

Das Schmelzdiagramm des Systems Dimethyloxalat—Wasser

Von

Anton Skrabal

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1916)

Gelegentlich der in der vorausgehenden Arbeit niedergelegten kinetischen Untersuchung über die Kinetik der Verseifung des Oxalsäuremethylesters erschien die Kenntnis der Löslichkeit dieses Esters in Wasser wünschenswert. Da ich entsprechende Angaben in der Literatur nicht vorfand, habe ich die Gleichgewichte fest—flüssig nach den bekannten Methoden der thermischen Analyse¹ untersucht. Das Ergebnis ist in nachstehender Tabelle kurz mitgeteilt.

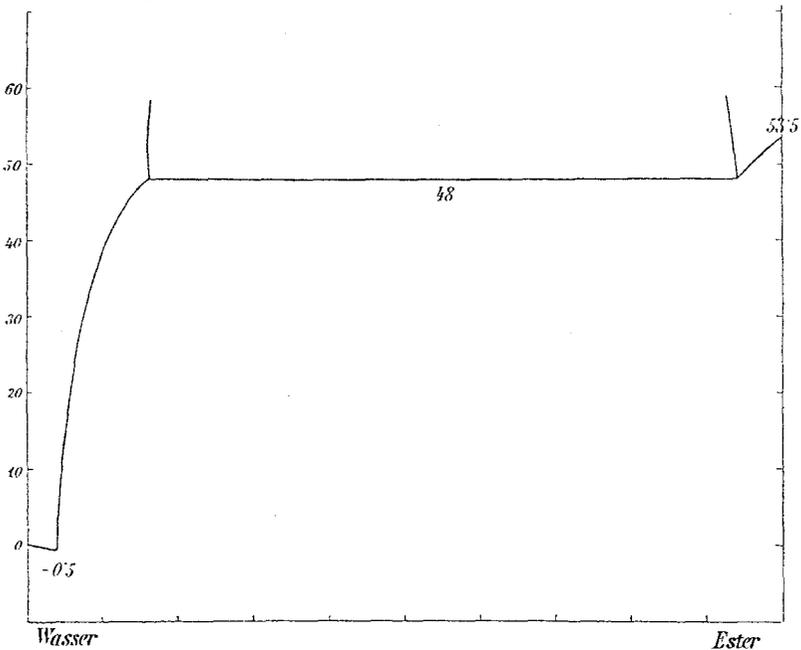
Gewicht der Mischung	Gewichts- prozente Ester	Gleichgewichts- temperatur fest—flüssig	Anmerkung
8·318	100·0	53·5	} Schmelze homogen
8·518	97·7	50·5	
8·918	93·3	48·0	Entmischung der Schmelze bei 55°

¹ Siehe z. B. R. Kremann, Über die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen. Stuttgart 1909.

Gewicht der Mischung	Gewichts- prozent Ester	Gleichgewichts- temperatur fest—flüssig	Anmerkung
10·918	76·2	48·0	} Schmelze zweiphasig
12·918	64·4	48·0	
17·918	46·5	48·0	
22·918	36·3	48·0	
27·918	29·8	48·0	
13·002	23·1	48·0	} Schmelze zweiphasig
15·002	19·2	48·0	
17·002	17·7	48·0	
19·002	15·8	44·5	} Lösung homogen
21·002	12·5	38·0	
18·002	16·7	48·0	} Lösung homogen
23·002	13·0	41·5	
28·002	10·7	36·0	
11·000	9·1	37·0	} Lösung homogen
16·000	6·3	15·5	
16·056	6·6	21·5	} Lösung homogen. Sekun- därer, eutektischer Haltepunkt bei -0·5
21·056	5·0	9·5	
26·056	4·1	1·5	

Zu den gefundenen Zahlen ist folgendes zu bemerken: Die Verseifung des Esters durch Wasser erfolgt mit einer solchen Geschwindigkeit, daß sie nicht mehr vernachlässigt werden kann. Sie bedingt, daß die Gleichgewichtstemperaturen fest—flüssig wesentlich und um so erheblicher zu tief gefunden werden, je älter die Lösung und je weiter damit die Verseifung vorgeschritten ist. Durch die teilweise Verseifung des Esters ist der tatsächliche Prozentgehalt an letzterem geringer als der aus den Einwägen sich berechnende und die gefundenen Gleichgewichtstemperaturen bedeuten demgemäß äußere Grenzpunkte, oberhalb welcher das Zustandsfeld

der homogenen Lösung (Schmelze), beziehungsweise der beiden flüssigen Schichten zu liegen kommt. Diese Grenzpunkte sind ihrer Lage nach von der Vorgeschichte der Lösung, aus welcher Krystallisation erfolgte, abhängig und liegen den wahren Gleichgewichtspunkten um so näher, je jünger die Lösung und je tiefer die Temperatur während ihrer Vorbehandlung gewesen ist.



Die im Zustandsdiagramm (siehe die Figur) eingezeichneten Gleichgewichtskurven fest—flüssig wurden durch Verbindung der dem Flüssigkeitsfelde zunächst gelegenen Punkte erhalten. Das Schmelzdiagramm läßt folgendes erkennen:

Dimethyloxalat und Wasser sind im flüssigen Zustande begrenzt ineinander löslich.

Der Schmelzpunkt des Esters liegt bei $53,5^\circ$. Durch Wasserzusatz wird er bis auf 48° herabgedrückt, bei welcher Temperatur aus der entmischten Schmelze der Ester auskrystallisiert.

Das Eutektikum Wasser—Ester schmilzt bei $-0,5^\circ$ und entspricht 4% Ester.

Die Mischungslücke im Flüssigkeitsfelde ist eine sehr ausgedehnte und reicht bei 48° von ungefähr 16 bis 94% Ester. Bis 60° verringert sich ihr Bereich nur unwesentlich. Bei höherer Temperatur konnten die Grenzen der Mischungslücke nicht festgestellt werden, weil der Ester mit zunehmender Temperatur nicht nur rasch verseift, sondern auch unter lebhafter Gasentwicklung zerfällt.
