

Die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Ameisensäure und Wasser sowie Essigsäure und Wasser

von

R. Kremann.

Nach experimentellen Versuchen der Herren: **E. Bennesch, F. Kerschbaum**
und **A. Flooh.**

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

Nach Literaturangaben¹ besitzt eine 22·5% Wasser enthaltende Ameisensäure einen konstanten Siedepunkt von 107° bei 760 *mm*. Einer solchen Säure kommt die formale Zusammensetzung $4 \text{CH}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zu.

Der Umstand, daß der Siedepunkt dieser Mischung mit dem Druck variiert, läßt schließen, daß ein Hydrat obiger Zusammensetzung nicht existiert, zumal aus Analogiegründen, falls es zu einer Hydratbildung kommt, in der Regel Hydrate zu erwarten sind, die eine einfachere stöchiometrische Zusammensetzung haben, etwa: $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

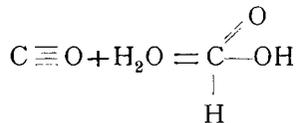
Die gleiche Existenzunwahrscheinlichkeit dürfte dem von Lorin beschriebenen Hydrat: $2 \text{CH}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ einer Ameisensäure mit 37% Wasser zukommen.² Es war auf Grund genannter Literaturangaben von gewissem Interesse, zu unter-

¹ Roscoe, *Annalen*, 125, 320.

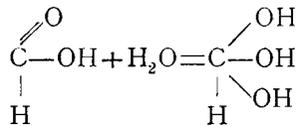
² Beilstein, *Hdb. d. org. Chemie*, 3. Aufl., Bd. I, p. 393.

suchen, ob und in welchen stöchiometrischen Verhältnissen Wasser und Ameisensäure zu einer Verbindung zusammenzutreten. Vor allem wäre ein gewisses Interesse vorhanden gewesen, die Existenz eines eventuellen Hydrates der Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ festzustellen. Wir hätten es mit diesem Hydrat formal mit einer Art Orthoameisensäure zu tun.

Denn wenn wir die Ameisensäure als primäres Hydrat von Kohlenoxyd auffassen, würde die Hydratation des Anhydrids CO mit 2 Molekülen Wasser in erster Phase zur gewöhnlichen Ameisensäure



in zweiter Phase zu obgenanntem Hydrat führen:



Ich habe deshalb die Herren A. Flooh und F. Kerschbaum im diesjährigen physiko-chemischen Praktikum veranlaßt, durch Aufnahme eines Schmelzdiagrammes wechselnder Mischungen von Ameisensäure und Wasser die Existenz und Zusammensetzung aller möglicherweise in fester Form existierenden Hydrate der Ameisensäure festzustellen. Die Methode war die bekannte, von mir des öfters beschriebene, die Temperaturablesung erfolgte mit einem selbst gefertigten Thermoelement aus Eisen-Konstantan und Spiegelgalvanometer. Die Eichung wurde unter Verwendung von erstarrtem Quecksilber als Fixpunkt durchgeführt.

11·10 Teilstriche entsprachen einer Temperaturänderung von $39\cdot4^\circ$. Als Kältebad diente siedende Kohlensäure. Die folgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Wie aus dem beistehenden Diagramm zu ersehen ist, tritt Ameisensäure und Wasser zu keinerlei Verbindung zusammen.

Lösungsgleichgewicht zwischen Wasser und Ameisensäure.

Tabelle I. (A. Flooh.)

Zusatz von Wasser zu Ameisensäure.

Menge 97·40⁰/₁₀ iger Ameisensäure 9·760 g.

Zusatz von Wasser	Gewichtsprozent Ameisensäure von 97·40 ⁰ / ₁₀	Galvanometer- ausschlag	Erstarrungspunkt in Grad Celsius
0·00	97·40	48·5	+5·3
0·40	93·58	50·1	—0·4
0·80	90·03	51·75	—6·2
1·30	85·96	53·3	—11·7
1·90	81·54	55·3	—18·8
2·50	77·55	57·3	—25·9
3·20	73·36	59·2	—32·7
3·80	70·11	61·7	—41·5
4·40	67·14	62·9	—45·8
5·00	64·56	64·8	—52·5
5·80	62·52	64·3	—50·8
6·70	57·72	62·3	—43·7
7·70	54·45	61·5	—40·8
8·90	50·71	59·9	—35·1

Tabelle II. (F. Kerschbaum.)

Zusatz von Ameisensäure von 97·40⁰/₁₀ zu Wasser.

Zusatz von 97·40 ⁰ / ₁₀ iger Ameisensäure	Gewichtsprozent Ameisensäure	Galvanometer- ausschlag	Erstarrungspunkt in Grad Celsius
<i>a) Menge Wasser: 9·939 g.</i>			
0·607	5·60	51·0	— 3 6
1·335	11·63	51·8	— 6·4

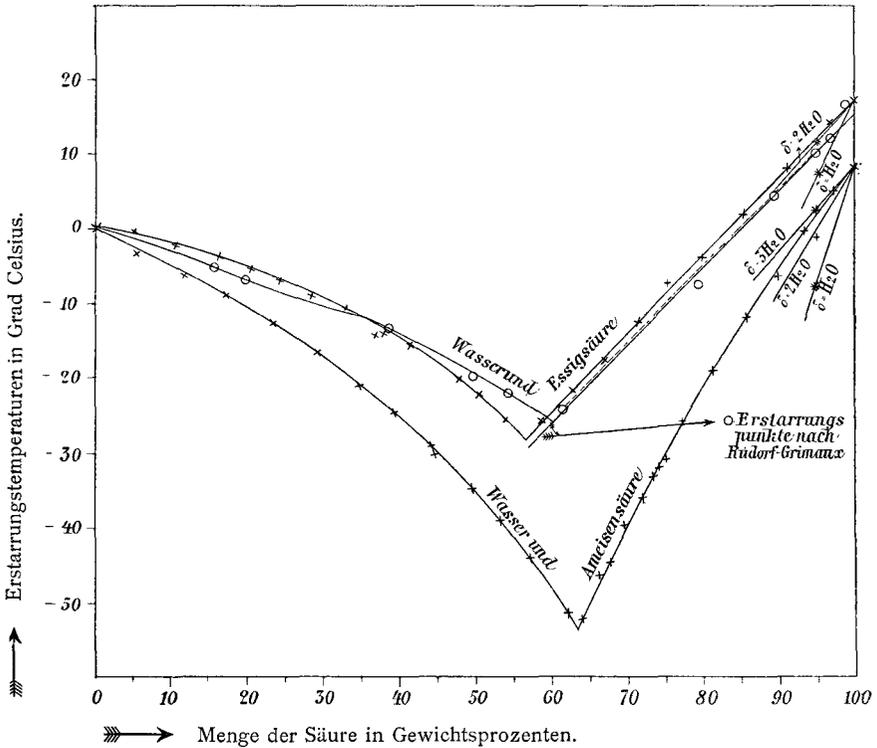
Zusatz von 97·4% iger Ameisensäure	Gewichtsprocente Ameisensäure	Galvanometer- ausschlag	Erstarrungspunkt in Grad Celsius
2·197	17·63	52·6	— 9·2
3·168	23·54	53·6	—72·8
4·261	29·23	54·6	—16·3
5·475	34·61	55·8	—20·6
6·813	39·62	56·9	—24·5
8·389	44·58	58·4	—29·8
10·568	50·19	59·4	—34·8
<i>b) Menge Wasser: 5·231 g.</i>			
4·467	44·82	58·0	—28·4
6·296	53·21	60·9	—38·7
13·614	69·84	61·1	—39·4
15·419	72·73	60·0	—35·5
17·257	74·75	58·9	—31·6
<i>c) Menge Wasser: 2·749 g.</i>			
6·393	68·13	62·4	—44·0
8·216	72·97	58·6	—38·0
10·276	76·71	57·4	—20·5

Das Schmelzdiagramm zeigt den bei zwei nicht zu einer Verbindung zusammentretenden Stoffen normalen Verlauf, es stellt zwei sich schneidende stetige Kurven dar. Der eutektische Punkt liegt bei $-53\cdot5^\circ$ und einer Zusammensetzung von 64% Ameisensäure und 36% Wasser.

Aus Analogiegründen war nun zu erwarten, daß auch Essigsäure das gleiche Verhalten zeigen würde. Das von Herrn E. Bennesch aufgenommene Erstarrungsdiagramm

wechselnder Mischungen von Essigsäure und Wasser zeigt, daß dies in der Tat der Fall ist.

Das aus bestehenden Versuchsdaten konstruierte Diagramm zeigt, daß Essigsäure mit Wasser in keinem Verhältnis zu einer Verbindung zusammentritt. Der eutektische Punkt



liegt bei -27.5° und einer Zusammensetzung (Tabelle III und IV) von 57.5% Essigsäure und 42.5% Wasser. Über die Erstarrungspunkte wässriger Essigsäure liegen ältere Versuchangaben von Rüdorf¹ und Grimaux² vor. Dieselben sind in obigem Diagramm mit o eingetragen. Die Erstarrungspunkte sind bei den stärker wasserhaltigen Lösungen, wahrscheinlich

¹ Chem. Ber., 3, 390.

² Jahresber., 1873, p. 24.

Lösungsgleichgewicht zwischen Essigsäure und Wasser.

Tabelle III. (E. Bennesch.)

Zusatz von Wasser zu Essigsäure von 97·090/0.

Menge 97·090/0 Essigsäure: 7·389 g.

Zusatz von Wasser	Gewichtsprocente Essigsäure	Galvanometer-ausschlag	Erstarrungspunkt in Grad Celsius
0·000	97·09	46·2	13·1
0·510	90·82	47·8	7·6
1·010	85·41	49·7	1·0
1·510	80·61	51·2	— 4·1
2·020	76·24	52·1	— 7·2
2·620	71·70	53·7	—12·7
3·220	67·20	55·3	—18·2
3·920	63·41	56·3	—21·5
4·720	59·22	57·6	—26·1
5·720	54·69	57·3	—25·7
6·720	50·82	56·5	—22·3
7·720	47·45	56·0	—20·6
11·720	37·19	54·3	—14·5

Tabelle IV. (E. Bennesch.)

Zusatz von Essigsäure (97·090/0) zu Wasser.

Menge Wasser: 7·310 g.

Zusatz von Essig-säure 97·090/0	Gewichtsprocente Essigsäure	Galvanometer-ausschlag	Erstarrungspunkt in Grad Celsius
0·000	0·00	50·0	0·0
0·429	5·44	50·2	— 0·7

Zusatz von Essigsäure 97·09 %/o	Gewichtsprocente Essigsäure	Galvanometerausschlag	Erstarrungspunkt in Grad Celsius
0·952	11·24	50·7	— 2·4
1·475	16·37	51·2	— 4·1
1·998	20·91	51·7	— 5·5
2·521	24·96	52·0	— 6·9
3·149	29·03	52·8	— 9·6
3·881	33·70	53·2	—11·0
4·718	38·15	54·1	—14·1
5·659	42·16	54·6	—15·8
7·751	50·04	56·0	—20·6
8·797	53·41	56·5	—22·3
9·843	55·75	57·1	—24·4
10·889	58·13	57·6	—26·1

infolge des Einflusses der Überkaltungserscheinungen, meist etwas zu tief bestimmt, so daß man unter deren Zugrundelegung extrapolatorisch für den Erstarrungspunkt der reinen Essigsäure $15\cdot0^{\circ}$ finden würde, während unsere Daten zu dem in der Literatur angegebenen Erstarrungspunkt¹ von $16\cdot5^{\circ}$ führen.

Der Umstand, daß zur Ermittlung des Prozentgehaltes wasserhaltiger Essigsäure die Bestimmung des Erstarrungspunktes empfohlen wird,² dürfte unseren erneuten Messungen einen gewissen Wert beilegen.

Im weiteren sei noch eine Literaturangabe von Sonstadt³ richtig gestellt, nach der aus einer Essigsäure, die 24% Wasser enthält, bei 0° reine Essigsäure abgeschieden werden soll. Wie

¹ Rüdorf, Chem. Ber., 3, 390, 16, 75; Petersson, J. pr. Ch. [2], 24, 296.

² Beilstein, Handb. f. org. Chemie, 31. Aufl., Bd. I, p. 400.

³ Jahresber., 1878, p. 34.

aus obigem Diagramm zu ersehen ist, ist eine Essigsäure genannte Zusammensetzung bei 0° flüssig. Die Fähigkeit, bei 0° reine Essigsäure abzuscheiden, kommt erst einer 15 $\%$ Wasser enthaltenden Säure zu.

Die bei Ameisensäure und Essigsäure erhaltenen Versuchsergebnisse lassen in Analogie den Schluß zu, daß die einbasischen organischen Säuren zur Hydratbildung nicht neigen.

Ein aus obigen Versuchsdaten zu entnehmendes beachtenswertes Resultat wäre noch hervorzuheben. Berechnet man nämlich aus den Schmelzwärmen der Essigsäure und Ameisensäure¹ die Erstarrungspunktdepressionen für Zusatz von z. B. 5 $\%$ Wasser, so erhält man obigen Versuchsdaten entsprechende Erstarrungspunktdepressionen nur dann, wenn man das Wasser als bimolekular, beziehungsweise trimolekular annimmt. Die so für 95prozentige Säuren berechneten Depressionen sind im Diagramm mit Sternchen (*) bezeichnet und die zugehörige Molenzahl als $\delta = \text{H}_2\text{O}$, $\delta = \text{H}_2\text{O}$, $\delta = 3 \text{H}_2\text{O}$ eingetragen.

Diese Tatsache schließt sich den sonstigen bekannten Beobachtungen über die Polymolekularität des Wassers an.

¹ Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, 2. Aufl. Schmelzwärme für Essigsäure 44·4 cal., für Ameisensäure 57·4 cal.
