwischen ungleichartigen Molekülen ausbilden. Auf jeden Fall lassen die im gesamten Molenbruchbereich sehr geringen Beträge der molaren Zusatzentropie sowie des molaren Zusatzvolumens darauf schließen, daß der molekulare Ordnungszustand in der flüssigen Mischung nicht wesentlich verschieden von dem der beiden reinen flüssigen Phasen sein wird.

Die Zusatzeffekte sind sämtlich in Richtung höherer Dioxankonzentrationen asymmetrisch verlagert. Dies könnte dahingehend ausgelegt werden, daß die Störung der spezifischen Wechselwirkungskräfte unter den Molekülen des Dimethylformamides mehr Einfluß auf die molaren Zusatzfunktionen hat als der entsprechende Vorgang bei den Dioxanmolekülen.

In einer später zu veröffentlichenden Arbeit wird über die quantitative Prüfung dieser Vorstellungen durch spezielle Ansätze des statistischen Gittermodells berichtet.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. April 1964.