

358. E. Berl und F. Rau: Über eine Molekulargewichts-Bestimmungsmethode mit dem Gas-Interferometer von Haber-Löwe.

[Aus d. Chem.-techn. u. elektrochem. Laborat. d. Techn. Hochschule Darmstadt.]
(Eingegangen am 8. September 1924.)

Die in Nachfolgendem beschriebene Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten gründet sich auf die Ermittlung der Differenz von Dampfspannungen von reinem Lösungsmittel und gleichem Lösungsmittel, welches den zu untersuchenden Stoff gelöst enthält. Bestimmt man bei konstant gehaltener Temperatur die Dampfspannung eines Lösungsmittels, welches verschiedene Mengen eines Stoffes von bekanntem Molekulargewicht gelöst enthält, und vergleicht man damit die Dampfspannung des gleichen Lösungsmittels mit bestimmtem Gehalte von dem zu untersuchenden unbekanntem Stoffe, so kann man auf Grund der weiter unten vermerkten Ausführungen mit Leichtigkeit das zu messende Molekulargewicht entweder rechnerisch oder graphisch ermitteln. In dem ausgezeichneten Gas-Interferometer von Haber-Löwe¹⁾ besitzt man ein Instrument, das geeignet ist, vorteilhaft für die Messung der Dampfspannungen verwendet zu werden. Allerdings muß dessen Gaskammer aus Glas, am besten mit angeschmolzenen planparallelen Platten bestehen, andernfalls durch Absorption von Lösungsmittel-Dampf durch den Lack oder den Kanadabalsam-Kitt Störungen entstehen, welche die Meßmethode unbrauchbar machen.

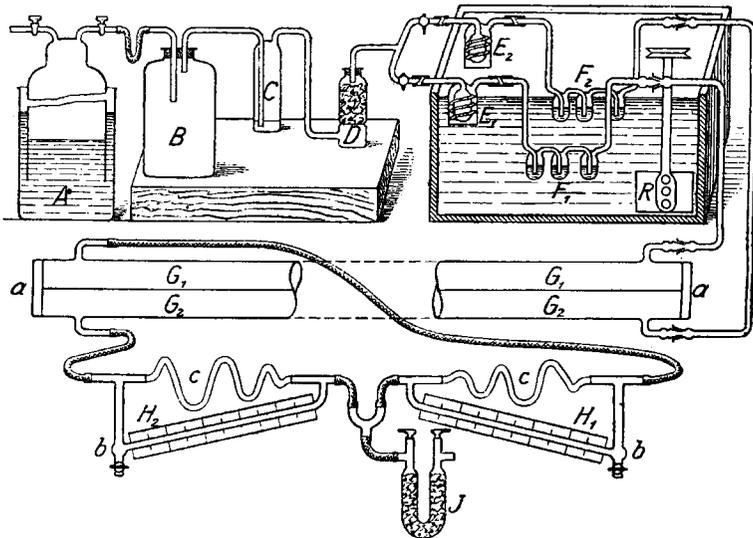
Eingehenderes über die Methode und die zu ihrer Ausführung benützte Apparatur geht aus folgenden Ausführungen hervor: Man leitet zwei Ströme von kohlen säure-freier, trockener Luft durch kleine, am besten dreiteilige Gefäße und belädt die Luft bei durch einen Thermostaten konstant gehaltener Temperatur mit dem Dampf des Lösungsmittels. Es ist notwendig, die Thermostatentemperatur mindestens 2—3 Grade unter der Zimmertemperatur zu halten, um unbedingt Kondensation von Lösungsmittel-Dampf in den den Waschfläschchen nachfolgenden Apparateilen zu vermeiden. Enthalten die beiden Waschfläschchen das gleiche reine Lösungsmittel, dann muß bei vollständig gleicher Beladung des Luftstromes mit dem Lösungsmittel-Dampf sich in dem nachgeschalteten Interferometer der Gangunterschied Null ergeben. Wird in einem der Lösungsmittel der zu untersuchende Stoff gelöst, dann wird die Dampfspannung dieses Anteils herabgesetzt und das Gasinterferometer zeigt, wenn in die eine Kammer desselben der Dampf des reinen Lösungsmittels, in dem anderen Teil der Dampf der Lösung eingeführt wird, einen Gangunterschied, der umso größer ist, je höher die Konzentration an gelöstem Stoff ist. Man kann nun, indem man z. B. verschieden normale Lösungen von Azobenzol in reinem Lösungsmittel herstellt und die Differenz der Dampfspannung dieser Lösungen gegenüber reinem Lösungsmittel bestimmt, eine Beziehung erhalten, welche annähernd eine Gerade gibt, wenn man die Konzentration, ausgedrückt in Normalitäten, als Abszisse wählt, die abgelesenen Trommelteile als Ordinaten aufträgt. Bestimmt man die Dampfspannungs-Differenz eines in bekannter Konzentration im gleichen Lösungsmittel gelösten, zu untersuchenden Stoffes bei gleicher Temperatur, so ergibt

¹⁾ vergl. hierzu Z. Ang. 23, 1393 [1910] und Ztschr. für Instrumentenkunde 30, 321 [1910].

sich aus den gemessenen Trommelteilen rechnerisch oder graphisch, wie weiter unten ausgeführt, leicht das gesuchte Molekulargewicht.

Fig. 1 zeigt den Aufbau der Apparatur. Es wird trockne, kohlenensäure-freie Druckluft in einer Doppelleitung ($E_1 - F_1 - G_1 - H_1$ bzw. $E_2 - F_2 - G_2 - H_2$) durch zwei Greiner-Friedrichs-Fläschchen (E_1 und E_2) — mit reinem Lösungsmittel beschickt — sodann durch die dreiteiligen Absorptionsgefäße (F_1 bzw. F_2), gefüllt mit den zu vergleichenden Lösungen — reines Lösungsmittel einerseits und Lösung des zu untersuchenden Stoffes in demselben Lösungsmittel andererseits —, den Gasinterferometer-Kammern (G_1 bzw. G_2) zugeleitet. Die Druckluft wird einem Glockengasometer (A) entnommen und durch den Druckausgleicher (B) und die beiden mit Lauge und konz. Schwefelsäure beschickten Reinigungsgefäße (C und D) der Doppelleitung zugeführt.

Fig. 1.



Die Vorschaltung von reinem Lösungsmittel bezweckt leichtere Beladung der Luft mit Lösungsmittel-Dampf in den eigentlichen Absorptionsgefäßen, da auf solche Weise auch bei geringer Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels mit Sicherheit völlige Sättigung der Luft mit dem Lösungsmittel-Dampf erreicht wird. Auch wird durch diese Anordnung das lästige Verstopfen der Gaseinleitungsröhren in den Flaschen (F_1 und F_2) durch ausgeschiedene Substanz vermieden. Sämtliche Gefäße (E und F) tauchen in Wasser, das 2—3° unter Zimmertemperatur gehalten wird. Ein Rührwerk (R) sorgt für die Durchmischung des Wassers. Die Rohrleitungen, welche die mit Lösungsmittel-Dampf beladene Luft weiter zur Interferometer-Kammer (G) führen, besitzen capillaren Rohrdurchmesser, um eine raschere Füllung des Instrumentes zu ermöglichen. Zwischen den Absorptionsgefäßen (F) und der Kammer (G) müssen Gummischlauchverbindungen unbedingt vermieden werden, da Kautschuk Dämpfe aufnimmt oder abgibt. Die Rohrleitungen werden durch Glasschliffe verbunden. Aus den Interferometer-Kammern wird sodann das Dampf-Luftgemisch den Strömungsmessern (H_1 bzw. H_2) zugeführt. Hierfür wird ein in der Technik vielbenutzter Apparat angewandt, der den Druckverlust beim Durchströmen durch eine in Zickzackform ausgezogene Capillare mittels eines schiefgestellten, mit Schwefelsäure gefüllten Manometerrohres mißt. Vor jeder Messung ist der Nullstand der Sperrflüssigkeit in der Manometeröhre erneut nachzuprüfen. Hierzu genügt ein Auseinandernehmen der Schlauchverbindungen zwischen

Interferometer-Kammern und den Strömungsmessern. Zur Eichung der beiden Strömungsmesser benötigt man eine Waschflasche und eine Stoppuhr. Man mißt die Sekundenzahl für den Durchgang von beispielsweise 30 Blasen und merkt den Manometerstand am Strömungsmesser an. In gleicher Weise eicht man in Verbindung mit derselben Waschflasche den zweiten Strömungsmesser und merkt wiederum den Stand der Sperrflüssigkeit bei gleicher Blasen-Geschwindigkeit an. Die so bestimmten Manometerstände werden während der Messung beibehalten. Empirische Eichung kann auch durch Durchleiten eines Gases durch beide Kammern des Interferometers erfolgen. Man reguliert die Luftgeschwindigkeiten so lange ein, bis sich kein Gangunterschied mehr zeigt, und merkt sich die Manometerstände. Die Strömungsmesser müssen hinter das Interferometer eingebaut werden, da bei Vorschaltung ein verschieden starker Gegen- druck der Flüssigkeit in den Waschflaschen ein richtiges Anzeigen der Strömungsmesser verhindert. Der Auspuff des Dampf-Luft-Gemisches erfolgt zweckmäßig durch ein mit aktiver Kohle beschicktes Rohr (J).

Die Füllung der Gaskammern mit dem Gas-Luft-Gemisch dauert bei der angewandten Strömungsgeschwindigkeit etwa eine Viertelstunde bis zu konstant bleibender Ablesung.

Das Prinzip der Auswertung der Meßergebnisse ist Folgendes: Azobenzol-Lösungen werden in verschiedener Konzentration (g Azobenzol je 10 ccm Lösungsmittel) hergestellt und ihre Dampfspannung bei 15° (als Druckdifferenz gegenüber reinem Lösungsmittel) durch die Anzahl der abgelesenen Interferometer-Trommelteile festgestellt. Von der zu untersuchenden Substanz werden Lösungen von je 0.300 g in 10 ccm Lösungsmittel hergestellt und deren Dampfspannung in gleicher Weise bestimmt. Es wird nun festgelegt, welchem Azobenzol-Gewicht (G) in 10 ccm der gemessene Dampfdruck der zu untersuchenden Lösung gleichkommt. Dann ist das Molekulargewicht des zu untersuchenden Stoffes gegeben durch die Beziehung:

$$M = \frac{0.300 \times 182.2}{G} = \frac{54.66}{G}$$

Man kommt zum gleichen Ergebnis durch graphische Rechnung. Das Azobenzol-Gewicht in 10 ccm läßt sich in Normalitäten (g/l) ausdrücken. Aus der Normalität ergibt sich aus folgender Tabelle das Molekulargewicht, welches auf Grund der Beziehung:

$$\text{Molekulargewicht (M)} = \frac{30}{\text{Azobenzol-Normalität}}$$

berechnet ist. Wir rechnen, um ganze Zahlen zu erhalten, mit Hundertstel Normalitäten, also

$$M = \frac{30 \times 100}{\text{Azobenzol-} \frac{1}{100} \text{ Normalität}}$$

Zur Herstellung der Azobenzol-Skala berechnen wir die Azobenzol-Einwagen in 10 ccm Lösungsmittel, die den verschiedenen Molekulargewichten entsprechen, nach:

$$\begin{aligned} \text{g Azobenzol} &= \frac{0.300 \text{ g Substanz} \times 182.2}{\text{Mol.-Gew.}} \\ &= \frac{54.66}{\text{unbek. Mol.-Gew.}} \end{aligned}$$

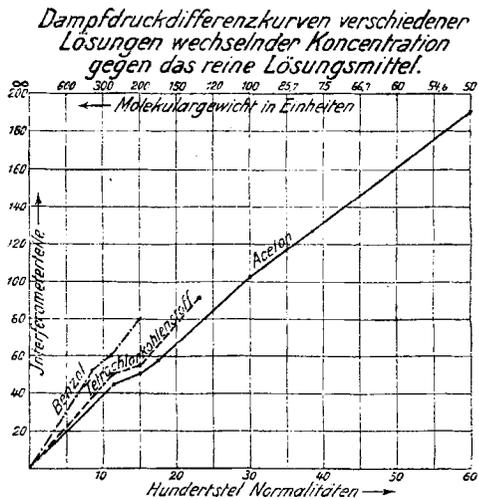
wobei wir die Einwage von 0.300 g Substanz in 10 ccm Lösungsmittel zur 3-proz. Lösung voraussetzen.

Ist die Normalität der Azobenzol-Lösung in Einheiten zu je $\frac{1}{100}$ Normalität	dann ist das Molekulargewicht der gesuchten Substanz	die Azobenzol-Einwaage pro 10 ccm beträgt g	Ausschlag in Trommelteilen		
			Aceton	CCl ₄	Benzol
			als Lösungsmittel		
60	50	1.0932	—190		
40	75				
30	100	0.5466	—102		
24	125				
23.1	130	0.4205		—91	
20	150				
17.6	170	0.3216	— 58		
17.1	175				
15	200	0.2733	— 50	—55	—80
13.3	225				
12	250				
11.5	260	0.2102	— 45		
11.1	270	0.2025		—45	—60
10.9	275				
10	300				
8.6	350	0.1562			—52
7.5	400				
6	500				

Man trägt die Werte der Azobenzol-Normalitäten und die zugehörigen durch Messung ermittelten Dampfspannungen (bzw. Dampfdruck-Differenzen gegenüber dem reinen Lösungsmittel), in Trommelteilen ausgedrückt, als Abszissen- bzw. Ordinatenwerte in ein Koordinatensystem ein und konstruiert daraus das Kurvenbild. Die erhaltenen Werte liegen nahezu auf einer geraden Linie (vergl. Fig. 2).

Betrachtet man Fig. 2, so ergibt sich, daß unter sonst gleichen Umständen Benzol das für die Messung günstigste Lösungsmittel ist, da bei seiner Anwendung bei gleichen Molgewichten sich höhere Trommel-Ablesungen ergeben, als z. B. bei Aceton. Bei der bei diesen Untersuchungen verwendeten 50-cm-Gaskammer lassen sich die Molgewichte von Körpern mit hohen Molgewichten nicht oder nur ungenau bestimmen. Immerhin ist auch, wie an anderer Stelle berichtet werden wird, die Messung des Molekulargewichtes von Stoffen mit Molgewichten über 1000 Einheiten möglich. Solche Messungen werden aber rasch und genau durchführbar sein, wenn die Länge der durchstrahlten Gasschicht erhöht wird, was am besten durch mehrfache Reflexion des Lichtes und dadurch verlängerten Strahlengang

Fig. 2.



erhöht wird, was am besten durch mehrfache Reflexion des Lichtes und dadurch verlängerten Strahlengang

ermöglicht werden kann. Auch könnte an Messungen mit erhöhten Drucken oder bei höheren Temperaturen gedacht werden, wobei in beiden Fällen experimentelle Schwierigkeiten in Kauf genommen werden müßten.

Versuchsergebnisse.

a) Benzol als Lösungsmittel.

Azobenzol-Skala, wiedergebend die Dampfdruck-Differenzen von Azobenzol-Lösungen in Benzol, gemessen gegen reines Lösungsmittel:

Azobenzol in 10 ccm Benzol g	entsprechendes Molekulargewicht	beobachtete Dampf- druck-Differenz gegen reines Benzol in Trommelteilen
0.2733	200	—80
0.2025	270	—60
0.1562	350	—52

Molekulargewichts-Bestimmungen.

0.300 g Hexachlor-äthan (in 10 ccm C_6H_6): —70 Teile entspr. $M = 235$ (ber. Mol.-Gew. 236.7).

0.300 g Pikrinsäure (in 10 ccm C_6H_6): —69 Teile entspr. $M = 237$ (ber. Mol.-Gew. 229).

b) Aceton als Lösungsmittel.

Azobenzol-Skala, wiedergebend die Dampfdruck-Differenzen von Azobenzol-Lösungen in Aceton, gemessen gegen reines Lösungsmittel:

Azobenzol in 10 ccm Aceton g	entsprechendes Molekulargewicht	beobachtete Dampf- druck-Differenz in Trommelteilen
1.0932	50	—190
0.5466	100	—102
0.3216	170	— 58
0.2733	200	— 50
0.2102	260	— 45

Molekulargewichts-Bestimmungen.

0.300 g Nitro-benzoesäure (in 10 ccm Aceton): —53 Teile entspr. $M = 185$ (ber. Mol.-Gew. 167).

0.300 g Pikrinsäure (in 10 ccm Aceton): —47 Teile entspr. $M = 230$ (ber. Mol.-Gew. 229).

c) Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel.

Azobenzol-Skala, wiedergebend die Dampfdruck-Differenzen von Azobenzol-Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff, gemessen gegen reines Lösungsmittel:

Azobenzol in 10 ccm CCl_4 g	entsprechendes Molekulargewicht	beobachtete Dampf- druck-Differenz in Trommelteilen
0.4205	130	—91
0.2733	200	—55
0.2025	270	—45

Molekulargewichts-Bestimmungen.

0.300 g Diphenylamin (in 10 ccm CCl_4): — 64 Teile entspr. $M = 165$ (ber. Mol.-Gew. 169).

0.300 g Hexachlor-äthan (in 10 ccm CCl_4): — 49 Teile entspr. $M = 235$ (ber. Mol.-Gew. 236.7).

359. Erich Schmidt und Günther Malyoth: Zur Kenntnis pflanzlicher Inkrusten (V.).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 13. September 1924.)

Schon mehrfach wurde mitgeteilt¹⁾, daß die pflanzlichen Zellmembranen der höheren Pilze, Archegoniaten sowie Phanerogamen durch wäßriges Chlordioxyd und nachfolgende Behandlung mit Natriumsulfit-Lösung in Inkrusten und Skelettsubstanzen zerlegt werden. Die so dargestellten Skelettsubstanzen verhalten sich gegenüber Chlordioxyd- und Natriumsulfit-Lösungen bestimmter Konzentrationen indifferent, eine Tatsache, die es ermöglicht, einerseits Skelettsubstanzen inkrustenfrei darzustellen, andererseits Skelettsubstanzen wie Inkrusten analytisch einwandfrei zu definieren.

Gemäß dem früher angegebenen Schema²⁾ ist in der pflanzlichen Zellmembran der eine Teil der Hemicellulosen und Pentosane an Chitin bzw. Cellulose, der andere Teil an den von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteil gebunden. Die Frage nach der Verteilung dieser Polysaccharide, ob zur Skelettsubstanz oder Inkruste gehörig, machte es notwendig, erneut zu prüfen, ob das angegebene Chlordioxyd-Verfahren es ermöglicht, völlig unangegriffene Skelettsubstanzen zu gewinnen. Bei dieser Untersuchung fanden die den Aufschluß begleitenden Nebenreaktionen eingehende Berücksichtigung.

Gestützt auf den maßanalytisch erbrachten Nachweis, daß Polysaccharide und die sie aufbauenden Zucker sich mit $\frac{1}{50}$ -Chlordioxyd nicht umsetzen, wurde daher zum Aufschluß pflanzlicher Zellmembranen $\frac{1}{50}$ -Chlordioxyd verwandt. Die so gewonnenen Skelettsubstanzen können demnach von Chlordioxyd nicht angegriffen worden sein. Abgekürzt werden diese als Skelettsubstanzen $\frac{1}{50}$ bezeichnet werden.

Auf derartige, maßanalytisch als inkrustenfrei gekennzeichnete Skelettsubstanzen $\frac{1}{50}$ wirken sowohl höhere Konzentrationen als $\frac{1}{50}$ (= 0.027-proz.) Chlordioxyd, wie auch 2-proz. Natriumsulfit — in Wechselwirkung, wie beim Aufschluß angewandt — nicht ein.

Die obere Grenze der Chlordioxyd-Konzentration, die auf Skelettsubstanzen $\frac{1}{50}$ innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 2\%$ einwirkt, wurde deshalb festgestellt, weil der Aufschluß größerer Mengen Pflanzenmaterials mittels $\frac{1}{50}$ -Chlordioxyds infolge der zu verarbeitenden großen Flüssigkeitsmengen unbequem durchzuführen ist.

Es ist bemerkenswert, daß eine Veränderung der Skelettsubstanz infolge Einwirkung von Chlordioxyd durch Wägung derselben, wie früher³⁾ angenommen wurde, ohne weiteres nicht nachgewiesen werden kann. Vielmehr

¹⁾ B. 54, 1860, 3241 [1921], 56, 23, 1438 [1923].

²⁾ B. 56, 25 [1923]. ³⁾ B. 56, 26 [1923].