

# Über ternäre flüssige Systeme. III

VON E. LEIBNITZ, H.-G. KÖNNECKE UND S. NIESE

Mit 2 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

An ternären flüssigen Systemen, deren eine Komponente als Alkohol polaren Charakter besitzt, wird die Gültigkeit der CAILLETET-MATHIASschen Regel überprüft und versucht, die Dichten der gesättigten Lösungen von Alkohol und Kohlenwasserstoff aus den Dichten der einzelnen Komponenten zu berechnen. Die Additivität der Dichten einiger binärer Systeme bei 20° C ist angegeben. Sämtliche Messungen wurden zwischen 20 und 60° C durchgeführt.

Zur Herstellung der gegenseitig gesättigten binären oder ternären Lösungen füllt man den abgewogenen Alkohol und Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch in den Phasensättiger (Abb. 1), in dem die Flüssigkeiten bei konstanter Temperatur bis zur Einstellung des Lösungsgleichgewichtes geschüttelt werden. Bei allen Untersuchungen wurde das Gewichtsverhältnis

$$(\text{Alkohol} + \text{Wasser}) : (\text{Aromat} + \text{Aliphat}) = 1$$

verwendet.

Nach erfolgter Phasentrennung wurden im Pyknometer die Dichten der Phasen bei den Versuchstemperaturen gravimetrisch bestimmt. Von sämtlichen Messungen wurden Doppelbestimmungen durchgeführt. Durch Ermittlung des Tauchgewichtsverhältnisses<sup>1)</sup> bezieht man auf die Dichte des Wassers von 4° C.

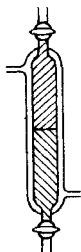


Abb. 1.  
Phasen-  
sättiger

Die theoretischen Dichten ( $d_{th}$ ) der Mischungen wurden nach

$$d_{th} = \frac{d_1 \cdot d_2}{d_2 + (d_1 - d_2) \cdot \frac{\text{Gew.}\%}{100}} \quad (1)$$

berechnet. Da Gew.-% die Löslichkeit von Kohlenwasserstoff im Alkohol bedeutet, ergibt sich  $d_{th}$  als Dichte der Alkoholphase. Die Löslichkeiten der Systeme mit Glykol als Alkohol stammen aus der Arbeit

<sup>1)</sup> F. W. KÜSTER, Logarithmische Rechentafeln, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1947, S. 126.

Tabelle 1

Dichten der Alkohole und Kohlenwasserstoffe enthaltenden Zweiphasensysteme

t °C	Dichte der Alkoholphase	Dichte der KW-Phase	Dichtedifferenz zw. beiden Phasen
Methanol-Hexan			
20	0,7924 ± 0,0001	0,6679 ± 0,0000	0,0645 ± 0,0001
Methanol-Heptan			
20	0,7564 ± 0,0001	0,6875 ± 0,0000	0,0689 ± 0,0001
30	0,7413 ± 0,0001	0,6800 ± 0,0000	0,0613 ± 0,0001
40	0,7241 ± 0,0001	0,6746 ± 0,0000	0,0495 ± 0,0001
45	0,7148 ± 0,0001	0,6723 ± 0,0002	0,0425 ± 0,0003
Methanol-Cyclohexan			
20	0,7800 ± 0,0000	0,7772 ± 0,0001	0,0028 ± 0,0001
30	0,7690 ± 0,0001	0,7671 ± 0,0001	0,0019 ± 0,0002
35	0,7635 ± 0,0001	0,7621 ± 0,0001	0,0014 ± 0,0002
40	0,7579 ± 0,0001	0,7569 ± 0,0000	0,0010 ± 0,0001
Methanol-Wasser-Hexan (40:10:50)			
20	0,8412 ± 0,0001	0,6609 ± 0,0002	0,1803 ± 0,0003
40	0,8225 ± 0,0001	0,6434 ± 0,0000	0,1791 ± 0,0001
50	0,8139 ± 0,0002	0,6344 ± 0,0001	0,1795 ± 0,0003
Methanol-Wasser-Heptan (40:10:50)			
20	0,8431 ± 0,0002	0,6839 ± 0,0001	0,1592 ± 0,0003
40	0,8251 ± 0,0002	0,6674 ± 0,0001	0,1577 ± 0,0003
60	0,8071 ± 0,0003	0,6504 ± 0,0001	0,1568 ± 0,0004
Methanol-Wasser-Benzol (40:10:50)			
20	0,8532 ± 0,0001	0,8710 ± 0,0001	0,0178 ± 0,0002
40	0,8471 ± 0,0001	0,8369 ± 0,0001	0,0102 ± 0,0002
50	0,8341 ± 0,0000	0,8284 ± 0,0001	0,0057 ± 0,0001
Methanol-Wasser-Cyclohexan (40:10:50)			
20	0,8425 ± 0,0001	0,7783 ± 0,0001	0,0642 ± 0,0002
40	0,8246 ± 0,0001	0,7591 ± 0,0002	0,0655 ± 0,0003
50	0,8155 ± 0,0002	0,7503 ± 0,0003	0,0652 ± 0,0005
60	0,8066 ± 0,0003	0,7401 ± 0,0001	0,0665 ± 0,0004
Glykol-Heptan			
20	1,1117 ± 0,0001	0,6838 ± 0,0003	0,4279 ± 0,0004
40	1,0983 ± 0,0002	0,6678 ± 0,0002	0,4305 ± 0,0004
60	1,0823 ± 0,0003	0,6492 ± 0,0003	0,4331 ± 0,0006
Glykol-Cyclohexan			
20	1,1101 ± 0,0002	0,7786 ± 0,0002	0,3315 ± 0,0004
40	1,0957 ± 0,0001	0,7599 ± 0,0003	0,3358 ± 0,0004
60	1,0785 ± 0,0003	0,7398 ± 0,0003	0,3387 ± 0,0006

Tabelle 1 (Fortsetzung)

t °C	Dichte der Alkoholphase	Dichte der KW-Phase	Dichtedifferenz zw. beiden Phasen
Glykol-Cyclohexen			
20	1,1064 ± 0,0001	0,8115 ± 0,0001	0,2949 ± 0,0002
40	1,0910 ± 0,0000	0,7932 ± 0,0001	0,2978 ± 0,0001
60	1,0758 ± 0,0002	0,7752 ± 0,0001	0,3006 ± 0,0003
Glykol-Hexan			
20	1,1119 ± 0,0001	0,6600 ± 0,0003	0,4519 ± 0,0004
40	1,0978 ± 0,0002	0,6431 ± 0,0001	0,4547 ± 0,0003
60	1,0826 ± 0,0003	0,6247 ± 0,0001	0,4579 ± 0,0004
Glykol-Hexan-Benzol (50:45:5)			
20	1,1099 ± 0,0001	0,6748 ± 0,0004	0,4351 ± 0,0005
40	1,0956 ± 0,0001	0,6576 ± 0,0001	0,4380 ± 0,0002
60	1,0798 ± 0,0003	0,6384 ± 0,0001	0,4414 ± 0,0004
Glykol-Hexan-Benzol (50:30:20)			
20	1,1054 ± 0,0000	0,7275 ± 0,0001	0,3779 ± 0,0001
40	1,0912 ± 0,0003	0,7094 ± 0,0001	0,3818 ± 0,0001
60	1,0752 ± 0,0002	0,6903 ± 0,0001	0,3849 ± 0,0003
Glykol-Hexan-Benzol (50:15:35)			
20	1,1021 ± 0,0000	0,7936 ± 0,0004	0,3085 ± 0,0004
40	1,0868 ± 0,0002	0,7748 ± 0,0002	0,3120 ± 0,0004
60	1,0707 ± 0,0002	0,7552 ± 0,0002	0,3155 ± 0,0004
Glykol-Benzol			
20	1,0984 ± 0,0006	0,8789 ± 0,0002	0,2195 ± 0,0008
40	1,0829 ± 0,0001	0,8588 ± 0,0001	0,2238 ± 0,0002
60	1,0665 ± 0,0001	0,8374 ± 0,0002	0,2291 ± 0,0003
Glykol-Wasser-Hexan (47,5:2,5:50)			
20	1,1090 ± 0,0002	0,6605 ± 0,0002	0,4485 ± 0,0004
40	1,0947 ± 0,0002	0,6432 ± 0,0004	0,4515 ± 0,0006
60	1,0805 ± 0,0001	0,6262 ± 0,0003	0,4545 ± 0,0004
Glykol-Wasser-Heptan (47,5:2,5:50)			
20	1,1094 ± 0,0001	0,6848 ± 0,0001	0,4246 ± 0,0002
40	1,0952 ± 0,0001	0,6669 ± 0,0001	0,4283 ± 0,0002
60	1,0809 ± 0,0001	0,6504 ± 0,0001	0,4305 ± 0,0002
Glykol-Wasser-Cyclohexan (47,5:2,5:50)			
20	1,1081 ± 0,0001	0,7787 ± 0,0001	0,3294 ± 0,0002
40	1,0935 ± 0,0000	0,7605 ± 0,0001	0,3330 ± 0,0001
60	1,0793 ± 0,0001	0,7412 ± 0,0002	0,3381 ± 0,0003

Tabelle 1 (Fortsetzung)

t °C	Dichte der Alkoholphase	Dichte der KW-Phase	Dichtedifferenz zw. beiden Phasen
Glykol-Wasser-Benzol (47,5:2,5:50)			
20	1,0998 ± 0,0001	0,8789 ± 0,0001	0,2209 ± 0,0002
40	1,0842 ± 0,0000	0,8577 ± 0,0002	0,2265 ± 0,0002
60	1,0685 ± 0,0001	0,8380 ± 0,0003	0,2305 ± 0,0004
Diglykol-Heptan			
20	1,1122 ± 0,0001	0,6848 ± 0,0004	0,4274 ± 0,0005
40	1,0975 ± 0,0001	0,6683 ± 0,0002	0,4292 ± 0,0003
60	1,0817 ± 0,0001	0,6509 ± 0,0001	0,4308 ± 0,0002
Diglykol-Cyclohexan			
20	1,1062 ± 0,0001	0,7786 ± 0,0000	0,3276 ± 0,0001
40	1,0906 ± 0,0001	0,7399 ± 0,0002	0,3307 ± 0,0003
60	1,0743 ± 0,0001	0,7419 ± 0,0004	0,3324 ± 0,0005
Diglykol-Hexan			
20	1,1108 ± 0,0002	0,6600 ± 0,0002	0,4508 ± 0,0004
40	1,0952 ± 0,0000	0,6427 ± 0,0001	0,4525 ± 0,0001
60	1,0800 ± 0,0000	0,6247 ± 0,0002	0,4551 ± 0,0002
Diglykol-Benzol			
20	1,0241 ± 0,0003	0,8892 ± 0,0001	0,1339 ± 0,0004
40	1,0068 ± 0,0002	0,8726 ± 0,0003	0,1342 ± 0,0005
60	0,9833 ± 0,0004	0,8587 ± 0,0002	0,1246 ± 0,0006
Diglykol-Hexan-Benzol (50:45:5)			
20	1,1045 ± 0,0001	0,6728 ± 0,0002	0,4317 ± 0,0003
40	1,0900 ± 0,0002	0,6560 ± 0,0002	0,4340 ± 0,0004
60	1,0738 ± 0,0002	0,6380 ± 0,0002	0,4358 ± 0,0004
Diglykol-Hexan-Benzol (50:30:20)			
20	1,0872 ± 0,0001	0,7214 ± 0,0003	0,3658 ± 0,0004
40	1,0725 ± 0,0001	0,7031 ± 0,0000	0,3694 ± 0,0001
60	1,0571 ± 0,0004	0,6848 ± 0,0001	0,3723 ± 0,0005
Diglykol-Hexan-Benzol (50:15:35)			
20	1,0671 ± 0,0002	0,7849 ± 0,0002	0,2822 ± 0,0004
40	1,0521 ± 0,0001	0,7674 ± 0,0004	0,2847 ± 0,0005
60	1,0359 ± 0,0000	0,7489 ± 0,0002	0,2870 ± 0,0002
Triglykol-Hexan			
20	1,1156 ± 0,0000	0,6600 ± 0,0001	0,4556 ± 0,0001
40	1,0985 ± 0,0000	0,6429 ± 0,0001	0,4556 ± 0,0001
60	1,0805 ± 0,0000	0,6259 ± 0,0003	0,4546 ± 0,0003

Tabelle 1 (Fortsetzung)

t °C	Dichte der Alkoholphase	Dichte der KW-Phase	Dichtedifferenz zw. beiden Phasen
Triglykol-Hexan-Benzol (50:45:5)			
20	1,1093 ± 0,0000	0,6732 ± 0,0003	0,4361 ± 0,0003
40	1,0921 ± 0,0002	0,6562 ± 0,0001	0,4359 ± 0,0003
60	1,0741 ± 0,0003	0,6380 ± 0,0001	0,4361 ± 0,0004
Triglykol-Hexan-Benzol (50:30:20)			
20	1,0881 ± 0,0002	0,7186 ± 0,0001	0,3695 ± 0,0003
40	1,0706 ± 0,0002	0,7012 ± 0,0001	0,3694 ± 0,0003
60	1,0522 ± 0,0002	0,6832 ± 0,0002	0,3690 ± 0,0004
Triglykol-Hexan-Benzol (50:15:35)			
20	1,0625 ± 0,0001	0,7818 ± 0,0002	0,2807 ± 0,0003
40	1,0433 ± 0,0000	0,7648 ± 0,0001	0,2785 ± 0,0001
60	1,0217 ± 0,0001	0,7486 ± 0,0001	0,1731 ± 0,0002

(Die bei den ternären Systemen angegebenen Verhältniszahlen bedeuten Gewichtsverhältnisse in %.)

Tabelle 2

Berechnete Dichten der gesättigten Alkoholphasen nach Gleichung 1

K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	Gew.-% 100	d <sub>th</sub>	d <sub>exp</sub>
Diglykol	Benzol	1,1152	0,8783	0,342	1,0210	1,0241
Diglykol	Benzol	1,1152	0,8785	0,028	0,8835	0,8892
Diglykol	Hexan	1,1152	0,6600	0,0088	1,1085	1,1108
Diglykol	Heptan	1,1152	0,6828	0,0059	1,1115	1,1122
Diglykol	Cyclohexan	1,1152	0,7784	0,0194	1,1060	1,1062
Glykol	Benzol	1,1132	0,8783	0,0551	1,0970	1,0984
Glykol	Benzol	1,1132	0,8783	0,0010	0,8785	0,8789
Glykol	Hexan	1,1132	0,6600	0,0025	1,1114	1,1119
Glykol	Heptan	1,1132	0,6828	0,0014	1,1122	1,1117
Glykol	Cyclohexan	1,1132	0,7784	0,0057	1,1104	1,1107
Glykol	Cyclohexan	1,1132	0,8111	0,0212	1,1081	1,1064
Methanol	Cyclohexan	0,7914	0,7784	0,334	0,7871	0,7800
Methanol	Cyclohexan	0,7914	0,7784	0,039	0,7789	0,7772

von OTTO<sup>2)</sup>, mit Diglykol von OELKE<sup>3)</sup> und vom System Methanol-Cyclohexan von JONES<sup>4)</sup>.

<sup>2)</sup> R. OTTO, Diplomarbeit 1956 Universität, Leipzig.

<sup>3)</sup> G. OELKE, Diplomarbeit 1956 Universität, Leipzig.

<sup>4)</sup> D. C. JONES, J. chem. Soc. London **131**, 1316 (1930).

Tabelle 3  
 Berechnete Mittelwerte der Dichten der beiden Phasen binärer und ternärer Flüssigkeitsgemische

t °C	Dichte der Alkoholphase	Dichte der KW-Phase	Mittelwert $\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)$	Differenz d. Mittelwerte
Methanol-Heptan				
20	0,7564 ± 1	0,6875 ± 0	0,7221 ± 1	
30	0,7413 ± 1	0,6800 ± 0	0,7107 ± 1	0,0114 ± 1
40	0,7241 ± 1	0,6746 ± 0	0,6994 ± 1	0,0113 ± 1
45	0,7148 ± 1	0,6723 ± 2	0,6936 ± 2	0,0058 ± 2
Methanol-Cyclohexan				
20	0,7800 ± 0	0,7772 ± 1	0,7786 ± 1	
30	0,7690 ± 1	0,7671 ± 1	0,7681 ± 1	0,0105 ± 2
35	0,7635 ± 1	0,7621 ± 1	0,7628 ± 1	0,0053 ± 2
40	0,7579 ± 1	0,7569 ± 0	0,7574 ± 1	0,0054 ± 2
Methanol-Wasser-Heptan (40:10:50)				
20	0,8431 ± 2	0,6839 ± 1	0,7635 ± 2	
40	0,8251 ± 2	0,6674 ± 1	0,7462 ± 2	0,0173 ± 3
60	0,8071 ± 3	0,6504 ± 1	0,7288 ± 2	0,0174 ± 4
Glykol-Cyclohexen				
20	1,1064 ± 1	0,8115 ± 1	0,9589 ± 1	
40	1,0910 ± 0	0,7932 ± 1	0,9421 ± 1	0,0168 ± 2
60	1,0758 ± 2	0,7752 ± 1	0,9255 ± 2	0,0166 ± 2
Glykol-Benzol				
20	1,0984 ± 6	0,8789 ± 2	0,9887 ± 4	
40	1,0829 ± 1	0,8588 ± 1	0,9709 ± 1	0,0178 ± 5
60	1,0665 ± 1	0,8374 ± 2	0,9520 ± 2	0,0189 ± 3
Diglykol-Hexan				
20	1,1108 ± 2	0,6600 ± 2	0,8854 ± 2	
40	1,0952 ± 0	0,6427 ± 1	0,8690 ± 1	0,0164 ± 3
60	1,0800 ± 0	0,6249 ± 2	0,8525 ± 1	0,0165 ± 2
Diglykol-Cyclohexan				
20	1,1062 ± 1	0,7786 ± 0	0,9424 ± 1	
40	1,0906 ± 1	0,7599 ± 2	0,9253 ± 2	0,0171 ± 2
60	1,0743 ± 1	0,7419 ± 4	0,9081 ± 3	0,0172 ± 4
Triglykol-Hexan				
20	1,1156 ± 0	0,6600 ± 1	0,8878 ± 1	
40	1,0985 ± 0	0,6429 ± 1	0,8707 ± 1	0,0171 ± 1
60	1,0805 ± 0	0,6259 ± 3	0,8532 ± 3	0,0175 ± 2
Triglykol-Hexan-Benzol				
20	1,0881 ± 2	0,7186 ± 1	0,9034 ± 2	
40	1,0706 ± 2	0,7012 ± 1	0,8859 ± 2	0,0175 ± 3
60	1,0522 ± 2	0,6832 ± 1	0,8677 ± 2	0,0182 ± 3

Die angegebenen Fehler beziehen sich auf die 4. Stelle nach dem Komma

Die CAILLETET-MATHIASsche Regel besagt, daß die Mittelwerte der Dichten zweier im Gleichgewicht befindlichen Phasen im Temperatur-Dichte-Diagramm eine Gerade bilden.

Aus der Tab. 3 und der Abb. 2, der graphischen Darstellung der Abhängigkeit der mittleren Dichte beider Phasen von der Temperatur geht hervor, daß die CAILLETET-MATHIASsche Regel bei den untersuchten binären und ternären Systemen erfüllt ist. Die kritischen Mischungspunkte, die die Endpunkte der mittleren Dichten binärer oder ternärer Systeme in Temperatur-Dichte-Diagramm bedeuten, sind:

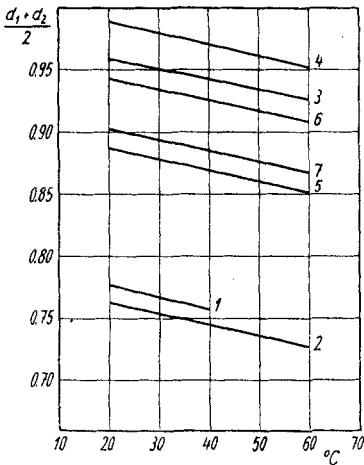


Abb. 2. Abhängigkeit der mittleren Dichte binärer und ternärer flüssiger Gemische von der Temperatur. 1. Methanol-Cyclohexan; 2. Methanol-Wasser-Heptan (40:10:50 Gew.-%); 3. Glykol-Cyclohexan; 4. Glykol-Benzol; 5. Diglykol-Hexan; 6. Diglykol-Cyclohexan; 7. Triglykol-Hexan-Benzol

Tabelle 4  
Kritische Mischungspunkte

System	t° C	Autor
Methanol-Hexan . . . . .	32,55	5)
Methanol-Cyclohexan . . . . .	45,85	6)
Methanol-Heptan . . . . .	51,0	6)
Methanol-Wasser-Benzol . . . . . (40:10:50 Gew.-%)	56,8	7)
Diglykol-Benzol . . . . .	88,5	8)
Triglykol-Benzol . . . . .	18,0	9)
Triglykol-Benzol-Hexan . . . . . (50:49:1 Gew.-%)	20,0	9)
Triglykol-Benzol-Hexan) . . . . . (50:47:3 Gew.-%)	40,0	9)
Triglykol-Benzol-Hexan) . . . . .	60,0	9)

### Zusammenfassung

Es wurden die Dichten binärer und ternärer Gemische, die als aromatischer Kohlenwasserstoff Benzol und als alkohol. Komponente Methanol, Glykol, Diglykol oder Triglykol enthalten, zwischen 20 und 60° C gemessen. Die Dichten der mit Benzol gesättigten Alkoholphasen

5) W. SZEMENTSCHENKOW, E. DAWIDOWSKJA, Kolloid-Z. **68**, 273 (1934).

6) L. SIEG, Chemie-Ingenieur-Technik, **23**, 112 (1951).

7) G. LIPPERT, Diplomarbeit 1956 Universität, Leipzig.

8) G. C. JOHNSON, A. W. FRANCIS, Ind. Engng. Chem. **46**, 1662 (1954).

9) A. DRECHSLER, Privatmitteilung.

wurden nach einer angegebenen Mischungsformel berechnet und zeigen Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Die CAILLETET-MATHIASsche Regel gilt für alle untersuchten Systeme.

*Leipzig, Institut für organisch-chemische Industrie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1956.