universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Hand- und Hülfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen

Ostwald, Wilhelm
Luther, Robert

Leipzig, 1902

Einundzwanzigstes Kapitel: Anwendung physiko-chemischer Methoden auf chemische Fragen

urn:nbn:at:at-ubi:2-6392

Einundzwanzigstes Kapitel.

Anwendung physiko-chemischer Methoden auf chemische Fragen.

Konstitutionsbestimmungen. Unter Konstitutions- oder Strukturformel versteht man diejenige chemische Formel, welche in möglichst übersichtlicher Weise vom chemischen Verhalten möglichst vollständig Rechenschaft giebt. Für die Wahl der einen oder anderen Schreibweise sind mithin nur chemische Gesichtspunkte massgebend. Sehr häufig gehen aber Änderungen im chemischen Verhalten mit solchen im physikalischen Verhalten parallel, so dass das physikalische Verhalten häufig Fingerzeige für die Bevorzugung der einen oder anderen Konstitutionsformel geben kann.

Reichhaltige Zusammenstellungen über derartige Beziehungen finden sich bei Van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie (Braunschweig bei Vieweg und Sohn, 1900), Heft III (Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung); Nernst, Theoretische Chemie (2. und 3. Auflage, Stuttgart bei Enke, 1898 und 1900) Seite 266 bis 334 und 468; Graham-Otto, Ausführliches Lehrbuch der Chemie (3. Aufl., Braunschweig bei Vieweg und Sohn, 1898), Bd. I, Abteilung 3 (Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung); Richter-Anschütz, Organische Chemie (9. Aufl., Bonn bei Cohen, 1900), Bd. I, Einleitung; Herz, Über die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. Ahrens, Bd. III, Heft 7 und 8 (1898); Stuttgart bei Enke); Über die Molekulargrösse der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande (daselbst Bd. IV, Heft 10; 1899); Scholtz, Der Einfluss der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen (daselbst Bd. IV, Heft 9; 1899).

An dieser Stelle wird daher eine kurze Übersicht genügen.

1. Durch Ermittelung des Molekulargewichtes, sei es im dampfförmigen, sei es im gelösten Zustande, wird die Auswahl unter den möglichen Formeln sehr stark eingeschränkt.

Hydroxylhaltige Verbindungen in hydroxylfreien Lösungsmitteln zeigen sehr häufig zu grosse (bis dreifache) Molekulargewichte. Da das kleinste Molekulargewicht von Interesse ist, so

sind in solchen Fällen hydroxylhaltige Lösungsmittel (Essigsäure, Phenol, Wasser) anzuwenden.

2. Das Molekularvolum (= Molekulargewicht : Dichte) flüssiger Verbindungen bei ihrem Siedepunkte ist wesentlich additiv, doch üben doppelte oder dreifache Kohlenstoffbindungen, Ringschliessung, Symmetrie, Art der Sauerstoffbindung, einen merklichen Einfluss aus.

Auch auf das Molekularvolum gelöster Stoffe üben Konstitutionsverschiedenheiten einen Einfluss aus.

3. Die Siedepunkte organischer Verbindungen zeigen bei Substitutionen und Additionen sehr häufig gewisse additive Regelmässigkeiten, von denen hydroxylhaltige Stoffe fast immer eine Ausnahme machen. Von Isomeren ist im allgemeinen das symmetrischste das flüchtigste. Bei mehrfacher Substitution in aliphatischen Kohlenwasserstoffketten durch negative Gruppen (Halogene, NO_2 etc. . . .) hat das Isomere, bei dem diese Gruppen „am dichtesten zusammengedrängt sind", den niedrigsten Siedepunkt.

4. Die Kenntnis der Schmelzpunktsregelmässigkeiten, insbesondere die Kenntnis der konstitutiven Beeinflussung, ist zu wenig entwickelt[1]), als dass sich darauf eine Methode der Konstitutionsbestimmung gründen liesse, wohl aber kann der Schmelzpunkt als wertvolles Hilfsmittel zur Identifizierung dienen. Um zu prüfen, ob der Stoff x identisch mit dem bekannten Stoff A ist (der u. a. den gleichen Schmelzpunkt wie x hat), bestimmt man den Schmelzpunkt eines Gemenges von x und A. Wenn x und A identisch sind, ist der Schmelzpunkt gleich dem von x und A, im anderen Falle ist er niedriger.

Es ist zu beachten, dass der Schmelzpunkt polymorpher Formen desselben Stoffes verschieden ist. Der nach Seite 183 durch Auslösen der überkalteten Schmelze bestimmte Schmelzpunkt hängt daher von der krystallographischen Form des hineingebrachten Partikels ab.

5. Das Verhältnis $\frac{\text{Molekulare Verdampfungswärme}}{\text{Absolute Siedetemperatur}}$ hat für die meisten Flüssigkeiten den Zahlenwert von etwa 20.6, wenn man das Molekulargewicht im Dampfzustand nimmt und die Verdampfungswärme in kleinen Kalorien rechnet. Bei hydroxylhaltigen Stoffen ist dieses Verhältnis grösser als 20.6.

In Zusammenhang mit obigem steht die Thatsache, dass die

[1]) Vergl. Nernst und Hesse, Siedepunkt und Schmelzpunkt. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

molekulare Siedepunktserhöhung, d. h. die Siedepunktserhöhung die ein Mol eines Stoffes gelöst in 100 g Lösungsmittel verursacht, für die meisten Lösungsmittel = 0.00096 T. M. ist (wo T die absolute Siedetemperatur, M das Molekulargewicht des Lösungsmittels in Dampfzustand bedeutet) und dass bei hydroxylhaltigen Stoffen der Faktor von T. M. kleiner ist.

6. Die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen sind im wesentlichen additiv, doch machen sich konstitutive Einflüsse insofern bemerkbar, als einfache, doppelte, dreifache Bindung und Ringschliessung durch additive Glieder berücksichtigt werden müssen. Die Verbrennungswärme isomerer Säuren geht parallel mit ihrer Dissociationskonstante.

7. Beim Brechungsexponenten organischer Verbindungen machen sich zahlreiche konstitutive Einflüsse geltend, wie aus der Tabelle Seite 234 ohne weiteres hervorgeht. Noch stärker ist der Einfluss der Konstitution bei der Dispersion.

8. Die Farbe, mit anderen Worten die Lage und Stärke der Absorptionsstreifen hängt in erheblichem Masse von der Konstitution ab, da sie stets an das Vorhandensein gewisser Radikale gebunden ist, so dass Isomere häufig eine verschiedene Farbe zeigen.

9. Ebenso wie die Farbe ist auch das Fluorescenzvermögen in hohem Masse von der Konstitution abhängig.

10. Eine rein konstitutive Eigenschaft ist die Drehung der Polarisationsebene, insofern als diese Eigenschaft an das Vorhandensein eines „asymetrischen Kohlenstoffatoms" gebunden ist.

11. Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie ist bei hydroxylhaltigen Stoffen viel geringer als der normale Wert.

12. Die Absorption elektrischer Wellen von etwa 400 Millionen Schwingungen pro Sekunde hat nur in hydroxylhaltigen Stoffen (mit Ausnahme des Wassers) einen hohen Betrag. Die Dielektrizitätskonstante scheint mannigfache konstitutive Beeinflussungen zu zeigen.

13. Die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit für gleiche Reaktionen sind bei Isomeren häufig sehr verschieden und in gesetzmässiger Weise von der Konstitution abhängig. Es ist dies der quantitative Ausdruck für das, was man qualitativ „chemisches Verhalten" nennt.

Von den speziell auf wässerige Elektrolytlösungen anwendbaren Methoden der Konstitutionsbestimmung seien erwähnt:

14. Bestimmung der Wanderungsrichtung, welche häufig zum Nachweise des Vorhandenseins eines Komplexes dienen kann.

15. Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit, die z. B. bei organischen Ionen deutlich konstitutive Einflüsse erkennen lässt.

16. Bestimmung der Basizität einer Säure.

17. Ermittelung der Dissoziationskonstante (schwacher und mittelstarker Säuren). Bei organischen Säuren ist die Dissoziationskonstante im hohen Masse von der Konstitution abhängig.

18. Die Löslichkeit eines Niederschlages im Überschuss des Fällungsmittels ist stets ein Zeichen für die Bildung eines Komplexes.

19. Durch Ermittelung der E. K. von Konzentrationsketten kann man die Wertigkeit eines Ions resp. dessen abnorme Konzentrationsabnahme bei Zusatz von komplexbildenden Stoffen konstatieren. Der Grad der Komplexbildung sowie die Löslichkeit schwerlöslicher Salze (elektrometrisch gemessen) ist bei Isomeren häufig von der Konstitution abhängig.

Die Untersuchung von Gleichgewichten speziell in wässerigen Lösungen[1]) läuft auf die Bestimmung der Konzentration der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe heraus. Die Anzahl der Unbekannten ist durch die stöchiometrischen Beziehungen beim Umsatz eingeschränkt und kann noch weiter eingeschränkt werden durch die Wahl bekannter Ausgangskonzentrationen. Bei einigermassen verdünnten Lösungen kann die angenäherte Gültigkeit der Gleichgewichtsgleichung innerhalb nicht zu weiter Konzentrationsgrenzen zur ferneren Einschränkung der Zahl der Unbekannten dienen.

Im übrigen gelten für die Konzentrationsbestimmungen dieselben Gesichtspunkte, die Seite 448 erwähnt wurden. Insbesondere sind chemische Methoden mit Vorsicht (Seite 449) zu verwenden. Von den physikalischen Methoden sind folgende in erster Linie probeweise anzuwenden:

1. Eine Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung resp. Siedepunktserhöhung giebt die gesamte Molekularkonzentration der Lösung.

2. Leitfähigkeitsmessungen, besonders wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen bekannt sind, oder sich

[1]) Vergl. Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. **17**, 427 (1895), Grundriss der allgemeinen Chemie, 3. Aufl., Seite 502; Nernst, Die Ziele der physikalischen Chemie Göttingen bei Vanderhoeck und Ruprecht, 1897).

schätzen lassen, sind ein sehr wertvolles Hilfsmittel. Häufig giebt auch der Unterschied der Leitfähigkeiten der Ausgangsstoffe und der Endstoffe Fingerzeige für das Entstehen oder Verschwinden gewisser Ionen.

3. Ebenso können die quantitativen Überführungsbestimmungen das Konzentrationsverhältnis der einzelnen Ionen ergeben, wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen bekannt sind.

4. Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten (auch mit Elektroden zweiter Art) gestattet häufig die Konzentrationen bestimmter Ionen zu ermitteln.

5. Die Konzentration eines bestimmten Ions lässt sich auch durch die Löslichkeitserniedrigung schwerlöslicher Salze mit demselben Ion finden.

6. Die Konzentration von gefärbten oder drehenden Stoffen wird auf (spektro-) kolorimetrischem resp. spektrophotometrischem und polarimetrischem Wege ermittelt.

7. Ein Mittel, das häufig zur Bestimmung der Konzentration bestimmter Stoffe im Gemenge dienen kann, ist die Ermittelung des Teilungsverhältnisses des Stoffes zwischen der gegebenen Lösung einerseits und einem zweiten nicht mischbaren Lösungsmittels andererseits; bei flüchtigen Stoffen tritt an dessen Stelle die Konzentrations- d. h. Partialdruckbestimmung im Dampfraum.

8. Die Konzentrationsbestimmung von Stoffen, die nach einem bekannten Gesetz eine Reaktion katalytisch beschleunigen, kann auch durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen. So z. B. wird die Konzentration von Wasserstoffion in einem Gemenge häufig durch den beschleunigenden Einfluss gemessen, den es auf die Zuckerinversion ausübt. Auch die Konzentrationen (zum Teil sehr geringe) anderer Stoffe lassen sich voraussichtlich auf diese Weise quantitativ messen.

9. Auch wenn ein Stoff an einer zeitlich verfolgbaren Reaktion beteiligt ist, kann man — falls die Geschwindigkeitskonstante bekannt ist — aus der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit, die Konzentration des betreffenden Stoffes finden. Voraussetzung ist, dass die Einstellung des ursprünglichen Gleichgewichtes (welches durch Verbrauch des betreffenden Stoffes verschoben wird) so langsam erfolgt, dass sie im Vergleich zu dem Ablauf der Hilfsreaktion als unendlich langsam angesehen werden kann. Ist dies nicht der Fall, so darf man nur die Anfangsgeschwindigkeit messen.

10. Weniger eindeutig in den zu ziehenden Schlussfolgerungen sind alle Messverfahren, welche sich auf die Ermittelung allgemeiner

Eigenschaften beziehen. Hierher gehören die Ermittelung des Unterschiedes von Dichte, Brechungsvermögen, Reibung, Oberflächenspannung, Gesamtenergie etc. der ursprünglichen Stoffe einer-, des Gleichgewichtsgemenges andererseits. Die Methoden 1, 2 und 3 stehen in gewisser Hinsicht zwischen dieser letzten Methode und den übrigen (4 bis 9), welche sich auf das Vorhandensein spezifischer Eigenschaften gründen.

Beispiele der Anwendung obiger Methoden finden sich unter anderem in den folgenden neueren Arbeiten. Skraup, Wien. Monatsh. Chem. **15,** 775 (1895); Küster, Berl. Ber. **31,** 1847 (1898); v. Ende, Zeitschr. anorg. Chem. **26,** 129 (1901); Abel, daselbst **26,** 380 (1901); Ley, Zeitschr. physik. Chem. **30,** 193 (1899); Winkelblech, daselbst **36,** 546 (1901); Calvert, daselbst **38,** 513 (1901); Hantzsch und Vagt, daselbst **38,** 705 (1901); Koelichen, daselbst **33,** 129 (1900); Gahl, daselbst **33,** 178 (1900); Skirrow, daselbst **37,** 84 (1901); Abegg und Riesenfeld, daselbst **40,** 84 (1902); Donnan, daselbst **19,** 465 (1896); Ogg, daselbst **27,** 285 (1898); Bodländer und Fittig, daselbst **39,** 597 (1901); Smeaton, daselbst (1902); Morse, daselbst (1902).

Anhang.

Verzeichnis der im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig abgehaltenen Ubungen.

1. Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung.

Erforderlich: Gefrierapparat (Fig. 188, Seite 288); Beckmann-Thermometer (Fig. 189, Seite 290); $^1/_{10}{}^0$-Thermometer; thiophenfreies oder durch Ausfrieren gereinigtes Benzol; Kampfer in Stücken; Kaliumchlorid oder -nitrat.

a) Kampfer in Benzol. Reinigen und Vorrichten des Gefrierapparates; Glasröhrchen zur Führung des Rührerstiels (Seite 289); Rührer darf Thermometerkugel nicht reiben. Einstellung des Thermometers (Seite 290); hierbei ist Thermometer bereits in Kork befestigt, da anderenfalls beim Einsetzen leicht Quecksilber im Reservegefäss abreist. Abschlagen des Quecksilbers bei ca. 8°. Abwägen des