

§ 9. Die Gleichung (II) ist einer der Eckpfeiler für das Verständnis der Bleich- und Oxydationswirkungen von Hypochloriten. Weder dem Hypochlorit-Ion als solchem noch der unterchlorigen Säure als solcher⁸⁾ wohnt hohe Oxydationsfähigkeit inne; erst dann, wenn beide gleichzeitig vorhanden sind, bricht die Oxydationskraft voll hervor. Damit ist die theoretische Unterlage für die gemeinsam mit E. A. Wolff empirisch festgestellte Tatsache⁹⁾ gewonnen, daß Cellulose sowohl von Hypochlorit als auch von unterchloriger Säure kaum, dagegen von Bleichlauge, welche beide Bestandteile in gleicher Größenordnung enthalten, in höchstem Grade angegriffen wird. In weiteren Versuchen, die gegenwärtig R. Katzenstein ausführt, wird dieses Ergebnis noch vertieft.

Die Gleichung (II) klärt in einfachster Weise auf, warum man durch Alkali die Aktivität einer Bleichlauge zurückschrauben kann. Je mehr Alkali zugegen ist, desto stärker ist die Hydrolyse des Hypochlorits unterdrückt, und desto geringere Mengen an unterchloriger Säure, also an Aktivator, sind vorhanden. Die rechnerische Behandlung der Gleichung (II) ergibt, daß das Maximum der Aktivität in Übereinstimmung mit der Erfahrung ungefähr bei $p_H = 8$ liegt¹⁰⁾.

Nach Gleichung (II) ist zu schließen, daß die Selbstzersetzung einer Bleichlauge als eine alkali-abhängige Reaktion zweiter Ordnung verläuft. Dies wurde von mir schon vor Jahren, damals noch ohne die Möglichkeit einer Erklärung, rein empirisch nachgewiesen¹⁰⁾. Bei der Selbstzersetzung findet gleichzeitig mit dem Entbinden von Sauerstoff eine über das Chlorit gehende Bildung von Chlorat statt. Sowohl die Chlorit- als auch die Chlorat-Bildung verlaufen vermutlich ebenfalls in Reaktionsketten, und zwar über die Radikale ClO und ClO_2 . Auf jeden Fall bietet die Chemie des Chlors ein dankbares Feld für die Theorie der Reaktionsketten.

41. D. N. Tarassenkow und E. N. Poloshinzewa: Löslichkeit des Wassers in Benzol, Toluol und Cyclohexan.

(Eingegangen am 15. Oktober 1931.)

Über die Löslichkeit des Wassers in Benzol liegen in der Literatur, soweit wir feststellen konnten, Arbeiten von A. Hantzsch und F. Sebaldt¹⁾, Ch. W. Clifford²⁾, E. Groschuff³⁾, S. Uspenski⁴⁾, A. E. Hill⁵⁾ sowie Ch. K. Rosenbaum und J. H. Walton⁶⁾ vor; die letztgenannten Autoren untersuchten außerdem die Löslichkeit des Wassers in Toluol. Wir haben die Löslichkeit des Wassers in Benzol, Toluol und Cyclohexan nach der Methode von Alexejew⁷⁾ ermittelt. Diese Methode besteht darin,

⁸⁾ Hat kein oder ein nur geringes Bleichvermögen, das mit zunehmendem Gehalt an freiem Chlor wächst. R. L. Taylor, Journ. Soc. Dyers Colourists 38, 94 [1922].

⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 43, 842 [1930].

¹⁰⁾ Gemeinsam mit E. Göbel, ferner mit E. Raff. Siehe auch Ztschr. angew. Chem. 87, 364 [1924]. ¹¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 30, 295 [1899].

¹²⁾ Ind. engin. Chem. 13, 628 [1921]. ¹³⁾ Ztschr. Elektrochem. 17, 348 [1911].

¹⁴⁾ Neftjanoye Chosjajstwo (Russ. Ztschr. f. Petroleum- u. Ölschiefer-Industrie) 17, 713 [1929]; C. 1930, II 1942. ¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1143 [1923].

¹⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3568 [1930].

¹⁷⁾ Wied. Ann. Physik 28, 305 [1886].

daß zwei, in bestimmten Mengen vermischt Flüssigkeiten bis zur homogenen Lösung erwärmt oder (wenn deren Löslichkeit mit sinkender Temperatur zunimmt) abgekühlt werden, worauf durch Abkühlen oder Erwärmen die Temperatur der beginnenden, durch Entmischung hervorgerufenen Trübung ermittelt wird.

Wir führten die Versuche nach der Alexejewschen, von Rothmund⁸⁾ verbesserten Methode folgendermaßen aus: In einen Kolben oder in ein zum Abschmelzen geeignetes Gefäß von geeignetem Volumen wurden 100 bis 200 ccm des Kohlenwasserstoffs hineingebracht und mittels einer in $1/1000$ ccm graduierter Mikro-pipette eine bestimmte Menge Wasser zugefügt. Nach der Füllung wurde das Gefäß abgewogen. Das zugeschmolzene Gefäß wurde in eine Wanne mit Wasser oder mit Paraffinöl gebracht und unter andauern- dem Schütteln erwärmt, bis das Wasser gänzlich aufgelöst war. Sodann wurde die Wanne abgekühlt und die Temperatur der beginnenden Trübung annähernd ermittelt. Bei dieser Temperatur ist die gegebene Konzentration des Wassers im Kohlenwasserstoff zugleich die Sättigungs-Konzentration. Es folgte dann eine genauere Bestimmung der Sättigungs-Temperatur sowohl nach der beginnenden Trübung als auch nach dem Klarwerden der Lösung. Das Gefäß mit der Lösung wurde aus einer heißen in eine kältere Wanne gebracht, deren Temperatur niedriger als die Sättigungs-Temperatur war; durch allmähliche Verminderung der Temperatur-Differenz beider Wannen, oder durch allmähliches abwechselndes Abkühlen und Erwärmen ein und derselben Wanne konnten wir die Sättigungs-Temperatur mit einer Genauigkeit von $1/2$ ° feststellen. Bei höheren Temperaturen, die in der Nähe des Siedepunktes des betreffenden Kohlenwasserstoffs liegen, und besonders im Falle stark überhitzter Lösungen bilden sich zunächst an den Wänden des Gefäßes in geringer Menge ganz kleine Tröpfchen der wäßrigen Phase, erst später tritt die Trübung ein. Diese Erscheinung wurde ebenfalls schon von Groschuff⁹⁾ beobachtet. Durch wiederholtes Erwärmen und Abkühlen der Lösung unter Vermeidung des Überhitzens auf Temperaturen oberhalb der Sättigungs-Temperatur gelingt es jedoch, diese Erscheinung größtenteils zu beseitigen.

Die Zuverlässigkeit dieser Methode hängt von der Genauigkeit ab, mit der die Temperatur der Trübung ermittelt wird. Diese Bestimmung ist um so genauer, je größer die Konzentration und je steiler der Aufstieg der Löslichkeitskurve in Abhängigkeit von der Temperatur ist. Bei den Bestimmungen der Löslichkeit unterhalb 0.001% ist die Methode infolge verschwindend kleiner Trübung wenig empfindlich und ungenau.

In Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten ist nach Rothmund⁸⁾ die Bildung von übersättigten Lösungen kaum möglich; in dieser Hinsicht ist daher ein Fehler bei der Bestimmung der Temperatur der Trübung nahezu gänzlich ausgeschlossen.

Bei hohen Temperaturen besonders in der Nähe des Siedepunktes des angewandten Kohlenwasserstoffs stellt sich im Inneren des zur Löslichkeits-Bestimmung angewandten Gefäßes Überdruck ein. Dieser wird noch infolge der hohen Ausdehnungskoeffizienten der Kohlenwasserstoffe erhöht. Der maximale Druck kann 4 Atm. erreichen. Die Wirkung des Druckes

⁸⁾ V. Rothmund, *Ztschr. physikal. Chem.* **26**, 433 (1898); V. Rothmund: „Löslichkeit und Löslichkeits-Beeinflussung“ [Leipzig 1907].

auf die Löslichkeit ist nach Alexejew, sowie Rothmund⁸⁾ und Groschuff⁹⁾ derart gering, daß man sie, ohne die Genauigkeit der Versuche zu beeinträchtigen, vernachlässigen kann.

Wir haben, wie erwähnt, die Löslichkeit des Wassers in Benzol, Toluol und Cyclohexan untersucht. Die chemisch reinen Kohlenwasserstoffe stammten von der Firma Kahlbaum; sie wurden über Chlorcalcium getrocknet und 2-mal über Natrium-Kalium destilliert. Die Löslichkeit ist in den Tabellen in Gewichtsprozenten, bezogen auf 100 g Lösung, angegeben.

Benzol.	
Temperatur	Löslichkeit des Wassers in Gew.-%
+5°	0.024
9.5°	0.034
14.5°	0.041
22.5°	0.060
32°	0.082
40°	0.102
56°	0.181
67.5°	0.251
73°	0.300

Bei der Bestimmung der Sättigungs-Temperatur der 0.01-proz. Lösung erstarrte das Benzol ohne Trübung. Deswegen untersuchten wir keine geringere Löslichkeit als 0.024%, für welche die Sättigungs-Temperatur +5° beträgt (der Erstarrungspunkt des chemisch reinen Benzols liegt bei +5.5°). Die erhaltenen Daten stimmen mit denjenigen von Groschuff, Hill, Rosenbaum und Walton sehr gut überein.

Toluol.	
Temperatur	Löslichkeit des Wassers in Gew.-%
-9°	0.002
-3.5°	0.005
+10.5°	0.020
+18°	0.034
30°	0.053
38.5°	0.070
48°	0.097
60.5°	0.153
68°	0.201
76°	0.254
84°	0.312
93°	0.413

Cyclohexan.	
Temperatur	Löslichkeit des Wassers in Gew.-%
+14°	0.005
19°	0.010
28.5°	0.015
32.5°	0.020
38°	0.031
53°	0.050

Diese Daten stimmen mit den Ergebnissen von Rosenbaum und Walton sehr gut überein.