

197. W. Herz und Herbert Fischer: Ueber die Vertheilung löslicher Stoffe zwischen Wasser und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

(Eingegangen am 25. Februar 1905.)

Im Anschluss an unsere vor kurzem veröffentlichte Mittheilung¹⁾ zur Kenntniss des Vertheilungssatzes haben wir die Vertheilung einiger löslicher Stoffe zwischen Wasser und Benzol oder seinen Homologen untersucht.

Wir konnten hierbei im allgemeinen nicht erwarten, dass die Quotienten aus den Concentrationen des gelösten Stoffes im Wasser und im Kohlenwasserstoff sich als constant erweisen würden, da es ja bekannt ist, dass Körper in aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Vorliebe Doppelmolekeln bilden. Für diesen Fall müssen die Quadratwurzeln aus den Concentrationen im Kohlenwasserstoff berechnet und durch die Concentrationen in der wässrigen Phase dividirt werden, um ein constantes Verhältniss zu liefern. Aber auch bei Berücksichtigung dieser Thatsache wird ein constantes Vertheilungsverhältniss nur so lange auftreten, als die Kohlenwasserstoffphase nur Doppelmolekeln enthält und nicht neben diesen auch durch Dissociation einfache entstanden sind²⁾. Diese Dissociation der Doppelmolekeln wird um so mehr hervortreten, je verdünnter die Lösungen werden. Der Vertheilungscoëfficient

$$\frac{\sqrt{\text{Concentration im Kohlenwasserstoff}}}{\text{Concentration im Wasser}}$$

wird also nur für concentrirtere Lösungen constant sein können.

Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu prüfen, suchten wir eine Constante zu finden, deren Berechnung sich auf Grund einfacher Beobachtungen ausführen liess, und deren thatsächliche Constanz nur dann eintreten konnte, wenn die Ueberlegungen über Doppelmolekelbildungen und ihre Dissociation richtig waren. Die nothwendige Constante ergab sich aus dem Massenwirkungsgesetz und dem Vertheilungssatz.

¹⁾ Diese Berichte 37, 4746 [1904]. Wir benutzen diese Gelegenheit, um zu bemerken, dass auf Seite 4749 und 4750 versehentlich einige Male Dissociationsgrad statt Dissociationsconstante gedruckt worden ist. Der Zusammenhang des Textes schliesst ein besonderes Missverständniss aus.

²⁾ Nernst, Zeitschr. für physikal. Chem. 8, 110 [1891]; Hendrixson, Zeitschr. für organ. Chem. 13, 73 [1897].

Bezeichnen wir die Concentration der einfachen Molekeln im Kohlenwasserstoff mit M_k und die Concentration im Wasser mit M_w , so ist nach dem Vertheilungssatze

$$\frac{M_k}{M_w} = K_v.$$

In der Kohlenwasserstoffphase sei die Zahl der Doppelmolekeln D , dann ist

$$D = k M_k^2.$$

Nach der ersten Gleichung ist

$$M_k = K_v M_w, \text{ also}$$

$D = k K_v^2 M_w^2$, oder, da $k K_v^2$ constant gleich K ist, wird

$$D = K M_w^2 \dots \dots \dots 1)$$

Weiterhin ist die durch directe Analyse in der Kohlenwasserstoffphase gefundene Gesamteconcentration C_k gleich der Summe der einfachen und Doppelmolekeln:

$$C_k = D + M_k$$

$$D = C_k - M_k$$

$$D = C_k - K_v M_w \dots \dots \dots 2)$$

Aus 1) und 2) folgt

$$C_k - K_v M_w = K M_w^2$$

$$\frac{C_k - K_v M_w}{M_w^2} = K.$$

C_k und M_w , die Concentrationen im Kohlenwasserstoff und im Wasser, sind durch Analyse bestimmbar. Nur K_v , der wirkliche Vertheilungscoefficient der Concentration im Wasser und der einfachen Molekeln im Kohlenwasserstoff, ist nicht bekannt. Derselbe ergiebt sich aber mit einiger Genauigkeit durch probirende Extrapolation aus den für die kleinsten Concentrationen berechneten Quotienten der Gesamteconcentrationen im Kohlenwasserstoff und im Wasser; denn diese Quotienten entsprechen ja Kohlenwasserstoffphasen, die bereits viele Einzelmolekeln enthalten.

Als Lösungsmittel bei unseren Versuchen kamen ausser Wasser zur Verwendung Benzol, Toluol und die drei Xylole. Sie waren von Kahlbaum bezogen und nochmals fractionirt destillirt worden.

Die Stoffe, die zwischen diesen Lösungsmitteln vertheilt wurden, waren Essigsäure, Chloressigsäure, Pikrinsäure, Trimethylamin, Aceton und Phenol. Die Bestimmung der drei Säuren und der Base erfolgte durch einfache Titration. Das Aceton wurde nach der Methode von Messinger¹⁾ bestimmt unter Berücksichtigung der Angabe von

¹⁾ Diese Berichte 21, 3366 [1888].

Vaubel und Scheuer¹⁾, dass die Rücktitration des überschüssigen Jods nicht mit Thiosulfat, sondern mit arseniger Säure erfolgen muss. Das Phenol wurde durch Titration mit Brom nach Koppeschaar²⁾ bestimmt, wobei die Bestimmung in der Kohlenwasserstoffphase nicht direct vorgenommen wurde, sondern nach dem öfteren Ausschütteln derselben mit Kalilauge in der so erhaltenen Lösung.

In den folgenden Tabellen stehen unter W, B, T und X die in 10 ccm wässriger, benzolischer, toluolischer oder xyloischer Phase enthaltenen Millimole des vertheilten Stoffes. Darauf folgen der aus den Concentrationen direct berechnete Quotient, der Quotient mit der Quadratwurzel aus der Concentration der Kohlenwasserstoffphase und zuletzt die oben abgeleitete Constante K, wobei immer der zur Berechnung angenommene extrapolirte Werth für K_v angegeben ist. Diese Constante ist meist nur für die niedrigeren Concentrationen ausgerechnet worden, weil die Dissociation später nicht mehr in Betracht kommt.

Essigsäure zwischen Wasser und Benzol.

B	W	B:W	$\sqrt{B}:W$	K ($K_v = 0.02$)
0.159	5.793	0.0274	0.069	0.0012
0.261	8.557	0.0305	0.060	0.0012
0.554	13.821	0.0401	0.054	0.0015
1.075	20.543	0.0523	0.052	0.0016
1.580	25.867	0.0610	0.049	0.0016
1.928	28.926	0.0666	0.048	0.0016
2.559	32.984	0.0776	0.048	—
5.007	49.764	0.1006	0.045	—
7.586	63.660	0.1191	0.043	—
9.053	69.974	0.1294	0.043	—

Essigsäure zwischen Wasser und Toluol.

T	W	T:W	$\sqrt{T}:W$	K ($K_v = 0.011$)
0.0604	3.338	0.0181	0.0735	0.0021
0.170	7.666	0.0222	0.0540	0.0016
0.343	11.714	0.0293	0.0501	0.0016
0.373	12.288	0.0303	0.0498	0.0016
0.502	15.154	0.0331	0.0468	0.00145
0.864	20.633	0.0418	0.0450	0.0015
1.177	24.772	0.0475	0.0436	0.00145
4.471	54.016	0.0328	0.0392	—
5.750	62.614	0.0918	0.0374	—
6.899	69.512	0.0992	0.0374	—
10.040	84.440	0.1189	0.0374	—
12.690	95.100	0.1365	0.0374	—

¹⁾ Zeitschr. für angewandte Chem. 18, 214 [1905].

²⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 15, 233 [1876].

Essigsäure zwischen Wasser und *m*-Xylol.

<i>m</i> -X	W	X:W	\sqrt{X} :W	K ($K_v = 0.015$)
0.226	10.304	0.0219	0.0462	0.0007
0.612	19.710	0.0311	0.0397	0.0008
4.034	58.334	0.0691	0.0344	0.0009
8.068	85.468	0.0914	0.0332	0.0009
9.666	92.360	0.1046	0.0337	0.001

Essigsäure zwischen Wasser und *o*-Xylol.

<i>o</i> -X	W	X:W	\sqrt{X} :W
0.754	16.670	0.0452	0.052
1.884	32.827	0.0574	0.042
3.337	48.058	0.0694	0.038
5.221	64.316	0.0812	0.036
11.627	97.860	0.1188	0.035
24.710	120.90	0.2042	0.038

Essigsäure zwischen Wasser und *p*-Xylol.

<i>p</i> -X	W	X:W	\sqrt{X} :W
0.914	16.648	0.0549	0.0575
2.368	38.075	0.0622	0.0405
5.815	66.590	0.0828	0.0363
7.579	80.370	0.0943	0.0328
8.451	84.382	0.1001	0.0345
11.443	96.858	0.1181	0.0350
23.513	121.430	0.1936	0.040

Chloressigsäure zwischen Wasser und Benzol.

B	W	B:W	\sqrt{B} :W	K ($K_v = 0.025$)
0.208	7.570	0.0275	0.0603	0.00035
0.349	11.332	0.0308	0.0521	0.00055
0.522	16.049	0.0325	0.0470	0.00047
0.649	19.201	0.0337	0.0412	0.00046
0.729	21.191	0.0344	0.0403	0.00045
1.095	30.510	0.0359	0.0342	0.00035
2.533	63.916	0.0396	0.0249	—
3.177	71.856	0.0442	0.0248	—
4.209	80.420	0.0523	0.0255	—

Chloressigsäure zwischen Wasser und Toluol.

T	W	T:W	\sqrt{T} :W	K ($K_v = 0.022$)
0.114	5.914	0.0194	0.0573	—
0.348	14.312	0.0243	0.0412	0.00016
0.391	15.732	0.0249	0.0398	0.000135
0.560	21.336	0.0262	0.0350	0.00020
0.926	33.465	0.0277	0.0288	0.000165
1.046	37.386	0.0280	0.0280	0.00016
1.152	40.534	0.0284	0.0264	0.00016
1.699	54.500	0.0312	0.0240	—
2.579	71.112	0.0363	0.0226	—
3.358	80.680	0.0416	0.0227	—
5.434	92.040	0.0590	0.0248	—

Wie die Tabellen lehren, zeigen sich die Voraussetzungen im allgemeinen bestätigt. Die Vertheilungscoefficienten

1/Concentration im Kohlenwasserstoff
Concentration im Wasser

werden in der That annähernd constant. Auch die für die Dissociation der Doppelmolekeln berechneten K-Werthe zeigen eine genügende Uebereinstimmung. Die Abweichungen rühren daher, dass in dem abgeleiteten Ausdruck die Versuchsfehler und die Ungenauigkeit des ausprobirten K_v sehr in's Gewicht fallen. Für Essigsäure in *o*- und *p*-Xylol sind die K nicht berechnet worden, da hierbei mit Ausnahme der ersten Werthe die Constanz der Vertheilung unter Berücksichtigung der Doppelmolekeln immer deutlich wird.

Pikrinsäure zwischen Wasser und Toluol.

T	W	T:W	W_a	T: W_a	$\sqrt{T:W_a}$	K ($K_v=6$)
0.126	0.075	1.677	0.0192	6.58	18.5	32.4
0.230	0.109	2.139	0.0337	6.84	14.3	24.7
0.482	0.163	2.968	0.0620	7.80	11.2	28.8
1.026	0.244	4.211	0.1097	9.3	9.2	30.6
2.347	0.389	6.039	0.2047	11.5	7.5	26.6
3.747	0.496	7.547	0.2804	13.4	6.9	26.3
5.135	0.583	8.814	0.3446	14.9	6.5	26

Bei der Pikrinsäure musste noch darauf Rücksicht genommen werden, dass sie in Wasser nicht unerheblich dissociirt ist, und dass nur die undissociirten Mengen bei der Berechnung des Vertheilungscoefficienten in Betracht kommen. (S. unsere anfangs citirte Arbeit in diesen Berichten 37, 4748 f. [1904]). Wir haben daher die von uns ebendort abgeleitete Gleichung

$$HPi = C_w + 0.082 - \sqrt{0.164 C_w + 0.082^2}$$

benutzt, um die nicht dissociirten Pikrinsäuremengen zu berechnen. Sie sind unter der Rubrik W_a entsprechend den unter W stehenden Gesamtconcentrationen angegeben. Bei der Pikrinsäure tritt eine Constanz des Quadratwurzelausdruckes nicht ein, doch werden die Differenzen immer kleiner und würden, falls nicht die Löslichkeit der Pikrinsäure begrenzt wäre (beim letzten Versuch ist bereits Bodenkörper zugegen) anscheinend bald zur Constanz führen.

Aceton zwischen Wasser und Benzol.

B	W	B:W	$\sqrt{B:W}$
2.065	2.200	0.938	0.653
5.757	6.089	0.945	0.394
8.967	9.185	0.976	0.326
12.045	12.083	0.997	0.288
20.717	19.367	1.070	0.235
23.947	22.167	1.080	0.221

Die Vertheilungscoefficienten beim Aceton lehren, dass Doppel-
molekeln nur in sehr geringem Maasse vorhanden sind. Die Ver-
theilungscoefficienten ohne Berücksichtigung der Doppelmolekeln stim-
men jedenfalls viel besser.

Trimethylamin zwischen Wasser und Benzol.

B	W	B:W
0.295	0.584	0.505
0.670	1.377	0.486
0.921	1.819	0.506
1.237	2.474	0.500
1.823	3.619	0.504
2.328	4.663	0.499
2.847	5.568	0.511
3.474	6.760	0.514
5.861	11.135	0.526

Für das Trimethylamin gilt das beim Aceton Gesagte. Die Quo-
tienten $B:W$ zeigen gar keine Andeutung einer Constanz und sind
daher weggelassen worden.

Phenol zwischen Wasser und Toluol.

T	W	T:W	$\sqrt{T:W}$	$K(K_v=1.5)$	$\sqrt[3]{T:W}$
1.244	0.724	1.718	1.54	0.30	—
3.047	1.469	2.074	1.19	0.39	—
4.667	2.200	2.121	0.98	0.28	—
6.446	2.861	2.253	0.89	0.26	0.64
14.960	4.750	3.149	0.81	0.35	0.51
17.725	5.346	3.316	0.79	0.34	0.48
47.003	7.706	6.100	0.89	0.6	0.47
53.783	8.087	6.651	0.91	0.75	0.465
90.287	9.651	9.355	0.98	0.82	0.466

Phenol zwischen Wasser und *m*-Xylol.

X	W	X:W	$\sqrt{X:W}$	$K(K_v=1.2)$	$\sqrt[3]{X:W}$
1.610	1.071	1.503	1.184	0.32	—
4.787	2.726	1.756	0.803	0.21	0.615
12.210	5.168	2.363	0.677	0.22	0.44
22.718	6.994	3.248	0.682	0.32	0.404
34.827	8.124	4.287	0.726	0.38	0.40
51.352	9.123	5.629	0.781	0.48	0.406
77.703	10.050	7.732	0.876	0.66	0.42

Das Verhalten des Phenols ist ein ganz eigenartiges. Die ein-
fachen Vertheilungscoefficienten geben einen starken Gang; die Ver-
theilungswerthe mit der Quadratwurzel nehmen bis zu einem Minimum
ab, um dann wieder anzusteigen. Von dem Minimum an hört auch

der für die Dissociation der Doppelmolekeln abgeleitete Ausdruck auf, annähernd constant zu sein. Dagegen zeigt sich für die höheren Concentrationen der Ausdruck $\sqrt[3]{\text{Kohlenwasserstoff:W}}$ als ziemlich constant, was zur Annahme von dreifachen Phenolmolekeln führt. Für die complexe Natur des Phenols lassen sich auch andere Gründe geltend machen, sodass dieses Ergebniss mit dem Verhalten des Phenols wohl in Einklang steht. — Im Anschluss an diese Beobachtung am Phenol sei darauf hingewiesen, dass auch die meisten anderen, von uns untersuchten Stoffe in ihren allerhöchsten Concentrationen die Neigung verrathen, den ziemlich constant gewordenen Vertheilungscoëfficienten $\sqrt[3]{\text{Kohlenwasserstoff:Wasser}}$ in allerdings sehr geringem Maasse anwachsen zu lassen; vielleicht sind also auch in ihren höchsten Concentrationen neben den Doppelmolekeln in kleiner Zahl dreifach polymerisirte Molekeln zugegen.

Breslau, den 24. Februar 1905. Chem. Institut der Universität.

**198. H. Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen.
Bildung und Zerfall quartärer Ammoniumsalze der inerten
Basen.**

[Achtzehnte Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Februar 1905.)

Allgemeines.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf inerte tertiäre Basen.

In der zweiten¹⁾ dieser Mittheilungen hatte ich eine Anzahl von Chinolinderivaten aufgezählt — und seitdem sind noch zahlreiche andere bekannt geworden —, die mit Jodmethyl nicht in Reaction gebracht und deren quartäre Salze bis jetzt überhaupt nicht dargestellt werden konnten.

Sie enthalten alle in 8-(Ortho)-Stellung eine Gruppe, die, wie nach dem Vorgange von Kehrman, diese Berichte 23, 130 [1890], angenommen wird, der Addition sterische Hinderung entgegengesetzt. Zweckmässig bezeichne ich diese Chinolinderivate, sowie überhaupt alle tertiären Basen, die kein Jodmethylat addiren, als »inerte« Basen.

¹⁾ Diese Berichte 24, 1985 [1891]. — In der Tabelle ist mehrere Male NH_2 an Stelle von NO_2 irrtümlich gedruckt worden.