

8. Friedrich Klages und Klement Möhler: Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdruckerniedrigung*) (IV. Mitteil. über das anomale osmotische Verhalten von Kettenmolekülen**))

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium München]

(Eingegangen bei der Redaktion der „Chemie“ am 30. März 1944; von den „Chemischen Berichten“ übernommen am 4. Juli 1950***))

Es wird eine neue Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts aus der Dampfdruckerniedrigung mit Hilfe eines Differentialmanometers und unter Verwendung des Lösungsmittels selbst als Manometerflüssigkeit beschrieben. Sie gestattet gegenüber der kryoskopischen Methode bei etwa gleicher Genauigkeit insbesondere die Durchführung der Messungen bei verschiedenen Temperaturen. Als Anwendungsbeispiel wurde die Assoziationsenergie der Benzoesäure in Benzol und Chloroform als Lösungsmittel bestimmt¹⁾.

Problemstellung

Die weitere Untersuchung des anomalen osmotischen Verhaltens von Substanzen mit perlchnurartig gebauten Kettenmolekülen machte die Ausarbeitung einer neuen, auf dem osmotischen Prinzip beruhenden Molekulargewichtsbestimmungsmethode erforderlich, die es gestattet: 1. sichere Messungen auch in sehr verdünnten Lösungen ($m/100 - m/1000$) auszuführen, 2. die Temperaturabhängigkeit des beobachteten Effektes zu verfolgen, und 3. die Lösungsmittel auf möglichst breiter Grundlage auszuwählen. Hierzu waren die bisher gebräuchlichen Methoden nicht geeignet, wie sich aus der folgenden kurzen Übersicht ergibt:

1.) Die am einfachsten durchzuführende kryoskopische Methode bietet zwar den Vorteil der ohne besondere Hilfmaßnahmen erzielbaren großen Meßgenauigkeit (in früheren Versuchen wurde z. B. in Dioxan und Eisessig ohne Schwierigkeit eine reproduzierbare Fehlergrenze von etwa $1/400$ der molaren Gefrierpunktdepression erzielt), doch ist sie auf nur wenige, bei leicht erreichbaren Temperaturen schmelzende Lösungsmittel beschränkt und vor allem nur bei der Schmelztemperatur selbst durchführbar.

2.) Die ebullioskopische Methode bietet demgegenüber lediglich den Vorteil der größeren Lösungsmittelauswahl und auch der größeren Löslichkeit der zu untersuchenden

*) Erweiterte Fassung eines Vortrags auf der Tagung des Vereins Deutscher Chemiker in München am 16. Oktober 1943; zugleich Teil der Doktor-Dissertat. K. Möhler, München 1945.

**) 3., zusammenfassende Mitteil.: Kolloid-Ztschr. 98, 19 [1940]; 2. Mitteil.: A. 541, 17 [1939].

***) Nach einer mit der Redaktion der „Angewandten Chemie“ getroffenen Vereinbarung haben die „Chemischen Berichte“ das Manuskript dieser Arbeit von Herrn Klages zum Abdruck übernommen. Das Manuskript war zwar schon einmal in der „Chemie“, Jahrg. 58, Heft 9/10 u. 11/12, S. 60–64 [1945], ausgegeben im März 1945, abgedruckt worden; die Auflage ging aber durch die Kriegsereignisse größtenteils verloren, so daß die Arbeit – wenn überhaupt – nur sehr wenigen Beziehern der „Chemie“ zu Gesicht gekommen sein dürfte.

Zusatz bei der Korrektur (2. 10. 1950): Inzwischen wurde noch eine weitere Mitteil. dieser Reihe, die über die Anwendung dieser neuen Methode berichtet, in dieser Zeitschrift (B. 81, 411 [1948]) veröffentlicht.

1) Diese dem Text der vorliegenden Arbeit vorangestellte Zusammenfassung des Inhalts wurde zur Angleichung an den in dieser Zeitschrift üblichen Brauch erst bei Übernahme des Manuskripts durch die „Chemischen Berichte“ eingefügt.

Substanz bei der Siedetemperatur. Sie ist aber ebenfalls nur auf eine Temperatur beschränkt und erreicht infolge der niedrigeren molaren Konstante sowie der ziemlich schwierig zu bestimmenden genauen Siedetemperatur nur selten eine Fehlgrenze von weniger als $\frac{1}{500}$ des molaren Effektes.

3.) Etwas günstiger liegen die Verhältnisse in mancher Beziehung bei der direkten Bestimmung des osmotischen Druckes, denn diese kann vollkommen unabhängig von der Art des Lösungsmittels und auch der Versuchstemperatur durchgeführt werden. Ferner ist der zu messende Effekt sehr groß, so daß, wie die Verwendung dieser Methode für die Molekulargewichtsbestimmung hochmolekularer Substanzen zeigt, die untere Fehlgrenze in den günstigsten Fällen bis herab zu dem 10⁴ten Teil der Steighöhe einer molekularen Lösung beträgt. Die Bestimmung der Lösungen niedermolekularer Substanzen scheitert hier aber an der Membranfrage, denn es gibt noch kein Material, das bei einem Verhältnis der Molekulargewichte von Substanz zu Lösungsmittel unterhalb 100 : 1 streng semipermeabel ist.

4.) Eine Umgehung dieser Membranfrage gelang mit Hilfe der besonders von Ullmann³⁾ entwickelten Methode der isothermen Destillation. Sie kommt im Prinzip auf eine Verwendung des Dampfraumes als Membran heraus, der für nichtflüchtige Stoffe streng semipermeabel ist, erweist sich jedoch in der praktischen Anwendbarkeit als recht umständlich, da der gesamte Transport des Lösungsmittels durch die „Membran“ über den Dampfzustand erfolgen muß. Das ist aber sowohl auf der Verdampfungs- als auch auf der Kondensationsseite mit einer erheblichen Wärmetönung verbunden, so daß, da Lösungsmittel und Lösung möglichst innerhalb 0,001° übereinstimmende Temperaturen haben müssen, die Lösungsmittelwanderung nur äußerst langsam erfolgt. Man kann daher die Gleichgewichtseinstellung nicht abwarten, sondern den Gleichgewichtsdruck nur aus der Änderung der Verdampfungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Drucken rechnerisch interpolieren, wodurch sich jede Messung über mehrere Tage hinzieht und die für die direkte Messung des osmotischen Druckes angegebene Fehlgrenze nicht entfernt erreicht wird, sondern nur etwa die der kryoskopischen Methode. Schließlich ist bei der relativ komplizierten Apparatur eine Abänderung der Meßtemperatur während eines Versuches mit großen Schwierigkeiten verbunden.

Es erschien daher vorteilhafter, für die geplanten Untersuchungen eine neue Methode auszuarbeiten. Insbes. schien hierfür die direkte Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung geeignet zu sein, die trotz ihrer theoretischen Bedeutung für die Ableitung der sekundären osmotischen Effekte bisher in der Praxis sehr vernachlässigt wurde.

Abgesehen von der ersten experimentellen Bestätigung des Gesetzes durch Raoult²⁾ ist von den älteren Bearbeitern nur Beckmann⁴⁾ hervorzuheben, der erstmals, jedoch ohne Erfolg, versuchte, die durch die gelöste Substanz verursachte Dampfdruckerniedrigung zur Molekulargewichtsbestimmung heranzuziehen. Beide Forscher arbeiteten noch mit getrennten Apparaturen für Lösung und Lösungsmittel, sowie mit Quecksilber als Manometerflüssigkeit. Die einzige wirklich brauchbare Methode stammt von Menzies⁵⁾, der erstmals das Prinzip des Differentialmanometers und die Verwendung des Lösungsmittels selbst als Manometerflüssigkeit auf diese Methode übertragen hat. Doch gestattet das Verfahren nur die Messung der Dampfdruckerniedrigung beim Siedepunkt des Lösungsmittels, bietet also gegenüber der ebullioskopischen Methode, von der es sich auch apparativ ableitet, wegen der Festlegung der Meßtemperatur keine Vorteile, so daß es in der Praxis keine Anwendung gefunden hat.

Bei voller Ausnutzung aller gegebenen Möglichkeiten kann man aber auch hier, wie bei der Methode der isothermen Destillation, bei breiter Lösungsmittelwahl unabhängig von der Versuchstemperatur und auch der Molekelgröße der zu untersuchenden Substanz arbeiten. Darüber hinaus hat man noch den

²⁾ Ztschr. physik. Chem. [A] 158, 419 [1931]. ³⁾ Ztschr. physik. Chem. 9, 353 [1888].

⁴⁾ Ztschr. physik. Chem. 4, 532 [1889]. ⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. 76, 231 [1911].

Vorteil, daß sich der Gleichgewichtsdruck praktisch augenblicklich ohne wesentliche Verdampfung oder Kondensation von Lösungsmittel einstellt, so daß man ihn nicht erst durch ein langwieriges Interpolationsverfahren ermitteln muß und die Ablesegenauigkeit des Manometers von normalerweise etwa ± 0.2 mm voll ausnützen kann. Eine gewisse Schwierigkeit besteht lediglich darin, daß die absolute Höhe der Dampfdruckerniedrigung und damit der meßbare Effekt wesentlich kleiner ist als der osmotische Druck, so daß die erreichbare Fehlergrenze sehr ungünstig liegt. Doch läßt sich dieser Nachteil durch Arbeiten bei Temperaturen um den Siedepunkt und Verwendung des Lösungsmittels als Manometerflüssigkeit im Sinn von Menzies weitgehend ausgleichen, wie im einzelnen aus folgender Betrachtung hervorgeht:

Bezeichnet man in Analogie zu anderen osmotischen Methoden mit K die aus dem für verd. Lösungen gültigen Grenzgesetz berechnete hypothetische Dampfdruckerniedrigung einer einmolaren Lösung in Millimeter Lösungsmittelsäule bei der Versuchstemperatur, so erhält man aus der bekannten Raoultschen Gleichung:

$$\Delta p/p = n/N^{\text{a})},$$

da für diesen speziellen Fall $n = 1$ und $\Delta p = K \cdot D_{\text{Hg}}/D_L$ wird, für K den Wert:

$$K = \frac{D_{\text{Hg}} \cdot p \cdot M_L}{D_L^2 \cdot 1000}.$$

Die auf Grund dieser Beziehung für eine Reihe von Lösungsmitteln errechneten Konstanten sind in Tafel 1 zusammengestellt:

Tafel 1. Lösungsmittelkonstanten für verschiedene Temperaturen

Lösungsmittel	Sdp.	K				
		20°	40°	60°	80°	100°
Äther	34.6°	855.2	1924	3918	—	—
Aceton	56.0°	231.9	562.8	1230	2418	—
Chloroform	61.0°	117	284.5	599.7	1218	—
Methanol	65.5°	85.3	184.4	458	1077	—
Benzol	80.0°	104.6	260.4	594.3	1203	2266
Dioxan	101.0°	30.29	91.35	226.2	500	1000
Wasser	100.0°	4.31	13.76	37.84	91.9	202.7

Man erkennt deutlich neben dem überwiegenden Einfluß der Siede- und auch der Versuchstemperatur, bzw. des von beiden abhängigen Dampfdruckes, die nicht zu vernachlässigende Wirkung des Molgewichtes und vor allem der Dichte des Lösungsmittels. So sind z. B. die Konstanten des Chloroforms infolge seiner hohen Dichte gegenüber dem nahezu gleich siedenden Aceton nur etwa halb so groß und fallen erst mit dem des etwa 20° höher siedenden Benzols zusammen. Besonders ungünstig liegen ferner die Werte für die infolge Assoziation relativ hoch siedenden Lösungsmittel kleiner Molekulgröße, wie etwa Methanol oder gar Wasser.

In der Nähe des Siedepunktes liegen die Konstanten der organischen Lösungsmittel zwischen 500 und 2000 mm, d.h. bei einer Ablesegenauigkeit von

^{a)} Es bedeuten: p = Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei der Versuchstemperatur in mm Hg von 0°; n = Molarität der Lösung; N = Molarität des Lösungsmittels, im Grenzfall einer stark verdünnten Lösung gleich der „Molarität“ des reinen Lösungsmittels = $1000 \cdot D_L/M_L$; D_{Hg} = Dichte des Quecksilbers bei 0° = 13.59; D_L und M_L = Dichte des flüssigen und Molekulargewicht des dampfförmigen reinen Lösungsmittels bei der Versuchstemperatur.

0.2 mm Lösungsmittelsäule würde auch hier die Fehlergrenze ungefähr $1/500$ der Steighöhe einer einmolaren Lösung betragen und damit etwa in der gleichen Größenordnung liegen wie bei der kryoskopischen Methode und der Methode der isothermen Destillation. Aber auch bei tieferen Temperaturen liegen die Verhältnisse durchaus noch nicht ungünstig, so daß bei der gegebenen Ablesegenauigkeit in dem Bereich von 20° unterhalb bis 20° oberhalb der Siedetemperatur (der höchsten, ohne besondere Schutzmaßnahmen noch zulässigen Arbeitstemperatur) mit Sicherheit Molekulargewichtsbestimmungen noch von m_{500} bis zu etwa m_{1000} Lösungen durchführbar sein sollten. Ja, in besonders günstigen Fällen, z. B. in Äther, kann man bei gleicher Genauigkeit mit der Temperatur sogar bis zu 40° unter den Siedepunkt hinuntergehen, so daß der auswertbare Temperaturbereich 40 – 60° beträgt.

Danach ist die angeführte Ablesegenauigkeit von ± 0.2 mm Lösungsmittelsäule (entsprechend etwa 0.01 mm Hg) für die geplanten Untersuchungen durchaus ausreichend, und es kam lediglich darauf an, das Verfahren praktisch so auszustalten, daß dieser, zunächst rein theoretisch abgeleiteten Ablesegenauigkeit auch die realisierbare experimentelle Fehlergrenze der Methode entspricht.

Apparatur

Hierbei traten vor allem zwei Schwierigkeiten auf, an deren Überwindung mit einfachen apparativen Mitteln im wesentlichen die bisherigen Versuche zur praktischen Auswertbarkeit dieser Methode gescheitert sind: Der vollständige Ausschluß von Luft und das Arbeiten unter möglichst isothermen Bedingungen.

Der vollständige Ausschluß von Luft und anderen leicht flüchtigen Gasen ist deshalb erforderlich, weil diese bei der angestrebten Fehlergrenze von nur ± 0.01 mm Hg, entsprechend etwa dem 10^6 ten Teil des wirklichen Dampfdruckes, auch in den geringsten Mengen die Gleichgewichtseinstellung merklich beeinflussen. Es mußte daher unbedingt im Hochvakuum gearbeitet werden, wofür sich nach zahlreichen Versuchen die in Abbild. 1 wiedergegebene, auf dem Stockschen Prinzip beruhende Apparatur am besten bewährt hat.

Der linke, durch das Stock-Ventil (die eingeschmolzene Glasfritte dient zum Druckausgleich beim Öffnen des Ventils gegen das Vakuum) abgeschlossene Apparaturteil dient zur Entlüftung und Aufbewahrung des Lösungsmittels, das zur restlosen Entfernung aller leicht flüchtigen Bestandteile aus dem Kolben A in den Vorratskolben B hinüberdestilliert wird. Hierbei erzeugt man in dem Kühler einen aufsteigenden Dampfstrom, den, namentlich bei Miterhitzen des Kolbens B zum Sieden, die gesamte Lösungsmittelmenge durchlaufen muß und durch den die nicht kondensierten lufthaltigen Dämpfe im oberen Kühlerteil angesammelt werden, von wo man sie laufend durch die Pumpe absaugt. Hahn H wird hierbei so einreguliert, daß im ganzen 5–10% der Lösungsmittelmenge in die Pumpe gehen. Erst nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung dieser Operation ist das Lösungsmittel vollständig luftfrei und kann dann nach Schließen des Ventils beliebig lange aufbewahrt werden. Man kann auf diese Weise verschiedene Lösungsmittel in mehreren derartigen Entlüftungsanlagen an einer Vakuumleitung vorrätig halten.

Das im mittleren Teil der Apparatur befindliche McLeod-artige Kondensationsgefäß C von 50–100 ccm Inhalt dient zur Kontrolle der erzielten Luftfreiheit, u. zw. galt als Kriterium der vollzogenen Entlüftung des Lösungsmittels und auch der Versuchsanordnung, daß sich der bei Raumtemperatur gesättigte Lösungsmitteldampf bei 100–300 mm Hg Überdruck bis auf ein nicht mehr messbares Mikrobläschen, das sich innerhalb 5–10 Sek. in der Kondensationsflüssigkeit aufgelöst haben mußte, kondensieren ließ.

Der rechte Teil der Apparatur stellt das eigentliche Meßgefäß dar, das an der angegebenen Verengung nach der Füllung abgeschmolzen werden kann. Es besteht im wesentlichen aus dem zur Volumablesung graduierten, etwa 50 ccm großen Lösungsgefäß D und dem Lösungsmittelgefäß E, deren Dampfräume über ein mit dem Lösungsmittelgefäß kommunizierendes Differentialmanometer in Verbindung stehen. An diesem Manometer kann man also in Form der Steighöhdifferenz des reinen Lösungsmittels die Druckdifferenz beider Dampfräume ablesen. F dient als Sicherheitsvolumen, um bei evtl. ungleicher Erwärmung von D und E (z. B. beim Einfüllen in den Thermostaten) ein Übersteigen des Lösungsmittels in die Lösung zu verhindern. Da der Lösungsmitteldampf in F gegenüber dem reinen Lösungsmittel ungesättigt ist, sind geringe Temperaturschwankungen von F gegenüber den räumlich eng benachbarten Gefäß D und E für die Druckeinstellung ohne Belang.

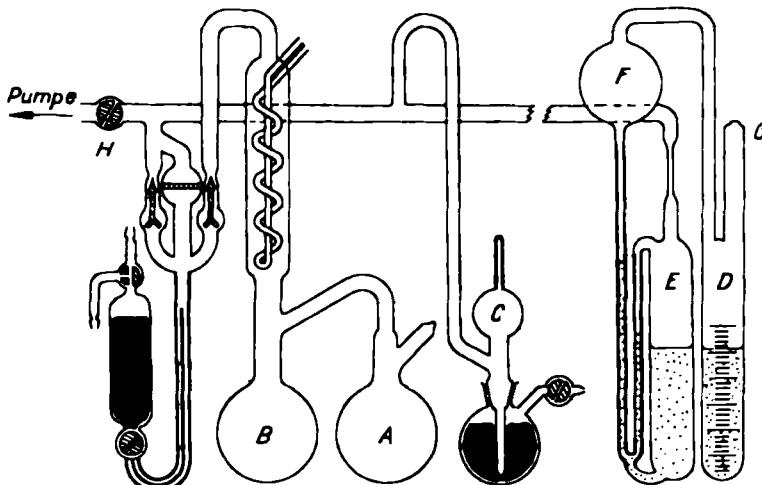


Abbildung 1. Apparatur zur Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdruckerniedrigung

Als Manometerrohre wurden graduierte Capillaren von 0.5–1 mm lichter Weite gewählt, da bei weiteren, an sich leichter ablesbaren Rohren Lösungsmittel von dem Meßrohr in das Lösungsgefäß hinüber destilliert und sich dort infolge seiner gegenüber der Lösung meist geringeren Dichte an der Lösungsoberfläche anreichert, wodurch diese verdünnt und die gemessene Druckdifferenz zu klein wird. Bei Anwendung von Capillaren verschwindet dieser Effekt jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit^{7).}

Etwas größere Schwierigkeiten bereitete die Ausschaltung der durch Temperaturschwankungen verursachten Fehlerquellen. Infolge der großen

7) Man kann diese Fehlerquelle auch dadurch umgehen, daß man das Manometer mit der Lösung kommunizieren läßt, da dann das Lösungsmittel nur noch in das Manometer hinein destillieren kann, dessen kleine Oberfläche sich auf der Lösungsmittelseite schnell mit einer Lösungsmittelschicht bedeckt, so daß schließlich das ganze System stationär wird. Diese an sich zwar genauere Möglichkeit wurde aber wieder fallen gelassen, weil sie im praktischen Gebrauch zu umständlich ist. So steigt z. B. bei der beim Einsetzen in den Thermostaten schwer zu vermeidenden ungleichmäßigen Erwärmung der Gefäße D und E trotz der Zwischenschaltung von F leicht etwas Lösung in das reine Lösungsmittel über, wodurch der ganze Versuch hinfällig wird. Auch stören bei der Herstellung der Lösung die mit dem Lösungsgefäß kommunizierenden Capillaren des Manometers, die sich leicht mit der noch nicht gelösten Substanz verstopfen, und schließlich befindet sich auch das Sicherheitsgefäß F dann unter dem Druck des gesättigten Lösungsmitteldampfes, so daß die Temperaturschwankungen von F gegenüber D und E u. U. den Gleichgewichtsdruck beeinträchtigen können.

Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes, die z. B. gerade in der Möglichkeit der Messung der Dampfdruckerniedrigung in Form einer Siedepunktserhöhung zum Ausdruck kommt, verursachen selbst die kleinsten Temperaturdifferenzen zwischen Lösungs- und Lösungsmittelgefäß merkbare Schwankungen der Dampfdruckdifferenz. So beträgt z. B. die Dampfdruckänderung je 0.001° Temperaturerhöhung in der Nähe des Siedepunktes noch immer $0.02\text{--}0.05$ mm Hg, also $0.5\text{--}1$ mm Lösungsmittelsäule. Dazu kommt als weiterer erschwerender Umstand, daß im Gegensatz zur kryoskopischen und ebulioskopischen Methode das System selbst keine Wärmepufferwirkung besitzt, sondern durch möglichst intensive Einwirkung von außen auf konstanter Temperatur gehalten werden muß.

Es war daher z. B. auch nicht möglich, die geringen Temperaturschwankungen der normalen Thermostaten durch Zwischenschaltung eines Luft- oder Vakuummantels auszuschalten, da in diesem Fall der Wärmeaustausch mit der Umgebung zu gering ist, und, abgesehen von einer viel zu langsamem Gleichgewichtseinstellung, schon die geringsten Einwirkungen von außen, z. B. die Beleuchtung mit einer Glühlampe zur Ablesung der Druckdifferenz, merkbare Dampfdruckänderungen verursachen.

Es mußte vielmehr die Apparatur direkt in die Thermostatenflüssigkeit eintauchen und versucht werden, einerseits durch die aus der Abbildung ersichtliche räumliche Annäherung von D und E, andererseits durch eine möglichst starke Herabdrückung der Temperaturschwankungen des Thermostaten durch Verwendung überdimensionierter Thermofühler, die Temperaturregleichheit zwischen Lösungs- und Lösungsmittelgefäß aufrecht zu erhalten. Als untere Grenze wurde hierbei eine Temperaturkonstanz des Thermostaten innerhalb eines Bereiches von nur $0.006\text{--}0.01^\circ$ erhalten, doch trat auch dann meistens noch ein geringer, dem Temperaturgang des Thermostaten paralleler Gang der Dampfdruckdifferenz auf, der sich jedoch durch Mittelung sämtlicher Werte weitgehend ausgleichen ließ.

Ausführung der Messung

Die zu untersuchende Substanz wird durch den Einfüllstutzen G eingewogen, G abgeschmolzen, und das Meßgefäß in der angegebenen Weise über eine leicht abzuschmelzende Capillare an die Entlüftungsapparatur angeschlossen. Zur Füllung mit dem Lösungsmittel wird zunächst mehrmals hintereinander mit einer Quecksilber-Pumpe kurz auf etwa 1 mm Hg evakuiert und die ganze Apparatur mit Lösungsmitteldampf gefüllt, bis nach 5–10 maliger Wiederholung dieser Operation vollständige Luftfreiheit erreicht ist, wozu alles in allem 1–2 Stdn. erforderlich sind. Erst dann werden etwa 40 ccm Lösungsmittel in das Lösungsmittelgefäß hinüberdestilliert und die Capillare abgeschmolzen, so daß nunmehr der gesamte Versuch für sämtliche Messungen vollständig von der Außenwelt abgeschlossen ist.

Anschließend wird durch vorsichtiges Kippen von etwas Lösungsmittel in das Lösungsmittelgefäß (u. U. unter gleichzeitiger schwacher Erwärmung des Lösungsmittelgefäßes mit Hand) die eigentliche Lösung hergestellt und die ganze Apparatur in den Thermostaten verbracht. Hier erfolgt innerhalb 1–1 $\frac{1}{2}$ Stdn. die Einstellung des Gleichgewichts, dessen Konstanz während weiterer 2 Stdn. kontrolliert wurde. Als endgültiger Wert für die beobachtete Druckdifferenz wurde jeweils der Mittelwert der innerhalb dieser 2 Stdn. von 15 zu 15 Min. beobachteten Steighöhen angenommen. Bei den einen größeren Temperaturgang aufweisenden Messungen bei 60 und 80° erwies es sich zuweilen auch als zweckmäßig, den Mittelwert des Temperaturganges durch Ablesen von 10 zu 10 Sek. während etwa 2 Min. zu ermitteln und die Konstanz der so erhaltenen Mittelwerte von Zeit zu Zeit nachzuprüfen.

Nach erfolgter Messung konnte durch einfaches Hinüberkippen von weitem Lösungsmittel in das Lösungsgefäß eine neue Konzentration eingestellt werden. Infolge des vollständigen Abschlusses von der Umgebung war es auf diese Weise möglich, innerhalb 4–5 Tagen mit einer einzigen Apparatefüllung mehrere Konzentrationsstufen, jeweils bei verschiedenen Temperaturen, im ganzen bis zu etwa 10 Einzelbestimmungen, mit der gleichen Genauigkeit zu vermessen.

Die Berechnung der erhaltenen Molekulargewichte erfolgt mit Hilfe der in Tafel 1 angeführten Lösungsmittelkonstanten durch die im Prinzip für alle osmotischen Methoden gültige Gleichung⁸⁾:

$$M = \frac{E \cdot K}{V \cdot h} \cdot 1000 .$$

Versuchsergebnisse

Bei den praktischen Versuchen haben wir uns auf die Lösungsmittel Aceton, Chloroform, Methanol, Benzol und in einigen orientierenden Versuchen auch Dioxan, sowie zunächst auf die Temperaturen 20, 40 und 60° beschränkt. Die Lösungsmittel wurden nach Literaturangaben möglichst weitgehend gereinigt und vor dem Einfüllen in die Apparatur noch einmal sorgfältig mit Hilfe eines 7-Kugelaufsatzen fraktioniert, wobei nur der mittlere, innerhalb

Tafel 2. Molekulargewichtsbestimmung von Fluoren (M = 166) in Aceton. Einwaage 21.8 mg

		20°	40°	60°
	Lösungsvolumen	11.6	12.0	12.0
	Molarität	0.0113	0.0110	0.0110
1. Konzen- trations- stufe	beobachtet Steighöhe in mm (h)	3.0; 2.8; 2.6 2.7; 2.9; 2.8 2.8; 3.0; 2.7	6.6; 6.5; 6.4 6.5; 6.6; 6.2 6.5; 6.2; 6.2	14.3; 14.2; 14.7 14.4; 14.5; 14.3 14.4; 14.4; 14.4
	Mittelwert	2.8	6.4	14.4
	Molekulargewicht gef. ...	156	160	155
	Lösungsvolumen	18.4	18.4	18.0
	Molarität	0.0071	0.0071	0.0073
2. Konzen- trations- stufe	beobachtet Steighöhe in mm (h)	1.9; 1.8; 1.8 1.0; 1.7; 1.5	4.5; 4.1; 4.3 4.7; 4.5; 4.1	9.3; 9.3; 9.3
	Mittelwert	1.6	4.4	9.3
	Molekulargewicht gef. ...	172	152	160
	Lösungsvolumen	23.8	23.8	24.5
	Molarität	0.0055	0.0055	0.0054
3. Konzen- trations- stufe	beobachtet Steighöhe in mm (h)	1.7; 1.7; 0.9 1.3; 1.3; 1.4 1.6; 1.4	3.2; 3.2; 3.2 3.2; 3.6; 3.2 3.4; 3.2; 3.2	7.1; 6.6; 6.8 6.9; 6.6; 6.8 7.3; 6.8; 6.1
	Mittelwert	1.4	3.25	6.8
	Molekulargewicht gef. ...	145	159	161

⁸⁾ Es bedeuten: E = Einwaage in Gramm; V = Lösungsvolumen in Kubikzentimeter; h = Dampfdruckdifferenz in Millimeter Lösungsmittelsäule.

maximal eines halben Grades übergehende Anteil verwertet wurde. Als Testsubstanzen dienten Fluoren, Benzoin und Benzoësäure p. A. von Schering-Kahlbaum ohne weitere Reinigung.

Um einen Überblick über die mit diesen Substanzen erreichte Meßgenauigkeit zu geben, ist in Tafel 2 das Protokoll eines einzigen Versuches, der in drei verschiedenen Verdünnungsstufen bei den angegebenen 3 Temperaturen durchgemessen wurde, wiedergegeben.

Sämtliche angeführten Messungen wurden mit einer einzigen Apparatefüllung gewonnen und zeigen, daß man bei der beschriebenen Mittelung der beobachteten Einzelablesungen zu durchaus brauchbaren Werten für das Molekulargewicht gelangt. Die bei den Einzelwerten beobachteten Schwankungen innerhalb etwa 0.5 mm bei 20° und 1 mm bei 40 und 60° (zuweilen wurden bei 60° auch noch höhere Schwankungen beobachtet) entsprechen einer Temperaturdifferenz zwischen beiden Meßgefäß von etwa $\pm 0.001^\circ$. Sie lassen sich bei den uns zur Verfügung stehenden Thermostaten nicht vermeiden.

In Tafel 3 (S. 64) ist eine Reihe weiterer Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Konzentrationsstufen wiedergegeben. Die Versuche verliefen vollkommen analog, so daß hier nur die Mittelwerte der abgelesenen Dampfdruckdifferenzen angeführt sind.

Obwohl die in Tafel 1 angegebenen Konstanten ausschließlich auf theoretischem Wege aus Literaturangaben abgeleitet und gewonnen wurden, verteilen sich die in diesen Tabellen angeführten etwa 150 Werte ziemlich gleichmäßig auf beiden Seiten des wirklichen Molekulargewichts, so daß prinzipielle methodische Fehler ausgeschlossen werden können. Im einzelnen zeigen bei den eine Druckdifferenz oberhalb 2 mm aufweisenden Versuchen in 94% der Fälle die gefundenen Molekulargewichte eine Fehlergrenze von $\pm 10\%$ und in 70% der Fälle sogar nur von $\pm 5\%$ des theoretischen Wertes. Die allgemeine Fehlergrenze der Methode kann man also mit etwa $\pm 10\%$ angeben, und es besteht durchaus die Hoffnung, sie durch eine spätere evtl. Verbesserung der Thermo- staten vielleicht noch auf $\pm 5\%$ herabzudrücken. Bei den kleinen Druckdifferenzen unterhalb 2 mm wird die Fehlerbreite naturgemäß etwas größer, überschreitet aber auch hier nur in seltenen Fällen die durch die Ablesegenauigkeit von ± 0.2 mm bedingten Schwankungen.

Damit ist das oben gesteckte Ziel, in verdünnten Lösungen die realisierbare Fehlergrenze der Methode auf die Größenordnung der Ablesegenauigkeit zu senken, im wesentlichen erreicht. Bei etwa gleicher Fehlergrenze wie bei den Methoden der Gefrierpunktserniedrigung und der isothermen Destillation zeigt unser Verfahren letzterer gegenüber vor allem den Vorteil der erheblich einfacheren Versuchsführung, so daß es sich vor allem zur Ausführung von Reihenversuchen gut eignet.

Assoziationswärme der Benzoësäure

Zum Nachweis der praktischen Anwendbarkeit des neuen Verfahrens wurde in einer letzten Untersuchungsreihe schließlich noch versucht, die sonst nur schwer zugängliche Assoziationswärme der Benzoësäure durch Verfolgung der Temperaturabhängigkeit ihrer Assoziationskonstanten in Benzol- und Chloroform-Lösung zu bestimmen. Allerdings mußten hierbei besondere

Tafel 3. Molekulargewichtsbestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Konzentrationen

Substanz	Lösungsmittel	20°			40°			60°		
		c°)	h ¹⁰)	M _{gef}	c°)	h ¹⁰)	M _{gef}	c°)	h ¹⁰)	M _{gef}
Fluoren M = 166	Aceton	1.38	19.35	165	1.45	50.3	162	—	—	—
		0.89	12.05	171	0.88	29.2	169	0.872	60.7	171
		0.80	11.7	159	0.75	27.0	157	0.656	53.8	155
		0.278	4.3	150	0.264	9.7	153	0.264	18.9	172
		0.257	3.7	161	0.255	9.7	148	0.205	16.1	157
		0.146	2.4	141	0.146	5.05	163	0.140	10.5	165
		0.125	1.7	170	0.121	4.3	159	0.120	7.4	201
		0.082	1.3	145	0.081	3.5	130	0.082	5.7	177
		0.043	0.6	166	0.042	1.6	148	0.041	3.0	168
		0.745	3.25	150	0.734	8.6	157	0.746	19.5	175
Benzoin M = 212	Methanol	0.80	3.00	174	0.418	4.6	168	0.406	10.7	174
		0.327	1.6	133	0.314	3.7	157	0.320	9.05	162
		—	—	—	0.264	2.9	168	0.264	7.25	167
		0.175	0.63	182	0.170	2.05	153	0.175	4.85	165
		—	—	—	0.088	1.0	155	0.085	2.25	162
		0.881	5.4	171	0.866	13.0	173	0.853	29.4	172
		0.442	2.5	185	0.765	11.1	180	0.720	24.3	176
		—	—	—	0.438	6.45	177	0.423	14.35	175
		—	—	—	0.254	3.8	174	0.251	8.75	170
		—	—	—	0.223	3.6	162	0.238	8.85	151
Benzoesäure M = 122	Chloroform	0.863	6.7	151	0.849	15.1	160	0.829	31.9	156
		0.477	3.45	161	0.475	8.2	165	0.475	16.25	175
		0.445	2.9	179	0.442	7.2	175	0.425	15.06	169
		0.239	1.75	160	0.236	4.0	168	0.230	8.3	166
		0.598	6.2	213	0.654	16.8	221	0.589	34.9	208
		0.352	4.0	204	0.352	9.0	218	0.324	19.8	201
		0.262	2.8	217	0.271	7.0	217	0.267	16.0	205
		0.215	2.7	185	0.213	5.9	203	0.213	13.1	200
		0.141	1.3	251	0.139	3.4	230	0.134	7.8	212
		0.778	2.4	212	0.656	5.7	212	0.778	16.75	212
Benzoesäure M = 122	Dioxan ¹¹⁾	0.472	1.2	258	0.470	3.9	222	0.454	9.67	216
		0.285	0.89	210	0.290	2.5	212	0.289	6.75	196
		0.218	0.5	283	0.221	1.95	208	0.209	4.95	194
		0.940	5.1	216	0.932	12.65	210	0.893	26.5	202
		0.493	2.55	226	0.489	6.55	219	0.475	14.6	195
		0.246	1.2	239	0.246	3.2	215	0.237	6.8	210
		1.09	1.35	244	1.115	4.8	212	1.145	11.05	234
		—	—	—	0.334	1.43	214	0.334	3.3	229
		0.393	7.9	115	0.379	18.85	113	0.373	40.0	113
		0.228	4.4	120	0.224	10.0	126	0.218	23.2	116
Benzoesäure M = 122	Aceton	0.158	3.5	105	0.154	7.85	111	0.147	15.95	116
		0.103	2.1	114	0.101	5.05	113	0.097	10.65	112
		1.013	5.5	120	1.013	16.0	117	0.920	37.4	113
		0.618	3.2	126	0.618	10.4	109	0.612	25.2	111
		0.370	2.0	121	0.362	5.8	115	0.352	14.35	113
		0.306	1.75	114	0.304	4.3	130	0.304	11.6	120
		—	—	—	0.160	2.5	119	0.151	5.35	130
		9.08	23.4	118	9.08	61.0	136	—	—	—
		—	—	—	4.89	33.1	135	4.00	67.0	135
		1.995	4.75	127	—	—	—	1.92	33.35	130
Benzoesäure M = 122	Dioxan ¹¹⁾	0.973	2.2	134	—	—	—	0.99	16.45	136

Fußnoten ^{9,10)} u. ¹¹⁾ siehe S. 65.

Vorsichtsmaßregeln ergriffen werden, weil bei der nur geringen Wärmetonung und der dadurch bedingten nur geringfügigen Verschiebung der Konstanten innerhalb des der Messung zugänglichen Temperaturbereiches die Bestimmung der Molekulargewichte auf nur $\pm 10\%$, des Dissoziationsgrades a also nur auf etwa $\pm 20\%$, noch zu ungenau ist.

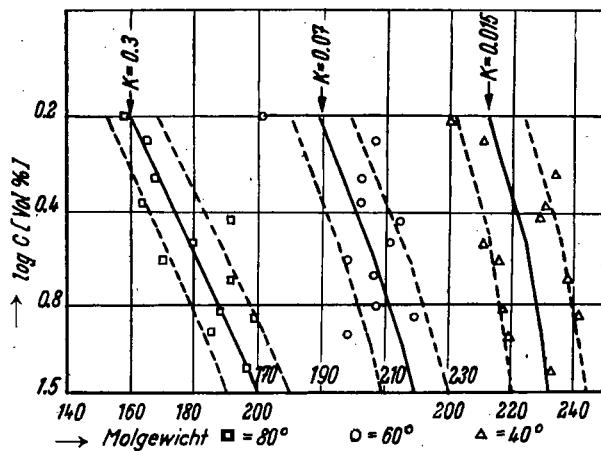


Abbildung 2. Assoziationswärme von Benzoesäure in Benzol

Es wurde daher auf die innerhalb dieser Fehlergrenze ohne erkennbaren Schwerpunkt streuenden Messungen bei 20° verzichtet, und dafür auf der anderen Seite eine weitere Meßreihe bei 80° , also 20° oberhalb des Siedepunktes des Chloroforms, angeschlossen, was sich ohne zusätzliche Schwierigkeiten durchführen ließ. Weiterhin wurde zur Erhöhung der Genauigkeit jeder der 24 Einzelversuche bei jeder der 3 Versuchstemperaturen 2 mal

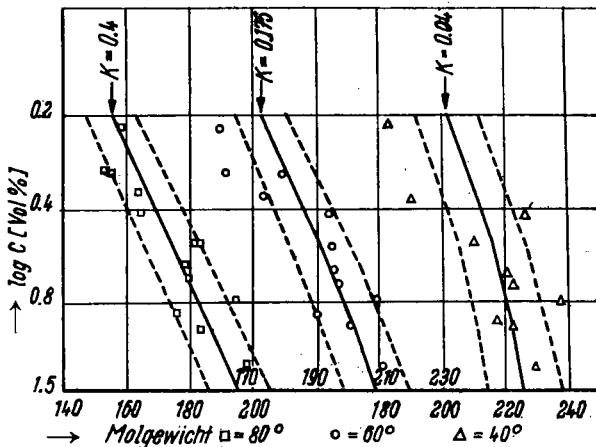


Abbildung 3. Assoziationswärme von Benzoesäure in Chloroform

⁹⁾ In Volumenprozent, d.h. $E/V \cdot 100$.

¹⁰⁾ Mittelwert.

¹¹⁾ Nach den in der zweiten Mitteilung gemachten Angaben gereinigt (A. 541, 26 [1939]). Mit Dioxan wurden nur orientierende Messungen in einer ersten Apparatur ausgeführt. Sie erreichen daher nicht ganz die später erzielte Meßgenauigkeit.

vermessen und jeweils die Mittelwerte der so erhaltenen, im allg. innerhalb eines Bereiches von 10 Einheiten übereinstimmenden Einzel-Molekulargewichte verwertet. Auf diese Weise gelang es, für alle drei Meßtemperaturen in etwa $\frac{1}{4}$ der Fälle die Schwankungen der gefundenen Molekulargewichte um die einer mittleren Assoziationskonstanten entsprechenden Werte auf $\pm 5\%$ herabzudrücken.

Die so gewonnenen Werte sind in Abbildd. 2 und 3 nach Temperatur und Lösungsmittel geordnet in Abhängigkeit von der Konzentration wiedergegeben. Die eingetragenen ausgezogenen Kurven entsprechen den für die angegebenen Gleichgewichtskonstanten k (für c in Volumenprozent, also $-100 \cdot E/V$) berechneten Molekulargewichten, die gestrichelten Kurven einer Fehlergrenze von $\pm 5\%$. k wurde hierbei so gewählt, daß das arithmetische Mittel der Abstände der Einzelwerte von der Kurve gleich 0 wird.

Danach ist eine vollkommen eindeutige Verschiebung der Konstanten in dem erwarteten Sinne einer positiven Assoziationswärme erkennbar. Ihre quantitative Auswertung auf Grund der Gleichung von vant'Hoff:

$$Q = \frac{4.573 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \log k_1/k_2$$

führt zu den in Tafel 4 zusammengestellten Werten:

Tafel 4. Assoziationswärme (Q) der Benzoesäure in kcal/Mol

Lösungsmittel	$Q_{80/80^\circ}$	$Q_{40/80^\circ}$	$Q_{40/80^\circ}$
Benzol	17.0	15.9	16.4
Chloroform	9.7	15.3	12.7

Zur Abschätzung der Fehlergrenze muß man für die den angenommenen k -Werten entsprechenden mittleren Molekulargewichte eine Fehlergrenze von mindestens $\pm 2\%$ ansetzen. Hieraus folgt jedoch bereits eine Unsicherheit der Gleichgewichtskonstante von etwa $\pm 15\%$ ihres Absolutwertes, woraus sich als maximale Fehlergrenze der Assoziationswärme bei der hier in Betracht kommenden Größenordnung von $\pm 10\text{--}15\%$ bei Zugrundelegung einer Temperaturdifferenz von 40° und von $\pm 20\text{--}30\%$ bei Zugrundelegung einer Differenz von nur 20° ergibt.

Betrachtet man unter diesen Gesichtspunkten die in Tafel 4 angegebenen Werte, so ergibt sich besonders für Benzol als Lösungsmittel eine sehr schöne Übereinstimmung aller drei Werte innerhalb dieser Fehlergrenze. Die gefundenen Assoziationswärmen stimmen weiterhin sehr gut mit den von Coolidge¹³⁾ für Ameisensäure (14.1 kcal), sowie der von Macdougall¹³⁾ und Fenton u. Carner¹⁴⁾ für Essigsäure (16.4 bzw. 13.8 kcal) aus den Dampfdichten berechneten Werten überein. Sie weichen dagegen weitgehend von den von Hendrixon¹⁵⁾ aus dem Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Benzol bzw. Wasser und Chloroform abgeleiteten Assoziationswärmen ab (8.7 bzw. 8.36 kcal), was ohne Zweifel auf die in diesem Fall vorliegende Hydratbildung¹⁶⁾, insbes. der monomolekularen Form, zurückzuführen ist, durch die die Assoziationswärme vermindert wird.

¹³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2166 [1928].

¹⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 58, 2585 [1936].

¹⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 694. ¹⁶⁾ Ztschr. anorg. allgem. Chem. 13, 73 [1897].

¹⁶⁾ B. Szyskowski, Ztschr. physik. Chem. 181, 175 [1927].

Die Assoziationswärme in Chloroform als Lösungsmittel scheint gegenüber den Benzol-Werten etwas niedriger zu liegen, doch stimmen die Werte hier untereinander nicht so gut überein. Immerhin liegen die Abweichungen von $Q_{60/80^\circ}$ und $Q_{40/60^\circ}$ vom Mittelwert noch innerhalb der angegebenen Fehlergrenze, so daß von einer direkten Discrepanz noch nicht gesprochen werden kann. Dieses Ergebnis dürfte vielmehr der derzeitigen Genauigkeit der Methode entsprechen.

Zusammenfassung

Die neue osmotische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes einer gelösten Substanz aus der Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels entspricht in der erreichten Meßgenauigkeit etwa der kryoskopischen Methode und übertrifft die ebullioskopische Methode. Das Verfahren ist infolge des Zwanges zur Entlüftung des Lösungsmittels und des Arbeits unter streng isothermen Bedingungen zur allgemeinen Verwendung für Molekulargewichtsbestimmungen zu umständlich. Dagegen eignet es sich gut für spezielle Untersuchungen, die die Anschaffung einer komplizierteren Apparatur rechtfertigen. Die Hauptvorteile gegenüber anderen Verfahren liegen:

1. In der erreichten Meßgenauigkeit von etwa $1/5000$ der molaren Dampfdruckerniedrigung.
2. In der großen Auswahl der Lösungsmittel, von deren Schmelz- und auch Siedepunkt man weitgehend unabhängig ist. Auch mit hygroskopischen oder gegen Luftsauerstoff empfindlichen Lösungsmitteln kann man infolge der vollständig abgeschlossenen Apparatur ohne besondere Zusatzmaßnahmen arbeiten.
3. In der Möglichkeit der Variation der Versuchstemperatur.
4. In der außerordentlich einfachen Versuchsführung, die es gestattet, Reihenversuche durchzuführen.

9. Karl Freudenberg und Rösel Dillenburg: Coniferylaldehyd und Sinapinalkohol

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg]

(Eingegangen am 8. Juli 1950)

Eine ergiebige Synthese des Coniferylaldehyds wird beschrieben. Der Sinapinalkohol, das Aglykon des Glucosids Syringin, wurde synthetisch bereitet.

Die Synthese des Coniferylaldehyds von H. Pauly und K. Feuerstein¹⁾ geht vom Methoxymethyl-vanillin aus, das mit Acetaldehyd kondensiert und durch Säure von der Methoxymethyl-Gruppe befreit wird. Die Ausbeute beträgt nach unseren Erfahrungen 10–20 %. Wir gehen von Acetylferulasäure-anilid (I)²⁾ aus, das aus Vanillin über Ferulasäure, Acetylferulasäure und ihr Chlorid oder durch Kondensation von Vanillin mit Malonanil-säure und anschließende Acetylierung gewonnen wird. Das Anilid wird nach A. Sonn und E. Müller³⁾ über das Imidchlorid mit Zinn (II)-chlorid in

¹⁾ B. 56, 609 [1923].

²⁾ S. Kobayashi, Scient. Papers Inst. physical Chem. Res. 6, 185 [1927] (C. 1928 I, 1030). ³⁾ B. 52, 1927 [1919].