

Das binäre System Pyridin-Rhodankalium

von

Karl L. Wagner und Ernst Zerner.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der k. k. deutschen Universität Prag.

(Mit 8 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1910.)

Der Verlauf der Löslichkeits- und Schmelzkurve zweier Stoffe von ihrem Schmelzpunkt bis zum eutektischen Punkt ist eingehend nur für den Fall studiert worden, daß die beiderseitige Löslichkeit mit fallender Temperatur abnimmt. Das Temperaturkonzentrationsdiagramm für die Schmelze beider Körper zeigt dann (Mischkrystallbildung und andere Komplikationen ausgeschlossen) die bekannte einfache Gestalt (Fig. 1).

Anderen Löslichkeitsverhältnissen ist man bisher nur selten und unvollständig experimentell näher getreten. Für den Fall, daß die Löslichkeit des Körpers *II* in *I* ein Minimum aufweist, wären theoretisch folgende vier Fälle konstruierbar:¹

1. Das Minimum liegt im labilen Gebiet, die beiden Äste *I* und *II* der Schmelzkurve schneiden sich gegenläufig oberhalb des Minimums in einem eutektischen Punkt *E*. Dieser Fall unterscheidet sich in nichts von dem in Fig. 1 behandelten (Fig. 2).

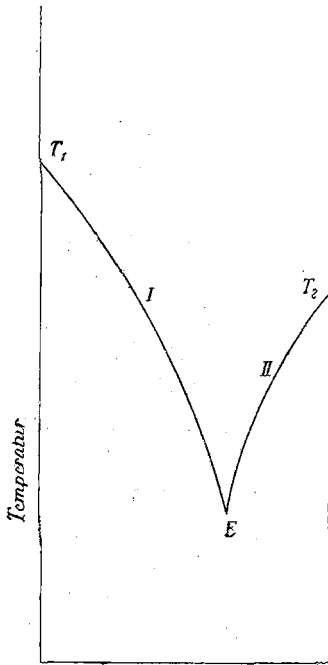
2. Der Ast *II* schneidet den Ast *I* gleichläufig unterhalb des Minimums in einem eutektischen Punkt *E* (Fig. 3).

3. Wie Fall 2, nur sei der Ast *II* der steilere. Dieser Fall ist nur möglich im metastabilen Gebiet, da stets ein vorheriges Schneiden im Punkte *E'* (wie im Fall 2) stattfindet (Fig. 4).

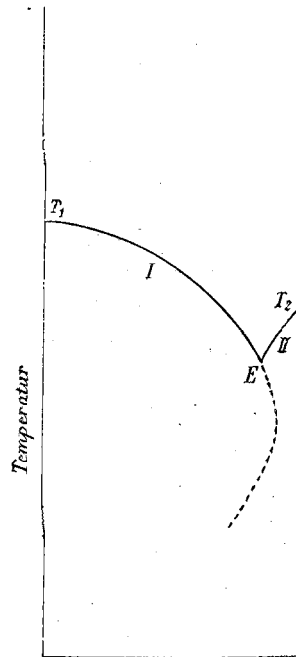
¹ Zum Teil hat schon Rothmund auf diese Möglichkeiten hingewiesen. (Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig, 1907, p. 39.)

4. Die beiden Äste *I* und *II* schneiden sich überhaupt nicht (Fig. 5). Dieser Fall dürfte nicht realisierbar sein. Es wäre aber nicht auszuschließen, daß unter Umständen die Löslichkeit wieder bei tiefer Temperatur ein Maximum erreicht, so daß sich die beiden Äste *I* und *II* in dem eutektischen Punkte *E* schneiden würden (Fig. 6).

Für den Fall 2 (Fig. 3) ist — allerdings nur teilweise — das System Pyridin-Rhodankalium ein Beispiel. Wir haben dieses



Konzentration
Fig. 1.



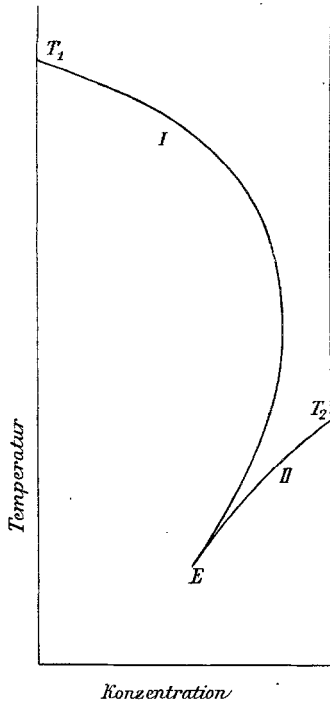
Konzentration
Fig. 2.

System deshalb gewählt, weil einerseits nicht viel Löslichkeitsbestimmungen von Substanzen existieren, deren Löslichkeit mit fallender Temperatur steigt, und weil wir andererseits das Wasser als Lösungsmittel ausgeschaltet haben wollten, um eventueller Hydratbildung auszuweichen. Auch war nach den vorliegenden Zahlen von Laszczyński¹ die Löslichkeit des Rhodankaliums in Pyridin nicht zu klein, ein Umstand, der

¹ Landolt-Börnstein's Tabellen, III. Aufl. (1905), p. 592.

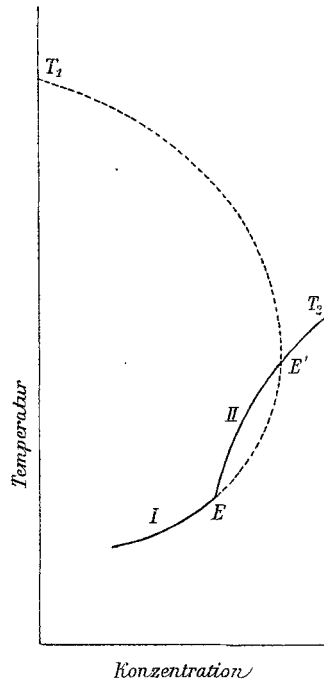
sich allerdings durch unsere Experimente als unrichtig erwiesen hat. Die Werte Laszczynski's sind viel zu groß; der Grund hierfür ist wohl der, daß das von ihm verwendete Pyridin noch Wasser enthielt.

Das für unsere Versuche verwendete Rhodankalium (Merck pro analysi) wurde zweimal aus Wasser umkrystallisiert, mit Alkohol gefällt und über Phosphorpentoxyd im Vakuum



Konzentration

Fig. 3.



Konzentration

Fig. 4.

getrocknet. Das Pyridin (aus dem Zinksalz) wurde 3 Stunden über Kalk am Rückflußkühler gekocht, 24 Stunden stehen gelassen und dann fraktioniert. Die Mittelfraktion wurde hierauf dreimal mit dem Dephlegmator nach Sidney Young durchfraktioniert und der konstant bei 115.37° (korr.) übergehende Teil für die Versuche verwendet. Der Gefrierpunkt des so gereinigten Pyridins lag bei -42° .¹

¹ Schmelzpunkt des Pyridins nach Timmermans -42.8° , nach v. Zawidzki -42° . Timmermans, Société Chimique de Belgique, Décembre 1908.

Die Bestimmungen wurden in kleinen, gut ausgetrockneten Glaskölbchen von $\frac{1}{2}$ bis 1 cm^3 Inhalt nach der bekannten synthetischen Methode von Alexejeff ausgeführt. Es wurde zuerst das Rhodankalium eingewogen, kurze Zeit bei 100° getrocknet, abermals gewogen, dann aus einer bereitgehaltenen Kapillarpipette das Pyridin zufließen gelassen, wieder gewogen und das Röhrchen zugeschmolzen. Das ganze wurde in einen

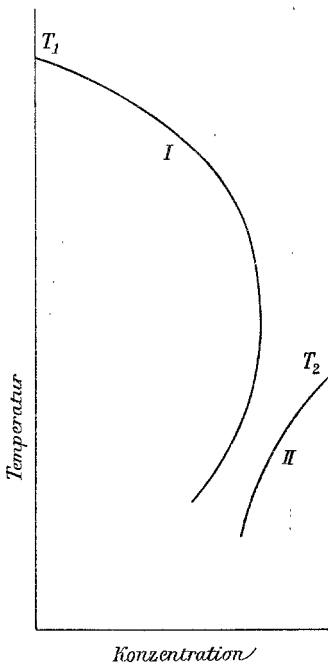


Fig. 5.

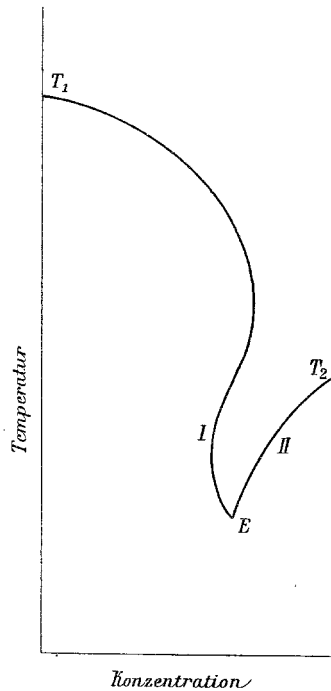


Fig. 6.

Rührer eingespannt und mittels eines Motors in einem Schwefelsäurebad heftig durchgeschüttelt. Als Lösungstemperatur wurde das Mittel genommen zwischen der Temperatur, bei der die Krystalle eben verschwinden, und jener, wo sie wieder auftreten.

Die in der nachfolgenden Tabelle verzeichneten Beobachtungen gehören verschiedenen Teilen der Schmelz- und Löslichkeitskurve an. Von dem Zweige *Ia* (vgl. Fig. 8), der Kurve für die Schmelzpunkterniedrigung des Rhodankaliums

durch Zusatz von Pyridin, wurde nur der Schmelzpunkt der reinen Substanz bestimmt, da sie in unserem Beispiel sehr kurz ist. *Ib*, der horizontal verlaufende Teil der Kurve, ent-

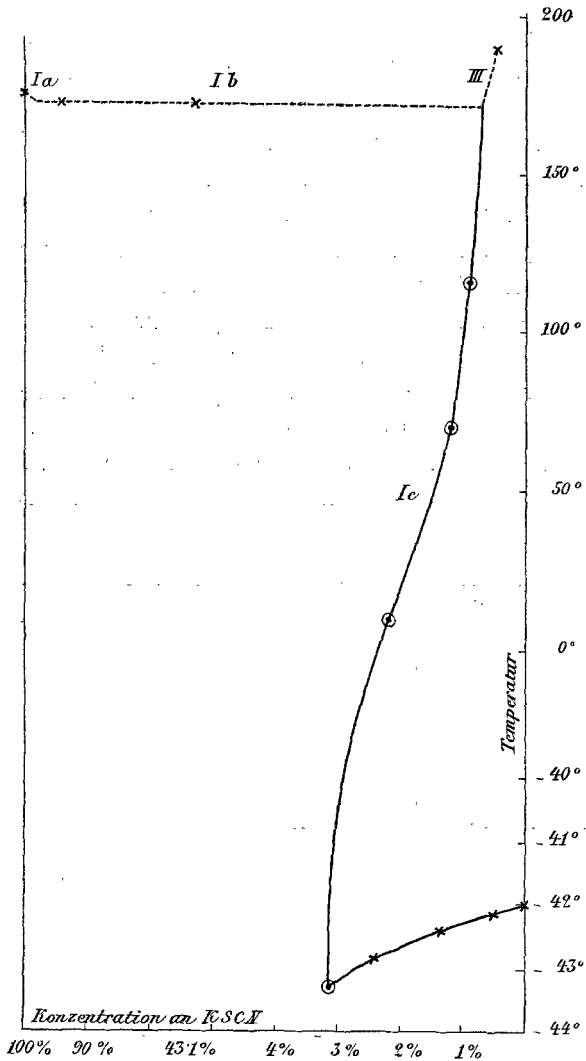


Fig. 7.

spricht dem Quadrupelpunkt: Pyridin flüssig, Rhodankalium flüssig, Rhodankalium fest und Dampf, also vier Phasen und zwei Komponenten demnach keine Freiheit, die Temperatur

bleibt konstant. *Ic* ist die Kurve für die Löslichkeit des festen Rhodankaliums in Pyridin (Bodenkörper Rhodankalium) und *II* die Kurve für die Gefrierpunkterniedrigung des Pyridins auf Zusatz von Rhodankalium (Bodenkörper Pyridin). Von der Kurve *III* endlich, der Löslichkeitskurve für Pyridin und flüssiges Rhodankalium, ist nur ein Punkt bestimmt worden.

Aus den Bestimmungen geht hervor, daß die Kurve *Ic* steiler verläuft als *III* und daher eine untere kritische Lösungstemperatur vorauszusehen ist. Eine einfache Überlegung würde übrigens zeigen, daß dies immer dann der Fall ist, wenn die Löslichkeit des festen Stoffes beim Schmelzen unter dem Lösungsmittel mit steigender Temperatur abnimmt; denn unterhalb dieses Schmelzpunktes muß die Löslichkeit des festen Stoffes, als des stabileren, kleiner sein als diejenige der flüssigen Phasen. (Das Umgekehrte gilt natürlich nicht. Wenn die Löslichkeit der flüssigen Phase mit steigender Temperatur abnimmt, muß nicht notwendig auch die des festen Stoffes abnehmen.)

	Eingewogene Menge Rhodankalium	Eingewogene Menge Pyridin	Prozentgehalt an KSCN	Beobachtete Temperatur	Bemerkungen
I a)	beliebig	—	100	173·8°	Der in den Landolt-Börnstein'schen Tabellen angegebene Schmelzpunkt von 168° ist zu niedrig. ¹

¹ Während des Druckes erschien das Referat über eine Abhandlung von H. Wassiljew (Chem. Zentralbl. 1910, II, 56), in der der Schmelzpunkt des Rhodankaliums mit 174·2° angegeben wird.

	Eingewogene Menge Rhodankalium	Eingewogene Menge Pyridin	Prozentgehalt an KSCN	Beobachtete Temperatur	Bemerkungen
I b)	0·6022 g 0·2305 g	0·0474 g 0·3041 g	92·7 43·1	172·9° 172·7°	Beim Schmelzen der Krystalle entstehen zwei flüssige Phasen, welche sich bis 200° nicht mischen. Der obere Teil der Schmelzkurve ist also nicht wie in Fig. 3 realisiert, sie wird vielmehr von der Löslichkeitskurve für Pyridin-flüssiges KSCN durchschnitten und verläuft horizontal bis zu sehr kleinen KSCN-Gehalten.
III	0·0044 g	1·1379 g	0·4	188·5°	Bei dieser Temperatur trennte sich die homogene Lösung in zwei Phasen, die sich bis 200° nicht mischten.
I c)	0·0089 g 0·0116 g 0·0218 g 0·0376 g	1·0912 g 0·9317 g 0·9651 g 1·1704 g	0·89 1·23 2·2 3·1	116—117° 70—71° zirka 10° —43·3°	Mittelwert zwischen 8 und 12°. Es blieb noch eine minimale Spur von KSCN ungelöst, der gefundene Punkt liegt sehr nahe dem eutektischen.

	Eingewogene Menge Rhodankalium	Eingewogene Menge Pyridin	Prozentgehalt an KSCN	Beobachtete Temperatur	Bemerkungen
	—	beliebig	—	—42°	Schmelzpunkt des reinen Pyridins.
	0·0245 g	4·8650 g	0·5	—42·1—42·2°	Diese Bestimmungen wurden direkt in einem gut verschlossenen Reagensglas mit eingetauchtem Thermometer ausgeführt. ¹
	0·0657 g	4·8650 g	1·33	—42·4°	
II	0·1197 g	4·8650 g	2·4	—42·8°	

Fig. 7 zeigt das aus obigen Werten konstruierte Schmelzdiagramm Pyridin-Rhodankalium, Fig. 8 die schematische vollständige Darstellung mit Berücksichtigung des Löslichkeitsringes für Pyridin und flüssiges Rhodankalium. Die experimentelle Realisierung ist unmöglich, weil man einerseits Temperaturen von über 200° in zugeschmolzenen Glasgefäßen schwierig erreichen kann und andererseits das System sich fast nicht unterkühlen läßt.

Nur auf eines sei noch kurz hingewiesen: Wenn man nach der gewöhnlichen Auffassung die Fälle der mit abnehmender Temperatur steigenden Löslichkeit als abnorme ansieht, verursacht durch irgendwelche chemische Einwirkung (hier Addition von Pyridin an Rhodankalium), so wäre in dem unteren Teile der Schmelzkurve im Falle der Bildung eines neuen Bodenkörpers ein Knick zu erwarten gewesen. Wir

¹ Um diese tiefen Temperaturen einige Zeit lang konstant zu erhalten, wurde von dem bekannten Kunstgriff Gebrauch gemacht, ein kleineres, mit Petroläther gefülltes Dewar'sches Gefäß in ein zweites, mit Kohlensäure-Alkoholgemisch gefülltes zu stellen und ersteres rasch auszupumpen, sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist.

konnten einen solchen nicht beobachten; doch ist immerhin die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß trotzdem einer existiert. In diesem Falle jedoch müßte der Winkel beim Knick sehr stumpf sein und könnte nur dann experimentell wirklich erhalten werden, wenn die Temperaturen genauer gemessen werden könnten, Messungen, die bei der langsamen

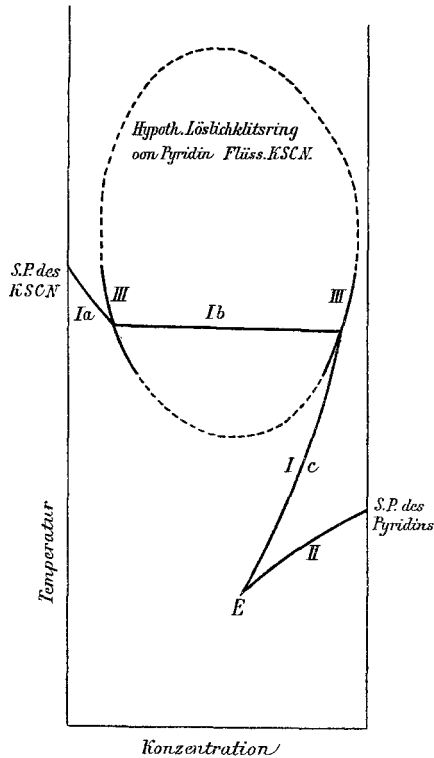


Fig. 8.

Einstellung des Gleichgewichtes bei tiefen Temperaturen ohne Schwierigkeiten genug bieten.

Es ist uns schließlich eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Rothmund, in dessen Institut vorliegende Arbeit im Juli 1909 ausgeführt worden ist, für sein liebenswürdiges Entgegenkommen unseren Dank auszusprechen.