

# Das Gleichgewicht in binären Systemen mit Erythrit als Komponente

Von

N. A. PUSCHIN und M. DEZELIC

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Zagreb<sup>1</sup>

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1932)

Von allen binären Systemen, die Erythrit enthalten, scheint bis jetzt nur ein System<sup>1</sup> untersucht zu sein, u. zw. Erythrit—Wasser. In der vorliegenden Arbeit ist mittels der Methode der thermischen Analyse das Gleichgewicht einiger binärer Systeme untersucht, die einerseits aus Erythrit und andererseits aus *o*- und *p*-Phenylendiamin, Harnstoff, Urethan, Phenol, Resorzin, Benzoesäure, Zimtsäure, Mono- und Trichloressigsäure, Pikrinsäure, Palmitin- und andere Fettsäuren, Mannit und Antimontribromid zusammengesetzt sind. Untersucht wurden vollständige Abkühlungskurven, die Dauer der vollständigen Kristallisation und, wo es kontrollehalber nötig war, auch die Auftautemperatur und die Temperatur des Verschwindens der letzten Kristalle.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

$t_1$  = die Temperatur der Ausscheidung der ersten Kristalle aus der Mischung,

$t_2$  = die Temperatur der eutektischen bzw. der vollständigen Kristallisation,

$z$  = die Dauer der eutektischen bzw. der vollständigen Kristallisation für 1 g Substanz, in Minuten ausgedrückt.

Tabelle 1.

		Erythrit—Mannit.					
Mol.-%	Mannit . . . . .	0	10	16	20	30	40
$t_1$	. . . . .	118	114·5	112	111	121·5	131
$t_2$	. . . . .	—	110	111	111	111	109
$z$	. . . . .	—	0·8	1·4	2·0	1·6	1·1
Mol.-%	Mannit . . . . .	50	60	70	80	90	100
$t_1$	. . . . .	140	147	152	157	161	164
$t_2$	. . . . .	100	100	80	85	—	—
$z$	. . . . .	0·8	0·7	—	—	—	—

<sup>1</sup> PUSCHIN and GLAGOLEVA, Journ. Chem. Soc. London 121, 1922, S. 2813.

Tabelle 2.

## Erythrit—Phenol.

Mol.-% Phenol . . . . .	0	10	20	30	40	50
$t_1$ . . . . .	118	114·5	112	110	108	105·5
$t_2$ . . . . .	—	—	33	32	33	36
$z$ . . . . .	—	—	—	0·4	0·4	0·8
Mol.-% Phenol . . . . .	60	70	80	90	100	
$t_1$ . . . . .	103·2	98	88	69	41	
$t_2$ . . . . .	37	37	37	38	—	
$z$ . . . . .	1·2	1·5	1·7	2·2	—	

Tabelle 3.

## Erythrit—Resorzin.

Mol.-% Resorzin . . . . .	0	10	20	30	40	50
$t_1$ . . . . .	118	114	110	105	98	89·5
$t_2$ . . . . .	—	74	74	77·5	78	79
$z$ . . . . .	—	—	0·8	1·0	1·4	1·6
Mol.-% Resorzin . . . . .	60	70	80	90	100	
$t_1$ . . . . .	80	85	94	102·5	111	
$t_2$ . . . . .	79	79	65	—	—	
$z$ . . . . .	1·9	1·5	1·0	—	—	

Tabelle 4.

## Erythrit—Monochloressigsäure.

Mol.-% Monochloressigsäure	0	10	20	30	40	50
$t_1$ . . . . .	118	114	110	105	98	89
$t_2$ . . . . .	—	—	—	—	—	—
$z$ . . . . .	—	—	—	—	—	—
Mol.-% Monochloressigsäure	60	70	80	90	100	
$t_1$ . . . . .	78	66	44·5	55	62	
$t_2$ . . . . .	32	36	44·5	43·5	—	
$z$ . . . . .	1·0	1·6	2·0	1·0	—	

Tabelle 5.

## Erythrit—Trichloressigsäure.

Mol.-% Trichloressigsäure .	0	10	30	40	50	60
$t_1$ . . . . .	118	114	106	97	85	74
Mol.-% Trichloressigsäure .	70	80	85	90	100	
$t_1$ . . . . .	64	55	52	54	58	

Tabelle 6.

## Erythrit—Palmitinsäure.

Mol.-% Palmitinsäure . . . . .	0	10	20	30	40	50
Untere Schicht $t_1$ . . . . .	118	118	118	118	118	118
$z$ . . . . .	—	1.7	1.2	0.8	0.5	0.4
Obere Schicht $t_1$ . . . . .	—	58	58	58	58	58
$z$ . . . . .	—	—	—	0.6	0.8	1.0
Mol.-% Palmitinsäure . . . . .	60	70	80	90	100	
Untere Schicht $t_1$ . . . . .	118	118	118	118	—	
$z$ . . . . .	0.3	—	—	—	—	
Obere Schicht $t_1$ . . . . .	58	58	58	58	58	
$z$ . . . . .	1.2	1.3	1.6	2.1	—	

Tabelle 7.

## Erythrit—Benzoesäure.

Mol.-% Benzoesäure . . . . .	0	10	20	30	40	50
$t_1$ . . . . .	118	116.5	115.5	114.2	113.5	113
$t_2$ . . . . .	—	—	—	111.5	112	112
$z$ . . . . .	—	—	—	0.8	1.0	1.2
Mol.-% Benzoesäure . . . . .	60	65	70	80	90	100
$t_1$ . . . . .	112.6	112.9	114.2	116.5	118.5	121
$t_2$ . . . . .	112	112	112	110	—	—
$z$ . . . . .	1.2	1.3	0.8	—	—	—

Tabelle 8.

## Erythrit—Zimtsäure.

Mol.-% Zimtsäure . . . . .	0	10	20	30	40	50
$t_1$ . . . . .	118	120	122	123	123.5	124.5
$t_2$ . . . . .	—	118	118	118	118	117
$z$ . . . . .	—	2.3	1.7	1.4	1.0	0.7
Mol.-% Zimtsäure . . . . .	60	70	80	90	100	
$t_1$ . . . . .	125.5	126.5	128	130	132	
$t_2$ . . . . .	116	110	106	105	—	
$z$ . . . . .	—	—	—	—	—	

Tabelle 9.

## Erythrit—Harnstoff.

Mol.-% Harnstoff . . . . .	0	10	20	30	40	50
$t_1$ . . . . .	118	114.5	111.5	107	101	94
$t_2$ . . . . .	—	—	—	59	67	75
$z$ . . . . .	—	—	—	—	0.7	0.9
Mol.-% Harnstoff . . . . .	60	70	80	90	110	
$t_1$ . . . . .	86.5	78	99	117	132	
$t_2$ . . . . .	77	78	77	74	—	
$z$ . . . . .	1.3	1.5	0.9	—	—	

Tabelle 10.

## Erythrit—Urethan.

Mol.-% Urethan . . . . .	0	10	20	30	40	50
$t_1$ . . . . .	118	116	114	112	110	107
$t_2$ . . . . .	—	—	41	44	45	47
$z$ . . . . .	—	—	0·3	0·9	1·4	1·6
Mol.-% Urethan . . . . .	60	70	80	90	96	100
$t_1$ . . . . .	105	103	98	84	69	49
$t_2$ . . . . .	47	47	47	48	48	—
$z$ . . . . .	1·8	1·8	2·9	3·0	—	—

Tabelle 11.

Erythrit—*o*-Phenylendiamin.

Mol.-% <i>o</i> -Phenylendiamin. .	0	10	20	30	40	50
$t_1$ . . . . .	118	114·5	112	109	106·5	103·5
$t_2$ . . . . .	—	—	89	90	92	92
$z$ . . . . .	—	—	—	0·4	0·8	1·0
Mol.-% <i>o</i> -Phenylendiamin. .	60	70	75	80	90	100
$t_1$ . . . . .	99·7	95	92	94	97·5	102
$t_2$ . . . . .	92	92	92	92	—	—
$z$ . . . . .	1·3	1·6	—	1·3	—	—

Tabelle 12.

Erythrit—*p*-Phenylendiamin.

Mol.-% <i>p</i> -Phenylendiamin .	0	10	20	30	40	50
$t_1$ . . . . .	118	114	110·5	107	103	108·5
$t_2$ . . . . .	—	—	103	102	103	103
$z$ . . . . .	—	—	0·5	0·7	1·2	1·0
Mol.-% <i>p</i> -Phenylendiamin .	60	70	80	90	100	
$t_1$ . . . . .	114·5	121	127·5	133	140	
$t_2$ . . . . .	102	90	77	—	—	
$z$ . . . . .	0·8	0·6	0·4	—	—	

Tabelle 13.

## Erythrit—Antimontribromid.

Mol.-% Antimontribromid .	0	10	20	30	40	50	56
$t_1$ . . . . .	118	109	98	88	78	64	56·5
$t_2$ . . . . .	—	—	—	—	56·5	51	56·5
Mol.-% Antimontribromid .	60	64	70	80	90	100	
$t_1$ . . . . .	60	63	68	76·5	86	93	
$t_2$ . . . . .	—	51	49	—	—	—	

Wie man aus den Tabellen 1—13 und den Figuren 1 und 2 sieht, kann man die untersuchten Systeme in zwei Gruppen einteilen.

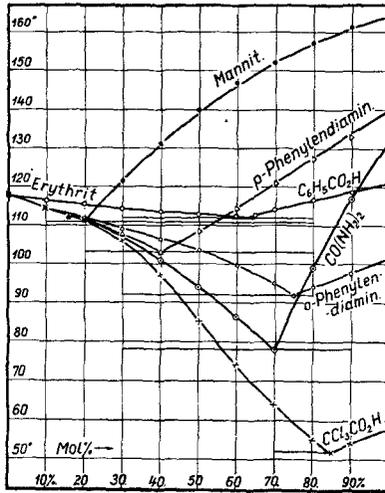


Fig. 1.

In die erste Gruppe gehören die Systeme, die aus Erythrit und *o*- und *p*-Phenylendiamin, Harnstoff, Resorzin, Benzoesäure, Mono- und Trichloressigsäure, Mannit und Atimontribromid be-

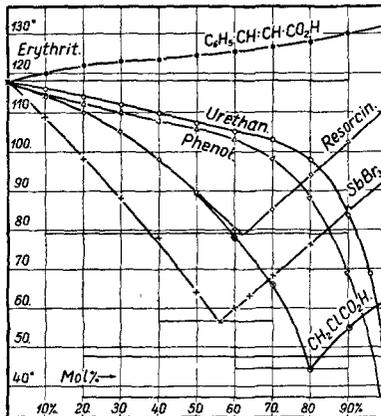


Fig. 2.

stehen. In allen diesen Systemen besteht das Zustandsdiagramm aus zwei Ästen, die sich in einem eutektischen Punkte schneiden. Letzterer entspricht den Koordinaten im System:

1. Erythrit—*o*-Phenylendiamin: 75 Mol.-% *o*-Phenylendiamin und 92°;
2. Erythrit—*p*-Phenylendiamin: 41 Mol.-% *p*-Phenylendiamin und 103°;
3. Erythrit—Harnstoff: 70 Mol.-% Harnstoff und 78°;
4. Erythrit—Resorzin: 61 Mol.-% Resorzin und 79°;
5. Erythrit—Benzoessäure: 62 Mol.-% Benzoessäure und 112°;
6. Erythrit—Monochloressigsäure: 80 Mol.-% Monochloressigsäure und 44·5°;
7. Erythrit—Trichloressigsäure: 85 Mol.-% Trichloressigsäure und 52°;
8. Erythrit—Mannit: 20 Mol.-% Mannit und 111°;
9. Erythrit—Antimontribromid: 56 Mol.-% Antimontribromid und 56·5°.

In allen oben angeführten Systemen, außer 7 und 9, wurde die Lage des eutektischen Punktes mittels der Bestimmung der Kristallisationsdauer der Mischungen bei der eutektischen Temperatur kontrolliert. Im System Erythrit—Trichloressigsäure war es wegen bedeutender Unterkühlungen schwer, die Temperatur der Ausscheidung der ersten Kristalle zu bestimmen. Deshalb wurde die Temperatur des vollständigen Schmelzens der Mischungen genau festgestellt.

In die zweite Gruppe gehören die Systeme, die einerseits aus Erythrit und andererseits aus Urethan, Phenol und Zimtsäure zusammengestellt sind. In allen drei Systemen besteht das Zustandsdiagramm aus einer Kurve. Letztere fällt in den zwei ersten Systemen sanft vom reinen Erythrit bis 80 Mol.-% bzw. 70 Mol.-% der anderen Komponente und fällt dann steil ab. In allen untersuchten Mischungen dieser drei Systeme konnte man die Kristallisationstemperatur der leichter schmelzbaren Komponente gut bemerken.

Auf Grund der untersuchten Zustandsdiagramme kann man schließen, daß das Erythrit mit keiner der oben erwähnten zwölf Komponenten weder bestimmte Verbindungen eingeht noch feste Lösungen bildet. Im kristallinen Zustande bildet er mit den obenerwähnten Substanzen nur mechanische Mischungen.

Erythrit (Glyzerin, Mannit)—Palmitin- (Stearin-, Olein-, Elaidin-, Pikrin-) Säure.

Diese Systeme sind deshalb von Interesse, weil das Erythrit nach seiner chemischen Natur nahe dem Glyzerin steht, letzteres

aber, wie bekannt, gibt mit der Palmitin- und anderen Fettsäuren Ester, die in der Biologie und Technik eine wichtige Rolle spielen. Es hat sich aber gezeigt, daß das Erythrit sich mit der Palmitinsäure nicht nur in kristallinischem, sondern auch in flüssigem Zustande nicht mischt. Geschmolzen bilden sie zwei Schichten. Dieselbe Erscheinung zeigt das Erythrit mit der Stearin-, Olein-, Elaidin- und Pikrinsäure.

Weiter wurden die Kombinationen des Glycerins mit der Palmitin-, Stearin- und Oleinsäure untersucht und des Mannits mit der Palmitin- und Stearinsäure. In allen Kombinationen der drei Alkohole mit den oben erwähnten Säuren bilden sich zwei flüssige Schichten, die sich untereinander nicht mischen. In der unteren Schicht befindet sich immer der spezifisch schwerere Alkohol (Glycerin, Erythrit oder Mannit), in der oberen die Säure.

Als Beispiel ist in der Tabelle 6 eine systematische Untersuchung des Systems Erythrit—Palmitinsäure angeführt, u. zw. die Temperatur und die Dauer der Kristallisation der beiden Schichten. Nachdem sich bei der Kristallisation beider Komponenten keine Temperaturerniedrigung bemerkbar macht, muß ihre gegenseitige Löslichkeit, sofern sie überhaupt besteht, sehr gering sein.

### Zusammenfassung.

Mittels der Methode der thermischen Analyse sind die Zustandsdiagramme verschiedener binärer Systeme mit Erythrit als eine Komponente ausgearbeitet. Es wurde bewiesen, daß:

1. mit *o*- und *p*-Phenylendiamin, Harnstoff, Urethan, Phenol, Resorzin, Benzoe- und Zimtsäure, Mono- und Trichloressigsäure, Mannit und Antimontribromid bildet Erythrit im kristallinen Zustande weder bestimmte Verbindungen noch feste Lösungen, sondern gibt nur mechanische Mischungen;

2. mit Palmitin-, Stearin-, Olein-, Elaidin- und Pikrinsäure mischt sich Erythrit auch in flüssigem Zustande nicht und bildet mit ihnen zwei flüssige Schichten. Ähnlich dem Erythrit verhält sich das Mannit gegenüber den zwei und das Glycerin gegenüber den drei ersten Säuren.

---