Die Löslichkeit von Stickoxyd in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Nitrobenzol

Von

Alfons Klemenc und Editha Spitzer-Neumann

Aus dem I. Chemischen Laboratorium (Anorg. Abteilung) der Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Es hat sich im Laufe von anderen Untersuchungen die Notwendigkeit ergeben, die Löslichkeit des Stickoxyds in einigen organischen Lösungsmitteln zu kennen. Da keine bezüglichen Daten vorhanden waren, mußten wir die entsprechenden Messungen selbst ausführen.

Es zeigten nun diese, daß in den drei organischen Lösungsmitteln, die wir verwendeten, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Nitrobenzol, die Löslichkeit von Stickoxyd ein auffallendes Verhalten aufwies, insofern nämlich, als die Löslichkeit des genannten Gases in den drei Lösungsmitteln mit steigender Temperatur zunimmt, wenn z. B. als Löslichkeitsmaß der Ostwaldsche Löslichkeitskoeffizient l bestimmt wird. Dies war der Grund zu einer etwas eingehenderen Untersuchung dieser Systeme.

Die heute noch nicht selten anzutreffende Bemerkung, daß allgemein die „Löslichkeit" eines Gases mit steigender Temperatur in einer Flüssigkeit abnimmt, ist bereits durch eine Untersuchung von Just[1] als unrichtig erwiesen. Just konnte an den zweiatomigen Gasen Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd in etwa 15 organischen Lösungsmitteln in dem Temperaturbereich 15—25° C ein deutliches Ansteigen von l mit ansteigender Temperatur feststellen. Dies scheint in den meisten organischen Stoffen der Fall zu sein. Leider ist, wie man sieht, der Temperaturbereich, in welchem dieses Verhalten festgestellt werden konnte, klein. Da wir dasselbe bei einem vierten zweiatomigen Gase, dem Stickoxyd, aufgefunden haben, dehnten wir den Bereich möglichst aus, um zu sehen, inwieweit die Temperatur von Einfluß sein kann.

Wir fanden, daß in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff der Löslichkeitskoeffizient l ständig im Bereiche von 8—35° C mit steigender Temperatur zunimmt, während sich im dritten Falle, beim Nitrobenzol, l im Temperaturbereich von 20—90° C gar nicht ändert, hier ist also $dl/dt = 0$.

[1] Z. phys. Chem. 37, 1901, S. 342.

Es muß aber betont werden, daß es darauf ankommen kann, in welchem Maße die Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit ausgedrückt wird. Wählt man z. B. in dem hier behandelten Falle des Nitrobenzols statt l den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten α als den Ausdruck für die Löslichkeit, so findet man für α eine Abnahme mit steigender Temperatur.

Die Ausführung der Messungen.

Nach den Vorversuchen hat sich für das zu untersuchende Gas die folgende Ausführung bewährt. Das Löslichkeitsgefäß hatte die Form, welche die nebenstehende Skizze andeuten soll. Diese Form gestattet ein bequemes Gasfreimachen des Lösungsmittels, ohne daß dabei ein übermäßiges und lästiges Spritzen und Stoßen im Vakuum stört. Der tote Raum konnte auf ein kleines Volumen herabgedrückt werden, wobei ein wirksames Schütteln dadurch nicht beeinträchtigt wurde.

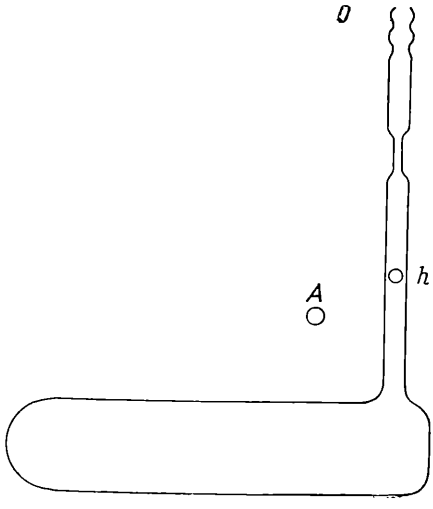

Fig. 1.

Das Löslichkeitsgefäß wurde in einer entsprechenden Ausführung in einem Messingzylinder befestigt und etwa bei A als Drehpunkt geschüttelt. Das Schütteln erfolgte mit Hilfe eines Elektromotors, der eine Scheibe mit Stift betrieb. Dieser nahm das Gefäß bei der Drehung immer etwas mit (etwa 70 Winkelgrade), welches dann durch eine Feder in seine ursprüngliche Lage zurückschnellte. Mit Hilfe dieser Vorrichtung war eine sehr wirksame Berührung des Gases mit der Flüssigkeit erreicht worden, wie sich an der raschen Einstellung des Gleichgewichtes zeigte. Dieses rasche Arbeiten mußte auch angestrebt werden, um die vielen Fehlerquellen und lästigen Nebenerscheinungen, die sich beim Arbeiten mit Stickoxyd zeigen, zu beseitigen bzw. zu vermindern. Viel Sorgfalt wurde der unvermeidlichen Schlauchverbindung gewidmet, die, obzwar kurz, doch bei Anwesenheit der organischen Lösungsmittel sehr die Ergebnisse beeinträchtigen kann. Die nur zu je drei Messungen verwendete Verbindung wurde durch Paraffinbehandlung dichter und widerstandsfähiger gemacht.

Die Gasbürette war eine solche von gewöhnlicher Form (Inhalt 100 cm^3) mit Niveaurohr, sie war bei den Messungen bei höheren Temperaturen mit einem Wassermantel umgeben. In diesem Fall befand sich im Wassermantel auch die Niveauröhre, auf welcher sich auch eine Zentimeter-Millimeter-Teilung befand. Sonst wurden die Messungen in einem Raume ausgeführt, dessen Temperatur leicht innerhalb der Meßdauer konstant gehalten werden konnte. Die Ablesung der Hg-Höhen erfolgte dann einfach an einem entsprechend angebrachten Maßstab.

Die Gasbürette hatte einen Zweiweghahn; die eine kapillare Glasröhre desselben war mit einem nitrometerartigen Gefäß fix verbunden, in welchem durch Schütteln von Quecksilber mit Salpetersäure, gelöst in 90%

Schwefelsäure, reines Stickoxyd erzeugt wurde, welches sofort nach der Herstellung durch die feste Verbindung (die vorher mit Hg ausgefüllt wurde) in die Bürette genommen worden ist. Die andere Glaskapillare des Zweiweghahnes endlich stand durch den Vakuumschlauch (dessen kapillarer Gang mit Quecksilber gefüllt war) mit dem Löslichkeitsgefäß in Verbindung.

Die Beschickung des Löslichkeitsgefäßes mit dem Lösungsmittel erfolgte durch die Öffnung *o*. Bei geschlossenem Hahn *h*[2] wird nach dem Ansetzen eines Vakuumschlauches bei *o* und Erwärmen des Gefäßes evakuiert und das Lösungsmittel beim Siedepunkt gasfrei gemacht. Ist dies erreicht (metallischer Klang beim Aufkochen), wird bei der Verengung an *o* im Vakuum abgeschmolzen.

Das Löslichkeitsgefäß wurde vorher leer, nach dem Abschmelzen wurde es (zusammen mit dem abgezogenen Glasteil) mit dem Lösungsmittel wieder gewogen, die Gewichtsdifferenz gibt das Gewicht des Lösungsmittels, die Berücksichtigung der Dichte bei der Temperatur der Löslichkeitsbestimmung gibt sein Volumen an.

Das Volumen des Löslichkeitsgefäßes *G* wurde durch Anfüllen desselben mit Wasser bis zur halben Länge der Verengung bei *o* bestimmt.

Die Messung selbst erfolgte sehr einfach. Durch Erzeugung eines geringen Überdruckes in der Bürette wurde durch Öffnen des Hahnes *h* Stickoxyd in das Löslichkeitsgefäß eintreten gelassen und sofort der Hahn wieder geschlossen. Die Lösung selbst erfolgte sehr rasch. Es wurde so lange Gas bei einem bestimmten Druck absorbieren gelassen, bis nach längerem Schütteln und Öffnen der Hähne in der Bürette keine Druckänderung mehr zu beobachten war. Ist das Gleichgewicht erreicht worden, so konnte durch Steigerung des Druckes die Löslichkeit bei einem höheren Druck noch ausgeführt werden.

Berechnung der Versuche.

Es wird als Größe für die Löslichkeit eines Gases in einer bestimmten Flüssigkeit die von Ostwald eingeführte Löslichkeit *l* verwendet, also das im Gleichgewicht sich einstellende Verhältnis der Molkonzentration des Gases in der Flüssigkeit zu der im Gasraum.

Es beträgt *A* das bei einem Druck p_A und der absoluten Temperatur T_A abgemessene Volumen des Gases; das nach der Einstellung des Gleichgewichtes sich ergebende Endvolumen des Gases sei *E* bei den entsprechenden Größen p_E und T_E. Wird *A* auf p_E und T_E reduziert, so ist V_G, das Volumen des Gases, welches aus der Meßbürette ausgetreten ist:

$$V_G = A \frac{p_A T_E}{p_E T_A} - E.$$

Das Volumen V_G steht im Löslichkeitsgefäß unter dem Drucke p_E, welcher an der Meßbürette abgelesen wird, dieser aber ist gleich dem Partialdrucke des gelösten Gases p_T, vermehrt um

[2] In der Skizze ist nur die Ansatzstelle angegeben.

die Tension π_T des Lösungsmittels, welche der Temperatur T entspricht, bei der die Löslichkeit ausgeführt wird. Es ist also

$$p_E = p_T + \pi_T.$$

Es beträgt daher der Druck p_T, unter welchem das reine Gas mit dem Lösungsmittel im Lösungsgleichgewicht steht,

$$p_T = p_E - \pi_T.$$

Das Volumen des Gases, welches demnach aus der Meßbürette gegen die Lösung ausgetreten ist, beträgt

$$V_G \frac{p_E \cdot T}{(p_E - \pi_T) T_E}.$$

Diese Gasmenge ist jedoch nicht vollkommen gelöst, denn ein Teil davon erfüllt das Volumen über der Lösung und die Verbindung bis zum Hahn der Meßbürette. Dieses Volumen (das tote Volumen), welches in jedem Versuche bestimmt bzw. berechnet worden ist, beträgt V_m. Es ist demnach die von dem angewendeten Flüssigkeitsvolumen φ gelöste Volummenge Gas

$$V_G \frac{p_E \cdot T}{(p_E - \pi_T) T_E} - V_m.$$

Es ist dann

$$l = \frac{c_{\text{Lösung}}}{c_{\text{Gas}}} = \frac{p_T \left(\frac{V_G p_E \cdot T}{(p_E - \pi_T) T_E} - V_m \right)}{RT\varphi} \cdot \frac{RT}{p_T}$$

oder

$$l = \frac{\left(A \frac{p_A T_E}{p_E T_A} - E \right) \frac{p_E \cdot T}{(p_E - \pi_T) T_E} - V_m}{\varphi}.$$

Die Bestimmung von V_m.

Es wurde durch Auswägung mit Wasser das Gesamtvolumen G des Löslichkeitsgefäßes bestimmt. Nach Einführung der Flüssigkeit vor dem Versuchsbeginn findet man aus dem Gewicht der Flüssigkeitsmenge und ihrer Dichte das Volumen φ, welches noch um die kleine Größe vermehrt wurde, welche sich durch Berücksichtigung des Angströmschen Absorptions-Dilatationskoeffizienten[3] ergibt. Es ist dann

$$V_m = G - \varphi.$$

In den folgenden Zusammenstellungen werden die Ergebnisse der Versuche wiedergegeben. Es steht unter p_T der Druck in *mm* Hg, unter dem das Gleichgewicht erreicht worden ist, unter l steht der nach der Gleichung berechnete Wert für den Ostwaldschen Löslichkeitskoeffizienten. Die notwendigen Werte für die Tensionen π und für die Dichten der einzelnen Lösungsmittel sind den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth und den I. C. T. entnommen.

[3] Wied, Ann. *33*, 1888, S. 225.

I. Benzol.

$t = 8{\cdot}8°$

Versuch Nr.	p_T	l
3	700·4	0·270
	950·7	0·268
4	697·5	0·284
	912·0	0·282
5	701·6	0·276
6	520·2	0·274
	702·7	0·274
	933·2	0·269
7	585·5	0·276
	706·9	0·276
	994·0	0·276
	Mittel:	0·275

$t = 14{\cdot}6°$

Versuch Nr.	p_T	l
8	689·0	0·279
9	693·7	0·294
10	690·6	0·283
11	695·7	0·282
12	680·1	0·280
	Mittel:	0·284

$t = 24{\cdot}6°$

Versuch Nr.	p_T	l
13	650·7	0·299
14	647·0	0·299
15	650·5	0·300
16	657·6	0·306
17	650·0	0·299
	Mittel:	0·300

$t = 34{\cdot}6°$

Versuch Nr.	p_T	l
18	595·9	0·316
19	587·1	0·316
20	602·7	0·319
21	603·9	0·319
22	602·6	0·320
	Mittel:	0·318

II. Tetrachlorkohlenstoff.

$t = 8{\cdot}8°$

Versuch Nr.	p_T	l
24	446·0	0·340
	697·7	0·336
	937·0	0·340
25	465·0	0·339
	693·2	0·337
	926·0	0·342
26	698·3	0·341
	849·0	0·337
	1001·0	0·338
	Mittel:	0·339

$t = 19{\cdot}6°$

Versuch Nr.	p_T	l
27	650·9	0·355
28	535·0	0·347
	659·5	0·338
29	520·0	0·346
	654·1	0·339
	768·0	0·339
30	513·0	0·352
	673·4	0·341
	813·0	0·343
31	441·2	0·346
	643·2	0·346
	Mittel:	0·345

$t = 34{\cdot}6°$

Versuch Nr.	p_T	l
32	577·0	0·385
33	582·0	0·383
	686·5	0·378
34	579·2	0·372
	680·3	0·371
	751·5	0·368
35	568·2	0·372
	Mittel:	0·375

III. Nitrobenzol.

$t = 20 \cdot 0^0$

Versuch Nr.	p_T	l
37	577	0·200
	742	0·197
	1052	0·176
	742	0·198
	1000	0·184
38	466	0·191
	745	0·188
	939	0·184
	745	0·188

Mittel: 0·189

$t = 25 \cdot 0^0$

Versuch Nr.	p_T	l
39	998	0·190

$t = 40 \cdot 0^0$

Versuch Nr.	p_T	l
40	535	0·195
41	535	0·193
	746	0·195
	1018	(0·183)
42	495	0·198
	746	0·185
	1024	0·182

Mittel: 0·190

$t = 60 \cdot 0^0$

Versuch Nr.	p_T	l
43	607	0·205
	745	0·190
44	508	0·203
	743	0·190
	964	0·184
	1087	0·186

Mittel: 0·193

$t = 90 \cdot 0^0$

Versuch Nr.	p_T	l
45	549	0·183
46	459	0·189
	733	0·186
	1068	0·196

Mittel: 0·188

Es ist kaum anzunehmen, daß in dem System $C_6H_5NO_2$-NO das Henrysche Gesetz nicht gälte; es ist vielmehr die beobachtete Unregelmäßigkeit auf einen sekundären, uns unbekannt gebliebenen Umstand zurückzuführen.

Die Gleichgewichtskonstante K des Vorganges

$$\text{Gas} + \text{Lösungsmittel} = \text{Gas}_{\text{Lösung}}$$

ist durch das Verhältnis der Aktivität des Gases in der Lösung zu der im Gasraum bestimmt. Legen wir für die Lösung die unendlich verdünnte Lösung einerseits und für das Gas ein solches unter Atmosphärendruck anderseits als Normalzustand fest, so können wir bei den kleinen Konzentrationen und kleinen Drucken in der Lösung, bzw. im Gas, die Aktivität des Gases gleich der Konzentration in der Lösung und die im Gasraum gleich dem Drucke setzen. Man hat dann

$$K = \frac{\text{Aktivität in der Gaslösung}}{\text{Aktivität im Gas}} = \frac{c_{\text{Lösung}}}{p_T} = \frac{c_{\text{Lösung}}}{c_{\text{Gas}} RT} = \frac{l}{RT}.$$

Für den Vorgang in obiger Gleichung finden wir dann seine freie Energie durch den Ausdruck

$$\Delta F^0 = -RT \ln \frac{l}{RT} \text{ cal},$$

dessen Werte in der Tabelle neben der berechneten Wärmetönung in drei Fällen angegeben sind.

C_6H_6	t	8·8°	14·6°	24·6°	34·6°		$\Delta H_{25^0} = 940$ cal
	ΔF^0	2480	2520	2600	2660		
CCl_4	t	8·8°	19·6°	34·6°	—		$\Delta H_{25} = 700$ cal
	ΔF^0	2360	2460	2570	—		
$C_6H_5NO_2$	t	20·0°	25·0°	40·0°	60·0°	90·0°	$\Delta H \doteq 0$
	ΔF^0	2820	2870	3050	3276	3656	

Aus dieser Zusammenstellung sieht man, daß die freie Energie des Lösungsvorganges mit steigender Temperatur abnimmt und daß sich Stickoxyd in den zwei Lösungsmitteln Benzol und Tetrachlorkohlenstoff mit einer, wenn auch kleinen, negativen Lösungswärme auflöst.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b_Supp

Autor(en)/Author(s): Klemenc Alfons, Spitzer-Neumann Editha

Artikel/Article: Die Löslichkeit von Stickoxyd in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Nitrobenzol. 413-419