

In allen drei Fällen reagiert also das Na des Amalgams mit den Chloriden praktisch nur unter Bildung der freien Nichtmetalle, nicht aber von anderen flüchtigen Chloriden. Der Zn-Lichtbogen ist in dieser Hinsicht ein vorteilhafteres Reduktionsmittel.

126. Alfred Stock und Erich Pohland: Tensimetrische Molekulargewichts-Bestimmungen mit flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 17. Februar 1925.)

Das Molekulargewicht eines gelösten Stoffes läßt sich durch Messung der Tensionsdifferenz zwischen Lösungsmittel und Lösung bestimmen. Bei den verdünnten Lösungen, für die die Lösungsgesetze meist nur gelten, ist die Differenz klein und im allgemeinen schwer mit genügender Genauigkeit zu messen. Deshalb bevorzugt man für die Molekulargewichts-Bestimmung gelöster Stoffe die bekannten Gefrierpunkts- und Siedepunktverfahren. Von der unmittelbaren Tensionsmessung hat man nur selten Gebrauch gemacht. Verwendet man ein verflüssigtes Gas als Lösungsmittel, so kann man einerseits die Tensionsmessung unterhalb Zimmertemperatur vornehmen, wodurch sie sich besonders einfach gestaltet; andererseits lassen sich die Tensionen und damit auch deren Differenz vergrößern, indem man oberhalb des Siedepunktes der Flüssigkeit arbeitet¹⁾. Dabei muß man aber die experimentellen Nachteile in Kauf nehmen, die der in der Apparatur herrschende Überdruck mit sich bringt.

Das Vakuum-Verfahren²⁾, das die Handhabung von Gasen bei völligem Ausschluß von Luft so bequem macht, erlaubt, auch kleine Tensionsdifferenzen bei Arbeitstemperaturen, die unter dem Siedepunkt des verflüssigten Gases liegen, und somit bei Unterdruck in der Apparatur so genau zu messen, daß sie zur Molekulargewichts-Bestimmung dienen können.

Wir sahen uns vor einer solchen Aufgabe bei der Untersuchung des B_2H_6 . Dieses einfachste Borhydrid gibt mit NH_3 eine charakteristische feste Verbindung $B_2H_6 \cdot 2NH_3$, die sich in flüssigem NH_3 leicht löst. Für die Strukturaufklärung der Borverbindungen war es wünschenswert, die Molekulargröße dieser Verbindung in der Lösung festzustellen. Das hierbei von uns verwendete Verfahren kann allgemein für die tensimetrische Molekulargewichts-Bestimmung mit verflüssigten Gasen als Lösungsmittel empfohlen werden.

Der wesentliche Teil der Apparatur ist in Abbildung 1 wiedergegeben. In Rohr A befindet sich bei der Tensionsmessung reines verflüssigtes NH_3 , in B die NH_3 -Lösung des zu untersuchenden Stoffes. A und B sind 12 mm weit und möglichst dünnwandig;

¹⁾ Joannis, C. r. 115, 820 [1892]; Kraus, Am. Soc. 30, 1202 [1908]. Beide Arbeiten betreffen die Molekulargröße der Alkalimetalle in der Lösung in flüssigem Ammoniak. Tensionsmessung bei 0° oder Zimmertemperatur, also bei 4–8 Atmosphären Druck, mit Differential-Quecksilbermanometer; Tensionsdifferenzen von 10–90 mm. — Dies sind unseres Wissens die einzigen Veröffentlichungen über tensimetrische Molekulargewichts-Bestimmungen mit verflüssigten Gasen als Lösungsmittel.

²⁾ vergl. die zusammenfassende Beschreibung: B. 54 (A), 142 [1921].

sie stehen etwa 5 mm voneinander ab. Der elektromagnetisch bewegte Rührer C³⁾ erleichtert zunächst die Auflösung der Substanz und gewährleistet beim Versuche selbst die dauernd gleichmäßige Zusammensetzung der Lösung. Durch Schliff D (Quecksilberdichtung) werden die zu lösenden Stoffe in B hineingebracht. A und B stehen mit den beiden 12 mm weiten Schenkeln E und F des Differential-Quecksilbermanometers in Verbindung. Dessen unterer U-förmiger, nur wenige Millimeter weiter Teil G dient zugleich als Ventil. Man schließt es, indem man das unterste Stück von G mit Kohlendioxyd-Aceton kühlt, so daß das Quecksilber dort erstarrt. Dies ist notwendig, wenn NH₃ nach oder aus A und B destilliert wird. Andernfalls würden die hierbei unvermeidlichen starken Druckschwankungen das Quecksilber in einem der Manometerschenkel in die Höhe schleudern können. Die Quecksilber-Schwimmerventile H und I führen zur Vakuum-Apparatur, in der das reine NH₃ aufbewahrt und in der auch die Menge des bei der einzelnen Bestimmung für die Herstellung der Lösung dienenden NH₃ gemessen wird⁴⁾. Die Druckdifferenz

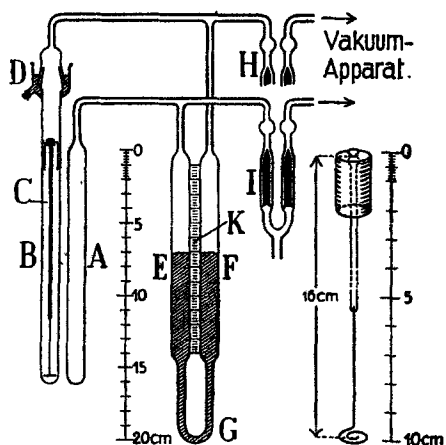


Fig. 1.

zwischen beiden Manometerseiten wird auf dem lotrecht stehenden Spiegelmaßstab K mit bloßem Auge oder besser mit einer Fernrohr-Lupe auf $\frac{1}{10}$ mm abgelesen.

A und B tauchen bei der Messung 15 cm tief in ein Kühlbad von CO₂-Aceton ein; 10 cm weites, 25 cm tiefes Vakuumgefäß; kräftiges Rühren mit dem in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen und abgebildeten (Abb. 2) elektrischen Rührer; Temperaturmessung mit NH₃-Tensionsthermometer⁵⁾. Das Tensionsthermometer ergibt zugleich die Tension des reinen NH₃ bei der Arbeitstemperatur; infolgedessen ist es unnötig, hierfür ein besonderes Manometer an der Apparatur anzubringen. Für die Molekulargewichts-Berechnung kommt es viel weniger auf genaue Messung der Temperatur und des NH₃-Druckes als auf die genaue Bestimmung der Druckdifferenz an. Anfangs versuchten wir, die Badtemperatur durch Nachtragen von festem CO₂ konstant zu halten. Dies bewährte sich nicht, da trotz kräftigsten Rührens im Kühlbad Temperaturschwankungen auftraten, die einwandfreie Tensionmessungen unmöglich machten⁶⁾. Die Güte der Tensionmessungen hängt völlig von der Gleichmäßigkeit der Temperatur innerhalb des ganzen Kühlbades ab, da natürlich eine kältere Stelle, und sei sie noch so klein, die Tension sofort beeinflusst. Darum dürfen auch die Rohre A und B nicht zu dicht

³⁾ Die Nebenzeichnung zeigt ihn in größerem Maßstabe. Der 2 mm dicke Glasstab trägt unten einen 0.8 mm dicken Pt-Draht, oben einen von zwei knopfartigen Verdickungen gehaltenen leichten Zylinder aus möglichst dünnem Weicheisen-Blech. Elektromagnetisch bewegt mittels des von Beckmann, Ph. Ch. 44, 171 [1903], angegebenen Metronom-Unterbrechers.

⁴⁾ Hinsichtlich der experimentellen Einzelheiten muß auf die früheren Veröffentlichungen verwiesen werden.

⁵⁾ Z. El. Ch. 29, 354 [1923].

⁶⁾ Die Tensionen in A und B stimmten nicht genau überein, wenn beide reines NH₃ enthielten.

aneinander stehen; ist der Zwischenraum zu eng, so entzieht sich dort die Kühlflüssigkeit der Wirkung des Rührers. Indem wir die Temperatur des Kühlbades, ohne CO_2 nachzutragen, bei starkem Rühren langsam steigen ließen (höchstens $\frac{1}{10}^\circ$ je Minute), bekamen wir befriedigende Ergebnisse. Die Tensionen änderten sich auch bei Umkehrung der Rührer-Richtung nicht. Die Versuchstemperatur lag bei etwa -35° , entsprechend 70 cm NH_3 -Tension.

Die Bewegung des inneren Rührers C beeinflusste die Tension der Flüssigkeit in B nur dann merklich (Zuführung von Wärme durch den Pt-Draht), wenn die Flüssigkeitsmenge unter $\frac{1}{2}$ ccm hinunterging.

Es steht übrigens nichts im Wege, auch mit dieser Apparatur oberhalb des Siedepunktes des NH_3 und mit innerem Überdruck zu arbeiten. Der Hg-gedichtete Schliff D ist dann durch eine Marineleim-Dichtung oder durch Verblasen der Glasteile zu ersetzen.

Das NH_3 wurde der Bombe entnommen und in der Vakuum-Apparatur durch fraktionierte Kondensation gereinigt. Das für die Versuche benutzte NH_3 war völlig einheitlich; bei der Fraktionierung stimmten die Tensionen aller Fraktionen untereinander und mit den Angaben des NH_3 -Tensionsthermometers genau überein.

Dieses reine NH_3 , etwa 2 l, wurde in einem mit der Vakuum-Apparatur verbundenen und mit Manometer versehenen Kolben von bekanntem Volumen aufgehoben und nach Bedarf in A und B hineindestilliert. Die Mengen ergaben sich aus der Manometerstellung und der Temperatur des Vorratskolbens. Bei Feststellung der NH_3 -Menge der Lösung wurde berücksichtigt, daß von dem gemessenen und in B hineingebrachten NH_3 ein Teil das Gefäß B und die anstoßenden Rohre als Dampf erfüllte. Die Volumina der betreffenden Apparaturstücke waren bekannt. Bei der Tensionsmessung befanden sich in A und B je $\frac{1}{2}$ –3 ccm Flüssigkeit. Nach Erledigung einer Messung engten wir die Lösung in A durch Abdestillieren von NH_3 ein und maßen die Tensionsdifferenz auch an Lösungen stärkerer Konzentration. Unmittelbar vor dem Ablesen des Manometers E-F mußte der Innenrührer abgestellt werden, um die Quecksilberkuppen zur Ruhe zu bringen. Die Außenrührung störte die Ablesung nicht; sie wirkte vielmehr günstig, indem sie das Kleben des Hg im Manometer verhinderte. Das Zurückdestillieren des NH_3 aus den ziemlich engen Gefäßen A und B in die Vakuum-Apparatur geschah mit besonderer Vorsicht⁷⁾, um die Apparatur nicht durch stoßweises Aufsieden des NH_3 zu gefährden.

Für die Berechnung der Molekulargewichte (M) diente die Formel: $M = (17 \cdot S \cdot p) / (L \cdot \Delta p)$ ($17 =$ Molekulargewicht des NH_3 ; $S =$ g gelöster Stoff; $L =$ g Lösungsmittel; $p =$ Dampfdruck des reinen Lösungsmittels; $\Delta p =$ Dampfdruck-Differenz zwischen Lösungsmittel und Lösung).

Zur Prüfung des Verfahrens bestimmten wir zunächst das Molekulargewicht von Harnstoff („Marke Kahlbaum“). Harnstoff löst sich leicht in flüssigem NH_3 . Wie Franklin und Kraus⁸⁾ nach dem Siedeverfahren fanden, entspricht M bei verdünnten Lösungen dem theoretischen Wert 60, bei konzentrierteren steigt es infolge Assoziation der Harnstoffmoleküle stark an.

⁷⁾ Das NH_3 wurde bei -65° in eine U-Rohr-Vorlage von -80° destilliert.

⁸⁾ Am. 20, 836 [1898].

Von mehreren übereinstimmenden Messungsreihen sei eine angeführt:

In A: 33.3 mg Harnstoff.

	I	II	IIIa	IIIb ^{a)}
g NH ₃ :	1.137	0.587		0.264
g Harnstoff				
in 100 g NH ₃ :	2.9	5.7		12.6
p in mm:	672 674 ^{1/2} 676	683 691 700 ^{1/2}	682 684 686	686 687 687
Δp in mm:	5.3 5.4 5.3	9.8 9.9 10.1	18.3 18.4 18.4	18.3 18.3 18.5
M:	63.1 62.2 63.5	67.2 67.3 66.9	79.9 79.7 80.0	80.4 80.5 79.6
Mittel von M:	62.9	67.1		80.1

Die M-Kurve (Abb. 2) führt für die verdünntesten Lösungen genau auf den theoretischen Wert M = 60.

Wir benutzen das Verfahren nun, um zu prüfen, ob die NH₃-Lösung des B₂H₆, 2 NH₃ einfache oder polymerisierte B₂H₆-Moleküle enthält.

Das B₂H₆, 2 NH₃ wurde im Gefäß A hergestellt. Es bildet sich, wenn man B₂H₆ und überschüssiges NH₃ in der Kälte zusammenbringt und den NH₃-Überschuß bei Zimmertemperatur entfernt, genau mit der theoretischen Zusammensetzung, wie wir aus vielen, an anderer Stelle zu beschreibenden Versuchen wußten.

Wir kondensierten 17.5 ccm (gasförmig; 0°, 760 mm) reinstes B₂H₆, entspr. 0.0216 g, mit flüssiger Luft in der äußersten Spitze von A und darüber das NH₃. Beim langsamen Erwärmen erfolgte die Anlagerung des NH₃ an

das B₂H₆ und alsbald auch die glatte Auflösung des festen B₂H₆, 2 NH₃ im überschüssigen flüssigen NH₃. Die Lösung war hinreichend beständig; im Laufe der Versuche entwickelte sie so geringfügige Spuren Wasserstoff, daß diese die Tensionsmessungen nicht im geringsten störten.

Wir lassen alle Versuchsdaten folgen, um die Genauigkeitsgrenzen des Verfahrens zu kennzeichnen:

0.0216 g B ₂ H ₆ .	Ia	Ib ^{a)}	II
g NH ₃ :		1.907	0.875
g B ₂ H ₆ in 100 g NH ₃ :		1.13	2.47
p in mm:	686 709 725	738 754 766	457 464 469 477
Δp in mm:	5.4 5.6 5.6	5.7 5.7 5.8	8.5 8.7 8.6 8.7
M (ber. f. B ₂ H ₆ :27.6 ¹⁰⁾):	24.5 24.4 24.9	24.9 25.5 25.4	22.6 22.4 22.9 23.0
Mittel von M:		24.9	22.7
	IIIa	IIIb ^{a)}	IV
g NH ₃ :		0.369	0.343
g B ₂ H ₆ in 100 g NH ₃ :		5.85	6.30
p in mm:	702 716 728	646 ^{1/2} 657 670 687 ^{1/2}	679 685 699 707 715
Δp in mm:	34.1 35.0 35.9	31.3 31.8 32.7 32.9	34.7 35.5 36.6 37.0 37.8
M:	20.5 20.4 20.2	20.6 20.6 20.4 20.8	21.0 20.7 20.5 20.5 20.3
Mittel von M:		20.5	20.6

^{a)} Rühren in umgekehrter Richtung wie bei a.

¹⁰⁾ Der Einfachheit halber beziehen wir die Berechnung auf das gelöste B₂H₆. Bei der Berechnung der Menge des als Lösungsmittel dienenden NH₃ ist das an B₂H₆ gebundene NH₃ berücksichtigt.

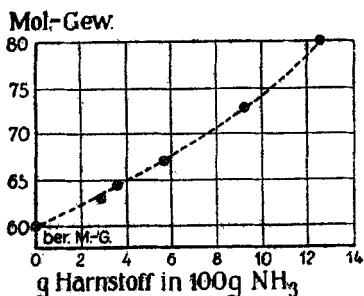


Fig. 2.

Die zeichnerische Extrapolation von M auf unendliche Verdünnung (Abb. 3) ergab unzweideutig, daß das NH_3 -Anlagerungsprodukt in der Lösung die einfachen Moleküle B_2H_6 enthält.

Wenn M hier mit steigender Konzentration der Lösung scheinbar kleiner wird, so ist dies, wie in vielen ähnlich liegenden Fällen bei wäßrigen Lösun-

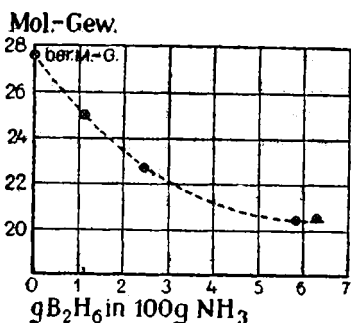


Fig. 3.

gen, zweifellos dadurch zu erklären, daß die Verbindung $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3$, die fest genau dieser Zusammensetzung entspricht, im flüssigen NH_3 gelöst, noch weiteres NH_3 anlagert. Dies macht sich bei den verdünnten Lösungen kaum bemerkbar, während es bei den konzentrierteren die Menge des freien Lösungsmittels sehr merklich verringert, die Konzentration größer macht, als man unter Voraussetzung der Formel $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3$ annimmt, und das scheinbare Molekulargewicht verkleinert. Nach den obigen Versuchsdaten kann man annehmen,

daß 1 Mol. B_2H_6 in der Lösung etwa 10 Mol. NH_3 bindet. In der beschriebenen Form ausgeführt, kommt die tensimetrische Molekulargewichts-Bestimmung den üblichen Verfahren an Genauigkeit mindestens gleich.

127. Allan Bernton: Über aliphatische Phosphinsäure-oxysäuren, I: Phosphinsäure-oxy-propionsäure.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Laborat. d. Universität Stockholm.]

(Eingegangen am 19. Februar 1925.)

Gelegentlich einer größeren, von Hrn. Prof. H. v. Euler veranlaßten Untersuchung, welche die Kupplung von Aminosäuren mit Phosphorsäure zum Gegenstand hat¹⁾, habe ich es notwendig gefunden, zuerst die entsprechenden Oxysäuren darzustellen. Drei Phosphorsäure-Derivate, nämlich die der Ameisensäure, der Essigsäure und der Propionsäure, sind von P. Nylén²⁾ durch Umsetzung von halogensubstituierten Säuren entweder mit Natriumdiäthyl- oder mit Triäthylphosphit dargestellt worden. Ich habe nun versucht, Oxysäuren darzustellen, und zwar mit anderer Methodik, und dabei gefunden, daß Conant³⁾ eine Methode angegeben hat, die brauchbar sein dürfte. Anknüpfend an die alte Beobachtung von Fossek⁴⁾, der die Bildung der oxyäthyl-phosphinigen Säure aus Acetaldehyd und Phosphor-trichlorid studierte, haben Conant und Mitarbeiter mehrere Verbindungen von Phosphor-trichlorid mit verschiedenen Aldehyden und Ketonen dargestellt. Nach diesen Arbeiten ist es sehr wahrscheinlich, daß die Methode für Aldehyd- und Ketogruppen allgemein ist. Darum habe ich sie an einer Ketosäure, der Brenztraubensäure, geprüft und dabei gefunden, daß diese Säure, wie vorauszusehen war, mit Phosphor-trichlorid bei Zusatz von Essigsäure eine Verbindung gibt, die sich als Phosphinsäure-

¹⁾ Bernton, B. 55, 3361 [1922]. ²⁾ B. 57, 1023 [1924].

³⁾ Am. 1920—23. Conant und Mitarbeiter. ⁴⁾ M. 7, 3 [1886].