

# Zur Kenntnis quaternärer und quinternärer Systeme.

Das System Alkohol, Äther, Wasser, Schwefelsäure, Äthylschwefelsäure bei 0°

von

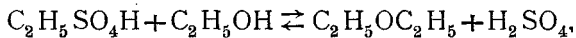
**R. Kremann.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1910.)

Gelegentlich von Versuchen über die Ätherbildung durch Einwirkung von Alkohol auf Äthylschwefelsäure nach:



über die demnächst berichtet werden soll, wurde die Beobachtung gemacht, daß nach einiger Zeit der Versuchsdauer in der zu Anfang der Reaktion homogenen Flüssigkeit Schichtenbildung eintrat. Die vier an obiger Reaktion teilnehmenden Stoffe sind in allen Verhältnissen mischbar. Die Schichtenbildung ist lediglich bedingt durch Wasserbildung nach der fast momentan sich abspielenden Reaktion der Rückbildung von Äthylschwefelsäure aus Alkohol und der nach obiger Reaktion gebildeten Schwefelsäure.

Das in dem Reaktionsgemisch sich im Verlaufe der Zeit anreichernde Wasser grenzt bei bestimmter Temperatur ein Konzentrationsintervall der Nichtmischbarkeit der genannten fünf Stoffe ab. Um dieses Intervall in großen Zügen festzulegen, sich hierbei aber von den stets vonstatten gehenden Reaktionen frei zu machen, wurde zunächst die Versuchstemperatur von 0° gewählt. Für diese Temperatur ist anzunehmen, daß beim Zusammenbringen einzelner genannter fünf Stoffe während der

Versuchsdauer keine chemische Reaktion eintritt, so daß es gelingt, für diese Temperatur die rein physikalischen Gleichgewichte dieser Stoffe festzulegen. Es wurden im folgenden zur Abgrenzung des Konzentrationsintervalles der Nichtmischbarkeit nachstehende rein ternäre Systeme untersucht:

1. Zunehmende Löslichkeit von Äther und Wasser durch Zusatz steigender Mengen von Alkohol, wodurch das ternäre System Äther-Wasser-Alkohol bei 0° festgelegt wurde.

2. Zunehmende Löslichkeit von Äther und Wasser durch Zusatz von steigenden Mengen Schwefelsäure, wodurch das ternäre System Äther-Wasser-Schwefelsäure festgelegt wurde.

Die Methode der Versuche war die folgende: Verschiedene wechselnde Mengen von Äther und Wasser befanden sich in einer Glaseprouvette mit eingeschliffenem Glasstopfen, der zwei Öffnungen hatte. Durch die eine ging ein Glasrührer, mit dem die beiden nicht mischbaren Stoffe Äther-Wasser zu einer trüben Emulsion gerührt wurden. Durch die zweite Öffnung wurde nun tropfenweise absoluter Alkohol oder wasserfreie Schwefelsäure zugegeben, bis eben Klärung eintrat. Dieser Punkt wurde als Gleichgewichtspunkt der zwei flüssigen Phasen mit der homogenen Phase angesehen. Die zugehörigen Mengen, beziehungsweise Konzentrationen der betreffenden drei Stoffe sind in den sechs ersten Spalten der folgenden Tabellen 1 und 2 verzeichnet.

Um die graphische Darstellung quaternärer Systeme zu bewerkstelligen, bedienen wir uns nach F. Schreinemakers<sup>1</sup> eines Tetraeders, dessen vier Seitenflächen die vier ternären Gleichgewichte

1. Wasser-Alkohol-Äther,
2. Wasser-Schwefelsäure-Äther,
3. Wasser-Alkohol-Schwefelsäure,
4. Äther-Alkohol-Schwefelsäure

darstellen. Die sechs Seitenkanten entsprechen bekanntlich den sechs binären Systemen, die vier Eckpunkte des Tetraeders den vier reinen Stoffen, während alle quaternären Punkte in den vom Tetraeder eingeschlossenen Raum zu liegen kommen.

<sup>1</sup> Zeitschrift für physik. Chemie, 59, 641 (1907).

Tabelle 1.

Die ternären Gleichgewichte zwischen Äther, Wasser und Alkohol bei 0°.

Nummer	Menge von			Gesamtmenge	Prozent			Prozent H <sub>2</sub> O bezogen auf Alkohol+H <sub>2</sub> O = 100 Teile	$\sqrt[3]{\frac{\text{Dasselbe} \times}{3}}$	Prozent Alkohol $\sqrt{2}$
	Äther	Wasser	Alkohol		Äther	Wasser	Alkohol			
1	7.00	0.05	0.00	7.05	99.8	0.7	0.0	—	0.4	—
2	0.10	10.00	0.00	10.10	99.0	1.0	99.0	—	57.6	—
3	7.00	1.00	2.19	10.19	68.7	9.8	21.5	12.5	7.2	15.2
4	3.50	5.00	3.42	11.92	29.4	41.9	28.7	58.8	33.9	20.3
5	2.45	7.00	3.46	12.91	19.0	54.2	26.8	74.1	42.8	18.9
6	2.17	7.00	3.34	12.51	17.3	56.0	26.7	76.4	44.1	18.9
7	4.9	3.00	3.15	11.14	44.3	27.2	28.5	38.1	22.0	20.2
8	2.1	7.00	3.26	12.36	17.0	56.6	26.4	76.9	44.4	18.7
9	1.4	8.00	2.59	11.99	11.9	66.7	21.6	84.9	49.0	15.3
10	5.6	2.00	2.83	10.43	53.7	19.2	27.1	26.3	15.2	19.2
11	0.7	9.00	1.12	10.82	6.5	83.2	10.3	92.8	53.5	73.8
12	1.05	6.00	2.07	9.12	11.5	65.8	22.7	85.1	49.1	16.1

Tabelle 2.

Die ternären Gleichgewichte zwischen Äther, Wasser und Schwefelsäure bei 0°.

Nummer	Menge von			Gesamtmenge	Prozent			Prozent Wasser bezogen auf Alkohol+H <sub>2</sub> O = 100 Teile	$\sqrt[3]{\frac{\text{Dasselbe} \times}{3}}$	Prozent Alkohol $\sqrt{2}$
	Äther	Wasser	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Äther	Wasser	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
1	2.10	3.00	3.59	8.69	24.2	34.5	41.3	58.8	33.9	29.2
2	3.50	5.00	5.61	14.11	24.8	35.4	39.8	57.5	33.2	28.2
3	5.60	2.00	5.15	12.75	43.9	15.7	40.4	26.3	15.2	28.6
4	4.55	3.50	5.34	13.39	34.0	26.1	39.9	43.4	25.1	28.3
5	2.45	6.50	6.26	15.21	16.1	42.7	41.2	72.6	41.9	29.1
6	0.70	9.00	1.84	11.54	6.1	78.0	15.9	92.8	53.6	11.2
7	6.30	1.00	4.42	11.72	53.8	8.5	37.7	13.6	7.9	26.7

Tabelle 3.

Die quaternären Gleichgewichte zwischen Äther, Wasser, Alkohol und Schwefelsäure bei 0°.

Menge von				Gesamtmenge				Prozent					Prozent	
Äther	Wasser	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Alkohol	Äther	Wasser	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Alkohol	Äther + 1/3 H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1/8 H <sub>2</sub> O	Alkohol + 1/8 H <sub>2</sub> O	Äther-Wasser 2	Alkohol-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
2.8	4.0	0.92	2.76	10.39	27.0	38.5	8.5	25.7	39.8	21.7	38.5	5.3	+8.5	
2.8	4.0	1.84	2.43	11.07	25.3	36.1	16.6	21.9	37.3	28.6	34.1	5.4	+2.6	
2.8	4.0	2.76	1.99	11.55	24.3	34.6	23.9	17.2	35.3	35.4	28.7	5.2	-3.3	
2.8	4.0	3.52	0.88	11.20	25.0	35.7	31.4	7.9	37.0	43.4	19.6	5.4	-12.8	

Tabelle 4.

Die quinternären Gleichgewichte zwischen Äther, Wasser, Alkohol, Äthylschwefelsäure und Schwefelsäure bei 0°.

Menge von				Gewichtsprozente						P r o z e n t e			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Äther	Wasser	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Alkohol + Äthylschwefelsäure	Gesamtmenge	Äther	Wasser	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Alkohol + Äthylschwefelsäure	Äther + 1/3 H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1/3 H <sub>2</sub> O	Alkohol + Äthylschwefelsäure + 1/3 H <sub>2</sub> O	Äther-H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Alkohol + Äthylschwefelsäure
2·87	4·0	3·68	1·50	12·05	23·8	32·2	30·5	12·5	34·9	41·6	23·5	4·7	+9
2·87	4·0	2·21	2·68	11·26	24·4	34·0	18·8	22·8	35·7	30·1	34·2	4·8	-2
2·87	4·0	0·92	3·32	11·11	25·8	36·0	8·3	29·9	37·8	20·3	41·9	5·1	-11

Tabelle 5.

Die quaternären Gleichgewichte zwischen Äther, Wasser, Alkohol und Äthylschwefelsäure bei 0°.

Nummer	Menge von				Gesamtmenge	Prozent			Prozent Wasser bezogen auf Wasser + Alkohol + Äthylschwefelsäure = 100 Teile	Dasselbe $\times \frac{\sqrt{3}}{3}$	Prozent Alkohol $\frac{\sqrt{2}}{\quad}$
	Äther	Wasser	Alkohol + Äthylschwefelsäure			Äther	Wasser	Alkohol + Äthylschwefelsäure			
1	3·57	5·0	4·61	13·18	27·0	37·9	35·0	58·3	33·6	24·7	
2	3·57	2·5	3·33	9·40	38·0	26·6	35·4	41·2	23·7	25·0	
3	1·75	5·0	3·86	10·61	16·5	47·1	36·4	74·4	42·6	25·7	
4	0·84	5·0	2·79	8·63	9·8	57·9	32·3	85·4	49·3	22·8	

Von den binären Systemen interessiert uns nur das System Äther-Wasser, weil nur diese zwei Stoffe unmischbar sind, von den vier ternären nur die Systeme 1 und 2, weil nur diese Unmischbarkeitsflächen aufweisen. Tragen wir nun in den Seitenflächen eines Tetraeders von der Kantenlänge 100 *mm* die genannten zwei ternären Systeme auf, erhalten wir auf zwei Flächen die Löslichkeitskurven von Äther und Wasser bei Zusatz von Alkohol, beziehungsweise Schwefelsäure. Um die räumlichen Verhältnisse in die Ebene zu projizieren, bedienen wir uns am besten zweierlei Projektionen,<sup>1</sup> indem wir das Tetraeder auf die Wasser (*W*) entsprechende Spitze stellen und in eine der Alkohol-Äther-Schwefelsäure (*AES*)-Fläche parallele Ebene projizieren (Fig. 1), oder indem wir das Tetraeder auf die Äther-Wasser (*EW*) entsprechende Kante stellen und in eine ihr parallele Ebene projizieren (Fig. 2).

In der Fig. 1 entspricht die Äther-Wasserkante der Linie *EW*, die Äther-Alkoholkante der Linie *EA*, das gleichschenkelige Dreieck *EWA* dem ternären System Äther-Wasser-Alkohol, das Dreieck *EWS* dem System Äther-Wasser-

<sup>1</sup> Vgl. R. Kremann, Leitfaden der graphischen Chemie, Fig. 4. Bornträger, Berlin 1910.

Schwefelsäure. Um nun ternäre Gleichgewichtspunkte, wie selbe in Tabelle 1 und 2 mitgeteilt sind, in der Projektion Fig. 1 zu konstruieren, trägt man von  $E$  aus in dem um  $\frac{\sqrt{3}}{3}$  verminderten Maßstab gegenüber dem Maßstab der Raumfigur, für den  $1\% = 1\text{ mm}$  war (Spalte 9 der Tabelle 1 und 2), den

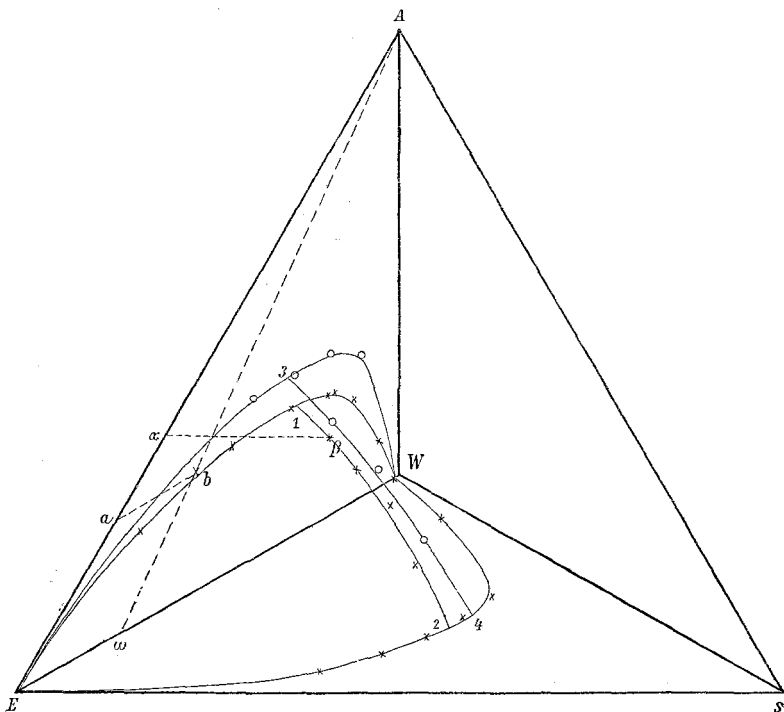


Fig. 1.

Prozentgehalt an Wasser umgerechnet auf die Mengen Wasser und Äther allein = 100 Teilen auf, etwa  $w$ , verbindet  $w$  mit  $A$  (100 Teilen, also reinem Alkohol entsprechend). Nun trägt man von  $E$  aus auf  $AE$  den Prozentgehalt an Alkohol  $a$  auf, und zwar im Maßstab der Raumfigur, zieht von  $a$  eine Parallele zu  $EW$ ; ihr Schnittpunkt  $b$  mit der Geraden  $Aw$  stellt die Konzentration des betreffenden ternären Punktes dar. Man erhält so in Fig. 1 die Projektionen der Löslichkeitskurven von Äther-Wasser bei Zusatz von Alkohol als Kurve  $E1W$ ,

beziehungsweise von Äther-Wasser bei Zusatz von Schwefelsäure als Kurve  $E2W$ .

Bei der Projektion Fig. 2 erhält man die gleichen Kurven dadurch, daß man die auf Äther-Wasser = 100 Teilen umgerechneten Prozent Wasser im Maßstab der Raumfigur (Spalte

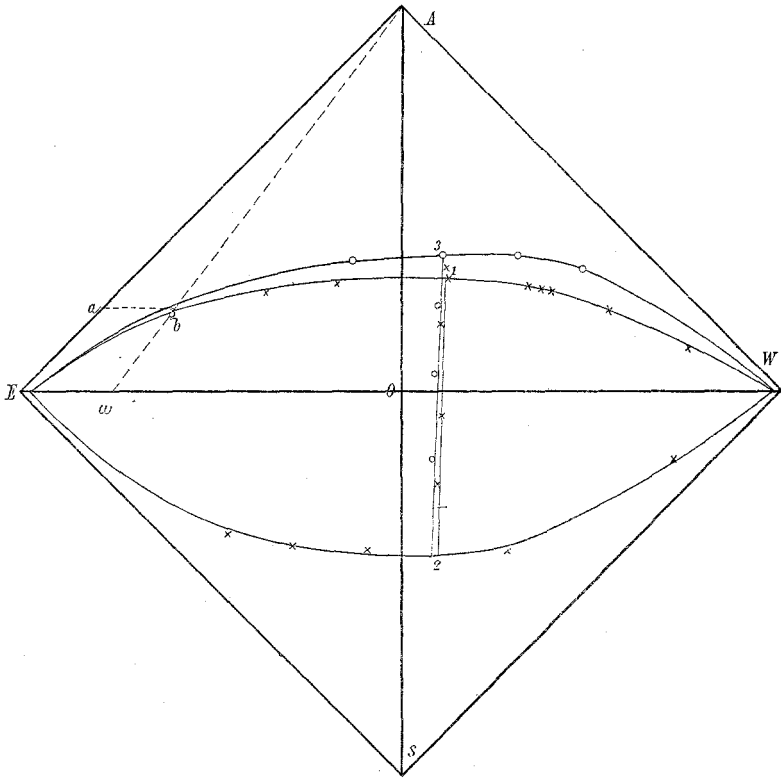


Fig. 2.

8 der Tabellen 1 und 2) von  $E$  aus aufträgt, den erhaltenen Punkt  $w$  mit  $A$  verbindet und von  $E$  aus in dem um  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  verminderten Maßstab (Spalte 10 der Tabellen 1 und 2) der Raumfigur den Prozentgehalt an Alkohol in der ternären Mischung auf  $EA$  aufträgt:  $Ea$ , von  $a$  aus eine Parallele zu  $EW$  zieht. Ihr Schnittpunkt  $b$  entspricht dann dem betreffenden Gleichgewichtspunkt. Um nun durch quaternäre Gleichgewichtspunkte das



Konzentrationsintervall der Unmischbarkeit abzugrenzen, wurden zu einer bestimmten Menge einer konstant zusammengesetzten Mischung von Äther und Wasser (60·2% Wasser und 39·8% Äther) wechselnde Mengen Schwefelsäure zugegeben und in den verschiedenen Fällen nach der eingangs erwähnten Methode die Klärungspunkte bei sukzessiver Zugabe von Alkohol bestimmt. Die diesen quaternären Punkten entsprechenden Stoffmengen sowie die aus der Gesamtmenge berechneten Prozentgehalte sind in der Tabelle 3 mitgeteilt. Der geometrische Ort dieser Punkte, die bei der Raumdarstellung in dem vom Tetraeder eingeschlossenen Raum liegen, sind in Projektion in den Fig. 1 und 2 durch die Kurven 1–2 dargestellt. Dieselben sind in Fig. 1 in der Weise zu konstruieren, daß man zu den Prozentgehalten von Alkohol, Äther und Schwefelsäure je den dritten Teil des Prozentgehaltes an Wasser addiert (Spalten 10, 11, 12 der Tabelle 3) und die für Alkohol so erhaltene Zahl im Maßstab der Raumfigur von  $E$  aus auf  $AE$  aufträgt:  $\alpha$ , von  $\alpha$  aus zur Projektion der Kante  $ES$  eine Parallele zieht und auf dieser die für Schwefelsäure erhaltene Zahl (Prozent an  $H_2SO_4 + \frac{1}{3}\%$   $H_2O$ ) im Maßstab der Raumfigur von  $\alpha$  aus aufträgt. Der so erhaltene Punkt  $\beta$  entspricht dem gesuchten quaternären Punkt. In Fig. 2 erfolgt die Konstruktion der quaternären Punkte dadurch, daß man von  $O$  als Koordinatenursprung auf  $OW$  die Hälfte des Unterschiedes der Prozentgehalte von Wasser-Äther als Abszissen auf  $OA$ , die Hälfte der Differenzen der Prozentgehalte von Alkohol-Schwefelsäure als Ordinaten aufträgt.

Um nun die quaternären Gleichgewichte Äther-Wasser-Alkohol-Äthylschwefelsäure und die quinternären Gleichgewichte Äther-Wasser-Alkohol-Äthylschwefelsäure-Schwefelsäure kennen zu lernen, wurden die Versuche der Tabellen 1 und 3 in der Weise wiederholt, daß die Klärung wechselnder Mengen von Äther und Wasser, beziehungsweise die Mengen konstanten Verhältnisses von Äther und Wasser mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure statt durch Zusatz von Alkohol durch sukzessiven Zusatz einer Mischung konstanter Zusammensetzung von Alkohol und Äthylschwefelsäure (53·7% Alkohol und 46·3% Äthylschwefelsäure) erzielt wurde. Die dies-

bezüglichen, gleichfalls bei 0° durchgeführten Versuche sind in der Tabelle 4, beziehungsweise 5 niedergelegt.

Um die graphische Darstellung zu vereinfachen, ist die genannte Mischung von Alkohol und Äthylschwefelsäure als ein konstant zusammengesetzter, unabhängiger Bestandteil aufgefaßt worden, so daß das eigentlich quaternäre System (Tabelle 4) und das quinternäre System (Tabelle 5) durch ein ternäres, beziehungsweise quaternäres dargestellt werden kann, in denen als dritter, beziehungsweise vierter Stoff statt wie bei früheren Versuchen (Tabelle 1 und 3) reiner Alkohol, nunmehr ein Gemenge konstanter Zusammensetzung von 53·7% Alkohol und 46·3% Äthylschwefelsäure vorhanden ist. Die unter dieser Voraussetzung berechneten Versuchsdaten sind dann leicht in Fig. 1 und 2 nach den früher mitgeteilten Angaben für die Konstruktion ternärer, beziehungsweise quaternärer Mischungen für die beiden Projektionen einzutragen. Die Kurven *E3W* stellen das quaternäre System Äther-Wasser-Äthylschwefelsäure-Alkohol, die Kurven 3, 4 das quinternäre System Äther-Wasser-Äthylschwefelsäure-Alkohol-Schwefelsäure dar, bei welchen Systemen, wie erwähnt, das Verhältnis zwischen Alkohol und Äthylschwefelsäure  $\frac{53 \cdot 7}{46 \cdot 3}$  ist. Für zwischenliegende Werte des Verhältnisses bis zu reinem Alkohol, wie solche für die Ätherdarstellung von Bedeutung sind, können leicht aus vorliegenden Daten durch Interpolation innerhalb der Fläche *E31W*, beziehungsweise 1, 2, 3, 4 die betreffenden Klärungskurven ermittelt werden.

---