

# Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie

Dritte, völlig neu gestaltete Auflage

Herausgegeben von

**W. FOERST**

12. BAND

**Lösungsmittel bis Nitrochlorbenzole  
und -toluole**

*Mit 226 Abbildungen*

# Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie

Dritte, völlig neu gestaltete Auflage

In Gemeinschaft mit

Prof. Dr.-Ing. S. BALKE, München und Bonn - Prof. Dr. K. BERNHAUER, Stuttgart - Prof. Dr. B. BLASER, Düsseldorf - Dr. D. DELFS, Leverkusen - Dr. H. HAAS, Mannheim-Waldhof - Prof. Dr. K. HAMANN, Stuttgart - Prof. Dr. F. KIERMEIER, Weihenstephan/Obb. - Prof. Dr. Dr. h. c. W. KLEMM, Münster - Prof. Dr. G. NATTA, Mailand - Prof. Dr. med. H. OETTEL, Ludwigshafen/Rh. - Dr. H. RAAB, Leverkusen - Dr.-Ing. W. REERINK, Essen - Dipl.-Ing. E. RÖMER, Darmstadt - Dr. E. THIELER, Langelsheim/Harz - Prof. Dr. E. WICKE, Münster - Prof. Dr. Dr. h. c. K. WINNACKER, Frankfurt/M.-Höchst

herausgegeben von

**DR. WILHELM FOERST**

Redaktion

Dr. Hertha Buchholz-Meisenheimer

12. BAND

**Lösungsmittel bis Nitrochlorbenzole und -toluole**

*Mit 226 Abbildungen*



URBAN & SCHWARZENBERG · MÜNCHEN · BERLIN

1 9 6 0

Alle Rechte, auch die des Nachdruckes, der photomechanischen Wiedergabe und der Übersetzung, behalten sich Urheber und Verleger vor. Es ist insbesondere nicht gestattet, ohne Genehmigung des Verlages das Buch oder Teile daraus auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen. © 1960 Urban & Schwarzenberg, München

Printed in Austria. Druck: Christoph Reisser's Söhne, Wien V

## Autorenverzeichnis zum 12. Band

- Aßmus, F., Dr.,** und **Boll, R., Dr.,** und **Brenner, R., Dr.,** und **Spurzem, G.,** Vacuumschmelze AG.,  
Hanau/M., und **Sixtus, K., Dr.,** AEG-Forschungsinstitut, Frankfurt/M.-Niederrad  
*Magnetische Werkstoffe*
- Bergheimer, E., Dr.,** Degussa, Werk Knapsack *Natrium*
- Bernhauer, K., Prof. Dr.,** Lehrstuhl für Biochemie, Technische Hochschule Stuttgart  
*Mikrobiologie*
- Böhm, W. H., Dr.,** Margarine-Union AG., Zweigniederlassung Mannheim *Margarine*
- Boll, R., Dr.,** s. Aßmus
- Brauer, G., Prof. Dr.,** Chemisches Laboratorium, Anorganische Abteilung der Universität  
Freiburg/Brsg. *Niob und -verbindungen*
- Brenner, R., Dr.,** s. Aßmus
- Bretschneider, O. R., Dr.-Ing.,** Knapsack-Griesheim AG., Werk Knapsack, und  
**Moschel, W., Dr. †,** Farbenfabriken Bayer AG., Werk Leverkusen  
*Magnesium (Thermische Herstellung; Raffination; Verwendung)*
- Cantow, H.-J., Dr.,** Chemische Werke Hüls AG., Marl/Kr. Recklinghausen *Makromolekeln*
- Cibula, G., Dipl.-Ing.,** Ölwerke Julius Schindler GmbH., Hamburg 36  
*Naphthensäuren; Naphthensulfonsäuren und Naphthensulfosäuren (Petrolsulfonate)*
- Datow, J., Dr.,** Ludwigshafen a. Rh.  
*Nitrobenzole, -toluole und -xylole (Grundlagen der Nitrierung)*
- Dautzenberg, W., Dr.-Ing.,** Hamburg-Klein Flottbek *Mangan*
- Eberle, H., Dr.,** s. Klingholz
- Erbrich, B., Dr.,** Deutsche Hoffmann-La Roche AG., Grenzach *Malonsäure*
- Ernst, W.,** s. Keussink
- Fey, R., Dipl.-Ing.,** Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH., Elektrowerk Weisweiler  
*Mangan (Elektrotherm. Herst. von Ferromangan); Molybdän (Ferromolybdän)*
- Fisch, W., Dr.,** Ciba AG., Basel *Melamin*
- Fischer, E. O., Prof. Dr.,** Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
*Metallorganische Verbindungen (Ferrocen und ähnliche Komplexverbindungen)*
- Freytag, H., Dr.,** Farbenfabriken Bayer AG., Werk Leverkusen  
*Mercaptane (aromatische und heterocyclische)*
- Fuchs, A., Dipl.-Ing.,** Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH., Düsseldorf  
*Niob und -verbindungen (Ferro-Niob-Tantal-Legierungen)*
- Fuchs, O., Dr.,** Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst  
*Lösungsmittel (Allgemeiner Teil)*
- Furkert, H., Ing.-Chem.,** s. Schütt
- Gerner, F., Dr.,** s. Rauch

- Goll, O. B., Dr.**, Farbenfabriken Bayer AG., Werk Leverkusen  
*Naphthalinsulfonsäuren; Naphthole; Naphthylamine*
- Graf, E., Dr.**, wissenschaftl. Mitarbeiter des Forschungslaboratoriums für Nestlé-Produkte,  
Vevey *Milch und Milchprodukte*
- Grom, F., Dr.**, Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst  
*Metallorganische Verbindungen (Arsenverbindungen)*
- Grünewald, H., Dr.**, Farbenfabriken Bayer AG., Werk Leverkusen  
*Nitrochlorbenzole und -toluole*
- Hampe, F., Dr.**, Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst  
*Metallorganische Verbindungen (Magnesiumverbindungen; Zink- und Cadmiumverbindungen)*
- Hanisch, H., Dr.**, Farbenfabriken Bayer AG., Werk Uerdingen *Methanol; Methylamine*
- Harms, H., Dr.**, vorm. Farbenfabriken Bayer AG., Werk Leverkusen *Mikroskopierfarbstoffe*
- Hilger, J., Dr.**, Farbenfabriken Bayer AG., Werk Leverkusen *Nigrosine und Induline*
- Ische, Fr., Dr.**, s. Thiess
- Juza, R., Prof. Dr.**, und **Klose, W., Dr.**, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Kiel  
*Nitride*
- Kautter, C. T., Dr.**, Röhm & Haas GmbH., Darmstadt *Methacrylsäure*
- Keßler, G., Dipl.-Ing.**, s. Schlatterer
- Keunecke, G., Chem.-Ing.**, s. Schütt
- Keussink, G.**, und **Ernst, W.**, und **Veen, A., van**, Koninklijke Nederlandsche Zoutindustrie,  
Hengelo  
*Natriumchlorid (Eigenschaften; Gewinnung aus unterirdischen Lagern durch Herauslösen; Sondersalze; Qualität; Lagerung; Versand; Verwendung; Wirtschaftliches)*
- Klingholz, R., Dipl.-Ing.**, und **Eberle, H., Dr.**, Grünzweig & Hartmann AG., Ludwigshafen a. Rh.  
*Mineralfasern*
- Klose, W., Dr.**, s. Juza
- Kluge, F., Dr.**, Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst  
*Metallorganische Verbindungen (Aluminiumverbindungen)*
- Koch, E., Dr.-Ing.**, Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst  
*Nitroaniline und Nitrotoluidine*
- Korger, G., Dr.**, Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst  
*Metallorganische Verbindungen (Verbindungen der Alkalimetalle)*
- Krause, H., Ing.-Chem.**, Lindach b. Schwäbisch Gmünd  
*Metalle, Oberflächenbehandlung (Färbung)*
- Kurtz, P., Dr.**, Farbenfabriken Bayer AG., Werk Leverkusen  
*Nitrile, aliphatische; Nitrile, aromatische*
- Laves, G. P., Dipl.-Kfm.**, Battelle-Institut e. V., Frankfurt/M., und **Scheuermann, W., Dr.**,  
Darmstadt *Müll*
- Leditschke, H., Dr.**, Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst  
*Metallorganische Verbindungen (Quecksilberverbindungen)*
- Lindemann, E., Dr.**, Dynamit Nobel AG., Troisdorf *Nitrocellulose*

## VIII Autorenverzeichnis

- Luijten, J. G. A., Dr.**, Organisch Chemisch Instituut T. N. O., Utrecht  
*Metallorganische Verbindungen (Zinnverbindungen)*
- Mann, K. E., Dr.**, Otto Fuchs KG., Meinerzhagen/Westf. *Magnesiumlegierungen*
- Merkel, E., Dr.**, Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rh.  
*Magnetische Werkstoffe (Magnettonträger)*
- Meyer, H. U., Dr. mont.**, Climax Molybdän Gesellschaft, Zürich *Molybdän und -verbindungen*
- Moschel, W., Dr. †**, Farbenfabriken Bayer AG., Werk Leverkusen, und **Schmidt, A., Dr.-Ing.**,  
Chemische Werke Hüls AG., Marl/Kr. Recklinghausen; s. a. Bretschneider  
*Magnesium (Eigenschaften usw., elektrol. Herstellung)*
- Morschel, H., Dr.**, Köln-Mühlheim *Nitrobenzol- und Nitrotoluolsulfonsäuren*
- Nast, R., Prof. Dr.-Ing.**, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg  
*Metallcarbonyle*
- Nösse, H., Bergassessor**, Deutsche Solvay-Werke GmbH., Solingen-Ohligs  
*Natriumchlorid (Geschichtliches; Entstehung und Vorkommen der  
Salzlager; Bergmännische Gewinnung; Solegewinnung unter Tage)*
- Oschatz, F., Dr.**, Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rh.  
*Lösungsmittel (organische)*
- Plötz, E., Dr.-Ing.**, Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rh. *Morpholin*
- Rappen, L., Dr.**, Gesellschaft für Teerverwertung mbH., Duisburg-Meiderich *Naphthalin*
- Rauch, M., Dr.**, und **Gerner, F., Dr.**, und **Wecker, A., Dr.**, C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim/Rh.  
*Milchsäure*
- Rausch, W., Dr.**, Metallgesellschaft AG., Frankfurt/M.  
*Metalle, Oberflächenbehandlung (Reinigung)*
- Ritter, W., Dr.**, Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rh.  
*Nitrobenzole, -toluole und -xylole (Nitrobenzole und Nitroxylöle)*
- Rittmeister, W., Dr.-Ing.**, Henkel & Cie. GmbH., Düsseldorf-Holthausen  
*Naphthalinhydroverbindungen*
- Rothe, Hj., Dr.**, s. Schmidt, H. W.
- Schaufler, G., Dr.-Ing.**, Gewerkschaft Keramchemie, Siershahn/Westerwald, Ing. Büro Stuttgart  
*Manganverbindungen*
- Scheuermann, W., Dr.**, s. Laves
- Schlatterer, R., Dr.**, und **Keßler, G., Dipl.-Ing.**, Ges. für Linde's Eismaschinen AG., Höl-  
riegelskreuth b. München *Luftzerlegung*
- Schlecht, L., Dr.**, Badische Anilin & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rh., und **Schubardt,**  
**W., Dr.**, Neckargemünd *Nickel; Nickelverbindungen (Nickelcarbonyl)*
- Schmieder, W., Dr.**, Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst *Lösungsmittel, anorg.*
- Schmidt, A., Dr.-Ing.**, Chemische Werke Hüls GmbH., Marl/Kr. Recklinghausen  
s. a. Moschel *Magnesiumverbindungen*
- Schmidt, H. W., Dr.**, und **Rothe, Hj., Dr.**, Kalichemie AG., Hannover  
*Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd*
- Schöllkopf, U., Dr.**, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg  
*Metallorganische Verbindungen (Allg. Einleitung)*

- Schöpp, K., Dr.**, s. Souci
- Schubardt, W., Dr.**, s. Schlecht
- Schubert, K., Dr.**, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart  
*Metalle, Metallischer Zustand*
- Schütt, H., Dr.**, und **Kennecke, G., Chem.-Ing.**, Chemiebau Dr. A. Zieren GmbH., Köln-Braunsfeld  
*Natriumchlorid (Gewinnung aus Meerwasser bzw. Salzseen)*
- und **Furkert, H., Ing.-Chem.**, Chemiebau Dr. A. Zieren GmbH, Köln-Braunsfeld  
*Natriumsulfat*
- Seidenfaden, W., Dr.**, Farbwerke Hoechst AG., Werk Griesheim  
*Nitrobenzole, -toluole und -xylole (Nitrotoluole)*
- Sixtus, K., Dr.**, s. Aßmus
- Souci, S. W., Prof. Dr.**, Balneologisches Institut bei der Universität München *Mineralwässer*
- und **Schöpp, K., Dr.**, Pino AG., Freudenstadt *Medizinische Bäder*
- Spielberger, G., Dr.**, Farbenfabriken Bayer AG., Werk Leverkusen *Mercaptane (aliphatische)*
- Spurzem, G.**, s. Aßmus
- Stephan, H. J., Dr.**, Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rh. *Maleinsäure*
- Thieler, E., Dr.**, Hans-Heinrich-Hütte GmbH., Langelsheim/Harz  
*Metallhüttenwesen; Metalle, Verarbeitung*
- Thiess, K., Dr. †**, Frankfurt/M.-Sindlingen *Naphthalimidfarbstoffe*
- und **Ische, Fr., Dr.**, Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst *Naphthochinone*
- Veen, A., van**, s. Keussink
- Wassermann, G., Prof. Dr.**, Institut für Metallkunde, Bergakademie Clausthal,  
Clausthal-Zellerfeld *Löten und Lote; Metallkunde; Nickellegierungen*
- Wecker, A., Dr.**, s. Rauch
- Wilmot, P. D.**, The Mond Nickel Company Ltd., London *Nickelverbindungen*

# Abkürzungen

## Symbole

F <sub>p</sub>	Schmelzpunkt	n	Brechungsindex
E. P.	Erstarrungspunkt	[α]	Drehung
K <sub>p</sub>	Siedepunkt	T <sub>k</sub>	Kritische Temperatur
K <sub>p760</sub>	Siedepunkt bei 760 mm Druck	p <sub>k</sub>	Kritischer Druck
D	Spezifisches Gewicht	V <sub>k</sub>	Kritisches Volumen
D <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Dichte bei 20°C, bezogen auf Wasser von 4°C	MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration

## Maßeinheiten

Å	Ångström	m	Meter
Amp.	Ampere	min	Minute
at (und at abs.)	Technische absolute Atmosphäre	mm	Millimeter
Atm	Physikalische Atmosphäre	mmW.S.	Millimeter Wassersäule
atü	at über Atmosphärendruck	mP	Millipoise
°Bé	Grad Baumé	nm	Nanometer (10 <sup>-9</sup> m)
°C	Grad Celsius	Ω	Ohm
cal	Kleine Kalorie	P	Poise
cm	Centimeter	ppm	cm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> (parts per million)
Coul.	Coulomb	s	Sekunde
cP	Centipoise	t	Tonne
g	Gramm	V	Volt
h	Stunde	val	Äquivalent
kcal	Kilokalorie	W	Watt
kg	Kilogramm	X	ist durch die Gitterkonstante d des Kalkspats bei 18°C definiert, d = 3029,45 X (X ≈ 1,002 · 10 <sup>-13</sup> m)
kX	ca. 10 <sup>-10</sup> m (s. X)		
l	Liter		

## Patente

<i>AP.</i>	Amerikanisches Patent	<i>NP.</i>	Norwegisches Patent
<i>Aust. P.</i>	Australisches Patent	<i>Oe. P.</i>	Österreichisches Patent
<i>Belg. P.</i>	Belgisches Patent	<i>Poln. P.</i>	Polnisches Patent
<i>Can. P.</i>	Canadisches Patent	<i>Russ. P.</i>	Russisches Patent
<i>Dän. P.</i>	Dänisches Patent	<i>Schwed. P.</i>	Schwedisches Patent
<i>DBP.</i>	Deutsches Bundespatent	<i>Schwz. P.</i>	Schweizer Patent
<i>DRP.</i>	Deutsches Reichspatent	<i>Tschech. P.</i>	Tschechoslowakisches Patent
<i>DWP.</i>	Deutsches Wirtschafts-Patent (DDR)	<i>Ung. P.</i>	Ungarisches Patent
<i>EP.</i>	Englisches Patent	<i>DAS.</i>	Deutsche Auslegeschrift (ab 1.1.1957 für bekanntgemachte Patentanmeldungen)
<i>FP.</i>	Französisches Patent	<i>DBP.-Anm.</i>	Deutsche Bundespatent-Anmeldung
<i>Finn. P.</i>	Finnisches Patent	<i>DRP.-Anm.</i>	Deutsche Reichspatent-Anmeldung
<i>Holl. P.</i>	Holländisches Patent	<i>Zus. P.</i>	Zusatzpatent
<i>Ind. P.</i>	Indisches Patent	[A. Prior.]	Amerikanische Priorität
<i>It. P.</i>	Italienisches Patent	[D. Prior.]	Deutsche Priorität
<i>Jap. P.</i>	Japanisches Patent	usw.	
<i>Jug. P.</i>	Jugoslawisches Patent		

## Firmen

Firmennamen sind im allgemeinen nur so weit gekürzt, daß sie ohne Schlüssel lesbar sind. Für einige sehr oft zitierte Firmen werden folgende Abkürzungen verwendet:

BASF	Badische Anilin- & Sodafabrik AG.	Merck	E. Merck, Chemische Fabrik (Darmstadt)
De Bataafsche	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij	MLB	Meister Lucius & Brüning (jetzt Farbwerke Hoechst AG.)
DEGUSSA	Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt, vorm. Roessler	Philips	N. V. Philips Metaal Gloeilampenfabrieken
Dehydtag	Deutsche Hydrierwerke GmbH.	Du Pont	E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.
ICI	Imperial Chemical Industries, Ltd.	La Roche	F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Chemische Fabrik (Basel)
I. G.	(ehem.) I. G. Farbenindustrie AG.	Wacker	Wacker-Chemie GmbH., vorm. Dr. Alexander Wacker, Gesellschaft für elektrochemische Industrie
I. G. Lu.	(ehem.) I. G. Farbenindustrie AG., Werk Ludwigshafen		
I. G. Lev.	(ehem.) I. G. Farbenindustrie AG., Werk Leverkusen		
I. G. Höchst	(ehem.) I. G. Farbenindustrie AG., Werk Hoechst		
	usw.		

## Warenzeichen

Warenzeichen sind ab 6. Bd. im allg. durch ein Sternchen \* gekennzeichnet, abweichend von den Bänden 1, 3, 4 und 5, wo statt dessen die Abkürzung „W. Z.“ verwendet wurde. Indessen berechtigt grundsätzlich die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dergl. in diesem Handbuch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen handeln.

## Bücher

Mehrfach zitierte Bücher sind wie folgt gekürzt:

BEILSTEIN	BEILSTEINS <i>Handbuch der organischen Chemie</i> , 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg
D. A. B. 6	<i>Deutsches Arzneibuch</i> , Berlin 1947 (6. Aufl.)
D'ANS-LAX	J. D'ANS-E. LAX: <i>Taschenbuch für Chemiker und Physiker</i> 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949
FRIEDL.	P. FRIEDLÄNDER: <i>Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige</i> , Springer-Verlag, Berlin, Bd. 1—25, 1888—1942
GMELIN	GMELINS <i>Handbuch der Anorganischen Chemie</i> , 8. Aufl., Verlag Chemie GmbH., Weinheim (Bergstraße)
HOUBEN-WEYL	HOUBEN-WEYL: <i>Methoden der organischen Chemie</i> , 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart
KIRK-OTHMER	R. E. KIRK-D. F. OTHMER: <i>Encyclopedia of Chemical Technology</i> , The Interscience Encyclopedia Inc., New York 1947—1957
LANDOLT-BÖRNSTEIN 5. Aufl.	H. LANDOLT-R. BÖRNSTEIN: <i>Physikalisch-Chemische Tabellen</i> , 5. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1923—1936

## XII Abkürzungen

LANDOLT-BÖRNSTEIN 6. Aufl.	H. LANDOLT-R. BÖRNSTEIN: <i>Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik</i> , 6. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, erscheint ab 1950 fortlaufend
LUNGE-BERL	G. LUNGE, E. BERL: <i>Chemisch-technische Untersuchungsmethoden</i> , 8. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1931—1940 (8 Bände)
<i>Naturforsch. u. Medizin in Dtschl.</i>	<i>Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946</i> , für Deutschland bestimmte Ausgabe der „FIAT Review of German Science“, Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden, jetzt Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße)
ULLMANN, 2. Aufl.	F. ULLMANN: <i>Encyklopädie der technischen Chemie</i> , 2. Aufl., Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1928—1932
U. S. P. XIV	<i>Pharmacopeia of the United States of America</i> , 1950
WINNACKER- WEINGAERTNER	K. WINNACKER-E. WEINGAERTNER: <i>Chemische Technologie</i> , Carl Hanser-Verlag, München 1950—1954
WINNACKER-KÜCHLER	K. WINNACKER, L. KÜCHLER, 2. Aufl. des zuvor genannten Buches, Carl Hanser-Verlag, München, 1. Bd., 1958, 2. Bd., 1959, 3. Bd., 1959
BIOS	British Intelligence Objectives Subcommittee Reports
CIOS	Combined Intelligence Objectives Subcommittee Reports
FIAT	Field Information Agency Technical Reports
PB	Publication Board (Washington)
DIN	Deutsche Industrienorm
ASTM	American Soc. for Testing Materials (amerikanische Normungsstelle)
RAL	Reichsausschuß für Lieferbedingungen

### Zeitschriften

Alle Zeitschriften sind nach dem System der *Periodica Chimica* gekürzt (Verzeichnis der im Chemischen Zentralblatt referierten Zeitschriften mit Standortsangaben, bearbeitet von M. Pflücke und Alice Hawelek, Verlag Chemie GmbH., Berlin 1940; 2. Aufl. 1952 [Akademie-Verlag GmbH., Berlin, und Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstraße]). Sie können mühelos entschlüsselt werden.

Mit [Oe.] wurden die von Herrn Prof. Dr. med. Oettel, Ludwigshafen/Rh., verfaßten toxikologischen Abschnitte unterzeichnet.

## Stichwort-Verzeichnis

- Lösungsmittel (und Lösungen) S. 1  
Löten und Lote S. 49  
Luftzerlegung S. 54  
Magnesium S. 75  
Magnesiumlegierungen S. 106  
Magnesiumverbindungen S. 115  
Magnetische Werkstoffe S. 134  
Makromolekeln S. 167  
Maleinsäure S. 185  
Malonsäure S. 190  
Mangan S. 201  
Manganverbindungen S. 225  
Margarine S. 235  
Medizinische Bäder S. 258  
Melamin S. 279  
Mercaptane S. 283  
Metallicarbone S. 312  
Metalle, Metallischer Zustand S. 326  
Metalle, Oberflächenbehandlung S. 332  
Metalle, Verarbeitung S. 342  
Metallhüttenwesen S. 343  
Metallkunde S. 347  
Metallorganische Verbindungen S. 360  
Methacrylsäure S. 391  
Methanol S. 398  
Methylamine S. 421  
Mikrobiologie S. 430  
Mikroskopierfarbstoffe S. 457  
Milch und Milchprodukte S. 475  
Milchsäure S. 525  
Mineralfasern S. 537  
Mineralwässer S. 547  
Molybdän und -verbindungen S. 555  
Morpholin S. 572  
Müll S. 573  
Naphthalimidfarbstoffe S. 583  
Naphthalin S. 584  
Naphthalinhydroverbindungen S. 589  
Naphthalinsulfonsäuren S. 593  
Naphthensäuren S. 597  
Naphthensulfonsäuren und Naphthensulfo-  
seifen (Petrolsulfonate) S. 599  
Naphthochinone S. 600  
Naphthole S. 603  
Naphthylamine S. 623  
Natrium S. 633  
Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd  
S. 643  
Natriumchlorid S. 662  
Natriumsulfat S. 682  
Nickel S. 690  
Nickellegierungen S. 720  
Nickelverbindungen S. 724  
Nigrosine und Induline S. 731  
Niob und -verbindungen S. 736  
Nitride S. 745  
Nitrile, aliphatische S. 751  
Nitrile, aromatische S. 763  
Nitroaniline und Nitrotoluidine S. 764  
Nitrobenzole, -toluole und -xylole S. 768  
Nitrobenzol- und Nitrotoluolsulfonsäuren  
S. 784  
Nitrocellulose S. 789  
Nitrochlorbenzole und -toluole S. 798

## LÖSUNGSMITTEL (UND LÖSUNGEN)

Allgemeiner Teil . . . . .	1	Auswahl von Lösungsmitteln . . . . .	14
Löslichkeit und zwischenmolekulare Kräfte	2	Lagerung und Transport, Analyse,	
Löslichkeit und Molekelstruktur . . . . .	4	Reinigung, Wiedergewinnung . . . . .	15
Lösevorgang und Lösungseigenschaften . .	7	Spezieller Teil . . . . .	16
Systeme mit mehr als zwei Komponenten .	10	Anorganische Lösungsmittel . . . . .	17
Elektrolythaltige Lösungen . . . . .	12	Organische Lösungsmittel . . . . .	21

Alphabetisches Verzeichnis der auf den Seiten 17—43 aufgeführten Lösungsmittel: Aceton 33 — Acetonöle 33 — Äthanol (Sprit) 30 — Äthylacetat 35 — Äthyl-iso-amylketon 34 — Äthylbutyrat 37 — Äthylenglykol-mono-acetat (Glykol-mono-acetat) 40 — Äthylenglykol-mono-äthyläther (Äthylglykol) 39 — Äthylenglykol-mono-äthylätheracetat (Äthylglykolacetat) 40 — Äthylenglykol-mono-butyläther (Butylglykol) 39 — Äthylenglykol-mono-butylätheracetat (Butylglykolacetat) 40 — Äthylenglykol-mono-isopropyläther (Isopropylglykol) 39 — Äthylenglykol-mono-methyläther (Methylglykol) 38 — Äthylenglykol-mono-methylätheracetat (Methylglykolacetat) 40 — Äthylenglykol-mono-propyläther (Propylglykol) 39 — Äthylformiat 35 — Äthylhexanol 32 — Äthylpropionat 37 — Ammoniak 17 — Amylacetat 36 — Amylalkohol 31 — Amylbutyrat 37 — Amylformiat 35 — Antimontribromid 21 — Arsenrichlorid 20 — Arsentrifluorid 18 — Benzol 26 — Benzylacetat 37 — Benzylalkohol 32 — Blausäure 18 — Bromtrifluorid 20 — n-Butanol 31 — n-Butylacetat 36 — n-Butylbutyrat 37 — 1,3-Butylenglykol-(3)-monomethyläther (Methoxybutanol) 39 — Butylenglykol-(3)-monomethyläther-1-acetat (Butoxyl\*) 40 — n-Butylformiat 35 — n-Butylpropionat 37 — Cyclohexan 28 — Cyclohexanol 32 — Cyclohexanolacetat 37 — Cyclohexanon (Anon) 34 — Cyclohexanon 34 — Cymol 27 — Dekahydronaphthalin (Dekalin\*) 28 — Diacetonalkohol 32 — Diäthyläther 41 — Di-iso-butylketon 34 — Dichloräthan 29 — Di-methylcyclohexanon 34 — Dimethylformamid 42 — Dimethylsulfoxyd 42 — Dioxan (Diäthylendioxyd) 41 — Dischwefeldichlorid 20 — Distickstofftetroxyd 18 — Fluorwasserstoff 18 — Furfuro 42 — Glykocarbonat 40 — Glykolsäurebutylester (GB-Ester) 38 — Hexylalkohole 32 — Hydrazin 20 — Isanol\* 31 — Isobutanol 31 — Iso-butylacetat 36 — Iso-butylbutyrat 37 — Iso-heptylacetat 36 — Iso-heptylalkohol 32 — Iso-hexylacetat 36 — Iso-hexylalkohol 32 — Isophoron 34 — Isopropanol 31 — Isopropylacetat 36 — Jod 20 — Jodbromid 20 — Jodchlorid 19 — Jodpentafluorid 19 — Kienöl 26 — Kohlendioxyd 17 — Lösungsbenzol (Solventnaphtha) 27 — Mesityloxyd 33 — Methanol 30 — Methylacetat 35 — Methyl-äthylketon 33 — Methyl-isobutylcarbinol (2-Methyl-4-pentanol) 31 — Methyl-isobutylketon 33 — Methylcyclohexanol 32 — Methyl-cyclohexanolacetat 37 — Methylcyclohexanon (Methylanon) 34 — Methyl-cyclohexanon 34 — Methylenchlorid 28 — Methylformiat 35 — Milchsäure-äthylester (Äthylacetat) 38 — Milchsäurebutylester (Butylacetat) 38 — Monochlorbenzol 29 — Nitrosylchlorid 18 — Nonanol 32 — Phosgen 18 — Phosphoroxychlorid 19 — Polyäthylenglykol-monoäther 39 — n-Propanol 30 — n-Propylacetat 36 — Propylbutyrat 37 — Propylen-glykoläther 39 — Propylen-glykolcarbonat 41 — n-Propyl-propionat 37 — Quecksilberdibromid 21 — Salpetersäure 19 — Schwefeldioxyd 17 — Schwefelkohlenstoff 42 — Schwefelsäure 21 — Schwefelwasserstoff 17 — Selenoxychlorid 20 — Siedegrenzbenzine 25 — Solvenon M (techn. Dimethylacetat) 42 — Sulfurylchlorid 19 — Terpentinöl 25 — Terpentinölabkömmlinge 26 — Testbenzine 25 — Tetrachloräthan 29 — Tetrachlorkohlenstoff 29 — Tetrahydrofuran (Tetramethylenoxyd) 41 — Tetrahydronaphthalin (Tetralin\*) 28 — Tetramethylen-sulfon 42 — Thionylchlorid 19 — Toluol 27 — Trichloräthylen (Tri) 29 — VMP-Naphta 25 — Wasser 19 — Wurzelterpentinöl 26 — Xylol 27 — Zinkdiäthyl 20.

## Allgemeiner Teil

Definitionen. Unter „Lösungen“ im engeren Sinne versteht man flüssige Mischungen aus mehreren Komponenten, bei denen die Partner in molekularer (oder fast molekularer) Form aufgeteilt sind. Daneben gibt es auch Lösungen im festen Zustand, wie sie z. B. in Legierungen von Metallen oder in Salzmischungen vorliegen. Hier soll nur die erstgenannte Art von Lösungen behandelt werden.

Welche der Komponenten einer Lösung als „Lösungsmittel“ und welche als „gelöster Stoff“ bezeichnet werden, ist im Prinzip willkürlich. Z. B. kann man in der Mischung aus Wasser und Alkohol jede Komponente als Lösungsmittel und als Gelöstes betrachten. Im üblichen, der Praxis angepaßten Sprachgebrauch wird aber jene Komponente meistens „Lösungsmittel“ genannt, die bei der Herstellung und in der endgültigen Zusammensetzung der Lösung im Überschuß vorhanden ist. Wenn ein Teil der Ausgangskomponenten als Gas oder als fester Stoff vorliegt, so werden diese in jedem Falle als gelöste Stoffe bezeichnet.

Die Menge a des Stoffes A, die in der Menge b des Lösungsmittels B gelöst ist, kann in Gewichts-, Volumen- oder Molteilen angegeben werden; häufig wird auch a in g oder Molen

## 2 Lösungsmittel (und Lösungen)

und b in Volumen angegeben. Liegt A als Gas vor, so kann sich  $a$  auch auf das Volumen der gelösten Gasmenge beziehen. Da über die zahlenmäßige Beschreibung der Zusammensetzung einer Lösung keine einheitliche Verabredung existiert, müssen bei Zahlenangaben stets die Dimensionen von a und b genannt werden. Ist A in B nur teilweise löslich, so nennt man die Menge a, die bei gegebener Temperatur maximal in der Menge b löslich ist, die „Löslichkeit“ von A in B; bei Gasen hängt die Löslichkeit auch noch vom Gasdruck ab.

### Löslichkeit und zwischenmolekulare Kräfte

Ein Stoff A kann in einem Stoff B nur dann gelöst werden, wenn die zwischenmolekularen Anziehungskräfte  $K_{AA}$  bzw.  $K_{BB}$ , die den Zusammenhalt zwischen den reinen Komponenten A und B bewirken, durch die in der Mischung auftretenden Kräfte  $K_{AB}$  zwischen A und B überwunden werden. Ist also z. B.  $K_{AA}$  viel größer als  $K_{AB}$ , so erfolgt keine molekulare Verteilung der Komponenten; Beispiele hierfür sind z. B. die Unlöslichkeit der anorganischen Salze in Kohlenwasserstoffen oder die Nichtmischbarkeit von Wasser und Tetrachlorkohlenstoff. Andererseits ist die Wechselwirkung z. B. zwischen Chlorwasserstoff und Wasser oder zwischen Polystyrol und Benzol so groß, daß Lösung eintritt.

Damit erhebt sich sofort die Frage nach der Natur der zwischenmolekularen Kräfte. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die verschiedenen Arten der Kräfte. Da das Wechselspiel dieser Kräfte das ganze Löslichkeitsverhalten bestimmt, sei kurz etwas näher darauf eingegangen.

Tabelle 1. Arten der zwischenmolekularen Kräfte

Art der Kräfte	Wechselwirkung zwischen	Maßgebende Molekelkonstanten	Formelmäßige Darstellung*)	Temperaturabhängigkeit	Beispiele	Zunahme von K in % bei Abnahme von r um 10%
COULOMBSche Kräfte	Ionen	Ladung e	$e_1 e_2 / \epsilon r^2$	schwach	Salzlösungen	23
Dispersionskräfte	atomaren Dipolen	Polarisierbarkeit $\alpha$ und Ionisierungsenergie J	$\alpha^2 J / r^7$	schwach	alle Substanzen	110
Richtkräfte	molekularen Dipolen	Dipolmoment $\mu$	$\mu^2 / r^4$	stark	Aceton	53
Induktionskräfte	primären und induzierten Dipolen	$\alpha$ und $\mu$	$\alpha \mu^2 / r^7$	schwach	Aceton + Benzol	110
Wasserstoffbrücken	H- und bes. O- und N-Atomen	$\alpha$ , $\mu$ und bes. sterische Einflüsse		stark	Säuren	
Ladungsüberførungskräfte	Acceptor und Donator für Elektronen			schwach	Benzol + J <sub>2</sub>	

\*) Vgl. hierzu S. 3, Abschnitt „Gültigkeitsbereich“.

**COULOMBSche Kräfte.** Bei Stoffen, die beim Lösen in Ionen dissoziieren, wirken vor allem die COULOMBSchen Kräfte zwischen den elektrisch geladenen Ionen. Die Kraft zwischen zwei Ionen ist umgekehrt proportional der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  des zwischen den Ionen vorhandenen Mediums. Wird der Abstand r zwischen zwei Ionen um 10% erniedrigt, so steigt die zugehörige COULOMBSche Kraft um 23% an. Die Höhe der Temperatur wirkt sich auf die Größe der Kraft nur insoweit aus, wie sich der mittlere Abstand r zwischen den Ionen entsprechend dem Temperaturkoeffizienten der Dichte der Lösung ändert. Näheres s. unter „Elektrolythaltige Lösungen“, S. 12.

**Dispersionskräfte** kommen dadurch zustande, daß das elektrische Feld der atomaren Dipole, die aus einem Kern und den dazu gehörigen Elektronen eines Atoms I gebildet werden, in einem Nachbaratom II kleine atomare Dipole induziert, deren Größe von der Höhe der Polarisierbarkeit  $\alpha$  des Atoms II (das heißt von der Verschiebbarkeit der Ladungen im Atom II)

abhängt; der gleiche Vorgang findet auch umgekehrt von Atom II nach Atom I statt. Insgesamt resultiert daraus eine Anziehung zwischen den atomaren Dipolen in I und II. Der Einfluß von  $r$  ist wesentlich größer als bei den COULOMBSchen Kräften; dagegen gilt bezüglich des Temperatureinflusses dasselbe wie bei den COULOMB-Kräften, da die Ladungsverschiebung unabhängig von der Temperaturbewegung der Partner ist. Die Dispersionskräfte sind bei allen Arten von Atomen und Molekeln wirksam. Abgesehen von wenigen Sonderfällen (Vorliegen besonders stark polarer Molekeln) sind die Dispersionskräfte zwischen neutralen Molekeln meistens größer als die Summe der übrigen zwischenmolekularen Kräfte.

Die Dispersionskräfte werden mitunter auch als „VAN DER WAALSsche Kräfte“ bezeichnet. Diese Bezeichnung ist historisch nicht korrekt; vielmehr sind alle zwischen neutralen Molekeln wirkenden Kraftarten VAN DER WAALSsche Kräfte.

**Richtkräfte.** Sie beruhen auf der Anziehung zwischen molekularen Dipolen, also zwischen Molekeln mit endlichem Gesamtdipolmoment. Der Abstand  $r$ , auf den sich die Dipole zweier Molekeln nähern können, hängt stark von der Lage des Gesamtmoments in der Molekel ab. Der Grad der Zugänglichkeit der Dipole und damit die Größe der Richtkräfte werden daher stark von sterischen Einflüssen, die in der Größe von  $r$  enthalten sind, bestimmt. Z. B. sind die Richtkräfte im Aceton weit größer als in einem höheren Keton, trotz gleichen Dipolmoments. Aus der Natur der Richtkräfte folgt, daß der Temperatureinfluß weit größer als bei den vorgenannten Kräften ist (Störung der relativen Orientierung der Dipole durch die Brownsche Molekelbewegung).

**Induktionskräfte.** Das elektrische Feld des Dipols einer Molekel verursacht in einer beliebigen Nachbarmolekel eine Verschiebung der Ladungen, so daß in dieser Molekel ein Dipolmoment  $\mu_{\text{ind}}$  entsteht. Die Größe von  $\mu_{\text{ind}}$  hängt sowohl von der Größe  $\mu$  des induzierenden Dipolmomentes als auch von der Polarisierbarkeit  $\alpha$  der zweiten Molekel ab; die Anziehung kommt durch die Wechselwirkung zwischen dem primären und induzierten Dipol zustande. Da der Induktionsvorgang stets, also unabhängig von der relativen Lage der beiden Partner zueinander, stattfindet, ist der Einfluß der Temperatur auf die Größe der Richtkräfte gering.

**Wasserstoffbrücken.** Die Protonen von H-Atomen, die mit einem O- oder einem N-Atom verknüpft sind, können von der Elektronenhülle von O- und N-Atomen anderer Molekeln angezogen werden. Das Proton nimmt dadurch eine Mittelstellung zwischen seinem ursprünglichen Bindungspartner und dem anziehenden fremden Partner ein (daher „Wasserstoffbrücke“, mitunter auch „Wasserstoffbindung“ oder „Protonenbrücke“ genannt): symbolisch wird diese Bindung durch  $R-X-H \dots Y-R'$  dargestellt, wobei X und Y z. B. O oder N und R und R' die restlichen Molekelteile bedeuten. H-Brücken treten außer bei O und N auch bei Halogenen und S auf, wenn auch weit schwächer als bei O und N. Da die Ausbildung einer H-Brücke an eine Orientierung der Molekeln gebunden ist, liegt eine starke Temperaturabhängigkeit vor.

**Ladungsüberführungskräfte.** Die „Ladungsüberführungskräfte“ (nach der von *Mulliken* geprägten Bezeichnung „charge transfer“) haben für die Löslichkeit eine nur geringe Bedeutung. Sie beruhen auf einer Elektronenüberführung von einem Donator B zu einem Acceptor A, wobei sich ein Komplex AB bildet. Diese Erscheinung tritt auch bei unpolaren Partnern auf und ist also nicht etwa von der Größe des Dipolmomentes abhängig. Beispiele:  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  (= Donator) +  $\text{BF}_3$  (= Acceptor), Molekelverbindungen aus Jod und aromatischen Kohlenwasserstoffen, aus  $\text{SO}_2$  und Alkoholen, aus aromatischen Nitroverbindungen und aromatischen Aminen. Näheres hierzu s. J. CZEKALLA, G. BRIEGLER, W. HERRE, R. GLIER, *Z. Elektrochem.* 61, 537 [1957]; R. FOSTER, *Nature* [London] 181, 337 [1958]; N. CHANDHURI, S. BASU, *Transact. Faraday Soc.* 55, 898 [1952], sowie die S. 4 genannten zusammenfassenden Darstellungen über zwischenmolekulare Kräfte; zur Theorie vgl. R. S. MULLIKEN, *J. Chim. Phys.* 51, 341 [1954].

**Gültigkeitsbereich.** In Tabelle 1 wurde die formelmäßige Abhängigkeit der einzelnen Kräfte von den charakteristischen Molekelkonstanten und vom gegenseitigen Abstand nur in grober Form angegeben, da die Gleichungen ihrer Ableitung nach eigentlich nur für Gase und auch da nur mit bestimmten Einschränkungen gelten. Eine exakte zahlenmäßige Auswertung der Gleichungen für flüssige Systeme ist unmöglich, da unsere Kenntnisse über den flüssigen Zustand noch zu unvollkommen sind. Dagegen leisten die Angaben in der Tabelle wertvolle Hinweise zur qualitativen Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Molekeln. Für die meisten Anwendungen in der Praxis reicht eine solche qualitative Diskussion auch völlig aus.

Kohäsionsenergiedichte. Man hat auch versucht, die Größe der Wechselwirkungsenergie  $W_{AB}$  zwischen zwei Partnern A und B aus der Wechselwirkungsenergie  $W_{AA}$  und  $W_{BB}$  der Einzelkomponenten zu berechnen. Werden diese Größen auf die Volumeneinheit bezogen, so spricht man von den Kohäsionsenergiedichten  $E_A$  bzw.  $E_B$  der Partner. Beide Größen sind aus den Verdampfungswärmen bestimmbar. Die Löslichkeit soll um so besser sein, je geringer der Unterschied zwischen  $E_A$  und  $E_B$  ist. In einigen Fällen trifft diese Annahme tatsächlich zu. Es gibt aber zahlreiche Beispiele, bei denen mit der Erfahrung in Widerspruch stehende Ergebnisse auftreten; z. B. müßte auf Grund der E-Werte Phenol in Wasser leichter löslich sein als Essigsäure in Wasser, während tatsächlich das Umgekehrte der Fall ist. Vor einer unkritischen Anwendung der E-Werte muß daher gewarnt werden; hierauf weisen z. B. auch J. DUCLAUX, *J. Chim. Phys.* 47, 2 [1950], und A. HUNYAR, W. MÖLLER, *Faserforsch. Textiltechn.* 6, 442 [1955], hin. Näheres zur Theorie s. H. A. STUART: *Die Physik der Hochpolymeren*, Bd. II, Springer 1952 (dort auch Zahlenwerte für E), sowie HILDEBRAND, SCOTT [vgl. S. 48].

**Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit in Wasser**  
(Temperatur in °C, Löslichkeit in g/100 g H<sub>2</sub>O)

Substanz	Löslichkeit in Wasser	
Methylbutyläther .....	1,5 (10°)	0,9 (25°)
$\alpha$ -Methylfuran .....	18,2 (10°)	13,9 (25°)
N-Propylpiperidin .....	1,4 (11°)	0,6 (32°)
Triäthylamin .....	16,6 (20°)	2,0 (65°)
Isoamylalkohol .....	2,6 (22°)	2,2 (36°)
Äthylacetat .....	10,0 (0°)	7,7 (25°)

Einfluß der Temperatur. Bei Erhöhung der Temperatur nehmen die zwischenmolekularen Kräfte wegen der Vergrößerung der Abstände  $r$  und wegen der Störung der Assoziation durch die erhöhte BROWNSCHE Bewegung ab; ent-

sprechend nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur im allg. zu. Es gibt aber auch zahlreiche Systeme, die einen negativen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit besitzen. In Tab. 2 sind einige Beispiele für die Löslichkeit organischer Substanzen in Wasser enthalten. Solche Anomalien treten besonders bei Systemen auf, bei denen die Wechselwirkung zwischen beiden Partnern durch schwache H-Brücken zustande kommt. Bei einer Temperaturerhöhung werden diese an sich schon lockeren Bindungen relativ stärker geschwächt als die Kräfte zwischen den artgleichen Komponenten.

Literatur über zwischenmolekulare Kräfte. G. BRIEGLEB u. a. in der Vortragsreihe *Zwischenmolekulare Kräfte*, Vlg. C. Braun, Karlsruhe 1949 – G. KORTÜM: *Lehrb. d. Elektrochemie*, 2. Aufl., Vlg. Chemie, Weinheim 1957 – H. MARGENAU, Van der Waals Forces, *Rev. mod. Phys.* 11, 1 [1939] – I. PRIGOGINE, A. BELLEMANS, V. MATHOT: *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland-Publ. Corp., Amsterdam 1957 – H. A. STUART: *Physik der Hochpolymeren*, Bd. I, Springer 1952 – Y. K. SYRKIN, M. E. DJATKINA: *Structure of Molecules and the Chemical Bond*, Butterworth, London 1950 – K. L. WOLF: *Theoretische Chemie*, 3. Aufl., Vlg. J. A. Barth, Leipzig 1952.

### Löslichkeit und Molekelstruktur

Die beiden miteinander zu mischenden Molekelsorten mögen die Struktur  $R_1-M$  und  $R_2-N$  besitzen;  $R_1$  und  $R_2$  stellen den unpolaren, nur aus C und H bestehenden Molekelteil dar. Bedeuten M und N je eine Gruppe, wie OH, COOH, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> und ähnliche, die starke H-Brücken zu bilden vermögen, so sind die beiden Molekelarten beliebig miteinander mischbar. Sie sind auch mit Wasser mischbar, wenn die Zahl der C-Atome in  $R_1$  und  $R_2$  nicht größer als etwa 3 ist (z. B. Löslichkeit der niederen Alkohole oder Säuren in Wasser). Wird die Zahl der C-Atome aber auf 6 oder noch mehr erhöht, so treten stärkere Dispersionskräfte zwischen den unpolaren Resten auf, so daß Molekeln wie Decylalkohol oder Stearinsäure trotz der Anwesenheit der stark hydrophilen OH- bzw. COOH-Gruppe in Wasser, Formamid oder Methanol nur schwach löslich sind.

Ist  $M=H$  und bedeutet  $R_1$  einen aliphatischen oder cycloaliphatischen gesättigten Molekelteil, so ist die Löslichkeit in der polaren Substanz  $R_2-N$  (mit z. B.  $N=OH$  oder  $COOH$ ) um so kleiner, je geringer die C-Zahl von  $R_2$  ist (Zunahme des relativen Anteiles der polaren Kräfte in  $R_2-N$  mit fallender C-Zahl). So ist es zu verstehen, daß die Löslichkeit der aliphatischen Alkohole in Paraffin mit sinkender C-Zahl des Alkohols abnimmt, daß die Löslichkeit derselben Alkoholreihe in Wasser mit abnehmender C-Zahl aber ansteigt. Aus dem gleichen Grunde sind z. B. Ameisensäure oder Essigsäure in Hexan unlöslich. Ameisensäure

ist auch in Benzol unlöslich, während Essigsäure darin löslich ist. Der Unterschied im Verhalten von Essigsäure gegen Hexan und Benzol rührt lediglich von der durch die Gegenwart der  $\pi$ -Elektronen bedingten erhöhten Polarisierbarkeit der Benzolmolekel her; dadurch treten zwischen Benzol und Essigsäure stärkere Induktionskräfte auf als zwischen Hexan und Essigsäure. Ameisensäure löst sich weniger in Benzol als Essigsäure, weil die Ameisensäure aus sterischen Gründen stärker als Essigsäure assoziiert ist. Ähnlich wie Essigsäure verhält sich auch Nitromethan gegen Hexan und Benzol: Die starken Richtkräfte zwischen den polaren Nitromethanmolekeln können durch die zwischen Hexan und Nitromethan bestehenden Dispersions- und Induktionskräfte nicht überwunden werden, so daß nur teilweise Löslichkeit vorliegt, während Benzol und Nitromethan beliebig mischbar sind, wiederum wegen der größeren Polarisierbarkeit des Benzols im Vergleich zu der des Hexans. Der beträchtliche Anstieg der Löslichkeit in der Reihenfolge Äthan, Äthylen, Acetylen in Aceton ist auf den Anstieg der Polarisierbarkeit mit dem Grad der Ungesättigtheit zurückzuführen.

Molekeln mit Gruppen, die stärkere H-Brücken zu bilden vermögen, sind im allg. in allen Flüssigkeiten, die O- oder N-Atome als H-Acceptoren für eine H-Brücke enthalten, löslich. Beispiele sind die Löslichkeit der Alkohole, Amine, Säuren, Säureamide usw. in Ketonen, Estern, Äthern, Aminen, Nitrilen, Nitroverbindungen usw. oder die Löslichkeit von HCl,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , anorganischen Säuren usw. in Wasser. Voraussetzung für die Mischbarkeit beider Stoffgruppen ist allerdings die Zugänglichkeit der H-Acceptoren, damit sich eine H-Brücke auch tatsächlich ausbilden kann. Wird aber z. B. das O-Atom in einem Äther durch größere Kohlenwasserstoffreste zu stark abgeschirmt, so unterbleibt die Lösung in Methanol z. B.; der gleiche Unterschied liegt auch bei der Löslichkeit von Essigsäure in Wasser bzw. der Unlöslichkeit der Diäthyllessigsäure in Wasser vor.

Unpolare und schwach polare Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffe, Äther, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Mercaptane usw., sind im allg. gut miteinander mischbar, da die für den Zusammenhalt maßgebenden Dispersionskräfte von gleicher Größenordnung sind. Aber auch hier gibt es leichtverständliche Ausnahmen. Z. B. ist Hexan zwar ein Lösungsmittel für Benzol, nicht aber mehr für Anthracen, da die Dispersionskräfte in Anthracen sehr groß sind; sie sind so groß, daß Anthracen sogar in Benzol nur teilweise löslich ist.

Enthält eine Molekel mehrere stark polare Gruppen, so können sich größere Assoziationskomplexe ausbilden, die auch in gleich stark polaren Flüssigkeiten nur noch teilweise löslich sind; Tabelle 3 bringt hierfür einige Beispiele.

**Tabelle 3. Einfluß der Zahl der polaren Gruppen in einer Molekel auf die Löslichkeit**

Gute Mischbarkeit	Nur teilweise Mischbarkeit
Essigsäure + Wasser	Bernsteinsäure + Wasser
Methanol + Diäthyläther	Glycerin + Diäthyläther
Aceton + Wasser	Acetylaceton + Wasser
Nitrobenzol + Chloroform	Dinitrobenzole + Chloroform
Acetonitril + Alkohol	Malodinitril + Alkohol
Phenol + Benzol	Hydrochinon + Benzol

Innere H-Brücken. Bei Gegenwart mehrerer zur Bildung von H-Brücken fähigen Gruppen innerhalb einer Molekel können sich innermolekulare H-Brücken (zum Unterschied von den zwischenmolekularen H-Brücken zwischen zwei getrennten Molekeln) ausbilden. Dieser Fall liegt z. B. beim Salicylaldehyd vor: Zwischen den benachbarten OH- und C=O-

Gruppen bildet sich ein sechsgliedriger Ring, der eine H-Brücke enthält, aus; dadurch werden diese Gruppen für die zwischenmolekulare Wechselwirkung zum Teil blockiert. Bei den m- und p-Verbindungen ist eine solche innere H-Brücke aus räumlichen Gründen nicht möglich. So ist es zu verstehen, daß die Löslichkeit in Wasser bei der o-Verbindung kleiner als bei den beiden anderen Isomeren ist, während umgekehrt die Löslichkeit der o-Verbindung in Benzol wegen der Blockierung besonders der OH-Gruppen größer als die der m- und p-Verbindung ist. Auch die geringere Löslichkeit von Fumarsäure in Diäthyläther im Vergleich zu der von Maleinsäure ist so einfach zu erklären.

**Einfluß des Molekulargewichtes und Molekelbaus.** Bei sonst gleicher Konstitution des zu lösenden Stoffes nimmt die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht ab, da die Kräfte, die insgesamt zwischen zwei artgleichen Molekeln wirken, mit dem Molekulargewicht ansteigen. Z. B. ist der normale Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$  in Dekahydronaphthalin bei  $40^\circ\text{C}$  noch löslich, während der normale Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{34}\text{H}_{70}$  sich nur zu 14,9% und der normale

Kohlenwasserstoff  $C_{60}H_{122}$  sogar nur zu 0,04% in Dekahydronaphthalin löst. Oder Benzol ist mit Äthylalkohol beliebig mischbar, während sich Anthracen darin nur sehr wenig löst; oder Diäthyläther löst sich in Wasser bei  $20^{\circ}C$  zu 6,9%, Diäthylenglykol-di-n-butyläther mit dem rund dreifachen Molekulargewicht aber nur zu 0,3%.

Die zwischen den zu lösenden Molekeln wirkenden Kräfte sind um so größer, je regelmäßiger die Struktur der Molekeln ist. Enthält die zu lösende Molekel aber größere Seitengruppen, so wird eine weitgehende gegenseitige Annäherung der Molekeln erschwert (d. h. Anstieg des mittleren Abstandes  $r$  in Tab. 1, S. 2) und die Löslichkeit dadurch begünstigt. Der verzweigte Kohlenwasserstoff Tetrahixan,  $C_{60}H_{122}$ , ist daher im Gegensatz zu dem normalen Isomeren in Dekahydronaphthalin leicht löslich.

In polaren cyclischen Verbindungen ist die polare Gruppe im allg. leichter zugänglich als bei ähnlichen aliphatischen Verbindungen, bei denen die beweglichen Alkylgruppen abschirmend wirken. Deshalb löst sich z. B. Cyclohexanol in Wasser besser als n-Hexanol; dasselbe gilt hinsichtlich der Löslichkeit in Wasser für die Paare Cyclohexanon und Methylisobutylketon bzw. Tetrahydrofuran und Diäthyläther bzw. Isophoron und Diisobutylketon.

**Löslichkeit von Hochpolymeren.** Die Einflüsse des Molekulargewichtes und der Struktur kommen besonders deutlich in dem Löslichkeitsverhalten der makromolekularen Stoffe zum Ausdruck. Die alte Faustregel, daß sich Ähnliches in Ähnlichem löse, gilt hier daher im allg. nicht mehr; z. B. ist Cellulose unlöslich in Alkoholen, Polyäthylenoxyd in Äther, Polyvinylchlorid in Vinylchlorid, Polyacrylnitril in Acetonitril. Der Unterschied im Löslichkeitsverhalten von nieder- und hochmolekularen Verbindungen zeigt sich auch in den Daten von Tabelle 4. In der rechten Spalte sind Lösungsmittel genannt, die mit den in der linken Spalte

angegebenen ungesättigten Monomeren beliebig mischbar sind, die aus den Monomeren aufgebauten Polymeren aber nicht lösen.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht zeigt sich am deutlichsten, wenn die Lösung eines Hochpolymeren abgekühlt wird. Da die makromolekularen Stoffe stets Mischungen aus Molekeln mit sehr verschiedenem Molekulargewicht sind, fal-

len beim Abkühlen zuerst die Molekeln mit dem höchsten und nach und nach mit sinkender Temperatur die mit geringerem Molekulargewicht aus; für Substanzen mit negativem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit liegt das umgekehrte Verhalten vor.

Im übrigen gelten hinsichtlich des Einflusses der Konstitution der zu lösenden Makromolekel und der des Lösungsmittels die gleichen Betrachtungen wie bei den niedermolekularen Verbindungen. Z. B. ist Polyäthylen in Kohlenwasserstoffen bei höherer Temperatur über Dispersionskräfte löslich. Während ein praktisch unverzweigtes Polyäthylen erst bei etwa  $100^{\circ}C$  gelöst wird, geht ein verzweigtes Polyäthylen vom gleichen Molekulargewicht bei um so tieferer Temperatur in Lösung, je größer der Verzweigungsgrad ist. Polyisobutylen ist bereits bei Raumtemperatur leicht löslich. Polystyrol löst sich in Benzol; es ist aber unlöslich in Benzin, da die zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Polystyrolmolekeln zu groß sind. Polystyrol ist ferner, besonders über Induktionskräfte, in nicht zu stark assoziierten Flüssigkeiten, wie Chloroform, Methyläthylketon, Äthylacetat, Nitropropan, löslich. Polare Hochpolymere, wie Polyacrylester, Polyvinylester, Celluloseester, Polyvinylchlorid, sind in einigen polaren Lösungsmitteln löslich. Sie sind aber unlöslich in z. B. gesättigten Kohlenwasserstoffen. Wird die polare Gruppe der Makromolekeln aber durch größere unpolare Gruppen abgeschirmt, so lösen sie sich auch in gesättigten Kohlenwasserstoffen; z. B. ist Polymethylmethacrylat in Heptan unlöslich, der Butylester aber löslich. Auch die Löslichkeit von Polyvinylmethyläther in Wasser bzw. die Unlöslichkeit von Polyvinylisobutyläther in Wasser ist

**Tabelle 4. Löser für einige Monomere, aber Nichtlöser für die entsprechenden Polymeren**

Monomeres	Lösungsmittel für das Monomere bzw. Nichtlösungsmittel für das Polymere
Isopren	Alkohole, Aceton, Eisessig
Styrol	gesättigte Kohlenwasserstoffe, Alkohole
Vinylacetat	gesättigte Kohlenwasserstoffe, Äther
Methacrylsäuremethylester	gesättigte Kohlenwasserstoffe, Methanol
Vinylmethylketon	Äther
Vinylidenchlorid	Alkohole, Chloroform, Schwefelkohlenstoff
Acrylnitril	Ketone, chlorierte Kohlenwasserstoffe
Aminocaprolactam	Alkohole, Äthylacetat, Benzol
N-Vinylpyrrolidon	Äther, Tetrachlorkohlenstoff