



論文

# ジオキサン異性体+無極性液体の過剰体積Ⅱ 1,3- および1,4- ジオキサン+ベンゼン, +2,2,4- トリメチルペンタンおよび+テトラクロロエテン系

瀧川隆代\*, 小川英生\*\*, 田村勝利\*\*\*, 村上幸夫\*\*\*

(平成9年6月5日受理)

## Excess Volumes of a Dioxane Isomer + a Non-Polar Liquid System Ⅱ 1,3- or 1,4-Dioxane + Benzene, + 2,2,4-Trimethylpentane and + Tetrachloroethene at Several Temperatures Ⅱ

Takayo Takigawa\*, Hideo Ogawa\*\*, Katsutoshi Tamura\*\*\* and Sachio Murakami\*\*\*

(Received June 5, 1997)

A series of thermodynamic properties for binary mixtures {dioxane isomer + non-polar liquid} have been investigated to clarify the correlation of thermodynamic properties with solution structures of the component molecules.

In this report, we measured densities of binary mixtures (dioxane isomer + 2,2,4-trimethylpentane, or tetrachloroethene, or benzene) at 293.15, 298.15 and 303.15K, and calculated excess volumes and excess thermal expansion coefficients of these mixtures from the experimental results. 1,4-dioxane mixtures have the similar volume effects to 1,3-dioxane mixtures, despite that 1,4-dioxane is non-polar solvent and 1,3-dioxane is the dipolar liquid.

The similar discussion has been made from the thermal effects in these mixtures in the previous paper.

### 1. はじめに

(4DX)とシクロヘキサン(CH), ベンゼン(BZ), *n*-ペンタン(PEN), 2,2,4-トリメチルペンタン(IOT)およびテトラクロロエテン(C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)系の過剰エンタルピー<sup>H<sup>E</sup></sup>を測定し、こ

前報で1,3-ジオキサン(3DX)および1,4-ジオキサン

\* 大阪工業大学工学部一般教育科, 〒535 大阪市旭区大宮5-16-1  
Department of General Education, Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology 5-16-1, Omiya, Asahi-ku, Osaka 535, Japan

\*\* 東京電機大学理工学部化学教室, 〒350-03 埼玉県比企郡鳩山町石坂  
Faculty of Science and Engineering, Tokyo Denki University, Ishisaka, Hatoyama-cho, Hiki-gun, Saitama 350-03, Japan

\*\*\* 大阪市立大学理学部化学科, 〒558 大阪市住吉区杉本3-3-138  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka City University, 3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558, Japan

Table 1 Physical properties of pure component liquids at 298.15 K.

	3DX	4DX	IOT	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	BZ
$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.02869	1.02807	0.68753	1.61466	0.87346
$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup>	1.03412	1.03362	0.69198	1.62237	0.87994
$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> ) <sup>b</sup>	1.02324	1.02235	0.68376	1.60652	0.86829
$\mu/(10^{-30}\text{Cm})$	7.1182(BZ)	1.5010(BZ)	0	0	0
$\alpha/\text{kK}^{-1}$	1.05	1.12	1.10	1.01	1.19

a,b) density at 293.15, 303.15 K.

これらの溶液の熱力学的性質を調べた<sup>1)</sup>。その結果、4DXは無極性液体であるにもかかわらず、その溶液は3DX系の熱的挙動と良く似ていることより、4DXには局部的双極子があり、双極子-双極子分子間相互作用があると結論した。本論文では、これらの系の密度を種々の温度で測定し、過剰体積 $V^E$ および過剰熱膨張係数 $\alpha^E$ を求め、これらの系の体積効果について考察した。

## 2. 実験

密度測定に用いられた試料は、前報と同様の方法で精製し<sup>1)</sup>、それらの純度はG.L.Cで調べた結果、99.99 mol%であった。試料の密度はTable 1に示した。

ジオキサン異性体+無極性液体系の密度は前報で記述したように<sup>2,3)</sup>、恒温槽(±10<sup>-3</sup>K)からの循環水で温度制御された振動型密度計(Anton-Paar社, DMA602)を用いて293.15, 298.15および303.15 Kで測定した。密度の精度は $1 \times 10^{-5}$  g cm<sup>-3</sup>であり、再現性は $3 \times 10^{-6}$ であった。測定方法の詳細については前報に示した<sup>4,5)</sup>。

## 3. 結果と考察

3DXおよび4DX+各種無極性液体からなる溶液の密度 $\rho$ を種々の濃度で測定し、測定結果から過剰体積 $V^E$ を求めた。その結果をTable 2-4およびFigs.1-3に示した。また、解析式(1)を用いて、これらの測定結果を整理した。最小二乗法を用いて求められた係数 $A_i$ をTable 5に示した。

$$V^E = x(1-x) \sum A_i (1-2x)^{i-1} \quad (1)$$

BZ溶液の $V^E$ はFig.3に見られるように負であるが、その他の系の $V^E$ はいずれも正である。温度の上昇にともない $V^E$ はBZ溶液以外は概ね正の方向にずれるが、BZ溶液では負の方向にずれる。ジオキサン異性体と比較すると、C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>溶液ではほとんど $V^E$ に差が見られないが、他の溶液では3DX系の方が4DX系に比べ、負の方向へずれている。

アルカンおよびBZ溶液の $V^E$ は298.15および303.15 Kで以前他の研究者によって測定されている<sup>6,7)</sup>。それらの結果と比較すると、我々の測定結果は概ね妥当である。

前報<sup>2,3)</sup>のシクロヘキサン系の $V^E$ の測定結果と合わせて考察すると、アルカンおよびシクロアルカンでは3DXが双極子モーメントをもつ極性液体にもかかわらず、無極性液体である4DX系の $V^E$ の方が大きい。この結果より4DXは純粋状態で局部的に大きい双極子-双極子相互作用を持ち、これらの溶液中では溶媒と混合することによって双極子-双極子相互作用が破壊され、体積の膨張が生じるという前報の考察<sup>2,3)</sup>および $H^E$ の結果とも一致している<sup>1,2)</sup>。

BZ溶液で $V^E$ が負になるのはBZと混合することにより、ジオキサン異性体が純粋状態で持っていた双極子-双極子相互作用が破壊されることによる体積膨張に比べ、ジオキサン異性体とBZ間で新たに生じる引力的相互作用(双極子- $\pi$ 型異種分子間相互作用と仮定する。)による効果の方が大きいため、結果的に体積収縮が生じていると考えられる。また、3DX溶液の方が4DX溶液の $V^E$ よりも絶対値が大きい。これはジオキサン異性体の双極子-双極子相互作用の違いに起因するとも考えられるが、むしろ双極子- $\pi$ 型異種分子間相互作用の違いと考える方が妥当である。

C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>溶液の $V^E$ はCH溶液の値に比べ約1/3程度である。これはC<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>が分子内に $\pi$ 電子を持ち、ジオキサン異性体との混合によりBZ溶液と同様引力的な双極子- $\pi$ 型異種分子間相互作用による体積収縮のためCH溶液の $V^E$ に比べ、負の方向にシフトしていると考えられる。しかし、C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>溶液の双極子- $\pi$ 型異種分子間相互作用は前報で求められたように<sup>1)</sup>、BZ溶液に比べ、弱いため $V^E$ は負にならず、正となる。ジオキサン異性体による $V^E$ の違いがほとんどみられないことに対しては、上記の相互作用だけでは説明できない。溶液中でジオキサン異性体のC<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>に対するパッキング状態の違いがあり、相互作用によって生じる $V^E$ の差と相殺されたのかも知れない。

IOT溶液の $V^E$ はCH溶液のそれにくらべ約1/2程度である。アルカンとシクロアルカンの違いがあるが、両溶液中ではジオキサンがこれら溶媒との混合による双極子-双極子分子間相互作用の破壊からの寄与のみと考えると、両溶液の $V^E$ は同程度になる。したがって両者の違いを説明するためには他の寄与を考えねばならない。アルカンのモル体

**Table 2** Densities and excess molar volume of {x1,3-dioxane +(1-x)2,2,4-trimethylpentane} and {x1,4-dioxane +(1-x)2,2,4-trimethylpentane}.

x	$\rho^a$	$V^{E,b}$	x	$\rho^a$	$V^{E,b}$	x	$\rho^a$	$V^{E,b}$	x	$\rho^a$	$V^{E,b}$
x1,3-dioxane +(1-x) 2,2,4-trimethylpentane						x1,4-dioxane +(1-x) 2,2,4-trimethylpentane					
T = 293.15 K						T = 293.15 K					
0.04908	0.700578	0.071	0.55260	0.823453	0.256	0.06348	0.702950	0.133	0.50166	0.806019	0.431
0.10532	0.710989	0.130	0.60022	0.839636	0.239	0.06933	0.703993	0.146	0.60029	0.838534	0.376
0.15120	0.719900	0.189	0.64968	0.857741	0.206	0.09910	0.709523	0.185	0.67712	0.867058	0.327
0.20050	0.729985	0.252	0.69977	0.877454	0.168	0.15367	0.719893	0.291	0.70001	0.876189	0.312
0.25018	0.740836	0.282	0.75184	0.899389	0.148	0.19278	0.727850	0.335	0.75176	0.898127	0.263
0.30028	0.752473	0.296	0.80184	0.922278	0.115	0.23524	0.736911	0.374	0.80001	0.920178	0.221
0.35103	0.765006	0.300	0.86307	0.952801	0.087	0.25936	0.742326	0.386	0.84943	0.944678	0.169
0.40086	0.778033	0.308	0.89999	0.972925	0.054	0.30703	0.753245	0.435	0.90151	0.972806	0.111
0.44990	0.791684	0.302	0.95002	1.002162	0.025	0.34510	0.762592	0.441	0.94945	1.011524	0.066
0.49947	0.806461	0.283				0.39766	0.776175	0.454	0.96623	1.033620	0.039
						0.45907	0.793321	0.442			
T = 298.15 K						T = 298.15 K					
0.05272	0.696470	0.118	0.55841	0.820480	0.251	0.05084	0.696067	0.127	0.54538	0.814768	0.420
0.08355	0.702078	0.160	0.61935	0.841497	0.234	0.08291	0.701778	0.192	0.61754	0.839349	0.385
0.13536	0.711886	0.232	0.65625	0.855211	0.210	0.13601	0.711705	0.287	0.64481	0.849344	0.364
0.19072	0.723085	0.282	0.71089	0.876855	0.180	0.18828	0.722142	0.354	0.70964	0.874793	0.307
0.24157	0.734051	0.310	0.75970	0.897814	0.144	0.25409	0.736203	0.421	0.76495	0.898492	0.263
0.29316	0.745881	0.326	0.81058	0.921373	0.110	0.29304	0.745094	0.444	0.80993	0.919413	0.216
0.34538	0.758637	0.331	0.86125	0.946887	0.072	0.34507	0.757654	0.465	0.86166	0.945462	0.159
0.39757	0.772244	0.325	0.91158	0.974052	0.047	0.39749	0.771169	0.472	0.91212	0.973159	0.103
0.44985	0.786789	0.314	0.96272	1.004834	0.018	0.45066	0.785839	0.467	0.96300	1.003686	0.045
0.50120	0.802121	0.288				0.50988	0.803456	0.446			
T = 303.15 K						T = 303.15 K					
0.05314	0.692800	0.111	0.56456	0.817686	0.299	0.05204	0.692536	0.125	0.56279	0.815904	0.441
0.05696	0.693484	0.115	0.59384	0.827687	0.277	0.10025	0.701134	0.229	0.60538	0.830368	0.422
0.15099	0.711291	0.233	0.66737	0.854569	0.229	0.15885	0.712245	0.337	0.67713	0.856918	0.367
0.15885	0.717614	0.256	0.70001	0.867460	0.205	0.20020	0.720639	0.383	0.69986	0.865928	0.347
0.25048	0.731937	0.327	0.77689	0.900491	0.146	0.25005	0.731303	0.429	0.75983	0.891298	0.287
0.30768	0.745171	0.348	0.79752	0.910083	0.125	0.30164	0.743031	0.464	0.79759	0.908631	0.236
0.35767	0.757468	0.357	0.85014	0.935802	0.093	0.35046	0.754805	0.491	0.84820	0.933383	0.188
0.39773	0.767907	0.355	0.91361	0.970012	0.053	0.40058	0.767782	0.487	0.91267	0.968263	0.111
0.44988	0.782358	0.338	0.96337	0.999620	0.021	0.45757	0.783452	0.494	0.96279	0.998268	0.048
0.49158	0.794594	0.326				0.50041	0.796116	0.477			

units: a: g cm<sup>-3</sup>, b: cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

**Table 3** Densities and excess molar volume of {x1,3-dioxane +(1-x)tetrachloroethene} and {x1,4-dioxane +(1-x)tetrachloroethene}.

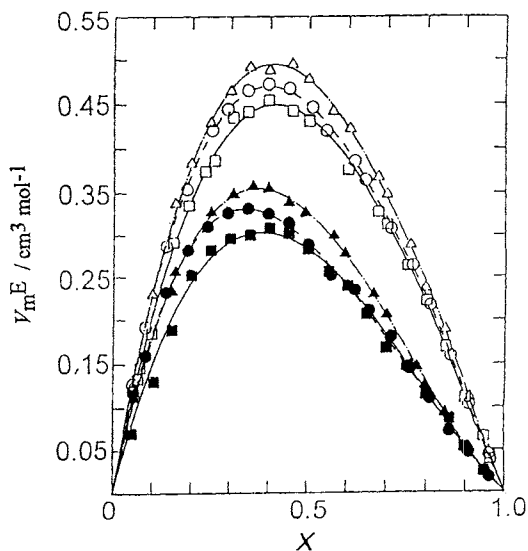
x	$\rho^a$	$V^{E,b}$	x	$\rho^a$	$V^{E,b}$	x	$\rho^a$	$V^{E,b}$	x	$\rho^a$	$V^{E,b}$
x1,3-dioxane +(1-x) tetrachloroethene						x1,4-dioxane +(1-x) tetrachloroethene					
T = 293.15 K						T = 293.15 K					
0.04568	1.598121	0.059	0.57032	1.309031	0.287	0.04992	1.596698	0.060	0.55020	1.320946	0.292
0.10498	1.567359	0.127	0.60000	1.298128	0.276	0.09818	1.571250	0.135	0.55147	1.320182	0.293
0.15042	1.543147	0.189	0.65073	1.260687	0.261	0.15241	1.543097	0.161	0.60473	1.288246	0.290
0.20053	1.516561	0.227	0.69988	1.230478	0.240	0.20043	1.517268	0.215	0.65014	1.260780	0.273
0.25032	1.489873	0.254	0.75155	1.198128	0.215	0.25274	1.489391	0.227	0.70547	1.226608	0.252
0.30024	1.462958	0.275	0.80723	1.162634	0.180	0.31963	1.452531	0.273	0.75088	1.198116	0.232
0.35877	1.430687	0.290	0.85048	1.134691	0.142	0.34810	1.437001	0.273	0.80184	1.165547	0.202
0.41347	1.399913	0.293	0.90014	1.101694	0.104	0.40035	1.407461	0.294	0.85167	1.133275	0.163
0.44989	1.379205	0.296	0.95000	1.068309	0.060	0.45046	1.378929	0.302	0.90022	1.101183	0.119
0.49766	1.351657	0.298				0.50058	1.349934	0.304	0.95441	1.064857	0.057
T = 298.15 K						T = 298.15 K					
0.05002	1.589063	0.065	0.50134	1.343088	0.307	0.05106	1.586158	0.094	0.55421	1.311786	0.312
0.10005	1.563053	0.126	0.55021	1.314568	0.300	0.10021	1.563120	0.145	0.59979	1.284672	0.291
0.15475	1.534313	0.182	0.61732	1.274709	0.280	0.15240	1.533668	0.185	0.65002	1.254302	0.276
0.20052	1.510029	0.218	0.65176	1.253851	0.270	0.20851	1.510554	0.227	0.70081	1.223113	0.269
0.25019	1.483453	0.246	0.69998	1.224250	0.251	0.24206	1.486033	0.249	0.76408	1.182937	0.236
0.29982	1.456489	0.270	0.75056	1.192768	0.220	0.29088	1.444501	0.263	0.81547	1.150256	0.200
0.35008	1.428823	0.286	0.79982	1.161453	0.194	0.35896	1.422354	0.292	0.84507	1.131553	0.156
0.40015	1.400801	0.304	0.85013	1.128979	0.156	0.39990	1.400845	0.302	0.91938	1.096241	0.102
0.44962	1.372859	0.304	0.94670	1.064985	0.064	0.46415	1.364223	0.315	0.97263	1.046651	0.037
						0.50359	1.341478	0.315			
T = 303.15 K						T = 303.15 K					
0.05035	1.579400	0.079	0.55021	1.307673	0.323	0.03744	1.586304	0.090	0.55088	1.306382	0.330
0.10632	1.550465	0.149	0.60107	1.277630	0.311	0.09159	1.558437	0.151	0.60005	1.277296	0.319
0.15034	1.527494	0.195	0.65116	1.246881	0.302	0.14235	1.532002	0.200	0.65111	1.246584	0.305
0.20049	1.501044	0.239	0.70007	1.217127	0.278	0.19931	1.501964	0.245	0.68274	1.226069	0.293
0.25025	1.474521	0.272	0.75004	1.186240	0.248	0.24670	1.476755	0.269	0.70121	1.215976	0.281
0.30014	1.447585	0.299	0.80227	1.153334	0.212	0.29137	1.452697	0.287	0.75006	1.185626	0.257
0.35006	1.421476	0.311	0.85259	1.121254	0.165	0.35058	1.420208	0.313	0.80089	1.153559	0.220
0.40030	1.393628	0.321	0.90240	1.088391	0.138	0.40204	1.391537	0.328	0.85014	1.121958	0.178
0.45051	1.365298	0.326	0.95012	1.056930	0.067	0.45457	1.361818	0.338	0.90035	1.089181	0.128
0.49994	1.336905	0.328				0.50033	1.332308	0.331	0.95011	1.056128	0.065

units: a: g cm<sup>-3</sup>, b: cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

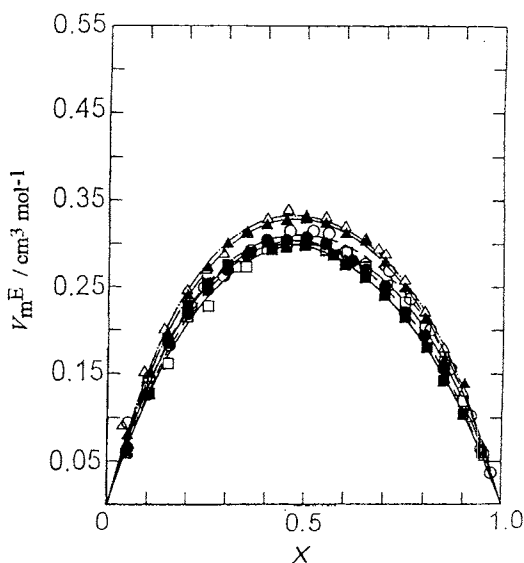
**Table 4** Densities and excess molar volume of {x1,3-dioxane +(1-x)benzene} and {x1,4-dioxane +(1-x)benzene}.

x	$\rho^a$	$V^{E_b}$	x	$\rho^a$	$V^{E_b}$	x	$\rho^a$	$V^{E_b}$	x	$\rho^a$	$V^{E_b}$
x1,3-dioxane +(1-x)benzene						x1,4-dioxane +(1-x)benzene					
T = 293.15K						T = 293.15K					
0.04064	0.885393	-0.036	0.56658	0.967314	-0.182	0.03943	0.884952	-0.011	0.56080	0.964682	-0.051
0.10770	0.895938	-0.086	0.60086	0.972618	-0.176	0.09364	0.893271	-0.035	0.62016	0.973824	-0.042
0.15016	0.902602	-0.113	0.65065	0.980308	-0.169	0.14387	0.900955	-0.050	0.64787	0.978076	-0.033
0.20024	0.910448	-0.140	0.69689	0.987468	-0.157	0.21391	0.911620	-0.061	0.73457	0.991583	-0.024
0.24972	0.918187	-0.162	0.76910	0.998564	-0.127	0.23204	0.914406	-0.065	0.76636	0.996557	-0.020
0.30148	0.926230	-0.176	0.80606	1.004247	-0.110	0.30852	0.926069	-0.070	0.82074	1.005082	-0.013
0.35243	0.934168	-0.189	0.87109	1.015005	-0.073	0.35101	0.932571	-0.072	0.84987	1.009693	-0.010
0.41339	0.943622	-0.195	0.90092	1.018828	-0.060	0.40315	0.940504	-0.067	0.90019	1.017738	-0.009
0.45075	0.949416	-0.197	0.95028	1.026411	-0.031	0.45451	0.948361	-0.063	0.95141	1.025891	-0.004
0.49822	0.956794	-0.198				0.51858	0.958167	-0.055			
T = 298.15K						T = 298.15K					
0.04320	0.880249	-0.040	0.55030	0.959208	-0.191	0.04988	0.881078	-0.022	0.56061	0.959001	-0.057
0.10732	0.890325	-0.088	0.59543	0.966277	-0.186	0.10342	0.889257	-0.042	0.61076	0.966726	-0.048
0.13701	0.895003	-0.109	0.64696	0.974226	-0.172	0.15005	0.896361	-0.055	0.66280	0.974757	-0.039
0.19987	0.904845	-0.143	0.70078	0.982445	-0.154	0.19986	0.903963	-0.066	0.71496	0.982856	-0.032
0.24995	0.912679	-0.165	0.74854	0.989881	-0.136	0.25636	0.912563	-0.073	0.76633	0.990856	-0.024
0.29258	0.919327	-0.180	0.80162	0.998033	-0.110	0.29913	0.919087	-0.077	0.81861	0.999055	-0.017
0.34309	0.927195	-0.192	0.87350	1.009114	-0.075	0.35060	0.926926	-0.077	0.86990	1.007119	-0.010
0.39871	0.935847	-0.201	0.90165	1.013499	-0.063	0.41101	0.936145	-0.075	0.91936	1.014959	-0.005
0.44373	0.942839	-0.204	0.94992	1.020817	-0.024	0.45535	0.942898	-0.070	0.97586	1.023964	-0.000
0.50077	0.951638	-0.199				0.51163	0.951520	-0.064			
T = 303.15K						T = 303.15K					
0.05107	0.876369	-0.043	0.55158	0.954130	-0.197	0.04021	0.874535	-0.021	0.55100	0.952262	-0.064
0.10050	0.884106	-0.079	0.60041	0.965626	-0.187	0.09374	0.882682	-0.041	0.61355	0.961838	-0.051
0.15951	0.893371	-0.120	0.66292	0.971360	-0.169	0.14400	0.890335	-0.057	0.65064	0.967515	-0.042
0.20008	0.899745	-0.146	0.67388	0.973040	-0.165	0.20597	0.899723	-0.071	0.73309	0.980299	-0.031
0.24148	0.906131	-0.158	0.74726	0.984347	-0.140	0.25653	0.907415	-0.076	0.76618	0.985466	-0.028
0.29850	0.915230	-0.173	0.82530	0.996346	-0.104	0.29290	0.912942	-0.079	0.82089	0.994015	-0.020
0.35027	0.923034	-0.189	0.87206	1.003537	-0.080	0.35191	0.921890	-0.078	0.86985	1.001715	-0.015
0.40020	0.930785	-0.197	0.92894	1.012251	-0.045	0.38441	0.926836	-0.078	0.92269	1.010035	-0.007
0.45070	0.940585	-0.203	0.94977	1.015457	-0.032	0.45449	0.937509	-0.073	0.94955	1.014298	-0.004
0.50044	0.946310	-0.201				0.50671	0.945487	-0.068			

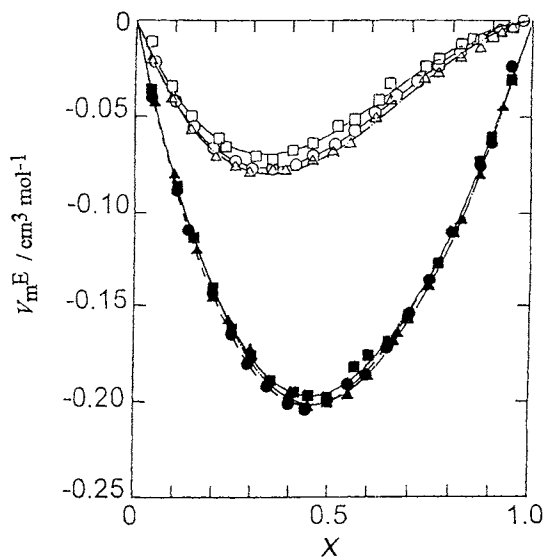
units: a: g cm<sup>-3</sup>, b: cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>



**Fig. 1** Excess volumes of {*x* dioxane isomer + (1-*x*)2,2,4-trimethylpentane}.  
 ■, ●, ▲; 1,3-dioxane at 293.15, 298.15 and 303.15 K.  
 □, ○, △; 1,4-dioxane at 293.15, 298.15 and 303.15 K.



**Fig. 2** Excess volumes of {*x* dioxane isomer + (1-*x*)tetrachloroethene}.  
 ■, ●, ▲; 1,3-dioxane at 293.15, 298.15 and 303.15 K.  
 □, ○, △; 1,4-dioxane at 293.15, 298.15 and 303.15 K.



**Fig. 3** Excess volumes of {*x* dioxane isomer + (1-*x*)benzen}.  
 ■, ●, ▲; 1,3-dioxane at 293.15, 298.15 and 303.15 K.  
 □, ○, △; 1,4-dioxane at 293.15, 298.15 and 303.15 K.

積はジオキサンにくらべ、約2倍程度大きい。一方シクロアルカンの場合は約1.3倍程度である。混合によりアルカン溶液では分子のパッキング状態がより密になるため、 $V^E$ がシクロアルカン溶液の場合にくらべ減少すると考えられる。

293.15, 298.15 および 303.15 K における  $V^E$  より式 (2) を用いて、各溶液の  $\alpha^E$  を計算した。

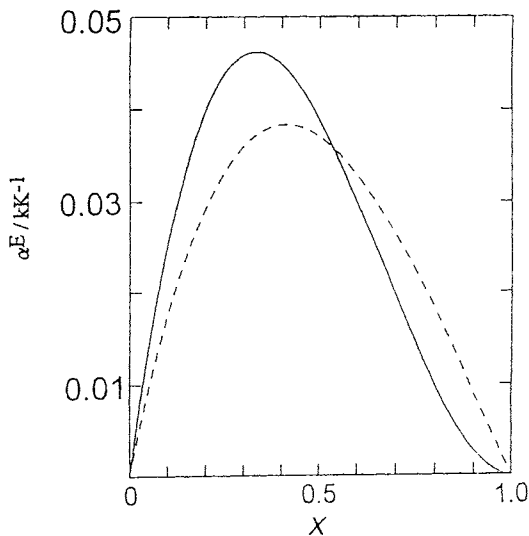
$$\alpha^E = \frac{(\delta V^E / \delta T)^P - V^E \alpha^{id}}{V^{id} + V^E} \quad (2)$$

ここで、 $(\delta V^E / \delta T)^P$  は  $V^E$  の温度微分係数または測定温度における  $V^E$  の差を温度差で割ったものであり、 $V^{id}$  および  $\alpha^{id}$  はそれぞれ理想溶液のモル体積および膨脹係数である。得られた結果を Figs. 4-6 に示した。

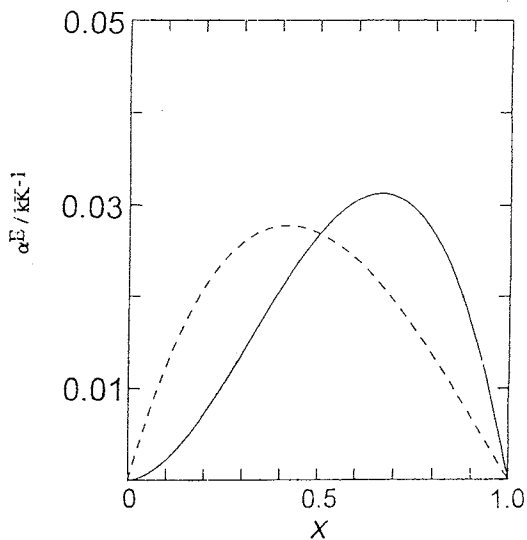
熱膨脹係数はエントロピーと密度の“ゆらぎ”の交差項であり、熱エネルギーによる液体の体積“ゆらぎ”に関する物理量であり、 $\alpha^E > 0$  は純粋成分液体中の体積“ゆらぎ”に比べ、溶液中の体積“ゆらぎ”が大きいことを示す。通常、極性液体と無極性液体を混合すると、極性液体中に存在する双極子-双極子相互作用が無極性液体により破壊され、体積の膨脹が生じる。また、温度上昇により、双極子-双極子相互作用が破壊されるので、純粋液体の体積も増加し、溶液中の上記相互作用は減少するので、 $V^E$  は減少する<sup>10)</sup>。

Table 5 The coefficients of equations (1) and (2) for excess properties.

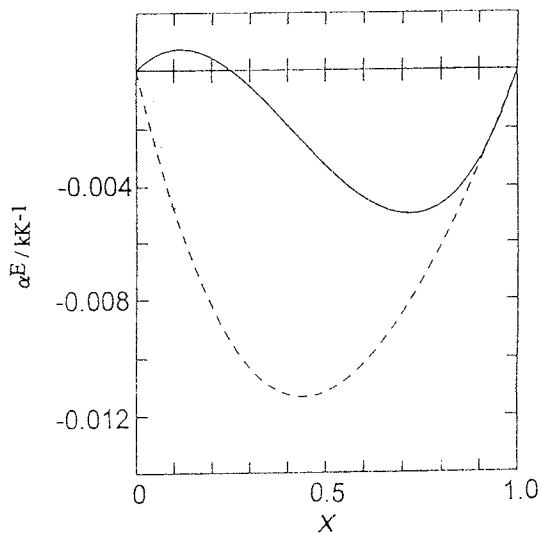
		$A_1$	$A_2$	$A_3$	$\sigma$
1,3-dioxane + 2,2,4-trimethylpentane					
$V^E/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	293.15K	1.13(0.012)	0.65(0.03)		0.009
	298.15K	1.16(0.008)	0.89(0.02)	0.28(0.03)	0.005
	303.15K	1.30(0.007)	0.84(0.02)	0.03(0.03)	0.005
$\alpha^E/\text{kK}^{-1}$	298.15K	0.1555(0.0001)	0.1562(0.0003)		0.0002
1,4-dioxane + 2,2,4-trimethylpentane					
$V^E/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	293.15K	1.74(0.012)	0.64(0.02)	0.02(0.05)	0.007
	298.15K	1.79(0.005)	0.76(0.01)	0.18(0.05)	0.003
	303.15K	1.90(0.008)	0.73(0.02)	0.11(0.04)	0.005
$\alpha^E/\text{kK}^{-1}$	298.15K	0.148(0.001)	0.058(0.004)		0.002
1,3-dioxane + tetrachloroethene					
$V^E/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	293.15K	1.18(0.007)	0.19(0.02)	0.21(0.04)	0.004
	298.15K	1.21(0.004)	0.12(0.01)	0.15(0.02)	0.003
	303.15K	1.31(0.007)	0.11(0.01)	0.30(0.03)	0.004
$\alpha^E/\text{kK}^{-1}$	298.15K	0.107(0.002)	-0.102(0.005)		0.003
1,4-dioxane + tetrachloroethene					
$V^E/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	293.15K	1.20(0.009)	0.03(0.02)	0.22(0.04)	0.006
	298.15K	1.24(0.011)	0.06(0.02)	0.34(0.05)	0.007
	303.15K	1.33(0.013)	0.12(0.03)	0.38(0.06)	0.008
$\alpha^E/\text{kK}^{-1}$	298.15K	0.108(0.002)	0.039(0.005)		0.004
1,3-dioxane + benzene					
$V^E/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	293.15K	-0.78(0.003)	-0.14(0.01)		0.002
	298.15K	-0.80(0.003)	-0.16(0.01)		0.002
	303.15K	-0.80(0.003)	-0.12(0.01)		0.002
$\alpha^E/\text{kK}^{-1}$	298.15K	-0.01311(0.00003)	0.02616(0.00008)	0.00005	
1,4-dioxane + benzene					
$V^E/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	293.15K	-0.23(0.003)	-0.23(0.01)		0.002
	298.15K	-0.26(0.001)	-0.24(0.00)		0.001
	303.15K	-0.27(0.003)	-0.24(0.01)		0.002
$\alpha^E/\text{kK}^{-1}$	298.15K	-0.04464(0.000009)	-0.01131(0.00002)		0.00002



**Fig. 4** Excess expansion factor at 298.15 K.  
 ———; x1.3-dioxane-(1-x) 2,2,4-trimethylpentane  
 - - - - ; x1.4-dioxane-(1-x) 2,2,4-trimethylpentane



**Fig. 5** Excess expansion factor at 298.15 K.  
 ———; x1.3-dioxane-(1-x) tetrachloroethene  
 - - - - ; x1.4-dioxane-(1-x) tetrachloroethene



**Fig. 6** Excess expansion factor at 298.15 K.  
 ———; x1.3-dioxane-(1-x) benzene  
 - - - - ; x1.4-dioxane-(1-x) benzene

しかし、今回測定したIOTおよび $C_2Cl_4$ 溶液では概ね $\alpha^E > 0$ であり、BZ溶液では3DX系では低濃度領域で $\alpha^E > 0$ であるが、大部分の濃度で $\alpha^E < 0$ である。これらの結果より、IOT溶液は前回測定したCH溶液と同様に、溶液中では純粋液体中で存在した“ゆらぎ”は破壊されるが、新たに純粋液体中での“ゆらぎ”と異なる“ゆらぎ”が生じて体積増加がおこる。一方、BZ溶液では双極子- $\pi$ 型異種分子間相互作用により純粋液体中より遥かに“ゆらぎ”の少ない状態になる。 $C_2Cl_4$ 溶液ではCHおよびIOT溶液と同様に溶液中である種の“ゆらぎ”を有するが、双極子- $\pi$ 型異種分子間相互作用による“ゆらぎ”の減少分だけ $\alpha^E$ は減少すると考えられる。

#### 4. 結 論

ジオキサン異性体の各種無極性液体溶液の体積的效果を調べるため、293.15、298.15および303.15 Kでこれらの溶液の密度を測定し、過剰体積および過剰熱膨張係数を求めた。その結果、4DXは無極性液体であるが、極性液体である3DXと同様の体積的效果を示すことより、4DXは局部的双極子を有すると考えらる。また、各種無極性液体との混合により、ジオキサン異性体の有していた双極子-双極子相互作用による“ゆらぎ”が破壊され、溶液中で異なる“ゆらぎ”が生じ、 $\alpha^E > 0$ となったり、双極子- $\pi$ 型異種分子間相互作用により“ゆらぎ”の少ない状態となり、 $\alpha^E <$



0となることがわかった。このような考察は前報<sup>1,2</sup>で報告した熱的效果からの考察と一致している。

## 文 献

- 1) T. Takigawa, H. Ogawa, K. Tamura and S. Murakami, *Fluid Phase Equil.*, in press.
- 2) T. Takigawa, H. Ogawa, M. Nakamura, K. Tamura and S. Murakami, *Fluid Phase Equil.* **110**, 267 (1995).
- 3) 瀧川隆代, 小川英生, 中村雅則, 田村勝利, 村上幸夫, *熱測定* **22**, 199 (1995).
- 4) H. Ogawa, A. Arimoto and S. Murakami, *Thermochim. Acta* **183**, 175 (1991).
- 5) H. Ogawa and S. Murakami, *J. Solution Chem.* **16**, 315 (1987).
- 6) A. W. Andrews and K. W. Morcom, *J. Chem. Thermodyn.* **3**, 513 (1971).
- 7) D. D. Deshpande and S. L. Oswal, *J. Chem. Thermodyn.* **7**, 155 (1975).
- 8) M. D. Guillen and C. Gutierrez Losa, *J. Chem.*

*Thermodyn.* **10**, 567 (1978).

- 9) S. C. Sharma, M. L. Lakhanpal and M. L. Rumpaul, *Indian J. Chem.* **A21**, 62 (1982).
- 10) D. Patterson, *J. Solution Chem.* **23**, 105 (1994).

## 要 旨

ジオキサン異性体+各種無極性液体系の熱力学的性質を調べるため、293.15, 298.15および303.15 Kでこれらの溶液の密度を測定し、過剰体積および過剰熱膨張係数を求めた。その結果、4DXは無極性液体であるが、極性液体である3DXと同様の体積的效果を示すことより、4DXは局部的双極子を有すると考えらる。また、各種無極性液体との混合により、ジオキサン異性体の有していた双極子-双極子相互作用による“ゆらぎ”が破壊され、溶液中で異なる“ゆらぎ”が生じ、 $\alpha^E > 0$ となったり、双極子- $\pi$ 型異種分子間相互作用により“ゆらぎ”の少ない状態となり、 $\alpha^E < 0$ となることがわかった。このような考察は前報<sup>1,2</sup>で報告した熱的效果からの考察と一致している。