

Studien über Adsorption in Lösungen.

VIII. Abhandlung:

Der Verteilungssatz

von

G. v. Georgievics.

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

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Februar 1915.)

In der VI. Abhandlung der »Studien über Adsorption in Lösungen«¹ ist eine Reihe von Argumenten angeführt worden, welche dafür sprechen, daß der Verteilung eines Stoffes zwischen Wasser und einem Kohlenwasserstoff derselbe Vorgang zugrunde liegt, welcher bei der Aufnahme von in Wasser gelösten Stoffen durch starre Körper stattfindet, daß es sich also in beiden Fällen um Sorptionserscheinungen handelt.

Inzwischen ist L. Gurwitsch zu demselben Schlusse gelangt.¹ Er fand nämlich, daß die Verteilung von Valeriansäure zwischen Benzin und Schwefelsäure, in üblicher Weise interpretiert, zu einem unmöglichen Molekulargewicht für die in Benzin gelöste Valeriansäure führen würde, daß aber andererseits ihre Verteilung zwischen den genannten Flüssigkeiten durch dieselbe Formel darstellbar ist wie ihre Sorption durch Floridin.

¹ Monatshefte für Chemie, 1913, p. 1851.

² Zeitschr. für phys. Chemie, 87, 323 (1914).

Die Vermutung, daß Sorption und die anormale Verteilung von Stoffen zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten wesensgleiche Vorgänge sind, stützt sich auf Voraussetzungen, deren Berechtigung aber doch noch erwiesen werden muß. Es muß nämlich angenommen werden, daß 1. die bisherige Auslegung des Verteilungssatzes nicht richtig ist; 2. daß die bei der anormalen Verteilung von Stoffen zwischen Wasser und einem Kohlenwasserstoff konstatierbaren Gesetzmäßigkeiten sich in keiner Weise prinzipiell von jenen unterscheiden, welche bei Sorptionen ermittelt worden sind.

Über die erste dieser Voraussetzungen kann folgendes gesagt werden: Die Gründe, welche zu der Vermutung geführt hatten, daß die heute geltende Interpretation des Verteilungssatzes nicht zutreffend sein könnte, waren namentlich die folgenden. 1. Die Annahme, daß bei der Verteilung eines Elektrolyten zwischen Wasser und einer zweiten Flüssigkeit nur der nichtdissoziierte Teil des Elektrolyten in Rechnung gebracht werden muß, erscheint sehr zweifelhaft. 2. Die durch Gefrierpunktsbestimmungen gefundenen kryoskopischen Anomalien entsprechen in manchen Fällen nicht den bei der Verteilung der betreffenden Stoffe zwischen Wasser und Benzol gefundenen x -Werten.

Was den ersten Punkt betrifft, so kann zur Stütze desselben ein neuer Fall, die Verteilung von Piperidin zwischen Wasser und Benzol angeführt werden. Diese verläuft nämlich, wie im experimentellen Teil gezeigt werden wird, gemäß dem Henry'schen Gesetz, entsprechend der Tatsache, daß Piperidin in den zwei oben genannten Flüssigkeiten die gleiche Molekulargröße besitzt. Dieses Resultat, welches ja mit der Theorie in Einklang stehen würde, erhält man aber nur dann, wenn man die Gesamtmenge des in Wasser gelösten Piperidins in Rechnung setzt. Berücksichtigt man hierbei seine doch nicht unbedeutende elektrolytische Dissoziation in Wasser, dann würde sich ein unmögliches Resultat ergeben: Piperidin müßte in Wasser mehr assoziiert sein als in Benzol! Wenn weiters nur der undissoziierte Teil eines in wässriger Lösung befindlichen Elektrolyten für seine Verteilung zwischen

Wasser und einer zweiten Flüssigkeit maßgebend wäre, dann könnte man, wie es auch tatsächlich geschehen ist, aus den Ergebnissen solcher Verteilungsversuche seine Ionenspaltung im Wasser berechnen. N. Dhar und A. K. Data¹ haben nun erst kürzlich konstatiert, daß diese Methode zu Zahlen führt, welche mit den aus den Leitfähigkeiten berechneten absolut nicht übereinstimmen. Es ist übrigens schon früher von A. Noyes² die Zulässigkeit dieser Art die Resultate von Verteilungsversuchen zu berechnen, in Zweifel gezogen worden und man wird sich im Hinblick auf das oben Gesagte und die schon früher³ mitgeteilten Gründe nicht mehr der Überzeugung verschließen können, daß diese Zweifel berechtigt waren. Jene Fälle von Verteilungen, bei welchen diese Art der Berechnung der Resultate nötig ist, um die Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der Theorie zu erreichen, können daher nicht länger als Stützen dieser Theorie angesehen werden, sie sprechen vielmehr gegen dieselbe.

Der zweite Weg, welcher zur Prüfung dieser Theorie dienen kann, ist auch schon früher³ betreten worden. Es hatte sich gezeigt, daß die von der Theorie geforderte Übereinstimmung zwischen den K. A.- und den α -Werten bei Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure nicht vorhanden ist. In Ergänzung der dort gemachten Angaben sei noch angeführt, daß die Nernst'schen Verteilungsversuche, welche die α -Werte der Tabelle VI (p. 1860) ergeben hatten, bei 0° ausgeführt worden sind und daß die Wiederholung der Molekulargewichtsbestimmungen von Ameisensäure mit einem nochmals gereinigten Präparat⁴ ein im wesentlichen gleiches Resultat ergeben hat.

¹ Zeitschr. für Elektrochemie, 19, 583 (1913).

² Zeitschr. für phys. Chemie, 52, 635 (1905).

³ Georgievics, l. c.

⁴ Das früher benutzte Präparat wurde durch längeres Stehenlassen über entwässertem Kupfersulfat und Natriumsulfat und Destillieren nochmals gereinigt.

Tabelle I.

Molekulargewichtsbestimmung von Ameisensäure in Benzol.

Ausgeführt von K. Krämer.

	Gramm Ameisensäure in 100 g Benzol	Δ	Molekular- gewicht	K. A.
Nr. 1	0·1139	0·056°	101·8	2·21
Nr. 2	3·6197	1·509	119	2·58

Ameisensäure ist demnach (Versuch Nr. 1) auch in sehr verdünnten benzolischen Lösungen stark assoziiert, etwa bimolekular. Die Verteilungsversuche zwischen Benzol und Wasser sollten also ein α ergeben, das etwa gleich 2 ist; man erhält aber tatsächlich ein $\alpha = 1$! Dieser Unterschied ist zu groß, um durch irgendwelche Versuchsfehler erklärt werden zu können. Es sind wohl auch die Voraussetzungen, auf die sich der Verteilungssatz stützt, genügend genau erfüllt; denn die Assoziation von Ameisensäure in Wasser, die man zur Erklärung anführen könnte, ist bei den hier vorkommenden Konzentrationen eine minimale,¹ und auch der Temperaturunterschied von 14°, welcher zwischen den Bestimmungen des K. A.-Wertes einerseits und des α andererseits vorhanden war, kann nicht als Ursache dieser Differenz angesehen werden, da diese α -Werte gegen so geringe Temperaturdifferenzen recht unempfindlich sind, wie man aus dem Vergleich der Tabellen für Essigsäure, Nr. VI und VII,² bei welchen noch größere Temperaturdifferenzen (0 und 25°) vorhanden waren, ersehen kann. Es könnte schließlich die so geringe relative Löslichkeit von Ameisensäure in Benzol als Ursache des von der Theorie so erheblich abweichenden α -Wertes angesehen werden. Auch dieser Einwand verliert aber seine Bedeutung im Hinblick auf die Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Benzol, welche trotz der ebenfalls geringen relativen Löslichkeit von Essigsäure in Benzol ein Resultat ($\alpha = 1·73$) ergibt, welches als Stütze der

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 84, 360 (1913), Fußnote.

² Georgievics, l. c., p. 1860 und 1861.

Theorie angesehen worden ist. Daß bei der Verteilung von Ameisensäure und Essigsäure zwischen Benzol und Wasser die Ameisensäure, trotz stärkerer Assoziation in Benzol, das kleinere α besitzt, steht auch im Einklang mit einer anderen Erscheinung. Es hat sich nämlich bei einer größeren Anzahl von Verteilungsversuchen (Wasser—Benzol) gezeigt, daß innerhalb ein und derselben Gruppe von Stoffen die relative Löslichkeit des verteilten Stoffes in Wasser um so größer ist, je kleiner sein α gefunden wird. Zufolge dieser Regel, deren allgemeine Gültigkeit allerdings noch zweifelhaft ist, muß das α für Ameisensäure kleiner als jenes für Essigsäure sein, denn die relative Löslichkeit dieser Säuren in Wasser ist bei Ameisensäure am größten, bei Buttersäure am kleinsten.

Das Verhalten der Ameisensäure bei ihrer Verteilung zwischen Wasser und Benzol steht daher in starkem Widerspruch mit der bisher üblichen Auffassung dieser Vorgänge, während die Sorptionstheorie, wie später gezeigt werden wird, die Ergebnisse der Verteilungsversuche der genannten drei Säuren im wesentlichen voraussagen konnte.

Eine andere Unstimmigkeit zwischen den α -Werten und den entsprechenden K. A., welche schon früher (l. c.) bei den genannten drei Säuren konstatiert worden ist, muß ebenfalls noch einmal besprochen werden, weil sich dieselbe auch bei anderen Säuren gezeigt hat. Wenn nämlich die Theorie des Verteilungssatzes in ihrer gegenwärtigen Form richtig wäre, dann müßte die Vergrößerung der Assoziation eines in Benzol gelösten Stoffes bei seiner Verteilung zwischen Benzol und Wasser erkennbar sein. Denn ebenso wie die K. A.-Werte mit der Konzentration steigen, müßten auch die aus je zwei aufeinanderfolgenden Verteilungsversuchen gerechneten α mit steigender Konzentration allmählich wachsen. Aus den im experimentellen Teile befindlichen Tabellen ist aber ersichtlich, daß dies, bisher wenigstens, nur bei Trichloressigsäure zutrifft. Bei Monochloressigsäure, Benzoesäure und Salicylsäure zeigen die α einen unregelmäßigen Gang, ein Schwanken um einen Mittelwert,¹ ebenso wie bei den schon früher (l. c.) bespro-

¹ Nur bei den letzten Versuchen werden die α größer.

chenen einbasischen Fettsäuren. Und bei Dichloressigsäure findet gar ein Fallen der α mit steigender Konzentration statt, ein Resultat, das der Theorie direkt zuwiderläuft!

Theorie und Experiment führen demnach zu so verschiedenen Ergebnissen, daß eine andere Erklärung für die Ursache der anormalen Verteilungen zwischen Wasser und einem Kohlenwasserstoff gesucht werden muß. Zu einer solchen führt in ungezwungener Weise jene Annahme, die schon in der VI. Abhandlung diskutiert worden ist und die man schon damals gemacht hatte, als man anfang, Verteilungen von Stoffen zwischen Wasser und einem starren Körper vom Standpunkte des Verteilungssatzes zu studieren. Damals machte man die Annahme, daß zwischen diesem Vorgang und der Verteilung von Stoffen zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten kein wesentlicher Unterschied bestehe und daß es möglich sein müsse, auf diesem Wege zur Bestimmung von Molekulargewichten in festen Lösungen zu gelangen. Als dann das Experiment zu α -Werten führte, welche zeigten, daß die vermuteten Beziehungen dieser Zahlen zu den Molekulargewichten der betreffenden Stoffe in den beiden Phasen nicht vorhanden sein können, war man genötigt, Verteilungen zwischen zwei Flüssigkeiten einerseits und zwischen einer Flüssigkeit und einem starren Körper andererseits als verschiedene Vorgänge anzusehen. Diese Scheidung vollzog sich rasch, ohne daß ein Widerspruch erhoben worden wäre, trotzdem die Tatsachen, welche sie herbeigeführt hatten,¹ nicht zahlreich waren. Zufolge der früheren Ausführungen sind nun auch bei der Verteilung von Stoffen zwischen zwei Flüssigkeiten die von der Theorie geforderten Beziehungen zwischen α -Werten und Molekulargröße nicht vorhanden. Der Grund, welcher zu einer Scheidung der zwei Vorgänge geführt hatte, fällt demnach weg und es bedeutet nur eine Rückkehr auf einen früheren Standpunkt, wenn wir jetzt die Aufnahme von in Wasser gelösten Stoffen durch Fasern und ähnlichen Körpern und die Verteilung von Stoffen zwischen zwei Flüssigkeiten als wesensgleiche Vorgänge betrachten. Der Vergleich dieser Vorgänge hatte auch schon eine weitgehende

¹ Georgievics, l. c.

Übereinstimmung gezeigt,¹ und es erübrigt sich nur mehr zu prüfen, ob auch bei den anormalen Verteilungen zwischen Wasser und Benzol jene Beziehung zwischen den α -Werten und den chemischen Affinitäten existiert, welche bei der Aufnahme von Säuren durch Schafwolle als Ursache der Adsorption erkannt worden ist.² Alle jene Stoffe, die sich zwischen Benzol und Wasser in anormaler Weise verteilen, müßten demnach chemische Affinitäten zu Wasser besitzen und es müßte die Größe dieser Affinitäten mit den entsprechenden α -Werten parallel laufen.

Zur Erkennung von chemischen Affinitäten in Lösungen besitzen wir verschiedene Mittel, unter welchen die Messung der inneren Reibung zu besonderer Bedeutung gelangt ist. Daß die innere Reibung »eine ganz erheblich konstitutive Eigenschaft« ist, hatte schon vor längerer Zeit Bredig³ bei organischen Kationen nachgewiesen. Aber auch bei Anionen entspricht nicht etwa immer der Verbindung von höherem Molekulargewicht auch eine größere innere Reibung ihrer wässerigen Lösungen; so ist z. B. die innere Reibung von Natriumbenzoat größer als jene von Natriumsalicylat. Für ihre konstitutionelle Natur spricht ferner der Befund Lauenstein's,⁴ wonach die Natriumsalze isomerer Anionen eine verschiedene innere Reibung besitzen. In manchen Fällen ist auch schon ein Parallelismus von innerer Reibung und chemischer Affinität tatsächlich nachgewiesen worden; z. B. in der Gruppe der Alkalien und in jener der alkalischen Erden: Die Koeffizienten der inneren Reibung der Chloride in wässriger Lösung werden in den Reihen Cs, Rb, K, Na, Li und Ba, Sr, Ca, Mg von links nach rechts größer, also ebenso wie die chemischen Affinitäten dieser Kationen gegen Wasser. Der Parallelismus von innerer Reibung und chemischer Affinität zeigt sich schließlich auch in den zwischen Dampfdruck und innerer Reibung bestehenden Beziehungen.⁵

¹ Monatshefte für Chemie, 1913, p. 1851.

² Ibid., 1913, p. 733.

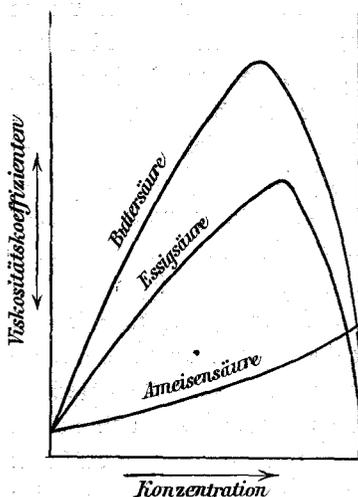
³ Zeitschr. für phys. Chemie, 13, 243 (1894).

⁴ Ibid., 9, 417 (1892).

⁵ Otto Faust, Zeitschr. für phys. Chemie, 79, 97 (1912).

Dieser Parallelismus wird aber nur innerhalb einer Gruppe von Stoffen von gleicher Konstitution erwartet werden dürfen, weil die innere Reibung zweifellos von verschiedenen Faktoren beeinflußt wird.

Speziell in der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure war es möglich, in sicherer Weise den genannten Zusammenhang zwischen innerer Reibung und chemischer Affinität nachzuweisen. Bei binären Gemischen zeigt nämlich das Diagramm der inneren Reibung ein Maximum, das um so stärker auftritt, je größer die chemische Affinität der Komponenten zueinander ist. Der



Vergleich des Verhaltens dieser Maxima mit jenem, welches bei der Bildung einer wahren chemischen Verbindung auftritt, wie es wohl zum erstenmal von N. Kurnakow und S. Žemčuzny¹ beobachtet worden ist, ergibt, daß dieselben in den meisten Fällen solchen undefinierten Molekülvereinigungen entsprechen, welche van Bemmelen Adsorptionsverbindungen genannt hat. Die betreffenden Diagramme werden

von Kurnakow und Žemčuzny als solche vom »irrationalen Typus« bezeichnet. Solche Maxima werden daher bei den Gemischen von Wasser mit jenen Stoffen zu erwarten sein, die sich zwischen Wasser und Benzol in anormaler Weise verteilen.

Die Untersuchung der Mischungen von Wasser mit den früher genannten Fettsäuren, die von verschiedenen Seiten² durchgeführt worden ist, hat nun übereinstimmend ergeben, daß die Viskositätskurven für Buttersäure und Essigsäure

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 83, 481 (1913).

² Graham, Phil. Trans. Lond., 151, 373 (1861); E. C. Bingham, G. F. White, A. Thomas, J. L. Cadwell, Zeitschr. für phys. Chemie, 83, 641.

solche Maxima besitzen, die Kurve für Ameisensäure dagegen hat nahezu die Form einer geraden Linie. Die nebenstehende Figur, welche einer Abhandlung von D. E. Tsakalotos¹ entnommen ist, stellt diese Verhältnisse anschaulich dar.

Aus der Form der drei Kurven kann man schließen, daß die chemische Affinität von Buttersäure und Essigsäure zu Wasser relativ groß ist, die von Ameisensäure aber nur klein sein kann (daß eine solche auch hier vorhanden ist, ergibt sich aus der von Bingham, White, Thomas und Cadwell ermittelten Fluiditätskurve²).

Wenn nun die Anwendung der Sorptionstheorie auf den Vorgang der Verteilung dieser Säuren zwischen Wasser und Benzol berechtigt ist, dann müßte, entsprechend den obigen Viskositätskurven, Buttersäure das größte, Essigsäure ein etwas kleineres α ergeben und das α für Ameisensäure müßte erheblich kleiner, etwa = 1 sein; tatsächlich gefunden wurden die folgenden Werte:

	α -Werte
Buttersäure	1.82
Essigsäure	1.72
Ameisensäure	1

Die Übereinstimmung mit der Erwartung ist eine überraschend gute und es entspricht demnach die Verteilung dieser Säuren zwischen Wasser und Benzol vollkommen dem Vorgange der Sorption, wobei das Wasser den sorbierenden Teil, das Adsorbens bildet.

Eine willkommene Bestätigung des aus den Viskositätskurven abgeleiteten Schlusses liefert die Tatsache, daß die molekulare Lösungswärme der Essigsäure größer ist als jene der Ameisensäure. Denn wenn auch die Lösungswärme zweifellos eine zusammengesetzte Größe ist, so kann man sie doch, wie es auch schon von anderer Seite³ geschehen ist, »als Maß für die Wasserbindungstendenz« betrachten, wobei man sich aber, wie bei der inneren Reibung, auf den

¹ C. r., 146, 1146 (1908).

² L. c.

³ Siehe z. B. W. Biltz, Zeitschr. für phys. Chemie, 40, 215 (1902)

Vergleich von Stoffen ein und derselben Gruppe zu beschränken haben wird.

Zur weiteren Prüfung des Zusammenhanges der x -Werte und der chemischen Affinität gegen Wasser sind noch zwei Fälle untersucht worden: 1. die gechlorten Essigsäuren, 2. zwei aromatische Säuren, Benzoesäure und Salicylsäure, die miteinander wohl verglichen werden dürfen.

Die folgenden Tabellen II und III enthalten die auf die Verteilung von Mono- und Dichloressigsäure bezüglichen Daten:

Tabelle II.

Monochloressigsäure.

150 cm^3 Benzol, 25 cm^3 Wasser.

Nummer des Versuches	an- gewendet, Gramm	Monochloressigsäure			
		in Wasser		in Benzol, Gramm	x -Werte
		Gramm	Prozent		
1	2·021	1·7583	87	0·2727	} $x_{1/2} = 1·034$ } $x_{2/3} = 1·363$ } $x_{3/4} = 1·084$ } $x_{4/5} = 1·381$
2	3·196	2·775	86·8	0·421	
3	3·76	3·24	86·17	0·52	
4	4·324	3·72	86	0·604	
5	4·888	4·1788	85·5	0·7092	

Tabelle III.

Dichloressigsäure.

150 cm^3 Benzol, 25 cm^3 Wasser.

Nummer des Versuches	an- gewendet, Gramm	Dichloressigsäure nach dem Versuch			
		in Wasser		in Benzol, Gramm	x -Werte
		Gramm	Prozent		
1	2·7394	2·1624	79·5	0·577	} $x_{1/2} = 1·19?$ } $x_{2/3} = 1·827$ } $x_{3/4} = 1·523$ } $x_{4/5} = 1·342$
2	4·3628	3·3807	77·5	0·9821	
3	5·1744	3·8996	75·36	1·2748	
4	5·986	4·4352	74·1	1·5508	
5	6·6964	4·916	73·4	1·7804	

Die mittleren α -Werte dieser Säuren und jener für Trichloressigsäure, der aus den Versuchen von C. Drucker¹ gerechnet worden ist, sind im nachstehenden zusammengestellt:

	Mittlere α -Werte
Monochloressigsäure	1·22
Dichloressigsäure	1·47
Trichloressigsäure	1·96

Diese α -Werte steigen von der Monochloressigsäure zur Trichloressigsäure, ebenso wie die Koeffizienten der inneren Reibung ihrer wässrigen Lösungen und demnach auch ebenso wie ihre chemischen Affinitäten zu Wasser. Es ist auch die molekulare Lösungswärme von Trichloressigsäure größer als die der Monochloressigsäure.

Die dritte Säuregruppe endlich, Benzoesäure und Salicylsäure, ist schon von Nernst² in bezug auf die Verteilung zwischen Benzol und Wasser untersucht worden; aus diesen Versuchen ergeben sich die folgenden α -Werte:

Tabelle IV.

Benzoessäure		Salicylsäure	
$\alpha_{1/2}$	1·804	$\alpha_{1/2}$	1·652
$\alpha_{2/3}$	(1·22)	$\alpha_{2/3}$	1·938
$\alpha_{3/4}$	1·626	$\alpha_{3/5}$	(1·37)
$\alpha_{4/5}$	1·684	$\alpha_{4/5}$	1·59
$\alpha_{5/6}$	1·759	$\alpha_{5/6}$	1·617
$\alpha_{6/7}$	1·815	$\alpha_{6/7}$	1·664
$\alpha_{7/8}$	1·654	$\alpha_{7/8}$	1·753
$\alpha_{8/9}$	1·943	$\alpha_{8/9}$	2·317
$\alpha_{9/10}$	2·02		
$\alpha_{10/11}$	2·18		
Mittelwert	1·83	Mittelwert	1·79

Mittlere α -Werte

Benzoessäure	1·83
Salicylsäure	1·79

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 49, 570 (1904).

² Ibid., 8, 121 (1891).

Benzoessäure hat also ein größeres α als Salicylsäure und sollte demnach auch eine größere Affinität gegen Wasser besitzen. Tatsächlich ist seine molekulare Lösungswärme größer als die von Salicylsäure und die innere Reibung der wässrigen Lösung seines Natronsalzes ist größer als die des salicylsauren Natrons.

Die vorliegende Untersuchung hat somit ergeben, daß die für Sorptionen charakteristischen α -Werte die gleiche Bedeutung auch für die Verteilung von Stoffen zwischen Benzol und Wasser besitzen. Das als »Verteilungssatz« bekannte Gesetz hat somit seine Geltung verloren und man wird nunmehr auch den gewöhnlichen Lösungsvorgang, das Auflösen eines Stoffes in einer Flüssigkeit, nicht mehr in allen Fällen als einen einfachen Vorgang auffassen dürfen. Daß diese Auffassung der Lösung als gemischten Vorgang, bestehend aus wirklicher Lösung und Adsorption, das Verständnis mancher Erscheinungen ermöglicht, die bisher nicht erklärlich waren, wird in einer nächsten Abhandlung gezeigt werden. Hier sei nur noch eine Beobachtung angeführt, die wahrscheinlich gesetzmäßige Geltung besitzt: Innerhalb einer und derselben Gruppe der oben besprochenen acht Säuren (erste Gruppe: Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure; zweite Gruppe: die gechlorte Essigsäure; dritte Gruppe: Benzoesäure, Salicylsäure) ist nämlich der bei der Verteilung zwischen Benzol und Wasser in das Wasser übergehende Anteil um so kleiner, je größer das α der betreffenden Säure ist. Die analoge Erscheinung ist schon früher¹ bei der Verteilung von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure zwischen Wasser und Wolle beobachtet worden: Es werden die in die Wolle übergehenden Anteile um so kleiner, je ein je größeres α die betreffende Säure besitzt.

Diese Beziehung zwischen Löslichkeit und chemischer Affinität gilt nur für Stoffe, die ein und derselben Gruppe angehören, und auch diese beschränkte Gültigkeit ist im Hinblick auf das geringe Beobachtungsmaterial nicht ganz

¹ Monatshefte für Chemie, 1911, p. 48.

sicher. Sie ist aber doch angeführt worden, weil sie eine überraschend einfache Erklärung einer Beobachtung gibt, die O. Dimroth bei seiner Arbeit über molekulare Umlagerungen¹ gemacht hat, zufolge der die Umlagerungsgeschwindigkeit im wesentlichen umgekehrt proportional ist der Löslichkeit des sich umlagernden Stoffes in dem betreffenden Medium. Da nämlich in den oben untersuchten Fällen eine geringere Löslichkeit einer größeren chemischen Affinität, mithin auch einer größeren Adsorption entspricht, so wird, da die Adsorption in einer Verdichtung besteht, eine in diesem Falle auftretende größere Reaktionsfähigkeit des betreffenden Stoffes verständlich.

Es seien schließlich noch die Verteilungsversuche mitgeteilt, die mit einigen Basen angestellt worden sind. Diese Versuche haben ergeben, daß die Verteilung von Pyridin, Piperidin und Hydrazin zwischen Benzol und Wasser im Sinne des Henry'schen Gesetzes erfolgt ($\alpha = 1$). Die chemische Affinität dieser Basen gegen Wasser ist demnach geringer als die der früher untersuchten Säuren.

Tabelle V.

Pyridin.

75 cm³ Benzol, 25 cm³ Wasser.

Nummer des Versuches	Pyridin			
	angewendet, Gramm	nach dem Versuch		
		in Wasser		in Benzol, Gramm
		Gramm	Prozent	
1	0·535	0·0617	11·5	0·4733
2	0·8589	0·0958	11·15	0·7631
3	1·3798	0·1549	11·2	1·2249
4	2·2528	0·2432	10·8	2·0096
5	2·985	0·3297	11	2·6553
6	6·1389	0·723	11·8	5·4159
7	11·025	1·147	10·4	9·878

¹ Ann. Chem., 399, 91.

Tabelle VI.

Piperidin.

75 cm³ Benzol, 25 cm³ Wasser.

Nummer des Versuches	Piperidin			
	angewendet, Gramm	nach dem Versuch		
		in Wasser		in Benzol, Gramm
		Gramm	Prozent	
1	0·57	0·1573	27·6	0·4127
2	0·93	0·256	27·5	0·674
3	1·497	0·409	27·3	1·088
4	2·42	0·674	27·9	1·746
5	3·23	0·891	27·7	2·339
6	4·888	1·299	26·58	3·589
7	6·5	1·7115	26·3	4·7885

Tabelle VII.

Hydrazin.

75 cm³ Benzol, 25 cm³ Wasser.

Nummer des Versuches	Hydrazin			
	angewendet, Gramm	nach dem Versuch		
		in Wasser		in Benzol, Gramm
		Gramm	Prozent	
1	0·4407	0·4137	93·8	0·027
2	0·7011	0·6676	95·2	0·0335
3	1·1217	1·0862	96·8	0·0355
4	1·8227	1·7601	96·6	0·0626
5	2·4437	2·3336	95·5	0·1101
6	4·887	4·75	97·1	0·137

Zu diesen Tabellen sei nur bemerkt, daß die bei Pyridin und Piperidin in den Versuchen 6, beziehungsweise 6 und 7 auftretende Verminderung der Konzentration in der Wasserschicht auf eine beginnende Adsorption schließen läßt; doch waren die Benzollösungen bei Nr. 6 und 7 der Piperidinversuche getrübt, so daß sie nicht als zuverlässig angesehen werden können. Die Titrationsen geschahen bei Piperidin mit Phenolphthalein, bei den anderen Basen mit Luther'scher Mischung (sehr wenig) und $\frac{n}{10}$ Säure.