

Über die Verteilung organischer Verbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln

Von

K. Bertil Sandell*

(Eingegangen am 9. August 1957)

Verteilungskoeffizienten einer Anzahl von organischen Verbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln wurden bestimmt. Die Papierchromatographie aromatischer Verbindungen zeigte, daß der chromatographische Prozeß hauptsächlich ein Verteilungsvorgang ist und für die Schätzung von Verteilungskoeffizienten verwendet werden kann. Mit Hilfe von Papierchromatographie und Verteilungskoeffizienten sind Klassifizierungen von Lösungsmitteln und gelösten Verbindungen ausgeführt worden, welchen die wasserstoffbindenden Eigenschaften der erwähnten Stoffe zugrunde gelegt sind.

Diese Arbeit wurde mit der Absicht ausgeführt, einige der Faktoren zu untersuchen, welche die Verteilung organischer Verbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln bestimmen. Mit Hilfe der Papierchromatographie gelang es, mit geringem Arbeitsaufwand eine große Anzahl von Verteilungskoeffizienten zu schätzen oder zu vergleichen.

Es besteht kein Zweifel, daß die Bildung von Wasserstoffbindungen einer der Hauptfaktoren ist, welche die Verteilung organischer Verbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln bestimmen^{1, 2}. Die Klassifizierung der Lösungsmittel und gelösten Verbindungen, die hier gemacht ist, basiert auf dem Effekt, welcher von Wasserstoffbindungen zwischen Lösungsmitteln und gelösten Verbindungen herührt. Da eine Anzahl von Zusammenstellungen über Wasserstoff-

* Jetzige Anschrift: AB Ferring, Malmö SV, Schweden.

¹ R. Collander, Acta Chem. Scand. **3**, 717 (1949).

² K. B. Sandell, Naturwiss. **42**, 605 (1955).

bindung³⁻¹⁰ und Assoziation¹¹⁻¹³ zugänglich ist, wird auf diese anstatt auf die Originalarbeiten hingewiesen.

Klassifizierung von Lösungsmitteln

Auf Grund ihrer wasserstoffbindenden Eigenschaften können Flüssigkeiten nach *Ewell* und Mitarb.¹⁴ in fünf verschiedene Klassen eingeteilt werden. Nach dieser Klassifizierung ist es möglich, Abweichungen von *Raoult's* Gesetz samt Bildung von Azeotropen für Flüssigkeitsmischungen vorauszusagen. In Tabelle I ist eine ähnliche Klassifizierung

Tabelle I. Klassifizierung von Lösungsmitteln

Klasse I. Verbindungen *ohne* oder *mit sehr schwach* wasserstoffbindenden Eigenschaften, das heißt Verbindungen ohne stark elektronendonierende Atome (Sauerstoff und Stickstoff) und ohne aktive (elektronenakzeptierende) Wasserstoffatome:

Gesättigte Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe ohne aktiven Wasserstoff und organische Schwefelverbindungen.

Klasse II. Verbindungen *mit aktivem Wasserstoff*, aber *ohne Sauerstoff* und *Stickstoff*:

- a) Benzolverbindungen;
- b) halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mindestens einem an ein halogeniertes Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatom.

Klasse III. Verbindungen *mit Sauerstoff* oder *Stickstoff*, *ausgenommen* solche, in denen Wasserstoff *direkt* an Sauerstoff gebunden ist:

Äther, Ketone, Aldehyde, Ester, Nitrile, Cyanate, Nitroverbindungen, Amine und Amide.

Klasse IV. Verbindungen, in denen *Wasserstoff direkt* an *Sauerstoff* gebunden ist:

Carbonsäuren, Phenole, Oxime und Alkohole.

³ *M. L. Huggins*, J. Org. Chem. **1**, 407 (1936).

⁴ *E. N. Lassettre*, Chem. Rev. **20**, 259 (1937).

⁵ *L. Pauling*, The Nature of the Chemical Bond, Chap. IX, 2. Aufl. Ithaca (N. Y.): Cornell Univ. Press. 1948.

⁶ Trans. Faraday Soc. **36**, 871 (1940).

⁷ *H. Hoyer*, Z. Elektrochem. **49**, 97 (1943).

⁸ *M. Davies*, Annu. Rep. Progr. Chem. **43**, 5 (1947).

⁹ *L. Hunter*, Annu. Rep. Progr. Chem. **43**, 141 (1947).

¹⁰ *J. H. Hildebrand* und *R. L. Scott*, Solubility of Non-electrolytes, Chap. X, 3. Aufl. New York: Reinhold Publ. Corp. 1950.

¹¹ *K. L. Wolf* und *R. Wolff*, Angew. Chem. **61**, 191 (1949).

¹² *G. Allen* und *E. F. Caldin*, Quart. Rev. chem. Soc. [London] **7**, 255 (1953).

¹³ *R. Wolff*, Angew. Chem. **67**, 89 (1955).

¹⁴ *R. H. Ewell*, *J. M. Harrison* und *L. Berg*, Ind. Engng. Chem. **36**, 871 (1944).

angegeben. Die Tabelle 1 ist für Voraussagen über die Verteilung organischer Verbindungen bestimmt, kann aber auch als allgemeine Klassifizierung organischer Verbindungen hinsichtlich ihrer wasserstoffbindenden Eigenschaften angesehen werden. Verbindungen, die andere Elemente als Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Halogen enthalten, sind nicht angeführt worden. In Tabelle 2 sind die untersuchten Lösungsmittel, deren Mischbarkeit mit Wasser, sowie ihre

Tabelle 2. Lösungsmittel

Name	Formel	Löslichkeit		ϵ	μ	Klasse
		A	B			
n-Hexan	C_6H_{14}	0,014 a	0,007 a	1,89 a	0,08	I
Cyclohexan	C_6H_{12}	0,01	0,008 a	2,02 a	0,00	
Schwefelkohlenstoff	CS_2	0,29 a	0,005 a	2,64 a	0,00	
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	0,077 b	0,016 b	2,24 a	0,00	IIa
Benzotrifluorid	$C_6H_5CF_3$				2,60	
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	0,049 c		5,62 b	1,56	
m-Xylol	$C_6H_4(CH_3)_2$	0,020 b	0,03	2,37 a	0,37	
Toluol	$C_6H_5CH_3$	0,063 b	0,039 b	2,38 b	0,39	
Benzol	C_6H_6	0,18 b	0,047 b	2,28 a	0,00	
Trichloräthylen	C_2HCl_3	0,11 b	0,047 b	3,42 a	0,94	IIb
1-Chlor-n-butan	C_4H_9Cl	0,11 a	0,071 a	7,39 a	2,11	
1,1,2,2-Tetrachloräthan	$C_2H_2Cl_4$	0,29 b	0,21 b	8,20 a	1,85	
1,2-Dichloräthan	$C_2H_4Cl_2$	0,81 a	0,19 a	10,36 b	2,06	
Chloroform	$CHCl_3$	0,82 a	0,11 b	4,81 a	1,15	
Dichlormethan	CH_2Cl_2	1,32 b	0,26 b	9,08 a	1,55	
n-Butyläther	$(C_4H_9)_2O$	0,07		3,06 b	1,22	III
iso-Propyläther	$(C_3H_7)_2O$	0,94 a	0,40 a	3,88 b	1,22	
Äthyläther	$(C_2H_5)_2O$	6,8 a	1,04 b	4,34 a	1,15	
iso-Amylacetat	$C_5H_{11}OCOCH_3$	0,28 a	2	4,75 a	1,91	
iso-Butylacetat	$C_4H_9OCOCH_3$	0,67 a	2,4	5,29 a	1,85	
Äthylacetat	$C_2H_5OCOCH_3$	8,08 b	2,95 b	6,02 a	1,81	
Methyläthylketon	$CH_3COC_2H_5$	25 a	10 a	18,5 a	2,75	
1,4-Dioxan	$C_4H_8O_2$	∞	∞	2,21 b	0,45	
Pyridin	C_5H_5N	∞	∞	12,3 b	2,20	
n-Hexylalkohol	$C_6H_{13}OH$	0,71 b	2	13,3 b	1,64	IV
n-Butylalkohol	C_4H_9OH	7,45 b	17 b	17,1 b	1,68	
Wasser	H_2O	—	—	81 a	1,84	

A = g Lösungsmittel/100 ml lösungsmittelgesättigtes Wasser.

B = g Wasser/100 ml wassergesättigtes Lösungsmittel.

a = 20°; b = 25°; c = 30°.

Tabelle 3. Verteilungskoeffizienten

Gelöste Verbindung	Lösungs- mittel	°C	C_{Aq}	C_{Org}	K	A	Ref	
p-Nitrophenol	C_6H_{12}	20	7,01	0,115	0,0164	1,88 (60)		
m-Nitrophenol		20	6,21	0,187	0,0301	1,75 (60)		
o-Phenylendiamin		20	5,33*	0,255	0,0487	1,57 (65)		
Vanillin		20	4,58	0,808	0,176	1,00 (77)		
Bourbonal		20	0,91	0,98	1,08	1,45 (77)		
Benzaldehyd		20	1,99	43,2	21,7			
Phenol	CS_2	20	0		0,55	1,47 (65)	15	
Benzamid	CCl_4	23	5,65	0,165	0,029			
Hydrochinon	C_6H_6	20	45,2	0,311	0,00688	1,61 (45)		
Resorcin		20	89,3	0,69	0,00773	1,84 (45)		
m-Aminophenol		20	8,18*	0,391	0,0478	1,10 (55)		
Brenzcatechin		20	67,5	4,35	0,0644			
"		20	1,74	0,913	0,0525	1,66 (45)		
m-Phenylendiamin		25	4,86	0,856	0,176	1,08 (55)		
Benzamid		22	4,90	0,945	0,193		16	
"		22	4,88	0,978	0,200			
"		22	1,38	0,364	0,191			
p-Hydroxybenz- aldehyd		25			0,476			21
p-Hydroxybenz- aldehyd		20	5,73	2,01	0,351			
p-Hydroxybenz- aldehyd		20	3,12	0,915	0,293			
p-Hydroxybenz- aldehyd		20	1,26	0,352	0,279			
p-Hydroxybenz- aldehyd		20	0		0,263	1,48 (70)		
o-Phenylendiamin		25	0,908	0,505	0,556			16
"		20	5,90*	3,26	0,553	1,21 (55)		
m-Hydroxybenz- aldehyd		20	6,83	5,68	0,833			
m-Hydroxybenz- aldehyd		20	4,26	3,41	0,801			
m-Hydroxybenz- aldehyd		20	2,48	1,80	0,726			
m-Hydroxybenz- aldehyd		20	0		0,685	1,30 (70)		
p-Nitrophenol		20	6,49	8,82	1,36			
"		20	3,25	4,07	1,25			
"		20	0		1,18	1,13 (55)		
n-Butylamin		20			1,29			
Phenol		25	0		2,60	1,16 (50)	16	
m-Nitrophenol		20	5,42	14,10	2,60			
"		20	2,05	5,09	2,48			
"		20	0		2,42	0,84 (55)		

Gelöste Verbindung	Lösungs- mittel	°C	C_{Aq}	C_{Org}	K	A	Ref
Vanillin		25			5,88		21
„		20	3,02	21,65	7,17		
„		20	1,60	10,64	6,65	0,85 (85)	
Bourbonal		20	0,388	11,12	28,7		
Benzaldehyd		20	0,295	37,4	127		
Acetophenon		20	0,263	41,6	158		
Hydrochinon	$C_2H_4Cl_2$	20	27,30	0,675	0,0247	1,94 (52)	
Resorcin		20	26,90	0,854	0,0318	1,83 (52)	
Brenzcatechin		20	9,50	2,20	0,232	1,85 (52)	
m-Aminophenol		20	7,56	1,99	0,263	1,27 (60)	
Benzamid		22	2,80	2,99	1,07		
„		22	1,62	1,70	1,05		
„		22	0,816	0,823	1,01		
p-Hydroxybenz- aldehyd		20	2,26	3,64	1,61	0,95 (68)	
m-Hydroxybenz- aldehyd		20	2,22	6,13	2,76	1,15 (68)	
o-Phenylendiamin		20	2,87*	7,80	2,72	1,06 (60)	
p-Nitrophenol		20	1,78	10,88	6,11	0,69 (55)	
m-Nitrophenol		20	0,831	7,02	8,45		
Vanillin		20	1,01	19,8	19,6		
Anilin		20	1,33	36,9	28		
Bourbonal		20	0,331	24,3	73		
Benzaldehyd		20	0,224	50,5	225		
Acetophenon		20	0,176	42,1	239		
Propionamid	$CHCl_3$	22	20,1	0,80	0,040		
„		22	12,5	0,48	0,038		
3-Hydroxypyridin		20	5,59	0,221	0,040		
2-Pyridon		20	4,25	0,264	0,062		
Phenylharnstoff		20	0,635	0,099	0,156		
„		20	0,627	0,096	0,153		
Veronal		20	1,13	1,10	0,97		
Benzamid		24	2,46	3,36	1,37		
„		24	1,57	2,06	1,31		
„		24	0,865	1,12	1,29		
1-Phenyl-2-thio- harnstoff		20	0,290	0,995	3,43		
„		20	0,220	0,756	3,44		
n-Butylamin		20			8,0		
2-Pyridon	$(C_2H_5)_2O$	20	4,75	0,071	0,015		
Phloroglucin		20	18,8	8,46	0,45	1,05 (66)	1
Phenylharnstoff		20	0,428	0,204	0,477		
„		20	0,406	0,190	0,468		
3-Hydroxypyridin		20	3,04	1,46	0,480		
Benzamid		22	5,15	3,10	0,602		
„		22	2,68	1,47	0,549		
„		22	2,10	1,25	0,595		
o-Phenylendiamin		20	4,76*	4,10	0,861	1,90 (46)	

Gelöste Verbindung	Lösungs- mittel	°C	C_{Aq}	C_{Org}	K	A	Ref
Pyrogallol		20	38,0	65,9	1,7		1
„		20	3,98	4,89	1,23	1,33 (66)	
m-Aminophenol		20	3,90*	5,00	1,28	1,83 (46)	
1-Phenyl-2-thio- harnstoff		20	0,306	0,558	1,82		
		20	0,260	0,438	1,68		
Hydrochinon		15			2,2		1
„		20	4,41	10,5	2,38		
„		25	4,66	9,40	2,02	1,65 (66)	22
Resorcin		20	1,60	7,47	4,67	1,73 (66)	
Veronal		20	1,23	6,15	5,00		
Vanillin					9,3		1
„		20	3,23	29,7	9,20		
p-Hydroxybenz- aldehyd		20	2,20	38,7	17,6		
m-Hydroxybenz- aldehyd		20	0,77	16,2	21		
Bourbonal		20	1,31	28,9	22		
Benzaldehyd		20	0,832	45,8	55		
Acetophenon		20	0,750	41,6	56		

Ein Sternchen * gibt an, daß 0,2 M Phosphatpuffer mit pH 7,5 anstatt von reinem Wasser verwendet worden ist.

Dielektrizitätskonstanten und Dipolmomente angegeben. Die meisten der Werte sind aus Handbüchern entnommen¹⁵⁻²⁰.

Verteilungskoeffizienten

In Tabelle 3 sind die Verteilungskoeffizienten organischer (hauptsächlich aromatischer) Verbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln der Klassen I bis III angegeben. C_{Aq} und C_{Org} geben die Konzentrationen der gelösten Verbindungen als Millimol/100 ml

¹⁵ Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl. Berlin: Springer-Verlag. 1923—1926.

¹⁶ A. Seidell, Solubilities of Organic Compounds, 3. Aufl. New York: van Nostrand Co., Inc. 1941.

¹⁷ J. D'Ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1949.

¹⁸ Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Interscience Publishers Inc. 1947—1955.

¹⁹ Handbook of Chemistry and Physics, 36. Aufl. Cleveland, Ohio: Chemical Rubber Publ. Co. 1954.

²⁰ A. Weissberger, Technique of Organic Chemistry, Vol. VII: Organic Solvents. New York: Interscience Publishers, Inc. 1955.

²¹ D. E. Bland, W. E. Hillis und E. J. Williams, Austral. J. Sci. Res., Ser. A 5, 346 (1952).

Tabelle 4. Vergleich von Verteilungskoeffizienten
verschiedener Verbindungen zwischen Wasser und vier Typen von Lösungsmitteln bei 18 bis 25°

Gelöste Verbindung	$K_{C_6H_{12}}$		$K_{C_6H_6}$		K_{CHCl_3}		$K_{(C_2H_5)_2O}$		$\frac{K_{(C_2H_5)_2O}}{K_{CHCl_3}}$	
p-Hydroxybenzoesäure					0,025*		26	a	1040	5
m-Hydroxybenzoesäure					0,032*		21	a	660	5
Salicylsäure			1,2	b	4,3	p	236	a	55	
Benzoessäure	0,2	b	2,29	g	3,6	p	78	a	22	1
Mandelsäure			0,011	b	0,059	e	3,2	a	54	
Phenyllessigsäure ..			1,00	e	2,94	e	37	a	12,6	
Essigsäure	0,0014	m	0,089	m	0,045	b	0,50	a	11,1	1
Propionsäure	0,0070	m	0,043	m	0,162	m	1,7	a	10,5	1
n-Buttersäure			0,224	e	0,531	e	6,5	b	12,2	
iso-Valeriansäure ..			0,528	e	1,55	e	20	a	12,9	
n-Valeriansäure ...			0,814	e	2,18	e	25	a	11,5	
Capronsäure			4,27	e	7,9	e	93	a	11,8	
Pyrogallol			0,0016*		0,0095*		1,23		130	5
Hydrochinon			0,0069		0,025		2,02	c	81	5
Resorcin			0,0077		0,032		4,67		146	5
Brenzcatechin			0,053		0,232		11	a	47	5
Phenol	0,19	j	2,60	g	3	b	44	a	15	
p-Nitrophenol	0,016		1,18		6,1		110	a	18	5
m-Nitrophenol	0,030		2,42		8,5		160	a	19	5
p-Hydroxybenzaldehyd			0,263		1,61		17,6		10,9	5
m-Hydroxybenzaldehyd			0,69		2,76		21		7,6	5
m-Hydroxypyridin ..					0,040		0,48		12,0	
p-Aminophenol			0,038*		0,097*		0,43*		4,4	5
m-Aminophenol			0,048		0,263		1,28		4,9	5
o-Aminophenol			0,136*		0,57*		3,35*		5,9	5
Veronal					0,97		5,00		5,2	
Phenylharnstoff ...					0,154		0,47		3,1	
Äthylalkohol	0,0043	h	0,025	h			0,26	a		
n-Propylalkohol ...	0,032	h	0,13	h			1,9	a		
n-Butylalkohol	0,09	h	0,45	h			7,7	a		
Vanillin	0,18		6,7		19,6		9,2		0,47	5
Bourbonal	1,08		28,7		73		22		0,30	5
Benzaldehyd	21,7		127		225		55		0,24	5
Acetophenon			158		239		56		0,23	5
Aceton			0,90	b	5,3	b	0,62	a	0,12	
Äthylencyanid					0,59	b	0,32	b	0,54	
p-Phenylendiamin ..			0,062*		0,42*		0,116*		0,28	5
m-Phenylendiamin ..			0,176	b	1,15*		0,30*		0,26	5
o-Phenylendiamin ..	0,048		0,55		2,72		0,86		0,32	5
Anilin	1,04	k	7,5	d	28		13,9	b	0,50	4
Benzylamin	0,61	b	4,03	b	10,5	d	1,9	a	0,18	1
Piperidin			0,28	d	2,15	d	0,57	a	0,27	3

Gelöste Verbindung	$K_{C_6H_{12}}$		$K_{C_6H_6}$		K_{CHCl_3}		$K_{(C_2H_5)_2O}$			
										K_{CHCl_3}
Pyridin			1,9	b	5,1	d	1,2	a	0,24	
Methylamin			0,045	d	0,088	i	0,023	a	0,26	
Dimethylamin			0,090	d	0,346	i	0,055	a	0,16	
Trimethylamin			0,50	d	2,13	i	0,46	a	0,22	
Äthylamin			0,05	b	0,40	d	0,060	a	0,15	4
Diäthylamin	0,30	d	0,95	d	2,20	b	0,53	a	0,24	I
Triäthylamin			5,7	d	16,0	d	5,9	a	0,37	
Butylamin			1,29		8,0		1,1	a	0,14	
Acetamid					0,010	n	0,0025	f	0,25	
Propionamid					0,039		0,013	a	0,33	
Benzamid	0,029		0,19		1,30		0,58		0,45	2
2-Pyridon					0,062		0,015		0,24	
Acetanilid			1,65	b	7,75	b	2,98	b	0,38	
1-Phenyl-2-thio- harnstoff					3,43		1,75		0,51	

Die kleinen Buchstaben entsprechen den folgenden Literaturangaben:
 a = 1; b = 16; c = 22; d = 23; e = 24; f = 25; g = 26; h = 27;
 i = 28; j = 29; k = 30; m = 31; n = 32; p = 33.

Die Ziffern in der letzten Zeile bedeuten: 1. Benzin oder C_6H_{14} anstatt von C_6H_{12} . 2. CCl_4 anstatt von C_6H_{12} . 3. $C_6H_4(CH_3)_2$ anstatt von C_6H_6 . 4. $C_6H_5CH_3$ anstatt von C_6H_6 . 5. $C_2H_4Cl_2$ anstatt von $CHCl_3$.

Ein Sternchen * gibt an, daß der Verteilungskoeffizient aus dem R_f -Wert berechnet ist.

Lösung der respektiven Phasen nach Einstellung des Gleichgewichtes an. K ist der Quotient C_{Org}/C_{Aq} . Der Wert 0 in der Spalte C_{Aq} zeigt den nach Extrapolation erhaltenen wirklichen Verteilungskoeffizient K_D . Die Unterschiede zwischen K und K_D für die angegebenen Verbindungen sind ohne prinzipielle Bedeutung für diese Untersuchung.

In Tabelle 4 sind Verteilungskoeffizienten aliphatischer, aromatischer und heterocyclischer Verbindungen zusammengestellt.

²² R. A. Robinson, J. Chem. Soc. [London] 1952, 253.

²³ H. W. Smith, J. Physic. Chem. 25, 204 (1920/21).

²⁴ H. W. Smith und T. A. White, J. Physic. Chem. 33, 1953 (1929).

²⁵ H. Bärland, Acta Bot. Fennic. 5, 97 (1929).

²⁶ F. A. Philbrick, J. Amer. Chem. Soc. 56, 2581 (1934).

²⁷ K. H. Meyer und H. Hemmi, Biochem. Z. 277, 39 (1935).

²⁸ W. A. Felsing und E. Ball, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2525 (1941).

²⁹ C. Golumbic, M. Orchin und S. Weller, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2624 (1949).

³⁰ C. Golumbic und G. Goldbach, J. Amer. Chem. Soc. 73, 3966 (1951).

³¹ M. Davies, P. Jones, D. Patnaik und E. A. Moelwyn-Hughes, J. Chem. Soc. [London] 1951, 1249.

³² M. Davies und H. E. Hallam, Trans. Faraday Soc. 47, 1170 (1951).

³³ M. Davies und D. M. L. Griffiths, J. Chem. Soc. [London] 1955, 132.

Papierchromatographie

Nach *Consden* und Mitarb.³⁴ besteht folgende Beziehung zwischen R_f -Wert und Verteilungskoeffizient K :

$$\frac{1}{K} = \frac{A_B}{A_S} \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right).$$

In der Formel ist A_B/A_S das Verhältnis zwischen den Durchschnittsflächen der beweglichen und der stationären Phase des Chromatogramms und $K = C_B/C_S = C_{\text{Org}}/C_{\text{Aq}}$, da die stationäre Phase das Wasser enthält.

Ausgezogene Flecke und damit unbestimmbare R_f -Werte erscheinen nach Entwicklung mit vielen Lösungsmitteln, wenn die gelösten Verbindungen in der Wasserphase ionisiert sind. Um dies zu vermeiden, wurden die pH-Werte der Papiere mit Puffern so eingestellt, daß die gelösten Verbindungen sich wie nichtionisierte verhielten. Der Salzeffekt der benutzten Puffer hatte keinen nennenswerten Einfluß auf die R_f -Werte.

Um die stationäre Phase der Chromatogramme einer flüssigen Phase so ähnlich wie möglich zu machen, wurde der Wassergehalt der Papiere hoch gehalten. Das Wiegen der Chromatogramme vor und nach der Entwicklung mit Lösungsmitteln ergab, daß 1 g Papier (als Trockensubstanz, Munktell OB, 0,9 mg/cm²), welches 0,22, 0,40, 0,60 und 0,80 ml Wasser enthielt, 1,40, 1,25, 1,12 bzw. 0,97 ml Lösungsmittel absorbierte (Mittelwerte vieler Versuche). Die absorbierten Volumina waren innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen unabhängig von der Art des Lösungsmittels (1 g Papier absorbiert durch Aufsaugen etwa 1,6 g Wasser). Ebenso war die Absorption von Lösungsmitteln unabhängig von dem

Tabelle 5. Veränderungen von A infolge des Wassergehaltes des Papiers für einige Phenole. Lösungsmittel: Benzol

Gelöste Verbindung	A (aus R_f berechnet)				R_f		K
p-Hydroxybenzaldehyd ...	2,14	1,87	1,63	1,40	0,36	0,27	0,263
m-Hydroxybenzaldehyd ...	1,79	1,65	1,35	1,20	0,55	0,45	0,685
p-Nitrophenol	1,37	1,27	1,17	1,09	0,62	0,56	1,18
m-Nitrophenol	1,06	0,97	0,88	0,81	0,72	0,66	2,42
Berechnete Werte	1,62	1,20	0,90	0,67			
von A_B/A_S	6,36	3,12	1,87	1,21			
Wassergehalt des Papiers							
in %	22	40	60	80	22	80	

³⁴ R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin, Biochemic. J. **38**, 224 (1944).

Tabelle 6. $R_f \times 100$ -Werte von phenolischen Aldehyden. pH 6,5

Verbindung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
p-Hydroxybenzaldehyd.....	00	00	00	03	03	09	10	11	18	24	28	35	50	52	58	63
2,4-Dihydroxybenzaldehyd.....	00	00	00	04	04	10	12	19	21	24	34	45	45	42	55	65
2,5-Dihydroxybenzaldehyd.....	00	00	00	05	05	10	14	17	25	26	34	36	47	47	56	68
m-Hydroxybenzaldehyd.....	00	02	00	09*	12	21	26	30	36	38	51	58	62	62	74	76
iso-Vanillin.....	03	08*	06*	38	40	65	68	47	61	81	75	57	92	94	96	94
Syringa-aldehyd.....	02	04*	03	35	34	59	74	41	64	81	80	55	97	94	96	94
Vanillin.....	07*	14	15	56	59	68	78	62	70	82	84	67	98	94	97	95
Bourbonal.....	35	49	61	87	90	89	87	94	88	97	95	97	98	95	98	96
Wassergehalt %.....	89	74	77	69	79	50	81	92	80	53	70	89	60	93	83	68

Lösungsmittel:

- 1. Petroläther 40 bis 50°
- 2. Benzin 95 bis 100°
- 3. C_6H_{12}
- 4. CCl_4
- 5. CS_2
- 6. $C_6H_5CF_3$
- 7. C_2HCl_3
- 8. $C_6H_4(C_2H_5)_2$
- 9. $C_6H_5CH_3$
- 10. C_6H_5Cl
- 11. C_6H_6
- 12. C_4H_9Cl
- 13. $CHCl_3$
- 14. $C_2H_2Cl_4$
- 15. CH_2Cl_2
- 16. $C_2H_4Cl_2$

Tabelle 7. $R_f \times 100$ -Werte von phenolischen Aldehyden. pH 6,5

Verbindung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Syringa-aldehyd.....	12*	08*	29*	09*	19*	25*	14*	13*	11*	07*
iso-Vanillin.....	31*	19*	48*	17*	33*	42*	25*	24*	22*	16*
p-Hydroxybenzaldehyd.....	41	25	63	20	45	46	39	33	31	30
2,5-Dihydroxybenzaldehyd.....	44	26	64	24	54	53	34	30	32	29
Vanillin.....	45	30	64	31	49	53	38	34	37	29
2,4-Dihydroxybenzaldehyd.....	59	41	72	35	63	62	45	44	40	48
m-Hydroxybenzaldehyd.....	63	43	76	35	67	63	51	50	44	45
Bourbonal.....	74	66	82	74	86	81	61	69	65	60
Wassergehalt %	87	86	83	75	75	62	84	80	55	64

Lösungsmittel, mit Benzim (95 bis 100°) gemischt:

- | | | | | | |
|--------------------|------|-----------------------|-----|-------------------|-----|
| 1. $(C_2H_5)_2O$ | 25% | 5. $C_5H_{11}OCOCH_3$ | 15% | 8. $C_6H_{13}OH$ | 5% |
| 2. $(C_3H_7)_2O$ | 15% | 6. $C_2H_5OCOCH_3$ | 20% | 9. $CH_3COC_2H_6$ | 10% |
| 3. $(C_4H_9)_2O$ | 100% | 7. C_4H_9OH | 7% | 10. C_6H_6 | 7% |
| 4. $C_4H_9OCOCH_3$ | 8% | | | + C_5H_5N | 7% |

Tabelle 8. $R_f \times 100$ -Werte von Nitrophenolen. pH 4,3

Verbindung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
4-Nitrobrenzcatechin	00	00	00	00	00	00	03	02	02	03	04	21	21	06	15	12
4-Nitroresorcin	01	02	04	08	15	18	42	39	38	46	54	66	73	45	74	44
p-Nitrophenol	03	02	06	08	26	22	48	46	47	55	64	68	81	43	72	42
Nitrohydrochimon	03*	04*	05*	11*	18	25	51	47	41	54	55	55	77	44	70	39
4-Nitroorcin	04	04	10	16	30	31	61	58	56	60	72	78	84	60	77	50
m-Nitrophenol	05	05	13	16	38	41	61	64	63	72	73	82	86	64	77	48
4-Nitro-m-kresol	09*	07*	21*	25*	53*	53*	66	72	71	75	81	86	91	67*	83*	52
3-Nitrobrenzcatechin	25	35	62	75	68	80	77	77	82	83	87	79	86	52	65	42
4-Nitroguajakol	30	38	74	85	83	86	87	88	92	91	95	93	94	57	70	45
Wassergehalt %	60	64	66	62	45	65	59	70	61	55	54	78	55	62	68	65

Lösungsmittel:

- | | | | | |
|-----------------|---------------------|------------------|----------------------|-----|
| 1. C_6H_{12} | 6. C_2HCl_3 | 11. $CHCl_3$ | 15. Benzin | 92% |
| 2. Benzin | 7. $C_6H_4(CH_3)_2$ | 12. C_4H_9Cl | + $C_6H_{11}OOCCH_3$ | 8% |
| 3. CS_2 | 8. $C_6H_5CH_3$ | 13. $C_2H_4Cl_2$ | 16. Benzin | 97% |
| 4. CCl_4 | 9. C_6H_5Cl | 14. Benzin | + C_4H_9OH | 3% |
| 5. $C_6H_5CF_3$ | 10. C_6H_6 | + $(C_3H_7)_2O$ | | 8% |

Abstand zu der Lösungsmittelfront des Chromatogramms. Die Werte von A_B/A_S , aus den obigen Zahlen berechnet, sind in der Tabelle 5 aufgeführt. Die niedrigeren Werte wurden aus dem Quotienten

$$\frac{\text{Volumen Lösungsmittel}}{\text{Volumen Wasser} + \text{Volumen Papier}}$$

pro Oberflächeneinheit des Chromatogramms bestimmt (Dichte des Papiers 1,55), während bei den höheren Werten das Volumen des Papiers nicht berücksichtigt wurde.

Aus Tabelle 5 geht hervor, wie der Wert des Quotienten

$$A = \frac{1}{K} \left/ \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right) \right.$$

für einige Phenole mit dem Wassergehalt des Papiers variiert. Tabelle 3 enthält die gefundenen Werte für A aus einer Anzahl Kombinationen von Lösungsmitteln und gelösten Verbindungen. Die Zahlen in Klammern zeigen den Wassergehalt der Chromatogramme an.

Einige Werte für A sind in der Literatur angegeben³⁴⁻³⁷. Sie sind ziemlich konstant für die untersuchten Lösungsmittelsysteme, aber höher

Tabelle 9. $R_f \times 100$ -Werte von Di- und Trihydroxyphenolen. pH 4,3

Verbindung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Phloroglucin	00	00	00	00	00	02	06	32	44	47	74	65	75	82	15
Pyrogallol	00	00	00	02	02	12	14	62	58	61	85	69	75	84	42
Hydrochinon	00	01	01	05	03	22	53	77	74	78	89	84	85	88	46
3,4-Dihydroxybenz- aldehyd	00	02	07	10	13	27	58	85	76	79	91	87	87	90	55
Resorcin	00	01	03	06	07	34	65	89	77	81	91	89	94	90	65
Orcin	00	03	07	13	14	53	77	89	88	88	95	94	94	94	76
Brenzcatechin	02	08	22	30	33	62	78	92	87	91	96	96	92	97	80
4-Nitrobrenzcatechin	01	04	16	22	28	65	86	96	90	93	96	96	95	98	89
Wassergehalt %	45	45	54	52	45	50	59	66	65	67	36	50	46	56	55

Lösungsmittel:

- | | | |
|------------------|-----------------------|--------------------|
| 1. $C_6H_5CF_3$ | 7. $(C_2H_5)_2O$ | 13. C_4H_9OH |
| 2. C_6H_6 | 8. $(C_2H_5)_2O$ | 14. $CH_3COC_2H_5$ |
| 3. $CHCl_3$ | 9. $C_5H_{11}OCOCH_3$ | 15. $C_4H_8O_2$ |
| 4. $C_2H_4Cl_2$ | 10. $C_4H_9OCOCH_3$ | + C_6H_6 |
| 5. C_4H_9Cl | 11. $C_2H_5OCOCH_3$ | 50% |
| 6. $(C_4H_9)_2O$ | 12. $C_6H_{13}OH$ | 50% |

³⁵ A. A. Benson, J. A. Bassham, M. Calvin, T. C. Goodale, V. A. Haas und W. Stepka, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1710 (1950).

³⁶ D. P. Burma, Analyt. Chemistry **25**, 549 (1953).

³⁷ E. K. Narayanan und P. S. Menon, Indian J. Med. Res. **43**, 359 (1955).

Tabelle 13. $R_f \times 100$ -Werte von Aminophenolen und Phenylendiamin. pH 7,5

Verbindung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
p-Aminophenol	00	00	00	00	05	04	01	08	11	05	10	44	57	76	81	09
m-Aminophenol	00	00	01	01	09	05	03	12	25	13	26	70	72	82	91	23*
o-Aminophenol	01	01	04*	05*	27*	13*	12*	31*	42*	39*	53*	86	86	89	92	65
p-Phenylendiamin	00	00	02	02	08	07	05	32	31	02	03	18	27	58	63	04
m-Phenylendiamin	01	01	05	06	17	16	18	49	55	06	08	36	53	68	78	06
o-Phenylendiamin	04	07	20	20	38	40	45	70	72	19	22	62	74	83	92	17
Wassergehalt %	52	65	52	62	50	55	40	60	60	56	65	46	55	32	49	61

Lösungsmittel:

1. Benzin	4. $C_6H_5CF_3$	7. C_2HCl_3	10. $(C_4H_9)_2O$	13. $C_6H_{11}OOCCH_3$	16. Benzin	60%
2. C_6H_{12}	5. C_4H_9Cl	8. $CHCl_3$	11. $(C_3H_7)_2O$	14. C_4H_9OH	+ C_6H_5N	18%
3. CCl_4	6. C_6H_6	9. $C_2H_4Cl_2$	12. $(C_2H_5)_2O$	15. $CH_3COC_2H_5$	+ C_6H_6	22%

Es geht aus den Tabellen hervor, daß der papierchromatographische Prozeß hauptsächlich ein Verteilungsvorgang ist und daß die R_f -Werte für Klassifizierungen von Lösungsmitteln und gelösten Verbindungen verwendet werden können.

Experimenteller Teil

Die Verbindungen, die für die Bestimmungen von Verteilungskoeffizienten verwendet wurden, waren analysenreine Präparate. Die Lösungsmittel wurden destilliert, wobei eine Mittelfraktion für die Versuche verwendet wurde.

Die Verteilungskoeffizienten wurden bestimmt durch Schüttern der zu verteilenden Verbindungen mit bekannten Volumina Wasser und Lösungsmittelfase (vorher miteinander gesättigt). Die Konzentration der gelösten Verbindung wurde entweder in einer oder in beiden der Phasen durch Eindampfen, alkalimetrische Titration oder Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (Aldehyde)³⁸ bestimmt. Die Fehlergrenzen für die Bestimmungen überschreiten bei den meisten Verbindungen nicht $\pm 10\%$.

Für die Entwicklung der Chromatogramme wurde ein Glaszylinder (Höhe 26 cm, innerer Durchmesser 11 cm) mit dicht schließendem Deckel verwendet. Der Boden des Zylinders enthielt mit Pufferlösung oder Wasser gesättigtes Lösungsmittel. Die Atmosphäre in dem Zylinder wurde mit

³⁸ H. A. Iddles und C. E. Jackson, *Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed.* 6, 454 (1934).

Wasser- und Lösungsmitteldämpfen gesättigt gehalten mit Hilfe von in Wasser bzw. Lösungsmittel eintauchenden Papierstreifen.

Für die Chromatographie wurde Filterpapier (Munktell OB) von der Größe 25×8 cm in Wasser oder Pufferlösung getaucht, danach abgewischt und bis zu geeignetem Wassergehalt in der Luft getrocknet. Etwa 0,05 mg jeder der gelösten Verbindung (in 1proz. Lösung in Alkohol-Wasser) wurden als Flecken 2,5 bzw. 3,5 cm vom unteren Rande des Papiers angebracht. Das Papier wurde gewogen und so in den Zylinder gehängt, daß der untere Rand mit den angebrachten Verbindungen 0,5 cm in das Lösungsmittel eintauchte.

Nachdem die Chromatogramme mit Lösungsmitteln entwickelt waren (17 bis 22 cm Laufweg der Lösungsmittel), wurden sie getrocknet und die gelösten Verbindungen mit geeigneten Reagenzien sichtbar gemacht. Dies geschah bei phenolischen Aldehyden und Aldoximen durch Besprühen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung³⁹. Da die Aldoxime bei Zimmertemperatur nur langsam mit dem betreffenden Reagens reagieren, wurden die Chromatogramme erhitzt. Die Nitrophenole erschienen als rote oder gelbe Flecken, nachdem die Chromatogramme mit Ammoniakdämpfen behandelt worden waren. Zur Sichtbarmachung der Amine und der übrigen phenolischen Verbindungen wurde diazotiertes Benzidin⁴⁰ verwendet.

Die Flecken von Syringa-aldehyd, iso-Vanillin, 4-Nitro-m-kresol und o-Aminophenol waren oft stark ausgezogen. Da dies nicht durch Zersetzung, Ionisation oder zu hohe Konzentration der gelösten Verbindung auf dem Chromatogramm verursacht war, mußte es an der Adsorption an das Papier gelegen haben. Sonst variierten die Formen der Flecken von rund bis zu derartiger Ausdehnung, daß die Länge der doppelten Breite entsprach.

Diskussion

In Tabelle 4 sind die verschiedenen Klassen von Lösungsmitteln in folgender Weise vertreten. Klasse I: Tetrachlorkohlenstoff, Hexan oder cyclo-Hexan ($K_{C_6H_{12}}$). Klasse IIa: Xylol, Toluol oder Benzol ($K_{C_6H_6}$). Klasse IIb: Dichloräthan oder Chloroform (K_{CHCl_3}). Klasse III: Diäthyläther ($K_{(C_2H_5)_2O}$). Die Unterschiede zwischen den Verteilungskoeffizienten ein und derselben Verbindung und den obigen, zu derselben Klasse gehörenden Lösungsmitteln sind hier von geringer Bedeutung. Es geht hervor, daß für sämtliche aufgenommenen Verbindungen gilt: $K_{C_6H_{12}} < K_{C_6H_6} < K_{CHCl_3}$; aber $K_{(C_2H_5)_2O}$ kann größer oder kleiner sein als K_{CHCl_3} , welches von der Art der gelösten Verbindung abhängt.

Wenn man sich auf Verbindungen beschränkt, die nur eine Art von Substituenten haben, ist es möglich, zwei Typen zu unterscheiden. Bezeichnend für die Verbindungen vom ersten Typ ist, daß diese eine oder mehrere OH-Gruppen enthalten, wie z. B. Carbonsäuren, Phenole, Oxime und Alkohole. Die Werte des Quotienten $K_{(C_2H_5)_2O}/K_{CHCl_3}$ (in der Fortsetzung KEC genannt) sind für die untersuchten Verbindungen höher als 10. Die Verbindungen des zweiten Typs, die keine OH-Gruppen enthalten, geben KEC-Werte zwischen 0,15 und 0,5 (Tabelle 4 und vorläufige Mitteilung²).

Sogenannte hydrophile Gruppen, welche in aromatischen Verbindungen substituiert sind, bewirken niedrigere Verteilungskoeffizienten und höhere Wasserlöslichkeit, als wenn diese Gruppen von Wasserstoff oder nichthydro-

³⁹ D. E. Bland, Nature **164**, 1093 (1949).

⁴⁰ G. Lindstedt, Acta Chem. Scand. **4**, 448 (1950).

philen Gruppen substituiert wären. Folgende Substituenten können in aromatischen Verbindungen als stark hydrophil bezeichnet werden: COOH, OH, CH₂OH, NH₂, CHNOH und CONH₂. Schwach hydrophil sind: COCH₃, COOCH₃, CHO, OCH₃, CN und NO₂, während Halogen und Alkyl nicht-hydrophil sind. Die Unterschiede im Verhalten aliphatischer Verbindungen mit stark bzw. schwach hydrophilen Gruppen sind weniger stark ausgeprägt.

Die hohen Verteilungskoeffizienten der Verbindungen vom ersten Typ mit Lösungsmitteln der Klassen II bis IV sind das Resultat starker Wasserstoffbindungen zwischen Lösungsmitteln und darin gelösten Verbindungen vom Typ OH...O (Lösungsmittel) und OH...N (Lml), sowie außerdem, aber wahrscheinlich in geringerem Umfang, mit Lösungsmitteln der Klasse IV vom Typ O...HO (Lml) und N...HO (Lml). Die denkbaren Wasserstoffbindungen, welche diese Verbindungen mit Lösungsmitteln der Klassen I bis II vom Typ O...HC (Lml), OH...S (Lml), OH...Halogen (Lml) usw. bilden können, sind schwächer, was die niedrigen Verteilungskoeffizienten erklärt.

Die Verteilungskoeffizienten der Verbindungen vom zweiten Typ sind mit den Lösungsmitteln der Klassen I bis II verhältnismäßig größer als diejenigen der Klasse III bis IV, wenn man mit den Verbindungen vom ersten Typ vergleicht. Die Wirkung gewisser Wasserstoffbindungen vom Typ N...HC (Lml) und O...HC (Lml) ist offenbar genau so groß oder größer als die Wirkung der Bindungen vom Typ NH...N (Lml oder gelöste Verb.) und NH...O (Lml oder gelöste Verb.).

Die Eigenschaften der Verbindungen mit zwei oder mehreren funktionellen Gruppen an einem Molekül setzen sich aus den einzelnen Eigenschaften dieser in verschiedener Weise zusammen. Folglich zeigen die KEC-Werte und Verteilungskoeffizienten der isomeren Dihydroxyphenole, Phenylendiamine und Aminophenole, daß die OH- und NH₂-Gruppen dieser Verbindungen individuell wirken.

Hingegen zeigen phenolische OH-Gruppen in ortho-Stellung zu gewissen anderen Gruppen, wie NO₂, CHO, COOH und CHNOH, keine phenolischen Eigenschaften hinsichtlich der Verteilung zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln sowie der Wasserlöslichkeit der betreffenden Verbindungen. Dies rührt daher, daß die phenolische OH-Gruppe eine intramolekulare Wasserstoffbindung mit dem ortho-Substituenten bildet (Chelatbildung)⁵. Das Verhalten einer Anzahl von Dihydroxyphenolen, bei denen eine der OH-Gruppen in ortho-Stellung zu den genannten Substituenten steht, ist in den Tabellen der *R_f*-Werte dargestellt. Es geht aus diesen Tabellen auch hervor, daß eine phenolische OH-Gruppe in ortho-Stellung zu einer OCH₃-Gruppe bis zu einem gewissen Grade ihre phenolischen Eigenschaften verloren hat. Dieses kann von dem Bilden einer schwachen, intramolekularen Wasserstoffbindung⁵ abhängig sein, aber auch andere Faktoren können einwirken.

Wie aus den Tabellen hervorgeht, hat die gegenseitige Löslichkeit von Wasser und Lösungsmitteln der Klassen I bis II nur einen geringen Einfluß auf die Verteilungskoeffizienten. Für die Erklärung der Wirkung vieler Lösungsmittel der Klassen III bis IV darf aber die Bedeutung der Mischbarkeit mit Wasser nicht übersehen werden. Während die verhältnismäßig große Löslichkeit von Äthyläther in Wasser ohne größere Bedeutung zu sein scheint, wirkt die hohe Mischbarkeit von Butylalkohol und Wasser entscheidender ein⁴¹.

⁴¹ R. Collander, Acta Chem. Scand. 4, 1085 (1950).

Es ist aus den Tabellen auch ersichtlich, daß kein direkter Zusammenhang zwischen den Verteilungskoeffizienten und den dielektrischen und polaren Eigenschaften der Lösungsmittel und gelösten Verbindungen besteht. Nach den Messungen von *Davies* und Mitarb.³¹ erhöhen sich die Verteilungskoeffizienten von Essig- und Propionsäure⁴² bei einer Anzahl von Lösungsmitteln der Klassen I bis II in derselben Weise wie in Tabelle 2. Dies gilt auch, wie erwartet, für die Dissoziationskonstanten (K_2) der in den organischen Lösungsmitteln dimerisierten Säuren ($K_2 = [\text{Monomer}]^2/[\text{Dimer}]$).

Aus dem Vergleich des Auflösungsvermögens halogenierter Kohlenwasserstoffe ist ersichtlich, daß Chlor, Brom und Jod an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff aktivieren können, aber es ist experimentell schwerer nachweisbar, ob Stickstoff, Sauerstoff oder Gruppen mit diesen Atomen denselben Effekt ausüben können. Nach *Palit*⁴³ sind die an Kohlenstoff in Alkoholen, Ketonen und Äthern gebundenen Wasserstoffatome mehr oder wenig aktiv, was die Wasserlöslichkeit der Verbindungen stark beeinflussen sollte. Folglich sind z. B. gewisse aliphatische Ketone wasserlöslicher als die entsprechenden Alkohole. Wenn dieses Verhältnis von den an Kohlenstoff gebundenen aktiven Wasserstoffatomen abhängt, sollte man für Ketone und gewisse andere Verbindungen, die keine OH-Gruppen enthalten, KEC-Werte erwarten, die größer sind als diejenigen anderer Verbindungen des zweiten Typs. Werte für z. B. Aceton und Äthylencyanid, bei denen aktive Wasserstoffatome vermutet werden, sind aber nur 0,12 bzw. 0,54. Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, muß die Aktivität des Wasserstoffs in Äthyläther verhältnismäßig schwach sein, möglicherweise mit der Aktivität des Wasserstoffs in Benzol vergleichbar.

Es wird behauptet, daß eine Parallelität zwischen Acidität und wasserstoffbindender Aktivität der Wasserstoffatome organischer Verbindungen besteht⁹. Dies scheint auch durch die KEC-Werte der untersuchten Verbindungen bestätigt zu sein, jedoch sind die Verteilungskoeffizienten einiger Typen von Verbindungen, deren Aciditätskonstanten zwischen denjenigen der Amine und der Phenole liegen, nicht zugänglich. Aus diesem Grund kann die oben erwähnte Behauptung hier nicht vollkommen bewiesen werden.

⁴² In der Arbeit von *Davies* und Mitarb. sind die Verteilungskoeffizienten (K_1) von Propionsäure zwischen Wasser und Chlorbenzol bei vier Temperaturen um das Zehnfache zu hoch angegeben (die entsprechenden K_2 -Werte sind richtig).

⁴³ *S. R. Palit*, J. Physic. Coll. Chem. **51**, 837 (1947).