

170. Über eine Modifikation der mikro-kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast

von H. Keller und H. v. Halban.

(6. IX. 44.)

Seit K. Rast durch Verwendung eines Lösungsmittels mit besonders grosser kryoskopischer Konstante zu einer sehr praktischen und einfachen mikro-kryoskopischen Methode der Molekulargewichtsbestimmung gelangte¹⁾, wurde diese Methode verschiedentlich abgeändert und zu verbessern versucht²⁾. Die Erfahrung hat auch uns gezeigt, dass insbesondere im Praktikum, wo nicht Zeit und Gelegenheit zu längerem Einüben gegeben sind, vor allem die genügend genaue Feststellung der Temperatur Schwierigkeit macht, bei der die letzten Krystallchen des Lösungsmittels verschwinden. Auch wird die Genauigkeit der Methode dadurch beeinträchtigt, dass einerseits die Temperatur sehr langsam steigen soll, andererseits die Durchmischung der Badflüssigkeit nur durch die Heizung bewirkt wird.

Diese Schwierigkeiten konnten durch Verwendung von polarisiertem Licht und Einbau eines Rührers überwunden werden.

Wir haben zunächst eine einfache Apparatur entwickelt, die sich grösstenteils aus Teilen aufbauen liess, die im Institut vorhanden waren. Mit dieser Apparatur wurden über zwei Jahre die Molekulargewichte, insbesondere auch der in der vorhergehenden Veröffentlichung³⁾ besprochenen Verbindungen, bestimmt. Dabei hat sich diese einfache Apparatur durchaus bewährt und sie gestattete die Bestimmung des Molekulargewichts mit einer genügenden Genauigkeit.

Dieser Apparat besteht aus einem Becherglas (500 cm³), in das ein Rührer, ein Tauchsieder und eine Einrichtung zur Aufnahme des Thermometers⁴⁾ und der Schmelzpunkts-Röhrchen eintaucht. Das Becherglas ist in ein Holzkästchen mit Deckel, mit Watte isoliert, eingebaut. Zur Beobachtung ist an zwei gegenüberliegenden Stellen in das Holzkästchen je ein Loch gebohrt. Die Einrichtung zur Beobachtung im polarisierten Licht wurde vor die beiden Öffnungen des Holzkästchens gebracht. Sie besteht aus zwei Filter-Polarisatoren nach Bernauer (Zeiss). Beobachtet wird durch ein kleines Ablesefernrohr. Weiter wurde noch eine Kühlslange aus Kupfer in das Becherglas eingebaut, da durch die gute Isolierung der Temperaturabfall nach Beendigung einer Bestimmung zu langsam erfolgte.

¹⁾ K. Rast, B. 55, 1051, 3727 (1922).

²⁾ Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen von K. Rast, Ch. Z. 59, 853 (1935); W. A. Roth, Z. angew. Ch. 53, 449 (1940). Von der kürzlich erschienenen Veröffentlichung von G. Jung, Chem. Technik 16, 180 (1943), wird weiter unten noch zu sprechen sein.

³⁾ Helv. 27, 1253 (1944).

⁴⁾ Verwendet wurden in 0,1 bzw. 0,05° geteilte Thermometer. Für die Bestimmungen bei höherer Temperatur in der zweiten Apparatur stand uns vorläufig nur ein Thermometer zur Verfügung, das in 0,5° geteilt ist.

Dieser Apparat hatte noch den Nachteil, dass nur mit wässrigen Heizflüssigkeiten gearbeitet werden konnte, wodurch die Bestimmungen auf die unter 100° schmelzenden Lösungsmittel (Tetrabrommethan, Cyclopentadecanon) beschränkt waren. So wohl Glycerin als auch andere organische Flüssigkeiten färben sich, wenn sie durch längere Zeit auf höhere Temperatur, z. B. auf die für Campher notwendige Temperatur von rund 170°, erwärmt werden, mit der Zeit braun. Konz. Schwefelsäure lässt sich in dem beschriebenen Apparat nicht verwenden¹⁾.

Wie schon erwähnt, wurden mit diesem Apparat die in der vorhergehenden Veröffentlichung angeführten Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt, es seien aber hier als Beleg noch zwei andere Bestimmungen angeführt.

Mit Cyclopentadecanon (Smp. 63°, K = 21,3) als Lösungsmittel (*Kahlbaum-Präp.*).

Fluoren	Mol.-Gew.	Gef. 165,0 ± 0,85%	Ber. 166,08
Acenaphthen	" "	153,4 ± 1%	" 154,08
Azobenzol	" "	183,7 ± 1%	" 182,10

Mit Diäthyl-diphenylharnstoff (Mollit I) (Smp. 71,5°, K = 11,10) als Lösungsmittel (*I. G. Farbenindustrie*).

Azobenzol	Mol.-Gew.	Gef. 179,5 ± 2%	Ber. 182,10
-----------	-----------	-----------------	-------------

Die angeführten Werte sind Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen und die angegebenen Fehlergrenzen bedeuten die grössten Abweichungen vom Mittel, die vorkamen. Die angegebenen Werte der kryoskopischen Konstanten wurden in dem gleichen Apparat mit Stoffen von bekanntem Molekulargewicht ermittelt²⁾.

¹⁾ Konz. H₂SO₄ lässt sich, falls sie sich braun gefärbt hat, leicht durch Zusatz von etwas Kaliumpersulfat entfärbten.

²⁾ Wir hatten mit dieser Apparatur schon längere Zeit gearbeitet, als die bereits erwähnte Veröffentlichung von *G. Jung* erschien. Auch *Jung* verwendet polarisiertes Licht. Wir hatten die Veröffentlichung der Beschreibung unserer Apparatur aufgeschoben, um auch die noch zu besprechende zweite Apparatur bringen zu können, die auch die Verwendung von höher schmelzenden Lösungsmitteln gestattet. Die Fertigstellung dieser zweiten Apparatur hat sich aber dann in unerwarteter Weise verzögert, teils durch Schwierigkeiten in der Beschaffung der Bestandteile, teils durch Inanspruchnahme der Werkstatt mit dringlicheren Arbeiten.

Zu der Veröffentlichung von *Jung* sei folgendes bemerkt. Auch die dort beschriebene Apparatur gestattet nur die Verwendung von Lösungsmitteln, die unter 100° schmelzen. Sie ist aber sehr viel teurer als unsere erste Apparatur. Allein die Verwendung des Höppeler-Thermostaten, der ja wohl in den wenigsten Instituten schon vorhanden ist, bedingt einen sehr hohen Preis. Auch sind die von *Jung* verwendeten Nicols viel teurer als die Filter-Polarisatoren, die überdies den Vorteil eines relativ grossen Durchmessers haben, (unsere Filter haben einen Durchmesser von 33 mm und kosten 13 RM., es werden aber solche Filter mit Durchmessern bis 80 mm geliefert), der bei Nicols wohl wegen des zu hohen Preises nicht in Betracht käme. Die Kosten der Herstellung unserer ersten Apparatur im Institut betragen, wenn weder das Fernrohr noch der Motor schon vorhanden wären, bei den heutigen Preisen etwa 250 Franken, andernfalls nur etwa 80—100 Franken.

Die Genauigkeit der von *Jung* angeführten Bestimmungen erscheint uns unverständlich. Es sei als Beispiel angeführt, dass in der genannten Abhandlung für die kryoskopische Konstante des Phenols der Wert 41 angegeben wird und dann bei einer Bestimmung mit der Gefrierpunkterniedrigung 0,777° (*Jung* verwendet ein Beckmann-Thermometer) das Molekulargewicht des Phenacetins mit 179,1 identisch mit dem theoretischen Wert, gefunden wird. Hier wird also die Konstante nur auf zwei Stellen angegeben, die Erniedrigung auf drei Stellen, wovon die dritte Stelle zweifellos bereits unsicher ist und das Resultat auf vier Stellen. In den andern angeführten Beispielen *Jung's* sind die Widersprüche nicht so krass, aber doch auch vorhanden.

Der neue Apparat besteht aus einem Duranglasgefäß (A), dessen Form und Grösse aus den Figuren zu entnehmen ist. Dieses enthält die Heizflüssigkeit (konz. H_2SO_4 bis 210° oder eine wässrige 25-proz. $CaCl_2$ -Lösung bis ca. 100°).

Die Heizung der Badflüssigkeit geschieht in den beiden im Winkel von 120° am Hauptgefäß angeschmolzenen Rohren (h). Es ist je eine separate elektrische Widerstandsheizung (k) auf dem unteren Schenkel der V-förmigen Heizröhren angebracht. Zur Vermeidung von allzu grossen Wärmeverlusten wurden die oberen Schenkel der Heizröhren mit Asbestschnur umwickelt. Den elektrischen Widerstandsheizungen sind zwei Reguliervorwiderstände (b = grob, $100\ \Omega$, c = fein, $25\ \Omega$) vorgeschaltet, weiter sind die Heizwicklungen so geschaltet, dass je nach Bedarf beide Heizwiderstände parallel oder in Serie an das Netz angeschlossen werden können (a). Für ca. 1 kg H_2SO_4 als Heizflüssigkeit und die in Fig. 1 angeführten Daten des Gefäßes genügt eine Heizleistung von 300 Watt, um einen Temperaturanstieg von $8-10^\circ/min.$ (bei ausgeschalteten Vorschaltwiderständen) zu erreichen, d. h. der Apparat ist nach 15—20 Minuten selbst für Molekulargewichtsbestimmungen mit Campher oder Borneol betriebsbereit. Durch die beiden Vorschaltwiderstände (b und c), die sowohl bei Parallel- als auch bei Serieschaltung der Heizwicklungen diesen vorgeschaltet sind, lässt sich der Temperaturanstieg im Heizbad beliebig regulieren.

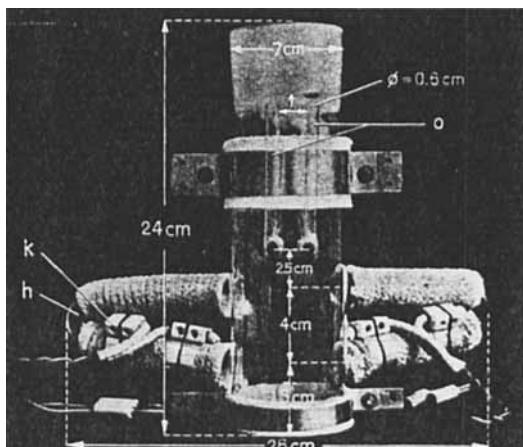


Fig. 1.

Die Konstruktion der Heizröhren gewährleistet ein selbständiges Vermischen der Heizflüssigkeit (Thermosiphon), es wurde aber trotzdem auch hier eine zusätzliche Rührung (Glasrührer mit Elektromotor [m]) angebracht, die sich als zweckmäßig erwies, besonders beim langsamem Anheizen der Heizflüssigkeit während der Bestimmung.

Aus Fig. 1a ist die Konstruktion der Rühreinrichtung zu ersehen. Der Abschluss des Glasgefäßes A wird durch einen Plexiglasschliff (i) ermöglicht. Das Stück aus Plexiglas hat einen überstehenden Rand, der auf dem Rand des Glasgefäßes aufliegt und zwar so, dass zwischen den beiden Schliffen ein ganz kleiner Zwischenraum bleibt. Das ist notwendig, weil der Ausdehnungskoeffizient grösser ist als der von Glas¹⁾. Dieser Schliff ist auf einer Messingplatte befestigt, die das Lager (e) des Glasführers sowie eine Führungshülse (g) zum Einsatz der Thermometer trägt. Weiter ist auf der Platte eine Führungsbuchse (f) angebracht; diese dient zur Befestigung eines Glasstabes (n), der unten

¹⁾ Man kann auch aus Ersparnisgründen auf den Schliff im Glasgefäß verzichten.

eine waagrecht umgebogene Schleife trägt (siehe Fig. 1a). Auf dieser Schleife ist ein durchlochtes Goldplättchen aus 0,3 mm starkem Goldblech befestigt, das Einbuchtungen aufweist, in die das Thermometer und die durch die seitlichen Ansätze (o) des Glasgefäßes A eingeführten Schmelzpunktsröhren gestellt werden können. Sowohl das Glasgefäß A als auch die Messingplatte mit Motor und Rührer können zur Reinigung leicht demontiert werden.

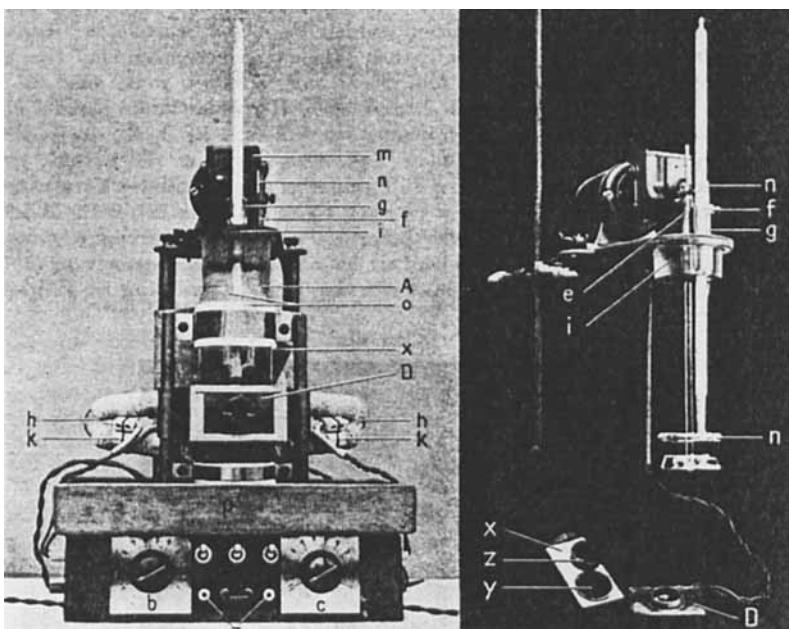


Fig. 1b.

Fig. 1a.

Die Bleiwanne (p) wurde der Vorsicht halber angebracht, um beim Springen des Glasgefäßes die eventuell ausfliessende H_2SO_4 aufzunehmen.

Die Beleuchtungseinrichtung besteht aus einer kleinen Glühbirne mit vorgeschalteter Sammellinse.

Zur Beobachtung im polarisierten Licht werden auch hier zwei Polarisations-Filter nach Bernauer verwendet. Der Polarisator (y) ist in einem verschiebbaren Einsatz (x) eingebaut, der je nach Bedarf zwischen die Lichtquelle und das Glasgefäß eingeschoben werden kann. Der Analysator (z) kann auf eine in einem Schlitten verschiebbare Schiene (D) aufgesteckt werden. Zur genauen Beobachtung der Schmelzpunktsröhren hat sich diese Verschiebarkeit des Analysators als sehr zweckmässig erwiesen¹⁾.

Diese Apparatur wurde in der Werkstatt des Instituts von Herrn Mechanikermeister Hans Gerber konstruiert.

Als Beispiele mit diesem Apparat ausgeführter Bestimmungen seien die folgenden angeführt:

Mit Tetrabrommethan (Smp. 92,7°, K = 87,1) als Lösungsmittel (Darst. A 275, 147 (1893)).

¹⁾ Die Filter bestehen aus dem Kunststoff Herapathit und dürfen nicht zu warm werden. Deshalb befindet sich zwischen dem Polarisator und dem Glasgefäß eine Schutzscheibe (Asbest und Al-Folie) mit kreisförmigem Ausschnitt.

Naphthalin	Mol.-Gew.	Gef. 127,4 ± 0,6%,	Ber. 128,06
α-Oxybenzal-acetophenon	„ „ „	220 ± 2%,	„ 224,25
Mit Campher (Smp. 168 ⁰ ¹), K = 44,2 als Lösungsmittel.			
Azobenzol	Mol.-Gew.	Gef. 182,2 ± 1%,	Ber. 182,10
Phenanthren	„ „ „	178,6 ± 0,5%,	„ 178,08
Mit Borneol (Smp. 198 ⁰ ¹), K = 28,35 als Lösungsmittel.			
Phenanthren	Mol.-Gew.	Gef. 178,7 ± 1%	Ber. 178,08
Naphthalin	„ „ „	127,4 ± 1%	„ 128,06

Frl. G. Fleckenstein und Frl. U. Lauchenauer danken wir auch hier für experimentelle Mitarbeit.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

171. Studien zur Chemie und zur Struktur anodisch erzeugter Niederschläge und Deckschichten.

3. Mitteilung²).

Über die Farbe anodisch erzeugter Zinkoxydschichten³)

von K. Huber.

(7. IX. 44.)

Metalle, die nur Ionen einer Wertigkeit liefern, oder bei denen doch eine Wertigkeitsstufe stark bevorzugt ist, zeigen bei der anodischen Passivierung folgendes Verhalten: Entweder bleibt, wenn nach Eintritt der Passivierung die angelegte Spannung weiter gesteigert wird, die Stromdichte auf einen kleinen Reststrom beschränkt; das Metall stellt dann eine Sperrelektrode dar, wie das beim Aluminium oder beim Tantal wohlbekannt ist. Oder die Stromdichte steigt bei steigender Badspannung wieder an, indem sich an der Elektrode Sauerstoff entwickelt; so verhalten sich viele Metalle, insbesondere solche, die dunkelfarbige Oxyde liefern, wie Eisen, Nickel, Kupfer und manche andere. Ob ein Metall bei der anodischen Beanspruchung zur Sperrelektrode wird, oder die Entwicklung von Sauerstoff ermöglicht, hängt ausser von der Natur des Metalles wesentlich von der Zusammensetzung des verwendeten Elektrolyten ab, der den chemischen Aufbau und die Struktur der die Passivierung verursachenden Deckschicht mitbestimmt.

Beim Zink beispielsweise können unter nur geringen Veränderungen der Badzusammensetzung Deckschichten entstehen, die dem Metall entweder die Eigenschaften einer Sperrelektrode verleihen⁴)

¹) Techn. Produkt.

²) 1. Mitt. Helv. **26**, 1037 (1943); 2. Mitt. Helv. **26**, 1253 (1943).

³) Nach einem Vortrag, gehalten am 3. September 1944 an der Tagung der Schweiz. Chem. Ges. in Sils.

⁴) A. Güntherschulze, Ann. Phys. **26**, 372 (1908); Z. El. Ch. **14**, 333 (1908).