

Zur Mikroanalyse wässriger Salzlösungen, 2. Mitt.: Verteilungsverhalten und Bestimmungsempfindlichkeit¹

Von

F. Gölles

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Januar 1961)

Zwischen den von *Fischer* und *Horner*² bei der Mikrobestimmung von Kaliumsalzlösungen gefundenen kritischen Mischungstemperaturen und den Aktivitäten des Wassers ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) bei 25° C bestehen funktionelle Zusammenhänge. Die einzelnen Salze gruppieren sich im Schaubild von den Halogeniden über das Nitrat und Sulfat zu den komplexen Salzen (Abb. 1). Die vom Verfasser in der ersten Mitteilung angestellten Verteilungsversuche werden einer thermodynamischen Durchrechnung unter Verwendung einer von *Moelwyn-Hughes* aufgestellten und vom Verf. modifizierten Beziehung unterzogen³. Für die in dieser Gleichung vorkommende Verteilungskonstante $a_0/a_w = K_3$ wird vom Verfasser der Ausdruck „Aktivitätenquotient“ vorgeschlagen, um Verwechslungen mit dem *Nernstschen* Verteilungskoeffizienten zu vorzuzukommen. Die Zusammenhänge zwischen Brauchbarkeit und Bestimmungsempfindlichkeit einerseits und der charakteristischen Assoziationskonstanten K_2 andererseits werden besprochen.

Die von *R. Fischer*⁴ gefundene Schnellmethode zur Gehaltsbestimmung von Gemischen und Lösungen läßt sich auch zur Bestimmung von wässrigen Salzlösungen heranziehen. Sie hat seit ihrer Entdeckung ihre vielseitige Verwendbarkeit unter Beweis gestellt. Für die Klärung der komplizierten Verhältnisse in Dreistoffsystemen verspricht die Methode gute Dienste zu leisten.

¹ 1. Mitt.: *F. Gölles*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1961**, Heft 3.

² *R. Fischer* und *J. Horner*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1953**, 386.

³ *F. Gölles*, *Mh. Chem.* **91**, 869 (1960).

⁴ *R. Fischer* und *G. Karasek*, *Mikrochemie*, ver. *Microchim. Acta* [Wien] **33**, 316 (1947); *R. Fischer* und *E. Neupauer*, ebda. **34**, 319 (1949).

Gleiche Mengen nicht oder nur beschränkt mischbarer Flüssigkeiten werden in eine 0,3—0,6 mm breite Kapillare gefüllt, diese beiderseits zugeschmolzen und auf dem *Kofler*-Heiztisch das Verschwinden, bzw. Wiedererscheinen des Meniskus abgewartet. Die in diesem Augenblick abgelesenen Temperatur ist die kritische Mischungstemperatur (*Mik*).

In einer der beiden nicht mischbaren Phasen enthaltene dritte Stoffe verändern nun diese Mischungstemperatur. In sehr vielen, doch nicht allen Fällen und stets nur innerhalb bestimmter, begrenzter Konzentrationen der gelösten Stoffe ist diese Temperaturänderung der Konzentration des zugesetzten dritten Stoffes proportional. Man bezeichnet die eine reine Flüssigkeit als Testflüssigkeit (*Tfl*) und die zweite als die zu untersuchende (zu testende) Lösung oder Probelösung.

*R. Fischer*² hat als *Tfl* zur Mikroschnellbestimmung wässriger Salzlösungen Phenol verwendet. Spätere Untersuchungen⁵ schränkten jedoch die allgemeine Brauchbarkeit dieser *Tfl* in gewissem Sinne ein. Auch andere Substanzen wurden als *Tfl* verwendet und ihre Eignung oder Nichteignung eingehend untersucht⁶. In letzter Zeit ist man zur Verwendung von Testflüssigkeitsgemischen übergegangen und konnte mit diesen recht befriedigende Ergebnisse erzielen⁷.

Es sei aber bemerkt, daß reine *Tfl* den Testflüssigkeitsgemischen auf jeden Fall vorzuziehen sind. Thermodynamisch gesehen bedeutet ja der Übergang von der reinen *Tfl* zum *Tfl*-Gemisch den Übergang vom Dreizum Vierstoffsystem. Nur dort, wo reine *Tfl* versagen und keine geeignete *Tfl* auffindbar ist oder wo sich mit *Tfl*-Gemischen größere Empfindlichkeiten und damit größere Bestimmungsgenauigkeiten erzielen lassen, wird man zu Gemischen greifen. *Fischer*, *Pinter* und *Auer*⁸ haben gegen 60 wässrige Salzlösungen mit Hilfe der Methode der *Mik* untersucht. Der Verfasser⁹ hat vor allem die Zusammenhänge zwischen der Mikromethode nach *Fischer* und der in früheren Zeiten von *Timmermans*, *Schreinemakers* und anderen Autoren vorgeschlagenen Aufnahme der Mischungslückendiagramme im sogen. „Makroversuch“ untersucht, ferner eingehend Verhältnisse und Folgerungen aus der Mikrobestimmung zweibasischer organischer Säuren studiert¹⁰. Schließlich hat er im Anschluß an die Bestimmung der Essigsäure nach *R. Fischer*⁸ eine Methode zur Mikrobestimmung der chlosubstituierten Essigsäuren ausgearbeitet¹¹. Hierbei konnten Einblicke in die thermodynamischen Zusammenhänge gewonnen werden³.

Vorliegende Arbeit soll den Zusammenhang zwischen Reproduzierbarkeit (also Brauchbarkeit) und Empfindlichkeit eines ternären Systems einerseits und dem Verteilungsverhalten der gelösten Salze bei Zimmertemperatur andererseits aufdecken.

⁵ *R. Fischer* und *H. Auer*, Pharm. Zentralhalle **96**, 497 (1957).

⁶ *R. Fischer* und *Th. Kartnig*, Pharm. Zentralhalle **98**, 366 (1959).

⁷ *G. Fischer*, Dissertation (Univ. Graz), noch nicht veröffentlicht.

⁸ *R. Fischer*, *E. Pinter* und *H. Auer*, Pharm. Zentralhalle **99**, 299 (1960).

⁹ *F. Göllles*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 299.

¹⁰ *F. Göllles*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 429.

¹¹ *F. Göllles*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 597.

Zunächst griff ich auf die ältere Arbeit von *R. Fischer* und *J. Horner*² zurück und versuchte, einen Zusammenhang zwischen den im Mikroversuch gefundenen kritischen Mischungstemperaturen einiger K-Salze und den aus Gefrierpunkts- oder elektrochemischen Daten errechneten Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels, also des Wassers, herzu-

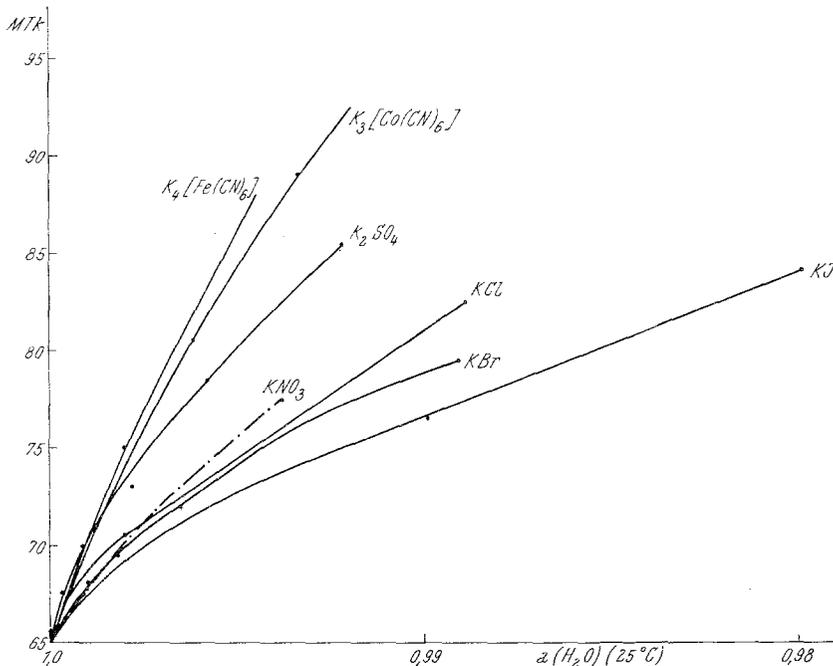


Abb. 1. Aktivitäten des Wassers $a_{\text{H}_2\text{O}}$ einiger K-Salzlösungen in Abhängigkeit von der kritischen Mischungstemperatur (MTk) mit Phenol als TH

stellen. Die Aktivität des gelösten Stoffes und die des Lösungsmittels in einem binären System lassen sich aus der *Gibbs-Duhemschen* Beziehung¹² leicht ineinander umrechnen. Es gilt

$$\frac{\partial \ln f_1}{\partial x} = - \frac{x}{1-x} \cdot \frac{\partial \ln f_2}{\partial x} \quad (1)$$

Tab. 1 und Abb. 1 zeigen für eine Anzahl von Salzen das Ergebnis. In der Abbildung sind die im Mikroversuch für die jeweilige Salzkonzentration erhaltenen MTk-Werte gegen die errechnete Aktivität des Lösungsmittels aufgetragen*.

¹² *G. Kortüm*, Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten. Berlin 1952, S. 14.

* Die molare Konzentration m bzw. der Molenbruch x und die Aktivitäten sind durch die *Gibbs-Duhemsche* Beziehung verknüpft.

Tabelle 1

Kritische Mischungstemperaturen einiger Salzlösungen bei der Bestimmung mit Phenol in Abhängigkeit von der Aktivität des Lösungsmittels. Aktivitätsangaben wurden entweder aus vorhandenen Daten nach Gl. (1) errechnet oder aus Gefrierpunktmessungen mit Hilfe der Beziehung $-10^5 \log a_{\text{H}_2\text{O}} = 421 \vartheta + 0,164 \vartheta^2 - 0,0037 \vartheta^3$ gewonnen. m = Molarität, *T_{fl}* Phenol

1. KJ

m	0,0651	0,3031	0,6159
<i>MTk</i>	69,5°	76,5°	84,0°
$a_{\text{H}_2\text{O}}$	0,9978	0,9899	0,9798

2. KBr

m	0,0164	0,0266	0,0545	0,105	0,187	0,338
<i>MTk</i>	66,5°	67,5°	69,5°	72,0°	75,5°	79,5°
$a_{\text{H}_2\text{O}}$	0,9996	0,9991	0,9982	0,9965	0,9939	0,9891

3. KCl

m	0,0051	0,0102	0,0208	0,0582	0,1168	0,339
<i>MTk</i>	65,8°	67,5°	68,0°	70,5°	74,0°	82,5°
$a_{\text{H}_2\text{O}}$	0,9999	0,9997	0,9993	0,9980	0,9971	0,9889

4. K₂SO₄

m	0,02	0,05	0,1	0,2
<i>MTk</i>	71,0°	74,0°	78,5°	85,5°
$a_{\text{H}_2\text{O}}$	0,9991	0,9978	0,9958	0,9920

5. KNO₃

m	0,02	0,05	0,1	0,2
<i>MTk</i>	67,0°	69,5°	72,5°	76,5°
$a_{\text{H}_2\text{O}}$	0,9993	0,9983	0,9968	0,9938

6. K₄[Fe(CN)₆]

m	0,02	0,05	0,08	0,1	0,2
<i>MTk</i>	68,0°	75,0°	81,0°	87,5°	96,5°
$a_{\text{H}_2\text{O}}$	0,999	0,998	0,9964	0,9946	0,9906

7. K₃[Co(CN)₆]

m	0,061	0,123	0,250
<i>MTk</i>	80,5°	90,0°	105,0°
$a_{\text{H}_2\text{O}}$	0,9962	0,9934	0,9879

Die Angaben der Gefrierpunktmessungen und der Aktivitäten wurden den Tabellen von *Landolt-Börnstein* entnommen, in denen auch die einschlägige Literatur verzeichnet ist.

Bei Betrachtung der Abb. 1 sieht man, daß bei der vorgenommenen Auftragung die Salze in bestimmte, charakteristische Gruppen zerfallen. Zu unterst liegen die Kurven für die Halogenide, die in der Reihenfolge

Jodid—Bromid—Chlorid ansteigen. Das Nitrat liegt zwischen dem Bromid und dem Chlorid ungefähr in der Mitte. Sulfat und komplexe Salze, als deren Vertreter Ferrocyamid und Kobalticyamid gewählt wurden, liegen in beträchtlichem Abstand oberhalb der Halogenide.

Die Brauchbarkeit und Bestimmungsempfindlichkeit der einzelnen wässrigen Salzlösungen geht mit dem hier erhaltenen Befund Hand in Hand.

Sowohl gegen Phenol, als auch gegen prim. n-Butanol lassen sich Sulfate nur unter Schwierigkeiten oder überhaupt nicht testen. Hieher gehören die bei *Fischer*, *Pinter* und *Auer*⁸ beschriebenen Erscheinungen der Bildung mehrerer Menisci, der Abschnürung der Phenolsäule und der „Volumabhängigkeit“.

Verteilungsversuche haben zur Klärung der Zusammenhänge schon mehrmals gute Dienste geleistet. So konnte ich in der Arbeit über die Chloressigsäuren³ zeigen, daß die Assoziation der Chloressigsäuren im organischen Solvens mit steigender Bestimmungsempfindlichkeit zunimmt. Eine einfache Gesetzmäßigkeit, die von *Moelwyn-Hughes*¹³ gefunden und von mir modifiziert wurde, macht die Verhältnisse besonders anschaulich.

Für einige von mir in mikroanalytischer Hinsicht auf ihre Eignung zur Bestimmung untersuchte Zinksalze soll die Gleichung von *Moelwyn-Hughes* angewendet und mit der Bestimmungsempfindlichkeit verglichen werden.

Zwischen den Aktivitäten der verteilten Stoffe in der wässrigen und in der organischen Phase besteht folgende Beziehung:

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

Sie wurde in der unter Fußnote 3 angeführten Arbeit eingehend interpretiert. In der organischen Phase darf bei starken Elektrolyten keinesfalls ideales Lösungsverhalten vorausgesetzt werden, daher sind auch die Konzentrationen c_0 durch die Aktivitäten a_0 zu ersetzen. Abweichungen vom linearen Verlauf der Verteilungsisotherme werden auch dann zu erwarten sein, wenn die Konzentrationsabhängigkeiten der Aktivitätskoeffizienten in den beiden Phasen verschieden sind. Das ist bei hohen Konzentrationen fast immer der Fall.

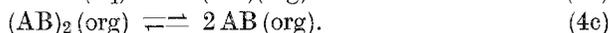
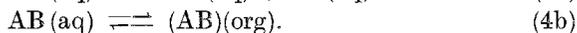
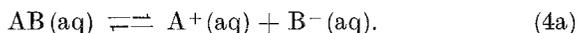
Will man die Gl. (2) auf Lösungen starker Elektrolyte anwenden, so hat man zu beachten, daß die Verhältnisse von denen bei organischen Nichtelektrolytlösungen und auch bei Lösungen von Salzen organischer Säuren grundverschieden sind.

¹³ E. A. Moelwyn-Hughes, J. Chem. Soc. [London] 1940, 850.

Die Dissoziation in der wässrigen Lösung erfolgt meist stufenweise, doch zeigt die Anwendung der Verteilungsformel

$$\frac{\sqrt{c_0}}{c_w} = \text{konst.}, \quad (3)$$

daß im untersuchten Bereich folgende Gleichgewichte zu Grunde gelegt werden können:



Die Gleichgewichtskonstante der Gleichung 4c heißt K_2 und gibt den Assoziationsgrad der Verbindung im organischen Solvens an.

$$K_2 = \frac{[\text{AB (org)}]^2}{[(\text{AB})_2 \text{(org)}]}. \quad (5)$$

Das Verhältnis a_0/a_w , das in den folgenden Tabellen berechnet und in den Abb. gegen a_w aufgetragen ist, heißt „Verteilungskonstante“¹⁴. Sie wird folgendermaßen gebildet:

$$\frac{a_0}{a_w} = K_3 = \frac{x_0 \cdot f_0}{x_w \cdot f_w}. \quad (6)$$

Um Verwechslungen mit dem *Nernstschen* Verteilungskoeffizienten vorzubeugen, wird für K_3 der Name „Aktivitätenquotient“ vorgeschlagen. Es wird hierbei der thermodynamisch korrekten Definition der Aktivität als Produkt aus Molenbruch und Aktivitätskoeffizient Rechnung getragen.

Die Werte der Spalte 6 wurden gegen x_w bis zur unendlichen Verdünnung extrapoliert. Durch den dabei erhaltenen Wert wurden sämtliche Werte dieser Spalte dividiert und die Werte von $\sqrt{f_0}$ erhalten. [Gl. (10) in ³].

Beim Auftragen der Werte von Tab. 2, Spalte 5 und 10, ergibt sich in allen Fällen eine Gerade (Abb. 2).

Aus dieser Geraden können nach den einfachen Methoden der analytischen Geometrie die Konstanten K_1 und K_2 mit hinreichender Genauigkeit berechnet werden:

ZnSO ₄	ZnCl ₂	Zn(NO ₂) ₂
$K_1 = 0,01$	0,007	0,005
$K_2 = 0,144 \cdot 10^{-7}$	$0,174 \cdot 10^{-7}$	$0,157 \cdot 10^{-6}$

Zunächst zeigt ein Vergleich mit den chlosubstituierten Essigsäuren, daß für die Zinksalze die K_2 -Werte um rund drei Zehnerpotenzen tiefer liegen. Der Assoziationsgrad steigt mit fallender Konstante K_2 . $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$ ist

¹⁴ R. Haase, Thermodynamik der Mischphasen. Berlin 1956, S. 399.

Tabelle 2

Aktivitätenquotienten von ZnSO_4 , ZnCl_2 und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, errechnet aus Verteilungsversuchen zwischen Wasser und prim. n-Butanol. Temp. 25° . m molarer Gehalt der Ausgangslösung, x_i Molenbrüche, f_i Aktivitätskoeffizienten bei 25°

1. ZnSO_4

m	$x_0 \cdot 10^3$	$x_w \cdot 10^3$	f_w^{15}	$a_w \cdot 10^3$	$\frac{a_w}{x_0} \cdot 10^3$	\bar{f}_0	f_0	$a_0 \cdot 10^3$	$\frac{a_0}{a_w}$
0,101	0,8	1,7	0,152	0,26	0,92	1,085	1,18	0,9	3,46
0,202	1,3	3,4	0,106	0,36	1,00	1,175	1,38	1,8	5,00
0,35	1,8	5,9	0,081	0,48	1,14	1,342	1,80	3,2	6,67
0,502	2,4	8,5	0,065	0,55	1,12	1,320	1,74	4,2	7,64
0,672	2,5	11,5	0,050	0,58	1,16	1,370	1,91	4,7	8,10
0,79	3,2	13,5	0,049	0,66	1,16	1,370	1,91	6,1	9,25
1,0	6,4	16,5	0,049	0,81	1,00	1,175	1,38	8,8	10,90

2. ZnCl_2

0,106	1,1	1,6	0,520	0,83	2,5	2,08	4,33	4,77	5,76
0,22	2,2	3,5	0,455	1,59	3,38	2,82	7,93	17,42	10,9
0,367	4,3	5,8	0,410	2,34	3,57	2,98	8,78	37,8	16,4
0,51	6,5	7,8	0,380	2,96	3,68	3,07	9,41	61,3	20,7
0,664	10,8	9,9	0,360	3,57	3,44	2,87	8,25	89,1	25,0
0,755	10,5	12,3	0,345	4,14	4,00	3,33	11,1	116,5	28,2
1,05	15,9	15,0	0,325	4,88	3,88	3,24	10,4	165,5	33,9

3. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

0,106	0,09	1,8	0,536	0,97	10,2	1,91	3,64	0,33	0,34
0,206	0,9	3,5	0,500	1,75	5,8	1,09	1,18	1,06	0,61
0,350	2,3	6,5	0,475	3,09	6,45	1,21	1,45	3,32	1,08
0,505	3,9	8,2	0,475	3,90	6,25	1,17	1,38	5,38	1,38
0,66	7,0	10,5	0,476	5,00	5,99	1,11	1,23	8,60	1,72
0,81	8,4	12,7	0,485	6,15	6,70	1,25	1,56	13,1	2,13
1,00	11,8	15,5	0,510	7,90	7,28	1,36	1,85	21,8	2,76

am stärksten, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$ am wenigsten assoziiert. Bei den Zinksalzen ergibt die gleiche Überlegung verhältnismäßig stärkste Assoziation beim Sulfat und Chlorid, geringste beim Nitrat. Die Brauchbarkeit bzw. Empfindlichkeit steigt von der Mono- zu Trichloressigsäure gleichsinnig mit der Assoziation. Bei den Zinksalzen ist im Falle des prim. n-Butanols nur das Nitrat für die Mikrobestimmung geeignet. Seine Konstante K_2 ist rund neunmal größer als die des Chlorids; also hat es einen rund neunmal kleineren Assoziationsgrad als das Chlorid.

Im allgemeinen darf gesagt werden: Solche Substanzen, die die Werte der Mikroreichkurven auf dem *Koffler*-Heiztisch hinaufsetzen, wie die meisten anorganischen Salze, werden für die Mikrobestimmung mit prim. n-Butanol mit fallendem Assoziationsgrad brauchbar*. Solche

¹⁵ ZnSO_4 : U. B. Bray, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 2372 (1927). ZnCl_2 : R. H. Stokes, Trans. Faraday Soc. **44**, 295 (1948). $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$: R. H. Stokes und B. J. Levien, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 333 (1946).

* Sie sind in der organischen Phase schwer löslich.

Substanzen hingegen, die die *MTk* herabsetzen, das sind die meisten organischen Stoffe, Salze mit organischem Anion, werden für die *MTk*-Bestimmung um so geeigneter und empfindlicher, je besser sich der Stoff in der organischen Phase löst und assoziiert. Eine interessante Ausnahme bildet $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$. Bei dieser ist zwar die Assoziation re-

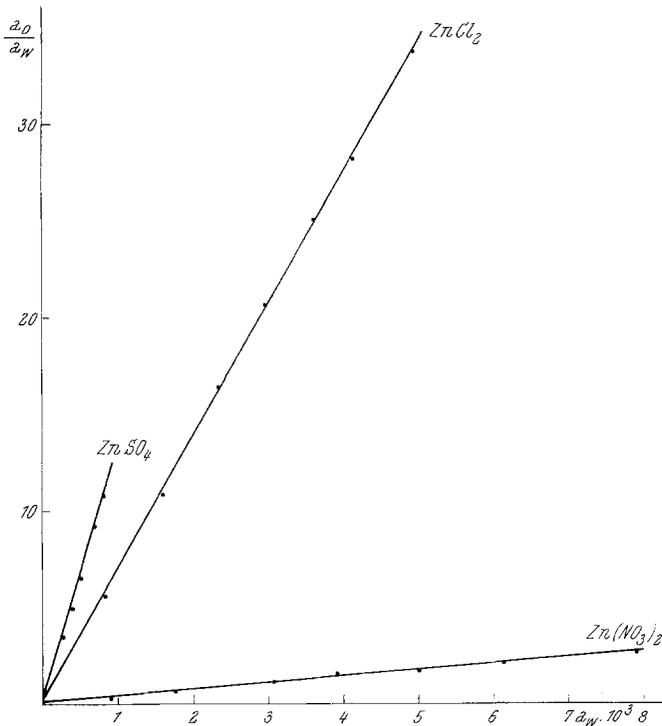


Abb. 2. Aktivitätsquotienten einiger Zinksalze im System Wasser—prim. n-Butanol in Abhängigkeit von der Salzaktivität (mittlere Aktivität) a_w bei Zimmertemperatur

lativ am größten, sie setzt jedoch die *MTk*-Eichkurve stark hinauf und läßt sich in wässrigen Lösungen nur bis zu einem Gehalt von 0,3 Mol/l nach der Mikromethode bestimmen.

Da sich ZnSO_4 mit keiner der in Betracht kommenden *Tfl* bestimmen ließ, verwendete ich Testflüssigkeitsgemische. Diese sind in der ersten Mitteilung beschrieben und erfüllten die in sie gesetzten Erwartungen in recht zufriedenstellender Weise. Gemisch I bestand aus n-Amylalkohol und absol. Methanol (1:1), Gemisch II aus n-Hexanol und absol. Methanol (1:1) und Gemisch III aus n-Butanol und wasserfreiem Glykol (1:1). Die Empfindlichkeit der Bestimmung nahm in der Reihenfolge II—I—III ab.

Tabelle 3

Aktivitätenquotienten des Zinksulfats bei der Verteilung zwischen Wasser und drei Testflüssigkeitsgemischen. Bezeichnungen wie in Tab. 2. f_w -Werte wurden nach Bray¹⁴ aufgetragen und für die entsprechenden x_w -Werte abgelesen

1. *Tfl*-Gemisch I (n-Pentanol—Methanol [absol.] 1:1)

m	$x_0 \cdot 10^3$	$x_w \cdot 10^3$	f_w	$a_w \cdot 10^3$	$\frac{a_w}{x_0} \cdot 10^2$	$\left \frac{f_0}{f_w} \right $	f_0	$a_0 \cdot 10^3$	$\frac{a_0}{a_w}$
0,101	1,03	1,47	0,152	0,22	0,685	1,05	1,1	1,13	5,14
0,206	2,18	3,02	0,106	0,32	0,687	1,05	1,1	2,4	7,50
0,352	3,72	5,16	0,081	0,42	0,687	1,05	1,1	4,1	8,55
0,500	5,15	7,35	0,065	0,48	0,669	1,03	1,06	5,45	11,35
0,661	7,04	9,58	0,050	0,48	0,573	0,88	0,77	5,43	11,30
0,800	7,70	11,85	0,049	0,58	0,656	1,01	1,02	7,96	13,72
1,000	9,00	14,95	0,049	0,73	0,765	1,18	1,39	12,50	17,13

2. *Tfl*-Gemisch II (n-Hexanol—Methanol [absol.] 1:1)

0,101	0,55	1,65	0,152	0,25	1,06	0,756	0,571	0,314	1,26
0,206	1,98	3,14	0,106	0,33	0,79	0,565	0,320	0,605	1,81
0,352	3,90	4,43	0,092	0,41	0,66	0,468	0,240	0,935	2,35
0,500	5,73	7,27	0,075	0,54	0,71	0,505	0,255	1,46	2,69
0,661	7,49	9,60	0,060	0,58	0,67	0,880	0,230	1,72	2,94
0,800	9,02	11,40	0,050	0,57	0,60	0,428	0,184	1,66	2,92
1,000	10,50	14,60	0,045	0,66	0,64	0,457	0,209	2,19	3,34

3. Testflüssigkeitsgemisch III (n-Butanol—Glykol [wasserfr.] 1:1)

0,101	0,64	1,65	0,152	0,25	0,98	0,852	0,726	0,465	1,86
0,206	1,98	3,70	0,100	0,37	0,83	0,772	0,520	1,03	2,78
0,352	3,88	5,33	0,085	0,45	0,73	0,635	0,402	1,63	3,60
0,500	5,35	7,60	0,070	0,53	0,72	0,631	0,398	2,12	4,00
0,661	6,20	9,60	0,055	0,53	0,68	0,594	0,353	2,20	4,15
0,800	6,45	12,6	0,050	0,63	0,78	0,683	0,465	3,00	4,76
1,000	6,60	16,1	0,045	0,73	0,89	0,775	0,600	3,95	5,45

Die Auftragung von a_0/a_w gegen a_w in der Abb. 3 ergibt wiederum lineare Abhängigkeit. Die, wie im Falle der Abb. 2 errechneten Konstanten betragen:

	I	II	III
K_1	0,15	0,597	0,01
K_2	$0,22 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-7}$	$0,27 \cdot 10^{-7}$

Das empfindlichste *Tfl*-Gemisch II besitzt für ZnSO_4 ein K_2 , das nahezu identisch mit dem K_2 -Wert der $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$ in prim. n-Butanol-Wasser ist*. Die unempfindlichste *Tfl* (III) wies einen K_2 -Wert von $0,27 \cdot 10^{-7}$ auf. Dieser ist rund eineinhalbmal so groß wie K_2 für ZnSO_4 und ZnCl_2 im prim. n-Butanol—Wasser. Dort war die Bestimmung be-

* $1,67 \cdot 10^{-7}$.

reits nicht brauchbar. Auch der Wert $K_2 = 0,157 \cdot 10^{-6}$ für $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ in prim. Butanol—Wasser entspricht keiner allzuhohen Empfindlichkeit.

Bei den hier untersuchten *Tfl*-Gemischen löst sich das ZnSO_4 am besten in Gemisch II, am schlechtesten in Gemisch III, wenn man die Werte der prozentischen Verteilung $P\alpha$ in Tab. 6 der ersten Mitteilung¹ betrachtet.

Ein Vergleich dieser Werte untereinander und mit den $P\alpha$ -Werten der Trichloressigsäure³ zeigt auch, daß die prozentische Verteilung des Zinksulfats beim Butanol im Durchschnitt geringer war, also anteilmäßig weniger in die organische Phase übergetreten ist als beim Ausschütteln mit den Mischsubstanzen. Die Chloressigsäuren weisen hingegen einen durchschnittlichen $P\alpha$ -Wert von 60—90% auf. Mit diesen Befunden stimmt die Beobachtung von *G. Fischer*⁷ überein, der für $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$ bei höheren Konzentrationen der wässrigen Lösung ein Fallen der Eichkurve gefunden hat. Das Maximum des Mischungs-

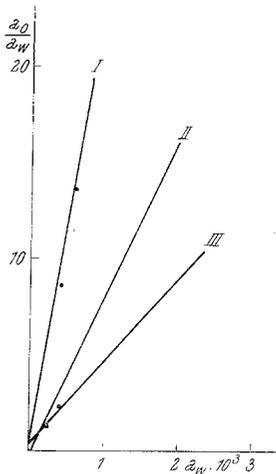


Abb. 3. Aktivitätsquotienten des ZnSO_4 in drei Systemen mit Mischtestsubstanzen. Auftragung von a_0/a_w gegen a_w bei Zimmertemperatur

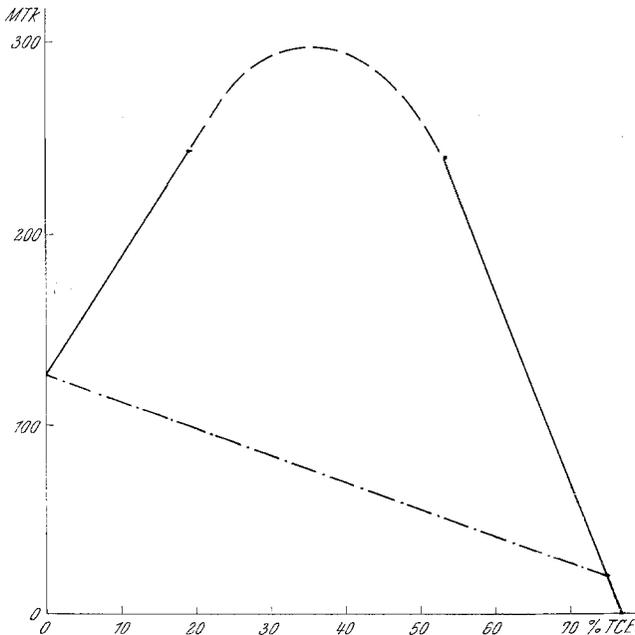


Abb. 4. Anomaler Verlauf der Maximalwerte des Mischungslückendiagrammes des Systems Wasser—Trichloressigsäure—prim. n-Butanol

lückendiagrammes liegt bei einer Konzentration von ungefähr 35 Gew. % $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$ (Abb. 4).

Aus diesen Umständen ergibt sich, daß der Verlauf der Löslichkeitskurven der Salze in den T/l , worüber naturgemäß noch nicht allzuviel bekannt ist, wie auch die Änderung der Aktivitätskoeffizienten mit steigender Temperatur für die weiteren Untersuchungen herangezogen werden müssen. Hierüber wird in den nächsten Mitteilungen berichtet werden.