Werk

Titel: W. Ostwald: Ueber die Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehungen ...

Autor: A.

Ort: Braunschweig

Jahr: 1889

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0004|log502

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte über die Fortschritte auf dem Gesammtgebiete der Naturwissenschaften.

Unter Mitwirkung

der Professoren Dr. **J. Bernstein**, Dr. **W. Ebstein**, Dr. **A. v. Koenen**, Dr. **Victor Meyer**, Dr. **B. Schwalbe** und anderer Gelehrten

Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

herausgegeben von

Dr. W. Sklarek.

Wöchentlich eine Nummer. Preis vierteljährlich 4 Mark.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

IV. Jahrg. Braunschweig, 27. Juli 1889. **No. 30.**

Inhalt.

Chemie. W. Ostwald: Ueber die Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Constitution derselben. S. 377.

Biologie. H. de Vries: Intracelluläre Pangenesis. S. 379.

Meteorologie. Elias Loomis: Meteorologische Beiträge. Beziehung der Regengebiete zu den Gebieten hohen und niedrigen Druckes. S. 381.

Kleinere Mittheilungen. Isaac Roberts: Photographien der Nebel M 81, 82 und eines Nebelsternes im Grossen Bären. S. 383. — Moureaux: Ueber die Beziehungen zwischen den magnetischen Störungen und dem Erdbeben vom 30. Mai 1889. S. 384. — Friedrich Paschen: Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure erforderliche Potentialdifferenz. S. 384. — Giovan Pietro Grimaldi: Ueber einen galvanischen Strom, den Wismuth im magnetischen Felde giebt. S. 385. — Oliver Lodge: Drehung der Polarisationsebene des Lichtes durch die Entladung einer Leydener Flasche. S. 385. — Em. Marchand: Nothwendigkeit einer Correction für Feuchtigkeit bei gewissen Magnetometer-Aufstellungen. S. 386. — W. Michelson: Ueber die normale Entzündungsgeschwindigkeit explosiver Gasgemische. S. 386. — Berthelot: Ueber den Ursprung der Bronze und über das Zepter von Pepi I., König von Aegypten. S. 387. — Prinz Albert von Monaco: Ueber die Oberflächen-Strömungen des nordatlantischen Oceans. S. 387. — Charles V. Burton: Versuche über Farben-Wahrnehmung; und über eine photoelektrische Theorie des Sehens. S. 387. — K. Pappenheim: Zur Frage der Verschlussfähigkeit der Hoftüpfel im Splintholze der Coniferen. S. 388.

Vermischtes. S. 388.

W. Ostwald: Ueber die Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Constitution derselben.

(Abhandlg. d. math.-phys. Klasse d. Kgl. Sächs. Gesellschaft d. Wissensch., 1889, Bd. XV, S. 95.)

In der in der Ueberschrift genannten, umfangreichen Abhandlung hat Herr Ostwald die Gesammtsumme dessen niedergelegt, was er im Laufe einer Reihe von Jahren experimentell über die elektrolytische Leitungsfähigkeit einer sehr grossen Anzahl organischer Säuren festgestellt hat, und erörtert an der Hand dieses experimentellen Materials die Beziehungen und Gesetzmässigkeiten, welche zwischen dieser physikalischen Constante und der chemischen Constitution der einzelnen Substanzen bestehen.

Nach der Theorie, welche die Herren Arrhenius, van't Hoff und Ostwald über das Wesen der Lösungen aufgestellt haben (Rdsch. III, 477; IV, 198), ist das elektrolytische Leitungsvermögen proportional der Stärke, d. h. der Affinitätsgrösse der einzelnen Säuren. Nimmt man nämlich mit den genannten Autoren an, dass die Säuren in Lösung je nach dem Grade der Verdünnung mehr oder weniger in ihre Ionen gespalten sind, und dass die freien Ionen allein es sind, welche elektrolytische wie chemische Wirksamkeit besitzen, so sieht man ein, dass mit der Steigerung des Leitungsvermögens auch die Intensität der chemischen Affinität wachsen muss. Nun nimmt die Dissociation, und damit auch das Leitungsvermögen der Säuren mit zunehmender Verdünnung zu und nähert sich einem Grenzwerth; aber die einzelnen Säuren streben diesem Ziele mit verschiedener Geschwindigkeit zu, dergestalt, dass bei der gleichen Verdünnung eine starke Säure bereits in viel höherem Grade dissociirt, also dem Grenzwerth weit näher ist als eine schwache. Das allgemeine Gesetz, nach welchem sich die Dissociation vollzieht, ist für alle Säuren dasselbe. Der Ausdruck dieses Gesetzes, welches durch die Erfahrung in weitem Umfange bestätigt worden ist, enthält nur eine Constante — γ — welche von der Natur der einzelnen Säuren abhängt; dieselbe drückt den Grad der Dissociation aus, welcher bei einer bestimmten Verdünnung erreicht ist, liefert also nach dem oben Bemerkten ein Maass für die Stärke der Säuren. Nach Herrn Ostwald's Definition stellt die Constante γ diejenige Verdünnung dar, bei welcher der fragliche Stoff gerade zur Hälfte dissociirt ist. Bei den starken Säuren hat die Constante einen sehr kleinen Werth, während sie bei schwachen Säuren tausende von Litern betragen kann.

Da dieses reciproke Verhältniss zwischen der Grösse der Constanten und der Stärke der Säuren gewisse Unbequemlichkeiten mit sich bringt, so führt Herr Ostwald an Stelle der Constanten γ die neue Constante $k = \frac{1}{2\gamma}$ ein. Die Constante k nimmt mit der Stärke der Säuren zu und ab, man kann daher aus der Grösse

dieser Zahl direct die relative Affinitätsgrösse der betreffenden Säure entnehmen.

Für nahezu 250 organische Säuren hat Herr Ostwald diese wichtige Constante experimentell bestimmt. Die mannigfachen und interessanten Gesetzmässigkeiten, welche Verfasser an der Hand dieses reichen Zahlenmaterials theils mit Sicherheit festgestellt, theils wahrscheinlich gemacht hat, in ihrer Gesammtheit hier zu besprechen, verbietet uns der Raum, doch mögen wenigstens einige Beispiele hervorgehoben werden, um die Bedeutung der gefundenen Ergebnisse erkennen zu lassen.

Die längst bekannte Thatsache, dass die Acidität einer Säure durch den Eintritt sogenannter „negativer" Elemente und Gruppen wie Cl, Br, CN, OH, NO_2 u. s. w. verstärkt wird, findet in den Messungen des Herrn Ostwald mit ganz vereinzelten Ausnahmen eine erneute Bestätigung, und nicht selten erreicht der zahlenmässig festgestellte Einfluss jener negativen Substituenten eine überraschende Höhe. Man vergleiche z. B. die Werthe, welche die Constante k bei den nachfolgenden vier Säuren besitzt: Essigsäure 0,000018, Monochloressigsäure 0,00155, Dichloressigsäure 0,0514, Trichloressigsäure 1,211. Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass der Eintritt eines Chloratomes den Werth der Constanten k bereits auf das 86fache seines ursprünglichen Betrages steigert, während der Unterschied der Constanten für Essigsäure und für die dreifach gechlorte Essigsäure ein ganz ungeheurer ist, denn dieselben verhalten sich etwa wie 1,5 : 1000000.

Vergleicht man weiter, in welcher Weise sich die Constante k für irgend eine Säure ändert, wenn man ein bestimmtes Wasserstoffatom derselben der Reihe nach durch verschiedene Elemente und Radicale ersetzt, so vermag man die relative Negativität der einzelnen Substituenten annähernd festzustellen. Bemerkenswerth ist, dass diesen Bestimmungen zufolge der Nitrogruppe, NO_2, der stärkste Grad von Negativität zukommt, d. h., dass ihr Eintritt die Stärke der Säuren am meisten erhöht.

Die Natur der eintretenden Substituenten ist es jedoch nicht allein, welche in bestimmter Weise auf die Affinitätsgrösse der Säuren einwirkt, sondern nicht minder deutlich macht sich der Einfluss des chemischen Ortes, an dem die Substitution stattgefunden hat, geltend. Im Allgemeinen lässt sich in dieser Hinsicht der Satz aufstellen, dass von mehreren isomeren Säuren diejenige die stärkste ist, in welcher die negativen Substituenten sich räumlich der Carboxylgruppe der Säure am nächsten befinden. Am schärfsten lässt sich diese Thatsache bei den substituirten Fettsäuren, z. B. den halogenirten Säuren, verfolgen; ein α-Substitutionsproduct ist eine bedeutend stärkere Säure als das entsprechende β-Product, und dieses ist wiederum nicht unerheblich stärker als das γ-Derivat; man kann daher unter Umständen direct aus dem gefundenen Werth der Constante k erkennen, ob das Halogenatom in die α-, β- oder γ-Stellung zu der Carboxylgruppe getreten ist. Aehnliche Regelmässigkeiten hat Herr Ostwald bei den ortsisomeren Benzolderivaten gefunden, indem bei Eintritt eines negativen Substituenten im Allgemeinen die Orthoderivate stärkere Säuren sind als die Metaderivate, und diese wieder stärkere als die Paraderivate. Ein gutes Beispiel hierfür liefern die drei isomeren Oxybenzoësäuren, für welche die Constante k folgende Werthe annimmt: *o*-Oxybenzoësäure 0,00102, *m*-Oxybenzoësäure 0,0000867, *p*-Oxybenzoësäure 0,0000286. Die gleiche Reihenfolge ergiebt sich z. B. auch für die drei Phtalsäuren. Indessen liegen bei den aromatischen Verbindungen die Verhältnisse doch nicht so einfach wie bei den fetten Säuren, indem nämlich bei Eintritt gewisser negativer Radicale die Paraderivate sich ähnlich den Orthoderivaten erweisen, und statt ihrer die Metaderivate die letzte Stelle in Bezug auf Acidität einnehmen. Eine Erklärung dieser Abweichungen ist zur Zeit noch nicht möglich und bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Auch bei den geometrisch-isomeren Säuren ist Herr Ostwald bestrebt, gesetzmässige Beziehungen zwischen ihrer Leitfähigkeit und ihrer räumlichen Structur aufzusuchen: in der That scheinen auch hier im Allgemeinen diejenigen Säuren am stärksten zu sein, bei denen die negativen Gruppen in grösster Nähe zu einander, d. h. in diesem Falle über einander liegen, doch machen sich noch andere Einflüsse geltend, welche mehrfache Abweichungen von dem angeführten allgemeinen Grundsatze zur Folge haben.

Zum Schluss sei noch auf eine sehr bemerkenswerthe Perspective hingewiesen, welche Herr Ostwald auf Grund seiner Bestimmungen uns eröffnet. Bei der Untersuchung der Succinanilsäure, $COOH - CH_2 - CH_2 - CO - NH.C_6H_5$, und einer Reihe im Phenyl substituirter Derivate derselben ergab sich nämlich, dass in diesem Falle die Substituenten kaum irgendwelche Wirkung ausüben, indem der Werth von k bei allen Verbindungen nahezu derselbe bleibt. Es wurde oben erwähnt, dass der Einfluss der Substituenten mit wachsender Entfernung von der Carboxylgruppe immer mehr abnimmt. Herr Ostwald nimmt nun an, dass in den substituirten Succinanilsäuren die Grenze, bei welcher eben noch die letzten Spuren der Wirkung sich erkennen lassen, erreicht, ja fast überschritten ist. Die aus ganz anderen Betrachtungen gezogene Folgerung, dass die Wirkung der Molecularkräfte mit der Entfernung sehr schnell abnimmt und schon in unmessbar kleinen Distanzen Null wird, findet an den vorstehend genannten Stoffen eine Bestätigung und zahlenmässige Veranschaulichung. „Es lässt sich sogar schon sagen, dass wir unmittelbar vor der Möglichkeit einer exacten Messung dieser Wirkungsbereiche stehen, da durch die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit dieser molecularen Complexe eine Auswerthung ihrer mittleren Durchschnitte und somit ihrer Dimensionen möglich gemacht zu sein scheint."

Die Bedeutung und das Endziel der besprochenen Untersuchungen charakterisiren wir — wenn auch