

Studien zur Thermodynamik binärer Flüssigkeitsgemische
mit homologen Formamiden. VII

Über isotherme Flüssigkeit–Dampf-Gleichgewichte der Systeme Benzol–Dioxan, Benzol–Diäthylformamid, Dioxan–Diäthylformamid

VON K. QUITZSCH

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Isotherme Flüssigkeit–Dampf-Gleichgewichte der binären flüssigen Systeme Benzol–Dioxan, Benzol–Diäthylformamid und Dioxan–Diäthylformamid wurden im Temperaturbereich zwischen 30 und 60 °C nach der dynamischen Methode gemessen. Die Auswertung der Meßdaten erfolgte bis zu den korrigierten Aktivitätskoeffizienten bzw. molaren freien Zusatzenthalpien. Thermodynamische Konsistenz der Ergebnisse konnte nachgewiesen werden.

Bei der Entwicklung eines speziellen gaschromatographischen Trennverfahrens wurden u. a. Kenntnisse über das isotherme Verdampfungsverhalten des ternären flüssigen Systems Benzol–Dioxan–Diäthylformamid benötigt. Die dazu erforderlichen experimentellen Daten liegen, soweit bekannt, in der einschlägigen Literatur noch nicht vor. Außerdem war von den drei beteiligten binären Kombinationen bisher allein Benzol–Dioxan hinsichtlich des Flüssigkeit–Dampf-Gleichgewichtes untersucht worden. Und zwar hatten GROPSIANU und Mitarbeiter¹⁾ isobare Gleichgewichtsmessungen im Unter- und Normaldruckgebiet auf Grund von Umlaufdestillationen durchgeführt. Ferner waren von TEAGUE und FELSING²⁾ für dieses System und 25 °C einige Totaldampfdrücke mitgeteilt worden. Den Ergebnissen beider Arbeiten konnte man entnehmen, daß Gemische aus Benzol und Dioxan nur wenig positiv oder negativ vom Idealzustand abweichen. Im übrigen besaßen die Meßwerte im einen wie im anderen Falle nur mangelhafte thermodyna-

¹⁾ Z. GROPSIANU u. M. MURARESCU, Stud. Cercet. Stiintif. III 1956, 81; Z. GROPSIANU, J. KYRI u. R. GROPSIANU, Stud. Cercet. Stiintif. IV 1957, 73.

²⁾ P. C. TEAGUE u. W. FELSING, J. Amer. chem. Soc. 65, 848 (1943).

mische Konsistenz und ließen keine eindeutige Auswertung zu. Daher machte sich erforderlich, zunächst die binären Gleichgewichtskurven der Systeme Benzol—Diäthylformamid und Dioxan—Diäthylformamid im geschlossenen Molenbruchbereich aufzunehmen und im Zusammenhang damit auch das System Benzol—Dioxan nochmals nachzuvermessen. Die Untersuchungen fanden isotherm z. T. bei 30 °C und allgemein bei 40, 50 und 60 °C statt. Zur Anwendung gelangte die dynamische Methode. Gemessen wurde in einer modifizierten Umlaufapparatur nach RÖCK und SIEG³⁾ 4). Die Regelung der Gleichgewichtsdrücke und der Siedetemperaturen erfolgte mit der gleichen apparativen Anordnung, wie sie schon in einer vorausgehenden Veröffentlichung⁵⁾ beschrieben wurde. Die zu destillierenden Mischungen wurden vor jeder Messung frisch hergestellt und die gelösten Fremdgase auf übliche Weise ausgetrieben. Eine Übersicht über die als Reinheitskriterien geltenden physikalischen Eigenschaften der eingesetzten Komponenten findet man in Tab. 1. Die Aufbereitung bzw. Feinreinigung der drei Flüssigkeiten wurde nach Angaben der in der gleichen Tabelle zitierten Autoren vorgenommen.

Tabelle 1
Physikalische Daten der reinen Komponenten

Substanz	Kp. [°C]	Fp. [°C]	n_D^{20}	d_4^{20} $\left[\frac{g}{cm^3} \right]$
Benzol ⁶⁾	80,09	5,55	1,50111	0,87912
Dioxan ⁷⁾	101,42	11,78	1,42242	1,03363
Diäthylformamid ⁸⁾	178,1	—	1,43464	0,90587

Zur Analyse von Benzol—Dioxan-Gemischen diente ein Zeiss-Eintauchrefraktometer mit temperierbaren Prismen (mittlerer relativer Fehler $\pm 0,6\%$). Die Zusammensetzung der Benzol—Diäthylformamid-Gemische wurde in einem Zeiss-Laborinterferometer und die der Dioxan—Diäthylformamid-Gemische in einem Küstner-DK-Meter 60 GK mit Spezialmeß-

³⁾ H. RÖCK u. L. SIEG, Z. physik. Chem. NF **3**, 355 (1955); Chemie-Ing. Techn. **28**, 133 (1956).

⁴⁾ G. SCHNEIDER u. G. WILHELM, Z. physik. Chem. NF **20**, 219 (1959).

⁵⁾ K. QUITZSCH, Z. physik. Chem. (im Druck).

⁶⁾ J. TIMMERMANS, "Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds", Amsterdam 1950.

⁷⁾ W. STROHMEIER u. K. NÜTZEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 538 (1955); R. GOATES u. R. J. SULLIVAN, J. physic. Chem. **62**, 188 (1958).

⁸⁾ A. DELZENNE, Chem. Engng. Sci. **2**, 220 (1953); B. W. JOFFE, J. allg. Chem. UdSSR **25**, 902 (1955).

zelle bestimmt (mittlerer relativer Fehler $\pm 0,3\%$ bzw. $\pm 0,4\%$). Meßergebnisse und daraus berechnete Größen gehen aus den Tab. 2a, b und c hervor. In den ersten drei Spalten sind jeweils die Gleichgewichtsmolenbrüche in flüssiger und Dampfphase x_i und y_i sowie die zugehörigen Totaldampfdrücke p aufgeführt. Die mit 1 indizierten Größen beziehen sich stets auf Benzol; Index 2 betrifft Dioxan und Index 3 Diäthylformamid. Spalte 4 enthält die nach Gl. (1) definierten sog. relativen Flüchtigkeiten α_{i-j} , die sich von System zu System recht beträchtlich unterscheiden.

$$\alpha_{i-j} = y_i \cdot x_j / y_j \cdot x_i \quad (1)$$

Die nachfolgend tabellierten Aktivitätskoeffizienten wurden nach Gl. (2) berechnet. Die dazu erforderlichen Sättigungsdampfdrücke p_{oi} wurden statisch in einem Isoteniskop bestimmt. Unter α_i versteht man die „Realgas-

$$f_i = (y_i \cdot p / x_i \cdot p_{oi}) \cdot e^{\alpha_i} \quad (2)$$

korrektur“, die im vorliegenden Falle lediglich in der vereinfachten Form der Gl. (3) Berücksichtigung fand.

$$\alpha_i = \frac{(B_{ii} - V_{oi})(p - p_{oi})}{RT} \quad (3)$$

Hierin bedeuten V_{oi} das Molvolumen der reinen flüssigen Komponente i und B_{ii} den 2. Virialkoeffizienten der reinen $i-i$ -Wechselwirkung. Auf Grund der Untersuchungen von FRANCIS, McGLASHAN u. a.⁹⁾ liegen für Benzol relativ genaue Werte von B_{ii} im gewünschten Temperaturbereich vor. Für Dioxan und Diäthylformamid jedoch mußten sie abgeschätzt werden. Dazu wurde die von WOHL¹⁰⁾ entwickelte reduzierte Zustandsgleichung verwendet. Die erforderlichen kritischen Größen konnten z. T. Tabellen entnommen werden [$T_{krit.}$ von Dioxan¹¹⁾¹²⁾] bzw. wurden nach BENSON¹³⁾ und RIEDEL¹⁴⁾ unter Voraussetzung der Gültigkeit des Korrespondenzprinzips berechnet. Tab. 3 gibt die verbindlichen Werte der B_{ii} zusammen mit denen der p_{oi} und V_{oi} wieder.

In den jeweils letzten Spalten der Tab. 4a, b und c sind die mittleren molaren freien Zusatzenthalpien ΔG^E , berechnet nach Gl. (4), zu finden.

$$\Delta G^E = RT \sum_i x_i \ln f_i \quad (4)$$

⁹⁾ P. G. FRANCIS, M. L. McGLASHAN, S. D. HAMANN, W. J. McMANAMEY, J. chem. Physics **20**, 1341 (1952).

¹⁰⁾ K. WOHL, Z. physik. Chem. B **2**, 77 (1929).

¹¹⁾ W. HERZ u. S. LORENZ, Z. physik. Chem. A **140**, 406 (1929).

¹²⁾ K. HØJENDAHL, Kgl. danske. Vidensk. Selsk. mat.-fysiske Medd. **24**, 2 (1946).

¹³⁾ S. W. BENSON, J. phys. Chem. **52**, 1060 (1948).

¹⁴⁾ L. RIEDEL, Chemie-Ing. Techn. **27**, 475 (1955).

Tabelle 2a

Experimentelle und berechnete Daten zum Verdampfungsgleichgewicht
System: Benzol(1)–Dioxan(2)

x_1	y_1	p[Torr]	α_{1-2}	f_1	f_2	ΔG^E [cal/Mol]
Temperatur = 30 °C						
			$\alpha^*)_{01-2} = 2,581$			
0,0281	0,2148	53,72	3,06	1,185	0,994	5,1
0,1235	0,2984	57,88	3,02	1,179	1,002	13,3
0,2086	0,4423	66,06	2,92	1,180	1,006	23,7
0,3672	0,6307	79,68	2,88	1,151	1,004	32,6
0,4511	0,6934	88,33	2,68	1,142	1,025	44,3
0,5426	0,7655	93,87	2,67	1,113	1,037	45,0
0,6837	0,8407	102,57	2,30	1,060	1,113	44,4
0,7444	0,8701	106,07	2,30	1,041	1,160	40,8
0,7621	0,8776	107,45	2,24	1,039	1,190	42,5
0,8342	0,9131	110,99	2,09	1,020	1,252	32,4
0,9034	0,9465	114,57	1,89	1,007	1,366	21,9
0,9655	0,9799	117,93	1,74	1,009	1,475	13,3
0,9821	0,9895	118,56	1,72	1,002	1,497	5,6
Temperatur = 40 °C						
			$\alpha_{01-2} = 2,419$			
0,0809	0,2007	86,83	2,85	1,189	1,000	8,7
0,1212	0,2801	92,55	2,82	1,183	1,003	14,3
0,2079	0,4253	103,88	2,82	1,171	0,997	18,9
0,3655	0,6153	125,28	2,78	1,161	1,003	35,2
0,4492	0,6848	135,11	2,66	1,133	1,020	41,7
0,5382	0,7481	145,03	2,55	1,108	1,043	46,4
0,6802	0,8299	158,19	2,29	1,060	1,107	44,9
0,7400	0,8595	162,82	2,15	1,038	1,155	40,5
0,7618	0,8713	165,09	2,12	1,036	1,174	40,6
0,8327	0,9093	170,07	2,01	1,019	1,212	29,8
0,9021	0,9446	175,28	1,85	1,007	1,303	20,0
0,9588	0,9748	181,23	1,66	1,010	1,458	15,6
0,9805	0,9875	181,17	1,57	1,000	1,549	5,3
Temperatur = 50 °C						
			$\alpha_{01-2} = 2,277$			
0,1034	0,2347	138,98	2,66	1,178	0,998	9,7
0,3572	0,5916	187,23	2,54	1,154	0,998	32,0
0,4191	0,6466	198,70	2,54	1,140	1,013	40,1
0,5028	0,7151	213,25	2,48	1,127	1,022	45,6
0,5913	0,7701	225,22	2,32	1,089	1,059	47,4
0,6959	0,8310	237,95	2,15	1,054	1,105	43,0
0,7213	0,8442	242,32	2,09	1,052	1,131	45,5
0,8241	0,8979	252,84	1,88	1,021	1,224	33,8
0,9342	0,9585	264,05	1,63	1,003	1,384	15,5
Temperatur = 60 °C						
			$\alpha_{01-2} = 2,154$			
0,0412	0,0974	191,65	2,51	1,178	0,998	3,2
0,1073	0,2318	209,55	2,51	1,176	0,997	9,8
0,3608	0,5812	276,47	2,46	1,153	0,996	32,3

*) $\alpha_{01-1} = P_{01}/P_{01}$

Tabelle 2 a (Fortsetzung)

x_1	y_1	p [Torr]	α_{1-2}	f_1	f_2	ΔG^E [cal/Mol]
Temperatur = 60 °C		$\alpha_{01-2} = 2,154$				
0,4211	0,6359	292,88	2,40	1,143	0,012	41,8
0,5094	0,7040	312,16	2,29	1,114	1,033	47,0
0,5998	0,7672	329,66	2,20	1,088	1,051	46,7
0,7006	0,8228	347,13	1,98	1,051	1,125	46,4
0,7281	0,8407	350,71	1,97	1,043	1,124	41,3
0,8273	0,8935	366,62	1,76	1,019	1,235	34,4
0,9395	0,9598	381,89	1,54	1,003	1,385	14,9

Tabelle 2b

Experimentelle und berechnete Daten zum Verdampfungsgleichgewicht
System: Benzol(1)—Diäthylformamid(3)

x_1	y_1	p [Torr]	α_{1-3}	f_1	f_3	ΔG^E [cal/Mol]
Temperatur = 40 °C		$\alpha_{01-3} = 55,45$				
0,2513	0,9526	52,18	59,93	1,093	0,994	11,1
0,3021	0,9623	61,62	58,91	1,085	0,998	14,5
0,3345	0,9673	67,94	59,06	1,086	1,0003	17,3
0,4245	0,9772	84,96	57,80	1,079	1,009	23,3
0,4501	0,9792	89,72	57,90	1,077	1,011	24,5
0,4822	0,9817	95,79	57,70	1,075	1,015	26,5
0,6412	0,9899	123,95	54,65	1,053	1,038	28,9
0,8122	0,9953	152,29	49,18	1,026	1,107	24,9
Temperatur = 50 °C		$\alpha_{01-3} = 46,09$				
0,2812	0,9503	85,68	48,79	1,085	1,003	16,1
0,3342	0,9609	100,70	48,84	1,083	0,999	16,7
0,3619	0,9649	107,92	48,55	1,079	1,002	18,5
0,4448	0,9748	131,35	48,33	1,075	1,005	22,5
0,4812	0,9779	141,15	47,86	1,071	1,012	25,2
0,5006	0,9794	146,61	47,49	1,070	1,016	16,8
0,6631	0,8889	189,43	45,02	1,051	1,044	30,5
0,8343	0,9951	230,52	40,22	1,021	1,122	23,4
Temperatur = 60 °C		$\alpha_{01-3} = 39,09$				
0,2142	0,9196	97,04	42,01	1,089	0,986	4,8
0,2653	0,9371	117,62	41,23	1,085	0,997	12,9
0,2946	0,9448	129,28	40,89	1,082	0,999	14,9
0,3545	0,9574	153,67	40,93	1,082	1,005	20,6
0,4125	0,9658	176,27	40,24	1,074	1,007	22,2
0,5329	0,9777	223,68	39,20	1,065	1,019	28,2
0,6794	0,9875	278,31	37,25	1,047	1,046	30,2
0,8414	0,9944	334,40	34,28	1,019	1,130	23,3

Tabelle 2c

Experimentelle und berechnete Daten zum Verdampfungsgleichgewicht
System: Dioxan(2)—Diäthylformamid(3)

x_2	y_2	p[Torr]	α_{2-3}	f_2	f_3	ΔG^E [cal/Mol]
Temperatur = 30 °C		$\alpha_{02-3} = 26,24$				
0,1038	0,7985	7,84	34,24	1,311	0,998	15,9
0,2573	0,9163	16,01	31,65	1,239	1,017	40,8
0,3214	0,9361	19,10	30,99	1,208	1,024	46,2
0,3672	0,9458	21,23	30,08	1,187	1,034	50,7
0,4831	0,9627	26,28	27,64	1,136	1,069	57,9
0,5006	0,9643	26,90	26,91	1,124	1,081	58,7
0,5434	0,9690	28,71	26,18	1,111	1,101	60,9
0,6062	0,9749	31,07	25,26	1,084	1,131	58,7
0,6819	0,9823	33,89	25,83	1,058	1,175	45,1
0,8011	0,9880	38,27	20,47	1,023	1,295	42,0
0,8886	0,9930	41,62	17,84	1,007	1,413	26,9
0,9413	0,9966	43,92	18,28	1,007	1,488	18,0
0,9722	0,9982	45,07	15,89	1,002	1,542	8,4
Temperatur = 40 °C		$\alpha_{02-3} = 22,93$				
0,1254	0,8071	14,98	29,44	1,295	1,003	21,7
0,2044	0,8806	21,94	28,71	1,259	0,996	27,3
0,3012	0,9213	29,84	27,17	1,215	1,015	43,0
0,4664	0,9550	42,03	24,27	1,144	1,064	59,7
0,4821	0,9577	43,03	24,31	1,136	1,066	58,9
0,7799	0,9850	61,22	18,53	1,026	1,269	45,1
0,8588	0,9902	66,01	16,64	1,010	1,365	32,7
0,8912	0,9925	68,13	16,12	1,007	1,410	27,1
0,9211	0,9946	69,93	15,70	1,001	1,453	18,9
0,9534	0,9968	72,37	15,00	1,003	1,504	13,6
Temperatur = 50 °C		$\alpha_{02-3} = 20,24$				
0,1431	0,8123	26,75	25,88	1,289	0,996	21,1
0,2225	0,8771	37,42	24,89	1,251	1,004	34,0
0,3309	0,9213	51,22	23,71	1,208	1,021	49,1
0,4901	0,9530	68,88	21,13	1,133	1,073	62,4
0,5122	0,9562	70,92	20,82	1,120	1,077	60,5
0,7923	0,9837	97,27	15,84	1,020	1,280	43,0
0,8912	0,9914	107,06	14,01	1,005	1,407	26,7
0,9342	0,9949	111,94	13,65	1,006	1,444	19,1
0,9455	0,9956	112,27	12,93	0,997	1,495	12,3
0,9779	0,9982	116,68	12,28	1,004	1,549	8,7
Temperatur = 60 °C		$\alpha_{02-3} = 18,15$				
0,0842	0,6834	28,49	23,44	1,295	0,989	7,7
0,1612	0,8126	44,71	22,57	1,261	0,999	24,2
0,2500	0,8786	62,44	21,68	1,226	1,020	38,7
0,3541	0,9183	81,76	20,52	1,183	1,029	51,6

Tabelle 2c (Fortsetzung)

x_2	y_2	p[Torr]	α_{2-3}	f_2	f_3	ΔG^E [cal/Mol]
Temperatur = 30°C		$\alpha_{02-3} = 18,15$				
0,5111	0,9508	108,05	18,45	1,119	1,078	62,4
0,5534	0,9567	114,28	17,80	1,099	1,099	62,5
0,6514	0,9686	128,74	16,47	1,064	1,146	58,2
0,8012	0,9826	149,75	13,95	1,019	1,280	42,5
0,9142	0,9925	167,34	12,35	1,007	1,437	24,8
0,9521	0,9957	171,47	11,63	0,994	1,488	8,8
0,9846	0,9987	178,05	11,85	1,000	1,541	4,4

Tabelle 3

Daten zur Auswertung der experimentellen Ergebnisse

Temperatur [°C]	Substanz	p_{01} [Torr]	V_{01} [cm ³ /Mol]	B_{11} [cm ³ /Mol]
30	Benzol	119,21	89,94	-1366
	Dioxan	46,18	86,12	-1778
	Diäthylformamid	1,76	112,61	-3598
40	Benzol	182,43	81,08	-1276
	Dioxan	75,43	87,06	-1631
	Diäthylformamid	3,29	113,57	-3292
50	Benzol	270,09	92,27	-1194
	Dioxan	118,63	87,95	-1502
	Diäthylformamid	5,86	114,66	-3024
60	Benzol	388,98	93,47	-1119
	Dioxan	180,59	88,75	-1387
	Diäthylformamid	9,95	115,78	-2785

Bezog man sämtliche experimentellen Fehlergrenzen in eine pauschale Abschätzung für die relativen Unsicherheiten der berechneten Größen ein, so führte dies zu folgender Aufstellung: $\Delta\alpha_{1-2} = \pm 1,2\%$; $\Delta\alpha_{1-3} = \pm 0,4\%$; $\Delta\alpha_{2-3} = \pm 0,8\%$; $\Delta f_1 = 0,2-0,6\%$; $\Delta f_2 = 0,4-1\%$; $\Delta f_3 = 0,6-1,5\%$; $\varepsilon_i = 8-12\%$; $\Delta G^E = 1-3\%$. Die experimentell gefundene Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten und gleichzeitig der molaren freien Zusatzenthalpien konnte durch die bekannte REDLICH-KISTER-Funktion¹⁵⁾ mit drei konstanten Parametern annähernd gut beschrieben werden [Gl. (5) und (6)]. Die Seite der Approximation geht z. B. aus den Abb. 1, 2 und 3 hervor. Damit ist auch die thermodynamische Konsistenz der Meßergebnisse nachgewiesen.

$$\lg f_i = x_i^2 [a_{ij} \pm b_{ij}(3x_i - x_j) + c_{ij}(x_i - x_j)(5x_i - x_j)] \quad (5)$$

$$\Delta G^E/2,3 \cdot RT = x_1 x_j [a_{ij} + b_{ij}(x_i - x_j) + c_{ij}(x_i - x_j)^2]. \quad (6)$$

¹⁵⁾ O. REDLICH u. A. T. KISTER, Ind. Engng. Chem. 40, 345 (1948).

Die Konstanten a_{ij} , b_{ij} und c_{ij} wurden empirisch ermittelt. Sie sind in Tab. 5 für alle drei Systeme zusammengestellt. Ihre Änderung mit der Temperatur ist durchweg geringfügig.

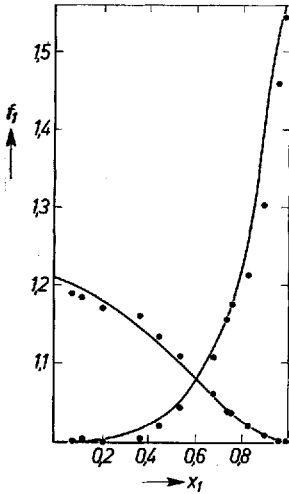


Abb. 1. Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit vom Molenbruch. System: Benzol(1)–Dioxan(2); 40 °C. ● experimentell, — nach Gl. (5) berechnet

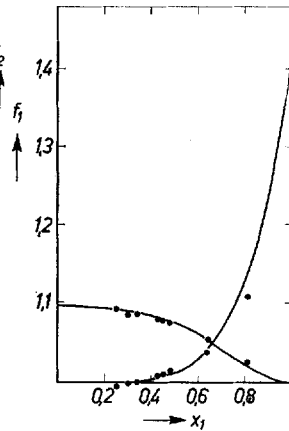


Abb. 2. Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit vom Molenbruch. System: Benzol(1)–Diäthylformamid(3); 40 °C. ● experimentell, — nach Gl. (5) berechnet

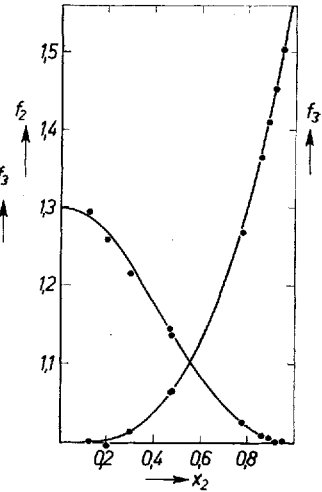


Abb. 3. Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit vom Molenbruch. System: Dioxan(2)–Diäthylformamid(3); 40 °C. ● experimentell, — nach Gl. (5) berechnet

Dem Verdampfungsverhalten nach kann man die drei untersuchten Systeme als sehr schwach real einstufen. Die Aktivitätskoeffizienten sind sämtlich größer als 1, bewegen sich jedoch nur bis zu mäßigen Beträgen. Bemerkenswert ist ihre Unsymmetrie und damit die von ΔG^E über dem Molenbruch, die immerhin jeweils deutlich abzulesen ist. Nimmt man näherungsweise eine lineare Temperaturabhängigkeit der Konstanten in Tab. 4 an, dann lassen sich die molaren Mischungsenthalpien der Systeme für mittlere Temperaturen grob überschlagen. Dies führte z. B. bei äquimolarer Zusammensetzung und 45 °C unter Verwendung von Gl. (4) mit $a_{ij}^* = a_{ij} - T(\partial a_{ij}/\partial T)$ usw. als Parameter zu folgenden Werten:

$$\text{Benzol--Dioxan:} \quad \Delta H^E = 25 \pm 10 \text{ cal/Mol}$$

$$\text{Benzol--Diäthylformamid:} \quad \Delta H^E = 27 \pm 10 \text{ cal/Mol}$$

$$\text{Dioxan--Diäthylformamid:} \quad \Delta H^E = 60 \pm 20 \text{ cal/Mol,}$$

Tabelle 4
Konstanten der Gl. (5) und (6)

Benzol(1)–Dioxan(2)

Temperatur [°C]	a_{12}	b_{12}	c_{12}
30	0,12702	0,05436	0,01579
40	0,12478	0,05471	0,01382
50	0,12274	0,05403	0,01197
60	0,12063	0,05339	0,01023

Benzol(1)–Diäthylformamid(3)

Temperatur [°C]	a_{13}	b_{13}	c_{13}
40	0,07405	0,05332	0,02247
50	0,07175	0,05167	0,02178
60	0,06960	0,05012	0,02112

Dioxan(2)–Diäthylformamid(3)

Temperatur [°C]	a_{23}	b_{23}	c_{23}
30	0,17454	0,04621	–0,01593
40	0,16896	0,04473	–0,01542
50	0,16372	0,04335	–0,01495
60	0,15882	0,04205	–0,01450

Tabelle 5
Ergebnisse kalorimetrischer
Messungen

Benzol(1)–Dioxan(2)

x_1	ΔH^E [cal/Mol]
0,080	+0,8
0,161	1,8
0,242	0,7
0,324	–3,0
0,507	9,5
0,658	10,0
0,742	10,0
0,828	8,5
0,913	6,5

Benzol(1)–Diäthylformamid(3)

x_1	ΔH^E (cal/Mol)
0,389	4,5
0,452	5,0
0,501	8,5
0,555	9,5
0,801	8,5

Dioxan(2)–Diäthylformamid(3)

x_2	ΔH^E [cal/Mol]
0,314	47
0,485	61
0,719	56
0,742	45
0,821	32

Aus den Ergebnissen kalorimetrischer Messungen bei 25 °C [bezüglich der Meßanordnung siehe ¹⁷⁾], die im Anschluß nur orientierend durchgeführt wurden (Tab. 5), geht hervor, daß die oben aufgezählten Mischungsenthalpien durchaus von vernünftiger Größenordnung und richtigem Vorzeichen sind.

Die isothermen Verdampfungsgleichgewichte des ternären Systems Benzol—Dioxan—Diäthylformamid wurden mit den entsprechend erweiterten REDLICH-KISTER-Ansätzen ¹⁶⁾ mit Benutzung der neun binären Konstanten aus Tab. 5 indirekt berechnet. Auf Grund der wenig charakteristischen Nichtidealität aller beteiligten Zweikomponentengemische wurden ternäre Konstanten generell vernachlässigt.

¹⁶⁾ E. HÄLA, J. PICK, V. FRIED u. O. VILIM, Gleichgewicht Flüssigkeit—Dampf, Berlin 1960, S. 60.

¹⁷⁾ K. QUITZSCH, Z. physik. Chem. (im Druck).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1966.