Ein Vergleich zwischen Pyridin, Äthylalkohol und Azeton als Löslichkeitsvermittler

GUSTAF HOLST

Försvarsväsendets kemiska anstalt, Sundbyberg 4, Schweden

In Zusammenhang mit Untersuchungen über die Hydrolyse von $\beta\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid sind die Homogenitätsgebiete einiger Lösungsmittelgemische bestimmt worden.

Bei der Durchführung chemischer Reaktionen zwischen wasserunlöslichen organischen Flüssigkeiten und wässrigen Lösungen anorganischer Verbindungen ist es für eine möglichst schnelle und vollständige Umsetzung vielfach wünschenswert, dass die reagierenden Stoffe in einer einzigen Phase vorhanden sind. In solchen Fällen bietet der Zusatz eines mit Wasser einerseits und mit der organischen Flüssigkeit andererseits in allen Verhältnissen mischbaren (chemisch indifferenten) Lösungsmittels die fast einzige Möglichkeit, ein homogenes System zu erreichen.

Die vorliegende Arbeit entstand in Zusammenhang mit einer kinetischen Untersuchung über die oxydative Zerstörung von $\beta\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid durch wässrige Hypochloritlösungen, worüber an anderer Stelle kurz berichtet wurde¹. Sie enthält einige vergleichende Messungen über die Mischungsverhältnisse in einigen flüssigen Dreistoffsystemen mit Wasser als eine Komponente.

Die folgenden vier organischen Flüssigkeiten ziemlich weit verschiedener Konstitution wurden dabei jeweils als die "wasserunlösliche" Komponente gewählt: Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und $\beta\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid. Die Löslichkeit dieser Verbindungen in Wasser ist sehr klein. Sie beträgt z.B. in 100 Vol. H_2O bei 22° für CS_2 , 0,17 Vol. und für C_6H_6 0,08 Vol. Ebenso löst sich² in 100 Vol. CS_2 bzw. C_6H_6 nur 0,96 bzw. 0,22 Vol. H_2O .

Als Vertreter der dritten Komponente (Löslichkeitsvermittler) kamen Pyridin, Äthylalkohol und Azeton zur Verwendung, so dass insgesamt zwölf verschiedene Kombinationen untersucht wurden.

Der Einfluss einer *dritten* Komponente auf die gegenseitige Löslichkeit zweier Flüssigkeiten ist vielfach ausserordentlich gross, was sich in einer erheblichen *Verschiebung der kritischen Entmischungstemperatur* des binären Systems widerspiegelt. Grundlegende Untersuchungen auf diesem Gebiete verdanken wir u.a. Timmermans³.

Als Beispiel der Löslichkeitsverhältnisse sei ferner erwähnt, dass sich Dichlordiäthylsulfid in jedem Verhältnis in absolutem Äthylalkohol oberhalb 15,6° löst, dagegen erst oberhalb 38,6° in 92,5 %-igem Äthylalkohol⁴.

VERSUCHE

Die verwendete Versuchsmethodik war sehr einfach. In ein kleines Reagenzglas wurde mit einer Mikropipette je 0,50 ml der organischen Flüssigkeit (F) und des Löslichkeitsvermittlers (L) eingeführt, wobei ein homogenes Gemisch erhalten wurde. Danach wurde aus einer in 0,01 ml geteilten Mikrobürette mit feiner Spitze Wasser (W) tropfenweise zugesetzt, bis eine momentane Trübung beobachtet wurde, wobei zwei Phasen entstanden, die beim Schütteln bestehen blieben. Das zugesetzte Wasservolumen wurde abgelesen. Dann wurde noch 0,50 ml (L) und aus der Bürette (W) zugeführt, bis eine Entmischung wieder beobachtet werden konnte usw. Die aus den zugesetzten Volumen (ml) berechneten Molprocente (*N*) gehen aus den folgenden Dreieck-Diagrammen hervor (Fig. 1—4). Alle Bestimmungen wurden bei Zimmertemperatur (etwa 20°) ausgeführt.

Es sei hier nebenbei bemerkt, dass diese einfache sog. "Trübungstitration" für das Studium der Lösung hochmolekularer Polymerisationsverbindungen eine wichtige Verwendung gefunden hat.

In dem folgenden Ausdruck bedeutet *n* die Anzahl Millimole der jeweils vorhandenen Komponenten (W, F und L). Die Grösse *N* bedeutet der Molprozent, z.B.

$$N_F = 100 \cdot \frac{n_F}{n_F + n_W + n_L}$$

und 0,50 ml Flüssigkeit (F) entspricht den folgenden Werten von *n_F*

F	C ₆ H ₆	CCl ₄	CS ₂	S(CH ₂ -CH ₂ Cl) ₂
<i>n_F</i>	5,65	5,19	8,32	4,08

In den Dreieckdiagrammen (Fig. 1—4) bedeuten:

Kurve I C₅H₅N — Mischungen

Kurve II C₂H₅OH — "

Kurve III (CH₃)₂CO — "

Wenn wir die gegenseitige Lage der drei Entmischungskurven in den vier Dreiecken mit einander vergleichen, so erkennen wir zunächst, dass von

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Pyridin (Kurve I) in sämtlichen Fällen ein kleineres Molprozent (N) erforderlich ist um eine vollständige Mischung zu erreichen und dass diese Kurve sehr flach ist. Dabei ist allerdings zu bedenken, dass *Pyridin* ein höheres Molgewicht (79) besitzt als die anderen wasserlöslichen Verbindungen, *Alkohol* (46) und *Azeton* (58).

Zwischen den letzten Flüssigkeiten bestehen charakteristische Unterschiede. Wenn wir z.B. die zwei Substanzpaare: C_6H_6 — CS_2 in Fig. 1 und 3, bzw. CCl_4 — $S(CH_2CH_2Cl)_2$ in Fig. 2 und 4 mit einander vergleichen, wobei die Molgewichte von C_6H_6 (78) und CS_2 (76), bzw. CCl_4 (154) und $S(CH_2CH_2Cl)_2$ (159) je etwa dieselben Grössen besitzen, so erkennen wir, dass für die *Schwefelverbindungen* die *Alkohol*-Kurve höher liegt als die *Azeton*-Kurve, während für die *anderen Verbindungen* die Verhältnisse umgekehrt liegen.

Aus den Diagrammen 1 und 2 geht mit aller Deutlichkeit hervor, dass Äthylalkohol für C_6H_6 und CCl_4 ein wesentlich besserer Löslichkeitsvermittler ist als Azeton. Ebenso zeigen die Kurven II der Diagramme 2 und 4, dass ein erheblich kleinerer Zusatz von Alkohol nötig ist, um für das binäre System CCl_4 -Wasser eine vollständige Mischung zu erreichen, als für das System $S(CH_2CH_2Cl)_2$ -Wasser. Dasselbe gilt, obwohl etwas weniger scharf ausgeprägt, für die binäre Mischung $C_6H_6-H_2O$ im Vergleich mit CS_2-H_2O (Kurven II, Fig. 1 und 3).

ANHANG

Hydrolyseversuch mit $\beta\beta$ -Dichlordiäthylsulfid in alkalischer Äthylalkohol-Wasserlösung

Die Hydrolyse dieser Verbindung wurde in *homogenem System* untersucht, worüber hier kurz berichtet wird. Die wässrige Hydrolyse und deren Abhängigkeit von dem Verteilungszustand des Sulfids war schon früher von Wilson und Mitarbeitern⁵ untersucht worden. Nach den Ergebnissen Wilsons ist die Hydrolyse der Dihalogenverbindung ausschliesslich an den in der wässrigen Phase gelöst vorhandenen Molekeln geknüpft, und die Grösse der Phasengrenzfläche bestimmt nur die Lösungsgeschwindigkeit des Sulfids in Wasser. Es wurde ferner eine merkliche Beschleunigung in Anwesenheit sulfonierter pflanzlicher und tierischer Öle festgestellt. Diese Stoffe, z.B. "Türkischrotöl" besitzen nämlich die Eigenschaft, den Dispersionsgrad des Sulfids zu erhöhen. Die *Auflösung* des Sulfids ist also der langsamste Vorgang und für die Gesamtreaktion in *heterogenem System* massgebend.

Die von mir gewählten Versuchsbedingungen gehen aus dem folgenden Beispiel hervor.

Eine benzolische Lösung von 1,000 g Dichlordiäthylsulfid in 50 ml Volumen wurde bereitet und im Thermostaten bei 50° aufbewahrt. 5 ml von dieser Lösung wurde zu einer ebenfalls bei 50° temperierten Mischung von 75 ml Äthylalkohol und 25 ml 0,1 N NaOH-Wasserlösung gesetzt und diese Reaktionslösung wurde während der ganzen Versuchszeit bei 50° gehalten. 10 ml Proben der Lösung wurden zu bestimmten Zeiten auspipettiert, und die Reaktion durch Titration mit 0,05 N HCl gegen Methylrot verfolgt. Ausgangskonzentrationen: NaOH = 0,024 N; Sulfid = 0,006 M

Zeit, Min.	5	10	15	20	30	45	60	100
Hydrolyse, %	17,3	32,1	43,0	56,8	71,6	85,3	92,4	99,3

Die Umsetzung ist also schon nach 20 Minuten zu mehr als 50 % fortgeschritten und nach 2 Stunden praktisch beendet.

Diese Untersuchung wurde im Jahre 1941 in der Forschungsabteilung von *Försvarsväsendets Kemiska Anstalt*, Ulriksdal bei Stockholm, durchgeführt, jedoch zufolge verschiedenen Umständen bisher nicht veröffentlicht.

Der Verfasser dankt seinem damaligen Chef, Herrn Prof. Dr. G. Ljunggren, für sein Interesse, sowie Herrn Dr. L. Melander für seine Mithilfe in der experimentellen Arbeit.

LITERATUR

1. Holst, G. *Svensk Kem. Tidskr.* **53** (1941) 319.
2. Walker, J. *Introduction to Physical Chemistry*, 10th Ed., MacMillan & Co. London and New York 1927, p. 48.
3. Timmermans, J. *Recherches expérimentales sur les phénomènes de démixtion des mélanges liquides*, Bruxelles 1911.
4. Thompson, T. G., Blach, J. H. and Sohl, G. T. *J. Am. Chem. Soc.* **43** (1921) 877.
5. Wilson, R. E., Fuller, E. W. and Schur, M. O. *J. Am. Chem. Soc.* **44** (1922) 2762, 2867.

Eingegangen am 13 December 1957.