

Diese Werte stimmen nicht für das Anhydrid der Oxy-säure (67.75% C, 9.67% H) oder ein Lacton, sondern deuten auf das Anhydrid der Acetyl-oxy-säure: $[\text{C}_9\text{H}_{16}(\text{O}.\text{OC}.\text{CH}_3).\text{CO}]_2\text{O}$ mit 65.71% C und 8.74% H hin.

0.115 g Sbst. in 13.4785 g Benzol gaben $\Delta = 0.118^\circ$; M ber. 438, gef. 369.

Hrn. Dr.-Ing. W. Schwan sind wir für die Ausführung einer Reihe von mikro-analytischen Bestimmungen zu Dank verpflichtet. Die Arbeit ist mit Mitteln ausgeführt worden, die die Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule zur Verfügung gestellt hat. Für die Zuwendung sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

315. J. Traube, Ilse Schöning und L. J. Weber: Über Löslichkeit und Oberflächenspannung.

(Eingegangen am 15. Juli 1927.)

Im Laboratorium von Prof. Euler hat E. Thorin¹⁾ Untersuchungen ausgeführt über die Löslichkeits-Beeinflussung von Äthyläther durch eine Anzahl Natriumsalze mit anorganischen und organischen Anionen. Salze mit anorganischen Ionen und ebenso die Natriumsalze der Oxalsäure, Bersteinsäure, Weinsäure und Citronensäure verminderten die Löslichkeit des Äthyläthers, dagegen wurde die Löslichkeit des Äthers erhöht durch etliche Natriumsalze mit Anionen aromatischer Natur, wie Phthalsäure, Benzoesäure, Salicylsäure und Benzol-sulfonsäure. Die Größe der Löslichkeits-Beeinflussungen untersuchte Thorin nur für eine ganz bestimmte Konzentration der Salzlösung und zwar für 0.5-n. Lösungen.

C. Neuberg hat alsdann, offenbar ohne Kenntnis der Arbeiten von Thorin, in Arbeiten über hydrotropische Erscheinungen²⁾ gezeigt, daß Alkalisalze insbesondere von aromatischen, aber auch gewissen aliphatischen Säuren eine oft sehr erhebliche Löslichkeits-Erhöhung zahlreicher oberflächen-aktiver Nichtleiter, wie Amylalkohol usw., sowie auch lyophiler Kolloide hervorrufen. Neuberg, welchen diese Feststellungen in erster Linie aus biologischen Gründen interessierten, begnügte sich damit, gewisse Salzkonzentrationen zu erwähnen, welche mit gewissen Konzentrationen von Amylalkohol usw. eine Löslichkeits-Erhöhung bewirken, und den Betrag dieser Löslichkeits-Erhöhung anzugeben.

So erwähnt Neuberg³⁾ z. B.: 1.0 ccm reiner Amylalkohol werden glatt gelöst von 1.0 ccm Natriumbenzoat-Lösung. Diese Mischung verträgt Zusatz von 0.5 ccm Wasser; 1.0 ccm Wasser oder mehr scheiden Amylalkohol ölig ab.

2. 2.0 ccm Amylalkohol werden bereits von 0.5 ccm Natriumbenzoat-Lösung gelöst; 0.5 ccm Wasser trüben und dann stellen 0.5 ccm Natriumbenzoat wieder eine klare Lösung her.

Der eine von uns (Traube) hat nun in verschiedenen Abhandlungen hingewiesen auf die Beziehungen, welche zwischen Löslichkeit und Oberflächenspannung bestehen⁴⁾, und es fiel ihm auf, daß diejenigen Alkalisalze, welche eine Löslichkeits-Erniedrigung von oberflächen-aktiven

¹⁾ Thorin, Ztschr. physikal. Chem. **89**, 657 [1915].

²⁾ Neuberg, Biochem. Ztschr. **76**, 107 [1916]. ³⁾ l. c., S. 123.

⁴⁾ I. Traube, Verhandl. Dtsch. Physikal. Ges. **10**, 893 [1908]; B. **17**, 2304 [1884]; Pflügers Arch. Physiol. **105**, 548 [1904].

Nichtleitern bewirken, eine Erhöhung der Oberflächenspannung des Wassers hervorrufen, während diejenigen Alkalisalze, welche eine Löslichkeits-Erhöhung der oberflächen-aktiven Nichtleiter bewirken, die Oberflächenspannung des Wassers vermindern.

Zu den ersten Stoffen gehören die Alkalilösungen anorganischer Säuren, sowie ferner solche mit organischen Anionen der Oxalsäure-Reihe, sowie der niederen Fettsäuren, Ameisensäure und Essigsäure. Zu den letzteren Stoffen dagegen gehören die Alkalisalze mit Anionen der aromatischen Reihe und diejenigen der höheren Fettsäuren usw.

Für die Größe der Löslichkeits-Erniedrigung von seiten der Salze der ersten Reihe ist maßgebend die Stellung der Anionen in der Hofmeister-Spiroschen Reihe in Bezug auf die Oberflächenspannungs-Erhöhung, und zwar wirken am meisten die Löslichkeit erniedrigend die mehrwertigen Anionen, am wenigsten Rhodan und Jod.

Der Gedanke lag daher nahe, daß die Hofmeister-Spirosche Reihe sich jenseits des Rhodans unterhalb der die Konzentration darstellenden Abszissenachse fortsetzt, und daß das Vorzeichen der Beeinflussung der Oberflächenspannung auch das Vorzeichen der Beeinflussung der Löslichkeit bedingt.

Es wurden nun (von Ilse Schöning) für eine Anzahl Lösungen von Natriumsalzen aromatischer und anderer Säuren Löslichkeits-Bestimmungen von Alkoholen wie Isoamylalkohol, Isobutylalkohol usw. ausgeführt und die Oberflächenspannungen jener Salzlösungen auf stalagmometrischem Wege gemessen.

In Tabelle I und Figur 1 (S. 1812) sind zunächst die Beziehungen dargestellt, welche zwischen der Oberflächenspannung der Salzlösungen und deren Konzentration bei 18° bestehen.

Konzentrat. d. Natriumsalicylat-Lösung in Mole/Liter	0.0	1.0	1.25	1.5	2.0
Oberflächenspannung in Dynen	72.4	65.4	63.3	63.0	60.9

Man erkennt, daß das Natriumsalicylat eine erhebliche Verminderung der Oberflächenspannung des Wassers verursacht.

Die Löslichkeits-Bestimmung von Isoamylalkohol in Natriumsalicylat-Lösungen verschiedener Konzentration führten zu den in Tabelle II und Figur 2 dargestellten Ergebnissen.

Konzentrat. d. Natriumsalicylat-Lösung in Mole/Liter	0.0	0.5	1.0	1.25	1.5	1.75	2.0
Löslichkeit des Isoamylalkohols in 10 ccm Salzlösung	0.3	1.2	2.4	5.0	11.2	34.9	∞

Es ist auffallend, wie plötzlich bei einer etwa 1.25-n. Lösung des Salzes eine scharfe Biegung der Kurve eintritt und die Löslichkeit des Isoamylalkohols alsdann bis unendlich anwächst.

Die weiteren Versuchsergebnisse (von Ilse Schöning) sind nun in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Das Flüssigkeitsvolumen von Wasser, sowie der angewandten Salzlösungen war in allen Fällen 5 ccm, die Temperatur war annähernd 18°. Die Werte der Oberflächenspannung, soweit dieselben gemessen worden sind, wurden mit Hilfe eines Stalagmometers bestimmt, dessen Tropfenzahl für Wasser gleich 48.2 war. Sie sind nach Feststellung der spez. Gew. in Dynen berechnet worden, indem für Wasser die Oberflächenspannung = 72.4 Dynen angenommen wurde.

Konzentration der Salzlösung, Löslichkeit des Nichtleiters in 5 ccm der Salzlösung.

	Konzentrat. d. Salzlösung	Löslichkeit des Nichtleiters in 5 ccm der Salz- lösung	Ober- flächen- spannung in Dynen
Natriumsalicylat und Anilin	$\frac{1}{4}$ -gesättigt	0.3 ccm	
	$\frac{1}{2}$ -gesättigt	2.8 ccm	
	gesättigt	∞	
Natriumsalicylat und Paraldehyd	gesättigt	1.7 ccm	
Natriumsalicylat und Amylen	gesättigt	0.05 ccm	
Natriumsalicylat und Äthylacetat	1.0-n.	1.3 ccm	
	1.5-n.	1.8 ccm	
	gesättigt	∞	
Natriumbenzoat und Isoamylalkohol.	0.0	0.15 ccm	72.4
	0.5-n.	0.12 ccm	65.1
	1.0-n.	0.10 ccm	58.4
	1.25-n.	0.17 ccm	57.4
	1.5-n.	0.63 ccm	55.6
	1.75-n.	2.85 ccm	54.9
	1.875-n.	5.00 ccm	53.5
	2.0-n.	∞	—
Natriumbenzoat und Isobutylalkohol	0.0	0.6 ccm	
	0.5-n.	0.55 ccm	
	0.75-n.	1.05 ccm	
	0.83-n.	1.55 ccm	
	1-n.	∞	
Natriumbenzoat und Octylalkohol	0.0	1 Tropfen	
	1.5-n.	kaum 1 Tropfen	
	2.0-n.	„	
	gesättigt	1.1 ccm	
Natriumbenzoat und Äthylacetat	0.0	0.45 ccm	
	gesättigt	1.3 ccm	
Natriumbenzoat und Anilin	0.0	0.15 ccm	
	2-n.	0.6 ccm	
	gesättigt	1.8 ccm	
Natriumbenzoat und Paraldehyd	0.0	0.5 ccm	
	gesättigt	0.65 ccm	
Natriumbenzoat und Caprylsäure	2.0-n.	0.22 ccm	
Natriumbenzoat und Amylacetat	2-n.	0.0 ccm	
Natriumacetat und Chloroform	2-n.	0.02 ccm	
Natriumbenzoat und Nitro-benzol	gesättigt	0.0 ccm	
Natriumbenzolsulfonat und Isoamyl- alkohol	0.5-n.	0.15 ccm	—
	1-n.	0.15 c m	64.7
	1.5-n.	0.2 ccm	61.2
	2 n.	0.525 ccm	60.5
	gesättigt	0.9 ccm	59.8
Natriumhippurat und Isoamylalkohol	1-n.	0.2 c. m	63 0
	1.5-n.	0.95 ccm	59.5
	1.75-n.	3.0 ccm	—
	2-n.	∞	58.4

	Konzentrat. d. Salzlösung	Löslichkeit des Nichtleiters in 5 ccm der Salz- lösung	Ober- flächen- spannung in Dynen
Natriumnaphthionat und Isoamyl- alkohol	gesättigt	0.15 ccm	
Natrium- <i>p</i> -oxybenzoat und Isoamyl- alkohol	1-n.	0.15 ccm	70.7
	2-n.	0.45 ccm	69.3
Natriumbutyrat und Isoamylalkohol	0.0	0.15 ccm	—
	2.0-n.	0.075 ccm	59.1
	$\frac{1}{4}$ -gesättigt	0.08 ccm	—
	$\frac{1}{2}$ -gesättigt	1.6 ccm	—
	$\frac{2}{3}$ -gesättigt	∞	—
Natriumbutyrat und Äthylacetat	nahezu gesättigt	0.5 ccm	
Natriumbutyrat und Anilin	„	0.15 ccm	
Natriumtartrat und Isoamylalkohol .	2-n.	0.05 ccm	74.5
	gesättigt	0.02 ccm	75.2
Natriumsuccinat und Isoamylalkohol	1-n.	0.12 ccm	—
Natriumcitronat und Isoamylalkohol	2-n.	0.07 ccm	74.5
	gesättigt	0.03 ccm	—
Natriumacetat und Isoamylalkohol ..	2-n.	0.07 ccm	73.5
Anilin-Chlorhydrat u. Isoamylalkohol	$\frac{1}{4}$ -gesättigt	0.1 ccm	
	$\frac{1}{2}$ -gesättigt	0.25 ccm	
	gesättigt	∞	
Anilin-Chlorhydrat und Paraldehyd .	gesättigt	0.7 ccm	

Aus den Versuchen ist außer den bereits oben gezogenen Folgerungen zu schließen, daß die wasser-löslichen Salze, wie Natriumbenzoat, -salicylat, -hippurat, -butyrat, ferner Anilin-Chlorhydrat in höheren Konzentrationen den Isoamylalkohol in jedem Verhältnis lösen. Im allgemeinen ist die Löslichkeits-Erhöhung um so größer, je größer die Oberflächenspannungs-Erniedrigung des Wassers durch das betreffende Salz ist. Eine Ausnahme bildet allerdings das Natriumbenzoat gegenüber dem Natriumsalicylat, insofern das Natriumbenzoat trotz größerer Oberflächenaktivität bei gleichen Konzentrationen ein geringeres Lösungsvermögen für Isoamylalkohol hat als das Salicylat.

In mehreren Fällen wurde festgestellt, daß bei sehr geringen Salzkonzentrationen zunächst eine Verminderung der Löslichkeit des betreffenden Nichtleiters statthat, während die größeren Salzkonzentrationen eine zunehmende Erhöhung der Löslichkeit des Nichtleiters herbeiführen.

Die Löslichkeit der Alkohole gegenüber dem Natriumbenzoat nimmt zu von Oktylalkohol: Amylalkohol: Butylalkohol. Andererseits zeigen die Versuche, daß für verschiedene organische Nichtleiter die Löslichkeits-Erhöhung sehr verschieden und oft sehr minimal ist. Auch von uns wurde festgestellt, daß etliche Kolloide, wie Gelatine, Agar usw., durch Natriumsalicylat usw. eine bedeutende Löslichkeits-Erhöhung erfahren.

Es mußte interessieren, auch zu prüfen, ob anorganische Salze, welche, wie das Caesiumnitrat, nur eine sehr geringe Erhöhung der Oberflächenspannung des Wassers herbeiführen, oder Ammoniumnitrat, welches die

Oberflächenspannung des Wassers erniedrigt⁵⁾, die Löslichkeit des Amylalkohols erhöhen oder erniedrigen. Die folgenden Werte zeigen indessen, daß eine Erniedrigung der Löslichkeit statthat:

	Konzentrat. d. Salzlösung	Löslichkeit d. Nichtleiters in 5 ccm d. Salzlösung
Caesiumnitrat und Amylalkohol	gesättigt	0.10 ccm
Ammoniumnitrat und Isoamylalkohol	gesättigt	0.10 ccm

Fig. 1.

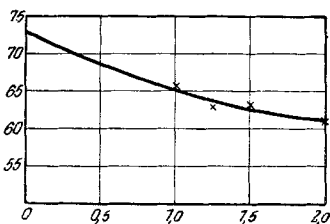


Fig. 3.

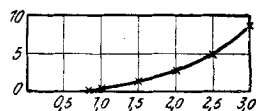


Fig. 2.

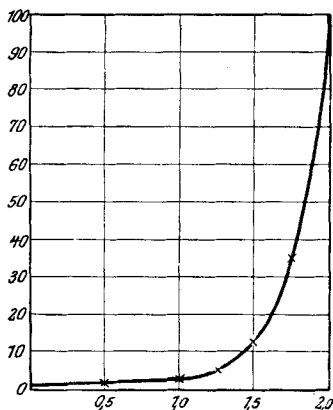
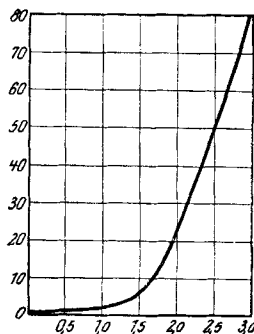


Fig. 4.



Wie der eine von uns (Weber) in seiner noch nicht veröffentlichten Doktor-Dissertation darlegt, muß die Löslichkeits-Beeinflussung zweier Körperklassen reziprok sein. Dies ist auch nach den Ausführungen von Geffken⁶⁾, Traube⁷⁾ und Weber⁸⁾ für die Salze, welche eine Löslichkeits-Erniedrigung hervorbringen und die Oberflächenspannung des Wassers erhöhen, insofern der Fall, als die Stellung des Salzes in der Hofmeister-Spiroschen Reihe und die Oberflächenaktivität des Nichtleiters für den Grad der Löslichkeits-Erniedrigung des Nichtleiters maßgebend ist, während

⁵⁾ I. Traube, Verhandl. Dtsch. Physikal. Ges., 1. c.

⁶⁾ Geffken, Ztschr. physikal. Chem. **49**, 257 [1904].

⁷⁾ I. Traube, Verhandl. Dtsch. Physikal. Ges., 1. c.

⁸⁾ Weber, Inaug.-Dissertat., Universität Berlin 1927.

andererseits nach Traubes und Webers Feststellungen die Löslichkeits-Erniedrigung schwer löslicher Salze durch Nichtleiter zunimmt mit wachsender Oberflächenaktivität des betreffenden Nichtleiters. Es war nun interessant, ob sich eine entsprechende Reziprozität auch feststellen ließ für Salze, welche die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen, und Nichtleiter wie Amylalkohol usw.

Um dieses zu prüfen, machte der eine von uns (Weber) Versuche mit Natriumcinnamat. Die folgende Tabelle und Figur 3 ergeben Löslichkeits-Erhöhungen von Natriumcinnamat durch Isoamylalkohol.

In Spalte 1 finden sich die Anzahl Kubikzentimeter Wasser, welche mit der in Spalte 2 angeführten Anzahl Gramm Natriumcinnamat in Berührung gebracht wurden. Es zeigte sich, daß, wenn man die in Spalte 3 in Kubikzentimetern angegebene Menge Isoamylalkohol hinzugab, noch eben eine klare Lösung eintrat. In der Figur 3 sind auf der Abszissenachse die Salz-Konzentrationen, auf der Ordinatenachse die Löslichkeiten des Isoamylalkohols aufgetragen. Die Versuche wurden mit großer Sorgfalt in einem Thermostaten bei 25° ausgeführt.

Wasser in ccm	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Natriumcinnamat in g	0.0	1.0		1.5		2.0		2.5		3.0			
Isoamylalkohol in ccm	0.0	0.5	0.4	0.3	1.7	1.4	1.4	3.6	3.4	3.4	4.8	5.0	8.6
					8.3								

In der folgenden Tabelle und Figur 4 sind nun die Löslichkeits-Erhöhungen von Isoamylalkohol durch Natriumcinnamat dargestellt.

Wasser in ccm			10		10		10		10		10		10
Natriumcinnamat in g			0.0		0.9		1.0		1.5		2.0		3.0
Isoamylalkohol in ccm			0.3	0.3	1.3	1.3	1.4	2.4	2.7	2.4	5.0	5.5	5.1
Wasser in ccm			10		10		10		10		10		10
Natriumcinnamat in g			2.0		2.5		3.0		4.0		5.0		6.0
Isoamylalkohol in ccm			20.0	20.2	20.2	49.4	49.3	49.8	79.8	80.6	81.1		

Man ersieht aus der Tabelle und der Kurve, daß das Natriumcinnamat eine erhebliche Löslichkeits-Erhöhung des Isoamylalkohols verursacht. Während in 10 ccm Wasser nur 0.3 ccm Isoamylalkohol löslich sind, und es nicht gelingt, in 10 ccm der rein wäßrigen, gesättigten Salzlösung (von 9%) mehr als 1.3 ccm Isoamylalkohol zu lösen, konnten in 10 ccm der durch Zusatz von 8.4 ccm Isoamylalkohol erhaltenen 30-proz. Natriumcinnamat-Lösung (vergl. Tabelle) über 80.0 ccm Isoamylalkohol gelöst werden. Eine größere Löslichkeits-Erhöhung des Natriumcinnamats konnte nicht erzielt werden.

In analoger Weise wurden Versuche mit Isobutylalkohol und Natriumcinnamat ausgeführt, welche zu dem gleichen Ergebnis der gegenseitigen Löslichkeits-Erhöhung des Salzes durch den Alkohol und umgekehrt führten. Bei größeren Salz-Konzentrationen scheinen indessen hier Komplikationen vorzuliegen, welche, vielleicht mit den Unregelmäßigkeiten der Löslichkeitskurve von Isobutylalkohol zusammenhängend, darauf hindeuten, daß ein Maximum der Löslichkeits-Erhöhung des Isobutylalkohols für eine bestimmte mittlere Salzkonzentration vorhanden ist.

Was nun die Theorie der vorliegenden Beobachtungen betrifft, so läßt sich Folgendes sagen: Wenn die Ionen eines anorganischen Alkalisalzes entsprechend der Stellung in der Hofmeister-Spiroschen Reihe die Löslichkeit von Stoffen, wie Amylalkohol usw., verringern, so ist diese Tatsache leicht verständlich, wenn man den von dem einen von uns vielfach behandelten Begriff der Haftintensität in Rechnung zieht. Stoffe wie die anorganischen

Salze, welche die Oberflächenspannung des Wassers erhöhen, sind Stoffe von großer Haftintensität, oberflächenaktive Stoffe, wie der Amylalkohol usw., haben dagegen eine kleine Haftintensität am Wasser. Je größer die Haftintensität eines Elektrolyten oder seiner Bestandteile ist, und je geringer die Haftintensität des Nichtleiters ist, um so leichter erfolgt deren Verdrängung. Auch vom Standpunkt der Hydrat-Theorie aus sind diese Feststellungen leicht verständlich.

Handelt es sich nun aber um ein Salz, welches, wie Natriumsalicylat, die Oberflächenspannung des Wassers stark erniedrigt, so hat man nach Gibbs Theorem anzunehmen, daß sich in der Grenzflächenschicht zwischen wäßriger Lösung und Amylalkohol das Salz in zunehmendem Maße mit der Konzentration der Lösung anreichert, und nach Langmuir-Harkins darf man annehmen, daß die Ionen in dieser Grenzschicht im wesentlichen gerichtet sind in der Weise, daß die Salicylsäure-Anionen mit ihrer negativen Ladung nach der Grenzfläche gerichtet sich befinden, dahingegen die Natrium-Ionen nach dem Innern der Lösung. Ebenso ist eine Richtung der Amylalkohol-Teilchen jenseits der Grenzfläche anzunehmen, und zwar so, daß die Hydroxyl-Teilchen nach der Grenzfläche hin orientiert sind. Nach den Feststellungen über Ballo-elektrizität⁹⁾ und den Versuchen Frumkins¹⁰⁾ darf man eine positive Ladung der Amylalkohol-Teilchen an der Grenzfläche in der Weise annehmen, daß eine elektrische Doppelschicht entsteht, welche für die Erhöhung der Löslichkeit von Bedeutung zu sein scheint. Bei den untersuchten Salzlösungen von Caesiumchlorid und Ammoniumnitrat sind derartige Vorstellungen nicht möglich.

C. Neuberg, als Vertreter der chemischen Anschauung, steht auf dem Standpunkt, daß die hier besprochenen Löslichkeits-Erhöhungen im wesentlichen auf chemische Vorgänge zurückzuführen sind. Wenn man bedenkt, daß die Löslichkeits-Erhöhungen verschiedenster organischer Nichtleiter durch die genannten Salze sehr verschieden sind, so muß zugegeben werden, daß lockere chemische Verbindungen in gewissen Fällen sehr wohl angenommen werden können. Aber es scheint uns, daß die physikalische und chemische Betrachtungsweise nicht im Widerspruch stehen, denn nach den Annahmen von Langmuir-Harkins haben wir es ja auch an den Grenzflächen mit Valenzwirkungen zu tun; die Voraussetzung für den etwaigen Eintritt chemischer Reaktionen bildet aber die Bildung der Grenzschichten nach Gibbs, sowie Langmuir-Harkins, und das gegensätzliche Verhalten der Salze, welche die Oberflächenspannung des Wassers erhöhen, und derjenigen, welche dieselbe erniedrigen, steht jedenfalls im engsten kausalen Zusammenhange zu der Erniedrigung bzw. Erhöhung der Löslichkeit von Nichtleitern.

Weshalb allerdings die Löslichkeiten des Amylalkohols oberhalb bestimmter Konzentrationen der Salzlösungen einen ziemlich plötzlichen Anstieg erfahren, ist einstweilen nicht aufgeklärt; auch ist darauf hinzuweisen, daß in Bezug auf die Löslichkeits-Erhöhung des Amylalkohols Anilin-Chlorhydrat, also ein Salz mit einem oberflächenaktiven Kation, ebenso wirkt, wie die Salze mit oberflächenaktiven Anionen.

⁹⁾ vgl. I. Traube, Ann. Physik [4] **62**, 166 [1920].

¹⁰⁾ Frumkin, Ztschr. physikal. Chem. **109**, 34 [1924], **111**, 190 [1924], **116**, 485 [1925]; Kolloid-Ztschr. **35**, 340 [1924].