

Untersuchungen des Gleichgewichtes Flüssigkeit — Dampf im System Methanol — Dimethylformamid

Von H. J. BITTRICH und W. FLEISCHER¹⁾

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wurden die Gleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf des Systems Methanol—Dimethylformamid (DMFA) isobar bei 130, 250, 400, 550 und 760 Torr in einer Umlaufapparatur gemessen. Aus einer Anwendung des Konsistenzkriteriums von REDLICH und KISTER auf die Messungen bei 130 Torr ergab sich eine Mischungsenthalpie von -63J mol^{-1} . Über ein Näherungsverfahren wurden für isotherme Schnitte die Konstanten des Ansatzes von REDLICH-KISTER berechnet. Die Meßwerte konnten damit innerhalb eines Fehlers von $\pm 3\%$ rückwärts berechnet werden. Die thermodynamischen Excessfunktionen wiesen auf stärkere zwischenmolekulare Wechselwirkungen ($\Delta G^E < 0$, $\Delta H^M < 0$) und kooperative Orientierung hin ($\Delta S^E > 0$).

Einleitung

In der chemischen Industrie sind oft Systeme zu trennen, deren Siedepunkte relativ weit auseinander liegen. Hierbei ist nicht mehr mit dem Auftreten azeotroper Punkte zu rechnen, aber die Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz interessieren wegen der Berechnungsgrundlagen für Systeme mit drei und mehr Komponenten.

Beider Darstellung des Lösungsmittels N—N-Dimethylformamid (DMFA) aus CO_2 , Dimethylamin, Natriummethylat und Methanol fällt ein Gemisch verschiedener Reaktions- und Ausgangsprodukte an. Zur destillativen Trennung ist die Kenntnis des Systems CH_3OH —DMFA erforderlich.

Dieses System wurde 1953 von DELZENNE²⁾ bei 760 Torr untersucht. Der Verfasser erhielt mit einer OTHMER-Umlaufapparatur thermodynamisch nicht konsistente Werte. Zu brauchbareren Ergebnissen führten Messungen, bei denen Methanoldampf in drei hintereinanderliegenden Kammern mit DMFA gesättigt wurde.

¹⁾ Unter Verwendung der Diplomarbeit von W. FLEISCHER, Technische Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg 1961.

²⁾ A. DELZENNE, Chem. Engng. Sci. **2**, 220 (1953).

Ziel unserer Untersuchung war, bei niedrigeren Drücken mittels einer Umlaufapparatur die Gleichgewichtswerte zu erhalten, zu exakten Funktionen der Aktivitätskoeffizienten und zu den thermodynamischen Mischungsfunktionen zu gelangen.

Experimentelles

Es wurde die bereits an anderer Stelle³⁾ beschriebene Umlaufapparatur nach RÖCK-SIEG⁴⁾ in gleicher Schaltung und gleichem Aufbau benutzt. Zur Druckmessung diente ein Hg-Manometer, das eine Genauigkeit des Manostaten von $\pm 0,25$ Torr erlaubte. Die Temperaturmessung erfolgte mit Pt-Widerstandsthermometern, die bei 0°C; 17,06°C und 99,33°C geeicht wurden. Die Genauigkeit der Temperaturmessung war besser als 0,05°.

Die Analyse erfolgte mit einem Eintauchrefraktometer vom VEB Carl Zeiss Jena. Da sich die Brechungsindices der reinen Substanzen in der 5. Stelle um 10165 Einheiten unterscheiden, war der Molenbruch auf 0,001 genau zu bestimmen.

Methanol wurde über eine 1m- Kolonne destilliert und der bei 64,5°C übergehende Hauptlauf benutzt. Tab. 1 zeigt Dichte und Brechungsindex im Vergleich mit Literaturwerten. DMFA wurde in einer Kolonne mit etwa 15 praktischen Böden bei einem Rücklaufverhältnis von 1:5 rektifiziert. Dabei konnte bei 152,6°C der in früheren Arbeiten gefundene und bei WEISSBERGER⁵⁾ angegebene Brechungsindex nicht erreicht werden, doch zeigte das JR Spektrum Übereinstimmung mit dem in einer anderen Arbeit⁶⁾ benutzten reinen Produkt. Dichte und Brechungsindex sind ebenfalls in Tab. 1 enthalten.

Tabelle 1

Stoff	Dichte bei 20°C		Brechungsindex bei 20°C	
	gefunden	Literaturwert	gefunden	Literaturwert
CH ₃ OH	0,7923	0,7915 ¹⁰⁾	1,32861	1,32863 ⁵⁾
DMFA	0,9440	0,9445 ⁹⁾	1,4283	1,4294 ⁵⁾

Die Dampfdrücke der reinen Substanzen können durch

$$\lg p = B - \frac{A}{T}$$

wiedergegeben werden mit folgenden Konstanten

	B	A
Methanol	8,7253	1976,3
DMFA	8,1657	2244,8

T-x Diagramme

Es wurden die isobaren Siedediagramme bei 130 Torr, 250 Torr, 400 Torr, 550 und 760 Torr gemessen. Die Meßwerte sind in den Tabellen 2–6 wiedergegeben.

³⁾ K. ENGELMANN, M. STEINBRECHER u. H. J. BITTRICH, *Wiss. Ztschr. TH Chemie Leuna-Merseburg* **3**, 327 (1960/61).

⁴⁾ H. RÖCK u. L. SIEG, *Z. physik. Chem. N. F.* **3**, 355 (1953).

⁵⁾ A. WEISSBERGER, *Organic solvents*, New York.

⁶⁾ M. ROTHER, M. STEINBRECHER u. H. J. BITTRICH, *Z. physik. Chem.* **220**, 89 (1962).

Tabelle 2
p = 130 Torr

t °C	x ^L	x ^v
26,85	—	—
27,15	0,058	0,002
28,60	0,123	0,004
31,15	0,227	0,008
33,05	0,281	0,012
34,95	0,333	0,018
36,75	0,384	0,023
39,95	0,465	0,038
42,40	0,513	0,043
46,35	0,578	0,058
50,75	0,649	0,085
56,85	0,725	0,128
61,95	0,788	0,182
68,20	0,841	0,253
75,35	0,895	0,376
78,65	0,916	0,447
85,40	0,946	0,580
88,95	0,964	0,677
91,75	0,976	0,769
97,80	1,00	1,00

Tabelle 3
p = 250 Torr

t °C	x ^L	x _v
39,00	—	—
40,35	0,053	0,003
41,30	0,089	0,004
42,90	0,151	0,010
45,05	0,222	0,010
47,70	0,298	0,017
50,15	0,362	0,023
53,45	0,434	0,032
57,20	0,504	0,046
61,70	0,583	0,071
66,05	0,648	0,091
71,55	0,721	0,134
77,75	0,771	0,189
85,60	0,834	0,258
95,70	0,907	0,448
97,70	0,919	0,491
106,20	0,961	0,685
109,95	0,977	0,393
116,60	1,00	1,00

Tabelle 4
p = 400 Torr

t °C	x ^L	x ^v
49,65	—	—
50,50	0,047	0,003
51,95	0,095	0,009
53,60	0,154	0,008
55,90	0,220	0,018
57,60	0,279	0,014
60,00	0,328	0,024
62,75	0,378	0,029
66,10	0,457	0,039
69,25	0,510	0,052
73,20	0,570	0,070
77,75	0,636	0,101
83,55	0,711	0,138
97,00	0,826	0,275
106,80	0,893	0,421
115,85	0,941	0,607
123,40	0,973	0,792
126,70	0,987	0,893
130,35	1,00	1,00

Tabelle 5
p = 550 Torr

t °C	x ^L	x ^v
56,80	—	—
57,75	0,037	0,002
59,30	0,091	0,004
61,55	0,163	0,008
64,20	0,234	0,016
66,85	0,302	0,021
70,70	0,381	0,031
74,85	0,465	0,061
79,40	0,532	0,064
91,60	0,679	0,1375
97,85	0,749	0,190
104,25	0,805	0,250
112,20	0,864	0,361
145,35	0,887	0,419
124,05	0,934	0,582
130,40	0,962	0,729
137,20	0,987	0,913
140,45	1,00	1,00

Abb. 1 zeigt für 760 Torr einen Vergleich der eigenen Werte mit dem Ergebnissen von DELZENNE²⁾. Während die nach der Dampfströmungsmethode gemessenen Werte mit Ausnahme des Mittelteiles der Siedekurve gut mit den hier angegebenen übereinstimmen, ergeben sich bei DELZENNE²⁾ mit der Umlaufapparatur nach OTHMER für die Taukurve zu hohe und wie in ²⁾ gezeigt wurde, auch thermodynamische inkonsistente Werte. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Mängel in der Konstruktion der OTHMER-Apparatur nicht aber im Prinzip der Umlaufapparatur liegen.⁷⁾

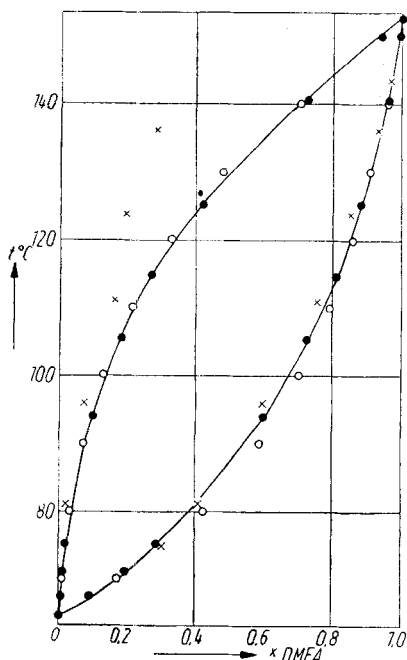


Abb. 1. Siedediagramm Methanol-DMFA bei 760 Torr. ● eigene Messungen; × DELZENNE²⁾ — Umlaufapparatur; ○ DELZENNE²⁾ — Dampfströmungsmethode

Tabelle 6
p = 760 Torr

t °C	x ^L	x ^v
64,60	—	—
67,40	0,091	0,006
71,10	0,196	0,013
75,20	0,288	0,019
93,95	0,596	0,096
105,30	0,724	0,180
114,70	0,809	0,2665
125,15	0,880	0,418
140,60	0,959	0,719
149,95	0,991	0,937
152,50	1,00	1,00

Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten

DELZENNE²⁾ hat, wie es häufig in der Literatur anzutreffen ist, isobare Meßwerte zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten und zur thermodynamischen Konsistenzprüfung benutzt. Gegen den ersten Schritt ist nichts einzuwenden, vorausgesetzt, man vergegenwärtigt sich, daß nicht

$$\ln f_1 = F_{(x)} \quad T = \text{const.} \quad (1)$$

sondern

$$\ln f_1 = F_{(x, T)} \quad (2)$$

⁷⁾ Bemerkungen wie die von TAO⁸⁾, daß mit dynamischen Umlaufapparaturen oft nicht das Gleichgewicht auf einen Boden, sondern nur ein stationärer Zustand erreicht wird, können sich offensichtlich nur gegen bestimmte Typen von Umlaufapparaturen richten. Wir haben mit der hier benutzten Apparatur bei verschiedenen, wegen der großen Siedepunktdifferenzen ungünstigen Systemen recht gute Ergebnisse erzielt.

⁸⁾ L. C. TAO, Ind. Engng. Chem. **53**, 307 (1961).

gilt, d. h.

$$d \ln f_1 = (\partial \ln f_1 / \partial x)_T dx - (\partial \Delta H^M / \partial x_1)_{x_j} (1/RT^2) \cdot dT \quad (3)$$

für den Kurvenverlauf gilt. Demzufolge werden die Bedingungen (1) und (2) identisch, bzw. ähnlich, wenn

- 1) $\Delta H^M = 0$ (athermische Mischung)
- 2) ΔH^M klein (Siedebereich groß)⁹⁾
- 3) ΔT klein (ΔH^M groß)⁹⁾

werden. Unter diesen Voraussetzungen ist eine Anwendung des isothermen Konsistenzkriteriums gerechtfertigt. Prinzipiell gilt aber für isobare Messungen

$$\int_{x=0}^{x=1} (\ln f_2/f_1) dx = - \int_{x=0}^{x=1} (\Delta H^M/RT^2) (dT/dx) dx. \quad (4)$$

Trägt man, wie üblich, nach REDLICH-KISTER¹¹⁾ $\lg f_2/f_1$ gegen x^L auf, muß unter einigen Vereinfachungen der Wert J des ersten Integrals

$$J = 2,3026 \cdot \Delta H^M \cdot \Delta T / RT_{01} T_{02} \quad (5)$$

sein. Zur Prüfung wurden aus den Messungen bei 130 Torr nach

$$\lg f_2/f_1 = \lg \alpha_{21} + \lg p_{02}/p_{01} \quad (6)$$

die entsprechenden Werte berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 2 dargestellt. Der Wert des Integrals errechnet sich aus

$$\begin{aligned} J &= 2,3026 \cdot (F_1 + F_2) \\ &= 2,3026 \cdot (-0,0486 + 0,0439) \cdot \\ &= -0,0108. \end{aligned}$$

Das entspricht $\approx -30,2 \text{ J mol}^{-1}$, wenn für T die mittlere Temperatur benutzt wird. Nach Gleichung 5 ergibt sich für $\Delta H^M = -63 \text{ J mol}^{-1}$ bei etwa 62°C . Ebenfalls in Abb. 2 ist

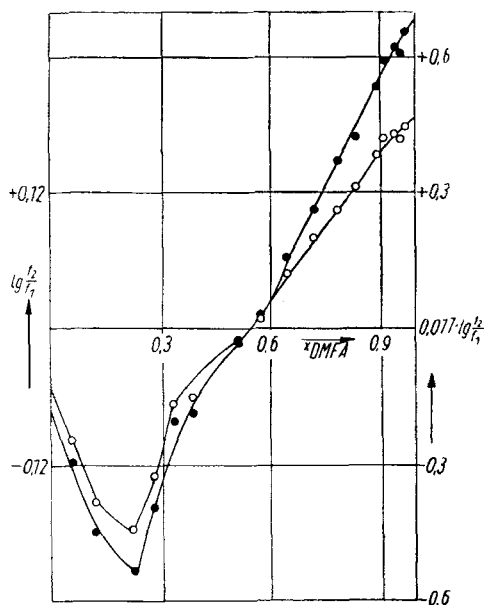


Abb. 2. Anwendung des Konsistenzkriteriums auf die Messungen bei 130 Torr. ● $\lg f_2/f_1$; ○ $T \lg f_2/f_1$

⁹⁾ Klein und groß sind in diesen Fällen relative Begriffe. Daß ΔH^M und der Siedebereich in ihrer Größenordnung entgegengesetzt sind, tritt oft auf, ist aber keine Regel.

¹⁰⁾ J. TIMMERMANS, Phys. Chem. Constants of pure Compounds, New York, 1950.

¹¹⁾ O. REDLICH u. A. T. KISTER, Ind. Engng. Chem. **40**, 345 (1948).

das von WHITE¹²⁾ vorgeschlagene Konsistenzkriterium für isobare Meßwerte

$$\int_{x=0}^{x=1} T \lg f_2/f_1 \cdot dx = 0 \quad (7)$$

angewandt. Dabei ergibt sich für $J = +0,184$, was einem Wert von $+1,53 \text{ J mol}^{-1}$ entspricht. Beide Ergebnisse zeigen, daß die vorliegenden Messungen konsistent sind.

Um isotherme Aktivitätskoeffizienten zu erhalten, wurde zunächst nach dem Verfahren von OTHMER¹³⁾ versucht, $\lg f_1$ gegen $\lg p_0(\text{CH}_2\text{O})$ darzustellen.

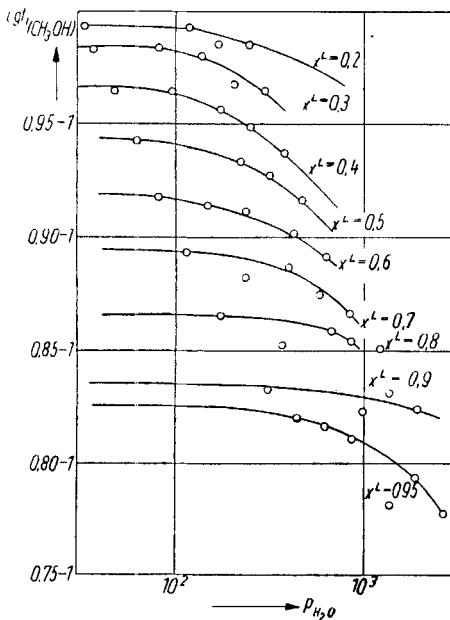


Abb. 3. $\lg f_1$ (Methanol) gegen $\lg p_{\text{H}_2\text{O}}$

Wie Abb. 3 zeigt, ergeben sich dabei keine Geraden. Wegen der Streuung der Punkte ist eine Auswertung nur schwer möglich, zumal nur die Aktivitätskoeffizienten des Methanols als der Substanz mit dem höheren Dampfdruck benutzt werden konnten¹⁴⁾. Die aus den isothermen Schnitten entnommenen Aktivitätskoeffizienten führen zu Konstanten des Ansatzes von REDLICH und KISTER¹¹⁾

$$\lg f_1 = x^2 [B + (4x - 3) C + (2x - 1) (6x - 5) D], \quad (8)$$

die stärker temperaturabhängig sind als die Auswertung des Konsistenzintegrals schließen läßt, und die beim Aktivitätskoeffizienten des DMFA teilweise zu positiven Werten führen. Deshalb wurde folgender Weg beschritten:

a) Es wurden die Gesamtdrücke p_R bei Gültigkeit der Gesetze der idealen Lösung berechnet und das Verhältnis p_{MeB}/p_R ermittelt.

¹²⁾ R. R. WHITE, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 41, 539 (1945).

¹³⁾ D. F. OTHMER, Ind. Engng. Chem. 31, 841 (1940).

¹⁴⁾ Wegen des kleinen Dampfdruckes — besser: wegen der großen Differenz ($p_{01} - p_{02}$) ist eine Anwendung auf $\ln f_2$ nicht möglich. Beim DMFA liegt der Unterschied zwischen der RAOULTSchen und der realen Partialdruckkurve innerhalb des Meßfehlers. Deshalb ergeben sich keine vernünftig ausgleichbaren Werte für $\ln f_{2(x)}$. Dieser Mangel scheint bei allen derartigen Systemen aufzutreten. Auch statische Messungen dürften kein besseres Resultat bringen, da die gleichen Fehler bei der Berechnung der Kondensationskurve wohl nur durch sehr kleine Inkremente vermieden werden können.

b) Von diesem Verhältnis wurde der dem idealen Partialdruck der zweiten Komponente entsprechende prozentuale Anteil abgezogen.

c) Die so gewonnenen Werte wurden zu Berechnung der Konstanten der Gleichung 8 benutzt, mit ihnen neue Aktivitätskoeffizienten und daraus der Gesamtdruck berechnet.

Tabelle 7

t °C	B	C	D
60	- 0,214	- 0,0084	- 0,084
70	- 0,213	+ 0,050	- 0,070
80	- 0,212	+ 0,060	- 0,052

Tabelle 8

x ^L	(Torr)		P _R	P _{Mess}	$\frac{P_{Mess}}{P_R}$	f ₁	f ₂	P _{ber.}	Δ%
	P _{1R}	P _{2R}							
t = 60 °C			P ₀₁ = 625 Torr			P ₀₂ = 28 Torr			
0,114	554	3,2	557	550	0,987	0,989	0,650	550	± 0
0,330	419	9,2	428	400	0,935	0,930	0,777	397	- 0,75
0,556	277,5	15,5	293	250	0,853	0,872	0,894	256	+ 2,0
0,766	146	21,4	167,5	130	0,776	0,764	0,952	132	+ 1,5
t = 70 °C			P ₀₁ = 940 Torr			P ₀₂ = 42 Torr			
0,1675	782,5	7,2	790	760	0,962	0,966	0,695	761	+ 0,15
0,368	594,0	15,8	610	550	0,902	0,894	0,880	546	- 0,75
0,520	451,0	22,4	473	400	0,846	0,870	0,909	412	+ 3,0
0,695	287,0	29,9	317	250	0,788	0,796	0,960	257	+ 3,0
0,857	124,5	36,9	171	130	0,760	0,720	0,987	133	+ 2,5
t = 80 °C			P ₀₁ = 1340 Torr			P ₀₂ = 64 Torr			
0,380	831	24	855	760	0,889	0,899	0,864	763	+ 0,4
0,5415	614	35	649	550	0,847	0,845	0,928	551	+ 0,2
0,665	449	43	492	400	0,813	0,803	0,959	401	+ 0,3
0,7925	278	51	329	250	0,760	0,753	0,981	259	+ 4,0
0,922	104,5	69	174	130	0,747	0,666	0,997	138	+ 6,0

Die Konstanten bei 60°, 70° und 80 °C sind in Tab. 7 zusammengefaßt. Die Ergebnisse in Tab. 8 zeigen, daß der relative Fehler bei den niedrigen Drücken im Mittel bei +3%, der bei den höheren Drücken im Mittel etwa unter ± 0,4% liegt. Man muß sich beim Rechnen mit diesen Näherungssätzen darüber klar sein, daß es eher eine mathematische Operation als eine physikalische ist. Deshalb wurde auch darauf verzichtet, die Ergebnisse in Tab. 8 zu verbessern. Erstens sollten Konstanten herauskommen, die

eine vernünftige Temperaturabhängigkeit zeigen, und zweitens wird sowieso die Realgaskorrektur vernachlässigt.

Daß aber die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten nicht sehr groß sein kann, geht daraus hervor, daß die aus den isobaren Meßwerten berechneten Konstanten nur wenig von den auf isothermer Basis berechneten verschieden sind. Mit der in Tab. 9 für 130 Torr angegebenen Konstanten sind einige Werte des Siedediagrammes berechnet worden.¹⁵⁾ Abb. 4 zeigt eine recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Daraus ist zu folgern, daß die Gleichungen 1 und 2 nicht sehr voneinander verschieden sind und das System nur eine kleine Mischungsenthalpie besitzt.

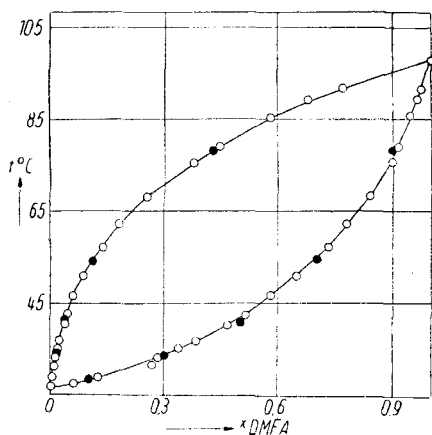


Abb. 4. Siedediagramm Methanol-DMFA bei 130 Torr. ○ Meßpunkte; ● über Aktivitätskoeffizienten mit den Konstanten der Tab. 9 berechnet

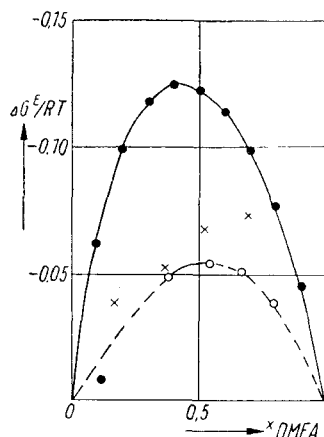


Abb. 5. $\Delta G^E/RT$ als $f(x^L)$. aus Gl. 8 für 70°C; ● aus Gl. 10 für 60°C; × aus Gl. 10 für 70°C; ○ aus Gl. 10 für 80°C

Die thermodynamischen Mischungsfunktionen

Zum Vergleich wurden die freien Exzessenthalpien ΔG^E direkt aus den Meßwerten berechnet. Aus

$$\Delta G^E/RT = (1-x) \ln f_1 + x \ln f_2 \quad (9a)$$

$$= \ln f_1 + x \ln f_2/f_1 \quad (9b)$$

folgt

$$\Delta G^E/RT = \ln(1-x^v) p/(1-x^L) P_{01} + x \ln \alpha/\alpha_0, \quad (10)$$

wobei

$$\alpha = x^v(1-x^L)/(1-x^v)x^L$$

¹⁵⁾ Für die Berechnungen danken wir der Verfahrenstechnischen Abteilung der Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.

und

$$\alpha_0 = P_{02}/P_{01}$$

sind. Die Werte streuen zum Teil sehr stark, was durch die oft irrealen Werte der Aktivitätskoeffizienten des DMFA bedingt ist. Die Kurve, die sich in Abb. 5 für 80 °C ergibt, ist im Maximum nur halb so groß wie die aus Gleichung 8 berechnete. Da aber die Temperaturabhängigkeit der freien Excessenthalpie nur gering sein kann, was einmal aus der Auswertung des Konsistenzkriteriums, zum anderen aus kalorimetrischen Messungen der Mischungsenthalpie, die bei 20 °C etwa -100 J mol^{-1} beträgt¹⁶⁾, geschlossen werden kann, sind die in den Spalten 4–6 der Tab. 10 angegebenen Werte der thermodynamischen Excessfunktionen als die wahrscheinlichsten anzusehen.

Tabelle 9

p	b	c	d
130 Torr	– 0,199	+ 0,073	– 0,030
760 Torr	– 0,194	+ 0,140	– 0,020

Tabelle 10

t °C	$x^L = 0,5$				
	$\Delta G^E/RT$		$\Delta G^E/\text{J mol}^{-1}$	$\Delta H^M/\text{J mol}^{-1}$	$\Delta S^E/\text{J mol}^{-1}$
	Gl. 8	Gl. 10			
60°	– 0,1232		– 342		
70°	– 0,1226	– 0,066	– 350	– 56	+ 0,86
80°	– 0,1220	– 0,055	– 358		

Die Vorzeichen der Excessfunktionen haben ihre Ursache in dem polaren Charakter beider Komponenten. Die Mischung hat gegenüber den reinen Komponenten das niedrigere energetische Potential und die größere Wahrscheinlichkeit. Die positive Excessentropie deutet auf kooperative Orientierungseffekte hin. Zur exakteren Deutung sind aber weitere Untersuchungen des Systems notwendig.

Wir danken der Forschungsabteilung der VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ für die erwiesene finanzielle und materielle Unterstützung.

Benutzte Formelzeichen

- A, B Konstanten der Dampfdruckformeln
 B, C, D Konstanten des Ansatzes von REDLICH-KISTER
 F Fläche beim Konsistenzkriterium
 f_1 Aktivitätskoeffizient

¹⁶⁾ Die Veröffentlichung erfolgt nach Abschluß der Messungen.

ΔG	freie Enthalpie
ΔH	Enthalpie
p	Dampfdruck
R	allgemeine Gaskonstante
ΔS	Entropie
t	Temperatur
T	absolute Temperatur
x	Molenbruch
α_1	relative Flüchtigkeit

Indices

obere:	L	flüssige Phase
	V	Dampfphase
	M	Mischungsfunktion
untere:	i	Art der Komponente in der Mischung
	0	reine Komponente

Merseburg, Technische Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1962.