

DAMPFDRUCKMESSUNGEN KONZENTRIERTER WÄSSRIGER LÖSUNGEN. ZWEI FLÜSSIGE PHASEN KOEXISTIEREN IN DER LÖSUNG.

Von TAIZO KUME.

Die Schmelzpunktserniedrigung des Gelösten unter dem Lösungsmittel (d. h. Wasser) verursacht die Koexistenz von zwei flüssigen Phasen in der wässrigen Lösung einer festen Substanz. Dieses Phänomen wurde zuerst von Alexejeff beobachtet bei der Abkühlung einer gesättigten wässrigen Lösung von Benzoesäure.¹⁾ Später bewies Walker²⁾ dies mit einer Betrachtung über die ins Spiel kommenden Wärmemengen und bestätigte es experimentell am Beispiele p-Toluidin—Wasser.

Der Gleichgewichtszustand dieses Systems wurde eingehend untersucht von Schreinemaker mit Bernsteinsäurenitril—Wasser,³⁾ seine Ergebnisse in Abb. 1 diagrammatisch wiedergegeben. *a* ist der Gefrierpunkt des Wassers, *b* der eutektische Punkt des Gelösten und des Wassers, Eis ist der Bodenkörper unterhalb der Kurve *ab*. Das Gelöste, welches der Bodenkörper unterhalb der Kurve *bcc'e* vom Univariantsystem ist, schmilzt unter dem Lösungsmittel am Punkt *c*, es treten an dieser Stelle also zwei flüssige Phasen, das Geschmolzene mit wenigem Wasser und seine wässrige Lösung, auf.

Der Punkt *c* ist folglich ein Quadratpunkt, an dem die 4 Phasen, eine feste, zwei flüssige und ihre dampfförmige beisammen sind, und an dieser Stelle entsteht ein Nonvariantsystem. Die Komponenten dieser zwei Phasen sind bezeichnet mit *c* und *c'* und das Mengenverhältnis der zwei Phasen verschiebt sich von *c* zu *c'*, wo die geschmolzene Phase aufgezehrt wird. *c'* ist auch ein Quadratpunkt. Von diesem Punkt an entsteht das Univariantsystem längs der Kurve *c'e*. *e* ist der gewöhnliche Schmelzpunkt des Gelösten.

Erhöht man auf einer Seite die Temperatur des Systems von *c*, bekommt

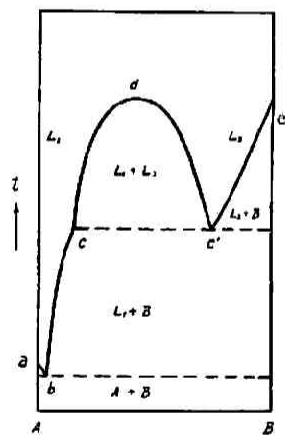


Abb. 1.

1) Alexejeff, *Ann. Physik* 28, 328, (1886).

2) J. Walker, *Z. physik. Chem.* 5, 193 (1890).

3) Schreinemaker, *ibid.*, 23, 417 (1897).

No. 1 DAMPFDRÜCKMESSUNGEN KONZENTRIERTER WÄSSRIGER LÖSUNGEN. 17

man das Univariantsystem von zwei flüssigen und ihrer dampfförmigen Phase, welche am kritischen Punkt d einem homogenen Gemische werden.

Die dieses betreffenden Phänomene sind bekannt⁴⁾ bis auf den Gleichgewichtszustand dieses Systems und seiner Dampfphase.

Daher unternahm der Verfasser unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Horiba die Dampfdruckmessungen der wässrigen Lösungen von Benzoesäure als bekanntem Stoff und Zimtsäure als unbekanntem, um die Gleichgewichtszustände dieser Systeme zu untersuchen.

Experimenteller Teil.

Der Apparat, seine Behandlung und die Genauigkeit der Experimente sind ganz gleichartig den der vorherigen Untersuchungen über die konzentrierten wässrigen Lösungen von anorganischen Salzen.⁵⁾

Die Prüfungsstoffe, Benzoesäure und Zimtsäure, sind von E. Merk reinst.

Resultate.

Die Resultate dieser Experimente sind zusammengefasst in folgenden Tabellen.

Tabelle 1.

Dampfdruck von Benzoesäure

t°C	100	120	140	160	180	200
p (mm)	39.2	64.1	98.1	135.3	217.4	311.2

Tabelle 2.

Dampfdruck konz. wässriger Lösungen von Benzoesäure.

t°C	p (atm.)				
	H ₂ O (grm.) 0.5191 Säure (grm.) 2.1439 80.51%	0.4822 4.9184 91.07%	0.4769 18.5993 97.50%	0.3392 33.3508 98.99%	0.3011 59.0156 99.48%
80	0.450	0.454	0.444	0.457	0.455
85	—	0.549	—	—	—
90	0.675	0.681	0.673	0.679	0.676
95	—	0.822	0.823	0.826	0.821
100	0.978	0.912	0.921	0.911	0.917
105	—	0.978	0.987	0.971	0.975
110	1.366	1.139	0.966	0.949	0.956
115	—	1.345	0.951	0.850	0.847
120	1.868	1.550	1.076	0.672	0.452
130	2.500	2.021	1.381	0.839	0.537
140	3.327	2.602	1.747	1.022	0.655
150	4.331	3.285	2.163	1.248	0.769
160	5.523	4.111	2.623	1.473	0.934
170	6.944	5.077	3.158	1.750	1.081
180	8.563	6.198	3.777	2.055	1.277

- 4) z. B. Roozeboom, *Rec. trav. chim.*, 8, 247 (1889); Brunner, *Z. physik. Chem.*, 23, 542 (1897); Meyer, *Z. Elektrochem.*, 17, 976 (1911); W. F. Seyer and V. Dunbar *Trans. Roy. Soc., Canada*, 16, 307 (1926); R. A. Bond und E. B. Cronc, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 2028 (1934).
5) T. Kume, *Rev. Phys. Chem. Japan*, 10, 73 (1936).

Tabelle 3.
Dampfdruck von Zimtsäure

t°C	100	120	130	140	150	170	180	200
p (mm)	13.2	23.9	29.4	17.2	18.8	37.5	52.2	98.1

Tabelle 4
Dampfdruck konz. wässriger Lösungen von Zimtsäure.

t°C	p (atm.)				
	H ₂ O (grm.) 1.6579 Säure (grm.) 0.3517 17.50%	1.2534 0.6928 35.60%	1.3160 1.4949 53.18%	0.7174 1.4563 66.99%	0.8571 3.4551 80.12%
80	0.458	0.455	0.458	0.452	0.453
85	0.560	0.562	0.557	0.555	0.561
90	0.682	0.679	0.680	0.675	0.669
95	0.820	0.819	0.813	0.811	0.817
100	0.968	0.970	0.969	0.968	0.966
105	1.167	1.163	1.160	1.160	1.158
110	1.360	1.352	1.340	1.351	1.344
115	1.590	1.589	1.595	1.593	1.589
120	1.879	1.880	1.882	1.868	1.816
125	2.230	2.223	2.234	2.233	2.119
130	2.620	2.619	2.602	2.611	2.478
135	2.981	3.041	3.020	3.031	2.901
140	3.442	3.445	3.501	3.436	3.332
145	3.963	3.961	3.967	3.938	3.875
150	4.580	4.571	4.562	4.502	4.343
160	5.998	5.905	5.821	5.813	5.511
170	7.787	7.721	7.414	7.333	6.990
180	9.822	9.563	9.431	9.232	8.923

Tabelle 4. (Fortsetzung)
Dampfdruck konz. wässriger Lösungen von Zimtsäure.

t°C	p (atm.)				
	H ₂ O (grm.) 0.4788 Säure (grm.) 4.1655 89.69%	0.4040 7.6861 95.01%	0.5111 20.8731 97.61%	0.3161 28.3983 98.90%	0.3427 47.9782 99.29%
80	0.449	0.454	0.452	0.443	0.448
80	0.554	0.554	0.559	0.552	0.561
90	0.673	0.678	0.677	0.677	0.672
95	—	0.812	0.815	0.810	0.809
100	0.967	0.968	0.969	0.970	0.965
105	1.162	1.160	1.164	1.159	1.156
110	1.305	1.300	1.275	1.277	1.276
"	—	—	1.303	—	—
115	1.464	1.397	1.388	1.279	1.279
"	—	—	—	—	1.390
120	1.691	1.419	1.400	1.398	1.396
125	1.971	1.610	1.341	1.295	1.296
130	2.273	1.825	1.514	1.051	0.845
135	2.609	—	—	—	—
140	2.961	2.341	1.908	1.283	1.009
150	3.780	2.805	2.238	1.473	1.065
160	4.578	3.433	2.721	1.755	1.255
170	5.611	4.141	3.279	2.076	1.482
180	6.838	4.965	3.932	2.585	1.752

Diskussion.

Benzoessäure—Wasser. Die Löslichkeit von Benzoessäure, d. h. der Gleichgewichtszustand des Systems, Benzoessäure—Wasser, wurde schon bestimmt von Alexejeff, überdies ist er neuerdings von Wald und Cooper als richtig bestätigt worden.⁶⁾ Demnach sind die Experimente besonders für sehr konzentrierte Lösungen (entsprechend der Kurve c'e in Abb. 1) ausgeführt worden.

Die erhaltenen Resultate für Benzoessäure sind in Abb. 2 zusammengefasst. Die Kurve I ist die Gleichgewichtskurve von Wasserdampf mit reinem Wasser. Die Kurve II stellt das Gleichgewicht von Dampf und der Lösung von 80,5% im Gewicht Benzoessäure dar und hat zwei Knicke bei K und M_1 . Weil an K

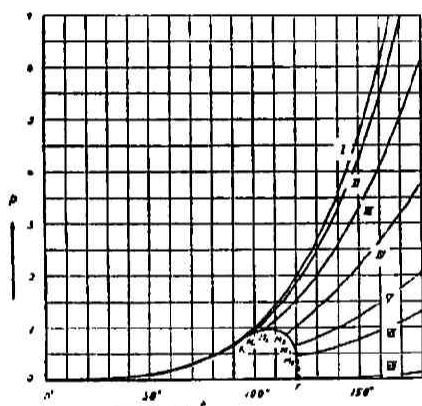


Abb. 2.

(95°C) eine neue flüssige Phase L_2 (Benzoessäure mit Wasser) entsteht, ist K der Quadratpunkt von 4 Phasen im nonvarianten Gleichgewicht. Der Knick M_1 (97°C) zeigt den Umwandlungspunkt von der gesättigten Lösung ($L_2 + B$) zur ungesättigten (L_2) (d. h. vom Univariantsystem Dampf-Lösung-Bodenkörper, zum Divariantsystem Dampf-Lösung), also steigt die Kurve OM_1 -II plötzlich getrennt von Kurve OM_1MF an.

Ganz gleichartig verhalten sich die Kurven III, IV, V, VI, die mit Benzoessäure von 91%, 97,5%, 99,0%, 99,5% erhalten wurden, und die die Knicke M_2 (105°C), M_3 (115°C), M_4 (119°C), M_5 (120°C) zeigen, die die Umwandlungen von der gesättigten zur ungesättigten Lösung angeben, d. h. vom Univariant zum Divariant zeigen. Die Kurve VII zeigt den Dampfdruck oder das Sublimationsgleichgewicht von Benzoessäure.

Folglich bezeichnet die Kurve $OKM_1M_2M_3M_4M_5F$ das Gleichgewicht vom Univariantsystem, d. h. den Dampfdruck der gesättigten wässrigen Lösung von Benzoessäure, der den Maximaldruck 0,98 atm. an M (107°C) hat und mit weiterer Temperaturerhöhung davon nach dem Schmelzpunkt F der Benzoessäure verhältnismässig rasch abnimmt. Diesem Verhalten der Gleichgewichtskurve entspricht die Theorie von van der Waals und Roozeboom zusammen, welche der Verfasser bereits experimentell bewiesen hat. Jedoch wird in diesem Falle der Dampfdruck

6) H. I. Wald u. St. S. Cooper, *J. Phys. Chem.*, 34, 1486 (1930).

des Systems nicht Null beim Schmelzpunkt, weil Benzoesäure den Sublimationsdruck von 64 mm. bei ihrem Schmelzpunkt hat. F ist ein Tripelpunkt von Fest-Geschmolzen-Dampf.

Auf einer Seite bekommen wir die Löslichkeit von Benzoesäure im Wasser aus den Gemischenverhältnissen und den Umwandlungspunkten der Dampfdruckkurven. Diese Resultate sind mit denen von Alexejeff und Wald u. Cooper in Abb. 3

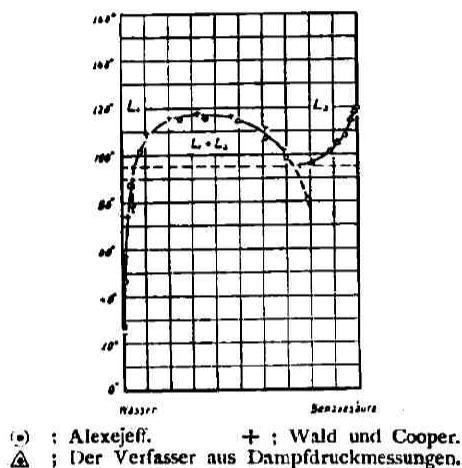


Abb. 3.

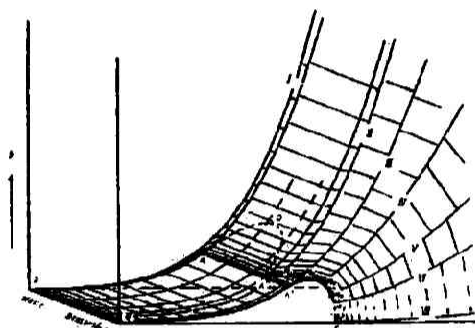


Abb. 4.

verglichen, und zeigen gute Uebereinstimmung.

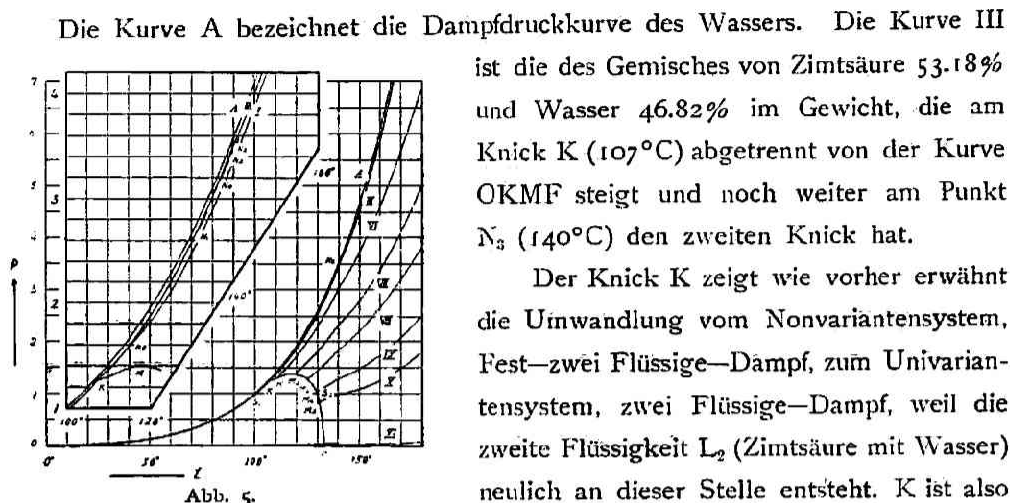
Weiter sind diese Ergebnisse durch ein räumliches Temperatur-Druck-Konzentrations-Gebilde in Abb. 4 ausgezeichnet.

Die Kurven I, II, III, IV, V, VI, VII entsprechen den in Abb. 3 bezeichneten. Die Fläche OKDK'MFK''O' ist die Gleichgewichtsfläche des Univariantsystems von drei Phasen und die Fläche IOKDK'MFVII die des Divariantsystems von zwei Phasen. Die Fläche gezeigt mit der gebrochenen Kurve KDK' ist die Gleichgewichtsfläche des zweiphasigen flüssigen Univariantsystems. Kurve OKDK'MF ist die Schnittlinie dieser zwei Flächen d. h. die Umwandlungslinie dieser zwei Systeme und entspricht der Löslichkeitskurve von Benzoesäure.

Zimtsäure—Wasser. Weil Allo-Zimtsäure unter Wasser schmilzt,⁷⁾ ist die vorläufige Untersuchung mit gewöhnlicher Zimtsäure (trans) ausgeführt worden und die gleichartige Schmelzung beobachtet worden. Daher ist die Untersuchung mit Trans-Zimtsäure als unbekanntem Prüfungsstoff fortgesetzt worden.

Die oben erhaltenen Resultate für Zimtsäure sind in Abb. 5 zusammengefasst.

7) Meyer, Z. Elektrochem., 17, 975 (1911)



auch ein Quadratpunkt. N_3 zeigt den Punkt, an welchem die erste flüssige Phase (L_1) zufolge der mit steigender Temperatur zunehmenden gegenseitigen Löslichkeit dieser zwei flüssigen Phasen verzehrt ist. Also ist N_3 der Umwandlungspunkt von der Univarianten zur Divarianten.

Ganz gleichartig sind die Kurven I, II, IV, V, die mit Zimtsäure von 17.50%, 35.6%, 67.0%, 80.1% erhalten wurden. Sie haben die ersten Knicke an derselben Stelle K und den zweiten an N_1 (131°C), N_2 (139°C), N_4 (137°C), N_5 (115°C), welche gleichsinnig wie vorher zu erklären sind.

Folglich zeigt die Kurve $KN_5N_1N_4N_2N_3$ das Gleichgewicht zwischen zwei Flüssigkeiten und ihrem Dampfe d. h. die Dampfdruckkurve der wässrigen Lösung, in welcher zwei flüssige Phasen koexistieren.

Die Kurven VI, VII, VIII, IX, X, die mit Zimtsäure 89.7%, 95.0%, 97.6%, 98.9%, 99.3% erhalten wurden, haben den ersten Knick an K gleichsinnig wie vorher erwähnt und zeigen weiters die Umwandlungen von der Univarianten zur Divarianten d. i. von gesättigten Lösungen zu ungesättigten an M_1 (111°C), M_2 (119°C), M_3 (125°C), M_4 (129°), M_5 (130.5°C) ganz wie in den Fällen der Benzoesäure.

Hier tritt indessen das bemerkenswerte Phänomen auf, dass alle diese Kurven ganz neue Knicke in der Nähe von 140°C zeigen, welche mit zunehmender Konzentration mehr auffallend werden. Ueber diese Tatsache können wir heute noch nichts Sicheres aussagen, aber wir können wenigstens vermuten, dass irgendeine umkehrbare physikalische Veränderung stattfinden dürfte. Weil die Zimtsäure, welche aus dem Rückstand des geprüften Stoffes durch Aether extrahiert, bei der gleichen Temperatur von 132.98°C schmilzt wie vor der Prüfung, überdies Zimtsäure durch der Destillation erhalten wird, können wir chemische

Veränderung an dieser Stelle nicht annehmen. Dieses neue Phänomen werden wir später untersuchen.

Ferner bedeutet die Kurve XI den Dampfdruck oder Sublimationsdruck von reiner Zimtsäure. F entspricht dem Schmelzpunkt von Zimtsäure.

Also bezeichnet die Kurve OS₁KMS₂F das Gleichgewicht eines drei-phasigen Univariantsystems, d. h. den Dampfdruck der gesättigten wässrigen Lösung von Zimtsäure, welches den ersten Siedepunkt und den zweiten an S₁ (100.5°C) und S₂ (129.5°C) zeigt, während es den Maximaldruck 1.4 atm. an M (117°C) zeigt und wie vorher erwähnt nach F bei weiterer Temperaturansteigerung sich verkleinert.

Löslichkeit der Zimtsäure.

Die Löslichkeit der Zimtsäure im Wasser ist bekannt nur bei niedrigen Temperaturen,⁸⁾ mit gebrochener Kurve in Abb. 6 bezeichnet. Der Verfasser bestimmte die Löslichkeit wie vorher erwähnt aus den oben erhaltenen Resultaten, und bezeichnete die in Tabelle 5 und Abb. 6.

Tabelle 5.
Löslichkeit der Zimtsäure im Wasser.

H ₂ O (grm.)	Säure (grm.)	% (Säure)	t°C	
1.6579	0.3517	17.50	131	Zweite flüssige Phase ist verzehrt.
1.2534	0.6928	35.60	139	"
		(49.00)	(140.5)	Kritischer Punkt
1.3540	1.3632	50.17	107.2	Feste, zwei Flüssige
"	"	"	139.5	Erste flüssige Phase ist verzehrt.
1.3160	1.4949	53.18	140.0	"
0.7174	1.4563	66.99	137	Erste flüssige Phase ist verzehrt.
0.8571	3.4551	80.12	115	"
0.5731	2.3092	80.12	107.1	Feste, zwei Flüssige
"	"	"	114.7	Erste flüssige Phase ist verzehrt.
0.4784	4.1655	89.69	111.0	Feste, ein Flüssige
0.7131	8.4675	92.23	110.5	"
0.3322	6.5045	94.99	116.7	"
0.4040	7.6861	95.01	119.0	"
0.5111	20.8731	97.61	125.0	"
0.3161	28.3983	98.90	129.0	"
0.3427	47.9782	99.29	130.5	"

Weiters sind unmittelbare Löslichkeitsmessungen mit einem einfachen Apparat (Abb. 7) zur Kontrolle ausgeführt worden. In der Abbildung ist A ein Thermostat aus Glas, gefüllt mit Glyzerin, B eine Prüfungsflasche, T₁, T₂ die Thermometer. Wenn sich die Flasche B, welche Zimtsäure und Wasser enthält, um

8) Landolt-Börnstein, *physik. chem. Tabellen*.

die Stütze p dreht, spielt das Thermometer T_1 die Rolle des Rührers. Der Lösungszustand wurde bei sehr langsamer Erhöhung und Erniedrigung der Temperatur

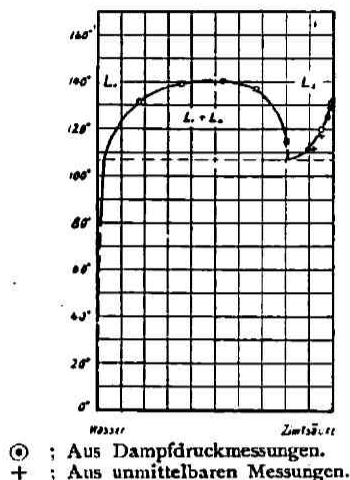


Abb. 6.

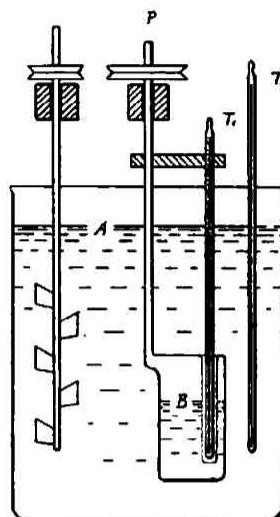


Abb. 7.

genau beobachtet. Die Temperaturen, welche den Zuständen entsprechen, sind als mittlere Werte von T_1 und T_2 abgelesen.

Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5 mit dicken Buchstaben bezeichnet. Diese Ergebnisse sind in Abb. 6 zusammen dargestellt, in welcher die beiden Werte aus den Umwandlungspunkten und unmittelbaren Messungen miteinander gut zusammenfallen.

Die räumliche Figur vom Gleichgewicht dieses Systems, die aus diesen Ergebnisse erhalten wird, ist in Abb. 8 bezeichnet.

Die Kurven A, I, II, III, IV, V usw. entsprechen denen in Abb. 5. Die Fläche $OKNK'MFK''O'$ bedeutet das Gleichgewicht des drei-phasigen Univariantsystems, während $KN_1N_2N_3N_4N_5K'$ das des zwei-flüssigen Univariantsystems. Die Fläche $AOKNK'MFXI$ ist die des zwei-phasigen Divariantengleichgewichts. Also ist die Kurve $OKNK'MF$ die Schnittlinie dieser zwei Gleichgewichtsflächen, d. h. die Umwandlungsline der gesättigten wässrigen Lösung von Zimtsäure und entspricht der Löslichkeitskurve von Zimtsäure.

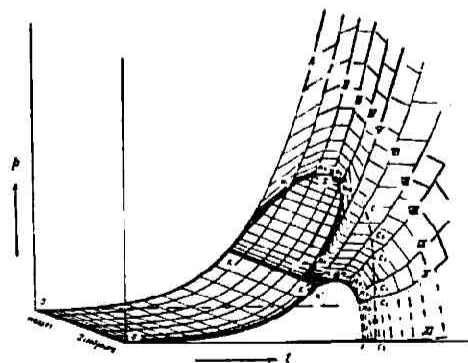


Abb. 8.

Es ist bemerkenswert, dass die Kurve $C_6C_3C_4C_3C_2C_1$ die Neigung hat, sich dem Kritischenpunkt D zu nähern, über deren Ursache wir uns aber noch nicht klar sind.

Zusammenfassung.

1) Die Dampfdrucke der konzentrierten wässrigen Lösungen von Benzoesäure und Zimtsäure sind über 80°C bis 180°C bei verschiedenen Konzentrationen gemessen worden.

2) Die Löslichkeiten dieser Säuren in Wasser bzw. über 100°C sind bestimmt worden.

3) Die Gleichgewichtszustände zwischen den Dämpfen und den Lösungen usw. wurden mit diesen Säuren festgelegt, falls zwei flüssige Phasen in der wässrigen Lösungen koexistieren.

4) Ein ganz neues Phänomen, das als physikalische Veränderung anzunehmen ist, ist bei 140°C an der konzentrierten wässrigen Lösung von Zimtsäure entdeckt worden.

Für die freundliche Anleitung bei dieser Arbeit sage ich Herrn Prof. Dr. Horiba meinen herzlichsten Dank, ebenso Herrn Prof. Dr. Nozu für seine freundlichen Ratschläge.

*Physikchem. Institut der Kaiserlichen
Universität zu Kyoto.*