

Bestimmung der Moleculargrösse aus dem Verdunstungsvermögen

von

H. Kronberg.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 1. December 1892.)

Angeregt durch die Untersuchungen von v. Babo und Wüllner über die Dampftension von Lösungen habe ich eine neue Methode zur Bestimmung der Moleculargrösse aus dem Verdunstungsvermögen aufgefunden, welche an Vielseitigkeit der Anwendbarkeit und Einfachheit der Ausführung die kryoskopische Methode weit hinter sich lässt. Die Methode stützt sich auf allgemeine Betrachtungen über die Eigenschaften der Oberfläche von Flüssigkeiten, deren Moleküle mit einem geringen Procentsatz von Molekülen anderer Art untermischt sind. Die oberste Schicht von Molekülen in einer solchen Flüssigkeit muss, wenn man sie genau in einer horizontalen Ebene neben einander placirt annimmt, denselben Procentsatz von Molekülen beiderlei Art wie die gesammte Flüssigkeit aufweisen, so dass bei differenten Eigenschaften der beiderlei Moleküle die oberflächliche Molekülschicht einen Maasstab für die ganze Mischung bildet.

Sind nun in einer Flüssigkeit verdampfbare (flüchtige) und nicht flüchtige Stoffe, beziehungsweise Moleküle in einem bestimmten Procentsatz gemischt vorhanden, so liegen an der Oberfläche, wie oben entwickelt, die flüchtigen und nichtflüchtigen Moleküle in genau demselben Procentsatz in einer Horizontalebene nebeneinander, es ist also nur einer dem Procentsatz entsprechenden Menge flüchtiger Moleküle im gegebenen Momente die Gelegenheit zur Verdunstung gegeben, während der Procentsatz nichtflüchtiger Moleküle träge zwischen den flüchtigen Molekülen an der Oberfläche ruht.

Vergleicht man nun mehrere Flüssigkeiten, in welchen je zwei Stoffe, ein flüchtiger und ein nichtflüchtiger, in äquimolekularem Verhältnisse gemischt sind, so ergibt sich, dass alle diese Mischflüssigkeiten in der oberflächlichen Molecularschicht (bei sonst gleichen Verhältnissen, besonders gleichem Quadratinhalt der Oberflächen) denselben Procentsatz der Anzahl von Molekülen der beiderlei Art aufweisen müssen.

Sind die flüchtigen Moleküle in allen zum Vergleich stehenden Fällen gleicher Art, so folgt für diesen besonderen Fall, dass die Gelegenheit zur Verflüchtigung an allen diesen Oberflächen gleich gross sein muss, da bei ihnen ein gleich grosser Procentsatz gleicher flüchtiger Moleküle an der Oberfläche liegt.

Es müssen also z. B. äquimoleculare Lösungen von festen Stoffen in flüchtigen Flüssigkeiten, wie Lösungen von Salzen oder Alkalien in Wasser, oder Alkohol, Lösungen organischer Körper in Wasser, beziehungsweise Alkohol, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Äther u. s. w., Lösungen von Säurehydraten schwer-, beziehungsweise nichtflüchtiger Säuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, in Wasser *ceteris paribus* gleiches Verdunstungsvermögen zeigen, mag man die Verdunstung unter dem Exsiccator über Schwefelsäure, Chlorzink, Ätzkalk oder Chlorcalcium, beziehungsweise anderen Absorptionsmitteln oder unter Ausschluss aller störenden Einflüsse selbst an freier Luft vor sich gehen lassen.

(Bei anderen der genannten Lösungsmittel sind für den Exsiccator zweckmässig andere Absorptionsmittel auszuwählen z. B. für Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.)

Es müssen also, um ein weiteres Beispiel zu geben, zwei organische Verbindungen, in äquimolekularen Mengen in Aceton oder Chloroform zur Lösung gebracht, gleiche Gewichtsverluste der Lösungen ergeben, wenn man letztere unter genau denselben Bedingungen der Verdunstung, z. B. bei gewöhnlicher Temperatur, überlässt und genau nach gleicher Zeitdauer der Verdunstung, z. B. 24 Stunden, wieder wägt. Als Zeitdauer wird dabei die Zeit angenommen, während welcher das Verdunstungsgefäss nicht bedeckt gewesen ist, während es vorher

und nachher durch sorgfältig aufgeschliffene Deckgläser gegen jede Verdunstung geschützt gehalten wird, so dass auch die Zeit, welche zu den Wägungen erforderlich ist, ausser Betracht fallen kann.

Um nun die Moleculargrösse aus dem Verdunstungsvermögen zu bestimmen, bedarf es eines vergleichenden Versuchs mit einer Verbindung von schon anderweit bekanntem Moleculargewicht unter Benutzung desselben Lösungsmittels. Um z. B. die Moleculargrösse einer beliebigen neu dargestellten nicht- oder schwerflüchtigen organischen Verbindung festzustellen, löst man dieselbe in geringem Procentsatz in einem geeigneten Lösungsmittel, je nach Umständen Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Essigäther, Anilin, Toluol, und stellt eine zweite annähernd gleichprocentige Lösung mit demselben Lösungsmittel und einer geeigneten nicht- oder schwerflüchtigen organischen Verbindung von genau bekannter Moleculargrösse, z. B. je nach den Umständen (d. h. besonders den Löslichkeitsverhältnissen beider zu vergleichender Verbindungen) Resorcin, Chinon, Carbazol, Alizarin, Dinitrotoluol, Amidoazobenzol, Harnstoff, Anthracen, Benzanilid, Azobenzol, Hippursäure, Acetophenon, Sulfonal, Antipyrin, Anthrachinon, Hydrochinon, α - und β -Naphtol, α - und β -Naphtylamin, Paratoluidin, *m*- und *p*-Phenylendiamin, Phtalsäure-Anhydrid, Salicylsäure, *p*-Toluidin, her und stellt die Verdunstungsverluste beider Lösungen in Krystallisirschalen von genau gleichem Horizontalschnitts-Inhalt in gleicher Zeit und unter sonst gleichen Bedingungen fest.

Diese Verdunstungsverluste rechnet man auf reine flüchtige Flüssigkeit (100%) um und zieht je beide Werthe von einander ab, um die Verminderungen der Verdunstungsverluste zu erhalten. Diese beiden Verminderungen bei beiden Lösungen verhalten sich umgekehrt wie die Moleculargrössen der gelösten nicht flüchtigen Verbindungen, wonach man, da die eine der Moleculargrössen anderweit bekannt ist, die andere berechnen kann.

Die neue Methode zeichnet sich besonders dadurch aus, dass man ihre Genauigkeit durch Verlängerung der Verdunstungsdauer beliebig steigern kann, während die Genauig-

keit der kryoskopischen Methode im Wesentlichen einer Steigerung kaum fähig ist, wenn man von der selbstverständlichen Anwendung feinsten Thermometer absieht. Ferner ist die Methode nicht wie die kryoskopische durch bequem liegende Erstarrungstemperaturen beschränkt, vielmehr bei der Mannigfaltigkeit der Lösungsmittel und Vergleichskörper viel allgemeiner anwendbar.

Die Grundlagen der vorliegenden neuen Methode zur Feststellung der Moleculargrösse stehen im Einklang zu Untersuchungen, welche neuerdings P. Lesage (Compt. rend. 1892, p. 473) angestellt hat, aus welchen sich speciell für zwei Alkalisalze: Chlorkalium und Chlornatrium ergab, dass die Verdampfungs-Geschwindigkeit der Lösungen bei gleicher Concentration für Chlorkalium grösser ist, als für Chlornatrium (mit kleinerem Moleculargewicht) und bei beiden Lösungen geringer als bei reinem Wasser. Eine einfache Betrachtung über die Relation zwischen Verdunstungs-Vermögen und Verdampfungs-Geschwindigkeit ergibt das von Lesage beobachtete Verhalten der Salzlösungen als nothwendige Folge der eingangs dargelegten Anschauungen.
