

# Studien über Adsorption in Lösungen.

VI. Abhandlung:

## Der Verteilungssatz

von

G. v. Georgievics.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der  
k. k. Deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1913.)

van't Hoff<sup>1</sup> und Nernst<sup>2</sup> haben auf theoretischem Wege gezeigt, daß das Henry'sche Gesetz nur dann gültig sein kann, wenn das Molekulargewicht des zur Verteilung gebrachten Stoffes bei dem Übergang von einer Phase zur anderen konstant bleibt; wenn dies nicht der Fall ist, dann müssen Potenzen angewendet werden und man gelangt zu einer Formel, welche mit der schon früher von Boedecker für Adsorptionen angewendeten Formel identisch ist. Diese Erweiterung des Henry'schen Gesetzes, welche Jakowkin<sup>3</sup> das potenzierte Henry'sche Gesetz nennt, ist von Nernst (l. c.) auch experimentell für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln bestätigt worden.

Als dann später von anderer Seite<sup>4</sup> gefunden worden war, daß beim substantiven Färben eine Verteilung des Farbstoffes zwischen Farbbad und Faser gemäß der Boedecker'schen

---

<sup>1</sup> Zeitschr. für physik. Chem., 5, 322.

<sup>2</sup> *Ib.*, 8, 110 (1891).

<sup>3</sup> *Ib.*, 18, 585.

<sup>4</sup> Georgievics, Monatshefte für Chemie, 1894, p. 705; siehe auch *ib.*, 1895, p. 245.

Verteilungsformel stattfindet, erschien es möglich, daß das obige Lösungsgesetz auch auf diese Vorgänge anwendbar sein könnte. O. N. Witt<sup>1</sup> hatte ja auch schon früher die Ansicht vertreten, daß Färbungen starre Lösungen des Farbstoffes in der Faser wären. Nun war das  $x$  der Boedecker'schen Formel

$$\frac{\sqrt[x]{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}} = K$$

bei den zuerst untersuchten Färbvorgängen stets  $> 1$  und man hätte daraus zu folgern gehabt, daß bei dem Übergang des Farbstoffes aus dem Farbbad in die Faser ein Zerfall desselben in einfachere Moleküle stattfindet.<sup>2</sup> Bald darauf wurde jedoch von J. Walker und J. Appleyard<sup>3</sup> gefunden, daß bei der Verteilung von Pikrinsäure zwischen Wasser und Seide ein  $x = 2.7$  angewendet werden muß, um einen konstanten Ausdruck der Verteilungsformel zu erhalten, ein Resultat, das nicht mehr im Sinne des erwähnten Gesetzes gedeutet werden konnte, da Pikrinsäure in Wasser monomolekular gelöst ist und ein weiterer Zerfall derselben in einfachere Moleküle daher nicht möglich ist. Zu dem gleichen Ergebnis führen auch die Resultate früherer Verteilungsversuche, bei welchen an Stelle einer Faser andere starre Körper, wie Kohle oder Stärke angewendet worden waren. So würde die Anwendung der Theorie der starren Lösungen, beziehungsweise des potenzierten Henry'schen Gesetzes auf den Fall Kohle-Kohlendioxyd<sup>4</sup> ergeben, daß Kohlendioxyd in der Kohle ein kleineres Molekulargewicht als im Gaszustand besitzt und bei der von F. W. Küster<sup>5</sup> eingehend studierten Verteilung von Jod zwischen Stärke und wässriger Jodkaliumlösung müßte angenommen werden, daß in der jodreicheren Stärke das Molekulargewicht des Jods zehnmal kleiner wäre als in der wässrigen Jodkaliumlösung. Es führt dies also zu unmöglichen Molekelwerten und man war daher genötigt, den Vorgang, welcher bei der Verteilung eines Stoffes zwischen

<sup>1</sup> Dr. Lehne's Färberzeitung, 1890/91, p. 1.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1894, p. 713.

<sup>3</sup> Journ. of the Chem. Soc., 1896, p. 1334.

<sup>4</sup> Chappuis, Ann. de Phys., N. F. 12, 161; siehe auch Bodländer, Neues Jahrb. f. Min., Geol. und Paläontol., XII, Beilageband 1899, p. 84.

<sup>5</sup> Liebig's Ann., 283, 360 (1894).

zwei Phasen stattfindet, von welchen die eine starr ist, als verschieden von jenem aufzufassen, bei welchem zwei Flüssigkeiten als Verteilungsmittel angewendet werden; der erstere war schon früher Adsorption genannt worden, der zweite galt als eine reine Lösungserscheinung.

Diese beiden Vorgänge zeigen aber doch eine so auffallende Ähnlichkeit, daß man an eine prinzipielle Verschiedenheit derselben schwer glauben kann, wenn auch die Gründe, die zu einer Scheidung derselben geführt haben, sehr überzeugend sind. Wenn man also auch zugeben muß, daß die dem potenzierten Henry'schen Gesetz gegebene Auslegung auf Verteilungen bei fester Phasengrenze nicht anwendbar ist, so bleibt noch immer eine zweite Möglichkeit, daß nämlich das genannte Lösungsgesetz in seiner gegenwärtigen Form auch für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten nicht allgemein gültig sein könnte.

Die über diesen Gegenstand vorhandene umfangreiche Literatur,<sup>1</sup> welche wir namentlich Nernst und seinen Schülern zu verdanken haben, zeigt auch tatsächlich neben solchen Fällen, die der genannten Theorie entsprechen, auffallende Ausnahmen, welche sich den hier zur Anwendung gebrachten theoretischen Voraussetzungen nicht fügen wollen.

Die Art, wie man solche Fälle zu behandeln pflegt, möge aus folgendem Beispiel ersehen werden: Wenn sich ein Stoff  $A$  zwischen Benzol und Wasser gleichmäßig, im Sinne des Henry'schen Gesetzes, verteilt, dann gilt die Formel  $\frac{C_b}{C_w} = K$ , wobei  $C_b$  seine Konzentration in Benzol,  $C_w$  die Konzentration in Wasser nach der Verteilung und  $K$  eine Konstante bedeutet. Wenn aber die Verteilung der Formel  $\frac{C_w^2}{C_b} = K$  entspricht, dann wird angenommen, daß  $A$  in Benzol mit doppeltem, in Wasser mit einfachem Molekulargewicht gelöst ist und es wird diese Folgerung durch kryoskopische Bestimmungen des Molekulargewichtes von  $A$  in den angewendeten Lösungsmitteln gestützt.

<sup>1</sup> Eine sehr dankenswerte Zusammenstellung derselben findet man in der Schrift von Prof. Dr. W. Herz: »Der Verteilungssatz«, Stuttgart, Verlag von F. Enke, 1909.

Nun ist aber, wie besonders Auwers<sup>1</sup> hervorgehoben hat, bisher keineswegs bewiesen, daß die, namentlich bei Verbindungen von saurem Charakter beobachteten kryoskopischen Anomalien wirklich auf einer Zusammenlagerung von mehreren Einzelmolekülen zu komplizierteren beruht; auch führt mitunter die kryoskopische Methode der Molekulargewichtsbestimmung, speziell bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel, zu unerklärlichen Resultaten.<sup>2</sup> Die oben angeführte Schlußfolgerung stützt sich somit auf eine hypothetische Voraussetzung. In einigen Fällen mußte noch eine zweite Annahme gemacht werden, um die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu ermöglichen. Wenn nämlich der zur Verteilung gebrachte Stoff *A* in Wasser merklich elektrolytisch dissoziiert ist, dann wurde auch dieser Umstand berücksichtigt, und zwar in der Weise, daß man nur den nicht dissoziierten Anteil von *A* in Rechnung brachte, wobei man demnach die Annahme machte, daß bei der Verteilung nur jener Teil von *A* in der wässerigen Schichte (in welcher die elektrolytische Dissoziation stattfindet) in Betracht komme, welcher aus nicht dissoziierten Molekülen besteht. Daß aber diese Annahme nicht immer ausreicht, ergibt sich aus einer sehr interessanten Arbeit, die A. Hantzsch und F. Sebald über den Zustand wässriger Ammoniak- und Aminlösungen<sup>3</sup> ausgeführt haben. Es zeigte sich, daß beim Schütteln wässriger Ammoniaklösungen mit Chloroform unter Zusatz wechselnder Mengen von Chlorammonium in allen Fällen gleich viel Ammoniak in das Chloroform übergeht, gerade so, als ob Chlorammonium gar nicht vorhanden gewesen wäre! Es hätte doch bei Gegenwart des letzteren infolge Zurückdrängung der Dissoziation mehr Ammoniak gelöst werden sollen. Ebenso ergab sich bei der Verteilung von Piperidin zwischen Wasser und Benzol, daß eine Vermehrung

---

<sup>1</sup> Zeitschr. für phys. Chem., 21, p. 376, 30, p. 301.

<sup>2</sup> Ad. Grün, Über die Konsistenz- und Schmelzpunktsanomalien bei Fetten. Ber., 1912, p. 3691. Es hatte auch schon Beckmann betont, daß hier Benzol als Lösungsmittel nur mit besonderer Vorsicht anzuwenden ist. Zeitschr. für phys. Chem., 2, p. 742.

<sup>3</sup> Zeitschr. für phys. Chem., 30, p. 258.

der Piperidiniumionen (durch Zusatz von Piperidiniumchlorid) keinen Einfluß auf die Verteilung dieser Base hatte.

Dies scheint dafür zu sprechen, daß die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten durch seine Gesamtmenge und nicht durch einen Bruchteil derselben bedingt wird. Die Annahme, daß hierbei nur der nicht dissoziierte Anteil in Rechnung zu bringen ist, wird auch bei Betrachtung der folgenden Fälle recht zweifelhaft:

F. Jüttner<sup>1</sup> hatte konstatiert, daß der bei der Verteilung von Salpetersäure zwischen Wasser und Äther resultierende inkonstante Teilungskoeffizient auch bei Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation der Salpetersäure in Wasser nach derselben Richtung inkonstant bleibt und daß auch die Annahme einer teilweisen Assoziation der Säuremolekel im Äther zu keiner Konstanz führt.

In manchen Fällen hat man schließlich auch auf den Zerfall von Doppelmolekeln in der Kohlenwasserstoffphase Rücksicht genommen. Bei der Verteilung von Pikrinsäure zwischen Wasser und Toluol<sup>2</sup> führte aber auch dieses Hilfsmittel zu keiner Konstanz des Verteilungskoeffizienten.

Die bisherige Interpretation des Vorganges, welcher bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten stattfindet, ist demnach nicht durchwegs befriedigend und sie reicht noch weniger aus, wenn man die Rolle, welche die Temperatur hierbei spielt, in Betracht zieht. Wie nämlich Hantzsch und A. Vagt<sup>3</sup> konstatiert haben, tritt bei Erhöhung der Temperatur in manchen Fällen eine Änderung des Teilungskoeffizienten ein, die weder durch die Annahme von Doppelmolekelbildung oder eines Molekelzerfalles des zur Verteilung gebrachten Stoffes, noch durch eine Verschiebung des Dissoziationsgrades in der wässerigen Lösung erklärt werden kann. Nach Hantzsch kann es sich in diesen Fällen nur um eine chemische Beeinflussung des verteilten Stoffes durch eines der beiden Lösungsmittel handeln. Bei der Verwendung von Wasser wäre demnach die Bildung von Hydraten anzunehmen.

<sup>1</sup> Zeitschr. für physik. Chem., 38, 74.

<sup>2</sup> W. Herz und H. Fischer, Ber., 38, p. 1142.

<sup>3</sup> Zeitschr. für physik. Chem., 38 (1901), 705.

Zu einer direkten Untersuchung der Frage, ob die Art der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten wirklich von der Molekulargröße derselben in diesen bedingt wird, schien die folgende Überlegung geeignet zu sein: Eine anormale Verteilung kennzeichnet sich dadurch, daß das  $\alpha$  der Verteilungsformel größer als 1 wird und es müßte sich, wenn die erwähnte Abhängigkeit dieser Erscheinung von einer Assoziation des verteilten Stoffes in einer der beiden flüssigen Phasen wirklich besteht, auch der Betrag dieser Assoziation oder das Verhältnis des einfachen Molekulargewichtes zu dem kryoskopisch ermittelten, das der Kürze halber mit  $k. A.$  (kryoskopische Anomalie) bezeichnet werden soll, in gleicher Weise ändern. Mit andern Worten: Es müßten die ermittelten  $\alpha$ -Werte und die  $k. A.$ -Werte bei zunehmender Konzentration wachsen, und zwar in gleichem Maße.

Zur experimentellen Untersuchung der Frage mußten daher mehrere Stoffe, und zwar solche, die sich chemisch möglichst nahestehen, gewählt werden und da bereits früher die Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Benzol untersucht worden ist, so war es naheliegend, diese Untersuchung auf Buttersäure und Ameisensäure auszudehnen.

Bezüglich der Ausführung der nachstehend mitgeteilten Verteilungsversuche sei folgendes bemerkt: Sämtliche Versuche sind in einem kleinen Scheidetrichter bei einer Temperatur von 13 bis 15° C. durchgeführt worden. Die quantitativen Bestimmungen der Säure nach dem Versuche<sup>1</sup> lassen sich in der wässerigen Schichte genauer als in der Benzolschicht durchführen.<sup>2</sup> Wenn aber der größte Teil der Säure in Wasser geht, dann ist — namentlich bei höheren Konzentrationen (Ameisensäureversuche!) — die Bestimmung des geringen Teiles derselben, der sich im Benzol befindet, maßgebender. In solchen Fällen ist es auch schwer, bei mehrmaliger Wiederholung desselben Versuches gut übereinstimmende Werte für den Verteilungskoeffizienten zu erhalten und es ist daher eine in diesem Falle etwa stattfindende normale Verteilung leichter

<sup>1</sup> Titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. Lauge und Phenolphthalein.

<sup>2</sup> Die Bestimmungen der Säure in der Benzolschicht ergaben bei Buttersäure stets zu niedrige Resultate.

zu erkennen, wenn man den Säuregehalt der zwei Flüssigkeitsschichten in Prozenten in bezug auf die Gesamtmenge der angewendeten Säure ausdrückt.<sup>1</sup>

Da weiters beim Vermischen von Wasser mit den genannten Säuren Volumänderungen eintreten, so ist bei Berechnung der Titrationsresultate<sup>2</sup> auch auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen. Diese Volumänderungen müssen direkt bestimmt werden, da sie sich nicht berechnen lassen.<sup>3</sup> Die erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle I.

Verteilung von Buttersäure zwischen Wasser und Benzol.<sup>4</sup>150 cm<sup>3</sup> Benzol, 25 cm<sup>3</sup> Wasser.

Nummer des Versuches	Buttersäure					<i>x</i> -Werte	Mittel der <i>x</i> -Werte
	ange-wendet	nach dem Versuch					
		in Wasser		in Benzol <sup>5</sup>			
		in Gramm	in Prozent	in Gramm	in Prozent		
1	2·0044	0·2401	11·98	1·7643	—	$x_{1/2} = 1·896$ $x_{2/3} = 1·799$ $x_{3/4} = 1·88$ $x_{4/5} = 1·696$	} $x = 1·82$
2	2·9968	0·3003	10·03	2·6965	—		
3	3·5028	0·3288	9·39	3·174	—		
4	4·0088	0·3544	8·85	3·6544	—		
5	4·5342	0·3821	8·4	4·1521	—		

<sup>1</sup> Daß diese Art, die Resultate von Verteilungsversuchen auszudrücken, manche Vorteile bietet, habe ich schon früher (Monatshefte für Chemie, 1911, p. 1081) betont.

<sup>2</sup> Es wurden aliquote Teile der betreffenden Schichte titriert und die Resultate auf das Volumen der ganzen Schichte berechnet.

<sup>3</sup> Diese Korrektion ist nur bei der wässerigen Schichte angewendet worden, da diese aus praktischen Gründen viel kleiner als die Benzolschicht sein mußte.

<sup>4</sup> Diese Versuche sind jenen, die Nernst (l. c.) mit Essigsäure durchgeführt, angepaßt; die Resultate beider Versuchsreihen sind daher vergleichbar.

<sup>5</sup> Diese Werte sind aus der Differenz bestimmt.

Tabelle II.

**Molekulargewichtsbestimmung von Buttersäure in Benzol.<sup>1</sup>**

Ausgeführt von Dr. Siegfried Fischl.

Buttersäuremolekulargewicht = 88.

	Prozent- gehalt	Erniedrigung	Molekular- gewicht
1	0·62	0·193	161·5
2	2·07	0·647	164
3	6·085	1·89	171
4	10·83	3·415	178

Tabelle III.

**Verteilung von Ameisensäure zwischen Wasser und Benzol.**150 cm<sup>3</sup> Benzol, 25 cm<sup>3</sup> Wasser.

Nummer des Ver- suches	Ameisensäure				
	an- gewendet Gramm	nach dem Versuch			
		in Wasser		in Benzol	
		Gramm	Prozent	Gramm	Prozent
1	1·032	1·0163	98·5	—	—
2	1·57	1·5389	98·02	—	—
3	1·8216	1·7998	98·7	0·0237	1·3
4	2·143	—	98·57 <sup>2</sup>	0·03066	1·43
5	2·4	2·3532	98·5	—	—
	2·4	2·378			
6	3·888	—	98·4 <sup>2</sup>	0·066	1·7
	3·888	—			
7	5·9873	5·874	98·1	0·1143	1·9
8	7·9736	7·8357	98·3	0·1381	1·73

<sup>1</sup> Die angewendeten Konzentrationen entsprechen dem Beckmann'schen Versuch Nr. 1 bis 5 mit Essigsäure (Zeitschr. für physik. Chem., 2, 729).

<sup>2</sup> Gerechnet aus der Konzentration in Benzol.



Die Verteilung der Ameisensäure zwischen Wasser und Benzol entspricht demnach dem einfachen Henry'schen Gesetz. Da die Benzolkonzentrationen bei diesen Versuchen sehr klein sind, so können die von Hentschel<sup>1</sup> ermittelten kryoskopischen Daten nicht verwendet werden; es wurde daher eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung bei einer Lösung von Ameisensäure in Benzol ausgeführt, welche dem Versuch Nr. 8 der Tabelle III entsprach.

Tabelle IV.  
Molekulargewichtsbestimmung von Ameisensäure<sup>2</sup> in Benzol.  
Ausgeführt von A. Dietl.

Gramm Ameisensäure in 100 cm <sup>3</sup> Benzol	$\Delta$ (Mittel aus 5 Versuchen)	Molekulargewicht	k. A.
0·1053	0·067	89·4	1·9

Ameisensäure ist daher auffallenderweise auch in sehr verdünnter benzolischer Lösung stark assoziiert.

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen  $\alpha$ -Werte von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure und ihre k. A.-Werte zusammengestellt.

Tabelle V.

Säure	Mittlere $\alpha$ -Werte	k. A.
Ameisensäure . . . . .	1	1·9
Essigsäure . . . . .	1·72 <sup>3</sup>	1·9 <sup>4</sup>
Buttersäure . . . . .	1·82	1·86 <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Zeitschr. für physik. Chemie, 2, 310.

<sup>2</sup> Die verwendete Ameisensäure war ein Präparat von Trommsdorff, bezeichnet als Acid. form. pur. cryst., welches zufolge seines spezifischen Gewichtes einen Gehalt von 99%<sub>0</sub> besaß; dasselbe wurde destilliert und nur die ersten Destillate verwendet.

<sup>3</sup> Gerechnet aus den Versuchen von Herz und Fischer, Ber., 38, 1140.

<sup>4</sup> Gerechnet aus den Versuchen von Beckmann, Zeitschr. für physik. Chem., 2, 729 und jenen von S. Fischl (siehe oben Tabelle II) für äquimolekulare Benzolkonzentrationen.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß die nach der Theorie zu erwartende Beziehung zwischen den  $x$ - und den  $k$ . A.-Werten nicht vorhanden ist. Es zeigt sich zunächst, daß diese Werte bei Essigsäure und Buttersäure nicht einmal parallel laufen. Ein weiterer Widerspruch mit der Theorie zeigt sich bei Ameisensäure; denn wenn auch der angegebene  $k$ . A.-Wert nur für die höchste der bei den Verteilungsversuchen erhaltenen Benzolkonzentrationen Geltung hat, so muß doch aus demselben geschlossen werden, daß Ameisensäure auch in noch verdünnter Benzollösung in erheblichem Maße assoziiert ist, während die Verteilungsversuche ein Abweichen vom Henry'schen Gesetz nicht erkennen lassen. Noch schwerwiegender erscheint aber ein anderer Umstand, der sich aus dem Vergleich der Einzelwerte für die  $x$  und  $k$ . A. bei ein und derselben Säure ergibt. Betrachtet man nämlich die in Tabelle I angeführten  $x$ -Werte für Buttersäure, so erkennt man, daß diese, ebenso wie die einzelnen  $x$ -Werte für die Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Benzol, die in den folgenden Tabellen VI und VII zusammengestellt sind, in unregelmäßiger Weise um einen Mittelwert schwanken, während sie der Theorie nach bei steigender Konzentration steigen müßten.

Tabelle VI.

Gerechnet aus den Verteilungsversuchen von Essigsäure zwischen Wasser und Benzol von Nernst, l. c.

Essigsäure in 100 g Benzol	$x$ -Werte, gerechnet aus je zwei nebeneinander- liegenden Versuchen
0·137—0·473 g	$x_{1/2} = 2·02$ $x_{2/3} = 1·58$ $x_{3/4} = 1·6$ Mittel . . . . . 1·73

Tabelle VII.

Gerechnet aus den Verteilungsversuchen von W. Herz und Fischer, Ber., 38, 1140, für Essigsäure, Benzol, Wasser.

Essigsäure in 100 $cm^3$ Benzol	$x$ -Werte, gerechnet aus je zwei nebeneinander- liegenden Versuchen.
0.0954—5.4 g ..	$x_{1/2} = 1.44$ $x_{2/3} = 1.67$ $x_{3/4} = 1.98$ $x_{4/5} = 1.65$ $x_{5/6} = 1.87$ Mittel ..... 1.72

Während bekanntlich die k. A.-Werte in allen Fällen mit steigender Konzentration von Versuch zu Versuch größer werden, ist ein solcher Gang bei den  $x$ -Werten nicht vorhanden und die den Tabellen VI und VII zugrundeliegenden Verteilungsversuche von Essigsäure zwischen Wasser und Benzol ergaben trotz der großen Verschiedenheit der Benzolkonzentrationen ein gleich großes  $x$  als Mittelwert. Ähnliche Verhältnisse findet man auch in anderen Fällen, die in einer nächsten Abhandlung mitgeteilt werden sollen.

Die  $x$ -Werte können daher nicht einfach in der durch den »Verteilungssatz« geforderten Weise von den k. A.-Werten bedingt sein. Es kann also die Art der Verteilung der untersuchten Säuren zwischen Wasser und Benzol von den kryoskopisch ermittelten Molekulargewichten derselben in diesen Flüssigkeiten nicht (oder nicht ausschließlich) bedingt sein, woraus man weiters schließen muß, daß die Lösungsgesetze auf die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten ebensowenig wie auf die Verteilung eines Stoffes zwischen Wasser und einem starren Körper in allen Fällen angewendet werden können.

Zwischen diesen beiden Vorgängen scheint kein prinzipieller Unterschied zu bestehen und es wären

demnach auch jene Fälle, bei welchen eine anormale Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten stattfindet, als Adsorptionserscheinungen aufzufassen. Hierzu muß aber bemerkt werden, daß wohl nicht alle jene Vorgänge, welche man heute wegen ihrer formalen Übereinstimmung als Adsorptionen bezeichnet, in allen Fällen identisch sein dürften. Maßgebend wird hier die Natur des Adsorbens sein, denn man wird nicht voraussetzen können, daß die Aufnahme von Stoffen etwa durch Wolle, einem quellbaren Gebilde, dem analogen Vorgang bei Kohle als Adsorbens in allen Stücken gleich sein wird.

Es ist an die Möglichkeit, daß Wasser als Adsorbens fungieren könnte, bisher nicht gedacht worden, weil man offenbar zu sehr daran gewöhnt war, die Adsorption als eine Oberflächenerscheinung zu betrachten. Nachdem aber kürzlich gezeigt worden ist,<sup>1</sup> daß eine andere Auffassung der Adsorption bei Wolle nicht nur möglich ist, sondern sogar den experimentell ermittelten Tatsachen besser entspricht als die bisher geltende und es andererseits geglückt war, in den  $x$ -Werten der Verteilungsformel ein Mittel zur Untersuchung von Adsorptionen zu erkennen,<sup>2</sup> erscheint es jetzt möglich und geboten, zu untersuchen, ob nicht auch die anormale Verteilung von Stoffen zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln, die man bisher als reine Lösungserscheinungen aufgefaßt hatte, auf einer Adsorption beruhen.

Die formale Ähnlichkeit dieser Vorgänge ist in der Tat eine sehr große; sie zeigt sich in folgenden Punkten:

1. Eine anormale Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln findet, soweit bekannt, immer nur dann statt, wenn das eine derselben Wasser oder eine Verbindung vom Wassertypus, die andere ein Kohlenwasserstoff oder eine andere chemisch indifferente Verbindung ist,<sup>3</sup> und die bei steigender Konzentration eintretende Hemmung der

<sup>1</sup> Georgievics, Monatshefte für Chemie, 1913, V. Abhandlung, p. 751.

<sup>2</sup> Georgievics, Monatshefte für Chemie, 1913, IV. Abhandlung, p. 733.

<sup>3</sup> Diese wichtige Tatsache ist schon von Hantzsch, Zeitschr. für physik. Chem., 38 (1901), p. 705, konstatiert worden.

Aufnahme des zur Verteilung gebrachten Stoffes tritt immer nur bei jenem Lösungsmittel ein, bei welchem die größere chemische Affinität angenommen werden muß. Wenn also z. B. ein Stoff zwischen Wasser und Benzol verteilt wird, dann werden die in das Wasser übergehenden Anteile dieses Stoffes bei steigender Konzentration allmählich relativ kleiner werden. Es tritt also auch hier, wie bei der Adsorption, eine Hemmung der Aufnahme ein, und zwar immer nur beim Wasser, nie aber in der Benzolschicht.

2. In beiden Fällen, sowohl bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln, wie bei der Adsorption, entspricht die Art der Verteilung der Boedecker'schen Formel, wobei das  $x$  nur innerhalb eines beschränkten Konzentrationsgebietes der angewendeten Lösungen konstant ist. Bei beiden Vorgängen ist in einer Reihe von Fällen konstatiert worden, daß sich die  $x$ -Werte bei steigender Verdünnung dem Werte 1 nähern oder denselben auch erreichen. Es würde also in beiden Fällen zuerst »Lösung«, dann Adsorption stattfinden.

3. In beiden Fällen ist die Erscheinung beobachtet worden, daß die letzten Anteile des verteilten Stoffes von jener Phase, bei welcher die erwähnte Hemmung der Aufnahme bei steigender Konzentration stattfindet, hartnäckig festgehalten werden.

4. Bei der Anwendung von Wasser und Benzol wird der in der wässrigen Schichte verbleibende Anteil des verteilten Stoffes bei zunehmender Temperatur kleiner.

Die analoge Erscheinung findet bekanntlich auch bei Sorptionen statt.

Trotz dieser sehr weitgehenden Übereinstimmung der beiden in Frage stehenden Vorgänge wird es doch notwendig sein, die Annahme, daß Wasser ähnlich wie ein Adsorbens fungieren kann, bestimmter nachzuweisen, da dieser Nachweis wichtige Konsequenzen nach sich ziehen würde. Es hatten zwar schon die älteren Vertreter der Solvattheorie eine durch chemische Affinitäten bedingte Wechselwirkung zwischen Wasser und dem gelösten Stoff angenommen und später hat sich die Auffassung dieses Vorganges als einer Hydratation

(H. Jones), die nicht an bestimmte stöchiometrische Verhältnisse gebunden ist, immer mehr jenen Vorstellungen genähert, die man sich von dem scheinbar ganz verschiedenen Vorgang der Adsorption gebildet hatte. Wo Ostwald<sup>1</sup> konnte daher mit Recht auf die Analogie, welche zwischen einer solchen Hydratation und den Adsorptionsverbindungen von Bemmelen's besteht, hinweisen. Eine Möglichkeit, die Berechtigung dieser Annahme zu prüfen, war aber nur in einzelnen Fällen vorhanden; das Studium der Verteilung von Stoffen zwischen Wasser und einem Kohlenwasserstoff wird aber wahrscheinlich eine vollständigere Beantwortung der Frage ermöglichen. Sollte dies gelingen, dann wäre ein Weg eröffnet, auf welchem man das Studium der chemischen Seite des Lösungsvorganges, deren Bedeutung wiederholt von hervorragender Seite (van der Waals<sup>2</sup>, G. Tammann<sup>3</sup>) betont worden ist, verfolgen könnte und es wäre auch die Möglichkeit gegeben, die chemischen Affinitäten des Wassers, von welchen heute fast nichts Sicheres bekannt ist, zu ermitteln. Man würde aus den Konzentrationen, bei welchen die oben erwähnte Hemmung beginnt oder aus der Größe der betreffenden  $x$ -Werte bei steigender Konzentration einen Schluß auf die relativen chemischen Affinitäten, welche die zur Verteilung gebrachten Stoffe zu Wasser besitzen, ziehen können und es wäre möglich, durch Ermittlung der Konzentration, bei welcher die besagte Hemmung eintritt, die Grenze zu bestimmen, bis zu welcher der Vorgang eine normale Lösungserscheinung ist — vorausgesetzt, daß nicht etwa auch in dem mitangewendeten Kohlenwasserstoff Adsorptionen stattfinden. Es würde mit Hilfe der  $x$ -Werte oder der Sorptionskurven vielleicht auch eine Aufklärung der in konzentrierteren Lösungen vorkommenden Abweichungen von den Lösungsgesetzen zu erreichen sein. Doch wird es voraussichtlich recht schwierig sein, erfolgreiche Untersuchungen in der angedeuteten Richtung

<sup>1</sup> Zeitschr. für Chem. und Ind. der Kolloide, Bd. IX (1911), p. 189.

<sup>2</sup> Zeitschr. für physik. Chem., 8, p. 214.

<sup>3</sup> »Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen«, Verlag L. Voss, 1907, p. 34, 35.

durchzuführen, denn die in Frage stehende Methode ist wegen der geringen Löslichkeit vieler Stoffe in indifferenten Lösungsmitteln beschränkt und die genaue Ermittlung der  $x$ -Werte ist infolge ihrer Empfindlichkeit gegen Versuchsfehler in manchen Fällen sehr schwer.

Versuche nach dieser Richtung sind schon im Gange.