

# VERHANDLUNGEN

DER

PHYSIKALISCH-MEDIZINISCHEN GESELLSCHAFT

ZU

WÜRZBURG.

N. F. BAND 48.

Nr. 1.

## DIE CHEMISCHE WIRKUNG DER LÖSUNGSMITTEL.

VON

O. DIMROTH.

---

WÜRZBURG.

VERLAG DER PHYSIKALISCH-MEDIZINISCHEN GESELLSCHAFT.

DRUCK UND KOMMISSIONSVERLAG DER UNIVERSITÄTSDRUCKEREI H. STÜRTZ A. G.

1923.

Univ. Bibl.  
Würzburg



# Die chemische Wirkung der Lösungsmittel.

Von

O. Dimroth.

Wenn man die Frage stellt, was geschieht, wenn irgendein Stoff in einem Lösungsmittel gelöst wird, so ist zu antworten, dass dies Geschehen von zweierlei Art ist.

Als erstes wirkt das Lösungsmittel als Raum, in welchen die Moleküle sich hineinbewegen, ihn gleichmässig erfüllend. Es gibt ausserordentlich wichtige Eigenschaften der Lösungen, die ausschliesslich abhängig sind vom Verhältnis der Zahl der gelösten Moleküle zu der Grösse dieses Raumes, also nur abhängig von der Molekularkonzentration der Lösung und ganz unabhängig sind von irgend-einer Einwirkung des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff. Solche Eigenschaften sind der osmotische Druck, die Gefrierpunktserniedrigung, die Siedepunktserhöhung, und wir benützen deshalb auch Messungen dieser Grössen zur Bestimmung der Molekularkonzentration und bei gegebener Grammkonzentration zur Bestimmung des Molekulargewichtes des gelösten Stoffes. Die Kenntnis dieser Gesetze der Lösungen verdanken wir *van t' Hoff*, der zuerst auf die Vergleichbarkeit des Zustandes von Stoffen in Lösung und im Gasraum hinwies und die Identität der Grösse des osmotischen Druckes und des Dampfdruckes aufzeigte, der rund 22 Atmosphären beträgt, wenn ein Grammmolekül bei 0° einen Raum von einem Liter, sei dies einerseits Flüssigkeitsraum, andererseits Gasraum, einnimmt.

Diese Wirkungsweise der Lösungsmittel, bei der nur die Grösse des Raumes in Frage kommt, welchen sie dem gelösten Stoffe bieten, die also ganz und gar unspezifisch ist, wollen wir die physikalische Wirkung der Lösungsmittel nennen.

Unter der Bezeichnung chemische Wirkung der Lösungsmittel wollen wir all solche Wirkungen dem gegenüberstellen, die spezifischer Art sind, abhängig von einer Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösendem, von einem Zueinanderpassen, wenn man will von einer spezifischen Affinität zwischen beiden.

Die allgemeinste dieser chemischen Wirkungen der Lösungsmittel ist die begrenzte Löslichkeit, d. h. die Erscheinung, dass bei der Auflösung eines bestimmten Stoffes in einem bestimmten Lösungsmittel bei gegebener Temperatur eine gewisse Grenzkonzentration, die Sättigung nicht dauernd überschritten werden kann. Vorübergehende Überschreitungen der Löslichkeit, Übersättigungszustände kommen als metastabile, nicht einem Gleichgewicht entsprechende Zustände im folgendem nicht in Betracht.

Die Löslichkeit ist etwas durchaus Spezifisches, von den Eigenschaften des Gelösten und des Lösenden im höchsten Masse abhängiges. Gesetze der Löslichkeit, d. h. gesetzmässige Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Stoffe und der Löslichkeit kennen wir noch nicht, wir kennen nur einige empirische Regeln, deren Geltungsbereich ganz unscharf abgegrenzt ist, wie die uralte Regel: *Similia similibus solvuntur* und einige auf kleine Bereiche sich erstreckende unscharfe Zusammenhänge zwischen Konstitution und Löslichkeit.

Der Grund dieser unserer Unkenntnis ist verständlich, da wir noch nichts Sicheres über die Konstitution der Lösungen wissen.

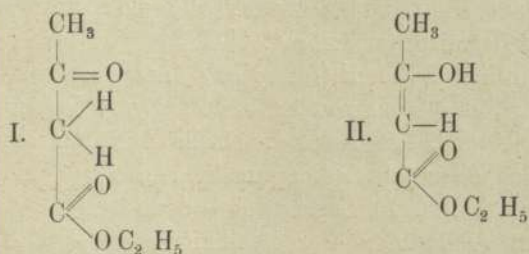
Aus der Bildung sog. Kristallwasserbindungen bei Kristallisation aus wässriger Lösung kann man schliessen, dass auch in der Lösung die gelösten Stoffe als Hydrate vorhanden sein werden, der Schluss aber, dass diese Hydrate in Lösung dieselbe Zusammensetzung haben werden wie die Krystalle, ist ganz unsicher, in vielen Fällen falsch. Eingehende Untersuchungen der letzten Jahre über die wässrigen Lösungen der Elektrolyte haben mit Sicherheit ergeben, dass die Ionen hydratisiert sind, aber die Ergebnisse über die Zusammensetzung dieser Hydrate sind noch nicht abschliessend.

Auch aus Lösungen organischer Stoffe in organischen Lösungsmitteln erhält man häufig Verbindungen des Gelösten mit dem Lösungsmittel — mit Alkohol, Chloroform, Benzol usw. — aber wenn z. B. Pikrinsäure aus Benzol mit einem Molekül Kristallbenzol auskristallisiert, so sagt dies nichts darüber aus, ob in der Lösung nur eben diese Moleküle vorhanden sind oder auch Verbindungen, die auf ein Molekül Pikrinsäure 2 und mehr Moleküle Benzol enthalten oder ob

nicht schliesslich auch unverbundene Pikrinsäure sich in der Lösung befindet. Im allgemeinen nehmen wir an, dass solch lockere Additionsverbindungen von Lösungsmittel und gelöstem Stoff, die wir als Solvate bezeichnen, bei der Bildung von Lösungen eine wesentliche Rolle spielen.

Eine ganz andere spezifische Wirkung der Lösungsmittel ist die elektrolytische Dissoziation. Die Besprechung der Abhängigkeit dieser Eigenschaft von der Natur des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels, sowie der rein chemischen Folgewirkung der elektrolytischen Dissoziation, der Hydrolyse, sowie endlich der enormen Wirkung der elektrolytischen Dissoziation auf die chemische Reaktionsfähigkeit liegt ausserhalb des Rahmens meines Vortrages.

Eine andere Wirkung des Lösungsmittels, deren chemischer Charakter scharf hervortritt, ist die Umlagerung von Isomeren. Es gibt in der organischen Chemie eine grosse Anzahl von Isomeren, die mit grosser Leichtigkeit sich wechselseitig umlagern:  $A \rightleftharpoons B$ . Ein besonders bekanntes Beispiel ist der Azetessigester. Es gibt von diesem 2 Isomere, die Ketoform I und die Enolform II:



durch verschiedenen chemischen Charakter scharf unterschieden. Der flüssige Azetessigester ist fast reine Ketoform, in Lösungsmitteln lagert er sich spontan teilweise in die Enolform um; es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren aus, das, wie alle chemischen Gleichgewichte durch die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{\text{Konzentr. Enol}}{\text{Konzentr. Keto}}$$
 charakterisiert ist. Dies Verhältnis der beiden

Isomeren im Gleichgewicht ist sehr stark abhängig vom Lösungsmittel; so sind in wässriger Lösung nur 0,4% des Azetessigesters in der Enolform anwesend, in Chloroformlösung 8,2%, in der Lösung in Hexan dagegen 48%. Bei anderen Isomeren, die durch Lösungsmittel wechselseitig umgelagert werden, findet man einen ähnlich starken Einfluss des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht. Die Frage, worauf es beruht, dass das Lösungsmittel im einen Falle dieses,

im anderen Falle jenes Isomere begünstigt, ist viel bearbeitet worden; die Chemiker, die sich mit dieser Frage beschäftigten, vermuteten einen Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante, also mit einer physikalischen Eigenschaft des Lösungsmittels. Diese Annahme hat sich jedoch nicht aufrecht erhalten lassen. Es war dabei unbeachtet geblieben, dass *van t Hoff*, von der Thermodynamik ausgehend, die Prognose gestellt hatte, dass eine zahlenmässige Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstante und der Löslichkeit bestehen müsse. Diese habe ich in Versuchen, die eine Reihe von Jahren zurückliegen, experimentell nachweisen können; es gilt das Gesetz:

$$\frac{\text{Konzentr. von A}}{\text{Konzentr. von B}} = \frac{\text{Löslichkeit von A}}{\text{Löslichkeit von B}} \cdot G$$

wobei  $G$  eine Konstante ist, welche abhängt von der Natur der Isomeren  $A$  und  $B$ , dagegen unabhängig ist vom Lösungsmittel und sich dadurch von der von Lösungsmittel zu Lösungsmittel wechselnden Gleichgewichtskonstante  $K$  unterscheidet. Man kann also bei Kenntnis von  $G$  aus den Löslichkeiten der Isomeren in den verschiedenen Lösungsmitteln berechnen, wie sich das Gleichgewicht durch das Lösungsmittel verschiebt.

Das wesentliche an dem Gesetz ist, dass die Verschiebung von Gleichgewichten, der Grad von Umwandlung von Isomeren, der zunächst sehr viel mehr als eine chemische Aktion erscheint, als es die blosse Löslichkeit ist, doch durchaus keine andere Art der Wirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel bedeutet als die Löslichkeit.

Noch stärker als in dieser Beeinflussung des Gleichgewichtes von Isomeren tritt die chemische Wirkung des Lösungsmittels hervor in der zersetzenden Wirkung, welche Lösungsmittel auf gewisse leicht spaltbare Stoffe, z. B. auf sogenannte Molekülverbindungen ausüben.

Übergiesse ich beispielsweise Anthrazenpikrat mit Alkohol, so zersetzt es sich in der Weise, dass die schönen rubinroten Kristalle zerstört werden, an deren Stelle erscheinen helle Kristalle von Anthrazen, während Pikrinsäure mit gelber Farbe in Lösung geht. Nehme ich statt Alkohol Chloroform, so ist von einer solchen Zersetzung nichts zu sehen, aus diesem Lösungsmittel kann ich die Substanz bei Siedetemperatur unzersetzt umkristallisieren. Verwende ich aber Tetrachlorkohlenstoff, so findet wiederum eine Zersetzung statt, aber nun sind es die gelben Pikrinsäurekristalle, die sich ausscheiden, während das Anthrazen in Lösung geht. Solche Zersetzungen

von Stoffen durch Lösungsmittel, die je nach der Natur derselben einmal in diesem, dann in jenem Sinne verlaufen, könnte ich Ihnen in grosser Menge zeigen.

Es wird aber vor einem Hörerkreis, der sich nur zum kleinen Teil aus Chemikern zusammensetzt, nötig sein, zunächst etwas über solche Molekülverbindungen und das Interesse, das die chemische Forschung an denselben hat, zu sagen.

Man kennt solche organische Molekülverbindungen in ungeheurer Zahl; *P. Pfeiffer* hat sich das Verdienst erworben, das riesengrosse Material in seinem kürzlich erschienenen Buche: *Organische Molekülverbindungen*, systematisch zusammenzufassen. Ihre Darstellung ist oft einfach, man mischt die Lösungen der Komponenten und alsbald — die Reaktion verläuft momentan — kristallisiert das Additionsprodukt aus. Auf gewisse Schwierigkeiten, die dabei gerade durch die individuelle Wirkung der Lösungsmittel entstehen und die recht häufig die Reindarstellung verhinderten, in anderen Fällen zu vielen Vorversuchen zwangen, komme ich noch zurück. Die Pikrinsäure verbindet sich, wie mit dem Anthrazen, so auch mit sehr vielen anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen, aber auch mit Phenolen, Phenoläthern, Aminen und dergleichen. Nicht nur der Pikrinsäure kommt diese Fähigkeit zu, sondern auch anderen aromatischen Nitroverbindungen, insbesondere wenn sie mehrere Nitrogruppen enthalten, wie das Dinitro und Trinitrobenzol oder Trinitroluol. Grosses Additionsvermögen besitzen auch die Chinone, die sich mit Hydrochinonen zu den tief dunkeln Chinhydronen, mit Phenolen zu den Phenochinonen vereinigen, aber auch mit Aminen und anderen Körperklassen zusammentreten. Die Mannigfaltigkeit solcher Kombinationen ist ausserordentlich.

Demgegenüber war das Interesse, das der Chemiker an diesen Molekülverbindungen hatte, gering. Jahrzehntlang, solange die Chemie in der Ausarbeitung der Strukturlehre begriffen war, solange ihr Ziel ganz darauf gerichtet war, für Stoffe, die man in der Natur fand oder die man künstlich hergestellt hatte, Strukturformeln aufzustellen, die auf der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs basierend die Zersetzungsmöglichkeiten und Aufbaumöglichkeiten ersehen liessen, hatte die Chemie kein Interesse für lockere Molekülverbindungen, die man auf Grund der Valenzlehre nicht deuten konnte. Man benützte sie praktisch zu präparativen Zwecken, zur Reindarstellung von Stoffen, zu Trennungen, zur Erkennung derselben; für die Theorie waren sie belanglos. Die Sachlage änderte sich erst, als *Werner* gezeigt hatte,

dass man die unzähligen anorganischen sogenannten Molekülverbindungen, die Doppel- und Komplexsalze, Ammoniakate, Hydrate und dergleichen, die früher ebenso sehr auf der Seite liegen geblieben waren, wie die organischen Molekülverbindungen, deuten und in ein wohlgeordnetes System bringen konnte, wenn man die alte Auffassung der Valenz durch die Begriffe der Nebervalenz und der Koordinationszahl erweiterte. Die Befreiung von den starr gewordenen Anschauungen über Valenz brachte es mit sich, dass man sich auch den organischen Molekülverbindungen zuwandte; und deren Studium erweiterte wiederum den Gesichtskreis über die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte. Während der alte Name Molekülverbindungen nicht mehr sagte, als dass zwischen zwei Molekülen irgendwelche Kräfte wirksam sind, welche sie zusammenhalten, suchte man nun die Stelle in den Molekülen, die besonderen Atome ausfindig zu machen, von denen die Kraft ausgeht, und so eine genauere Vorstellung über die Art des Zusammenhaltes zwischen den Molekülen zu gewinnen.

Dabei waren Schwierigkeiten zu überwinden, da die zuverlässigste Methode zur Konstitutionsbestimmung organischer Stoffe, das Studium der Isomerieverhältnisse, nicht anwendbar ist, denn bei der Lockerheit der Molekülverbindungen gibt es keine Isomeren. Auch die zweite Hauptmethode, das Studium der Substitution musste sehr modifiziert werden. Die Aufgabe ist auch noch nicht durchaus gelöst, aber immerhin so weit fortgeschritten, dass wir bei grossen Klassen organischer Molekülverbindungen darüber unterrichtet sind, von welchen Atomgruppen die Kraftlinien, ausgehen, welche den Zusammenhalt bewirken. Bei dem als Beispiel angezogenen Anthrazenpikrat sind es die Nitrogruppen der Pikrinsäure einerseits, die nicht völlig abgesättigten Kohlenstoffatome des Anthrazens andererseits, welche noch Restaffinitäten entfalten. So sagen also die Molekülverbindungen etwas aus über Kraftfelder, die von bestimmten Punkten der Moleküle ausgehen, und diese genauer zu studieren, ist ein wichtiges Problem der organischen Chemie geworden.

Von besonderem Interesse ist dies Problem aus folgendem Grunde: Umsetzungen organischer Verbindungen, z. B. Substitutionen verlaufen nicht in der einfachen Weise, wie es die klassische Valenzlehre annahm, dass ein Atom oder eine Atomgruppe aus dem Molekül losgelöst wird und an dessen Stelle sich die neu eintretende Gruppe setzt. Umgruppierungen im Molekül, Konfigurationsänderungen sind dabei etwas regelmässiges, wie es besonders das Studium der sog. *Waldenschen Umkehrung* gezeigt hat. Man hat triftige Gründe an-



zunehmen, dass bei Reaktionen organischer Stoffe sich zwei Moleküle zuerst durch Restaffinitäten locker addieren, und dass erst in diesen Additionsverbindungen die Umgruppierung stattfindet, die schliesslich zur Entstehung des Substitutionsproduktes führt.

Die schwachen Restaffinitäten, die von den Molekülen ausgehen, leiten demnach die Reaktionen ein und bestimmen damit auch den Verlauf des Vorganges. So hat die Chemie allen Grund, diese Restaffinitäten genau zu studieren, und insbesondere auch die Frage nach ihrer Stärke in Abhängigkeit von der Konstitution zu untersuchen. Dies Problem ist auf das engste verknüpft mit der Frage nach der chemischen Wirkung der Lösungsmittel; im folgenden berichte ich über die Resultate einer Arbeit, die ich vor kurzem gemeinsam mit Herrn *Curt Bamberger* ausgeführt habe.

Wird eine Molekülverbindung in irgendeinem Lösungsmittel aufgelöst, so zerfällt sie teilweise in ihre Komponenten. Es liegt eine umkehrbare Reaktion:  $A + B \rightleftharpoons C$  vor, für welche die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes gilt:

$$I. \quad \frac{[C]}{[A] \cdot [B]} = K.$$

Die Ausdrücke  $[C]$ ,  $[A]$ ,  $[B]$  bedeuten dabei die Konzentrationen der Stoffe C, A und B ausgedrückt in Grammolekülen in Liter. K ist die Gleichgewichtskonstante.

Beim Anthrazenpikrat ist die Reaktion in äthylalkoholischer Lösung vor Jahren von *Behrend* untersucht worden und es konnte die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bestätigt werden.

Die Gleichgewichtskonstante hat in verschiedenen Lösungsmitteln sehr verschiedene Grösse; man kann dies — ich bleibe im folgenden bei dem Beispiel des Anthrazenpikrates — schon an der Farbe der Lösungen sehen. Während die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff rote Farbe besitzt, ist eine gleichkonzentrierte Lösung des Anthrazenpikrates in Alkohol rein gelb, da die Spaltung in dem letzteren Lösungsmittel viel stärker ist. Zahlenmässig sind die Werte von K in 5 verschiedenen Lösungsmitteln in der Tabelle A (S. 11) zusammengestellt; eine kleine Konstante bedeutet weitgehende Dissoziation. In diesen zwischen 4,7 und 20,4 liegenden Werten von K kommt die spezifische Wirkung der Lösungsmittel zum Ausdruck.

Um zu verstehen, wie diese spezifische Wirkung zustande kommt, wird folgende Überlegung angestellt:

Um den Einfluss des Lösungsmittels auszuschalten, denken wir uns Anthrazenpikrat vergast. Im Dampf dieser Substanz wird eben-

falls eine teilweise Spaltung in die Komponenten, Anthrazen und Pikrinsäure eintreten. Bezeichnen wir die Konzentrationen von Anthrazenpikrat, Anthrazen und Pikrinsäure im Dampftraum mit  $[C]'$ ,  $[A]'$  und  $[B]'$ , so muss nach dem Massenwirkungsgesetz im Dampf die Beziehung gelten:

$$\text{II. } \frac{[C]'}{[A]' \cdot [B]'} = K',$$

wobei  $K'$  eine Konstante ist, die natürlich mit dem Lösungsmittel nichts zu tun hat und ein Mass für die Affinität ist, mit welcher die freien Gasmoleküle Anthrazen und Pikrinsäure sich zur Molekülverbindung zu vereinigen suchen.

Ob diese Bestimmungen experimentell durchführbar sind, ist für die folgende Ableitung belanglos. Schon bei gewöhnlicher Temperatur hat ja jeder Stoff einen wenn auch minimalen Dampfdruck und wir könnten uns vorstellen, dass wir im Besitze einer sehr feinen Messmethode wären, die gestattet, die Konzentration des Anthrazens, der Pikrinsäure und des Anthrazenpikrats, die im Dampf miteinander im Gleichgewicht sind, zu bestimmen.

Bringen wir zu einem solchen Dampf oder Dampfgemisch irgendein Lösungsmittel, so geschieht dasselbe, was vorgeht, wenn wir Wasser mit Luft in Berührung bringen; die Gase lösen sich auf, jedes einzelne nach Massgabe seines Absorptionskoeffizienten. Es gilt das Gesetz von *Henry*, das besagt, dass bei gegebener Temperatur das Verhältnis der Konzentrationen im Dampf und in der Lösung ein konstantes ist. Es ist also:

$$\text{III. } \frac{[A]}{[A]'} = L_A; \quad \frac{[B]}{[B]'} = L_B; \quad \frac{[C]}{[C]'} = L_C,$$

wobei  $L_A$ ,  $L_B$  und  $L_C$  die Absorptionskoeffizienten bedeuten.

Wenn wir nun im Dampftraum Anthrazenpikrat haben, das mit seinen Zerfallsprodukten Anthrazen und Pikrinsäure nach dem Massenwirkungsgesetz, Gleichung II, im Gleichgewicht ist, so müssen diese 3 Stoffe auch in der Lösung sein und ihre Konzentrationen sind dort einerseits mit denen im Dampftraum durch ihre Absorptionskoeffizienten verbunden, andererseits aber müssen sie unter sich nach dem Massenwirkungsgesetz, Gleichung I, verknüpft sein. Es folgt aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, dass wenn im Gasraum Gleichgewicht herrscht, dies auch in der Lösung sein muss, die mit dem Gasraum im Absorptionsgleichgewicht steht.

Nun müssen wir noch die Absorptionskoeffizienten, die wir nicht bestimmen können, eliminieren und dafür die Löslichkeiten der festen

Stoffe im Lösungsmittel in die Gleichung hereinbringen. Dies geschieht auf folgende Weise: Denken Sie sich unter einer Glasglocke ein Gefäß mit irgendeinem Lösungsmittel und daneben eine Schale mit einem verdampfbaren Stoff, so wird der Dampfraum sich mit diesem sättigen, aus dem Dampfraum wird er in das Lösungsmittel übergehen, das ebenfalls gesättigt wird, gerade wie wenn wir den Stoff direkt mit dem Lösungsmittel in Berührung gebracht hätten. Über gesättigten Lösungen irgendeines Stoffes in beliebiger Lösungsmitteln haben wir uns also einen Dampfraum vorzustellen, in dem der gelöste Stoff in der Konzentration des gesättigten Dampfes vorhanden ist, — von der Verdampfung des Lösungsmittels wollen wir dabei abstrahieren oder uns dieselbe durch eine semipermeable Scheidewand, welche nur den Dampf des Gelösten, nicht des Lösungsmittels durchlässt, verhindert denken. — Die Konzentrationen im gesättigten Dampf und in der Lösung stehen natürlich miteinander im Verhältnis der Absorptionskoeffizienten. Wir haben also

$$\text{IV. } \frac{[A]_s}{[A]'_s} = L_A; \quad \frac{[B]_s}{[B]'_s} = L_B; \quad \frac{[C]_s}{[C]'_s} = L_C,$$

wobei  $[A]_s$ ,  $[B]_s$  und  $[C]_s$  die Konzentrationen der gesättigten Lösungen, also die Löslichkeiten der festen Stoffe A, B, C und  $[A]'_s$ ,  $[B]'_s$ ,  $[C]'_s$  die Konzentrationen der gesättigten Dämpfe bedeuten.

Das übrige sind einfache Rechenoperationen. Aus den Gleichungen III und IV folgen die Gleichungen

$$\text{V. } [A]' = \frac{[A] [A]'_s}{[A]_s}; \quad [B]' = \frac{[B] [B]'_s}{[B]_s}; \quad [C]' = \frac{[C] [C]'_s}{[C]_s},$$

und wenn wir diese in Gleichung II einsetzen, so ergibt sich die Gleichung

$$\text{VI. } \frac{[C]}{[A] [B]} = \frac{[C]_s}{[A]_s [B]_s} K' \frac{[A]'_s [B]'_s}{[C]'_s}.$$

Wir haben links die Konzentrationen der Lösung im Gleichgewicht, rechts die Löslichkeiten der festen Stoffe in dem betreffenden Lösungsmittel, ausserdem  $K'$ , das ist die Konstante des Gasgleichgewichtes und ferner das Verhältnis der Konzentrationen im gesättigten Dampf. Sowohl diese letzteren wie  $K'$  sind Stoffkonstante, die mit dem Lösungsmittel nichts zu tun haben; wir können dieselben zusammenfassen unter dem Ausdruck  $G$ , wobei  $G$  definiert ist durch die Gleichung

$$\text{VII. } G = K' \frac{[A]'_s [B]'_s}{[C]'_s}$$

und wir haben dann folgende Gleichung

$$\text{VIII. } \frac{[C]}{[A] [B]} = \frac{[C]_s}{[A]_s [B]_s} \cdot G \quad \text{oder in Worten}$$

|                                   |                                   |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Konzentr. v. C                    | Löslichk. v. C                    |
| Konzentr. v. A mal Konzentr. v. B | Löslichk. v. A mal Löslichk. v. B |
| G.                                |                                   |

G ist eine neue Konstante, die nach der Ableitung vom Lösungsmittel unabhängig ist.

Man kann die Gleichung noch etwas übersichtlicher gestalten, wenn wir den Quotienten aus der jeweils vorhandenen Konzentration und der Sättigungskonzentration Sättigungsgrad nennen (Zeichen S); also

$$\frac{[A]}{[A]_s} = S_A; \quad \frac{[B]}{[B]_s} = S_B; \quad \frac{[C]}{[C]_s} = S_C.$$

Der Sättigungsgrad ist eine durchaus anschauliche Grösse: eine Lösung ist gesättigt, wenn  $S = 1$ ; sie ist halbgesättigt, wenn  $S = 1/2$  usw.

Wir bekommen dann die Gleichung:

$$\text{IX.} \quad \frac{S_C}{S_A \cdot S_B} = G.$$

Das ist die alte Form für die Gleichgewichtskonstante (I), nur stehen statt der Konzentrationen die Sättigungsgrade und statt der mit dem Lösungsmittel variierenden Gleichgewichtskonstante K, die neue, vom Lösungsmittel unabhängige Konstante G.

Oder man schreibt  $S_C = S_A \cdot S_B \cdot G$ , dann hebt sich die Beziehung zu dem altbekannten Löslichkeitsprodukt heraus. Sie bedeutet: Der Stoff C, also in unserem Beispiel das Anthrazenpikrat, fällt aus der Lösung aus, wenn  $S_C$  also  $S_A \cdot S_B \cdot G = 1$  wird. Statt des alten Satzes: Ein Stoff fällt aus einem bestimmten Lösungsmittel, z. B. Wasser aus, wenn das Produkt der Konzentrationen seiner Zerfallsstoffe einen bestimmten Wert hat, heisst es nun ganz allgemein: Ein Stoff C fällt aus beliebigen Lösungsmitteln aus, wenn das Produkt der Sättigungsgrade seiner Komponenten A und B einen bestimmten Wert, nämlich  $\frac{1}{G}$  erreicht.

Je grösser G ist, desto kleiner brauchen also die Sättigungsgrade von A und B zu sein, damit der Stoff C in festem Zustand aus der Lösung erhalten werden kann; G ist demnach das Mass für die Stabilität von C unter beliebigen Lösungsmitteln, wir wollen, es deshalb zum Unterschied von der Gleichgewichtskonstante K kurz Stabilitätskonstante nennen. Wird  $G < 1$ , so kann, auch wenn die Lösung sowohl für A wie für B gesättigt ist,  $S_C$  nicht = 1 werden, C ist also instabil, beim Eindampfen einer solchen Lösung werden nebeneinander die Kristalle von A und B erscheinen; die Molekülverbindung C kann dann günstigenfalls aus einer für A oder B übersättigten Lösung vorübergehend als metastabiler Stoff erhalten werden. Wird  $G = 1$ , so bedeutet das, dass die Lösung gleichzeitig für A, B und C

gesättigt sein kann, es sind dann also diese 3 Stoffe dauernd nebeneinander existenzfähig. Da die Konstante  $G$  sich mit der Temperatur ändern wird, so wird dieser letzte Fall nur bei einer ganz bestimmten Temperatur, dem Umwandlungspunkt eintreten; oberhalb und unterhalb desselben wird entweder nur  $C$  oder aber nur  $A$  neben  $B$  stabil sein können.

Dies sind nun theoretische Ableitungen gewesen, deren Voraussetzung das Massenwirkungsgesetz, das Gesetz von *Henry* und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik sind. Die Theorie musste erst durch Experimentaluntersuchungen zur Realität werden.

Als erstes Beispiel zur Verifizierung des neuen Gesetzes wählten wir das Anthrazenpikrat und bestimmten die Löslichkeiten desselben, und seiner Komponenten in fünf ihrer Natur nach möglichst von einander abweichenden Lösungsmitteln, ferner die Gleichgewichtskonstante  $K$  in diesen Lösungsmitteln. Zur Bestimmung von  $G$  genügt es, in irgendeinem Lösungsmittel eine Lösung herzustellen, welche gleichzeitig für die eine Komponente, sei dies Anthrazen oder Pikrinsäure, und für Anthrazenpikrat gesättigt ist und den Sättigungsgrad der anderen Komponenten zu ermitteln. Es ist dann  $S_C = 1$ ;  $S_A = 1$ , also  $G = \frac{1}{S_B}$ .

Die Kontrolle für die Richtigkeit der entwickelten Theorie liegt darin, dass die auf dem einen oder anderen Wege und in den verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Werte von  $G$  innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Versuchsfehler identisch sind. Dass dies tatsächlich der Fall ist, ergibt sich aus folgender Tabelle A. Auf die experimentellen Details der Untersuchung komme ich hier nicht zu sprechen, sie werden in einer an anderer Stelle erscheinenden Arbeit publiziert werden.

Tabelle A.

Anthrazenpikrat  $\rightleftharpoons$  Anthrazen + Pikrinsäure bei 25°.

| Lösungsmittel         | Löslichkeit von |          |                | K    | G, wenn Bodenkörper<br>Anthrazenpikrat u.<br>Anthrazen Pikrinsäure |             |
|-----------------------|-----------------|----------|----------------|------|--|-------------|
|                       | Anthrazen       | Pikrins. | Anthrazenpikr. |      | Anthrazen  | Pikrinsäure |
| Alkohol               | 0,00843         | 0,2417   | 0,0042         | 4,71 | 2,29   |             |
| Chloroform            | 0,1303          | 0,1493   | 0,0492         | 6,43 | 2,47   | 2,62        |
| Äther                 | 0,0310          | 0,0633   | 0,0055         | 6,56 | 2,30   | 2,39        |
| Ligroin               | 0,0234          | 0,0127   | 0,0015         | 11,3 | 2,24   | 2,27        |
| Tetrachlorkohlenstoff | 0,0489          | 0,0063   | 0,0028         | 20,4 | 2,25   | 2,24.       |

Mittel: 2,34

Die Stabilitätskonstante  $G$  ist also bei Anthrazenpikrat 2,34, nach noch nicht abgeschlossenen Versuchen beträgt sie bei dem Pikrat von Fluoren 1,88, Inden 5,26, Phenanthren 14,3, Naphtalin 20,0,  $\beta$ -Methylnaphtalin 20,8,  $\alpha$ -Methylnaphtalin 26,3.

Ich komme zur Erörterung der Frage, welche Folgerungen aus dem Gesetz gezogen werden können.

Wir wollen zunächst das Verhalten einer Molekülverbindung gegen Lösungsmittel betrachten. Es wurde schon darauf hingewiesen, dass die zersetzende Wirkung der Lösungsmittel ganz individuell ist und es ist nun die Frage zu stellen, wie das zu verstehen ist. Wir wollen von dem einfachsten Fall ausgehen, den wir bei der Wirkung von Chloroform auf Anthrazenpikrat kennen gelernt haben. Dies Lösungsmittel löst die Molekülverbindung auf, in der Lösung findet eine teilweise Dissoziation statt, aber Bodenkörper bleibt, bis der letzte Kristall verschwunden ist, reines Anthrazenpikrat ohne Beimengung von Anthrazen oder Pikrinsäure. Die Lösung ist, solange Anthrazenpikrat Bodenkörper bleibt für Anthrazenpikrat gesättigt,  $[C] = [C_s]$ , und für die überstehende Lösung gilt die Gleichung:  $\frac{[A]_s [B]_s}{[A][B]} = G$ .

Da wir in diesem Fall gleich viel Moleküle Anthrazen und Pikrinsäure haben, also  $[A] = [B]$  ist, so wird

$$\frac{[A]_s [B]_s}{[A]^2} = \frac{[A]_s [B]_s}{[B]^2} = G, \text{ also } [A] = [B] = \sqrt{\frac{[A]_s [B]_s}{G}}$$

Die Bedingung dafür aber, dass weder Anthrazen noch Pikrinsäure ausfällt, ist, dass die Konzentration dieser Stoffe stets kleiner bleibt als ihre Löslichkeit, beziehungsweise kleiner bleibt als die Löslichkeit des schwerer löslichen Stoffes. Sei  $A$  der schwerer lösliche Stoff, also  $[A]_s < [B]_s$ , so muss also  $[A] < [A]_s$  sein, dann folgt aus der oben stehenden Gleichung, dass  $\frac{[B]_s}{[A]} < G$  sein muss.

Für die Frage, ob ein dissoziierbarer Stoff durch ein Lösungsmittel unter Abscheidung einer seiner Komponenten zersetzt wird, kommen also Eigenschaften dieses Stoffes selbst ausser der Konstante  $G$  gar nicht in Frage, auch nicht die absolute Löslichkeit der Einzelkomponenten, sondern nur deren Verhältnis, es muss

$$\frac{\text{Löslichkeit der leichter löslichen Komponenten}}{\text{Löslichkeit der schwerer löslichen Komponenten}} < G \text{ sein.}$$

Wird dieser Quotient grösser, so findet eine Zersetzung statt in dem Sinne, dass die schwerer lösliche Komponente ausfällt.

Dieser Satz wird durch das Verhalten des Anthrazenpikrates gegen Lösungsmittel experimentell bestätigt. Aus der Tabelle A folgt:

Tabelle B.

| Lösungsmittel         | Lösl. Anthr.   | Lösl. Pikrins. | Wirkung des Lösungsmittels               |
|-----------------------|----------------|----------------|--|
|                       | Lösl. Pikrins. | Lösl. Anthr.   |  |
| Tetrachlorkohlenstoff | 7,7            | —              | Zersetzung, Abscheidung<br>von Pikrins.  |
| Ligroin               | 1,84           | —              |  |
| Alkohol               | —              | 28             | Zersetzung, Abscheidung<br>von Anthrazen |
| Äther                 | —              | 2,0            |  |
| Chloroform            | —              | 1,14           | keine Zersetzung.                        |

Mit Wasser, in welchem die Pikrinsäure leicht löslich, das Anthrazen unlöslich ist, findet demgemäss ebenfalls Zersetzung unter Abscheidung von Anthrazen statt.

Ein Zweites, was sich aus dem Gesetz ableiten lässt, ist die Darstellungsmethode von leicht dissoziierenden Molekularverbindungen. Man braucht nicht mehr wie bisher, herumtastend auszuprobieren, aus welchen Lösungsmitteln und bei welchen Mengenverhältnissen der Ausgangsmaterialien der gewünschte Stoff wohl am besten erhalten werden könne, ein Verfahren, das trotz mancher Mühen oft zu einem Misserfolg führte, sondern man kann rechnen. Die übliche Weise, wie der Chemiker bei präparativen Aufgaben rechnet, ist die, dass er die Ausgangsmaterialien im Verhältnis der Molekulargewichte anwendet. Damit kommt man hier jedoch nicht zum Ziel. Würde man etwa bei der Darstellung von Anthrazenpikrat von gleichen Molekülen Anthrazen und Pikrinsäure ausgehen, dieselben lösen, die Lösungen mischen und eindunsten, so wird man allerdings reines Anthrazenpikrat erhalten in Ligroin, Äther und Chloroformlösung, aus alkoholischer Lösung aber würde sich zuerst Anthrazen, aus Tetrachlorkohlenstofflösung zuerst Pikrinsäure abscheiden, die Synthese ist ja einfach eine Umkehrung der Zersetzung.

Man kann aber jede beliebige organische Molekülverbindung aus jedem beliebigen Lösungsmittel rein erhalten, insofern sie überhaupt stabil ist, d. h. insofern ihr Wert von  $G > 1$ , wenn man einen entsprechenden Überschuss der leichter löslichen Komponente anwendet, der sich leicht berechnen lässt. Die Rechnung, welche ich hier nicht ausführen will ergibt, dass ein Überschuss der leichter löslichen Komponente anzuwenden ist, welcher für den Liter Lösung sich zwischen folgenden Grenzen bewegt — B sei der in den betreffenden Lösungsmitteln leichter lösliche Stoff —. Er muss grösser sein als

$$\frac{[B]_s}{G} - [A]_s \text{ und kleiner sein als } [B]_s - \frac{[A]_s}{G}.$$

Man wird einwenden, dass dies keinen praktischen Nutzen hat, da man ja, wenn man eine noch unbekannte Molekülverbindung herstellen will, deren Wert von  $G$  nicht kennt. Darüber hilft leicht die Überlegung hinweg, dass ein Überschuss von  $B$ , der für den Liter beträgt:  $[B]_s - [A]_s$  unter allen Umständen der obigen Forderung genügt, da dieser Wert, wie leicht zu sehen zwischen den zwei Grenzwerten liegt.

Wir haben in der Tat auf diesem Wege in kürzester Frist und ohne Mühe eine Anzahl von Molekülverbindungen sofort rein darstellen können, die früher nur mit Schwierigkeiten oder gar nicht rein erhalten werden konnten.

Auch noch andere Folgerungen für die präparative Praxis ergeben sich aus der Kenntnis des Stabilitätsgesetzes. Man hat diese Molekülverbindungen sehr oft zur Reindarstellung und zur Trennung von Kohlenwasserstoffen angewandt, wenn sie in einem Gemisch, wie z. B. in den höheren Fraktionen des Steinkohlenteers vorliegen. Auch diese Aufgabe braucht nicht mehr durch mühsames Herumprobieren gelöst zu werden, sondern wird unter Führung durch die Stabilitätskonstante rationell gelöst werden können.

Ganz analoge Überlegungen, wie sie hier für Verbindungen, die aus je einem Molekül der Komponenten gebildet werden, angestellt wurde, müssen auch für Verbindungen komplizierterer Zusammensetzung gelten. Wenn beispielsweise sich *Chinon* mit einem und mit zwei Molekülen Chlorphenol zu kristallisierten Verbindungen vereinigt, so muss es zwei Konstante  $G_1$  und  $G_2$  geben, deren Werte für deren Stabilität massgebend sind. Hierüber sind Versuche erst im Gang.

Grundsätzlicher ist die Frage, ob sich aus dem dargelegten Gesetz irgendwelche neuen Gesichtspunkte ergeben zur Beurteilung der Grösse der Affinität, welche die Molekülverbindungen zusammenhält, also zur Beurteilung der von den Molekülen ausgehenden Restvalenzen. Massgebend für dieselbe ist offenbar die Konstante  $K'$  (Gleichung II) des Gasgleichgewichtes, der wir aber im allgemeinen experimentell nicht beikommen. In der Konstante  $G$  steckt, wie sich aus ihrer Definition durch die Gleichung VII ergibt, diese Gaskonstante darin, daneben aber noch der Quotient der Konzentrationen der gesättigten Dämpfe oder, was auf dasselbe hinauskommt, der Quotient der Dampfdrucke der am Gleichgewicht beteiligten festen Stoffe.



Diese Dampfdrucke müssen aber abhängig sein von den Kräften, welche die Moleküle im Kristallgitter zusammenhalten. Da es sich hier — im Gegensatz zu Ionengittern — um Molekülgitter handelt, sind diese Kristallgitterkräfte ebenfalls Restaffinitäten der Moleküle, aber sie sind doch nicht durchaus identisch mit denen zwischen A und B, auf deren Bestimmung es uns ankommt, da bei der Bildung eines kristallisierten Stoffes AB aus den beiden ebenfalls kristallisierten Stoffen A und B die Kristallgitterkräfte, welche die Kristalle von A und diejenigen von B zusammenhalten überwunden werden müssen, wofür dann diejenigen, die im Kristall AB wirksam sind, gewonnen werden.

Die Konstante G kann demnach nicht als genaues Mass für die zwischen zwei Molekülen A und B wirkenden Restaffinitäten gelten; noch weniger natürlich die aus einigen Reagenzglasversuchen erschlossene Beständigkeit von Molekülverbindungen gegen Lösungsmittel, für die ja G der exakte zahlenmässige Ausdruck ist. Solche Schlüsse, die zuweilen gezogen worden sind, gehen in die Irre.

Es fragt sich, ob, wie das auch zuweilen geschieht, die Gleichgewichtskonstante K als das gesuchte Mass anzusehen ist. Aber diese wechselt von Lösungsmittel zu Lösungsmittel, es stecken in ihr die Anziehungskräfte der Lösungsmittel und nur, wenn ganz bestimmte, hier nicht zu erörternde Beziehungen zwischen Konstitution und Löslichkeit existieren, die man bis jetzt nicht kennt, könnten aus den Konstanten K Schlüsse der angeführten Art gezogen werden.

Das Problem, ein Mass für die gesuchten Restvalenzen zu finden, ist also noch nicht gelöst, aber doch ein Fortschritt dadurch erzielt, dass gegenüber den bisherigen Versuchen ein kritischer Standpunkt gewonnen wurde.

Aus der theoretischen Ableitung des Gesetzes der Stabilitätskonstante geht hervor, dass es keineswegs nur für Molekülverbindungen, die durch Restvalenzen zusammengehalten werden, gilt, sondern ganz allgemein für beliebige umkehrbare Reaktionen die Beziehung zwischen Gleichgewicht und Löslichkeit regelt und ein Mass gibt für die Stabilität der festen Stoffe. Es muss also z. B. auch für die Bildung von Estern aus Säure und Alkohol oder für die Bildung einer Biose aus zwei Monosen oder auch für kompliziertere Vorgänge die durch Lösungsmittel bewirkte Verschiebung des Gleichgewichtes regeln, wobei unter Wechsel des Lösungsmittels nicht etwa nur der Ersatz von Alkohol durch Chloroform oder Äther usw. zu verstehen ist, sondern ganz allgemein jede Änderung des Lösungsmittels, welche auf die Löslichkeit der Reaktions-

teilnehmer wirkt. Der Satz (Gleichung VIII) muss also auch für umkehrbare Reaktionen in wässriger Lösung gelten und Verschiebungen des Gleichgewichtes, die durch die Löslichkeiten ändernden Zusätze zu der Lösung erfolgen, voraussehen lassen. Da solche umkehrbare Vorgänge beim Aufbau und Abbau im Organismus eine grundlegende Rolle spielen, ist zu hoffen, dass die weitere Bearbeitung auch für diese Fragen Resultate ergeben wird.

Schliesslich will ich ganz kurz auf die elektrolytische Dissoziation zurückkommen, bei welcher die Gleichgewichtskonstante  $K = \frac{[C]}{[A][B]}$  (wobei [C] die Konzentration des undissoziierten Teiles des Elektrolyten, [A] und [B] die Ionenkonzentrationen bedeuten) bekanntlich von der Natur des Lösungsmittels abnorm stark abhängig ist. Auch für diesen Einfluss des Lösungsmittels kann man — wie das auch schon geschehen ist — postulieren, dass er von der verschiedenen Löslichkeit der Ionen in den verschiedenen Lösungsmitteln bedingt ist. Da man die Löslichkeit der Ionen nicht experimentell bestimmen kann, ist es unsicher, ob die Ausdehnung des Gesetzes auf die Elektrolyten wesentlich neue Einblicke gewähren wird.

Vom Standpunkt der Systematik aus ist dies trotzdem nützlich, denn man gelangt dann zu einer klaren Zweiteilung in der Wirkungsweise der Lösungsmittel. Man hat dann zu unterscheiden einerseits die physikalische Wirkung der Lösungsmittel, wobei diese nur nach Massgabe ihres Volumens wirken. Hier gelten die *van t' Hoff*-schen Gesetze; die fundamentale Grösse ist der osmotische Druck, aus dem alles übrige, Gefrierpunktserniedrigung usw. abgeleitet werden kann. Dem steht dann gegenüber die chemische Wirkung der Lösungsmittel, und die massgebende Grösse, die alle spezifischen Wirkungen — mit Ausnahme der katalytischen Wirkungen, die man noch in gar keinem Zusammenhang bringen kann — erschöpft, ist hier die Löslichkeit, aus deren Grösse sich alle Gleichgewichtsveränderungen monomolekularer oder höhermolekularer Vorgänge bei Elektrolyten oder Nichtelektrolyten, alle Veränderungen fester Stoffe durch Lösungsmittel, rechnerisch ausgewertet werden können. Eine besondere chemische Wirkung der Lösungsmittel, die ihrer Natur nach anderer Art wäre als die Löslichkeit, gibt es nicht.