Gleichgewichte im System: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3—\text{H}_2\text{O}$ bei 30° .

Von

M. DUKELSKI.

Mit 1 Figur im Text.

Löst man Borsäure in Essigsäurelösungen verschiedener Konzentration, so fällt, wie HERZ¹ angegeben hat, die Löslichkeit der Borsäure mit zunehmender Konzentration der Essigsäure. In wasserfreier Essigsäure ist Borsäure sehr wenig löslich, wie man aus weiter unten folgenden Versuchen ersehen kann. Setzt man aber zu dieser Lösung Essigsäureanhydrid zu und wartet bis Gleichgewicht eingetreten ist, so bemerkt man eine große Zunahme der Löslichkeit von Borsäure, es bilden sich dabei neue feste Phasen, welche man auch beim Zersetzen der von PICTET und GELEZNOFF beschriebenen Verbindung $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ² durch Wasser erhält.

Ich versuchte die Gleichgewichte im System $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3—\text{H}_2\text{O}$ bei 30° zu bestimmen.

Einige Schwierigkeiten bot die analytische Bestimmung der Komponenten. Die von PICTET benutzte Methode ist umständlich und bei Serienbestimmungen sehr zeitraubend. Versuche einen Indicator zu finden, der nur auf eine der Säuren scharf reagieren sollte, führten nicht zum Ziel. Als zuverlässigste und bequemste Methode erwies sich die Titration mit Jodid-Jodatgemisch und Thio-sulfat. Borsäure ist ganz indifferent gegenüber diesem Gemisch, Essigsäure jedoch scheidet Jod, wie andere Säuren aus. Über die jodometrische Bestimmung von Essigsäure liegen ganz widersprechende Angaben vor. So soll nach GRÖGER³ und nach FURRY⁴

¹ *Z. anorg. Chem.* **34** 205.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 2219.

³ *Zeitschr. angew. Chem.* **12**, 356.

⁴ *Amer. Chem. Journ.* **6**, 341.

diese Methode ganz unbrauchbare Resultate liefern, Kux¹ jedoch, der das ausgeschiedene Jod nicht titrimetrisch, sondern gasvolumetrisch bestimmte, fand ziemlich genaue Resultate.

Nach meinen Versuchen ist die Methode eine ganz brauchbare, allein geht die Ausscheidung von Jod so langsam, daß man 40 bis 44 Stunden warten muß, ehe man mit Thiosulfat titriert. GRÖGER dehnte seine Versuche nur bis 24 Stunden und erhielt deshalb keine guten Resultate. • Bringt man seine Zahlen auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem, so erhält man eine Kurve, die zuerst steil in die Höhe geht, später aber ganz allmählich steigt. Durch Extrapolation findet man leicht, daß GRÖGER nach 37—38 Stunden das theoretische Ende der Titration erreichen würde. Kux erwärmte seine Lösungen bis 70° und war bei ihm nach 2 Stunden das ganze Jod ausgeschieden. Ich fand, daß man schon bei 25—30° deutliche Jodverdampfung beobachtet. Deshalb führte ich alle meine Versuche bei 15—18° aus, und um die schädliche Kohlensäurewirkung zu hemmen, stellte ich mir alle Lösungen mit sorgfältig destilliertem und ausgekochtem Wasser her. Die Proben wurden in gut verstopften Flaschen aufbewahrt.

Es ergab sich:

1. Versuchsreihe:

40 ccm Essigsäurelösung erforderten 88.15 ccm Thiosulfat.

Gefunden:	Probe 1.	Nach 14 Stunden	85.70 ccm
	„ 2.	„ 37	„ 88.25 „
	„ 3.	„ 40	„ 88.30 „
	„ 4.	„ 44	„ 88.30 „

2. Versuchsreihe:

30 ccm Essigsäure erforderten 43.25 ccm Thiosulfat.

Gefunden:	Probe 1.	Nach 12 Stunden	40.90 ccm
	„ 2.	„ 30	„ 43.05 „
	„ 3.	„ 40	„ 43.35 „
	„ 4.	„ 42	„ 43.30 „
	„ 5.	„ 44	„ 43.35 „
	„ 6.	„ 46	„ 43.20 „

Somit scheint nach 40 Stunden die Titration praktisch beendet zu sein. Ich titrierte immer nach 40—44 Stunden und erhielt ge-

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* 32, 138.

wöhnlich gute Übereinstimmung bei verschiedenen Proben derselben Lösung. Die vollständige Analyse bestand in einer Titration der Gesamtacidität mittels $\frac{1}{10}$ -Normallösung von NaOH unter Zusatz von Mannit und in einer zweiten jodometrischen Bestimmung der Essigsäure allein.¹

Zur Bestimmung der festen Phasen wurde auch hier die „Restmethode“ von SCHREINEMAKERS angewandt. Als Material für die verschiedenen Mischungen dienten Essigsäure, Borsäure, die betreffenden Anhydride und die PICTERSche Verbindung. Die Gleichgewichte stellten sich für einige Proben sehr langsam und einzelne Flaschen mußten 3—4 Wochen geschüttelt werden. Die ganze Isotherme wurde zweimal durchgearbeitet.

Folgende Tabelle und Figur geben die gewonnenen Resultate:

Nr.	Lösung		Rest		Feste Phase
	Gew.-% B_2O_3	Gew.-% $(CH_3CO)_2O$	Gew.-% B_2O_3	Gew.-% $(CH_3CO)_2O$	
1	3.55	—	—	—	$B(OH)_3$
2	3.18	7.78	32.61	3.36	„
3	2.98	16.44	—	—	„
4	2.34	28.96	30.76	13.91	„
5	1.98	41.06	—	—	„
6	1.47	52.63	31.83	23.78	„
7	1.12	67.76	—	—	„
8	1.01	73.96	28.36	37.51	„
9	0.54	80.67	—	—	„
10	0.45	84.55	26.31	49.64	$B(OH)_3 + ?$
11	0.39	84.65	23.88	54.41	„
12	0.41	84.48	18.68	67.04	„
13	0.46	84.44	15.11	71.96	„
14	0.50	84.51	20.30	70.94	„
15	4.98	82.13	14.04	78.81	$B_2O_3 \cdot 2(CH_3CO)_2O$
16	5.02	83.82	—	—	„
17	5.13	84.60	15.94	79.14	„
18	5.41	85.68	14.34	80.59	„
19	5.66	86.84	15.44	80.46	„
20	4.82	88.74	9.62	86.17	$B_2O_3 \cdot 3(CH_3CO)_2O$
21	4.71	89.98	11.04	86.00	„
22	4.18	91.16	—	—	„
23	4.06	92.68	10.12	88.23	„
24	3.96	95.04	—	—	„
25	3.10	95.76	—	—	„

¹ Enthielten die Lösungen Essigsäureanhydrid, so wurde dasselbe vor der Titration verseift.

Betrachtet man die Figur, so sieht man, daß die Isotherme scharfe Knicke gibt, was deutlich auf die Existenz verschiedener fester Phasen hinweist. Das Feld edT gehört der von PICTET und GELEZNOFF beschriebenen Verbindung $B_2O_3 \cdot 3(CH_3CO)_2O$, was aus den Versuchen 20—24 hervorgeht. Beim Hinzufügen von Wasser bildet sich eine neue Verbindung unter starker Erwärmung.

Nachdem Gleichgewicht eingetreten ist, findet man eine Verbindung $B_2O_3 \cdot 2(CH_3CO)_2O$, deren Existenzgebiet bei 30° durch das Feld dDc dargestellt wird, was aus den Versuchen 15—19 folgt. Geht man von Lösungen von Borsäure oder Borsäureanhydrid in Essigsäure aus, so gelangt man zum Punkt b , welcher einer ganzen Reihe von Gemischen entspricht, wie Versuche 10—14 es beweisen. Zwischen b und c liegt noch ein Zweig der Isotherme. Es ist mir nicht gelungen übereinstimmende Resultate für diesen Teil des Diagrammes zu erhalten. Wohl erhielt ich Lösungen, die zwischen b und c liegen, aber welche feste Phase dazu gehört, das konnte ich trotz vielen Versuchen nicht herausfinden. Die Lösungen auf de und cd schieden beim Erkalten gutgebildete Kryställchen aus,

die Lösungen zwischen *b* und *c* wurden trübe und es fielen gewöhnlich feine Flocken aus; die Reste ließen sich schlecht von der Mutterlauge befreien und da die Konjugationslinien sehr nahe aneinander liegen und sehr spitze Winkel bilden, so konnte kein sicherer Schlufs über die feste Phase gezogen werden. Es soll versucht werden auf andere Weise diese Phase zu bestimmen, und vorläufig kann also nur festgestellt werden, daß bei 30° im untersuchten System folgende stabile Phasen existieren:

Diese Arbeit wurde zum Teil im Laboratorium von Professor SCHREINEMAKERS in Leyden ausgeführt und möchte ich hier meinen herzlichen Dank für seine Liebenswürdigkeit aussprechen.

Kiew (Russland), Physik.-chem. Laboratorium d. Universität, Febr. 1909

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1909.