

Über eine einfache Mikromolgewichtsbestimmung

Von

Karl Schwarz

Aus dem Ersten Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Anlässlich der Untersuchung von Elektrolyten in nicht-wässrigen Lösungsmitteln wurde die isotherme Destillation zur exakten Bestimmung des osmotischen Koeffizienten versucht und als brauchbar befunden; jedoch sind die diesbezüglichen Versuche noch nicht abgeschlossen. Das Wesen der Methode reizte, sie zu einer Mikromethode auszuarbeiten, und es sollen die diesbezüglichen Ergebnisse an dieser Stelle dargelegt werden.

Das Prinzip ist folgendes: Gleichmolare Lösungen zeigen bei gleicher Temperatur gleichen Dampfdruck (Nichtflüchtigkeit des Gelösten vorausgesetzt); bringen wir verschiedenmolare Lösungen durch die Dampfphase in Verbindung, so muß so lange Lösungsmittel aus der verdünnten zur konzentrierten übergehen, bis die molare Konzentration beider Lösungen gleich ist. Warten wir nun bis zum praktischen Einstellen des Gleichgewichtes, so können wir durch bloße Konzentrationsbestimmung das Verhältnis der Molgewichte erhalten; ist ferner eines der Molgewichte bekannt, so läßt sich das zweite daraus berechnen. Auf demselben Prinzip beruht die bekannte mikroskopische Methode von B a r g e r¹ und von R a s t², nur warten die genannten Autoren die Einstellung des Gleichgewichtes nicht ab, sondern sie arbeiten mit bekannten Vergleichslösungen und beobachten die Richtung, in der die Destillation stattfindet.

Wesentliche Bedingung zur praktischen Einstellung des Gleichgewichtes ist völlige Gas- und Luftfreiheit der Dampfphase wie Temperaturgleichheit beider Lösungen.

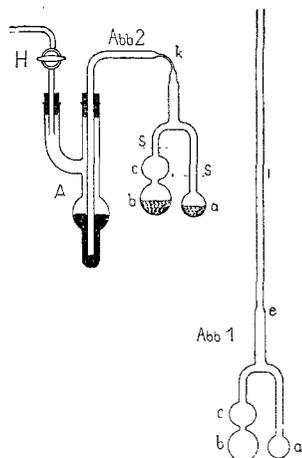
Es sei die verwendete Apparatur beschrieben: die Versuchsgefäße hatten die auf Abb. 1 ersichtliche Form; die Kugel *a* faßte rund 6 cm^3 , *b* 15 cm^3 und *c* etwa 12 cm^3 ; der äußere Durchmesser des T-Stückes betrug 9 mm , bei *e* war ein schwächeres Rohr, Durchmesser 7 mm , angesetzt, dessen Länge 32 cm betrug. Zweck der Kugel *c* ist, beim Auskochen ein Überspritzen der Lösung zu verhindern.

Die Ausführung eines Versuches gestaltet sich nun folgendermaßen: Zuerst werden etwa 0.05 g der Vergleichssubstanz von bekanntem Molgewicht (in den vorliegenden Versuchen

¹ B a r g e r, Ber. D. ch. G. 37, 1904, S. 1754.

² R a s t, Ber. D. ch. G. 54, 1921, S. 1979.

wurde ausschließlich Benzyl verwendet) in ein kurzes, möglichst dünnwandiges Röhrchen genau eingewogen; durch entsprechendes Neigen und saches Klopfen gelingt es leicht, dieses durch das Rohr 1 (Abb. 1) in das Doppelkugelgefäß gleiten zu lassen; dann werden von der zu untersuchenden Substanz 1—5 mg genau eingewogen und auf dieselbe Weise in die Kugel *a* gebracht; hierauf bringt man, am besten mit Hilfe einer Pipette, etwa 5 cm^3 Lösungsmittel in das Gefäß *b* und etwa $\frac{1}{2}\text{ cm}^3$ in die Kugel *a*. Unter ständigem Drehen wird jetzt bei *e* in der Flamme erhitzt und nach dem Erweichen des Glases unter gleichzeitigem Biegen zu einer nicht allzu dünnen U-förmigen Kapillare ausgezogen. Mit Hilfe eines Gummistopfens wird, entsprechend Abb. 2, das Rohrende *l* an das Gefäß *A* angeschlossen. Die Quecksilberfüllung hat den Zweck, einerseits ein Zurückdiffundieren von Luft zu verhindern, andererseits eine Kontrolle des Auskochens zu ermöglichen; das Rohr nach dem Glashahn *H* führt zu einer Wasserstrahlpumpe.



Zuerst wird bei geschlossenem Hahn *H* die Pumpe in Tätigkeit gesetzt, dann durch langsames und vorsichtiges Öffnen des Hahnes die Luft aus dem ganzen Apparat abgesaugt; gleichzeitig beginnt das Lösungsmittel zu verdampfen, wodurch die Luft vollständig verdrängt wird. Um Überhitzen und Stoßen zu vermeiden, genügt es, das Kugelgefäß, das infolge der bloßen Befestigung am Gummistopfen wie auch durch die Elastizität der Glaskapillare leicht beweglich ist, durch lebhaftes, aber leichtes Klopfen mit den Fingern zu erschüttern; andererseits läßt sich die Verdampfungsgeschwindigkeit durch Stellen des Hahnes leicht regulieren, so daß auch bei ganz geringer Übung jedes allzu lebhaftes Aufsieden und damit verbundenes Überspritzen der Lösungen vermieden werden kann. Durch sehr vorsichtiges Anwärmen mit einer kleinen Flamme, wobei jedes starke Erhitzen zu vermeiden ist, wird aus *a* alles Lösungsmittel vertrieben. Nun ist auch bereits alle Luft aus dem Apparat verdrängt und es wird bei *k* abgeschmolzen. Man kann sich noch von der Luftfreiheit überzeugen, indem man zunächst den Hahn *H* schließt, dann die Verbindung zur Pumpe unterbricht und durch langsames Öffnen des Hahnes Luft in *A* eintreten läßt; war wirklich alles luftfrei, so wird das jetzt in *l* aufsteigende Quecksilber das Rohr zur Gänze erfüllen. Meist bleibt nur ein winziges Luftbläschen übrig.

Das abgeschmolzene Gefäß wird am besten an der senkrechten Rührung eines Thermostaten von Zimmertemperatur be-

festigt, wo man es mindestens 24 Stunden beläßt; steht kein Thermostat zur Verfügung, so kann man ein mit Wasser gefülltes Dewarsches Gefäß verwenden. Diese Anordnung erfordert jedoch mindestens 48 Stunden zur Gleichgewichtseinstellung.

Ist das Gleichgewicht eingestellt, so wird zunächst nur die Spitze mit der abgeschmolzenen Kapillare aus dem Wasser gezogen, abgetrocknet und aufgeschnitten. Die nun eintretende Luft verhindert eine, sonst beim Herausnehmen unvermeidliche Destillation durch Handwärme; nach dem Herausnehmen und Trocknen wird bei s (Abb. 2) abgeschnitten und die Kugelgefäße in passenden Wäggläsern zur Wägung gebracht; hierauf wird in einem Trockenschrank das Lösungsmittel verdampft und wieder gewogen. Aus der Differenz berechnet sich die Menge Lösungsmittel.

Hiemit sind alle Werte für die Berechnung des Molgewichtes bekannt. Es gilt dafür die Formel:

$$M = \frac{p_1 \cdot Mv \cdot P_2}{p_2 \cdot P_1}$$

Dabei bedeutet:

- M gesuchtes Molgewicht,
- p_1 Menge der untersuchten Substanz,
- p_2 Menge der Vergleichssubstanz,
- P_1 Menge Lösungsmittel der Substanz,
- P_2 Menge Lösungsmittel der Vergleichssubstanz,
- Mv Molgewicht der Vergleichssubstanz.

Als Lösungsmittel wurden insbesondere Azeton, dann Benzol und Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Die meisten Versuche wurden in einem Thermostaten von 15° , dessen Temperatur auf 0.02° konstant war, vorgenommen. Zwei Versuche wurden in einem leeren Dewarschen Gefäß vorgenommen, was sich als unzweckmäßig erwies; die restlichen in mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllten Dewarschen Gefäßen.

Bei den in nachstehender Tabelle angeführten Versuchen wurde ausschließlich Benzyl (Mv 210) als Vergleichssubstanz verwendet; die Konzentration der Lösung war im Durchschnitt 0.1 Mol im Liter. Versuche, mit der Konzentration herunterzugehen, scheitern daran, daß dadurch die Zeit zum Einstellen des Gleichgewichtes sehr stark verlängert wird; es lassen sich aber auch bei sehr kleinen Substanzmengen die Lösungsmittelmengen genau bestimmen, wenn die Konzentration 0.1 ist.

In der Tabelle ist der Reihe nach angegeben: Versuchsdauer in Stunden, Lösungsmittel, Substanz, Menge der Substanz in mg , gefundenes und nach der chemischen Formel berechnetes Molgewicht. In der letzten Spalte bedeutet Th im Thermostaten, Dl im Dewarschen Gefäß leer, Dw im Dewarschen Gefäß mit Wasser.

Die Genauigkeit der Resultate ist aus den Tabellen ersichtlich; es scheint jedoch, daß die untereinander übereinstimmenden größeren Abweichungen beim Diphenylamin und *p*-Nitrophenol nicht in der Methode begründet seien.

Bei den Versuchen, bei denen die Zeitdauer zur Einstellung des Gleichgewichtes unzureichend war, ist die Zeitangabe unter „ „ gesetzt.

Versuchstabelle.

Zeit	Lösungsmittel	Substanz	Subst.- Menge in <i>mg</i>	Molgewicht		Anmerkung
				Ber.	Gef.	
„4“	Benzol	Azetyltriiodphenol	4·4	514	557	<i>Th</i>
„14“	„	<i>p</i> -Nitroanisol	2·8	153	166	<i>Th</i>
48	„	<i>m</i> -Dinitrobenzol	4·86	168	167	<i>Th</i>
48	„	<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd	6·95	151	154	<i>Th</i>
26	CCl ₄	Diphenylamin	2·34	169	176	<i>Th</i>
40	„	Azetyltriiodphenol	6·83	514	530	<i>Th</i>
14	Azeton	Diphenylamin	3·8	169	174	<i>Th</i>
20	„	„	1·46	169	178	<i>Th</i>
48	„	„	1·00	169	179	<i>Th</i>
48	„	„	0·57	169	167	<i>Th</i>
48	„	„	5·72	169	180	<i>Th</i>
14	„	Azetyltriiodphenol	4·1	514	478	<i>Th</i>
48	„	„	5·6	514	514	<i>Th</i>
48	„	„	2·44	514	526	<i>Th</i>
24	„	<i>m</i> -Dinitrobenzol	2·6	168	166	<i>Th</i>
22	„	Naphthalin	5·8	128	141	<i>Th</i>
24	„	<i>p</i> -Toluidin	5·4	106	103	<i>Th</i>
72	„	<i>p</i> -Azetoluidid	3·17	165	153	<i>Th</i>
17	„	<i>p</i> -Nitrophenol	1·69	139	146	<i>Th</i>
48	„	„	6·14	139	150	<i>Th</i>
48	„	<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd	4·67	151	151	<i>Th</i>
48	„	Monobromkampher	5·12	231	229	<i>Th</i>
48	„	Kumarin	3·66	146	149	<i>Th</i>
„40“	„	Azetyltriiodphenol	8·26	514	655	<i>DI</i>
„40“	„	<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd	6·27	151	191	<i>DI</i>
44	„	<i>m</i> -Dinitrobenzol	4·43	168	166	<i>Dw</i>
44	„	<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd	4·43	151	161	<i>Dw</i>
„30“	„	Monobromkampher	6·83	231	267	<i>Dw</i>
„30“	„	Kumarin	5·18	146	165	<i>Dw</i>
45	„	<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd	3·23	151	149	<i>Dw</i>
„30“	„	„	7·19	151	168	<i>Dw</i>
45	„	Kumarin	2·37	146	154	<i>Dw</i>

Zu bemerken wäre noch, daß die hier angegebene Methode prinzipiell für beliebig kleine Substanzmengen anwendbar ist und daß die Hoffnung besteht, sie zu einer Präzisions-Mikro- und Makro-Methode ausarbeiten zu können, doch sind die diesbezüglichen Versuche noch nicht abgeschlossen.

Im Gegensatz zu der erwähnten Methode von B a r g e r und von R a s t, die auch die Verwendung von Lösungsmittelgemischen gestattet, erfordert die hier beschriebene reine Lösungsmittel. Diesem Nachteil steht der Vorteil der Einfachheit gegenüber: so fällt das Mikroskop sowie die Herstellung der Vergleichslösungen gänzlich weg, und statt der vielen vergleichenden Messungen genügt ein einziger Versuch. Es sei noch bemerkt, daß alle Einwaagen auf einer gewöhnlichen Analysenwaage gemacht wurden.
