

In diesem Falle lässt sich die Titration direct ausführen; die Lösung sollte dabei auf 40 - 50° erwärmt werden.

Es ist vorauszusehen, dass sich das Titantrichlorid für anderweitige quantitative Bestimmungsmethoden eignen wird, welche technisches Interesse haben könnten¹⁾. Wir gedenken in dieser Richtung weitere Versuche anzustellen.

Municipal School of Technology, Manchester.

282. Richard Meyer und Paul Jaeger: Zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach Landsberger.

(Eingegangen am 5. Mai 1903; mitgetheilt von R. Meyer.)

In dem soeben ausgegebenen Hef 6 der Berichte beschreibt A. Lehner (S. 1105) einen modificirten Landsberger'schen Apparat zur Molekulargewichtsbestimmung, bei welchem, ähnlich wie bei einigen früheren Abänderungen desselben Apparates, der Heizdampf das Siedefäss umspült, bevor er in sein Inneres gelangt. Die Haupteigenthümlichkeit des neuen Apparates besteht darin, dass das überdestillirte Lösungsmittel continuirlich in den Dampfentwickeler zurückfließt.

Da wir soeben eine Versuchsreihe zur weiteren Ausbildung des schönen und bequemen Landsberger'schen Verfahrens abgeschlossen haben, so sei es gestattet, nachstehend darüber zu berichten.

Unsere Versuche wurden dadurch veranlasst, dass wir bei der Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen mit Eisessig als Lösungsmittel auf Schwierigkeiten stiessen. Landsberger hat nur Bestimmungen mit niederer siedenden Lösungsmitteln veröffentlicht²⁾, und auch von anderer Seite scheint beim Arbeiten nach seinem Verfahren Eisessig bisher nicht verwendet worden zu sein. Nun bietet aber gerade dieses Lösungsmittel oft besondere Vorzüge, einmal weil es viele Körper löst, die in anderen Flüssigkeiten entweder nicht, oder nicht genügend löslich sind; dann weil es zu denjenigen Solventien gehört, in denen bei der Siedemethode abnorme Molekulargewichte in Folge von Association nicht beobachtet worden sind³⁾.

¹⁾ Während der Drucklegung dieser Mittheilung erhielten wir mit krystalisirtem Indigotin Resultate, die auf die Möglichkeit einer Verwendung des Trichlorids zur quantitativen Bestimmung dieses Farbstoffs schliessen lassen.

²⁾ Diese Berichte 31, 458 [1898]; Zeitschr. für anorg. Chem. 17, 422 [1898].

³⁾ E. Beckmann, Zeitschr. für physik. Chemie 6, 449 [1890].

Die Schwierigkeiten, welche sich dem Landsberger'schen Verfahren bei der Anwendung von Eisessig entgegenstellen, beruhen theils auf der beträchtlichen Differenz zwischen dem Siedepunkte der Essigsäure und der Lufttemperatur, theils auf ihren überaus hygroskopischen Eigenschaften, welche die des wasserfreien Alkohols noch zu übertreffen scheinen; vielleicht wirkt dabei auch ihre relativ geringe Verdampfungswärme¹⁾ mit. Die Folge ist einmal, dass bei der gewöhnlichen Art des Operirens in dem Siedegefässe sich eine zu grosse Menge Essigsäure condensirt, sodass der Versuch garnicht zu Ende geführt werden kann; ferner ist bei der Siedepunktsbestimmung des reinen Lösungsmittels Temperatur-Constanz sehr schwer oder kaum zu erreichen. Ich übergehe die zahlreichen Versuche, welche schliesslich zur Ueberwindung dieser Schwierigkeiten geführt haben²⁾, und wende mich sogleich zu dem Verfahren selbst. Es unterscheidet sich von dem Landsberger'schen in den folgenden Punkten:

1. Der das Siedegefäss umgebende Mantel wird gleich von Anfang an mit einer grösseren Menge des Lösungsmittels beschickt und dieses zum Sieden erhitzt. In Folge dessen erreicht die Flüssigkeit im Siedegefässe schon vor dem Eintritte des Heizedampfes annähernd den Siedepunkt, und während des Versuches wird die Wärmeabgabe nach aussen nahezu vollkommen vermieden.

2. Die im Dampfentwickeler befindliche kalte Luft wird vor Beginn des eigentlichen Versuches durch die Dämpfe des Lösungsmittels in die äussere Luft gejagt, sodass sie garnicht in das Siedegefäss gelangt, und dieses daher auch nicht abkühlen kann.

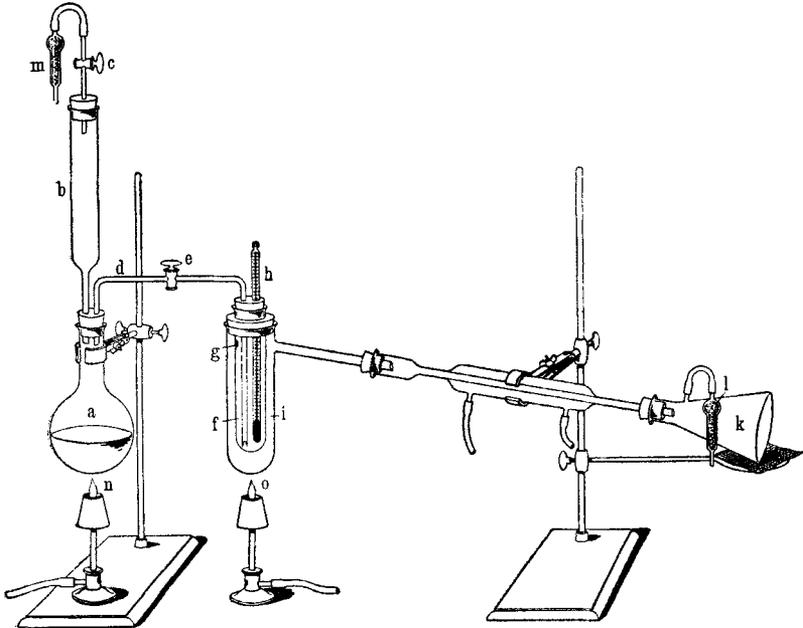
3. Die Siedepunktsbestimmung des reinen Lösungsmittels ersetzen wir durch diejenige einer Lösung, welche eine bekannte Menge der zu untersuchenden Substanz enthält. Es werden also zwei Siedepunktsbestimmungen mit zwei Lösungen verschiedener Concentration ausgeführt. Diese Art zu arbeiten erwies sich als sehr vortheilhaft, da durch sie in beiden Fällen nach Erreichung des Temperaturmaximums das Thermometer wieder sinkt. Es rührt dies daher, dass durch die Condensation der Essigsäuredämpfe die ursprüngliche Lösung verdünnt wird. Im ersten Stadium des Versuches überwiegt die temperatursteigernde Wirkung des eingeleiteten Heizedampfes; hat diese ihr Maximum erreicht, so muss bei weiterem Einleiten, in Folge der fortschreitenden Verdünnung das Thermometer sinken. Der Punkt, bei welchem dieses eintritt, ist leicht und scharf zu fassen.

¹⁾ Sie wurde von Berthelot und Ogier, Ann. Chim. Phys. [5] 30, 400 [1883] zu 84.9 Cal. bestimmt.

²⁾ Sie sind in der Dissertation des Hrn. Jaeger (Braunschweig 1903) ausführlich beschrieben.

4. Es ist Vorsorge getroffen, dass Anziehen von Feuchtigkeit verhindert, bezw. unschädlich gemacht wird.

Der von uns benutzte Apparat unterscheidet sich nur wenig von dem von Landsberger angegebenen, und zwar in folgenden Punkten. In das zweimal rechtwinklig gebogene Rohr *d* ist ein gut eingeschlifener Glashahn *e*¹⁾ eingefügt; der Kork des Dampfentwickelers *a* trägt, statt des Sicherheitsrohres bei Landsberger, ein oben erweitertes Luft-



kühlrohr *b*, welches durch einen Glashahn *c* und das Chlorcalciumrohr *m* mit der äusseren Luft communicirt. Als Vorlage dient eine gewöhnliche Saugflasche *k*, welche mit dem Kühler luftdicht verbunden wird, und deren seitliche Ansatzröhre mit dem Chlorcalciumrohr *l* versehen ist. Um die Condensation in dem Destillirrohr *d* nach Möglichkeit zu verhindern, unwickelten wir dasselbe mit einem wollenen Band. — Das von uns benutzte Thermometer ist für das Intervall von 111—122° in $\frac{1}{20}$ Grade getheilt, seine Ablesung geschah mittels Lupe. Zum Erhitzen dienten Bunsen-Brenner mit Schornstein, Gas- und Luft-Regulirung. Schliesslich fanden wir es zweckmässig, die von dem Beobachter ausgehenden Wärmestrahlen und Luftströmungen durch eine

¹⁾ Bei unserem Apparate steht derselbe horizontal, was für die Handhabung bequemer ist. Der horizontale Theil von *d* ist nur so lang als eben nöthig; in der Figur ist er der Deutlichkeit wegen etwas zu lang gezeichnet.

vor dem Apparate aufgestellte starke Spiegelglasscheibe abzuhalten, und den ganzen Apparat an einem möglichst ruhigen Orte aufzustellen.

Die Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung gestaltet sich folgendermaassen. Man wägt zuerst in der schon von Landsberger beschriebenen Weise den leeren Apparat, bestehend aus dem Siedegefäss *f*, dem Thermometer *h* und der Röhre *d*, nebst dem dazu gehörigen Korke¹⁾. Das freie Ende von *d*, sowie die Oeffnung *g* sind während dieser und der folgenden Wägungen durch kleine Korke verschlossen. Darauf bringt man in das Gefäss *f* die abgewogene Substanz I und 3—4 ccm Eisessig²⁾. Wir verwendeten ein von Kahlbaum bezogenes 99—100-procentiges Präparat, welches unter dem Namen »Eisessig-Kahlbaum« in den Handel gebracht wird. — Darauf setzt man das Gefäss *f* in den mit etwa 75 ccm Eisessig und einigen Bimssteinstückchen beschickten Siedemantel *i*. In den Kolben *a* giebt man 200—250 ccm Eisessig und etwa 10 g bei ca. 300° entwässerten Kupfervitriol³⁾ nebst einigen Bimssteinstücken. Auch in die Vorlage *k* bringt man etwa 10 g wasserfreies Kupfersulfat. Die beiden, mit Talg schwach eingefetteten Hähne *c* und *e* sind zunächst geschlossen. Während man nun den Eisessig in dem Siedemantel *i* zum gelinden Sieden erwärmt, wägt man die Substanz II ab. Sobald die Temperatur in *f* den Siedepunkt der Essigsäure, 118°, nahezu erreicht hat, beginnt man mit dem Erwärmen des Kolbens *a*, wobei man das Chlorcalciumrohr *m* abnimmt und den Hahn *c* öffnet. Der Inhalt von *a* muss schliesslich heftig sieden, sodass die Dämpfe sich im oberen Theil von *b* condensiren. Man schaltet dann die beiden Hähne um. d. h. man öffnet *e* und schliesst *c*. Die Temperatur in *f* fällt darauf zunächst um einige Grade — wohl in Folge Uebertretens der in dem Rohr *d* noch enthaltenen Luft —, sie steigt jedoch sogleich wieder rapide bis zum Maximum, um sofort wieder zu fallen. In diesem Augenblicke schliesst man schnell den Hahn *e*, öffnet *c*, entfernt die Flammen, setzt auf *c* das Chlorcalciumrohr *m* wieder auf und notirt das Maximum. Man lässt nun bei geschlossenem Hahn *e* erkalten und wägt den Apparat. — Darauf bringt man die vorher abgewogene Substanz II in den Apparat zur Lösung I und verfährt wieder in derselben Weise. Nachdem das Maximum notirt ist, wird der Apparat nochmals gewogen.

Um zu erfahren, ob unsere Versuchsanordnung auch für Lösungsmittel mit noch bedeutend höherem Siedepunkte anwendbar ist, wurden auch einige Molekulargewichtsbestimmungen in Anilin ausgeführt.

1) Alle Korke wurden vor ihrer Verwendung mit Eisessig ausgekocht.

2) *f* und *i* haben die von Landsberger angegebenen Dimensionen.

3) Dieser hat einen leichten Stich in's Röhliche, während unvollkommen entwässertes Sulfat schwach grünlich gefärbt ist.

Wir benutzten dazu ein von Kahlbaum bezogenes Anilin aus Sulfat, welches durch Stehen über Aetzkali und darauf folgende Destillation über Natrium entwässert wurde. Die Scala des Thermometers reichte von 177—189°. Die Operation vollzog sich in derselben Weise wie bei der Anwendung von Eisessig, nur konnten das Kupfersulfat und die Chlorcalciumröhren fortgelassen werden; ferner durften in das Gefäß *i* nur 65 cem Anilin gebracht werden.

Die Berechnung der Versuchsergebnisse wird sich am besten an einem Beispiele erläutern lassen. Wir wählen dazu die Molekulargewichtsbestimmung des Acetanilids in Eisessig.

Die beiden Substanzmengen seien mit s_1 und s_2 bezeichnet; die Mengen der Lösungsmittel mit l_1 und l_2 ; die Temperatur-Maxima mit t_1 und t_2 . — Die molekulare Siedepunkterhöhung K der Essigsäure ist 25.3.

$$\begin{array}{r}
 s_1 = 0.5176 \text{ g.} \quad \text{Apparat} + s_1 + l_1 = 135.88 \\
 \text{Apparat leer} = 124.12 \\
 \hline
 s_1 + l_1 = 11.76 \\
 - s_1 = 0.52 \\
 \hline
 l_1 = 11.24
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 s_2 = 1.0844 \text{ g.} \quad \text{Apparat} + s_1 + l_1 + s_2 + l_2 = 144.55 \\
 \text{Apparat} + s_1 + l_1 = 135.88 \\
 \hline
 s_2 + l_2 = 8.67 \\
 - s_2 = 1.08 \\
 \hline
 l_2 = 7.59
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 s_1 + s_2 = 1.6020 \text{ g.} \quad l_1 + l_2 = 18.83 \text{ g.} \\
 t_2 = 119^{4.9/20} = 119.245^{\circ} \\
 t_1 = 118^{10.2/20} = 118.510^{\circ} \\
 \hline
 t_2 - t_1 = \Delta = 0.735^{\circ}
 \end{array}$$

Es ist nun die Concentration der Lösung bei dem ersten Versuche umzurechnen auf die gesammte Menge des bei dem zweiten Versuche vorhandenen Lösungsmittels.

Auf $(l_1 + l_2)$ g Lösungsmittel kommen im Anfang:

$$\frac{(l_1 + l_2)s_1}{l_1} = \frac{18.83 \times 0.5176}{11.24} = 0.8671 \text{ g Substanz.}$$

Subtrahiren wir dies von der Gesammtmenge der angewandten Substanz, so erhalten wir diejenige Substanzmenge, welche die Siedepunkterhöhung vom ersten zum zweiten Versuche bewirkte:

$$s_1 + s_2 - \frac{(l_1 + l_2)s_1}{l_1} = 1.6020 - 0.8671 \text{ g} = 0.7349 \text{ g.}$$

Diese Zahl ist in die Formel für das Molekulargewicht

$$m = \frac{100 \cdot s \cdot K}{l \cdot \Delta}$$

als s einzusetzen. $l = l_1 + l_2$. Es ergibt sich also:

$$m = \frac{100 \times 0.7349 \times 25.3}{18.83 \times 0.735} = 134.5. \quad \text{Ber. } m = 135.$$

Bestimmungen in Eisessig. $K = 25.3$.

	s_1	s_2	l_1	l_2	d	Gef. ^m	Ber.
Acetanilid	0.5176	1.0844	11.24	7.59	0.735	134.5	135
»	0.6191	1.4499	9.13	7.07	1.110	136.5	135
»	0.5659	1.5279	8.44	6.38	1.450	129.5	135
<i>p</i> -Nitrophenol	0.6088	1.0475	6.87	4.57	1.010	140.6	139
»	0.5221	1.2433	8.92	7.49	0.890	139.4	139
Azobenzol	0.5255	1.0403	9.02	7.22	0.545	177.1	182
»	0.5217	1.0984	9.57	6.06	0.715	173.9	182
<i>o</i> -Phenylsuccinamid	0.4298	0.6922	12.63	8.18	0.265	189.9	190
Benzoïn	0.5311	1.2310	9.21	7.67	0.560	211.1	212
»	0.5111	1.2493	9.61	6.41	0.680	211.0	212
Pikrinsäure	0.4860	1.0910	9.84	8.23	0.420	228.2	229
»	0.4817	1.1407	9.42	7.69	0.480	230.3	229
Fluoran	0.3307	1.2570	10.97	7.04	0.490	299.5	300
»	0.5510	1.2242	10.42	7.14	0.405	301.2	300

Bestimmungen in Anilin. $K = 32.2$.

Diphenylamin	0.4958	1.3206	10.99	11.78	0.705	158.2	169
»	0.4802	1.1428	10.83	11.69	0.535	166.9	169
Aminoazobenzol	0.5531	1.5520	11.13	10.22	0.835	188.6	197
»	0.5098	1.6143	10.19	9.21	1.000	191.5	197
Anthrachinon	0.3539	1.2598	12.85	10.22	0.720	189.7	208
»	0.3622	1.2338	10.54	9.10	0.735	205.5	208
Triphenylmethan	0.5884	1.0230	12.08	8.44	0.400	240.0	244
»	0.4541	1.2081	12.11	9.31	0.540	239.1	244

Die Bestimmungen in Eisessig zeigen fast ausnahmslos eine Schärfe, wie sie sonst bei Molekulargewichtsbestimmungen kaum erreicht wird. Die mässige Abweichung beim Azobenzol erklärt sich dadurch, dass dieser Körper, wie sich zeigte, mit Essigsäuredämpfen etwas flüchtig ist. Ebenso konnten wir constatiren, dass das Amidoazobenzol sich mit Anilindämpfen ein wenig verflüchtigt.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.