

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.

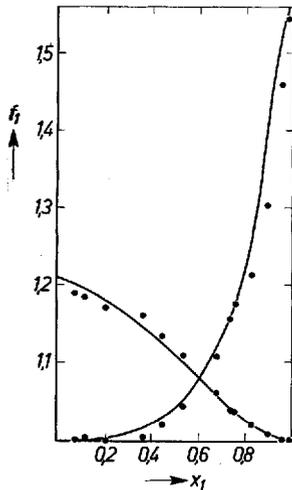


Abb. 1. Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit vom Molenbruch. System: Benzol(1)—Dioxan(2); 40 °C. ● experimentell, — nach Gl. (5) berechnet

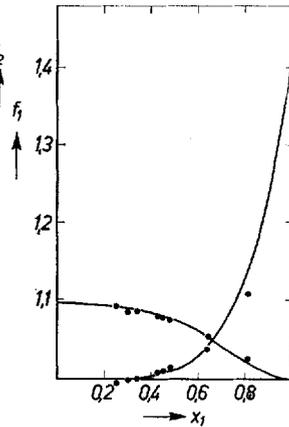


Abb. 2. Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit vom Molenbruch. System: Benzol(1)—Diäthylformamid(3); 40 °C. ● experimentell, — nach Gl. (5) berechnet

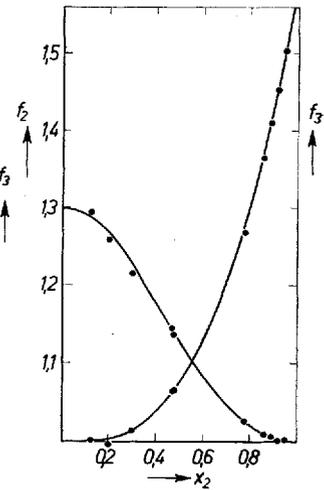


Abb. 3. Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit vom Molenbruch. System: Dioxan(2)—Diäthylformamid(3); 40 °C. ● experimentell, — nach Gl. (5) berechnet

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.