

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen

**Ostwald, Wilhelm
Luther, Robert**

Leipzig, 1902

Vierzehntes Kapitel: Molekulargewichtsbestimmungen an Lösungen

(feines Pulver, heftiges Rühren) zu vergrössern, die Umwandlungsgeschwindigkeit in der Lösung durch niedrige Temperatur (häufig auch durch Zusätze) zu verringern bestrebt sein.

Wandelt sich der feste Bodenkörper in eine stabilere feste Modifikation um, so ist die Umwandlungsgeschwindigkeit proportional der Oberfläche der stabileren Phase; man kann daher durch möglichst vollständiges Entfernen der letzteren die Umwandlung stark verlangsamen.

In allen derartigen Fällen wird man besonders sorgfältig darauf bedacht sein müssen, das (angenäherte) Gleichgewicht von beiden Seiten zu erreichen, um sich vor groben Fehlern zu bewahren.

Teilungskoeffizient eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln. Wenn der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln das gleiche Molekulargewicht hat, so ist das Verhältnis der Konzentrationen innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der absoluten Konzentration und zwar (bei schwerlöslichen Stoffen) gleich dem Löslichkeitsverhältnis.

Der Teilungskoeffizient kann daher aus den Löslichkeiten in beiden mit einander im Gleichgewicht stehenden Lösungsmitteln bestimmt werden. Direkt bestimmt man ihn, indem man ein Gemenge der beiden Flüssigkeiten in einem Scheidetrichter mit dem Stoff schüttelt, die beiden flüssigen Phasen trennt und analysiert.

Kennt man den Teilungskoeffizienten, so kann man umgekehrt durch Ausschütteln mit einer zweiten nichtmischbaren Flüssigkeit die Konzentration des fraglichen Stoffes ermitteln. Vergl. z. B. Calvert, Zeitschr. physik. Chem. **38**, 519 (1901), wo frühere Arbeiten von Nernst, Roloff, Jakowkin zitiert; Hantzsch und Vagt, daselbst **38**, 705 (1901).

Vierzehntes Kapitel.

Molekulargewichtsbestimmungen an Lösungen.

Allgemeines. Wenn man den Gehalt einer Lösung auf umkehrbare Weise ändert, so wird infolge der Änderung des osmotischen Druckes eine Arbeit geleistet, welche unter sonst gleichen Umständen für äquimolekulare Mengen gelöster Stoffe gleich gross ist. Auf diesem allgemeinen Satze beruhen sämtliche

Methoden der Molekulargewichtsbestimmung an Lösungen; sie geben also unmittelbar nur die Gesamtmolekularkonzentration der Lösung und erst indirekt das Molekulargewicht. Über die etwaige Bildung von Verbindungen mit dem Lösungsmittel entscheiden die „Molekulargewichtsbestimmungen“ mithin nicht.

Die verschiedenen Methoden unterscheiden sich von einander nur durch die verschiedenen Arten, die Konzentration der Lösung zu ändern, und beanspruchen dementsprechend verschiedene experimentelle Anordnungen. Von den sehr mannigfaltigen entsprechenden Methoden haben insbesondere zwei eine erhebliche praktische Bedeutung durch den Umstand erreicht, dass sie infolge ihrer Ausbildung in handlicher und sicherer Weise auch von Ungeübten ausgeführt werden können; es ist dies die Bestimmung der Änderung des Gefrierpunktes und der des Siedepunktes¹⁾.

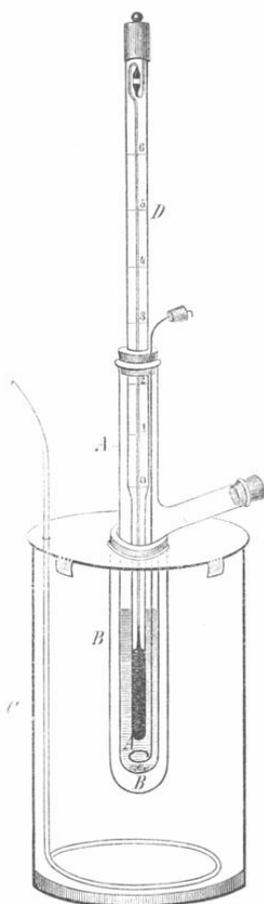


Fig. 188.

Methode der Gefrierpunktserniedrigung. Der für den Zweck meist benutzte Apparat von Beckmann²⁾ (Ztschr. physik. Chem. **2**, 638; **7**, 323; **15**, 656; **21**, 239; G. Fuchs, Anleitung zur Molekulargewichtsbestimmung nach der „Beckmannschen“ Methode. Leipzig bei Engelmann [1895], 41 Seit., Biltz, vergl. Seite 160) besteht aus einem starken Probierrohr *A* (Fig. 188) mit seitlichem Stutzen, welcher in einem etwa halb so langen, etwas weiteren Rohr *B* steckt, das als Luftmantel dient. Das Ganze ist an dem Deckel eines starkwandigen Glases *C* befestigt, welches eine Temperatur von einigen Graden unter dem Schmelzpunkt des Lösungsmittels zu halten bestimmt ist, und

in entsprechender Weise mit Wasser, Eis, Kältemischungen u. s. w. gefüllt wird. Auf das innere Rohr wird ein zweimal durchbohrter Stopfen gesetzt, der das Thermometer trägt und den Rührer leicht

¹⁾ Über Methoden, die auf Löslichkeitsverminderung beruhen, siehe Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **6**, 573 (1890) und Tolloczko, daselbst **20**, 389 (1897).

²⁾ Von F. O. R. Götze, Glasbläser in Leipzig, in guter Ausführung geliefert.

beweglich durchtreten lässt. Zwecks leichterer Beweglichkeit versieht man den Stopfen am besten mit einem Glas- oder Metallrohr, welches dem Rührerstiel als Führung dient. Der Rührer besteht entweder ganz aus Platin oder billiger aus einem gläsernen Stiel mit unten angeschmolzenem horizontalem Ring von starkem Platindraht. Man achte darauf, dass beim Rühren der Platinring nicht an der Thermometerkugel schleift. Das Thermometer ist meist in Hundertstelgrade geteilt und hat Vorrichtungen, die weiter unten genauer beschrieben sind.

Die Bestimmung besteht darin, dass eine gewogene Menge des Lösungsmittels in das Rohr *A* gebracht wird, worauf man das Bad auf eine Temperatur von einigen Graden unter den Schmelzpunkt desselben regelt. Durch unmittelbares Eintauchen des Gefäßes in das Bad¹⁾, nach Entfernung aus dem Luftmantel erniedrigt man die Temperatur bis zum angenähert bestimmten Gefrierpunkt des Lösungsmittels, reinigt das Gefäß von aussen, setzt es in den Luftmantel, der im Bade verblieben ist, lässt unter langsamem Rühren unterkühlen (etwa 0.5°) und leitet darauf durch kurzdauerndes heftiges Rühren oder mittelst des Impfstiftes (s. w. u.) das Gefrieren ein. Unter ständigem Rühren (ca. 1 Hub pro Sekunde) beobachtet man das Thermometer, welches vor jeder Ablesung durch Anklopfen erschüttert wird. Der Quecksilberfaden steigt erst rasch dann langsamer um schliesslich dauernd stehen zu bleiben. Ist das Lösungsmittel einheitlich, so bleibt diese Temperatur konstant und stellt den Schmelz- oder Gefrierpunkt des Lösungsmittels dar; anderenfalls fällt die Temperatur langsam in dem Masse, als die Erstarrung fortschreitet.

Der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels wird wiederholt bestimmt, indem man jedesmal das entstandene Eis wieder schmilzt.

Hierauf nimmt man das Gefriergefäß heraus, bringt den zu untersuchenden Stoff in bestimmter Menge in die Flüssigkeit, löst ihn durch Rühren auf und wiederholt den Gefrierversuch in der beim reinen Lösungsmittel besprochenen Weise. Ebenso wie dort bestimmt man den Gefrierpunkt zunächst angenähert, unterkühlt um etwa $\frac{1}{2}^{\circ}$ und leitet darauf das Erstarren ein. Das Thermometer steigt wieder plötzlich, bleibt aber nicht konstant, sondern sinkt allmählich in dem Masse, wie die Lösung durch Ausfrieren konzentrierter wird. Die höchste abgelesene Temperatur wird notiert. Die Differenz zwischen dem Gefrierpunkt des reinen

¹⁾ Wozu ein Loch im Deckel des Kältebades vorgesehen ist.

Lösungsmittels und dem der Lösung ist die Gefrierpunktserniedrigung.

Die Bestimmung wird (nachdem jedesmal das Eis geschmolzen wird) ein paarmal mit derselben Lösung wiederholt, ebenso bei verschiedenen Konzentrationen, die man durch weiteres Hinzufügen des betreffenden Stoffes zu der untersuchten Lösung herstellt.

Beckmannsches Thermometer. Da bei dem vorliegenden Verfahren nur kleine Temperaturdifferenzen gemessen werden, so genügt ein Skalenbereich von ca. 6° . Um ein und dasselbe Thermometer bei verschiedenen Temperaturen benutzen zu können, hat Beckmann das obere Ende der Kapillare umgebogen und mit einer Erweiterung (Fig. 189) versehen, die dazu dient, beliebige Mengen aus dem Quecksilberreservoir zu entfernen. Die Einstellung auf die gewünschte Temperatur geschieht durch folgende Manipulationen. Man kehrt das Thermometer um und bringt durch Anklopfen das Vorrats-Quecksilber an das obere Ende der Erweiterung, hierauf richtet man das Thermometer vorsichtig auf und erwärmt das Gefäß (durch Handwärme, in einem Bade oder zur Not vorsichtig über freier Flamme) bis der Quecksilberfaden sich mit dem in der Erweiterung befindlichen Quecksilber vereinigt hat. Hierauf kühlt man langsam in einem Wasserbade bis auf $2-3^{\circ}$ über die gewünschte Gefrieretemperatur ab. Die gewünschten Temperaturen unter Wasserleitungstemperatur stellt man sich durch Einwerfen von Eisstückchen in Wasser her. Die Badtemperatur wird mittelst eines gewöhnlichen (am besten in $\frac{1}{10}^{\circ}$ geteilten) Thermometers bestimmt, das zweckmässig an das Beckmannthermometer mit Draht festgebunden wird (unter Zwischenlegen von Korkstückchen), sodass die beiden Quecksilberkugeln sich fast berühren. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist, trennt man das überschüssige Quecksilber vom Quecksilberfaden durch Aufklopfen des Thermometers auf die Hand. Zur Sicherheit prüft man noch einmal im Bade, ob der Quecksilberfaden beim Gefrierpunkt des Lösungsmittels in den oberen Teil der Skala fällt.



Fig. 189.

Bei einzelnen Thermometern reisst beim Abkühlen der Faden stets ab, oder es bleibt das letzte Stück des Fadens in der Biegung der Kapillare hängen. Solche Thermometer werden am besten dem

Fabrikanten als unbrauchbar zurückgeschickt. Mit viel Geduld gelingt es manchmal durch rasches Durchtreiben des Quecksilbers durch die Biegung der Kapillare und darauffolgendes sehr langsames Abkühlen das in der Biegung sitzende mikroskopische Luftbläschen zu vertreiben und den Schaden zu reparieren. Ebenso unbrauchbar sind Thermometer, bei denen der Übergang von Kapillare zur Erweiterung nicht allmählich, sondern plötzlich ist. Fig. 190 zeigt die falsche, Fig. 191 die richtige Form.

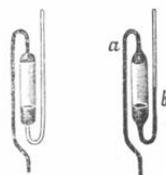


Fig. 190. Fig. 191.

Da die Menge des Quecksilbers in der Kugel je nach der Temperatur, bei der man arbeitet, verschieden ist, so muss man bei genauem Arbeiten dem variablen Gradwert Rechnung tragen. Von Grützmaier (Zeitschr. Instrum. 16, 202) ist für die gebräuchlichen Dimensionen eine Tabelle angegeben worden, welche ausser der obigen Korrektion auch die veränderliche Reduktion auf die Wasserstoffskala enthält.

Wert eines Grades in C⁰.

Im Temperaturintervall	Bei ganz herausragendem Faden	Bei ganz eintauchendem Faden
— 35 bis — 30	0.982	981
0 — 5	1.000	1.002
20 — 25	1.009	1.009
45 — 50	1.020	1.016
95 — 100	1.037	1.026
145 — 150	1.050	1.032
195 — 200	1.058	1.033
245 — 250	1.060	1.029

Findet man z. B. durch einen Vergleich mit einem geachteten (auf die Wasserstoffskala bezogenen) Normalthermometer, dass dem Temperaturintervall 20.000⁰ C. bis 25.000⁰ C. 4.904 Grade der Beckmann-Skala entsprechen, dass also 1 Grad den Wert von 1.019⁰ C. hat, so muss man zu allen Zahlen der obigen Tabelle 0.010⁰ addieren, um die Tabelle für das betreffende Beckmannthermometer zu erhalten. Durch einen einzigen Vergleich mit einem Normalthermometer kann man also das Beckmann-Thermometer zur Messung von kleinen Temperaturdifferenzen bei beliebigen Temperaturen

brauchbar machen. Vorausgesetzt ist hierbei allerdings noch, dass das Beckmann-Thermometer nach Seite 72 in sich kalibriert ist.

Herstellung der Lösungen. Die Lösungen werden nach Gewicht hergestellt. Man tariert das leere Gefriergefäß mit einem Reservepfropfen auf einer Wage, die Centigramme angeibt, am besten, indem man es in ein Becherglas stellt, giesst darauf das Lösungsmittel bis zu einer Höhe von etwa 6 cm hinein, verschliesst wieder und wägt auf einige Centigramme genau. Zweckmässig sind einige Marken, welche die gewöhnlichen Mengen der häufigsten Lösungsmittel angeben.

Das Einbringen der Substanz erfolgt bei festen Stoffen in Gestalt eines feinen Pulvers, welches in einem langen, schmalen Proberöhrchen enthalten ist, so dass man die Substanz direkt in die Flüssigkeit schütten kann, ohne dass etwas in den Stutzen fällt. Das Röhrchen ist vorher gewogen, und wird nach dem Versuch zurückgewogen. Die Verwendung von Pastillen, wie sie bei Siedepunktbestimmungen gebraucht werden, ist wegen der Langsamkeit, mit der sie sich lösen, nicht zweckmässig. Recht brauchbar ist dagegen das Verfahren, die feingepulverte Substanz mit irgend einer flüchtigen nicht lösenden Flüssigkeit (bei Salzen z. B. Alkohol) zu verreiben und dann eintrocknen zu lassen. Es entstehen Klümpchen, die sich

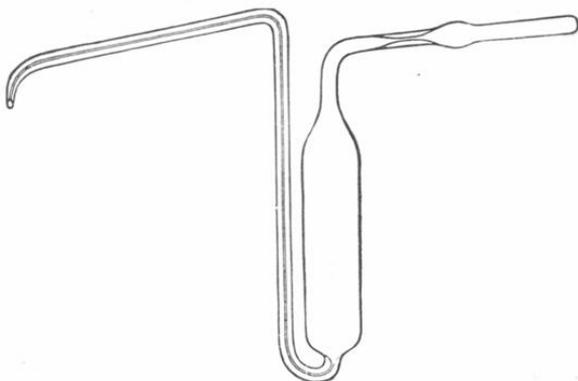


Fig. 192.

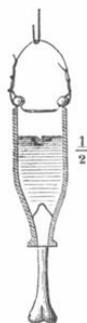


Fig. 193.

ohne zu zerfallen wägen lassen, die sich andererseits aber rasch lösen. Auch Körbchen aus feinmaschiger Platingaze sind zum Wägen und Eintragen pulverförmiger Stoffe sehr bequem. Flüssigkeiten werden in gebogene Pipetten von der Gestalt Fig. 192 gebracht; zähe Flüssigkeiten in Ventileimerchen (Fig. 193).

Die Menge der abgewogenen Substanz soll so bemessen sein,

dass eine Erniedrigung von 0.2° — 0.5° entsteht, was durchschnittlich durch 0.2 g Substanz bewirkt wird. Die Genauigkeit der Wägung soll ca. $\frac{1}{2}\%$ betragen.

Impfstift. Viele Flüssigkeiten lassen sich weitgehend überkalten, ohne dass freiwillig Gefrieren eintritt. Es ist in solchen Fällen, ferner dann, wenn man den Grad der Überkaltung regeln will, vorteilhaft, das Gefrieren künstlich hervorzurufen, indem man die überkaltete Flüssigkeit mit ein wenig des erstarrten Stoffes berührt. Zu diesem Zweck lässt man einen Tropfen des Lösungsmittels an einem ausgezogenen Glasröhrchen erstarren. Da der Flüssigkeitstropfen vom Rohr leicht abfällt, so zieht man letzteres zweckmässig zu einem langen Faden aus, den man über einer kleinen Flamme zu einem losen Knäuel zusammenwickelt (Fig. 194), oder versieht das Glasrohr unten mit einem Wattebausch. Das Glasrohr ist durch einen Kork in einem Reagenzglas befestigt, welches in die Kältemischung getaucht wird. Der Deckel des Kältebades ist zu diesem Zweck mit einer Öffnung versehen.

Um das Gefrieren im gewünschten Augenblick einzuleiten, lüftet man den Stopfen des seitlichen Stutzens, hebt den Rührer aus der überkalteten Flüssigkeit heraus, berührt ihn einen Augenblick durch den Stutzen hindurch mit dem erstarrten Tröpfchen des Impfstifts, senkt ihn in die Flüssigkeit zurück und sorgt durch kräftiges Rühren für feine Verteilung des sich ausscheidenden Eises. Bei Flüssigkeiten, die unter Zimmertemperatur schmelzen, müssen diese Operationen in einem Zuge gehen.

Hygroskopische Lösungsmittel, namentlich Eisessig und Phenol ändern schon durch Spuren von Wasser, die sie während des Versuches aufnehmen, ihren Schmelzpunkt. Bei dem kleinen Molekulargewicht des Wassers haben auch kleine Mengen einen verhältnismässig grossen Einfluss. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, hat Beckmann die Einrichtung Fig. 195 angegeben. Der Rührer ist durch eine erweiterte Röhre geführt, in welche während des ganzen Versuches trockene Luft geleitet wird, die oben zwischen dem Stiel des Rührers und der ihn umschliessenden Röhre entweicht. In dem Kugelapparat *F*, welcher seitlich an die Führungsröhre angesetzt ist, befinden sich einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure; ein Überspritzen wird durch das in der

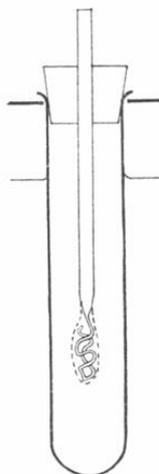


Fig. 194.

grösseren Kugel befindliche Querplättchen verhindert. Die Luft wird einem kleinen Wassergebläse entnommen, und mittelst eines Trockenturmes vorgetrocknet. *E* ist ein Griff aus Gummi, *H* ein Heber zur bequemen Entfernung der Bodenflüssigkeit; die Schale *G*, in welcher der Apparat bei der Arbeit steht, nimmt überlaufende Flüssigkeit auf.

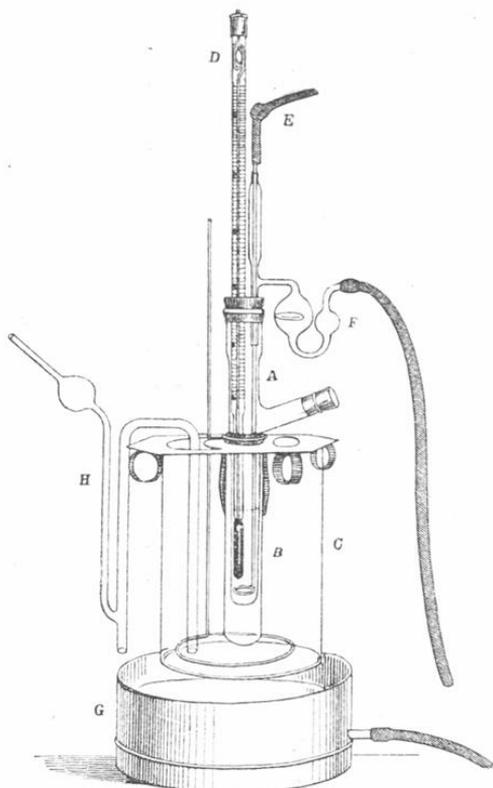


Fig. 195.



Fig. 196.

Ein anderes Mittel, um den Zutritt von Feuchtigkeit abzuhalten, bildet der Fig. 196 dargestellte Quecksilberschluss. Zu demselben Zweck kann endlich ein elektromagnetisch betriebener Rührer (Fig. 197) dienen, der auch sonst (bei nichtwässerigen Lösungen) in vieler Hinsicht sehr bequem ist. Er besteht aus einem dünnen Eisenring, der vollständig mit Platinblech umkleidet ist und an zwei Platindrähten den eigentlichen Rührer ebenfalls aus Platin trägt. Um den Strom (Thermosäule, Akkumulator) im Elektromagneten (Fig. 197), dessen Pole den oberen Teil des Gefriergefässes

umschliessen, periodisch zu schliessen und zu unterbrechen, lässt Beckmann den Unterbrecher durch ein Mälzlsches Metronom betreiben. Billiger ist eine gewöhnliche Wanduhr, deren Perpendikel unten einen Platindraht trägt, welcher abwechselnd zwei seit-

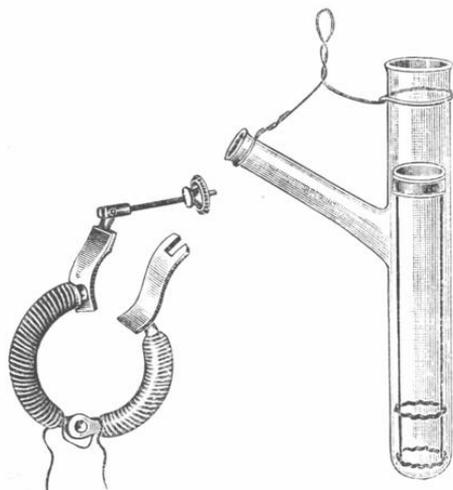


Fig. 197.

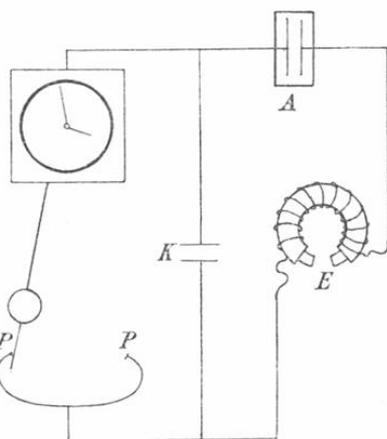


Fig. 198.

lich angebrachte Platinkontakte ϕ berührt (Fig. 198) und dadurch periodisch den Strom des Akkumulators A im Elektromagneten E schliesst. Um den Öffnungsfunken zu verringern, wird parallel zur Unterbrechungsstelle ein elektrolytischer Kondensator K geschaltet, über dessen Konstruktion im Kapitel über elektrische Leitfähigkeit nachzusehen ist.

Ähnliche Hilfsmittel, wie bei hygroskopischen Flüssigkeiten, wendet man bei sauerstoffempfindlichen Lösungen an. Vergl. z. B. Helff, Zeitschr. physik. Chem. **12**, 196 (1893) [Phosphor als Lösungsmittel].

Die Berechnung der Versuche erfolgt nach der Formel

$$M = K \frac{s}{\Delta L},$$

wo M das Molekulargewicht des gelösten Stoffes, s dessen Gewicht in Grammen, L das Gewicht des Lösungsmittels in Grammen¹⁾ und

¹⁾ Bei etwas grösserer Anforderung an die Genauigkeit muss das Gewicht des ausgefrorenen Lösungsmittels in Abzug gebracht werden. Vergl. Seite 300.

Δ die beobachtete Temperaturniedrigung ist; K ist eine Konstante, die von der Natur des Lösungsmittels abhängt (s. w. u.).

Die gesamte Molekularkonzentration der Lösung, d. h. Mole Gelöstes auf 1000 g Lösung resp. Mole Gelöstes im Liter Lösung berechnet sich nach den angenäherten Formeln

$$c_1 = \frac{1000 \Delta}{K} \qquad c_2 = \varphi \frac{1000 \cdot \Delta}{K},$$

wo φ das spezifische Volum des Lösungsmittels i. t. Der osmotische Druck P des gelösten Stoffes bei der absoluten Temperatur T berechnet sich in Atmosphären

$$P = 0.08 c_2 T.$$

Ist der gelöste Stoff teilweise in n Bestandteile dissociiert, so ergibt sich der Dissociationsgrad α nach der Formel

$$\alpha = \frac{M_{theor} - M_{gef.}}{M_{gef.} (n - 1)},$$

wo M_{theor} das sich aus der chemischen Formel ergebende Molekulargewicht ist. Ist der gelöste Stoff teilweise m fach polymerisiert, so ist der polymerisierte Bruchteil

$$\beta = \frac{M_{gef.} - M_{theor}}{M_{gef.}} \cdot \frac{m - 1}{m}.$$

Wasser, die Sauerstoff- speziell Hydroxyl- und Carboxyl-haltigen aliphatischen Verbindungen haben als Lösungsmittel eine stärkere „dissociierende Kraft“ als die Kohlenwasserstoffe, haben aber ihrerseits die Neigung, in Kohlenwasserstoffen gelöst, polymere Stoffe zu bilden (Beckmann).

In der folgenden Tabelle sind die Werte von K , sowie die Schmelztemperaturen t in C^0 für eine Reihe der gebräuchlichsten Lösungsmittel zusammengestellt.

	K	t
Wasser	1850	0 ⁰
Benzol	5000	5.5
Naphtalin	7000	80
Phenantren	12000	96
Phenol	7500	39
Eisessig	3900	17.7
Nitrobenzol	7000	5.3
p. Toluidin	5100	42.5

Die Konstante K ist gleich $\frac{2 T^2}{W}$, wo T die absolute Schmelztemperatur, W die Schmelzwärme des Lösungsmittels ist, sodass die Gefrierpunktserniedrigung, die ein Stoff von bekanntem Molekulargewicht hervorbringt, zur Ermittlung der Schmelzwärme des Lösungsmittels benutzt werden kann. Vergl. Seite 207.

Die Genauigkeit einer Molekulargewichtsbestimmung nach der obigen Methode beträgt rund 5%. Dementsprechend beträgt die Genauigkeit, mit der die Grössen s , A und L bestimmt werden müssen, rund 1%. Wird die Konzentrationsänderung durch Eisausscheidung berücksichtigt, so kann — insbesondere bei wässrigen Lösungen von Elektrolyten der Fehler leicht auf 1% verringert werden.

Ausfrieren fester Lösungen. Gewöhnlich friert reines Lösungsmittel aus. Wenn auch das erstarrte Lösungsmittel den zugesetzten Stoff löst, so scheidet sich beim Erstarren eine feste Lösung aus, deren Gehalt mit der Konzentration der flüssigen Lösung steigt. Das Molekulargewicht erscheint dann zu klein, und die einfachen Formeln zur Berechnung des Molekulargewichtes müssen sachgemäss korrigiert werden. Näheres u. a. bei Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. **22**, 609 (1897).

Gefrierpunkte und Gefrierpunktserniedrigungen sehr konzentrierter Lösungen werden nach Roloff, Zeitschr. physik. Chem. **18**, 572 (1895) am besten derart bestimmt, dass man ähnlich wie bei Löslichkeitsbestimmungen die Zusammensetzung der Lösung ermittelt, welche bei gegebener Temperatur im Gleichgewicht mit Eis ist. Die erforderlichen konstanten Temperaturen stellt man sich durch Kryohydrate her.

Die Berechnung des „Molekulargewichts“ aus derartigen Bestimmungen an hochkonzentrierten Lösungen hat nur bedingten Sinn, da die Proportionalität zwischen Molekularkonzentration und osmotischen Druck im allgemeinen nur für verdünnte Lösungen vorhanden ist. Bei der Berechnung des osmotischen Druckes konzentrierter Lösungen aus dem Gefrierpunkt muss die Verdünnungswärme berücksichtigt werden. Über die genauen Formeln siehe Roloff l. c., wo Litteraturhinweis auf die diesbezüglichen theoretischen Arbeiten von Ewan, Dieterici, Nernst.

Gefrierpunkts-Bestimmungen mit Lösungsmittel-Gemengen. Die gleichen Bedenken sind gegen Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungsmittelgemengen zu machen, wenn nur eine

Komponente ausfriert, z. B. in Wasseralkoholgemengen. Man kann sich so helfen, dass man die Konstante der Formel mit Hilfe eines „normalen“ Stoffes empirisch bestimmt, doch ist auch dieses Verfahren theoretischem Bedenken ausgesetzt. Vergl. z. B. Abegg, Zeitschr. physik. Chem. **15**, 256 (1894).

Genaueres Verfahren¹⁾. Die vorstehend beschriebene Methode ist hauptsächlich mit Rücksicht auf die Praxis des Laboratoriums ausgearbeitet worden, für welche die Anwendung möglichst geringer Stoffmengen bei mässiger Genauigkeit der Ergebnisse wesentlich ist, da es sich in vielen Fällen nur um die Wahl zwischen den verschiedenen Vielfachen des empirischen Molekulargewichts handelt. Wird aber eine grössere Genauigkeit gewünscht²⁾, wie sie für theoretische Schlüsse speziell bei verdünnten wässrigen Lösungen erforderlich ist, so müssen zwei Fehlerquellen berücksichtigt werden²⁾, nämlich der Wärmeaustausch mit der Umgebung und die Konzentrationsänderung, welche durch das Ausfrieren des Lösungsmittels bedingt ist.

Die erste Fehlerquelle eliminiert man nach Raoult am besten dadurch, dass man die Temperatur des Kältebades so wählt, dass die „Konvergenztemperatur“ und die Gefriertemperatur zusammenfallen. Unter „Konvergenztemperatur“ versteht man diejenige Temperatur, welche der Inhalt des Gefriergefässes bei gegebenem Kältebad und gegebener Rührgeschwindigkeit, ohne zu gefrieren, annehmen würde.

Die Konvergenztemperatur hängt bei gegebenem Apparat in erster Linie von der Temperatur des Kältebades ab, derart, dass die Differenz zwischen beiden annähernd konstant ist. Beim Beckmannschen Apparat von üblichen Dimensionen liegt z. B. für Temperaturen in der Nähe von 0° und für eine Rührgeschwindigkeit von etwa 1 Hub pro Sekunde die Konvergenztemperatur etwa 0,3° über der Badtemperatur.

Zwischen der beobachteten Gefriertemperatur (B), der wahren Gefriertemperatur (W) und der Konvergenztemperatur (K) besteht die Beziehung $W - B = A(B - K)$, wo A eine Konstante ist, welche angibt, um wieviel der beobachtete Gefrierpunkt sich ändert, wenn die Konvergenztemperatur um 1° geändert wird. Für wässrige Salzlösungen hat die Konstante A beim Beckmannschen

¹⁾ Nernst und Abegg, Zeitschr. physik. Chem. **15**, 681 (1894), Raoult, daselbst **27**, 617 (1898), Abegg, daselbst **20**, 207 (1896), Wildermann, daselbst **19**, 63 (1896). Loomis, Wied. Ann. **51**, 500 (1894).

²⁾ Oder ist die Erstarrungsgeschwindigkeit der Lösung sehr klein. Vergl. Seite 181.

Apparat den Wert von etwa 0.0005° pro Grad. Fig. 199 zeigt graphisch die Beziehungen von W , B , und K und der Badtemperatur (Bd). Aus Formel und Figur geht hervor dass die beobachtete Gefriertemperatur mit der wahren identisch wird, wenn die beobachtete Gefriertemperatur mit der Konvergenztemperatur zusammenfällt.

Der Gefrierapparat für genaue Messungen besteht aus den üblichen Teilen, doch wird man zweckmässig die Dimensionen vergrössern. Ein mechanisch betriebenes, einigermassen konstant gehendes Rührwerk für Gefriergefässe und Kältebad ist unerlässlich (S. 189). Die Genauigkeit der Temperaturablesung kann durch Anwendung vom Ab-

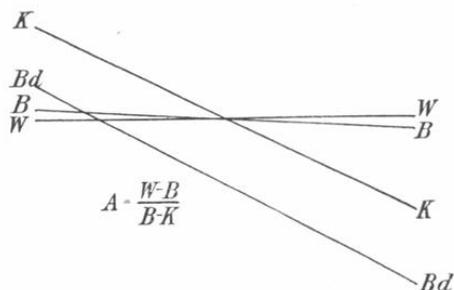


Fig. 199.

lesemikroskop mit Ocularmikrometer oder durch Verwendung eines direkt in 0.001° geteilten Thermometers erhöht werden. Dauern des Erschüttern des Thermometers — durch eine Vorrichtung am Rührwerk oder durch einen elektromagnetischen Hammer — ist erforderlich. Um die Volumnachwirkungen zu eliminieren wird das Thermometer längere Zeit vor dem Versuch bei der Temperatur, bei der es verwendet werden soll, gehalten (z. B. in einen Eisschrank, wenn es sich um wässrige Lösungen handelt). Zur Sicherheit bestimmt man vor und nach jedem Versuch den Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels. Die Tiefe des Eintauchens muss — wegen des hydrostatischen Druckes — konstant gehalten werden. Etwaige grosse Barometerschwankungen während eines Versuches können störend sein. Über Thermolemente und Widerstandsthermometer s. w. u.

Die Kältebäder von beliebigen konstanten Temperaturen in der Nähe von 0° stellt man sich nach Nernst und Abegg (l. c.) am einfachsten dadurch her, dass man in einer nach Bedarf mehr oder weniger konzentrierten dauernd gerührten Salzlösung Eisstücke schwimmen lässt. Durch zeitweiliges Hinzufügen von vorgekühlter konzentrierter Lösung und Eis kann die Temperatur stundenlang innerhalb etwa $0,05^{\circ}$ konstant gehalten werden, besonders wenn man das Kältebad und den ganzen Gefrierapparat von allen Seiten durch Watte oder Filz schützt, eventuell den ganzen Apparat in ein zweites Eisbad steckt.

Die Ausführung einer Gefrierpunktsbestimmung gestaltet sich folgendermassen:

Man stellt den Gefrierapparat zusammen, setzt den Rührer in Thätigkeit und bringt die Temperatur des Kältebades auf etwa 1° unter die voraussichtliche Gefriertemperatur der zu messenden Lösung. Man beobachtet den Gang des Thermometers im Gefriergefäss ohne zu impfen; nach einiger Zeit stellt es sich konstant ein. Man notiert diese (Konvergenz-) Temperatur (z. B. 2.67 der Beckmannschen Skala), sowie die Temperatur des Kältebades, die an einem in 0.1° geteilten Thermometer abgelesen wird (z. B. -1.27°). Der Gefrierpunkt der Lösung (ohne besondere Vorsichtsmassregeln bestimmt) sei in einem Vorversuch zu 3.12° der Beckmann-Skala gefunden worden.

Bei dem definitiven Versuch wird dann die Badtemperatur so gewählt, dass die Konvergenztemperatur auf 3.12° der Beckmann-Skala fällt. Da die Konvergenztemperatur (innerhalb enger Temperaturgrenzen) sich parallel der Badtemperatur verschiebt, so muss im obigen Beispiel die Badtemperatur um $3.12^{\circ} - 2.67^{\circ} = 0.45^{\circ}$ höher als im Vorversuch, also bei $-(1.27 - 0.45) = -0.82^{\circ}$ liegen.

Hat man das Bad auf die gewünschte Temperatur (im obigen Beispiel -0.82°) einreguliert, so überkaltet man zunächst das Gefriergefäss samt Thermometer und Inhalt in einem besonderen Kältebad um $1-2^{\circ}$ unter den Gefrierpunkt der Lösung, bringt darauf das Gefäss, nachdem man es abgewischt hat, in den Luftmantel des definitiven Kältebades, setzt den Rührer in Thätigkeit und beobachtet den Gang des Gefrierthermometers. Nach einigen Schwankungen fängt es an, regelmässig zu steigen und sich asymptotisch der Konvergenztemperatur zu nähern. Bei einer bestimmten Temperatur, die man genau notiert, etwa 0.5 bis 1.5° unter dem Gefrierpunkt, wird geimpft, worauf die Temperatur rasch bis zum Gefrierpunkt steigt und — falls die Temperatur des Kältebades richtig gewählt war — sich hier stundenlang konstant hält.

Man bestimmt die Gefriertemperaturen für verschiedene Überkaltungen und berechnet aus jedem Versuch den Gefrierpunkt für die Überkaltung Null, deren Mittel man nimmt.

Die diesbezügliche Korrektion lässt sich leicht berechnen. Ist c die spezifische Wärme der Flüssigkeit, λ die Erstarrungswärme der Gewichtseinheit und ϑ die Überkaltung in Celsiusgraden, so ist der Bruchteil r der Gesamtflüssigkeit, welcher bei der Aufhebung der Überkaltung erstarrt, gleich $r = \frac{c\vartheta}{\lambda}$. Für Wasser ist beispielsweise

$c = 1, \lambda = 80$; für jeden Grad Überkaltung konzentriert sich daher die nachbleibende Flüssigkeit um $\frac{1}{80} = 0.0125$ und statt des ursprünglichen Gehaltes p ist allgemein $p \left(1 + \frac{9c}{\lambda}\right)$ zu rechnen. (Vergl. auch Raoult l. c.).

Die Genauigkeit, mit der Gefrierpunktserniedrigungen unter Berücksichtigung aller dieser Fehlerquellen gemessen werden können, beträgt 0.0002 bis 0.0003⁰. Deshalb müssen alle massgebenden Größen mit einem entsprechenden Genauigkeitsgrad bekannt sein. Beträgt die Erniedrigung z. B. 0.1⁰, so müssen sowohl der Gradwert, wie die Konzentration der Lösung auf etwa 0.1% genau bekannt sein.

Die Siedemethode. Ein zweites Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung beruht auf dem Satze, dass der Dampfdruck eines Lösungsmittels durch die Auflösung anderer Stoffe proportional dem Gehalt und für molekulare Mengen verschiedener Stoffe um gleiche Beträge herabgesetzt wird.

Angesichts der Schwierigkeiten, welche Dampfdruckbestimmungen nach der statischen Methode insbesondere bei Lösungen haben, ist bisher kein handliches und zuverlässiges Verfahren auf statischer Grundlage ausgebildet worden. Dagegen verdanken wir Beckmann¹⁾ ein auf der Messung der Siedepunkterhöhung begründetes dynamisches Verfahren.

Die beiden neueren Formen des Beckmannschen Siedeapparates unterscheiden sich wesentlich nur durch die Art des Wärmeschutzes gegen die Temperatur der Umgebung. Im übrigen können sämtliche Vorrichtungen, die weiter unten besprochen werden sollen, bei beiden Apparaten benutzt werden.

1. Der Apparat mit Luftmantel (Fig. 200) dient vorzugsweise für nicht allzu hoch siedende Flüssigkeiten (bis etwa 100⁰).

Das Siedegefäß *A* hat die Gestalt eines Probierrohrs mit einem oder zwei seitlichen Stützen. Der Luftmantel besteht aus einem resp. zwei konzentrischen beiderseits offenen Glaszylindern (*g*), die auf der Asbestpappenplatte *L* stehen und oben durch die Glimmer- oder Asbestplatte *S* geschlossen sind. Die Öffnung der unteren Asbestplatte *L* ist durch ein Drahtnetz *D* geschützt, um den unteren Teil des Siedegefäßes der direkten Einwirkung der Flamme zu entziehen. Um Luftströmungen zu

1) Zeitschr. physik. Chem. 4, 593; 8, 223; 15, 661; 18, 492; 21, 245; 40, 129, (1902).

vermeiden, ist es gut, die Asbestplatten *S* und *L* angefeuchtet gegen die Glaszylinder aufzudrücken, damit sich ringförmige Nuten in den Platten bilden. Denselben Zweck erreichen aufgeklebte Ringe aus Asbestpappe. Es ist gut, die Durchtrittsstelle des Siedegefäßes durch die Platten *L* und *S* mit Asbestwolle oder durch einem auf

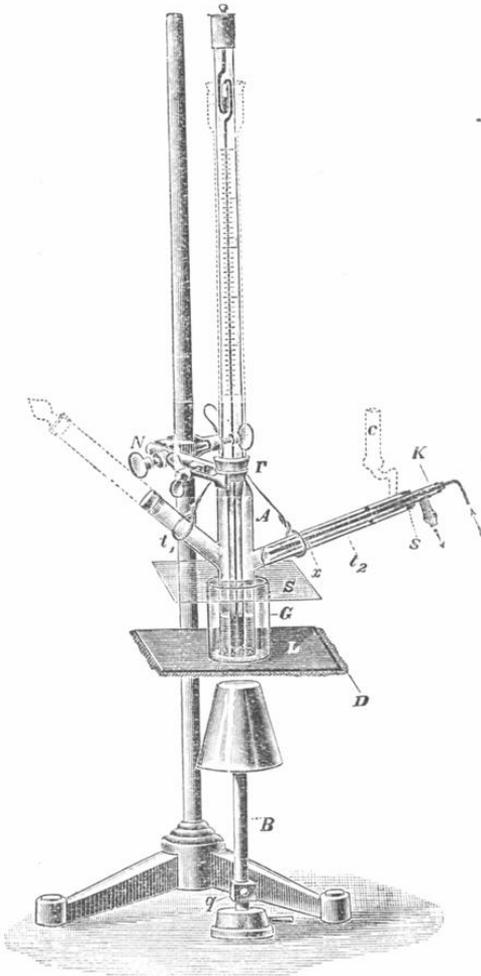


Fig. 200.

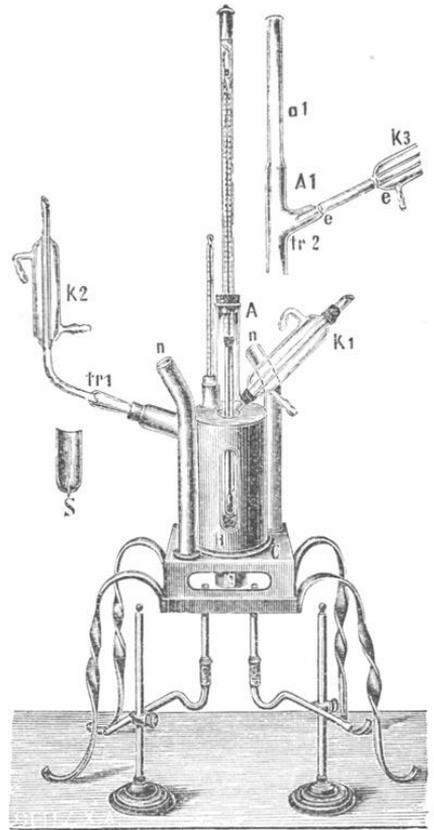


Fig. 201.

das Siedegefäß aufgewickelten Streifen Asbestpapier zu dichten.

2. Der Beckmannsche Apparat mit Dampfmantel aus Porzellan ist Fig. 201 abgebildet. Der Mantel wird mit einer einige cm hohen Schicht des Lösungsmittels, ausserdem einigen Granaten- oder Specksteinstückchen zur Erleichterung des Siedens beschickt. Er sitzt auf

einem Heizkasten *C* aus Asbestpappe, welcher mit mehreren Asbestringen und Drahtnetzen versehen ist, welche nach Bedarf die Wärme mehr dem Siedefäß *A* oder mehr dem Siedemantel zuzuführen gestatten. Um aufsteigende Luftströmungen längs des Siedefäßes zu verhindern, wird das Siedefäß mit einem Streifen Asbestpapier umwickelt, sodass es mit Reibung in den Hohlraum des Siedemantels passt. Um das Sieden kontrollieren zu können, sind die Mäntel von horizontalen Röhren durchsetzt, welche mit aufge kitteten Glimmerplättchen versehen sind (Fig. 202). An Stelle der Porzellanmäntel sind vielfach die billigeren und durchsichtigeren, aber zerbrechlicheren Glasmäntel im Gebrauch.

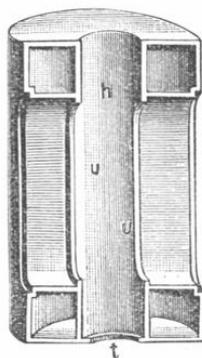


Fig. 202.

3. An dieser Stelle sei auch der Siedepapparat mit elektrischer Heizung erwähnt (Bigelow). Als Wärmeschutz dient ein Wattermantel oder besser ein Weinhold-Dewarsches Vakuumgefäß. In Fig. 203 ist *a* der Vakuummantel, *b* das Siedefäß, *c* der Heizdraht aus Platin, *d* Watte oder Asbestwolle, welche das Entstehen von Luftströmungen verhindert.

Die Behandlung des Thermometers ist ganz dieselbe wie beim Gefrierverfahren, nur ist zu berücksichtigen, dass man ein paar Grade Spielraum nach oben haben muss. Das überschüssige Quecksilber wird daher bei einer Temperatur abgeschleudert, die 5° bis 6° über dem Siedepunkt des reinen Lösungsmittels liegt.

Die wesentlichste Bedingung bei der Ausführung der Versuche liegt im richtigen Sieden. Beckmanns Verdienst um die Siedemethode besteht wesentlich darin, dass er durch bewusste Anwendung von Siederleichterern und Füllmaterial Siedepunkte auch bei eingetauchtem Thermometer zu bestimmen lehrte. Das Wichtigste hierüber ist bereits Seite 174 gesagt. In den älteren Apparaten benutzte Beckmann als Siederleichterer einen am Boden des Siedefäßes

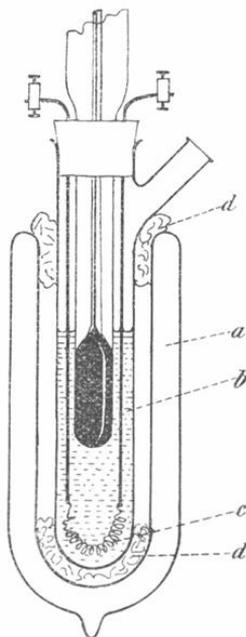


Fig. 203.

eingeschmolzenen dicken Platindraht (Fig. 201, S), dessen Einschmelzstelle man von aussen zweckmässig durch ein aufgeklebtes Stückchen Asbestpapier schützt¹⁾. Als Füllmaterial dient dann eine etwa 4—5 cm hohe Schicht gereinigter Triergranaten. Neuerdings werden sowohl als Siederleichterer, wie als Füllmaterial die Seite 178 besprochenen Platintetraeder benutzt, von denen im allgemeinen etwa 20—30 Stück (d. h. etwa 2 g) genügen, um die Überhitzung aufzuheben. Das Siedegefäss kann dann entsprechend kürzer sein. Den Zawidskischen elektrischen Siederleichterer wird man im allgemeinen nicht anzuwenden brauchen, doch kann er unter besonderen Bedingungen, z. B. bei Versuchen unter stark vermindertem oder variablem Druck, ferner bei Dauerversuchen) grosse Dienste leisten. Das Sieden muss kontinuierlich, kräftig, fast stürmisch sein. Man reguliert die Flammenhöhe, sowie die Menge des Füllmaterials solange, bis eine kleine Änderung der Flammenhöhe, sowie eine Zugabe von Füllmaterial keine merkliche Änderung des Siedepunkts bedingt. Vergl. Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. **21**, 248 (1896).

Eine wesentliche Bedingung für die Konstanz der Thermometer-einstellung ist die Reinheit des Lösungsmittels. Wasserhaltiger Äther zeigt z. B. einen langsam steigenden Siedepunkt, da der stationäre Zustand, welcher einem bestimmten Konzentrationsverhältnis von Äther zu Wasser in Dampf und Flüssigkeit entspricht, sich nur

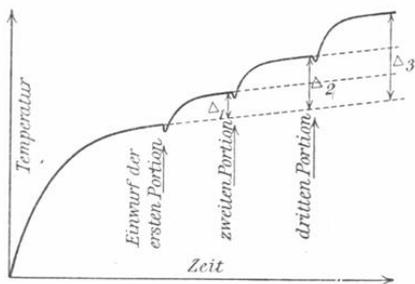


Fig. 204.

langsam herstellt. Durch rasches Arbeiten, eventuell unter Berücksichtigung des dauernden Temperaturanstieges, kann man auch bei verunreinigten oder sich allmählich zersetzenden Lösungsmitteln brauchbare Resultate erhalten. Vergl. Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. **21**, 251. Das Diagramm eines derartigen Versuches hat die Gestalt Fig. 204.

Beim reinen Lösungsmittel ist die Temperatureinstellung in etwa 10 Minuten, nach jedesmaligem Einwerfen der Substanz in etwa 5 Minuten erfolgt. Beim Ablesen begnüge man sich mit einer Genauigkeit von etwa 0.005⁰, was bei einer Siedepunkterhöhung von 0.2⁰ immer noch weniger als der durchschnittliche Fehler einer

¹⁾ Bei häufigem Gebrauch ist es zweckmässig, die Einschmelzstelle auch von innen durch etwas Glas- oder Asbestwolle vor Ritzen durch Füllmaterial zu schützen.

gewöhnlichen Molekulargewichtsbestimmung ($3^0/0-6^0/0$) ist. Bei sehr genauen Messungen müssen alle aus dem Schutzmantel herausragenden Teile des Siedegefäßes sorgfältig gegen Luftzug geschützt sein. Dass die Heizflammen stets gegen Luftzug geschützt werden müssen, ist selbstverständlich.

Die Konstanz der Thermometereinstellung hängt besonders bei kleinen Flüssigkeitsmengen sehr wesentlich vom Kühler¹⁾ ab. Bei gewöhnlichen Liebigkühlern tropft die kondensierte Flüssigkeit ab und ein empfindliches Thermometer schwankt dann in demselben Takt, wie die kalten Tropfen in die Flüssigkeit gelangen. Dadurch, dass man den seitlichen Stutzen ohne Absatz in den Kühler übergehen lässt, ferner dadurch, dass man einen passend geformten inneren Kühler (Fig. 205)

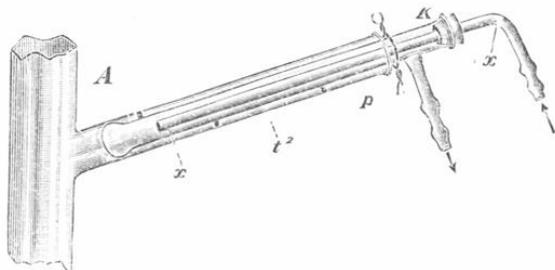


Fig. 205.

angewendet, kann das periodische Abfließen in ein stetiges verwandelt werden. Der innere Kühler ist zu diesem Zweck an seinem unteren Ende abgeflacht und mit einigen Führungswarzen versehen und wird so befestigt resp. eingehängt, dass sein unteres Ende die Innenwand des Rohres berührt. Das Einführen der Substanz erfolgt in diesem Fall entweder bei herausgenommenem Kühler oder besser durch einen besonderen Stutzen, während bei gewöhnlichen Kühlern das Einführen des Stoffes durch das Kühlerrohr erfolgt.

Über die Art und Weise des Hineinbringens der Substanz gilt mutatis mutandis das Seite 292 Gesagte, nur ist zu erwähnen, dass man die Flüssigkeitspipetten zweckmässig mit einem längeren Schnabel versieht (Fig. 206), damit sie durch den Kühler hindurch reichen. Beim Siedeverfahren ist es häufig bequem, feste Stoffe in Gestalt von Pastillen hineinzubringen. Die Benutzung der

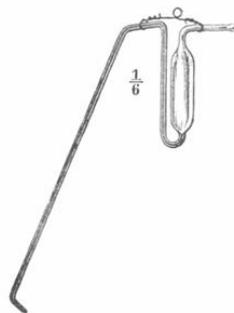


Fig. 206.

¹⁾ Bei Lösungsmitteln, die bei Zimmertemperatur fest sind, z. B. Naphthalin, muss der Kühler mit Wasser von einer Temperatur bethätigt werden, welche über dem Schmelzpunkt liegt.

Pastillenpresse (Fig. 207) ist aus der Figur ohne weiteres verständlich. Die erste resp. die ersten Pastillen werden verworfen, da sie meist verunreinigt sind.

Als Verschlüsse können in den meisten Fällen gut getrocknete

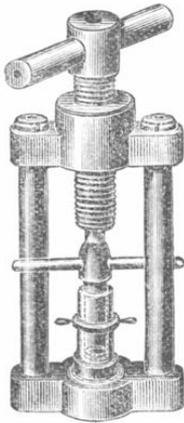
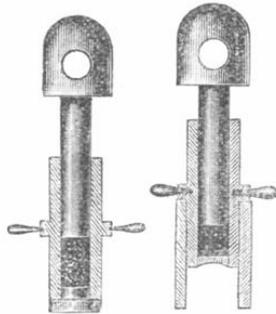


Fig. 207.



Korkstopfen dienen, die man zur Sicherheit mit dem betreffenden Lösungsmittel vorher extrahieren kann. Auch Gummistopfen können verwandt werden, wenn man die Flüssigkeitsdämpfe nicht bis zum Stopfen gelangen lässt. Dies kann u. a. durch Verlängern der Rohre (vergl. Fig. 200, die punktierten Linien) erreicht werden, ferner durch die Seite 179 beschriebenen Einrichtungen.

Die Berechnung der Versuche geschieht nach einer Formel, die der für die Gefrierpunktserniedrigung völlig analog ist: ist Δ die Siedepunktserhöhung, s die Menge der Substanz, L die des Lösungsmittels und M das gesuchte Molekulargewicht der Substanz, so ist

$$M = K \frac{s}{\Delta L}.$$

Die Konstante K hat folgende Werte¹⁾:

		Siedepunkt
Äthyläther	2160	35 ⁰ C.
Benzol	2610	80
Chloroform	3590	61
Schwefelkohlenstoff	2350	46
Essigsäure	2530	118
Äthylalkohol	1170	78
Äthylacetat	2680	75
Aceton	1720	56
Wasser	510	100
Äthylenbromid	6450	132
Anilin	3220	182
Phenol	3040	132

¹⁾ Beckmann, Fuchs und Gernhardt, Zeitschr. physik. Chem. 18, 473 (1895).

Die Werte ändern sich etwas mit dem Druck; sie gelten für mittleren Barometerstand.

Störend können Änderungen des Barometerstandes während eines Versuches sein. Bezeichnet man mit B den mittleren Barometerstand, mit dB die Zunahme des Barometerstandes bei der Siedepunktsbestimmung der Lösung verglichen, mit dem Barometerstande bei der Siedepunktsbestimmung des reinen Lösungsmittels, mit m das Molekulargewicht des Lösungsmittels in Dampfform, so lautet die korrigierte Formel

$$M = K \cdot \frac{s}{L \left(J + \frac{dB \cdot K}{B \cdot m} \right)}$$

Man macht sich von dem Einfluss der Barometerschwankungen frei, wenn man während des ganzen Versuchs in einem zweiten Apparat reines Lösungsmittel sieden lässt.

Eine fernere Korrektur ist an L anzubringen: Die Lösung im Siedegefass ist konzentrierter als nach der Wägung sich ergibt, da ein Teil des Lösungsmittels während des Siedens teils als Dampf, teils als herabrieselnde Flüssigkeit im Kühler enthalten ist. Hierfür ist eine Korrektur von rund 0,2 g, bei Wasser 0,35 g, von dem Gewicht des Lösungsmittels in Abrechnung zu bringen. Zur Kontrolle thut man gut, nach beendetem Versuch die Lösung zurückzuwägen, um etwaige grössere Verluste durch Verdampfen feststellen zu können.

Die gesamte Molekularkonzentration der Lösung, sowie der osmotische Druck lassen sich durch Formeln berechnen, welche den auf Seite 296 mitgeteilten ganz analog sind.

Lösungsmittelgemenge. Auch für gemengte flüchtige Lösungsmittel kann die Siedemethode verwendet werden. Vergl. hierüber Nernst-Roloff, Zeitschr. physik. Chem. **II**, 1 (1893).

Lösungen flüchtiger Stoffe. Dieser Fall ist ganz analog dem Ausfrieren fester Lösungen. Abweichungen von der Proportionalität zwischen Siedepunktänderung und Konzentration weisen darauf hin, dass dem gelösten Stoff in der Lösung ein anderes Molekulargewicht zukommt als im Dampf. Vergl. Nernst. Zeitschr. physik. Chem. **8**, 16 (1891). Beckmann. Daselbst **17**, 110 (1893). Um aus einer Siedepunktänderung in diesem Fall das Molekulargewicht des gelösten Stoffes zu berechnen, muss ausser der Zusammensetzung der Lösung auch der Teildruck des Lösungsmittels bekannt sein.

Andere Methoden zur Bestimmung der Siedepunkts-erhöhung sind von Sakurai (Journ. chem. Soc. 1892, 989) und Landsberger, Ber. **31**, 457 (1898) vorgeschlagen worden. Bei ihnen wird die Lösung durch Einleiten von Dampf des Lösungsmittels zum Sieden gebracht. Die Landsbergersche Methode mit den von Walker und Lumsden, Journ. chem. Soc. **73**, 502 (1898) vorgeschlagenen Änderungen ist für angenäherte Bestimmungen recht brauchbar, bietet aber gegenüber der Beckmannschen Methode keinerlei wesentliche Vorzüge.

Molekulargewichtsbestimmung durch Dampfdruckerniedrigung. Das statische Verfahren giebt nur schwierig brauchbare Resultate¹⁾. Das dynamische Verfahren kann in zweierlei Gestalt ausgeführt werden: entweder man verbindet den Beckmannschen oder einen ähnlichen Siedeapparat mit Pumpe, Windkessel und Manometer und misst den Druckunterschied, welcher erforderlich ist, damit Lösung und Lösungsmittel bei der gleichen Temperatur sieden²⁾, oder man benutzt die Methode der Mitführung (vergl. Seite 270).

Dieses letztere Verfahren ist im hiesigen Laboratorium von J. Walker (Zeitschr. physik. Chem. **2**, 602, 1888) für wässrige Lösungen ausgearbeitet und später in etwas veränderter Gestalt von Will und Bredig (Ber. **22**, 1084, 1889) auf alkoholische Lösungen angewendet worden. Es beruht auf der Thatsache, dass die Löslichkeit einer Flüssigkeit in einem indifferenten Gase proportional ihrem Dampfdruck ist.

Man lässt einen Strom eines indifferenten Gases nacheinander durch zwei Kaliapparate (Fig. 175, Seite 272) mit der zu untersuchenden Lösung und darauf durch zwei ebensolche Kaliapparate mit dem reinen Lösungsmittel treten. Das Gas sättigt sich zuerst auf den Dampfdruck der Lösung und nimmt aus dem Lösungsmittel dann den zur vollständigen Sättigung fehlenden Anteil Dampf auf.

Bei Lösungsmitteln mit grossem Molekulargewicht tritt Sättigung nur relativ langsam ein; man wird dann ein möglichst leichtes Gas (Wasserstoff, Knallgas, gereinigtes Leuchtgas) möglichst langsam durchleiten müssen und mehrere Absorptionsapparate mit Lösung und Lösungsmittel hintereinander anwenden. Die fast vollständige

¹⁾ Eine Zusammenstellung bei Jüttner, Zeitschr. physik. Chem. **38**, 76 (1901); vergl. Ewan und Ormandy, Journ. chem. Soc. **61**, 769 (1892) [Taupunkt]; Smits, Zeitschr. physik. Chem. **39**, 404 (1902).

²⁾ Vergl. Noyes und Abbot, Zeitschr. physik. Chem. **23**, 63 (1897); Beckmann, Fuchs und Gernhardt l. c.

Gewichtskonstanz des letzten Apparates mit Lösungsmittel, resp. Lösung, ist ein wertvolles Mittel, um die vollständige Sättigung kontrollieren zu können. Es ist vorteilhaft, den gesamten Dampf durch ein Absorptionsmittel zu absorbieren: wenn der Apparat dicht war, muss die Gewichtszunahme des Absorptionsmittels gleich der Summe der Gewichtsabnahmen von Lösung und Lösungsmittel sein.

Bezeichnet man mit G_L den Gewichtsverlust der Lösung, mit G_M den des reinen Lösungsmittels, ferner mit P_L und P_M die Dampfdrucke von Lösung resp. Lösungsmittel, so ist die relative Dampfdruckerniedrigung

$$\frac{P_M - P_L}{P_L} = \frac{G_M}{G_M + G_L}$$

Da der Druck und mithin das Volum des Gases, welches aus dem letzten Gefäß mit Lösung austritt, merklich verschieden sein kann vom Druck beim Verlassen des Lösungsmittels, so müssen die entsprechenden Drucke gemessen und in Rechnung gesetzt werden.

Die Formel hat die Gestalt

$$\frac{P_M - P_L}{P_L} = 1 - \frac{G_L}{G_M + G_L} \cdot \frac{B_L}{B_M}$$

wo B_L der Druck des Gas- und Dampfgemenges beim Austritt aus der Lösung, B_M beim Austritt aus dem Lösungsmittel ist. Ebenso muss die Volumzunahme durch Zutritt von Dampf bei flüchtigen Lösungsmitteln berücksichtigt werden.

Die vollständige Formel lautet:

$$\frac{P_M - P_L}{P_L} = 1 - \frac{\frac{G_L}{G_M + G_L} \cdot \frac{B_L}{B_M}}{1 - \frac{P_M}{B_M} \cdot \frac{G_M}{G_M + G_L}}$$

Der Dampfdruck des Lösungsmittels P_M tritt rechts in einem Korrektionsgliede auf und kann daher aus Tabellen entnommen werden.

Der relativen Dampfdruckerniedrigung ist der Molenbruch $\frac{\text{Mole Gelöstes}}{\text{Mole L. Mittel} + \text{Mole Gelöstes}}$ und bei verdünnten Lösungen das Verhältnis $\frac{\text{Mole Gelöstes}}{\text{Mole L. Mittel}}$ proportional, woraus sich alle übrigen Grössen ergeben.

Da die relative Dampfdruckverminderung von der Temperatur in ziemlich weitem Umfange unabhängig ist, so braucht man nicht während der ganzen über 6—12 Stunden sich erstreckenden Versuchsdauer die Temperatur unveränderlich zu erhalten. Wohl aber müssen die Apparate zu jeder Zeit unter einander gleiche Temperatur haben. Man hat daher Sorge zu tragen, dass die Apparate keinen plötzlichen und einseitigen Temperatureinflüssen ausgesetzt werden, und umgibt sie zu diesem Zweck mit Schutzwänden von schlechten Wärmeleitern oder setzt sie auch vollständig in ein grosses Wasserbad.

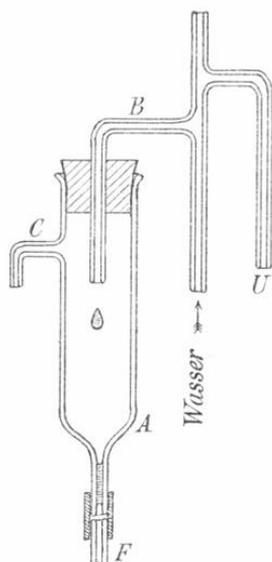


Fig. 208.

Gasströme, Luftpumpen und Ähnliches. Einen beliebig lange dauernden Strom atmosphärischer Luft zum Trocknen, für Dampfdruckbestimmungen und dergleichen erzeugt man durch den beistehend abgebildeten kleinen Apparat, Fig. 208 (Kekulé). Durch das enge Glasrohr *B* wird Wasser zugeführt, sodass es in einzelnen Tropfen herabfällt; an das untere Ende der Pumpe *A* ist ein möglichst langes enges Fallrohr *F* gesetzt, in welchem die Wassertropfen herabgleiten, wobei sie ihr mehrfaches Volum Luft mit-

nehmen. Soll der Apparat lange Zeit ununterbrochen und gleichförmig wirken, so muss *B* mit einem Überlaufrohr *U* verbunden werden, in welchem eine konstante Druckhöhe erhalten wird. Bei *C* erhält man eine Saugwirkung. Je geringer der Unterdruck ist, der beansprucht wird, um so mehr Luft schafft die Pumpe; sie ist daher nur für geringe Druckverminderungen anzuwenden.

Will man sich derselben Pumpe zum Erzeugen von Druckluft (mit geringem Überdruck) bedienen, so lässt man sie bei *C* offen, und führt das Fallrohr *F* in ein Gefäss wie Fig. 209 oder Fig. 210. In diesem scheiden sich Luft und Wasser, welche durch *F* zugeführt werden, erstere wird im Gefässe gesammelt, letzteres läuft über den Rand des Cylinders, oder durch das Rohr ab.

Handelt es sich um die Erzeugung grösserer Druckunterschiede, so benutzt man die mit der Wasserleitung zu verbindenden Wasserpumpen, die aus Glas oder Messing gefertigt in den Handel

kommen. Erstere sind wegen ihrer Durchsichtigkeit und Wohlfeilheit vorzuziehen; ihre Zerbrechlichkeit kommt bei dem geringen Preise wenig in Betracht. Sie werden in sehr verschiedenen Formen hergestellt; im hiesigen Laboratorium hat sich die Pumpe von Wetzell gut bewährt. Die einzelnen Exemplare sind oft recht verschieden in der Wirkung; man sucht sich mit Hilfe eines Manometers aus einem Vorrat das beste aus.

Die Wasserluftpumpen werden mit Hilfe von Druckschlauch (Gummischlauch mit Einlagen oder auch Hülle von Leinwand), den man mit besponnenem Kupferdraht festbindet, an den Wasserhahn befestigt. Es ist vorteilhaft, den hierzu bestimmten Hahn ziemlich hoch über dem Wasserbecken anbringen zu lassen; man kann dann das aus der Pumpe ausströmende Wasser noch wenn nötig anderweit verwenden, und so einen zweiten Wasserhahn für den gewöhnlichen Gebrauch ersparen.

Setzt man das untere Ende der Wasserluftpumpe in eine am Boden tubulierte Flasche von 2 l oder mehr, an deren Tubus der Ausfluss des Wassers durch einen Hahn geregelt werden kann, so erhält man ein ziemlich wirksames Gebläse, (Fig. 211). Man regelt den Ausflusshahn so, dass bei der Thätigkeit die Flasche etwa zu einem Drittel mit Wasser gefüllt bleibt. Ebenso kann man die Fig. 209 und 210 skizzierten Apparate verwenden, nur muss man die Dimensionen der Apparate in vertikaler Richtung vergrössern und das Abflussrohr in Fig. 210 sehr weit wählen. Der Druck, der zum

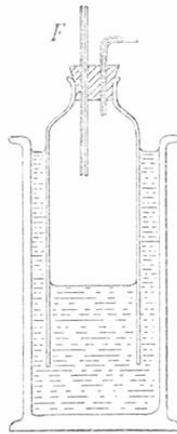


Fig. 209.

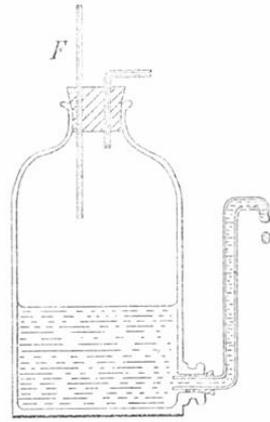


Fig. 210.

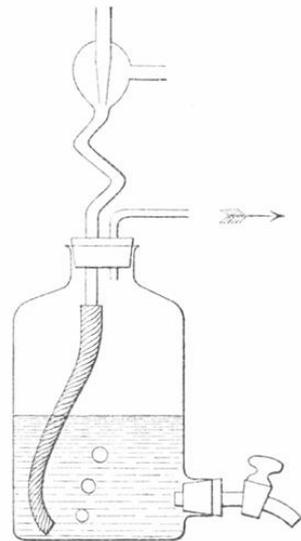


Fig. 211.

Betreiben eines mittleren Gebläses erforderlich ist, beträgt, beiläufig gesagt, ca. 30 cm Wasser.

Zur vorübergehenden Herstellung grösserer Drucke (bis 5 Atmosphären) dienen zweckmässig Fahrradpumpen, mit deren Hilfe Luft in Champagnerflaschen komprimiert wird (Beckmann).

Handelt es sich darum, den Druck eines Luftstromes konstant zu erhalten, so zweigt man von der Hauptleitung eine Nebenleitung

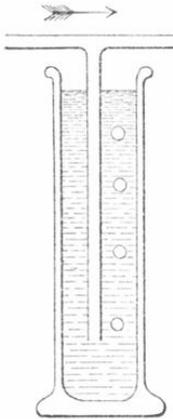


Fig. 212.



Fig. 213.

zum Regulator ab. Dieser besteht, wenn es sich um Überdruck handelt, einfach aus einer Glasröhre, welche in einem mit Wasser gefüllten, oben offenen Standcylinder eingesenkt ist (Fig. 212). Der Überdruck wird durch die Tiefe h der Röhrenmündung unter der Wasseroberfläche bestimmt, indem jeder Überschuss an Gas durch das Rohr entweicht. Ist dagegen ein Unterdruck konstant zu halten, so benutzt man eine Mariottesche Flasche (Fig. 213), welche an die Leitung geschaltet ist. Wirkt die

Pumpe zu stark, so tritt Luft durch die beiderseits offene Röhre ein und es erhält sich der konstante Unterdruck. Damit derartige Regulatoren ihren Zweck erfüllen, macht man die Röhren ziemlich weit und regelt den Strom so, dass eine langsame Folge von Blasen auftritt.

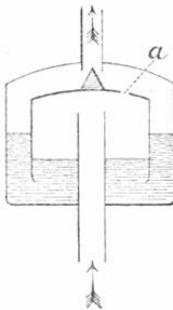


Fig. 214.

Zur Druckregulierung können häufig auch Vorrichtungen dienen, die nach demselben Prinzip eingerichtet sind, wie die Thermoregulatoren. Durch den Überdruck wird ein bewegliches Glied bethätigt, welches den Austritt des Gases um so mehr hemmt, je grösser der Überdruck ist. Hierzu dient entweder (Fig. 214) eine kleine schwimmende Glocke, auf welcher ein Kegel befestigt ist, der in die Ausflussöffnung tritt; im oberen Teil der Glocke ist eine Öffnung a für den Durchtritt des Gases angebracht.

Je grösser der Druck im Innern der Glocke ist, um so weiter tritt der Kegel k in die Ausflussöffnung ein, und hemmt entsprechend

den Gasstrom. Man erhält solche Regulatoren¹⁾, welche zur Regulierung von Leuchtgasströmen dienen, in den Handlungen für Gas- und Wasserleitungsanlagen; sie sind gewöhnlich auf eine bestimmte Zahl von Litern pro Stunde geacht und lassen sich nicht auf beliebige Mengen einstellen. Sehr brauchbar, weil einstellbar, ist der Regulator von Moitessier.

Nach gleichem Prinzip sind ähnliche „trockene“ Regulatoren eingerichtet, welche statt der schwimmenden Glocke elastische Membranen enthalten, auf welche ein wechselnder Druck durch Gewichte oder Federn ausgeübt wird. Derartige Apparate sind gleichfalls insbesondere für Leuchtgas in Anwendung und in den entsprechenden Handlungen vorrätig. Im hiesigen Laboratorium hat sich der Gasdruckregulator von Elster gut bewährt.

Eine Anzahl verschiedener Gase, wie Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickoxydul, Ammoniak, Chlor erhält man gegenwärtig in komprimiertem, resp. verflüssigtem Zu-



Fig. 215.

stande im Handel. Sie werden in metallenen (meist stählernen) Cylindern aufbewahrt und versendet. Beim Gebrauch muss der sehr starke Druck, unter dem sie stehen, entsprechend reduziert werden; die dazu erforderlichen Hähne und Reduzierventile werden von den Händlern gleichfalls geliefert.

Die Regelung von Gasströmen von geringerem Druck werden mit Hähnen bewirkt, die man in beliebiger Gestalt anwenden kann; am bequemsten sind Schraubenquetschhähne, wie sie in allen Apparathandlungen käuflich sind. Es ist im allgemeinen nicht ganz leicht, eine einigermaßen feine Regulierung mit einem solchen Hahn auszuführen, da gerade in der entscheidenden Stellung sehr geringe Bewegungen des Hahnes grosse Änderungen des Widerstandes bewirken. Viel leichter gelingt die Regulierung, wenn man zwei Hähne hinter einander in die Leitung schaltet; der erste wird dazu benutzt, zuerst eine annähernde

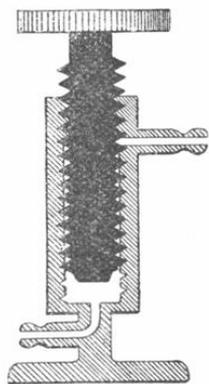


Fig. 216.

¹⁾ Über einen derartigen mit einfachen Mitteln herzustellenden Regulator siehe Pringsheim, Wied. Ann. 45, 437 (1892).

Einstellung zu bewirken, und der zweite gestattet dann mit viel grösserer Leichtigkeit, die endgiltige Feinstellung zu erreichen. Für Dauerversuche sind Glaskapillaren das beste Mittel, um einen Gasstrom konstant zu erhalten. Eine sehr feine Einstellung wird durch die Fig. 215 skizzierte Anordnung erreicht. In dem Gaszuleitungsrohr bewegt sich, zentriert durch einige Siegelack- oder Glaswarzen ein etwas engeres zugeschmolzenes Glasrohr. Das Gas passiert den Hohlzylinder, dessen Länge durch Einschieben oder Ausziehen verändert werden kann. Handlicher und noch feiner regulierbar ist eine Schraube mit Mutter (Fig. 216), deren Gänge ein wenig abgedreht sind, so dass zwischen Schraube und Mutter ein spiralförmiger Kanal übrig bleibt.

Fünfzehntes Kapitel.

Elektrische Messungen. Allgemeines. Technisches.

Elektrische Grössen und Einheiten. Alle elektrischen Grössen lassen sich als Funktionen zweier Faktoren der elektrischen Energie: der Elektrizitätsmenge und der Potentialdifferenz (der elektromotorischen Kraft, des Spannungsabfalls¹⁾) ausdrücken, und

¹⁾ Zur Unterscheidung der Ausdrücke: Potentialdifferenz, Spannungsabfall, elektromotorische Kraft — welche Grössen gleicher Dimension sind — mögen folgende Ausinandersetzungen dienen:

Die Potentialdifferenz (oder Spannung oder Spannungsdifferenz) zwischen a und b ist gleich der Differenz: Potential von a minus Potential von b . (Vorzeichen beachten!)

Die Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten eines homogenen stromdurchflossenen Leiters soll speziell mit dem Ausdruck Spannungsabfall (oder Potentialabfall) bezeichnet werden. Ein Spannungsabfall zwischen zwei Punkten a b besteht nur während des Stromes und ist gleich dem Produkt: Widerstand ab mal Stromstärke in der Richtung $a \rightarrow b$ (Vorzeichen beachten!). Der Spannungsabfall innerhalb eines aus mehreren homogenen Stücken ab , bc , cd zusammengesetzten Leiters ad ist gleich der Summe der Spannungsabfälle $a \rightarrow b$, $b \rightarrow c$, $c \rightarrow d$, also gleich dem Produkt: Gesamtwiderstand ad mal Stromstärke $a \rightarrow d$.

Die elektromotorische Kraft (abgekürzt E. K.) innerhalb eines Leiters ab ist gleich der Potentialdifferenz ab , falls kein Strom durch den Leiter fliesst. Ist ein Strom vorhanden, so ist die E. K. gleich der Potentialdifferenz ab (Vorzeichen beachten!) minus gesamter Spannungsabfall zwischen a und b (Vorzeichen beachten!) oder minus das Produkt Gesamtwiderstand ab mal Stromstärke $a \rightarrow b$ (Vorzeichen beachten!).