Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen I.

Von

W. HERZ und M. KNOCH.

Mit 1 Figur im Text.

Löslichkeit in Acetonwassergemengen.

Obgleich Aceton als Lösungsmittel schon häufig von verschiedenen Autoren zu physikalisch-chemischen Messungen benutzt worden ist, liegen dennoch unseres Wissens bis jetzt keine systematischen Untersuchungen über Löslichkeiten in Acetonwassergemengen vor. Die nachfolgenden Zeilen haben den Zweck, diese Lücke auszufüllen.

Löslichkeit von Kaliumpermanganat.

Die Tatsache, daß KMnO_4 in Aceton löslich ist, wurde bereits von PEAN DE ST. GILLES¹ angegeben. In neuerer Zeit hat besonders F. SACHS² auf diese Löslichkeit aufmerksam gemacht, die danach mehrfach bei präparativen organischen Arbeiten mit Vorteil benutzt worden ist.

Einer genauen Untersuchung der Löslichkeit des Kaliumpermanganats in Aceton und Acetonwassergemengen stellte sich zuerst die Befürchtung entgegen, daß das KMnO_4 das Aceton oxydieren und dadurch grobe Fehler in der Bestimmung veranlassen würde. Zwar hatte PEAN de ST. GILLES in seiner anfangs zitierten Arbeit angegeben, daß KMnO_4 auf ganz reines Aceton ohne Einwirkung wäre; im Gegensatz dazu aber besagten spätere Arbeiten³, daß

¹ *Ann. chim. phys.* [3] 55, 374.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34, 497.

³ COCHENHAUSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 166, 451. Dasselbst weitere Literatur über diesen Gegenstand.

unter bestimmten Verhältnissen verschiedene Oxydationsprodukte nachgewiesen werden könnten. Es erschien uns daher nötig, eigene Beobachtungen darüber anzustellen, ob die Oxydationswirkung des Permanganats auf Aceton so groß ist, daß eine Störung der Löslichkeitsbestimmungen zu erwarten war. Dabei zeigte sich, daß gewöhnliches Aceton selbst nach mehrmaliger Destillation beim Stehen mit KMnO_4 in Zimmertemperatur nach einiger Zeit Entfärbung ergab, was entweder darauf schließen ließe, daß das Aceton immer noch Verunreinigungen enthielt, oder daß das Aceton selbst oxydabel wäre. Es wurde nun von KAHLBAUM ganz reines, aus der Bisulfitverbindung hergestelltes Aceton bezogen und auf seine Oxydierbarkeit beim Stehen mit KMnO_4 geprüft. Es zeigte sich, daß bei Zimmertemperatur eine Einwirkung des Permanganats erst nach 24 Stunden in ganz geringem Grade zu bemerken war, so daß man erwarten konnte, daß man in diesem Aceton mit genügender Sicherheit Löslichkeitsbestimmungen würde ausführen können, wenn sich die Sättigung in nicht zu langer Zeit einstellte und die Temperatur möglichst tief gehalten wurde. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden also bei 13° durch ca. 15 stündiges Schütteln ausgeführt.

Das zu den Versuchen dienende Wasser wurde über KMnO_4 destilliert, um die oxydablen Verunreinigungen des Wassers zu zerstören.

Das Kaliumpermanganat wurde durch Umkristallisieren von KAHLBAUMSchem KMnO_4 aus heißem Wasser, Absaugen und Trocknung im Exsikkator gewonnen. Das so erhaltene Salz wurde durch Analyse auf Reinheit geprüft: 0.2406 g Salz wurden nach W. HERZ¹ mit Hydrazinsulfat reduziert und als Phosphat gefällt. Es wurden 0.2162 g $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gefunden, was einem Prozentgehalt von 34.8 % Mn entspricht, während die Theorie 34.77 % verlangt.

Die Menge des gelösten KMnO_4 wurde durch Titration mit MOHR'schem Salz festgestellt.

In der folgenden Tabelle steht unter „Wasser“ die in 100 ccm Lösungsmittel enthaltene Kubikzentimetermenge Wasser, unter „Aceton“ die entsprechende Kubikzentimetermenge Aceton und unter „ KMnO_4 “ die Millimolmenge $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ in 100 ccm Lösung bei 13° .

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 35. 949.

Wasser	Aceton	$\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$
100	0	148.5
90	10	162.2
80	20	177.3
70	30	208.2
60	40	257.4
50	50	289.7
40	60	316.8
30	70	328
20	80	312.5
10	90	227
0	100	67.6

Die Löslichkeit steigt also bis zu einem Maximum, das bei einem Lösungsmittelgemisch von ca. 3 Wasser auf 7 Aceton liegt, und ist in reinem Aceton kleiner als in reinem Wasser.

Da Oxydationen in geringem Maße auch bei größter Vorsicht nicht ganz zu vermeiden sind, so sind die angegebenen Löslichkeiten mit kleinen Ungenauigkeiten behaftet.

Löslichkeit von Kaliumchlorid.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen des Kaliumchlorids waren Störungen nicht zu erwarten. Verwendet wurde auch hier das reine aus der Bisulfitverbindung hergestellte Aceton; zur Ausführung der Versuche wurde im Thermostaten bei 20° zwei Tage lang geschüttelt. Die Bestimmung des gelösten Salzes erfolgte durch Titration der Cl^- -Ionen durch Ag^+ -Ionen mit Chromationen als Indikator. In der folgenden Tabelle sind die Bezeichnungen analog wie vorher.

H_2O	Aceton	KCl
100	0	410.5
90	10	351.7
80	20	286.6
70	30	223.7
60	40	166.5
50	50	115.4
40	60	71.2
30	70	38.5
20	80	12.9
10	90	2
0	100	—

Die Löslichkeit des Chlorkaliums sinkt mit wachsendem Acetonzusatz und ist in reinem Aceton so gering geworden, daß sie nicht mehr bestimmt werden konnte.

Löslichkeit von Natriumchlorid.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen von NaCl war der analoge Verlauf wie beim Chlorkalium zu erwarten. Die Versuche, in ganz gleicher Weise wie beim KCl ausgeführt, ergaben auch in der Tat zunächst das analoge Verhalten, daß die Menge des gelösten Salzes mit steigendem Acetonzusatz sank. Eine neue Erscheinung trat aber bei größerem Acetonzusatz auf, indem zwei Phasen entstanden und Schichtenbildung deutlich wurde, was für ähnliche Fälle schon früher von verschiedener Seite¹ beschrieben worden ist. Ebenso erhält man Schichtenbildung, wenn man von Aceton und Kochsalz ausgeht und Wasser zusetzt. Die näheren Verhältnisse sind aus der Tabelle ersichtlich, die für 20° gilt.

Wasser	Aceton	NaCl
100	0	537.9
90	10	464.6
80	20	394.8
70	30	330.1
68	32	untere Schicht 308.5
bis	bis	
13	87	obere Schicht 7.7
12	88	7.3
11	89	5.6
10	90	4.3

Die Löslichkeit in reinem Aceton ist so gering, daß sie nicht mehr bestimmbar war.

Die Zusammensetzung der beiden Schichten ist während ihres ganzen Existenzintervalles konstant, da 3 Stoffe (Wasser, Aceton, Salz) in 4 Phasen (2 flüssige, Bodenkörper, Gasphase) vorhanden sind. Die Löslichkeitskurve des Kochsalzes erscheint also, wenn der Kochsalzgehalt auf der Ordinate und der Acetongehalt in 100 ccm Lösungsmittel auf der Abszisse aufgetragen werden, aus mehreren Teilen zusammengesetzt, von denen die den beiden Phasen entsprechenden als gerade Linien erscheinen. (Kurve s. S. 319.)

¹ J. TRAUBE und O. NEUBERG, *Zeitschr. phys. Chem.* 1, 508. DE BRUYN, *Zeitschr. phys. Chem.* 32, 63. LINEBARGER, *Am. Chem. Journ.* 14, 380. SNELL, *Journ. Phys. Chem.* 2, 457.

Löslichkeit des Quecksilberchlorids.

Die Löslichkeitsbestimmungen scheiterten daran, daß sich — wenigstens in den gesättigten Lösungen — Verbindungen und Zersetzungen zu bilden scheinen. Durch Acetonzusatz wird die Menge des gelösten Sublimats gegenüber der in reinem Wasser erhöht.

Löslichkeit von Borsäure.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei 20° ausgeführt. Der Gehalt an Borsäure wurde nach Zusatz von Mannit mit Nitrophenol als Indikator in bekannter Weise durch Titration gefunden. In der Tabelle sind die Bezeichnungen wie früher.

Wasser	Aceton	B(OH) ₃
100	0	79.15
80	20	81.71
70	30	83.35
60	40	82.74
50	50	81.61
40	60	76.4
30	70	67.62
20	80	55.05
0	100	8.06

Die Löslichkeit der Borsäure steigt zunächst an, um nach Erreichung eines Maximums bis zu einem sehr niedrigen Werte in reinem Aceton zu fallen.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir erwähnen, daß die Löslichkeit der Borsäure in Wasser mit der Temperatur nicht unerheblich variiert. Bei 20° ist die Normalität der gesättigten Lösung 0.7915,

bei 13° 0.620, bei 25° 0.8999 (in Übereinstimmung mit AUERBACH¹), während HERZ² bei 26° früher entsprechend 0.907 gefunden hatte.

Löslichkeit der Bernsteinsäure.

Die Angaben beziehen sich auf 20°. Die Bestimmung der gelösten Menge erfolgte durch Titration mit Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator.

Wasser	Aceton	$\frac{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4}{2}$
100	0	107.8
90	10	127.4
80	20	155.8
70	30	186.7
60	40	225.4
50	50	254.3
40	60	275.7
30	70	278.5
20	80	265.3
10	90	201.9
0	100	51.5

Die Löslichkeiten steigen also bis zu einem Maximum an, das — ebenso wie beim KMnO_4 — bei ca. 3 Wasser auf 7 Aceton liegt.

Löslichkeitsangaben der Bernsteinsäure in Wasser liegen bereits vor. MICZYNSKI³ gibt an, daß 100 Teile Wasser 6.893 Teile Bernsteinsäure bei 20° lösen. Nach unseren Zahlen kann man berechnen, daß, da nach unserer Bestimmung das spezifische Gewicht der gesättigten Bernsteinsäurelösung in Wasser 1.01097 beträgt, 100 g Wasser 6.71 g Säure lösen. Eine Angabe von LAMOURROUX⁴ (5.8 Teile in 100 ccm bei 20°) ist sicher zu niedrig.

Löslichkeitsbestimmung von Baryumhydroxyd.

Die Angaben beziehen sich auf 25°. Die Bestimmung des gelösten Hydroxyds erfolgte durch Titration mit Säure und Phenol-

¹ *Z. anorg. Chem.* **37**, 353.

² *Z. anorg. Chem.* **33**, 355.

³ *Monatsh. f. Chem.* **7**, 265.

⁴ *Compt. rend.* **128**, 998.

phtalem als Indikator. Unter „s“ stehen die entsprechenden spezifischen Gewichte.

Wasser	Aceton	$\frac{\text{Ba(OH)}_2}{2}$	s
100	0	55.08	1.04790
90	10	31.84	1.01677
80	20	17.79	0.99268
70	30	9.1	0.97630
60	40	4.75	0.95605
50	50	1.54	0.93980
40	60	0.48	0.91790
30	70	0.08	0.89562

Die Löslichkeit nimmt also mit Acetonzusatz sehr rasch ab. In Gemengen, in denen der Acetongehalt mehr als 7 auf 3 Wasser betrug, war die Löslichkeit überhaupt nicht mehr zu bestimmen. Die Löslichkeit des Ba(OH)_2 in Wasser ist in der physikalisch-chemischen Abteilung des Breslauer Universitätslaboratoriums gleichzeitig durch Herrn Stud. R. RIEDEL gelegentlich der Ausführung seiner Doktorarbeit nochmals bestimmt worden; seine Bestimmung, die er uns freundlichst mitteilte, steht mit der unseren in voller Übereinstimmung.

Löslichkeit des Rohrzuckers.

Der zu den Löslichkeitsbestimmungen dienende Rohrzucker wurde derart gewonnen, daß käuflicher Kandiszucker in heißem Wasser gelöst und die Lösung vorsichtig auf dem Wasserbade soweit eingedampft wurde, bis sich Kristalle abzuscheiden begannen. Nach dem Abkühlen wurde Alkohol zugefügt und gerührt, wobei sich der Zucker als fein kristallinische Masse abschied, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Das Aceton war das stets benutzte aus der Bisulfitverbindung gewonnene Präparat. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden durch 24 stündiges Schütteln bei 25° ausgeführt. Das Absitzen des überschüssigen Zuckers erfordert besonders in den acetonarmen Lösungen längere Zeit.

Die Bestimmung der gelösten Zuckermenge erfolgte dadurch, daß 100 ccm Lösung auf dem Wasserbade vorsichtig und rasch erwärmt wurden, wobei das Aceton abdestillierte. Der so von Aceton

fast völlig befreite Rückstand wurde wieder auf 100 ccm aufgefüllt und das spezifische Gewicht dieser wässerigen Lösung bei 17.5° bestimmt, woraus sich nach den Brixschen Tabellen der Zuckergehalt berechnen läßt. Diese Methode — die beste, die wir schließlich ausfindig machen konnten — liefert nicht absolut zuverlässige Werte; die Fehler betragen im Mittel 2%, können allerdings manchmal auch bis 4% steigen, wahrscheinlich weil beim Erhitzen mit Aceton Inversion auftritt.

Bei den Zuckerlösungen treten, ebenso wie vorher beim Kochsalz beschrieben, bei höheren Acetonkonzentrationen zwei Phasen auf.

In der folgenden Tabelle bedeuten die Zahlen unter „Zucker“ die gelösten Mengen in Gramm. Unter „s“ stehen die spezifischen Gewichte.

Wasser	Aceton	Zucker	s
100	0	89.8	1.3306
80	20	76.7	1.2796
70	30	72.1	1.2491
60	40	59.3	1.2002
55	45	52.5	1.1613

Bei mehr als 55 Wasser auf 45 Aceton beginnt die Schichtenbildung. Die untere Phase enthält 51 g Zucker und hat das spezifische Gewicht 1.1522. Die obere Phase enthält nur so geringe Mengen Zucker, daß die beschriebene Bestimmungsmethode nicht mehr anwendbar war, sondern wir ließen 100 ccm Lösung im Vakuumexsikkator eintrocknen, wobei ein Rückstand von 3.68 g blieb.

In reinem Aceton ist die Löslichkeit ebenfalls so gering, daß sie durch Eintrocknung bestimmt wurde: 100 ccm ergaben 0.18 g Rückstand; bei 20 Wasser auf 80 Aceton beginnt dann wieder die Schichtenbildung.

Für die Löslichkeiten in Wasseralkoholgemengen hat vor einigen Jahren BODLÄNDER¹ für solche Stoffe, die nur in Wasser und nicht in Alkohol löslich sind, die Beziehung

$$\frac{W}{\sqrt[3]{S}} = \text{konstant}$$

¹ Zeitschr. phys. Chem. 7, 308.

aufgestellt, wobei W die Grammange Wasser und S die Grammange gelöster Substanz für 100 ccm Lösung bedeuten. Zum Versuch, ob dieser Ausdruck auch für die Acetongemenge konstant wird, wählten wir die Löslichkeiten von Barythydrat und Zucker. Aus den spezifischen Gewichten der Lösungen, die wir bestimmt hatten, sowie aus den spezifischen Gewichten der reinen Lösungsmittel und ihrem Volumenverhältnis lassen sich die notwendigen Angaben berechnen. Das spezifische Gewicht des Acetons beträgt nach KRUG und ELROY¹ bei 25° 0.78630, das des Wassers 0.99742.

Es ergaben sich dann die folgenden Tabellen, die in der Reihenfolge der Tabellen von Seite 321 und 322 geschrieben sind.

Barythydrat bei 25°.

In 100 ccm Lösung sind:

g Ba(OH) ₂	g Wasser	$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$
47.218	57.572	15.9
27.298	68.388	22.7
15.250	70.184	28.3
7.793	67.147	33.9
4.0718	59.994	37.6
1.3195	51.809	47.2
0.4118	41.863	56.3
0.0725	31.512	75.6

Rohrzucker bei 25°.

In 100 ccm Lösung sind:

g Zucker	g Wasser	$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$
89.8	43.3	9.67
76.7	42.9	10.10
72.1	39.5	9.49
59.3	39.8	10.20
52.5	39.0	10.51

Im Falle des Rohrzuckers stimmt also die BODLÄNDERSche Konstante recht gut, im Falle des Ba(OH)₂ dagegen nicht. Es liegt das wohl daran, daß in diesem Falle das Aceton nicht einfach als

¹ Journ. analyt. a. appl. Chem. 6, 184 u. 188.

Verdünnungsmittel des lösenden Wassers wirkt, sondern einen spezifischen Einfluß auf das Hydroxyd ausübt, wie der kolossale Abfall der Löslichkeit bei geringem Acetonzusatz erweist, sowie die Tatsache, daß bei Gegenwart von Aceton größere Wassermengen nur geringere Ba(OH)_2 -Mengen zu lösen vermögen. (S. die beiden Tabellen für Ba(OH)_2 Seite 321 und 323.)

Die Arbeit wird weiter fortgesetzt, und wir hoffen, bald über weitere Löslichkeiten in Aceton-Wasser, Alkohol-Wasser und Glyzerin-Wasser berichten zu können.

Breslau, Chemisches Institut der Universität, 8. August 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1904.