

noch durch RT_s dividiert und die bezüglich der Diffusion korrigierte Zeit t_c' statt t_c eingesetzt werden (Gl. 7).

$$(7) \quad \frac{V_g}{RT_s} = V_g^p \approx \frac{(t_c' - t_0)w_r}{mRT_r}$$

Die Auftragung von V_g^p gegen den Partialdruck p ergibt dann die erste Ableitung der Adsorptionsisothermen $f'(p)$.

Durch graphische Integration erhält man daraus die Adsorptionsisotherme (vgl. Abb. 1 bis 6).

Wir danken der Standard Oil Company (Ohio) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Eingegangen am 29. September 1960 [A 126]

Mikro-Molgewichtsbestimmung durch isotherme Destillation

Von Priv.-Doz. Dr. H. HOYER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Eine Apparatur für Molgewichtsbestimmungen auf Grund des Prinzips der isothermen Destillation und die Arbeitsweise werden beschrieben. Wegen der kleinen Einwaagen, der Vielzahl verwendbarer Lösungsmittel und teils auch wegen niedriger Arbeitstemperaturen hat die Methode einen großen Anwendungsbereich.

Wir haben eine Mikromethode zur Molgewichtsbestimmung entwickelt, die sich durch geringen Substanzbedarf ($\sim 0,4$ mg) und Verwendbarkeit vieler Lösungsmittel auszeichnet. Der Methode liegt das Prinzip der isothermen Destillation zu Grunde.

Zwischen zwei gleichtemperierten Lösungen zweier nichtflüchtiger Verbindungen im gleichen, leicht flüchtigen Lösungsmittel, die einen gemeinsamen Dampfraum besitzen, vollzieht sich ein Lösungsmittelaustausch so, daß im Gleichgewichtszustand beide Lösungen gleiche molare Konzentrationen haben. Dies folgt aus dem Raoult'schen Gesetz über die Dampfdruckerniedrigung von Lösungsmitteln beim Lösen nichtflüchtiger Verbindungen. Sind für zwei Lösungen a_1, a_2 die Einwaagen der gelösten nichtflüchtigen Stoffe, M_1, M_2 deren Molgewichte, v_1, v_2 die Volumina der Lösungen, so gilt

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{a_1 \cdot v_2}{a_2 \cdot v_1}$$

wenn isotherme Destillation zur Gleichheit der molaren Konzentrationen der beiden Lösungen geführt hat. Aus bekannten Einwaagen und Lösungsvolumina sowie aus einem bekannten Molgewicht läßt sich danach ein unbekanntes Molgewicht ermitteln.

Apparatur

Die Bestimmungen werden mit einer Apparatur (Abb. 1)¹⁾ ausgeführt, in der sich die isotherme Destillation bis zur Gleichgewichtseinstellung wegen der Kleinheit der Lösungsmittelmengen und bei hohen Lösungsmitteldampfdrücken schnell vollzieht und die es erlaubt, die Lösungsmengen während des Ablaufs der Gleichgewichtseinstellung wiederholt zu messen. Für die Lösungsvolumina, die größenordnungsmäßig 10 mm^3 betragen, werden Glaskapillaren (6) als Meßgefäße verwendet. Diese Kapillaren mit angeschmolzenen trichterförmigen Erweiterungen (9) sind das Kernstück der Apparatur. Am unteren Ende ist jeweils ein Platinrohr (5) eingeschmolzen. Auch nach oben schließt sich eine Glas-Metall-Verschmelzung an; sie bildet den Übergang zu einem Metallhohlkörper, auf den mit Hilfe einer Mutter (12) und eines Dichtungsringes (z. B. aus Blei) ein metallenes Verschlußstück vakuumdicht aufgebracht werden kann. Das Verschlußstück ist axial durchbohrt und trägt ein kleines Hochdruckventil (15).

Eine seitwärts gerichtete Bohrung (13) im Verschlußstück ist durch eine Gummiplatte abgedichtet. Die Mutter, welche diese Platte andrückt, ist hohl. Sie enthält ein Gewinde, in dem eine Madenschraube läuft. Diese Bohrung samt der Dichtungsanordnung dient zum Einspritzen von Lösungsmitteln in die Apparatur, die Madenschraube zum Dichten der Einstichstelle im Gummischeibchen.

¹⁾ Zu beziehen durch Firma G. Kortz, Selters (Oberlahnkreis).

Unterhalb der Kapillaren befindet sich ein Metallblock (2), der zweifach durchbohrt ist. Über Dichtungen (3) sind die Platin-Kapillaren mit diesen Kanälen verbunden. Sie führen zu einem unten am Metallblock befindlichen Stopfbüchsenpaar (1), das zwei in Gewinden drehbare Metallzylinder abdichtet. Um die Sicherheit dieser Dichtung zu erhöhen, werden die Stopfbüchsen über seitlich herangeführte Bohrungen zusätzlich evakuiert. Die Bodenplatte

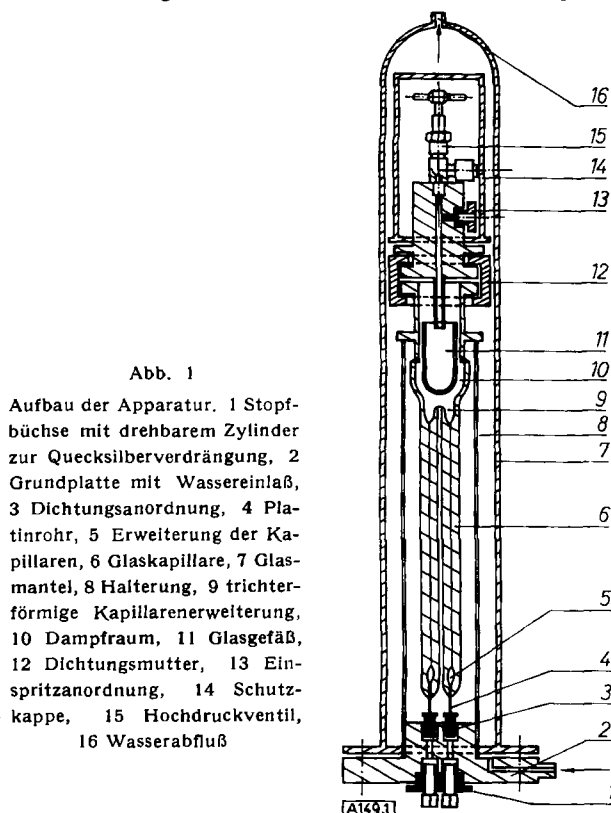


Abb. 1

Aufbau der Apparatur. 1 Stopfbüchse mit drehbarem Zylinder zur Quecksilberverdrängung, 2 Grundplatte mit Wassereinlaß, 3 Dichtungsanordnung, 4 Platinrohr, 5 Erweiterung der Kapillaren, 6 Glaskapillare, 7 Glasmantel, 8 Halterung, 9 trichterförmige Kapillarenerweiterung, 10 Dampfraum, 11 Glasgefäß, 12 Dichtungsmutter, 13 Einspritzanordnung, 14 Schutzkappe, 15 Hochdruckventil, 16 Wasserabfluß

des Metallblocks enthält überdies eine Bohrung, durch die während der Messung eine Thermostatenflüssigkeit (Glykol) geleitet wird. Hinter den Kapillaren ist eine Skala. Auf die Bodenplatte des Metallblocks kann ein Glasmantel (7) dicht aufgeschraubt werden, der während des Versuchs von Glykol durchströmt wird. Eine Schutzkappe (14) auf dem Verschlußstück verhindert den Zutritt des Glykols zum Hochdruckventil und zur Einspritzanordnung.

Die Kapillaren sind mit Quecksilber gefüllt. Die Quecksilbermanisken lassen sich durch die drehbaren Spindeln verstellen.

Arbeitsweise

Zur Molgewichtsbestimmung gibt man in die eine der trichterförmigen Kapillarenverweiterungen (9) eine bekannte Menge der zu messenden Verbindung, in die andere eine bekannte Menge einer Vergleichssubstanz. Diese Erweiterungen (9) der Glaskapillaren sind bei geöffneter Apparatur leicht zugänglich. Ehe man die Verbindungen löst, wird die Apparatur auf etwa 10 Torr evakuiert. Dann bringt man das Lösungsmittel in passender Menge in den Dampfraum (10) ein, wonach sich die Lösungen bilden. Man verfolgt den Lösungsmittelaustausch zwischen den beiden Lösungen durch wiederholte Volumenmessung. Zu diesem Zwecke werden durch Drehen der Metallzylinder (1) die Quecksilbermanisken gesenkt, die über dem Quecksilber stehenden Lösungen in die Kapillaren eingesogen und ihre Volumina abgelesen. Anschließend werden die Lösungen wieder in die Lösungsmittelaustauschstellung gebracht. Wenn das Volumenverhältnis beider Lösungen konstant bleibt, ist die Messung beendet.

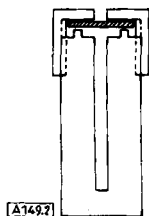
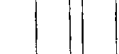


Abb. 2. Lösungsmittelbombe mit Überwurfmutter und Gallium-Platte (schraffiert)

Das Lösungsmittel führt man mit einer der folgenden Arbeitsweisen ein;

- 
- a) Man wiegt das Lösungsmittel in einer kleinen Bombe ein, deren Verschlußstück aus Gallium besteht (Abb. 2). Diese Bombe setzt man in das Glasgefäß (11) ein. Anschließend wird evakuiert und warmes Glykol durch den Glasmantel geschickt. Wenn das Gallium schmilzt, wird das Lösungsmittel frei.
- Abb. 2. Lösungsmittelbombe mit Überwurfmutter und Gallium-Platte (schraffiert)
- b) Man spritzt nach dem Evakuieren das Lösungsmittel durch eine Scheibe aus plastischem Material (13) und dichtet die Einstichstelle mit einer Madenschraube.
- c) Dosierte Mengen tiefsiedender Lösungsmittel wie Schwefeldioxyd destilliert man mit Hilfe eines besonderen Gerätes (Abb. 3) in gleicher Weise ein.

Die Siedepunkte der Lösungsmittel dürfen zwischen etwa -10°C (SO_2) und oberhalb 100°C liegen. An die Lösungsmittel brauchen keine besonderen Reinheitsforderungen gestellt zu werden. Mit Lösungen, deren Molaritäten bis herab zu $0,2\text{ m}$ reichten, wurden schon früher zuverlässige Molgewichtsbestimmungen ausgeführt²⁾.

Die Apparatur ist so gebaut, daß sie mit organischen Lösungsmitteln oder Chromschwefelsäure gereinigt werden kann. Wenn die Spindeln (1) aus der Bodenplatte herausgeschraubt sind, lassen sich die Reinigungsmittel durch die Apparatur hindurchsaugen.

²⁾ H. Hoyer, *Chemie-Ing.-Techn.* 22, 396 [1950]; *Mikrochemie* 36-37, 1169 (1951).

Um schnellen Lösungsmittelaustausch zu erreichen, stellt man mit Hilfe der Thermostatenflüssigkeit die Temperatur so ein, daß der Dampfdruck des Lösungsmittels nicht viel unter 1 atm liegt. Höhere Temperaturen und damit höhere Dampfdrucke sind zulässig (Beispiel: SO_2 bei 20°C).

Zum Einwiegen fester Substanzen werden dünne Glasröhrchen mit eingeschmolzenem, als Griff dienendem Platindraht benutzt. Von Flüssigkeiten wird mittels eines Platindrahtes ein Tröpfchen eingeführt, dessen Masse sich durch Wiegen des Drahtes mit dem Tröpfchen und Rückwiegen nach dem Abstreifen ergibt. Die eingewogenen Verbindungen können nach der Messung weitgehend zurückgewonnen werden, indem man sie nach Zugabe von Lösungsmittel durch eine Injektionsspritze aus den Kapillarerweiterungen heraussaugt.

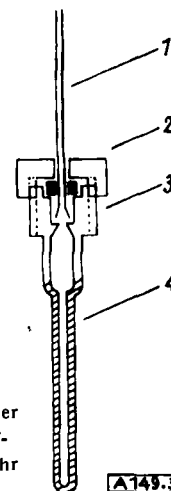


Abb. 3

Gerät zum Eindestillieren tiefsiedender Lösungsmittel. 1 Kanüle, 2 Überwurfmutter, 3 Metallhohlkörper, 4 Glasrohr

A149.3

Der Fehler der Bestimmungen beträgt wenige Prozent. Die Zeit für das Erreichen des Gleichgewichts hängt von der Lösungsmittelmenge und dem Dampfdruck des Lösungsmittels ab. Sie variiert etwa zwischen 15 min und 2 h. In Abb. 4 ist der zeitliche Verlauf einer Messung dargestellt.

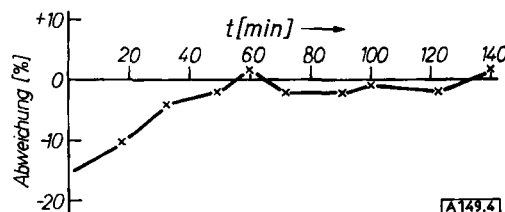


Abb. 4. Bestimmung des Molgewichts von Benzylalkohol, prozentuale Abweichung der Meßwerte als Funktion der Zeit. Einwaagen: 0,432 mg Benzylalkohol, 0,651 mg Azobenzol (als Vergleichssubstanz); Lösungsmittel: Methanol; T = 55 bis 58°C

Eingegangen am 24. April 1961 [A 149]

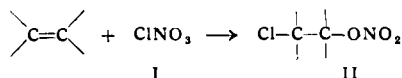
Zuschriften

Umsetzung von ClNO_2 mit Olefinen

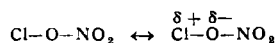
Von Dr. WALTER FINK¹⁾

Monsanto Research S. A., Zürich

Reines Chlornitrat (I), aus N_2O_5 und Cl_2O herstellbar²⁾, reagiert mit Olefinen explosionsartig, wobei die organische Komponente meist vollkommen oxydiert wird. In indifferenten Lösungsmitteln, wie CCl_4F , und bei niederen Temperaturen (-78 bis -10°C) setzt sich jedoch I mit Olefinen glatt zu 2-Chloralkyl-1-nitraten (II) um:



Die Nitrat-Gruppe tritt infolge der Polarisierung von I gemäß



stets an das positiviertc Kohlenstoff-Atom. Die organischen Nitate (Tabelle 1) können in guter Ausbeute, hoher Reinheit und gefahrlos gewonnen werden. Oxydable Gruppen, wie Aldehyd-, Nitril- oder Keto-Gruppen, werden unter den Versuchsbedingungen nicht angegriffen.

II	Kp [°C/Torr]	n_D^{20}	Ausb. %
$\text{NO}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CHNO}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$	91/0,25	1,4901	81,0
$\text{NO}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH=O}$	59/0,25	1,4708	93,1
$\text{NO}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-C}\equiv\text{N}$	75/0,25	1,4775	98,0
$\text{NO}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-COOC}_2\text{H}_5$	99/0,25	1,4470	92,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHNO}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$	76/0,02	1,5358	87,7
$\text{NO}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CO-CH}_3$	38/0,05	1,4655	73,5
$\text{NO}_3\text{-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{Cl}$	21/11	1,4114	50,0

Tabelle 1. Dargestellte organische Nitratre

Aus I und halogenierten Olefinen $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{X} \end{array}$ (X=F, Cl, Br) wurden erstmals 2-Chlor-1-halogen-1-nitrate dargestellt, u.a.:

$\text{ClCH}_2\text{---CHCl---ONO}_2$ Kp_{19} , 47°C Ausb. 92,6% $n_D^{20} = 1,4600$
 $\text{CH}_3\text{---CHCl---CHCl---ONO}_2$ Kp_{20} 63-65°C Ausb. 75-91% $n_D^{20} = 1,4565$
 $\text{ClCH}_2\text{---CHBr---ONO}_2$ $Kp_{0,08} \sim 19^\circ\text{C}$ (Zers.) Ausb. 83-85% $n_D^{20} = 1,4985$
 (Umsetzungstemp.: -78°C bis -10°C ; Lösungsmittel: CCl_4F).