

Von Dr. Ulrich von WEBER

Institut für Physikal. Chemie und Elektrochemie, T. H. Karlsruhe

Eingeg. 8. Oktober 1938

Das Molgewicht, die universellste chemische Kenngröße, pflegt man direkt nur ungefähr zu ermitteln und belastet ersatzweise die quantitative Elementaranalyse und andere Verfahren mit dem Anspruch auf Meßgenauigkeit. Die Ungenauigkeit, die zahlreichen analytischen Anwendungen entgegensteht, scheint in der Schwierigkeit begründet, die Dampfdichten bei solchen Verdünnungen zu messen, die auch bei schwerer flüchtigen Stoffen die Abweichungen vom Gasgesetz verschwinden lassen. Zur Beobachtung verdünnter Dämpfe hat man zwar das Meßprinzip von *Gay-Lussac* und *Hofmann* weitergebildet¹⁾; die Verfahren sind jedoch durch den Zwang, Quecksilber oder Woodsche Legierung als absperrende Flüssigkeiten zu verwenden, eingeschränkt und für die Laboratoriumspraxis nicht recht handlich zu machen. Indessen bekommt man auch nach der Methode von *V. Meyer*²⁾ die Dämpfe in genügend idealen Zustand, ohne daß man die Beobachtung bei Luftdruck aufgeben müßte. Man läßt den Dampf in ein Mehrfaches seines normalen Druck entsprechenden Volumens Luft oder Stickstoff diffundieren³⁾; als Folge der erhöhten Temperaturen und der geringen Wechselwirkungskräfte der permanenten Gase müssen schon bei der üblichen Arbeitsweise die von der Nicht-Idealität der Dämpfe herührenden Fehler um mindestens eine Größenordnung kleiner eingeschätzt werden als die in der Praxis beobachtete Ungenauigkeit, die mehrere Prozent beträgt. Da dem Prinzip Fehler nicht anhängen, hingegen als Vorzüge Eleganz und vielseitige Anwendbarkeit, habe ich, ausgehend von einer speziellen Aufgabe in der Analyse von Treibstoffen⁴⁾, versucht, es zu einer genauen Methode zu entwickeln, die jeden einzelnen Fehler auf die Größenordnung von 1% herabsetzen und die ursprüngliche Raschheit wahren läßt.

Die Grundform des Gerätes: unten ein weites Vergasungsgefäß im Heizbad, daraus oben hervorragend ein engeres Rohr mit der Vorrichtung zum Festhalten und Abwerfen der Einwaage, blieb ungeändert. Als gefährliche Fehlerquelle war das rasche, teilweise konvektive Aufsteigen des Dampfes in den kalten Teil des Apparates anzusehen. Daher wurde ein dünnwandiger Becher auf die festgeklemmte Einwaage gesetzt und mit einer so langen Haltekette versehen, daß er nach dem Abwurf bis an das erhitze Ende des engeren Rohres glitt und es bis auf einen schmalen Ringspalt verschloß. Die Sperre verzögerte die Stoffbewegung aus dem Vergasungsgefäß so wirksam, daß man das verdrängte Volumen nach einer Zeitspanne beobachten konnte, in der sich die durch den Einwurf erzeugte Temperaturstörung ausglich und der Dampf sich genügend gleichmäßig mit Stickstoff verdünnte. Der Becher wurde mit dem den Apparat verschließenden Gummistopfen durch die Haltekette verbunden und ebenso das Wägeglas durch einen Wiener Ring und ein Kettchen am Boden des Bechers befestigt, so daß nach der Messung alles herausgezogen werden konnte. Abb. 1 zeigt dieses Gehänge und läßt auch die besondere Form des für Flüssigkeiten be-

¹⁾ *W. Ramsay u. H. D. Steele*, Z. physik. Chem. 44, 348 [1903]; als Beispiel modernerer Methodik: *A. Eucken u. L. Meyer*, ebenda Abt. B. 5, 452 [1929].

²⁾ *V. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. 11, 1868 [1878]; *V. u. C. Meyer*, ebenda, S. 2253.

³⁾ In der Absicht, Dämpfe unterhalb des Siedepunktes zu messen, wurde größere Verdünnung schon empfohlen von *V. Meyer* u. *R. Demuth*, ebenda 28, 311 [1890].

⁴⁾ Vorläufige Mitteilung: Die Bestimmung des Verzweigungsgrades von Gemischen der Paraffinkohlenwasserstoffe, diese Ztschr. 51, 190 [1938].

stimmten Wägeglases erkennen. Es ist aus einem Röhrchen gebogen, das beiderseits in offene, durch je eine Erweiterung unterbrochene Capillaren ausläuft. Wenn man die Flüssigkeit so weit einsog, daß die zwei kleinen Erweiterungen frei blieben, so konnte der Meniskus nicht mehr durch die Capillarkraft an die Öffnungen gezogen werden; auch Einwaagen leicht flüchtiger Stoffe wie *n*-Pentan ließen sich 10 min lang auf $1/20$ mg bewahren. Das leicht zu füllende und nach jeder Messung wieder verfügbare Wägeglas sicherte die Raschheit des Arbeits. Der in der Nähe des Bodens aus dem Wägeglas verdampfte Stoff breitete sich in dem temperaturkonstanten Raum des Vergasungsrohres durch reine Diffusion nach oben aus; sobald seine Konzentration an der Sperre beträchtlich wurde, sollte die Gasverdrängung durch Verdampfung, durch Verdünnung und durch Ausgleich der Temperaturstörung nahezu beendet sein. Allen Fällen genügte ein Vergasungsrohr von 25—30 cm Länge und dem zehnfachen Volumen des Dampfes. Als verdrängtes Gas ließ sich dann allerdings nur etwa $1/20$ des ganzen Volumens messen, und der Anspruch auf 1% Genauigkeit verlangte somit, daß die Temperaturgefälle zu Beginn und Ende der Messung im Mittel auf $1/20000$ der absoluten Temperaturen reproduziert wurden. Nach diesem Gesichtspunkt wurde der in Abb. 2 gezeichnete Apparat gebaut⁵⁾. Das Vergasungsgefäß ist



Abb. 1.

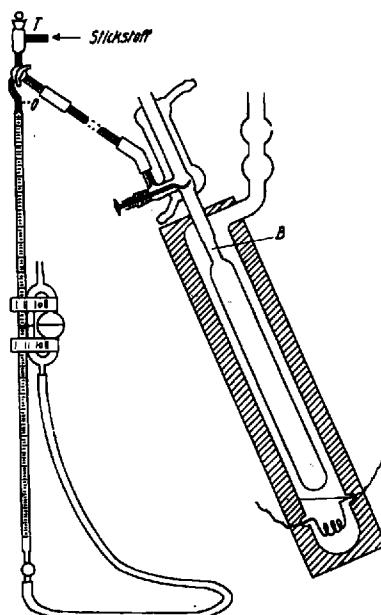


Abb. 2.

in einen Glasmantel eingeschmolzen, den bis auf den oben ansetzenden Luftkühler eine isolierende Verschalung aus Glasgespinst umgibt. Im Bodenteil des Glasmantels wird eine geeignete Flüssigkeit — bei den nachher mitzuteilenden Messungen war es Diphenyl mit dem Siedepunkt 256° — durch einen eintauchenden Heizdraht zu so starkem Sieden erhitzt, daß der Dampf bis in den Luftkühler strömt. Das verengte Stück des Rohres, in dem der Becher während der Messung sitzt, ist mit B bezeichnet. Der aus dem Wärme-

⁵⁾ Das Gerät wurde von der Firma Hormuth, Inh. W. Vetter, in Heidelberg nach meinen Angaben gebaut.

bad herausragende Teil ist soweit wie möglich von einem Mantel umgeben, durch den Leitungswasser strömt. Zum Abwerfen des im obersten Teil des Rohres untergebrachten Gehänges dient ein im Schliffstutzen drehbarer Metallhaken. Eine Capillare verbindet den Vergasungsapparat über einen gleichschenkligen Dreiegehahn mit der Gasbürette, die auf 50 cm Länge 25 cm³ faßt und in $1/20$ cm³ unterteilt ist. Vor der Strahlung des Heizbades wird die Bürette durch ein Brett geschützt, vor der Handwärme dadurch, daß das Niveaugefäß durch Blattfedern freihaftend anzuklemmen ist. Als Sperrflüssigkeit dient Wasser. Da Sauerstoff oberhalb 200° mit vielen Stoffen reagiert, sollte er, wie auch der Wasserdampf, ganz durch reinen, trockenen Stickstoff verdrängt werden. Zum Einleiten wird die dritte Zuleitung des Dreiegehahns ausgenutzt, deren Öffnung durch einen Glasstöpsel T zu verschließen ist. Der Stickstoff tritt durch die Verbindungscapillare in den Stutzen der Fallvorrichtung; bis zur oberen Öffnung bleiben 10 cm Rohrlänge zur Aufnahme des Gehänges im Stickstoffstrom. Um den ganzen Apparat durchzuspülen, verschließt man ihn mit einem Gummistopfen, durch den ein Gasableitungsrohr bis zum Boden des Vergasungsrohres reicht.

Als Arbeitsvorschrift ergibt sich: Man läßt durch den Apparat Stickstoff strömen, wählt 0,4—1,0 Millimol der Substanz in das Wägeglas und befestigt es am Kettchen des Gehänges. Man zieht das Gasableitungsrohr aus dem Apparat, setzt das Wägeglas mit dem drehbaren Haken fest, schichtet Becher und Kettchen darüber und läßt noch einige Minuten den Stickstoffstrom an dem lose aufgesetzten Gummistopfen vorbei entweichen, bis sich die Temperatur des Gehänges an die des Wassermantels angeglichen hat. Man entfernt nun den Glasstöpsel an der Zuleitung des Stickstoffs, drückt den Gummistopfen fest ein, dreht den Dreiegehahn in Sperrstellung und läßt das Gehänge fallen. Nach etwa 30 s verbindet man den Vergasungsapparat mit der gefüllten Bürette, läßt das Niveaugefäß dem Meniskus folgen und notiert den Zeitpunkt, in dem etwa die Hälfte des erwarteten Volumens übergetreten ist. Von dann an liest man nach je 1 min das Volumen ab, bis es konstant geworden ist, und notiert die Temperatur an der Bürette. Am Ende zieht man das Gehänge heraus und beginnt sofort, die Dämpfe durch Stickstoff zu verdrängen; währenddessen kann man die nächste Substanz einwägen und so fortlaufend in 1 h drei bis vier Messungen ausführen und berechnen. In einigen Blindversuchen ermittelte man die konstante, kleine Verminderung des Volumens, die das Gehänge dadurch bewirkt, daß es in der Hitze weniger Gas verdrängt.

Der Gang des verdrängten Volumens zeigte, wie weit den Störungen durch die neue Konstruktion begegnet war. Einige typische, 7 min dauernde Beobachtungsreihen sind in Tab. 1 zusammengestellt. In den Blindversuchen erhielt man 3 bis 4 min nach dem Abwerfen des Gehänges reproduzierbare und konstante Werte des Blindvolumens.

Tabelle I.

Volumen in der Bürette, in Abhängigkeit von der Zeit						
Zeit in min	1	2	3	4	5	6
Blindversuche	8,88	9,30	9,37	9,38	9,39	9,38
(O-Punkt = 10,00).	8,90	9,30	9,36	9,37	9,38	9,39
Benzol 69,3 mg ...	—	21,73	21,75	21,76	21,75	21,74
n-Dekan 108,4 mg ..	18,60	18,68	18,70	18,72	18,73	18,73
Anilin 63,0 mg ...	16,62	16,67	16,69	16,70	16,69	16,67
Campher 106,8 mg.	17,53	17,61	17,64	17,66	17,68	17,69
						17,70

Die mittlere Streuung war nur $\pm 0,01$ cm³; die von außen wirkenden Störungen der Temperatur änderten während der Beobachtungszeit höchstens um 0,02 cm³. Alle nachher aufzuführenden Stoffe waren 4 bis 5 min nach der Verdampfung so verdünnt, daß sie das Volumen nicht mehr vergrößerten; sie diffundierte aber auch so langsam durch die Sperre, daß man eine Volumverkleinerung frühestens nach der 7. min wahrnahm. Man erhielt also ohne Willkür einen mindestens 2 min lang auf $\pm 0,01$ cm³ konstanten, charakteristischen Höchstwert und durfte, wenn man die Fehler der Wägungen und Ablesungen berücksichtigte und

0,8 Millimol Einwaage (rd. 20 cm³ verdrängtes Gas) zu grunde legte, eine Reproduzierbarkeit der einzelnen Versuche auf 0,1 bis 0,15% erwarten.

Die Molgewichte wurden ohne empirische Korrektur aus der Einwaage E, dem insgesamt verdrängten Volumen v, der Temperatur T an der Bürette und dem Barometerstand p nach der Formel: $M = E \cdot \frac{V_{(T,p)}}{v}$ berechnet. Für das

Molvolumen $V_{(T,p)}$ setzte man die nach T und p tabellierte Größe eines idealen, mit Wasserdampf gesättigten Gases ein. Um v zu erhalten, waren dem an der Bürette abgelesenen Volumen das Blindvolumen, das Volumen der eingewogenen Substanz vor der Verdampfung und die Korrektur für den Bürettenfehler zuzurechnen.

Tabelle 2.
Einwaagen E und Molgewichte M der Messungen an reinen Stoffen

	ber.	gef.	m.A.
	For.	Mit.	±%
Benzol E 76,4	70,8	69,3	69,3
	78,2	78,3	78,3
n- E 84,3	111,9	118,8	87,7
Nonan M 128,3	128,3	128,7	129,0
E 121,0	120,1	108,4	109,1
Dekan M 143,3	145,2	142,8	144,0
E 137,5	87,8	98,6	112,9
M 143,0	143,3	143,3	143,6
Cyclo- E 91,7	91,6	70,4	76,5
hexa- M 99,7	100,4	100,3	100,7
nol			
Anilin E 63,0	80,7	82,5	67,4
M 93,3	93,2	92,9	93,3
Amyl- E 132,6	131,7	137,5	109,8
äther M 158,2	158,3	158,2	157,1
E 84,9	127,2	106,6	85,7
M 157,2	158,3	157,9	157,0
Cam- E 115,8	99,6	106,8	111,3
pher M 151,8	152,0	152,2	152,2
		151,9	152,0
		152,1	152,0
		152,1	0,12

Erläuterungen: Die drei letzten Spalten enthalten: das nach der chemischen Formel und den Atomgewichten berechnete Molgewicht; das Mittel der gefundenen Molgewichte; die mittlere Abweichung der einzelnen Messung vom mittleren Wert in Prozenten.

Nachweis der Reinheit der Stoffe. Benzol: „Kahlbaum pro analysi“ über Natrium getrocknet, n-Nonan: Aus vorgekochtem, hydriertem Ruhbenzin durch fraktionierte Destillation im Vakuum in einer 4,2 m hohen Füllkörperkolonne, Fraktion 150,0—150,1°, $d_4^{20} = 0,71753$ —0,71708, Schmp. = —58,5°. n-Dekan: Dsgl., Fraktion 173,6—173,8°, $d_4^{20} = 0,72973$ —0,72992, Schmp. = —29,8°. Cyclohexanol: Schmp. = 24,85°. Anilin: Im Vakuum fraktioniert, Schmp. = —6,00°, $d_4^{20} = 1,02130$. Amyläther: Im Vakuum fraktioniert, Mittelfaktion. Campher: d -Campher, Schmp. = 178,6°.

Die Ergebnisse der mit sieben reinen Stoffen ausgeführten Messungen enthält Tab. 2. Der Vergleich der bei verschiedenen Einwaagen gefundenen Molgewichte läßt zunächst, wie zu erwarten, bei keiner der Substanzen einen Gang mit der Konzentration erkennen. Die Streuung der Einzelmessung beträgt bei den sieben Serien im Mittel $\pm 0,3\%$; ebenso groß sind im Mittel die Abweichungen des Mittelwertes einer Serie von dem durch die chemische Formel und die Atomgewichte gegebenen wahren Wert. Demnach vergrößert das verbesserte Verfahren die Genauigkeit der Methode von *Viktor Meyer* um das Zehnfache. Die einzelnen Serien lassen eine unterschiedliche Genauigkeit erkennen. Während bei einigen Stoffen die mittlere Streuung der einzelnen Messung unter 0,2% blieb und damit so gering war, wie es die Fehler der Ablesungen überhaupt zuließen, ging bei anderen die Streuung deutlich darüber hinaus. Mit der ursprünglich als größtes Hindernis genauer Bestimmungen angesehenen Schwerflüchtigkeit hängt diese Störung offenbar nicht zusammen; denn die hochsiedenden Stoffe Anilin (Kp. 183°) und Campher (Kp. 206°) gaben vorzügliche Serien. Weitere Versuche sollen zeigen, ob es gelingen wird, alle verdampfbaren Substanzen der Meßgenauigkeit mit 0,1 bis 0,2% Fehler zugänglich zu machen. [A. 110.]