

Studien zur Thermodynamik binärer Flüssigkeitsgemische  
mit homologen Formamiden. II

## Das System Benzol(1)-Dimethylformamid(2)

Von K. QUITZSCH

Mit 6 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Es wurden isotherme Messungen der Gleichgewichte Flüssigkeit-Dampf am System Benzol(1)-Dimethylformamid(2) vorgenommen. Die Versuchstemperaturen lagen bei 30, 40, 50 und 60 °C. Soweit es die Versuchsbedingungen erlaubten, wurde das geschlossene Molenbruchgebiet erfaßt. Thermodynamische Konsistenz der Messungen konnte nachgewiesen werden. Molare Zusatzenthalpien und ihr Konzentrationsverlauf wurden indirekt ermittelt. Ergänzend hierzu erfolgten bei 25 °C kalorimetrische Messungen der molaren Zusatzenthalpien sowie Dichtemessungen an Gemischen bei 25 und 40 °C, die zur Kenntnis der molaren Zusatzvolumina führten. Auf Grund der experimentellen Befunde konnte das System als schwach real eingestuft werden.

---

### Einleitung

In Fortsetzung der vorausgehend veröffentlichten Mitteilung<sup>1)</sup> zur Mischphasenthermodynamik binärer flüssiger Systeme mit Dimethylformamid wird nachfolgend über entsprechende Untersuchungen am System Benzol(1)-Dimethylformamid(2) berichtet.

Dem genannten System wird hier nicht zum ersten Male in diesem Zusammenhang Beachtung geschenkt. Isobare Verdampfungsgleichgewichte wurden bereits von DELZENNE<sup>2)</sup> bei 760 Torr vermessen. Die veröffentlichten Experimentaldaten zeigen jedoch eine nur wenig befriedigende thermodynamische Konsistenz. Der Autor wählte zwei verschiedene Meßmethoden: die Umlaufdestillation in einer OTHMER-Apparatur und die Mitführungsmethode. Ferner stammen von GELLER<sup>3)</sup> kalorimetrische Messungen integraler Lösungsenthalpien von Dimethylformamid in Benzol (zwischen Molen-

<sup>1)</sup> K. QUITZSCH, J. prakt. Chem. [4] **28**, 59 (1965).

<sup>2)</sup> A. DELZENNE, Chem. Engng. Sci. **2**, 220 (1953).

<sup>3)</sup> B. E. GELLER, J. physik. Chem. UdSSR **35**, 2210 (1961).

brüchen 0,002 und 0,05 des Dimethylformamids) bei Zimmertemperatur. Beide Literaturangaben waren aber noch nicht ausreichend, um verbindliche Aussagen über thermodynamische Eigenarten des hier interessierenden Mischphasensystems — gemessen z. B. am Konzentrationsverlauf der molaren Zusatzeffekte — zu machen. Daher war es unumgänglich, das System nochmals ausführlicher und so exakt als möglich zu vermessen.

Im Mittelpunkt der experimentellen Arbeiten stand die Bestimmung von isothermen Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichten bei den Temperaturen 30, 40, 50 und 60 °C. Daneben wurden einige kalorimetrische Messungen der molaren Zusatzenthalpien bei 25 °C und verschiedenen Molzusammensetzungen durchgeführt. Ferner erfolgten pyknometrische Bestimmungen mittlerer Molvolumina von Gemischen bei 25 und 40 °C, woraus sich mit den Dichten der reinen Stoffe die molaren Zusatzvolumina und deren Konzentrationsabhängigkeit ergaben.

### Substanzen

Die beiden Komponenten des Systems, Benzol<sup>4)</sup> und Dimethylformamid<sup>5)</sup>, wurden nach bewährten, der Literatur entnommenen Verfahren in größter Reinheit dargestellt. Das Kriterium hierzu stellten die in Tab. 1 aufgeführten physikalischen Kenngrößen dar.

Tabelle 1  
Physikalische Daten der reinen Komponenten

Substanz	Kp. (°C)	Fp. (°C)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$d_4^{25}$ (g/cm <sup>3</sup> )
Benzol (1) <sup>6)</sup>	80,09	5,55	1,50111	0,87912	0,87359
Dim.form. (2) <sup>7)</sup>	152,35	—58	1,43081	0,94903	0,94425

### Experimentelles

Die an anderer Stelle<sup>1)</sup> kurz beschriebenen Meßanordnungen und -methoden wurden im wesentlichen beibehalten. Wegen des mit etwa 180 Torr nach oben begrenzten Druckmeßbereiches am Ölmanometer wurde zusätzlich für die Messung höherer Gleichgewichtsdrucke ein einseitig geschlossenes Quecksilbermanometer mit einem inneren Rohrdurchmesser von 20 mm eingesetzt. Durch Verwendung eines Kathetometers mit Vorsatzlinse und Noniusablesung waren damit Drucke auf  $\pm 0,05$  bis maximal  $\pm 0,1$  Torr genau festzulegen. In diesen Grenzen bewegte sich auch die Regelunsicherheit des Manostaten. Die

<sup>4)</sup> J. TIMMERMANS, „Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds“, Amsterdam 1950.

<sup>5)</sup> A. B. THOMAS u. E. G. ROCHOW, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1843 (1957).

<sup>6)</sup> Vgl. bei: G. SCATCHARD, S. E. WOOD u. J. M. MOCHEL, J. Amer. chem. Soc. **62**, 712 (1940).

<sup>7)</sup> Vgl. bei: B. W. JOFFE, J. allg. Chem. UdSSR **25**, 902 (1955); J. R. RUHOFF u. E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. **59**, 401 (1937).

Zusammensetzung der Gemische (in Molenbrüchen  $x_1$  bzw.  $x_2$ ) wurde hier auf andere Weise, nämlich unter Ausnutzung der Differenz in den Brechungsindizes ( $n_{01}$  und  $n_{02}$ ) der beiden reinen Komponenten, ermittelt. Dazu diente bei Anteilen von 15 bis 100 Mol-% Dimethylformamid ein Zeiss-Eintauchrefraktometer mit temperierbaren Prismen, und im Bereich 0 bis 15 Mol-% Dimethylformamid ein Zeiss-Laborinterferometer mit 5 bzw. 10 bzw. 20 mm langen Flüssigkeitsmeßkammern. Die Abweichungen  $\Delta n$  der aus 23 Eichmessungen bei 20°C erhaltenen experimentellen mittleren Brechungskoeffizienten  $\bar{n}_{\text{exp}}$  von den für einen Idealfall errechneten Mittelwerten ließen sich durch folgende empirische Funktion beschreiben:

$$\Delta n = x_1(1 - x_1) [0,01372 + 0,00146 (2 x_1 - 1) - 0,00141 (2 x_1 - 1)^2 - 0,00040 (2 x_1 - 1)^3]$$

mit:  $\Delta n = \bar{n}_{\text{exp}} - (x_1 n_{01} + x_2 n_{02})$ .

Die Meßgenauigkeit für die Molenbrüche betrug bei refraktometrischer Analyse  $\pm 3 \cdot 10^{-4}$  und bei interferometrischer Analyse je nach Länge der eingesetzten Meßkammern  $\pm 6 \cdot 10^{-5}$  bzw.  $\pm 3 \cdot 10^{-5}$  bzw.  $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ .

## Meßergebnisse

### 1. Verdampfungsleichgewichte

Gemessene und berechnete Daten zu den Verdampfungsleichgewichten können der Tab. 3 entnommen werden. Die Auswertung wurde in analoger Weise vorgenommen wie beim System Dioxan-Dimethylformamid<sup>1)</sup>. Tab. 2 enthält die dafür benötigten Größen; Molvolumina ( $V_{01}$ ,  $V_{02}$ ) und Sättigungsdampfdrucke ( $p_{01}$ ,  $p_{02}$ ) waren experimentell bestimmt worden. Realgaskorrekturen wurden wiederum mit Ausnahme des Termes berücksichtigt, der den 2. Virialkoeffizienten für 1–2-Wechselwirkungen enthält. Diese Vernachlässigung dürfte sich wenn überhaupt dann nur auf die chemischen Zusatzpotentiale bzw. Aktivitätskoeffizienten der Komponente (2) etwas auswirken. Im übrigen waren die 2. Virialkoeffizienten des Benzols über eine von McGLASHAN und Mitarb.<sup>8)</sup> aufgestellte reduzierte BERTHELOT-Gleichung zugänglich. Auf die entsprechenden Koeffizienten des Dimethylformamids und ihre Berechnung wurde schon eingegangen<sup>1)</sup>; hier gelten die gleichen Werte.

Tabelle 2  
Daten zur Auswertung der Verdampfungsleichgewichte

Temp. (°C)	$P_{01}$ [Torr]	$P_{02}$ [Torr]	$V_{01} \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]$	$V_{02} \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]$	$B_{11} \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]$	$B_{22} \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]$
30	119,21	5,41	89,94	77,82	-1370	-2050
40	182,43	9,47	91,08	78,58	-1280	-1850
50	270,09	15,98	92,27	79,38	-1190	-1700
60	388,98	25,61	93,47	80,10	-1120	-1550

<sup>8)</sup> P. G. FRANCIS, M. L. McGLASHAN, S. D. HAMANN u. W. J. McMANAMEY, J. chem. Physics 20, 1341 (1952).

Tabelle 3  
 Experimentelle und berechnete Daten zum Verdampfungsgleichgewicht  
 Benzol(1)-Dimethylformamid(2)

$x_1$	$y_1$	p[Torr]	$f_1$	$f_2$	$\Delta G^E$ [cal/Mol]	$\alpha$
Temperatur: 30°C			$\alpha_0 = 22,04$			
0,0922	0,7572	21,99	1,526	0,995	20,5	33,51
0,1052	0,7968	23,57	1,500	0,987	18,5	33,49
0,1431	0,8427	29,42	1,463	0,996	30,7	32,08
0,2740	0,9158	47,65	1,343	1,015	55,2	28,82
0,2913	0,9207	49,82	1,328	1,027	61,2	28,25
0,3555	0,9338	58,18	1,288	1,045	71,3	25,58
0,5016	0,9597	74,52	1,200	1,102	84,3	23,67
0,5542	0,9656	80,26	1,177	1,137	88,9	22,59
0,7132	0,9785	94,88	1,094	1,304	84,3	18,30
0,8644	0,9889	107,65	1,034	1,630	57,3	13,98
0,9224	0,9930	111,95	1,012	1,823	34,7	11,93
0,9424	0,9947	113,62	1,006	1,899	25,7	11,47
Temperatur: 40°C			$\alpha_0 = 19,26$			
0,0744	0,7080	29,93	1,578	0,995	17,4	30,17
0,0968	0,7569	35,13	1,522	0,997	23,6	29,05
0,1372	0,8178	44,56	1,470	0,991	28,0	28,22
0,1958	0,8654	57,58	1,407	1,012	47,5	26,41
0,2700	0,9030	72,88	1,346	1,017	57,6	25,17
0,2892	0,9098	76,84	1,335	1,022	61,6	24,79
0,3122	0,9176	81,38	1,320	1,024	64,1	24,53
0,3951	0,9377	96,71	1,265	1,044	73,9	23,04
0,4844	0,9526	112,43	1,218	1,082	84,7	21,39
0,5403	0,9592	120,85	1,181	1,122	88,9	20,01
0,6123	0,9719	130,79	1,142	1,179	90,2	21,90
0,6994	0,9743	143,40	1,098	1,278	86,6	16,29
0,8321	0,9846	160,19	1,041	1,530	65,2	12,90
0,9001	0,9901	169,33	1,022	1,743	46,7	11,10
0,9403	0,9937	173,66	1,007	1,888	27,7	10,01
Temperatur: 50°C			$\alpha_0 = 16,90$			
0,0721	0,6708	45,14	1,577	1,000	21,1	26,22
0,0950	0,7250	53,52	1,533	1,001	26,6	25,11
0,1351	0,7936	66,90	1,474	0,995	30,9	24,62
0,2686	0,8914	108,65	1,349	1,001	52,1	22,35
0,2800	0,8955	112,32	1,343	1,012	58,5	22,04
0,3005	0,9031	118,45	1,331	1,018	63,2	21,69
0,4797	0,9449	165,22	1,213	1,081	85,5	18,60
0,5389	0,9535	179,36	1,182	1,115	90,1	17,58
0,6911	0,9701	211,64	1,104	1,257	89,3	14,51
0,8298	0,9824	237,95	1,045	1,512	68,7	11,45
0,8990	0,9889	250,21	1,020	1,696	45,7	10,01
0,9258	0,9912	253,02	1,004	1,828	31,1	9,03

Tabelle 3 (Fortsetzung)

$x_1$	$y_1$	$p$ [Torr]	$f_1$	$f_2$	$\Delta G^E$ [cal/Mol]	$\alpha$
Temperatur: 60°C			$\alpha_0 = 15,19$			
0,0761	0,6578	68,80	1,558	0,992	17,4	23,34
0,1342	0,7736	97,84	1,475	0,995	30,5	22,05
0,3581	0,9117	194,80	1,290	1,033	74,2	18,51
0,5020	0,9428	246,87	1,202	1,087	88,6	16,35
0,5931	0,9553	276,50	1,152	1,161	95,7	14,66
0,7224	0,9702	314,84	1,092	1,291	89,0	12,51
0,7912	0,9758	333,07	1,059	1,416	78,1	10,64
0,9021	0,9877	363,09	1,024	1,733	49,8	8,71

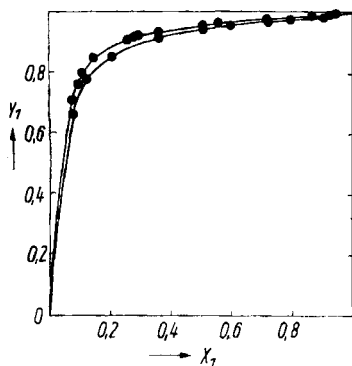


Abb. 1. Gleichgewichtsdiagramm. Experimentelle Werte ● 40°C (obere Kurve), 60°C (untere Kurve); theoretisch berechnet —

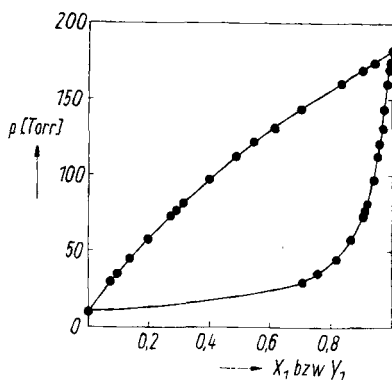


Abb. 2. Dampfdruckdiagramm. Experimentelle Werte ● 40°C; theoretisch berechnet —

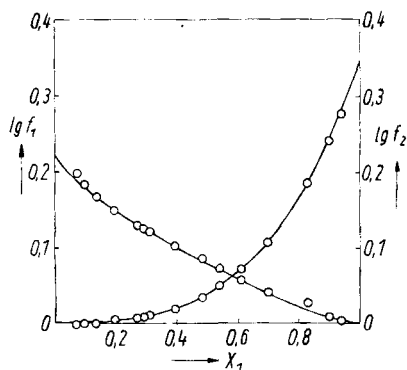


Abb. 3. Aktivitätskoeffizienten aus experimentellen Daten berechnet ○ 40°C, nach REDLICH-KISTER berechnet —

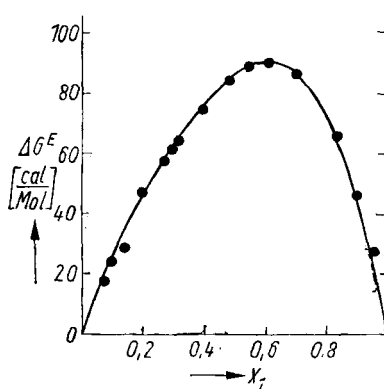


Abb. 4. Freie molare Zusatzenthalpien aus experimentellen Daten berechnet ● 40°C; nach GUGGENHEIM-REDLICH-KISTER berechnet —

Relative Fehler der Aktivitätskoeffizienten wurden mit  $2-6\%$  für Komponente (1) und mit  $3-8\%$  für Komponente (2) abgeschätzt. Die berechneten freien molaren Zusatzenthalpien sind mit einem mittleren relativen Fehler von etwa 2% behaftet. Die thermodynamische Konsistenz der Messungen wurde wiederum nach ROWLINSON<sup>9)</sup> überprüft. Das Verfahren

hierzu wurde in der vorausgehenden Veröffentlichung<sup>1)</sup> näher erläutert. Daher sei an dieser Stelle lediglich das Ergebnis (in Tab. 4) angeführt. Die Experimentaldaten können danach als gut bis sehr gut thermodynamisch konsistent bezeichnet werden.

Die in Tab. 3 aufgeführten, aus Experimentaldaten berechneten Aktivitätskoeffizienten

Tabelle 4  
Zur thermodynamischen Konsistenzprüfung  
(siehe hierzu Lit. zit<sup>1)</sup> Gl. (4))

Temp. (°C)	Gl. (4) <sub>links</sub> - Gl. (4) <sub>rechts</sub>
30	+0,0002
40	-0,0017
50	+0,0033 ± 0,0003
60	+0,0009

(bzw. chem. Zusatzpotentiale) und freien molaren Zusatzenthalpien sowie beider Konzentrationsabhängigkeiten ließen sich mit der bewährten GUGGENHEIM-REDLICH-KISTERSCHEN Reihenentwicklung reproduzieren. Es

war dabei zweckmäßig, stets vier Glieder in dieser Funktion zu berücksichtigen. Die statistischen Mittelwerte der empirisch dafür gefundenen Konstanten sind Tab. 5 zu entnehmen. Die auf diesem Wege durch Näherung errechneten Größen weichen von den

ursprünglich aus experimentellen Daten erhaltenen generell um Beträge ab, die innerhalb obenangegebener Fehlergrenzen liegen.

Tabelle 5  
Freie molare Zusatzenthalpien  
Konstanten der GUGGENHEIM-REDLICH-KISTER-  
Funktion

Temp. (°C)	A	B	C	D
30	332,8	155,1	83,9	-34,5
40	342,7	159,4	86,2	-35,4
50	353,1	163,8	88,9	-37,1
60	362,6	168,4	91,6	-37,9

## 2. Molare Zusatzenthalpien

In erster Näherung konnte der Konzentrationsverlauf der molaren Zusatzenthalpien ebenfalls durch Anwendung der Funktion von GUGGENHEIM-REDLICH-KISTER berechnet werden. Die hierbei eingesetzten konstanten Parameter (Tab. 6) ergaben sich aus denen der Tab. 5 sowie aus deren Temperaturkoeffizienten. Die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta H^E$  wurde zwi-

<sup>9)</sup> J. S. ROWLINSON, „Liquids and Liquid Mixtures“ London 1959, S. 135.

schen 30 und 60 °C nicht in Rechnung gestellt. Abb. 5 zeigt die so berechnete Kurve. Relative Ungenauigkeiten der auf diesem Wege erhaltenen  $\Delta H^E$ -Werte müssen mit 30 bis 40% veranschlagt werden.

Einige direkte Messungen in der unter<sup>1)</sup> erwähnten Kalorimeter-einrichtung bei 25 °C bestätigten befriedigend,

daß das indirekte Bestimmungsverfahren für  $\Delta H^E$  hier immerhin zur richtigen Größenordnung führt. Allerdings beträgt der mittlere Meßfehler infolge der sehr geringen Enthalpieeffekte während des Mischungsvorganges mindestens 10%. Die kalorischen Meßergebnisse sind deshalb nur von orientierendem Wert.

Tabelle 6  
Molare Zusatzenthalpien  
Konstanten der GUGGENHEIM-REDLICH-KISTER-Funktion

Temp. (°C)	A*	B*	C*	D*
35; 45; 55	31	20	5	1

Tabelle 7  
Molare Zusatzenthalpien  
Ergebnisse kalorimetrischer Messungen bei 25 °C

$x_1$	0,073	0,302	0,464	0,511	0,634	0,905
$\Delta H^E \left[ \frac{\text{cal}}{\text{Mol}} \right]$	1,9	3,9	1,5	3,0	6,1	10,5

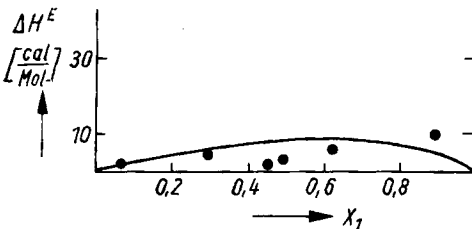


Abb. 5. Molare Zusatzenthalpien. Kalorimetrisch bei 25 °C bestimmte Werte ●, nach GUGGENHEIM-REDLICH-KISTER für 35 °C berechnet —

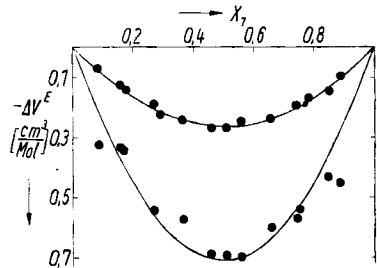


Abb. 6. Molare Zusatzvolumina. Experimentelle Werte ● 25 °C (obere Kurve), 40 °C (untere Kurve); nach GUGGENHEIM-REDLICH-KISTER berechnet —

### 3. Molare Zusatzvolumina

Die molaren Zusatzvolumina  $\Delta V^E$  wurden aus den Ergebnissen von Dichtemessungen berechnet. Bezeichnet man das pyknometrisch bestimmte mittlere Molvolumen eines Gemisches definierter Zusammensetzung mit  $\bar{V}_{\text{exp}}$ , so ergibt sich  $\Delta V^E = \bar{V}_{\text{exp}} - (x_1 V_{01} + x_2 V_{02})$ . Auch in diesem Zusammenhang eignete sich die mehrfach zitierte Reihenentwicklung zur ana-

lytischen Darstellung der experimentell gewonnenen Zusatzgrößen. Konstanten wurden wiederum empirisch bestimmt und gemittelt. Durch folgende Gleichungen ließ sich der gemessene Konzentrationsverlauf von  $\Delta V^E$  optimal wiedergeben:

$$25^\circ\text{C}: \Delta V^E = x_1 (1 - x_1) [-1,061 + 0,022 (2 x_1 - 1) + 0,016 (2 x_1 - 1)^2]$$

$$40^\circ\text{C}: \Delta V^E = x_1 (1 - x_1) [-2,848 + 0,074 (2 x_1 - 1) + 0,036 (2 x_1 - 1)^2].$$

Einzelheiten sind in Abb. 6 zu erkennen.

### Diskussion

Der Zustand flüssiger Mischungen aus Benzol(1) und Dimethylformamid(2) läßt sich wie folgt kennzeichnen: Das System ist zunächst auf Grund seines Verdampfungsverhaltens als schwach real einzuordnen. Die Aktivitätskoeffizienten sind größer als 1 und im vermessenen Temperaturgebiet nahezu temperaturunabhängig. Die freie molare Zusatzenthalpie ist demzufolge positiv und hängt von der Temperatur ab. Die Funktion  $\Delta G^E(x_1)$  weist deutliche Asymmetrie in Richtung höherer  $x_1$ -Werte auf; Maxima liegen bei  $x_1 \approx 0,6$  je nach Temperatur um 88–96 cal/Mol. Kalorisch verhält sich das System quasiideal. Molare Zusatzenthalpien wurden im experimentell erfaßbaren Konzentrationsgebiet positiv, im wesentlichen jedoch nicht über 10 cal/Mol gefunden. Somit treten bei Bildung von Mischphasen der vorliegenden Art deutlich negative molare Zusatzentropien auf. Daß man weiterhin eine starke Volumenkontraktion beim Mischen und damit negative molare Zusatzvolumina beobachten kann, steht im Einklang mit der empirischen Regel, wonach molare Zusatzentropien und molare Zusatzvolumina in ihrem Konzentrationsverlauf fast immer symbar gehen.

Auf Grund der absoluten Beträge und der Vorzeichenkombinationen bei den thermodynamischen Zusatzgrößen kann man bekanntlich zumindest qualitativ auf die in der Mischphase vorliegenden zwischenmolekularen Wechselwirkungen schließen. Im Falle des vorliegenden Systems darf man zunächst, wegen der insgesamt mäßigen Zusatzeffekte, von vornherein vermuten, daß die Wechselwirkungskräfte ungleich geringer sein werden als z. B. in Gemischen, bei denen eine H-Brückenbildung oder -sprengung auftritt. Die Ursache für positive freie molare Zusatzenthalpien muß allein bei rein physikalischen Vorgängen im molekularen Bereich gesucht werden. Es beeinflussen sich hier im Flüssigkeitsverband stark polare Moleküle des Dimethylformamids und unpolare aber leicht polarisierbare Benzolmoleküle. Einerseits sagen das negative Vorzeichen der molaren Zusatzentropien und die zusätzliche Volumenkontraktion aus, daß eine Erhöhung des Ordnungszustandes gegenüber den reinen Phasen stattgefunden haben muß. Die permanenten Dipole der Moleküle des Dimethylformamids rufen offenbar in-



duktiv gewisse Orientierungen bei den Benzolmolekülen hervor. Die dabei gestörten arteigenen Dipolkräfte der Dimethylformamidmoleküle können andererseits auf Grund sehr geringer Enthalpieänderungen beim Mischen nicht so stark sein, daß man kooperative Erscheinungen annehmen müßte. Jedenfalls reichen sie zur Bildung stabiler Assoziate auch in der Mischphase nicht aus. Zu ähnlichen Schlüssen gelangte in diesem Zusammenhang auch GELLER<sup>3)</sup>, der aus experimentell bestimmten Lösungsenthalpien von Dimethylformamid in Benzol eine Assoziationsenthalpie des Dimethylformamids zu 0,265 kcal/Mol erhielt. Die Bildungsenthalpien stöchiometrisch stabiler Molekülaggregate, wie sie unter Beteiligung von Wasserstoffbrücken entstehen, haben im Gegensatz dazu etwa zehn- bis zwanzigfache Beträge.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 7. April 1964.