

Das Verhalten der drei Chloressigsäuren in Lösung

Von

F. Göllés

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Mai 1960)

Im Anschluß an eine vom Verfasser ausgearbeitete mikroanalytische Bestimmung der drei Chloressigsäuren wurde getrachtet, mit Hilfe von Verteilungsversuchen Aufschlüsse über den Lösungszustand der Chloressigsäuren in bestimmten organischen Solventien zu gewinnen. Diese Solventien dienen als Testflüssigkeiten bei der Mikrobestimmung auf dem *Kofler*-Heiztisch.

Prim. *n*-Butanol und *m*-Kresol befolgen recht gut eine von *Moelwyn-Hughes* u. a. aufgestellte, vom Verfasser modifizierte Gleichung, in der das Verhältnis der Aktivitäten der Chloressigsäuren in Wasser und im organischen Solvens als Funktion der Aktivität der wässrigen Chloressigsäurelösungen auftritt (Gl. 11). Beim Phenolum liquefactum besteht eine derartige Gesetzmäßigkeit, wohl infolge der wechselnden Zusammensetzung der organischen Phase, nicht. Es zeigt sich, daß von allen drei Säuren die Trichloressigsäure in der organischen Phase am stärksten assoziiert ist. Dies steht im Einklang mit der relativ größten Empfindlichkeit der Trichloressigsäure bei der Mikrobestimmung.

Mit Hilfe der Mikromethode von *Fischer*¹ konnte erstmals die Verteilung der Chloressigsäuren im Phenol und im *m*-Kresol studiert werden. Unter der vereinfachenden Annahme, daß alle

¹ *R. Fischer* und *G. Karasek*, *Mikrochemie* **33**, 316 (1947); *R. Fischer* und *E. Neupauer*, *Mikrochemie* **34**, 319 (1949); *R. Fischer* und *J. Horner*, *Mikrochemie*, ver. *Microchim Acta* **386**, 1953; [Übersicht: *R. Fischer*, *Mikrochemie*, ver. *Microchim Acta* **36/37**, 269 (1954)]; *R. Fischer* und *H. Resch*, *Naturwiss.* **39**, 404 (1953); *R. Fischer* und *F. Kolmayr*, *Pharm. Zentralh.* **94**, 8 (1955); *R. Fischer* und *H. Resch*, *Arzneimittelforsch.* **5**, 137 (1955); *R. Fischer* und *H. Moser*, *Erdöl und Kohle* **9**, 377 (1957); *R. Fischer* und *Auer*, *Pharm. Zentralh.* **96**, 497, (1957); *R. Fischer* und *Kartnig*, *Fette Seifen* **60**, 904 (1958); *Arzneimittelforsch.* **7**, 365 (1957); *Pharm. Zentralh.* **98**, 366 (1959).

Moleküle in der organischen Phase dimerisiert sind, lassen sich für diese beiden organischen Solventien Verteilungskurven zeichnen.

*Fischer*¹ hat mit gutem Erfolg zur Identifizierung und Reinheitsprüfung verschiedener Stoffe in Lösung ihr thermisches Mischungsverhalten nach der Mikromethode (*MTk*) herangezogen. Der Grundgedanke dieser Methode besteht darin, daß ungefähr gleiche Mengen zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten in eine Kapillare eingefüllt werden. Diese wird dann zugeschmolzen und auf dem *Kofler*-Heiztisch erhitzt und das Verschwinden bzw. Wiedererscheinen des Meniskus beim Abkühlen erwartet.

Die geringsten Veränderungen in der Zusammensetzung des Gemisches bewirken eine Änderung des charakteristischen Temperaturpunktes. Dies ermöglicht einerseits die Untersuchung verschiedenster Stoffe auf ihre Reinheit und kann andererseits dazu dienen, den Gehalt irgendwelcher Lösungen an darin gelöstem Stoff in einem mikroanalytischen Schnellverfahren mit mehr oder weniger großer, von Fall zu Fall verschiedener Genauigkeit zu bestimmen.

Vom thermodynamischen Standpunkt aus haben wir zwischen binären und ternären Gemischen zu unterscheiden. Bisher hat sich bei der Untersuchung *binärer* Gemische (z. B. prim. n-Butanol—Wasser, Hexan—Benzol) stets der in der Kapillare gemessene Temperaturpunkt identisch gezeigt mit dem im sogenannten „Makroversuch“ erhaltenen maximalen Temperaturwert (Maximum des Mischungslückendiagramms). Solche „Makroversuche“ wurden schon seit langem von verschiedenen Autoren, wie *Timmermans*, *Schreinemakers* usw.² in der Weise vorgenommen, daß gemessene, jeweils verschiedene Volumina der zu mischenden Flüssigkeiten offen, oder, wenn es notwendig erscheint, im zugeschmolzenen Röhrchen im Wasser- oder Paraffinbad erhitzt werden und die jeweilige Mischungstemperatur als Funktion der Zusammensetzung des Gemisches (Mol% oder Volum%) aufgetragen wurde. Auch wurde vorgeschlagen, dieses Verfahren zur Gehaltsbestimmung von Lösungen zu verwenden, doch scheiterten in früheren Zeiten unternommene Versuche stets an der Kompliziertheit der Methode.

Im Gegensatz hierzu steht die von *Fischer* und Mitarb. entwickelte Mikromethode, bei der neben verschiedenen augenfälligen Vorteilen (Wegfall jeder Wägung oder Titration) die Schnelligkeit der Bestimmung ins Gewicht fällt.

Bei ternären Systemen läßt sich die Methode in vielen Fällen zur schnellen Gehaltsbestimmung von Lösungen verwenden, wobei das binäre Gemisch (meist eine wässrige Lösung) gegen eine Testflüssigkeit getestet wird.

² *J. Timmermans*, Z. physik. Chemie **58**, 207 (1907).

Ich habe³ *Fischers* Methode zur Mikroschnellbestimmung der drei Chloressigsäuren herangezogen und hierbei bemerkenswerte Hinweise gefunden, daß die Empfindlichkeit und Brauchbarkeit der Methode mit dem Zustand der untersuchten Stoffe in Lösung zusammenhängen muß. Es ist für die Brauchbarkeit eines Systems zur mikroanalytischen Schnellbestimmung ausschlaggebend, in welchem Zustand sich der zu untersuchende Stoff (hier die drei Chloressigsäuren) in der zugesetzten, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit (sogenannte Testflüssigkeit *Tfl*) löst.

Im Verlauf meiner Untersuchungen an den drei Chloressigsäuren konnte ich zeigen, daß die Assoziation der in der organischen Flüssigkeit, also in der *Tfl* gelösten und auch zwischen Wasser und *Tfl* verteilten Chloressigsäuren für die kritische Mischungstemperatur von Bedeutung sein muß. Es wurde mit Hilfe von Verteilungsversuchen getrachtet, diese Zusammenhänge klar hervortreten zu lassen.

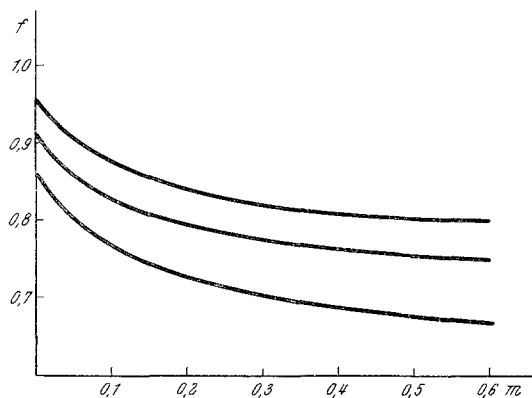


Abb. 1. Angenäherte Aktivitätskoeffizienten der drei Chloressigsäuren in wässriger Lösung bei 25°C. Nach *Brown* und *Mathieson*⁴

Brown und *Mathieson*⁴ haben in Anlehnung an eine Arbeit von *Moelwyn-Hughes*⁵ den Zustand der drei Chloressigsäuren in Lösungen von Styrol und α -Methylstyrol eingehend erforscht. Sie haben aus Messungen der Gefrierpunkterniedrigung⁶ im Zusammenhang mit anderen zur Verfügung stehenden Daten die angenäherten Aktivitätskoeffizienten bei 25°C für die drei Chloressigsäuren berechnet. Die von den Autoren im Schaubild wiedergegebenen Werte finden sich in Abb. 1.

Es wurde nun für den Fall des prim. n-Butanols, des Phenols und des m-Kresols unternommen, mit Hilfe von Verteilungsversuchen Aufschlüsse über den Gehalt der beiden nicht mischbaren Phasen an den Chloressigsäuren und auch über den Zustand der Chloressigsäuren in der organischen Phase zu gewinnen.

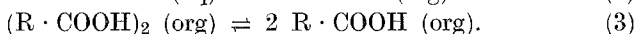
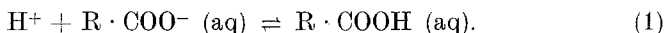
Brown und *Mathieson* geben die stöchiometrischen Verhältnisse beim Verteilungsversuch durch folgende Gleichungen wieder:

³ *F. Gölls*, *Microchim. Acta* [Wien] **1960**, im Druck.

⁴ *C. P. Brown* und *A. R. Mathieson*, *J. phys. Chem.* **58**, 1057 (1954).

⁵ *E. A. Moelwyn-Hughes*, *J. Chem. Soc.* [London] **1940**, 850.

⁶ *Landolt-Börnstein-Roth*, *Physik.-chem. Tabellen*, Berlin 1923.



Die beiden ersten Gleichungen können stöchiometrisch zusammengefaßt werden:



Daraus leiten die Autoren folgende Gleichung ab:

$$c'/c \cdot f = K_1 + 2 K_1^2 \cdot c \cdot f/K_2 \quad (5)$$

worin c' die Konzentration in der organischen Phase, c die Konzentration und f den Aktivitätskoeffizienten in der wässrigen Phase darstellt. K_2 ist die Gleichgewichtskonstante von Gl. (3) und gibt den Assoziationsgrad der Chloressigsäuren im organischen Lösungsmittel an.

$$K_2 = \frac{[\text{R} \cdot \text{COOH} (\text{org})]^2}{[(\text{R} \cdot \text{COOH}_2)]}. \quad (6)$$

Mit Hilfe der vorliegenden Aktivitätskoeffizienten der drei Chloressigsäuren in wässriger Lösung und der eigenen Verteilungsversuche wurde die Gültigkeit der Gl. (5) überprüft.

Es ergab sich, daß die Gl. (5) nur sehr beschränkt für den Fall des prim. n-Butanols anwendbar ist. Dies beruht darauf, daß die Verfasser die Aktivitätskoeffizienten in der organischen Phase gleich 1 gesetzt haben, indem sie ideales Lösungsverhalten voraussetzten.

Aus meinen Verteilungsversuchen wurde hingegen für jede einzelne der drei Chloressigsäuren ein charakteristischer Gang der Aktivitätskoeffizienten in der organischen Phase festgestellt, so daß für die hier untersuchten Fälle diese Aktivitätskoeffizienten keinesfalls vernachlässigt werden dürfen.

Die Verteilungsversuche wurden in der Weise vorgenommen, daß volumgleiche Mengen der zu untersuchenden wässrigen Säurelösungen und wasserhaltiger organischer Phase in einem Schüttelröhrchen 3 Stdn. hindurch bei Zimmertemp. geschüttelt und weitere 3 Stdn. im Thermostaten bei 30° zwecks Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes stehengelassen wurden. Sodann wurden die beiden entstandenen Schichten analysiert. Im Falle des Phenols und des m-Kresols wurde die Analyse infolge der störenden Anwesenheit von Phenol und m-Kresol in der wässrigen Phase nach dem Ausschütteln nach dem von mir gefundenen Mikroverfahren³ gegen Phenolum liquefactum bzw. m-Kresol als *Tfl* bestimmt. Die Differenz der ursprünglich vorhandenen und bekannten Konzentration der wässrigen Phase und der Konzentration der wässrigen Phase nach dem Verteilungsversuch lieferte mit hinreichender Genauigkeit den Gehalt der organischen Phase an Chloressigsäure.

Beim prim. n-Butanol wurden die Schichten einzeln mit 0,05 n NaOH titriert. Zur Vermeidung von Fehlern in der organischen Phase wurde

90proz. Äthanol als Lösungsmittel für das prim. Butanol zugesetzt; Indikator: Phenolphthalein.

Tab. 1 bringt die Ergebnisse für das prim. n-Butanol.

Tabelle 1. Verteilungsverhalten der drei Chloressigsäuren zwischen Wasser und prim. n-Butanol. m , c_w und c_0 sind in mol/l gegeben

Nr.	m	c_w	c_0	α	P_α	MTk
Monochloressigsäure						
1	0,206	0,062	0,145	2,34	69,5	127,0
2	0,296	0,087	0,209	2,40	70,5	126,5
3	0,460	0,133	0,325	2,42	71,0	125,5
4	0,586	0,165	0,420	2,53	71,8	125,0
5	0,816	0,218	0,598	2,61	72,3	124,0
6	0,965	0,298	0,788	2,60	72,5	122,5
7	1,360	0,376	0,988	2,62	72,5	121,0
Dichloressigsäure						
1	0,046	0,016	0,031	1,99	66,6	Keine brauchbare Empfindlichkeit!
2	0,087	0,021	0,066	3,12	75,8	
3	0,17	0,034	0,139	4,03	80,0	
4	0,23	0,037	0,193	5,22	84,0	
5	0,45	0,053	0,397	7,50	88,4	
6	0,62	0,069	0,551	8,00	89,0	
7	1,06	0,105	0,945	9,00	90,0	
Trichloressigsäure						
1	0,106	0,021	0,079	3,80	79,0	129,5
2	0,175	0,032	0,146	4,59	82,3	130,0
3	0,410	0,063	0,343	5,41	84,5	131,0
4	0,498	0,068	0,430	6,34	86,5	131,5
5	0,674	0,085	0,589	6,94	87,5	134,5
6	0,809	0,097	0,712	7,35	88,1	135,0
7	1,080	0,132	0,948	7,20	88,0	136,5

Die Ergebnisse finden sich in Abb. 2. Hier ist als Abszisse die Molarität der Ausgangslösung und als Ordinate die prozentische Verteilung P_α aufgetragen. Der Zusammenhang zwischen dem Nernstschen Verteilungskoeffizienten und der prozentischen Verteilung ist gegeben durch

$$P_\alpha = \frac{100 \cdot \alpha}{1 + \alpha}. \quad (7)$$

Demnach gibt P_α den Gehalt der organischen Phase an verteilter Substanz direkt in % an, wenn volumgleiche Mengen verwendet werden.

Es zeigt sich, daß die Monochloressigsäure zu etwa 75% in die organische Phase übergegangen ist, während die Di- und die Trichloressigsäure sich zu 85–90% in der organischen Phase befinden. Dies gibt einen

ersten Hinweis darauf, daß die beiden letztgenannten Verbindungen in der Butanolschicht weitgehend assoziiert vorliegen.

Die letzte Spalte der Tab. 1 gibt die Werte der kritischen Mischungstemperatur, die bei der Analyse der wässrigen Schicht nach dem Ausschütteln erhalten wurden. Die zugehörige Eichkurve, mit deren Hilfe die Gehalte der untersuchten Lösungen direkt ermittelt werden können,

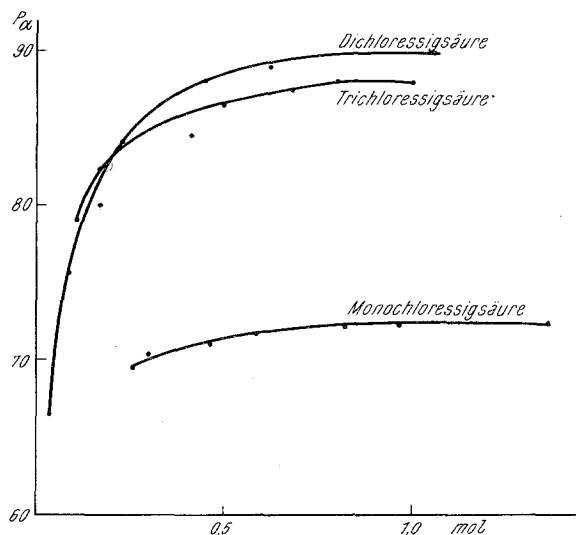


Abb. 2. Darstellung des Verteilungsverhaltens der Chloressigsäuren im System Wasser-prim. n-Butanol. Abszisse Molarität der Ausgangslösung, Ordinate prozentische Verteilung. Siehe hierzu Tabelle 1. 25° C

findet sich in der unter³ angeführten Arbeit des Verfassers. Die Übereinstimmung darf als gut bezeichnet werden.

Um nun Schlüsse auf die Verhältnisse ziehen zu können, wurden aus den Verteilungsversuchen und den von *Brown* und *Mathieson*⁴ gefundenen Aktivitätskoeffizienten der Chloressigsäuren in wässriger Lösung nunmehr die angenäherten Aktivitätskoeffizienten dieser Verbindungen im n-Butanol berechnet.

Hierbei wurde die Annahme gemacht, daß die drei Chloressigsäuren im n-Butanol weitgehend dimolekular vorliegen. Es wurde daher nach dem schon von *Rothmund* und *Drucker*⁷ angewendeten und bei *Lewis* und *Randall*⁸ erläuterten Verfahren die Quadratwurzel aus der Konzentration der Säuren in der organischen Phase zur Konzentration in der wässrigen Lösung in Beziehung gesetzt.

$$k = \frac{\sqrt{c_0}}{c_w} \quad (8)$$

⁷ *N. Rothmund* und *K. Drucker*, Z. physik. Chemie **46**, 827 (1903).

⁸ *Lewis, Randall, Redlich*, „Thermodynamik“, Wien 1927.

Lewis und *Randall* (l. c.) haben diese Gleichung benützt, um aus Verteilungsversuchen Aktivitätskoeffizienten von Verbindungen in wässriger Lösung zu berechnen. Hier handelt es sich jedoch darum, aus bekannten Aktivitätskoeffizienten in wässriger Lösung auf unbekannte Aktivitätskoeffizienten in der organischen Phase zu schließen.

Der *Nernstsche* Verteilungssatz gilt in seiner gewöhnlichen Form nur für verdünnte Lösungen. Im thermodynamisch streng gültigen Ansatz müssen die Konzentrationen c_0 und c_w durch die Aktivitäten a_0 und a_w ersetzt werden. Daher geht auch in die Quadratwurzel der Gl. (8) statt der Konzentration c_0 die Aktivität a_0 ein.

Es gilt

$$\frac{\sqrt{c_0 \cdot f_0}}{c_w \cdot f_w} = k. \quad (9)$$

Daraus kann f_0 , der Aktivitätskoeffizient in der organischen Phase, berechnet werden

$$k' \cdot \sqrt{f_0} = \frac{c_w \cdot f_w}{\sqrt{c_0}}, \quad (10)$$

wobei k' den Kehrwert von k in Gl. (9) vorstellt.

Die rechte Seite der Gl. (10) kann aus Verteilungsversuchen in Verbindung mit den zugehörigen, nach *Brown* und *Mathieson* (l. c.) aus Abb. 1 entnommenen Aktivitätskoeffizienten f_w berechnet werden. Extrapoliert man bis zu unendlicher Verdünnung, so stellt die linke Seite von (10) den Wert von k' bei diesem Verdünnungsgrad vor. Man dividiert nun alle Werte von $k' \cdot \sqrt{f_0}$ durch diesen Wert k'_∞ und erhält zunächst die Quadratwurzeln aus den Aktivitätskoeffizienten f_0 und schließlich diese selbst. Tab. 2 bringt die Ergebnisse. Die Numerierung bezieht sich auf die Verteilungsversuche der Tab. 1 und es bedeuten: a_w die Aktivitäten der Chloressigsäurelösungen in der wässrigen Phase, c_0 die Konzentrationen in der organischen Phase. In der 4. Spalte findet man die rechte Seite der Gl. (10), in der fünften diese Werte durch den mit Hilfe zeichnerischen Extrapolation gefundenen Wert k'_∞ dividiert und schließlich in den drei letzten Spalten die Aktivitätskoeffizienten in der organischen Phase, die aus ihnen errechneten Aktivitäten und den Quotienten aus den Aktivitäten in der organischen und in der wässrigen Phase.

In Abb. 3 ergibt sich für alle drei untersuchten Säuren ein linearer Anstieg in der Reihenfolge mono-, di-, tri- (von rechts nach links gesehen).

Die Berechnung der Konstanten der Gl. (5) führte zu bemerkenswerten Ergebnissen. In dieser Gleichung wurde nunmehr auch in der organischen Phase der Ausdruck für die Konzentration c' durch die Aktivität a_0 ersetzt, so daß die Gleichung nunmehr lautet:

$$\frac{a_0}{a_w} = K_1 + \frac{2 \cdot K_1^2}{K_2} \cdot a_w. \quad (11)$$

Dies ist die Gleichung einer Geraden mit dem Anstieg

$$\frac{2 \cdot K_1^2}{K_2} \quad (12)$$

Hieraus können die Werte von K_2 bestimmt werden. Aus der Abb. 3 entnimmt man die Tangenswerte des Neigungswinkels und setzt in Gl. (12) ein.

Es ergibt sich:

$$K_2 = \begin{array}{lll} \text{Monochloressigsäure} & \text{Dichloressigsäure} & \text{Trichloressigsäure} \\ 5,44 \cdot 10^{-4} & 2,9 \cdot 10^{-4} & 1,67 \cdot 10^{-5} \end{array}$$

Dies zeigt, daß die Dichloressigsäure im Verhältnis zweimal so viel als die Monochloressigsäure, die Trichloressigsäure jedoch ungefähr 15mal so viel als die Monochloressigsäure assoziiert ist.

Die Testsubstanz Phenolum liquefactum ist keine einheitliche organische Phase, sondern ein Gemisch mit wechselndem Wassergehalt. Daher ließ sich hier eine der Gl. (5) analoge Beziehung nicht aufstellen. Doch

Tabelle 2

Nr.	$a_w = c_w \cdot f_w$	$\sqrt{c_0}$	$\frac{a_w}{\sqrt{c_0}}$ [Gl. (10)]	$\sqrt{f_0}$	f_0	a_0	$\frac{a_0}{a_w}$
Monochloressigsäure			$k'_\infty = 0,105$				
1	0,0556	0,381	0,146	1,39	1,93	0,278	5,0
2	0,0755	0,457	0,165	1,57	2,46	0,515	6,82
3	0,1145	0,570	0,201	1,91	3,63	1,18	10,3
4	0,1405	0,656	0,214	2,04	4,16	1,75	12,5
5	0,1820	0,773	0,236	2,25	5,05	3,02	16,6
6	0,2440	0,886	0,275	2,62	6,88	5,63	23,0
7	0,3040	0,994	0,306	2,92	8,50	8,40	27,6
Dichloressigsäure			$k'_\infty = 0,0755$				
1	0,014	0,176	0,0795	1,05	1,1	0,034	2,43
2	0,0188	0,257	0,0730	0,962	0,93	0,062	3,42
3	0,0296	0,373	0,0795	1,05	1,1	0,153	5,17
4	0,032	0,440	0,073	0,962	0,93	0,179	5,60
5	0,045	0,630	0,071	0,936	0,88	0,350	7,80
6	0,058	0,744	0,078	1,03	1,06	0,584	10,00
7	0,087	0,971	0,089	1,17	1,36	1,285	14,70
Trichloressigsäure			$k'_\infty = 0,06$				
1	0,017	0,283	0,060	1,00	1,00	0,0795	4,67
2	0,026	0,382	0,068	1,13	1,28	0,187	7,20
3	0,050	0,585	0,086	1,43	2,05	0,708	14,15
4	0,054	0,655	0,082	1,37	1,88	0,810	15,10
5	0,066	0,765	0,086	1,43	2,05	1,210	18,35
6	0,074	0,845	0,088	1,47	2,16	1,540	20,08
7	0,099	0,972	0,102	1,70	2,89	2,740	28,7

konnte ich — und zwar mit Hilfe der Mikroschnellmethode von *Fischer* erstmals — zeigen, daß die Chloressigsäuren bei ihrer Verteilung bei

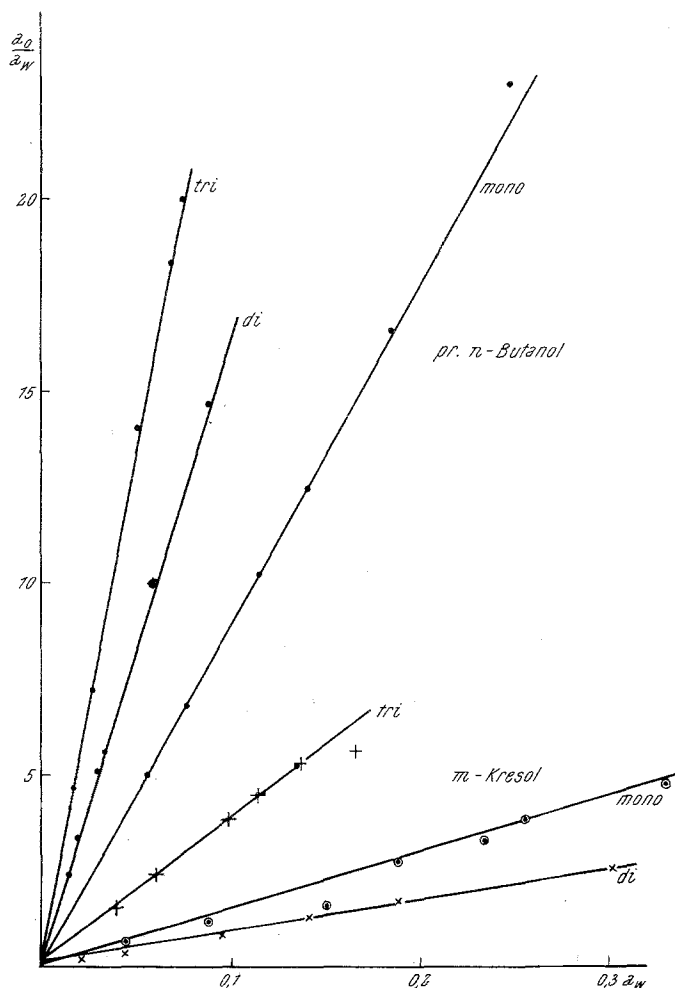


Abb. 3. Darstellung der Gl. (10) unter Benützung der berechneten angenäherten Aktivitätskoeffizienten; s. hierzu Tab. 2 und 5

Zimmertemperatur zwischen Wasser und Phenol liquef. ziemlich genau die Gl. (8) befolgen. Tab. 3 bringt die Ergebnisse. Bemerkenswert ist, daß die Trichloressigsäure bei einem molaren Gehalt über 0,5 = 7,55 Gew.% mit Phenolum liquef. mischbar ist und daß sich auch sonst die Trichloressigsäure, wie aus der Abb. 4 ersichtlich, von den beiden anderen Säuren verschieden verhält.

Tabelle 3. Verteilungsverhalten der Chloressigsäuren zwischen Wasser und Phenolum liquef. Bezeichnungen wie in Tab. 1. Siehe hierzu Abb. 4!

Nr.	m	MTk (°C)	c_w	c_o	α	P_α	$ c_o^- $	$ c_o^- $ c_w
Monochloressigsäure								
1	0,206	63,0	0,053	0,153	2,88	74,3	0,391	7,38
2	0,296	61,5	0,105	0,191	1,82	63,3	0,437	4,16
3	0,460	60,0	0,138	0,322	2,27	69,5	0,567	4,11
4	0,586	56,5	0,265	0,321	1,21	54,9	0,568	2,14
5	0,816	54,5	0,307	0,509	1,65	62,4	0,712	2,32
6	0,965	52,0	0,370	0,595	1,61	61,7	0,771	2,12
7	1,360	50,5	0,417	0,943	2,26	69,4	0,970	2,33
Dichloressigsäure								
1	0,046	64,0	0,027	0,019	0,73	42,2	0,138	5,07
2	0,087	63,0	0,054	0,033	0,61	37,9	0,182	3,35
3	0,173	62,0	0,097	0,076	0,78	43,0	0,276	2,84
4	0,230	61,0	0,116	0,114	0,98	49,6	0,314	2,70
5	0,450	59,5	0,155	0,295	1,91	65,5	0,543	3,50
6	0,620	55,5	0,268	0,352	1,32	57,0	0,594	2,22
7	1,060	53,0	0,372	0,628	1,69	63,0	0,790	2,13
Trichloressigsäure								
1	0,106	58,0	0,092	0,014	0,155	14,7	0,12	1,32
2	0,175	55,0	0,133	0,042	0,316	24,0	0,205	1,54
3	0,410	48,0	0,226	0,184	0,815	45,0	0,428	1,89
4	0,498	46,0	0,256	0,242	0,945	48,5	0,492	1,92

Die Werte der kritischen Mischungstemperatur in Spalte 3 geben mit Hilfe der von mir aufgestellten Eichkurve direkt den Gehalt der wässerigen Schichte an Chloressigsäure. Die Eichkurve findet sich bei Göllés³.

Die in üblicher Weise berechneten prozentischen Verteilungen P_α zeigen durchweg keinen Zusammenhang, wenn man sie gegen die Ausgangskonzentration oder auch gegen den Gehalt der wässerigen Schichte c_w nach dem Verteilungsversuch aufträgt.

Hingegen stellt die Zuordnung der c_w -Werte gegen die Werte der letzten Spalte der Tabelle für alle drei Säuren einen Zusammenhang dar, der auf weitgehende Dimerisierung der Säuren im Phenol schließen läßt.

Die MTk -Bestimmungsmethode mit Hilfe von Phenolum liquef. zeigt für die Trichloressigsäure die größte Empfindlichkeit³. Beachtet man ferner, daß die Prozentgehalte in der Phenolschicht bei der Trichloressigsäure durchweg niedriger sind, als sie für die beiden anderen Säuren gefunden wurden, so liegt die Vermutung nahe, daß infolge des wechselnden Wassergehaltes in der Phenolschicht der Zustand der Chloressigsäuren in dieser nicht mit Sicherheit bestimmt werden kann. Es kann nicht ohne weiteres ausgesagt werden, daß sich dimere oder vielleicht trimere

Formen der Chloressigsäuren in der organischen Phase gebildet haben. Vergleiche hierzu die Ausführungen von *Brown* und *Mathieson* (l. c.).

Die Testsubstanz m-Kresol zeigt hinsichtlich ihrer Lösungseigenschaften gegenüber den drei Chloressigsäuren verschiedene auffallende Eigenschaften. Betrachtet man die Tab. 1 in³, so sieht man, daß sich Mono- und Dichloressigsäure hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit nur wenig unterscheiden. Die Trichloressigsäure jedoch ist bedeutend empfindlicher und setzt, wie schon bei den Butanolen, die *MTk* hinauf.

Im nach Art der Abb. 4 gezeichneten Schaubild (Abb. 5) kommt dies zum Ausdruck, indem die Verteilungskurve der Trichloressigsäure oberhalb der beiden anderen Verteilungskurven endet.

Ferner befolgen die Systeme mit

m-Kresol recht genau die Gl. (11). Die folgende Tabelle 4 bringt die Ergebnisse, die sich in Abb. 5 gezeichnet finden.

Die Gl. (5), auf vorliegende Systeme angewendet, zeigt in noch stärkerem Maß als beim prim. n-Butanol, daß die

Lösungen der Chloressigsäuren in der organischen Phase keinesfalls als „ideale Lösung“ anzusehen sind. Gl. (11) wird jedoch recht gut befolgt. Bei der Berechnung der angenäherten Aktivitätskoeffizienten in der organischen Phase war zu beachten, daß beim Extrapolieren infolge der Tatsache, daß für hohe Verdünnungsgrade die gefundenen Werte weniger zuverlässig waren als für höhere Konzentrationen, Schwierigkeiten auftraten. Die

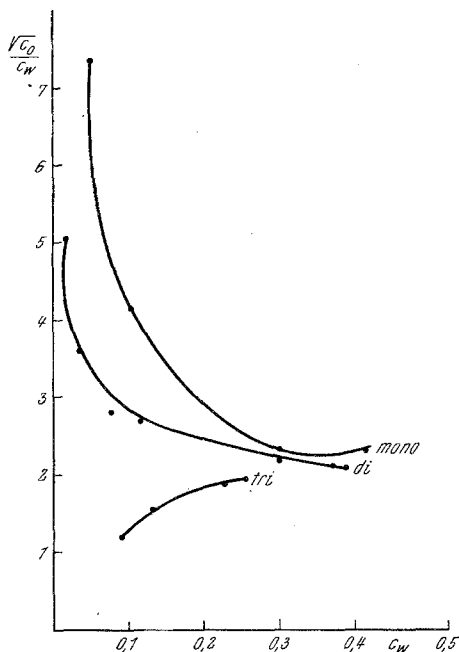


Abb. 4. Verteilung der Chloressigsäuren zwischen Wasser und Phenolum lqf. Siehe hierzu Tab. 3

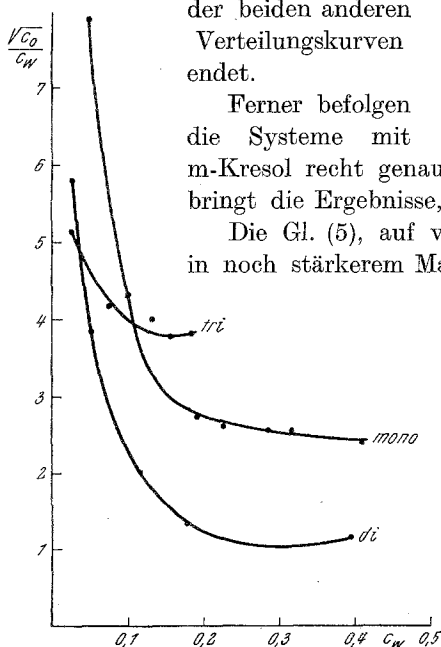


Abb. 5. Verteilung der Chloressigsäuren zwischen Wasser und m-Kresol. Siehe hierzu Tab. 4

Tabelle 4. Verteilungsverhalten der Chloressigsäuren zwischen Wasser und m-Kresol. Bezeichnungen wie in der Tab. 1. Siehe hierzu Abb. 5

Nr.	m	$\frac{MTk}{(^{\circ}C)}$	c_w	c_o	α	P_α	$\sqrt{c_o}$	$\frac{\sqrt{c_o}}{c_w}$
Monochloressigsäure								
1	0,206	149,0	0,05	0,156	3,12	75,9	0,395	7,9
2	0,296	148,0	0,10	0,196	1,96	66,2	0,433	4,33
3	0,460	146,0	0,19	0,270	1,47	59,7	0,520	2,74
4	0,586	145,5	0,225	0,341	1,51	60,4	0,584	2,59
5	0,816	144,5	0,285	0,513	1,86	65,0	0,730	2,56
6	0,965	142,5	0,315	0,650	2,06	67,4	0,806	2,55
7	1,360	141,0	0,410	0,950	2,32	69,8	0,976	2,38
Dichloressigsäure								
1	0,046	149,5	0,025	0,021	0,84	45,6	0,145	5,8
2	0,087	149,0	0,05	0,037	0,74	42,5	0,192	3,84
3	0,170	147,5	0,115	0,055	0,48	31,8	0,234	2,04
4	0,230	146,5	0,175	0,055	0,314	23,9	0,234	1,34
5	0,450	144,5	0,250	0,200	0,80	44,5	0,447	1,79
6	0,620	142,0	0,395	0,225	0,57	36,3	0,475	1,20
Trichloressigsäure								
1	0,160	152,5	0,05	0,056	1,12	52,9	0,236	5,15
2	0,175	154,0	0,075	0,100	1,33	57,0	0,316	4,22
3	0,410	158,0	0,15	0,280	2,16	68,5	0,530	4,07
4	0,498	159,5	0,155	0,343	2,22	69,0	0,586	3,78
5	0,674	162,5	0,185	0,498	2,64	72,5	0,700	3,80
6	0,809	164,5	0,230	0,579	2,52	71,6	0,760	3,20

Extrapolation wurde daher nach Art von *Noyes* und *MacInnes*⁹ in der Weise vorgenommen, daß den Versuchen mit geringem Chloressigsäuregehalt weniger Bedeutung zugemessen wurde als denen mit höherem Gehalt. So ergaben sich für die untersuchten Säuren vergleichbare und — wie die Durchrechnung zeigte — auch angenähert lineare Werte bei Anwendung der Gl. (11). Die Ergebnisse finden sich in der nachstehenden Tabelle 5 und in Abb. 3.

Die Konstanten K_2 ergeben sich nach der Gl. (12) zu

$$K_2 = \begin{array}{ccc} \text{Monochloressigsäure} & \text{Dichloressigsäure} & \text{Trichloressigsäure} \\ 0,68 \cdot 10^{-4} & 0,5 \cdot 10^{-4} & 2,34^{-5} \end{array}$$

Hier ist jedoch zu beachten, daß die Änderung in der Reihenfolge der Geraden in der Abb. 3 nur eine scheinbare ist.

Während im Falle des prim. n-Butanols die K_1 -Werte nach ein und demselben Punkt auf der Ordinatenachse konvergierten, muß beim m-Kresol K_1 verschieden laut Figur in Rechnung gestellt werden. K_1 ergibt sich aus der Figur zu 0,01 für die Mono-, 0,02 und 0,03 für die Di- und Trichloressigsäure und geht daher auch mit diesen Werten in die Gl. (12) ein.

⁹ A. A. *Noyes* und D. A. *MacInnes*, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 239 (1920).

Tabelle 5. Angenäherte Aktivitätskoeffizienten der drei Chlor-
essigsäuren in m-Kresol, berechnet aus den Verteilungsver-
suchen der Tab. 4. Bezeichnungen wie in Tab. 2 Siehe hierzu Abb. 3

Nr.	$a_w = c_w \cdot f_w$	$\sqrt{c_0}$	$\frac{a_w}{c_0}$ (Gl. 10)	$\sqrt{f_0}$	f_0	a_0	$\frac{a_0}{a_w}$
Monochloressigsäure			$k'_\infty = 0,256$				
1	0,045	0,295	0,114	0,445	0,198	0,031	0,69
2	0,088	0,443	0,199	0,765	0,584	0,105	1,20
3	0,160	0,520	0,307	1,18	1,39	0,248	1,55
4	0,188	0,584	0,322	1,24	1,55	0,530	2,82
5	0,234	0,730	0,327	1,26	1,59	0,815	3,35
6	0,257	0,806	0,320	1,23	1,54	1,000	3,90
7	0,330	0,976	0,340	1,30	1,68	1,595	4,84
Dichloressigsäure			$k'_\infty = 0,325$				
1	0,022	0,145	0,152	0,468	0,219	0,005	0,23
2	0,043	0,192	0,224	0,690	0,475	0,018	0,42
3	0,094	0,234	0,400	1,230	1,510	0,082	0,87
4	0,140	0,234	0,600	1,850	3,440	0,189	1,35
5	0,188	0,447	0,420	1,290	1,670	0,334	1,78
6	0,302	0,476	0,630	1,940	3,760	0,845	2,62
Trichloressigsäure			$k'_\infty = 0,16$				
1	0,04	0,236	0,17	1,06	1,12	0,063	1,58
2	0,06	0,316	0,19	1,19	1,42	0,142	2,36
3	0,098	0,530	0,185	1,16	1,35	0,378	3,86
4	0,114	0,586	0,195	1,22	1,49	0,510	4,47
5	0,135	0,700	0,193	1,21	1,46	0,715	5,30
6	0,166	0,760	0,218	1,27	1,61	0,930	5,60

Die Trichloressigsäure ist wieder bei weitem am stärksten assoziiert. Das auffallende Ansteigen der kritischen Mischungstemperatur mit der Konzentration im Falle dieser letzten Säure dürfte ihrem erhöhten Assoziationsgrad in der organischen Schicht zuzuschreiben sein.

Wie vom Verfasser gefunden, setzt die Trichloressigsäure die *MTk*-Werte beim prim. n-Butanol, sec.-Butanol und beim m-Kresol hinauf³. *Fischer* und Mitarbeiter haben an Hand zahlreicher Untersuchungen gezeigt, daß wässrige Salzlösungen die *MTk* im allgemeinen hinaufsetzen, während Alkohole, freie organische Säuren sowie sonstige Nicht-elektrolyte eine Depression der *MTk* hervorriefen¹. Trichloressigsäure verhält sich, gelöst in prim. n-Butanol und in m-Kresol, abweichend, was durch den hohen Assoziationsgrad verständlich wird. Im Phenolum liquefactum tritt auch bei der Trichloressigsäure keine Erhöhung, sondern eine Depression der *MTk* mit steigender Konzentration der untersuchten Lösungen ein. Dies deutet auf das Vorhandensein von Gleichgewichten im wässrigen Phenol hin, wie sie von *Brown* und *Mathieson* (l. c.) beschrieben worden sind.