Löslichkeit des Dimethylamins in Wasser und in Alkoholen

W. NIEPEL*, J. P. NOVÁK, J. MATOUŠ und J. ŠOBR

Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie, Prag 6

Eingegangen am 10. Februar 1971

Die Löslichkeit des Dimethylamins wurde mittels der dynamischen Saturationsmethode in Wasser und in einer homologen Reihe von Alkoholen im Temperaturbereich von 20—70°C bei Drücken von 750—900 Torr bestimmt.

The solubility of dimethylamine in water as well as in the homologous series of alcohols was determined by dynamic saturation method in the temperature range from 20 to 70°C at the pressures of 750—900 Torr.

Experimenteller Teil

Apparatur

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Dimethylamins (DMA) wurde eine ganz aus Glas gefertigte Apparatur (Abb. 1) benutzt, bestehend aus drei temperierten Saturationsgefäßen (*1*), die in Serie geschaltet und im Unterteil mit einer Fritte versehen waren. Aus dem Raum oberhalb der Fritte wurde ein Rohr mit einem Hahn für die Probeentnahme herausgeführt. Aus dem Oberteil mündete ein Rohr für die Gasab-

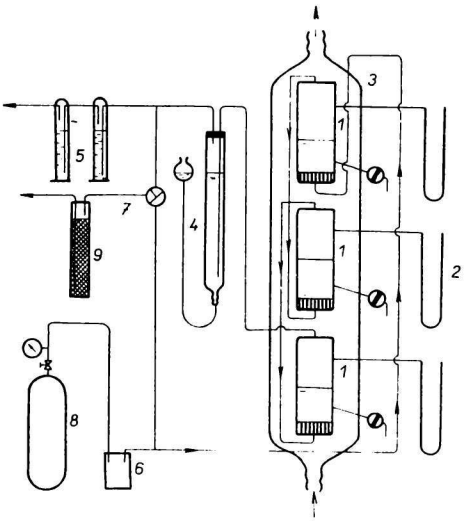

Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung der Löslichkeit.
1. Saturationsgefäß; *2.* U-Quecksilbermanometer; *3.* temperierter Mantel; *4.* Manostat; *5.* Wasserverschluß; *6.* Ausgleichgefäß; *7.* Dreiweghahn; *8.* Druckspeicher für DMA; *9.* Kolonne mit NaOH.

* Jetzige Adresse: Forschungsinstitut für Textilchemie, Žilina.

führung und ein Verbindungsrohr vom U-Quecksilbermanometer (*2*). Weitere Bestandteile dieser Apparatur waren ein temperierter Mantel (*3*), ein Manostat (*4*), Verschlußelemente (*5*), ein Dreiweghahn (*7*), ein Druckspeicher für Dimethylamin (*8*), ein Ausgleichgefäß (*6*) und eine kleine Kolonne mit NaOH (*9*).

Benutzte Stoffe

Das destillierte Wasser wurde auf einer Kolonne mit Zerolit FF deionisiert. Die spezifische Leitfähigkeit des deionisierten Wassers betrug $\varkappa = 2{,}8 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Methanol und 1-Propanol waren Präparate in der Reinheit p. a. von der Fa. Lachema, Brno, die nachträglich auf einer Kolonne (60 theor. Böden) rektifiziert wurden.

Das kommerzielle Äthanol wurde durch azeotropische Destillation mit einem Überschuß an Benzol absolutisiert.

Dimethylamin, ein Erzeugnis der Fa. FLUKA A. G., enthielt >97% $(CH_3)_2NH$ (den Rest bilden Mono- und Trimethylamin); vor der Verwendung wurde es nicht mehr weiter gereinigt.

NaOH, H_2SO_4, K_2CO_3 waren Präparate der Fa. Lachema, Brno, in der Reinheit p. a.

Physikalische Konstanten der verwendeten Alkohole:

Alkohol	d_{25}^{4}		n_{D}^{25}	
	Gefunden	Literatur	Gefunden	Literatur
CH_3OH	0,7866	0,78662 [1]	1,3266	1,32663 [3]
C_2H_5OH	0,7854	0,78508 [2]	1,3590	1,35929 [2]
C_3H_7OH	0,8035	0,8035 [1]	1,3840	1,3840 [1]

Arbeitsverfahren

Aus dem Druckspeicher (*8*) wurde Dimethylamin über das Ausgleichgefäß (*6*) der Apparatur zugeleitet und trat temperiert durch die Fritte des Saturationsgefäßes (*1*) in die Schicht des Lösungsmittels ein, worauf es nach und nach durch alle Saturationsgefäße (*1*) hindurchging. Hierauf perlte es durch die Quecksilbersäule des Manostaten (*4*) hindurch, wodurch sich der erforderliche Überdruck bildete, der oberhalb eines jeden Gefäßes gesondert mit dem U-Quecksilbermanometer (*2*) gemessen wurde. Das Gas entwich schließlich durch den Wasserverschluß (*5*) in den Abfall. Unter Zuhilfenahme eines Dreiweghahns (*7*) war es möglich, die Apparatur mit der Atmosphäre zu verbinden. Die eintretende Luft wurde in einer kleinen, mit Natriumhydroxid gefüllten Kolonne (*9*) getrocknet und von CO_2 befreit. Die Temperatur der Saturationsgefäße wurde mittels eines Thermostaten UT-10 aufrechterhalten. Die allfällige Schwankung der Temperatur, die beim Eintritt und beim Austritt aus dem durch den temperierten Mantel gemessen wurde, überschritt nicht $\pm 0{,}1$°C.

Beiläufig nach 3 Stdn. wurde das Gleichgewicht erreicht und eine Probe der mit DMA gesättigten flüssigen Phase der Analyse unterworfen.

Entnahme und Analyse

Ein mit einem Schliff mit zwei Ausführungen versehener Kolben, der mit genau 25 ml 1 N-H_2SO_4 angefüllt war, wurde abgewogen. Hierauf wurde direkt aus dem Saturationsgefäß eine Probe der im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeit unter den Säurespiegel zugeführt und der Kolben wiederum abgewogen. Die unverbrauchte Säure

Tabelle 1

Experimentelle Ergebnisse

P [Torr]	x_1	P [Torr]	x_1
DMA (1)—Wasser (2)		DMA (1)—Methanol (2)	
$t = 25°C$		$t = 20°C$	
754	$0{,}528_5$	744,5	0,669
799	0,548	786,5	$0{,}694_5$
846	0,574	836,5	$0{,}720_5$
897	0,598	889,5	$0{,}748_5$
$t = 40°C$		$t = 25°C$	
742	0,305	740	0,597
790	0,319	766	0,616
838	$0{,}333_5$	790	$0{,}628_5$
886	$0{,}348_5$	813	0,640
$t = 70°C$		835	$0{,}645_5$
747	$0{,}081_5$	840	0,646
794	0,089	862	0,655
844	$0{,}094_5$	884	0,660
894	0,101	$t = 30°C$	
		744,5	0,542
		788,5	$0{,}556_5$
		836,5	0,572
		$t = 40°C$	
		748	$0{,}450_5$
		791	$0{,}465_5$
		841,5	$0{,}484_5$
		891	$0{,}506_5$
DMA (1)—Äthanol (2)		DMA (1)—1-Propanol (2)	
$t = 20°C$		$t = 20°C$	
744	0,659	744	$0{,}684_5$
789	$0{,}683_5$	796	0,712
840	$0{,}714_5$	845	0,742
890	$0{,}741_5$	897	0,767
$t = 25°C$		$t = 25°C$	
748	$0{,}586_5$	742	$0{,}604_5$
789,5	0,604	787	0,628
844,5	$0{,}630_5$	839	0,652
902,5	$0{,}657_5$	891	$0{,}676_5$
$t = 30°C$		$t = 30°C$	
748,5	0,534	746	0,551
789	0,547	796	0,575
841	$0{,}566_5$	841	0,595
894	$0{,}581_5$	893	0,614
$t = 40°C$		$t = 40°C$	
747	0,420	745	$0{,}447_5$
787,5	$0{,}433_5$	750	0,451
842,5	$0{,}454_5$	795	$0{,}474_5$
889,5	$0{,}470_5$	845	$0{,}494_5$
		895	0,510

wurde mit 0,2 N-NaOH gegen Methylorange zurücktitriert. Auf diese Weise wurde die Löslichkeit des DMA bei einem Druck von $P = 740-900$ Torr in Wasser im Temperaturintervall von 25—70°C, und in den Alkoholen im Bereich von 20—40°C ermittelt.

Ergebnisse und deren Verarbeitung

Die experimentell bestimmten Löslichkeiten des DMA in polaren Lösungsmitteln vermag man durch den Molenbruch beim entsprechenden Gesamtdruck auszudrücken. Eine Verallgemeinerung der Ergebnisse, ansonsten bei nur wenig löslichen Gasen üblich (d. i. die Bestimmung der Henryschen Konstante), ist infolge der hohen Konzentration und des realen Verhaltens der flüssigen Phase ausgeschlossen. Das vorliegende Problem

Tabelle 2

Berechnete Konstanten a, b, c der Gleichung (*3*) resp. (*4*)

System	a	b	
DMA—H_2O	2,1601	−710	0,09
DMA—Methanol	−0,9829	—	0,25
DMA—Äthanol	−0,6691	—	0,13
DMA—1-Propanol	−0,7397	—	0,05

wurde deshalb als das Gleichgewicht Flüssigkeit—Dampf und als die ermittelte Konzentrations-, und im Falle des Wassers auch Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten gelöst.

Für den Gesamtdruck P oberhalb des Zweikomponentensystems gilt

$$P = P_1^0(T)\, x_1\, \gamma_1(x_1, T) + P_2^0(T)(1 - x_1)\, \gamma_2(x_1, T), \qquad (1)$$

worin $P_i^0(T)$ = gesättigte Dampfdrücke der i-ten Komponente bei der Temperatur T, x_i = Molenbruch der Komponente i, $\gamma_i(x_1, T)$ = Aktivitätskoeffizient der i-ten Komponente als Funktion der Zusammensetzung und der Temperatur, wobei die Konzentrationsabhängigkeit γ_1 und γ_2 durch die Gibbs—Duhemsche Gleichung gebunden ist.

Bringt man die molare freie Zusatzenthalpie G^E durch die Redlich—Kistersche Entwicklung zum Ausdruck

$$\frac{G^E}{2{,}303\, RT} = x_1 x_2 \left[a + \frac{b}{T} + c(x_1 - x_2) \right], \qquad (2)$$

Tabelle 3

Benutzte Konstanten der Antoineschen Gleichung

Stoff		A_i	B_i	C_i
DMA	[4]	7,32785	1075,01	234,397
Methanol	[4]	8,82812	2006,63	272,595
Äthanol	[4]	8,65044	1892,02	249,472
1-Propanol	[4]	8,37895	1788,02	227,438
H_2O	[6]	7,96681	1668,2	228

wobei a, b, c Konstanten, T die absolute Temperatur in K sind, so erhält man für $\log \gamma_i$ die Beziehungen

$$\log \gamma_1 = x_2^2 \left[a + \frac{b}{T} + c(3x_1 - x_2) \right], \tag{3}$$

$$\log \gamma_2 = x_1^2 \left[a + \frac{b}{T} + c(x_1 - 3x_2) \right]. \tag{4}$$

Die Konstanten a, b, c wurden durch Optimalisierung auf der Grundlage der Gleichung (*1*) so erhalten, daß die Abweichung vom Gesamtdruck minimal ist. Die Temperaturabhängigkeit $\log \gamma_i$ wurde nur beim System DMA—H_2O respektiert. Bei den Systemen DMA—Alkohole wurde die Temperaturabhängigkeit nicht in Erwägung gezogen, denn die experimentellen Werte wurden nur in einem engen Temperaturintervall bestimmt. In beiden Fällen wurden die Daten, die bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden, auf einmal verarbeitet.

Die experimentellen Ergebnisse werden in Tabelle 1 zusammengefaßt, und die Konstanten a, b, c werden in Tabelle 2 angeführt. Die Drücke der gesättigten Dämpfe bei den entsprechenden Temperaturen wurden durch Vermittlung der Antoineschen Gleichung berechnet (*5*)

$$\log P_i^0 = A_i + \frac{B_i}{t + C_i}, \tag{5}$$

deren Konstanten aus der Literatur [4, 6] übernommen und in Tabelle 3 angeführt wurden.

Literatur

1. Timmermans J., *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*, Vol. I. Elsevier, New York 1950.
2. Timmermans J., *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*, Vol. II. Elsevier, New York 1965.
3. Weissberger A. (Editor), *Technique of Organic Chemistry*, Vol. VII, *Organic Solvents*. Interscience, New York 1955.
4. Wichterle I., Linek J., *Antoine Vapor Pressure Constants of Pure Compounds*. Academia, Prague 1971.
5. Jureček M., *Organická analysa* II. (Organische Analyse.) Nakladatelství ČSAV. (Verlagsanstalt der ČSAdW.) Prag 1957.
6. Dreisbach R. R., *Physical Properties of Chemical Compounds*, 3rd Ed. Handbook Publ., Sandusky 1952.

Übersetzt von K. Ullrich