

Studien zur Thermodynamik binärer Flüssigkeitsgemische  
mit homologen Formamiden. IV

## **Isotherme Verdampfungs-gleichgewichte binärer Systeme aus N-disubstituierten Formamiden und stark polaren Flüssigkeiten**

Von K. QUITZSCH, H.-P. HOFMANN, R. PFESTORF und G. GEISELER

Mit 4 Abbildungen

*Professor Dr. L. Wolf zum 70. Geburtstag gewidmet*

### **Inhaltsübersicht**

Es wurden die Gesamtdampfdrücke der Systeme Aceton(1)—Dimethylformamid(2), Aceton(1)—Diäthylformamid(2), Methanol(1)—Dimethylformamid(2) und Äthanol(1)—Diäthylformamid(2) im geschlossenen Molenbruchbereich unter statischen Bedingungen bei 20 und 40 °C gemessen. Alle vier Systeme zeigen nur geringe Abweichungen vom RAOULTSchen Gesetz. Die Ermittlung der Partialdampfdrücke erfolgte auf indirektem Wege mit Hilfe des numerischen Integrationsverfahrens nach RUNGE-KUTTA. Die aus den Partialdampfdrücken errechneten Aktivitätskoeffizienten lassen sich befriedigend durch die Ansätze von PORTER bzw. REDLICH-KISTER als Funktionen des Molenbruchs darstellen.

In vorangegangenen Mitteilungen wurde über die thermodynamischen Eigenschaften von Mischungen aus Dimethylformamid und unpolaren bzw. polarisierbaren Flüssigkeiten berichtet<sup>1)</sup>. Ergänzend hierzu haben wir nunmehr analoge Untersuchungen an den Systemen Aceton(1)—Dimethylformamid(2), Methanol(1)—Dimethylformamid(2), Aceton(1)—Diäthylformamid(2) und Äthanol(1)—Diäthylformamid(2) durchgeführt. Für das Gemisch Methanol(1)—Dimethylformamid(2) liegen bereits Phasengleichgewichtsdaten vor<sup>2)</sup>. Sie wurden mit Hilfe dynamischer Umlaufapparaturen unter isobaren Bedingungen bei Normaldruck oder im Unterdruckbereich gewonnen. Da sich Systeme mit derartig unterschiedlich hoch siedenden

<sup>1)</sup> K. QUITZSCH, J. prakt. Chem. [4] **28**, 59, 69 (1965); Z. physik. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> A. DELZENNE, Chem. Engng. Sci. **2**, 220 (1953); H. J. BITTRICH u. W. FLEISCHER, J. prakt. Chem. [4] **20**, 151 (1963).

Komponenten kaum einwandfrei auf diesem Wege vermessen lassen, wurde hier wie früher auf das bereits mehrfach bewährte und an anderer Stelle ausführlich erläuterte statische Isoteniskopverfahren zurückgegriffen<sup>3)</sup>.

### Experimentelles

Handelsübliches Dimethylformamid ließ sich nach Angaben von THOMAS u. ROCHOW<sup>4)</sup> sehr gut reinigen. Die Synthese von Diäthylformamid erfolgte durch Umsetzen von Ameisensäureäthylester mit Diäthylamin. Beide Formamide wurden mehrfach über eine Vakuumkolonne fraktioniert. Die Feinreinigung der beiden Alkohole und des Acetons geschah nach üblichen und bewährten Methoden. In Tab. 1 sind die physikalischen Daten der für die Messungen verwendeten reinen Substanzen zusammengestellt.

Tabelle 1  
Physikalische Daten der Versuchssubstanzen

	Kp. °C	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$p_0^{20}$ [Torr]	$p_0^{40}$ [Torr]
Aceton	56,37	1,3590	0,7918	185,0	422,5
Methanol	64,65	1,3287	0,7914	96,4	263,6
Äthanol	78,39	1,3617	0,7894	43,9	133,7
Dimethylformamid	152,75	1,4304	0,9490	2,80	9,30
Diäthylformamid	178,3	1,4347	0,9057	0,91 *)	3,34

\*) Unter Verwendung früher gemessener Dampfdrücke<sup>1)</sup> bei höheren Temperaturen nach einer Antoine-Gleichung berechnet.

Die Zusammensetzung der Flüssigkeitsgemische ließ sich mit befriedigender Genauigkeit refraktometrisch ermitteln. Der Fehler der so bestimmten Molenbrüche lag unter  $\pm 0,001$ . Zur Messung der Gesamtdampfdrücke bis 150 Torr diente ein mit Diäthylphthalat gefülltes offenes Manometer; bei Drücken darüber wurde mit einem einseitig geschlossenen Hg-Manometer gearbeitet. Die Meßunsicherheit betrug  $\pm 0,02$  bzw.  $\pm 0,1$  Torr.

### Ergebnisse

In Tab. 2 sind die gemessenen Gesamtdampfdrücke aufgeführt, und in den Abb. 1 bis 4 ist ihre Abhängigkeit vom Molenbruch dargestellt. Das System Aceton-Diäthylformamid folgt dem RAOULTSchen Gesetz innerhalb der Meßgenauigkeit; die drei anderen Systeme zeigen schwach positive oder schwach negative Abweichungen.

Bei beiden Meßtemperaturen sind die Dampfdrücke der reinen Komponenten(2) zwar durchweg klein, aber im Vergleich zu denen der Komponenten(1) nicht vernachlässigbar klein. Zur Ermittlung der Partialdampfdrücke erwies sich für die vorliegenden Fälle als brauchbar die numerische Integra-

<sup>3)</sup> K. QUITZSCH, R. HÜTTIG, H.-G. VOGEL, H.-J. GESEMANN u. G. GEISELER, Z. physik. Chem. **223**, 225 (1963).

<sup>4)</sup> A. B. THOMAS u. E. G. ROCHOW, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1843 (1957).

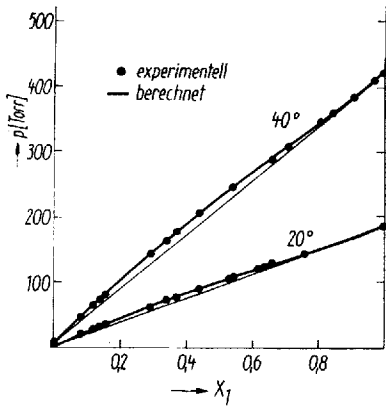


Abb. 1. Gesamtdampfdruckkurven des Systems Aceton(1) – Dimethylformamid(2)

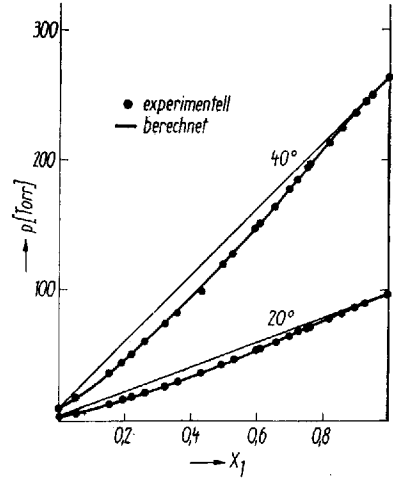


Abb. 2. Gesamtdampfdruckkurven des Systems Methanol(1) – Dimethylformamid(2)

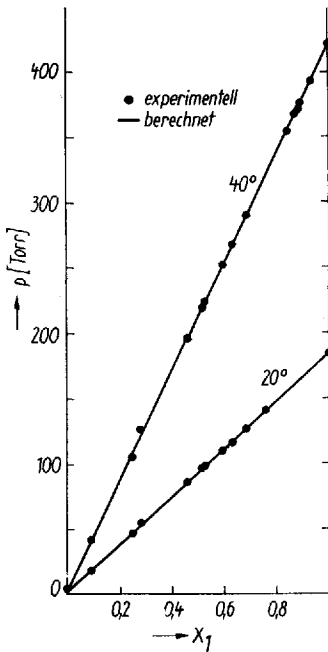


Abb. 3. Gesamtdampfdruckkurven des Systems Aceton(1) – Diäthylformamid(2)

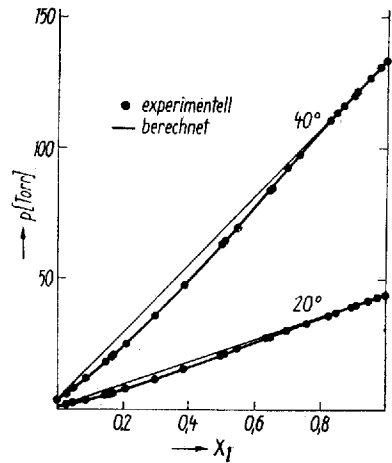


Abb. 4. Gesamtdampfdruckkurven des Systems Äthanol(1) – Diäthylformamid(2)

tion nach RUNGE-KUTTA. Aus den auf diesem Wege erhaltenen Partialdampfdrücken der Mischkomponente(1) wurden alsdann die zugehörigen Aktivitätskoeffizienten bzw. chemischen Zusatzpotentiale berechnet. Ihre Konzentrationsabhängigkeit läßt sich gut durch den einkonstantigen PORTERschen Ansatz [Gl. (1)] bzw. durch die zweikonstantige Gleichung von RED-

Tabelle 2  
Gesamtdampfdrücke

$x_1$	p [Torr]		$x_1$	p [Torr]	
	20 °C	40 °C		20 °C	40 °C
System: Aceton(1) — Dimethylformamid(2)					
0,081	19,66	48,17	0,479	96,83	220,4
0,116	27,82	63,00	0,532	103,7	240,8
0,134	30,49	71,90	0,539	107,2	244,5
0,142	31,96	74,90	0,624	117,7	269,2
0,155	33,98	87,74	0,640	120,9	276,5
0,219	48,22	109,8	0,660	125,5	286,5
0,288	61,13	138,9	0,708	135,1	304,0
0,340	70,42	160,0	0,807	151,8	343,0
0,360	74,16	170,6	0,846	159,0	359,0
0,371	76,62	175,7	0,904	167,8	383,8
0,440	89,35	203,5	0,969	179,2	410,2
System: Aceton(1) — Diäthylformamid(2)					
0,088	17,98	41,77	0,686	127,2	289,8
0,250	46,70	105,8	0,759	141,3	—
0,282	55,80	126,6	0,842		354,4
0,458	87,00	196,3	0,871		368,5
0,514	97,30	219,8	0,885		372,6
0,526	98,92	224,1	0,890		376,0
0,594	110,9	251,7	0,933		393,0
0,632	117,3	267,2			
System: Methanol(1) — Dimethylformamid(2)					
0,049	5,29	17,50	0,655	59,79	163,7
0,146	11,94	35,68	0,698	64,44	178,1
0,190	15,32	44,38	0,723	68,00	185,6
0,222	18,03	50,59	0,754	71,59	195,0
0,263	22,33	60,12	0,756	73,02	197,3
0,321	26,48	74,23	0,817	78,19	213,2
0,358	29,35	82,33	0,860	82,88	226,0
0,425	35,88	98,27	0,900	86,72	237,0
0,489	42,43	118,2	0,927	89,38	245,3
0,526	46,83	127,1	0,933	90,11	246,8
0,598	53,54	146,3	0,941	90,53	248,9
0,610	55,16	150,4			

Tabelle 2 (Fortsetzung)

$x_1$	p [Torr]		$x_1$	p [Torr]	
	20 °C	40 °C		20 °C	40 °C
System: Äthanol(1) — Diäthylformamid(2)					
0,026	1,73	6,00	0,655	27,80	84,59
0,054	2,51	8,60	0,704	30,42	92,23
0,086	3,21	11,55	0,756	32,79	99,27
0,148	5,09	17,90	0,830	35,98	109,48
0,162	5,98	19,21	0,852	37,50	113,42
0,174	6,53	20,83	0,870	38,28	115,95
0,211	7,89	24,98	0,877	38,72	117,20
0,306	12,08	36,74	0,904	39,54	120,8
0,388	15,93	47,65	0,910	40,02	122,1
0,496	20,38	61,82	0,926	41,08	123,8
0,515	21,47	64,81	0,948	41,77	126,65
0,546	22,75	69,31	0,956	42,22	128,0
0,644	27,44	83,37	0,976	42,71	130,5

LICH-KISTER [Gl. (2)] darstellen:

$$\Delta\mu_1^E = RT \ln f_1 = (1 - x_1)^2 A \quad (1)$$

$$\Delta\mu_1^E = RT \ln f_1 = (1 - x_1)^2 [A - B(4x_1 - 1)]. \quad (2)$$

Die Zahlenwerte der Konstanten A und B sind in Tab. 3 aufgeführt. Mit ihrer Hilfe wurden die in Tab. 4 wiedergegebenen Aktivitätskoeffizienten errechnet. Die Übereinstimmung zwischen den nach RUNGE-KUTTA ermittelten und den durch die Näherungsgleichungen gewonnenen  $f_1$ -Werten ist recht gut.

Im Fall des Systems Aceton—Dimethylformamid bei 40 °C führte die numerische Integration wegen des zu großen Dampfdruckunterschiedes der beiden reinen Komponenten und der nur sehr geringen Abweichung der Gesamtdampfdruckkurve von der RAOULTSchen Geraden nicht zu brauchbaren Partialdampfdrücken. Aus diesem Grunde wurden die Aktivitätskoeffizienten mittels abgeschätzter Werte für A und B berechnet. Der Abschät-

Tabelle 3  
Zahlenwerte der Konstanten A und B der Gleichungen(1) und (2)

System	20 °C		40 °C	
	A	B	A	B
Aceton(1)—Dimethylformamid(2)	120,8	38,4	111,6	29,3
Aceton(1)—Diäthylformamid(2)	—	—	—	—
Methanol(1)—Dimethylformamid(2)	— 301,8	—	— 308,1	—
Äthanol(1)—Diäthylformamid(2)	— 221,2	72,2	— 236,4	42,8

Tabelle 4  
Aktivitätskoeffizienten und freie Zusatzenthalpien

$x_1$	p [Torr] interpol.	$f_1$ RUNGE-KUTTA	$f_1$ appr.	$f_2$ appr.	$\Delta G^E$ [cal/Mol]
System: Äthanol(1) – Diäthylformamid(2)					
Temperatur: 20 °C					
0,1	3,90	0,699	0,690	0,993	– 25,4
0,2	7,45	0,771	0,771	0,974	– 42,3
0,3	11,95	0,860	0,840	0,947	– 52,7
0,4	16,40	0,905	0,896	0,915	– 56,6
0,5	20,72	0,928	0,939	0,881	– 55,3
0,6	25,30	0,953	0,968	0,849	– 49,6
0,7	30,08	0,974	0,986	0,820	– 40,2
0,8	34,80	0,988	0,996	0,797	– 28,4
0,9	39,40	1,000	1,000	0,762	– 14,8
Temperatur: 40 °C					
0,1	12,90	0,732	0,710	0,995	– 24,2
0,2	23,70	0,777	0,777	0,979	– 41,9
0,3	36,00	0,838	0,836	0,956	– 53,2
0,4	49,20	0,884	0,885	0,927	– 58,8
0,5	62,80	0,919	0,925	0,894	– 59,1
0,6	77,10	0,945	0,956	0,859	– 54,5
0,7	91,40	0,967	0,977	0,825	– 45,8
0,8	105,80	0,984	0,991	0,791	– 33,7
0,9	120,10	0,996	0,998	0,760	– 18,4
System: Aceton(1) – Dimethylformamid(2)					
Temperatur: 20 °C					
0,1	23,5	1,134	1,14	1,000	7,6
0,2	43,5	1,115	1,13	1,002	15,5
0,3	63,1	1,107	1,11	1,007	21,9
0,4	81,9	1,095	1,09	1,02	27,1
0,5	100,0	1,076	1,07	1,03	30,2
0,6	117,2	1,047	1,05	1,06	30,8
0,7	134,0	1,019	1,03	1,10	28,8
0,8	149,9	1,007	1,01	1,15	24,6
0,9	167,2	1,004	1,00	1,22	14,1
Temperatur: 40 °C					
0,1	56,15		1,13	1,000	8,0
0,2	101,68		1,12	1,003	15,1
0,3	145,6		1,10	1,01	21,1
0,4	187,7		1,08	1,02	25,4
0,5	228,31		1,06	1,03	27,9
0,6	267,31		1,04	1,06	28,2
0,7	305,88		1,02	1,09	25,9
0,8	343,82		1,01	1,13	20,6
0,9	382,49		1,003	1,18	12,1

Tabelle 4 (Fortsetzung)

$x_1$	p [Torr] interpol.	$f_1$ RUNGE-KUTTA	$f_1$ appr.	$f_2$ appr.	$\Delta G^E$ [cal/Mol]
System: Methanol(1) — Dimethylformamid(2)					
Temperatur: 20 °C					
0,1	8,80	0,655	0,657	0,995	— 27,2
0,2	16,30	0,731	0,718	0,980	— 48,3
0,3	24,30	0,778	0,776	0,954	— 63,4
0,4	33,10	0,824	0,830	0,921	— 72,4
0,5	42,90	0,869	0,879	0,879	— 75,3
0,6	53,50	0,911	0,921	0,830	— 72,4
0,7	64,90	0,954	0,954	0,776	— 63,4
0,8	76,00	0,982	0,980	0,718	— 48,3
0,9	86,90	1,000	0,995	0,657	— 27,2
Temperatur: 40 °C					
0,1	25,95	0,672	0,678	0,996	— 27,7
0,2	46,35	0,741	0,741	0,981	— 49,3
0,3	68,60	0,796	0,796	0,955	— 64,7
0,4	92,70	0,836	0,842	0,921	— 73,9
0,5	119,15	0,877	0,881	0,881	— 77,0
0,6	147,50	0,917	0,921	0,842	— 73,9
0,7	177,30	0,951	0,955	0,796	— 64,7
0,8	208,40	0,983	0,981	0,741	— 49,3
0,9	237,60	0,997	0,996	0,678	— 27,7

zung zugrunde lagen die halbempirischen Beziehungen  $A_1 T_1 \approx A_2 T_2$  bzw.  $B_1 T_1 \approx B_2 T_2$  sowie die Zahlenwerte von A und B bei 20 °C.

In der letzten Spalte sind die mittels der Näherungsgleichungen (3) und (4) berechneten molaren freien Zusatzenthalpien eingetragen.

$$\Delta G^E = RT \sum_1 x_1 \ln f_1 = x_1(1 - x_1) A \quad (3)$$

$$\Delta G^E = RT \sum_1 x_1 \ln f_1 = x_1(1 - x_1) [A + B(2x_1 - 1)]. \quad (4)$$

Die approximierten Aktivitätskoeffizienten führen, wie aus den Abb. 1, 3 und 4 hervorgeht, zu Gesamtdampfdrücken, die recht gut mit den gemessenen übereinstimmen.

### Diskussion

Die Aktivitätskoeffizienten der Systeme Methanol—Dimethylformamid und Äthanol—Diäthylformamid liegen unter 1 und führen zu negativen molaren freien Zusatzenthalpien. Außerdem lassen sie einen deutlich negativen Temperaturkoeffizienten erkennen, was negativen  $\Delta H^E$ -Werten entspricht. Dieses Verhalten wird immer dann beobachtet, wenn in der Mischphase unter den intermolekularen Wechselwirkungen die Solvatationseffekte

vorherrschen. Die Dialkylformamidmolekeln wirken durch ihre CO-Gruppen als starke Protonenakzeptoren, und es kommt zur Sprengung der gewöhnlich als Ketten vorliegenden Alkoholassoziante bei gleichzeitiger Ausbildung neuer Wasserstoffbrücken zwischen den Wasserstoffatomen der OH-Gruppen und den Sauerstoffatomen der Carbonylgruppen. Hierbei können die Kräfte zwischen artverschiedenen Molekeln durchaus dominieren. Ähnlich geartete Solvationserscheinungen sind bereits früher in Mischungen aus Dimethylformamid und anderen H-Brückenbildnern [z. B. Wasser<sup>5)</sup> oder Phenol<sup>6)</sup>] nachgewiesen worden.

Im System Aceton—Dimethylformamid liegen die Aktivitätskoeffizienten über 1 und ergeben positive Werte für  $\Delta G^E$  sowie negative Temperaturkoeffizienten. Welche der spezifischen Kräfte in einem solchen Flüssigkeitsgemisch vorherrschen, läßt sich an Hand rein thermodynamischer Daten kaum eindeutig entscheiden. Es ist anzunehmen, daß die beiden durch CO-Gruppen gekennzeichneten Molekelarten eine gegenseitige Umorientierung ihres zwar nicht kooperativen aber doch arteigenen Nahordnungszustandes verursachen. Auf jeden Fall dominieren hier aber die Wechselwirkungen zwischen den artgleichen Molekeln.

Für eine weiterreichende Interpretation des Ordnungszustandes ist die Kenntnis der Zusatzenthalpien erforderlich. Sie können aus der Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten bzw. der freien Zusatzenthalpie ermittelt werden. Wie die Erfahrung lehrt, führt dieser Weg meist zu recht unsicheren Werten. Wir haben uns daher darauf beschränkt, die Zusatzenthalpien für die Gemische äquimolarer Zusammensetzung bei der mittleren Temperatur von 30 °C zu berechnen. Ihnen kommt nur eine orientierende Bedeutung zu. Es ergaben sich folgende Zahlenwerte:

Aceton-Dimethylformamid	+ 60 ± 20 cal/Mol
Methanol-Dimethylformamid	— 50 ± 20 cal/Mol
Äthanol-Diäthylformamid	0 ± 20 cal/Mol

Sie sind dem Vorzeichen und ihrem Betrag nach plausibel. Kalorimetrische Messungen laufen zur Zeit.

<sup>5)</sup> B. BLANKENSHIP u. B. CLAMPITT, Proc. Oklahoma Acad. Sci. **31**, 106 (1957).

<sup>6)</sup> M. D. JORSTEN, u. R. S. DRAGO, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2696 (1962).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Januar 1966.