

Beilage zum Monatsbericht über Februar 1942 Punkt IA.

BESTIMMUNG DES DURCHSCHNITTlichen MOLEKULARGEWICHTES VON ERDOELFRAKTIONEN, BESONDERS VON DENEN DES GASOEL- UND SCHMIEROEL-TYPES.

ZUSAMMENFASSUNG.

Im Zusammenhang mit einer geplanten Revision der "Ringanalyse" und mit Rücksicht auf die in der Praxis empfundenen Schwierigkeiten bei den Versuchen, mittels der kryoskopischen Bestimmung des Molekulargewichtes mit Naphthalin als Lösungsmittel reproduzierbare Werte zu erzielen, wurden die der genannten Methode anhaftenden Fehlerquellen systematisch studiert. Resultat dieser Untersuchung war eine Methode, die besser reproduzierbare Ergebnisse gewährleistet.

Da die Erzielung guter Erfolge mittels dieser abgeänderten Methode jedoch viele Vorsorgen bedingt, sahen wir uns veranlasst, uns nach anderen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes umzusehen, die in kürzerer Zeit und mit weniger Mühe gut reproduzierbare Resultate ergeben würden. Es stellte sich heraus, dass eine ebullioskopische Methode, wofür Apparatur und Ausführung im zweiten Teil dieses Berichtes beschrieben werden, diesem Zwecke entsprach.

Letztgenannte Methode wurde durch Messung des Molekulargewichtes einiger reinen Kohlenwasserstoffe verschiedener Art erprobt; auch wurden einige empirischen Daten für Öle verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Molekulargewichtes zusammengestellt.

Schliesslich wurden die mit sieben Öelfractionen erhaltenen Ergebnisse beider Methoden verglichen.

EINLEITUNG.

Als Folge der immer grösser werdenden Anzahl Untersuchungen in Bezug auf die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung von Erdölkomponenten liess sich in den letzten Jahren auch das Bedürfnis nach einer guten Methode zur Bestimmung des durchschnittlichen Molekulargewichtes von Erdölfractionen immer mehr gelten; dies ist besonders der Fall bei verhältnismässig hochmolekularen Produkten wie Gasöl- und Schmierölfractionen. Bei der Untersuchung von Ölen ist das Molekulargewicht nicht nur von Bedeutung als physikalische Grösse an sich, sondern auch weil verschiedene Zusammenstellungen des Molekulargewichtes mit anderen physikalischen Konstanten zur Charakterisierung dieser Produkte benutzt werden.

Die meisten Forscher auf diesem Gebiete haben sich mit der kryoskopischen Bestimmungsmethode befasst; neben Nitrobenzol, Cyclohexan u.a., wurde als Lösungsmittel am meisten Benzol verwendet 1), 2), 3), 4), 5), 6). Im grossen ganzen sind die veröffentlichten Ergebnisse nicht sehr befriedigend (siehe auch die Übersichtstafel in 5)); obwohl die Resultate sich manchmal widersprechen, sind auch genügend Angaben

vorhanden, welche die Annahme rechtfertigen, dass das empirisch gefundene Molekulargewicht mehrere Prozente vom wirklichen durchschnittlichen Molekulargewicht der Produkte abweichen kann. Einerseits bildet die Möglichkeit, dass Mischkristalle auftreten, eine wesentliche Gefahr, andererseits könnte die Löslichkeit beim Erstarrungspunkt des Lösungsmittels zu gering sein, z.B. bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel für paraffinöse Öle. Uebrigens lässt bei manchen Forschern die Reproduzierbarkeit der Werte viel zu wünschen übrig; die kryoskopische Bestimmung bringt offenbar mehrere Schwierigkeiten mit sich.

Es ist daher nicht zu verwundern, dass man immer mehr dazu neigt von der kryoskopischen Methode auf die ebullioskopischen Methoden überzugehen. Bei diesen Methoden ist jedenfalls keine Gefahr von Mischkristallbildung vorhanden. In diesem Zusammenhang weisen wir auf die Arbeit von Menzies & Wright 7), Washburn & Read 8) und besonders auf die erfolgreichen Untersuchungen von Mair 9) hin. Später ist von Hanson & Bowman 10) eine Vereinfachung der Apparatur und Arbeitsweise von Mair vorgeschlagen worden, in der Absicht die genaue ebullioskopische Mair'sche Methode für Routinemessungen geeignet zu machen. Die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse machen den Eindruck, dass die ebullioskopische Methode gute Möglichkeiten darbietet auf schnelle und einfache Weise vortrefflich reproduzierbare Werte zu erhalten, wenn auch die Arbeit von Hanson & Bowman ein wenig Zweifel in Bezug auf die Korrelation zwischen den empirisch gefundenen und den wirklichen Molekulargewichten der Produkte erregt.

Auch bei der Ausführung der "Ringanalyse" von Kohlenwasserstoffmischungen kann man das Molekulargewicht nicht entbehren. Diese Methode zur Analysierung von Kohlenwasserstoffmischungen hat uns besonders dazu veranlasst, die Bestimmungsmethoden für das Molekulargewicht aufs neue in Studium zu nehmen.

Wie bekannt haben die Erfinder der Ringanalyse die Anwendung der kryoskopischen Methode mit Naphthalin als Lösungsmittel empfohlen, und zwar mit einer festen Gefrierpunktserniedrigung von 1.0°C , da, ebenso wie bei anderen Lösungsmitteln, auch bei Anwendung von Naphthalin die Molekulargewichte manchmal stark von der Konzentration des Öles im Lösungsmittel abhängig sind. Obwohl man auf diesem Wege keine absolut richtigen Molekulargewichte findet, erreicht man doch, dass die Ergebnisse wenigstens grundsätzlich reproduzierbar sind. (Bei Anwendung der Ringanalyse soll man dem Vorstehenden völlig Rechnung tragen, da die Graphik für das Verhältnis zwischen spezifischer Refraktion, Molekulargewicht und Anilinpunkt ausschliesslich auf dieser Arbeitsweise basiert worden ist.)

Erfahrungsgemäss führt aber auch die praktische Ausführung dieser Molekulargewichtsbestimmung mit Naphthalin in vielen Fällen zu Schwierigkeiten, die in einer schlechten

Reproduzierbarkeit der Resultate zum Ausdruck kommen, auch wenn man die vorgeschriebene Gefrierpunktserniedrigung, 1.0°C , innehält. Es ist, besonders für Personen, die keine grosse Erfahrung auf diesem Gebiete haben, meistens sehr schwer Ergebnisse mit einer Reproduzierbarkeit von z.B. 1% zu ermitteln. Es lag also auf der Hand, dass man prüfen sollte wie man diese Schwierigkeit beseitigen könnte, umso mehr da wir in der Revision der Ringanalyse begriffen sind, wobei eine gut reproduzierbare Molekulargewichtsbestimmung (Abweichungen maximal $\pm 1\%$) erforderlich ist. Nach einer ausführlichen Untersuchung über den Einfluss der verschiedenen Faktoren, welche die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen stören können, wurde schliesslich die im ersten Teil dieses Berichtes beschriebene Methode der Molekulargewichtsbestimmung mit Naphthalin als Lösungsmittel von uns angenommen. Zwar wurde hiermit das Ziel: die Verbesserung der Reproduzierbarkeit, erreicht, aber auch die abgeänderte Methode ist, infolge der mancherlei zu nehmenden Vorsorgen, nicht so einfach und schnell wie wir uns dies für eine Routinebestimmung wünschen würden. Diese Untersuchung überzeugte uns übrigens davon, dass, wenn eine sowohl schnelle und einfache wie genaue Arbeitsweise erwünscht ist, die Lösung nicht bei kryoskopischen Bestimmungsmethoden zu suchen ist.

Diese Ueberzeugung veranlasste uns dazu, zu prüfen inwiefern die ebullioskopische Methode in dieser Hinsicht günstigere Perspektive bietet, umso mehr da die Literatur in dieser Beziehung viel verspricht. (Zwar ist für die Ringanalyse die Bestimmung mit Naphthalin vorläufig noch erforderlich, da sie, wie gesagt, den Graphiken zu Grunde liegt, aber in Zukunft könnte zweifellos bei der geplanten Revision auch eine Abänderung in der Bestimmungsmethodik des Molekulargewichtes aufgenommen werden.)

Die von uns für die ebullioskopischen Bestimmungen angewandte Apparatur und Arbeitsweise sind ausführlich im zweiten Teil dieses Berichtes beschrieben worden. Sie stützen sich für einen nicht unwesentlichen Teil auf die Erfahrungen von Mair 9); wir versuchten jedoch besonders die Apparatur und Arbeitsweise zu vereinfachen, da die von Mair beschriebene Apparatur für gewöhnliche Laboratorien kaum erreichbar ist und seine Methode sich weniger gut für Routinearbeit eignet. Es stellte sich heraus, dass es mit der unten beschriebenen Arbeitsweise und Apparatur tatsächlich möglich war ohne viel praktische Uebung innerhalb einer kurzen Bestimmungsdauer vortrefflich reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Was das Verfahren anbelangt, ist die Bestimmung weit zu bevorzugen vor der kryoskopischen Bestimmung in Naphthalin. Es ist also sehr gut möglich, dass letztere Methode bei der Ausführung der Ringanalyse schliesslich ganz verlassen werden könnte; es empfiehlt sich daher, dass Interessenten bei ihrer Arbeit über Kohlenwasserstoffe bereits jetzt mit der Möglichkeit dieser Abänderung rechnen.

Dass das bei 1°C Gefrierpunktserniedrigung mit Naphthalin als Lösungsmittel gefundene Molekulargewicht nicht ohne weiteres durch das auf ebullioskopischem Wege gefundene ersetzt werden darf, geht genügend aus einigen unten folgenden Beispielen hervor, wobei für eine beschränkte Anzahl Oelfractionen das Molekulargewicht nach beiden Methoden bestimmt wurde.

Wir beabsichtigen, später zu prüfen inwieweit es ein allgemeines Verhältnis zwischen den Ergebnissen der beiden Bestimmungsmethoden gibt; auch ist noch näher zu prüfen, welche der zwei Methoden dem wirklichen durchschnittlichen Molekulargewicht am meisten nahe kommt.

I. Die kryoskopische Bestimmung von Molekulargewichten mit Naphthalin als Lösungsmittel.

Bei der damals beschriebenen 11) Methode der Molekulargewichtsbestimmung in Naphthalin als Lösungsmittel werden Glasgefäße benutzt, in welche das Naphthalin eingebracht wird und die mittels eines eingeschliffenen Thermometers verschlossen werden, nachdem das Naphthalin über einem Flämmchen geschmolzen worden ist. Das Gefäß mit Naphthalin und Thermometer wird in einem Luftbad, das mit einem Wasserbad von konstanter Temperatur umgeben ist, kräftig geschüttelt. Die Temperatur des Luftbades ist einige Grade niedriger als der Erstarrungspunkt des Naphthalins. Jede 30 Sek. wird die Temperatur des Naphthalins notiert und nach Ablauf der Bestimmung wird der Erstarrungspunkt aus einer Graphik, in der der Verlauf der Naphthalintemperatur mit der Zeit ausgetragen worden ist, abgeleitet (siehe z.B. Abb.1).

Bei näherer Betrachtung dieser Methode, der von anderen und uns gemachten Erfahrungen, und der Literatur betreffend kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen stellt sich heraus, dass mehrere Faktoren die schlechte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse verursachen können. Die Hauptfehlerquellen allgemeiner Art sind :

1. Der Gebrauch nicht-geeigneter oder fehlerhafter Thermometer; wesentliche Fehler können z.B. durch meistens unvermeidliche Unregelmässigkeiten und Ungenauigkeiten in der Skalenteilung entstehen; oft ist auch einer gewissen Trägheit der Thermometer, wodurch die Einstellung von der vorhergehenden Behandlung der Thermometer abhängig wird, Rechnung zu tragen (z.B. Temperaturschwankungen, Stellungwechsel, Druck auf die Quecksilberkugel, usw.); weiter können leicht dadurch Fehler entstehen, dass man die zur Erzielung eines thermischen Gleichgewichtes benötigte Zeit, z.B. im Zusammenhang mit der Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens, unterschätzt; schliesslich ist das Hängenbleiben des Quecksilberfadens als eine häufige Fehlerquelle anzusprechen.

2. Der Gebrauch ungeeigneten Naphthalins. Hierbei ist der Feuchtigkeitsgrad und die Möglichkeit einer Veränderung desselben während der Bestimmungen mehr zu beachten als die Reinheit. Weiter soll die Anwesenheit flüchtiger Stoffe, wie z.B. beim Umkristallisieren zurückgebliebener Lösungsmittel, ganz vermieden werden.

3. Eine unrichtige Wahl der Umstände, unter denen das Naphthalin während der Bestimmungen kristallisiert.

Zu beachten sind die nachfolgenden Einflüsse :

- a. Temperatur des Kühlbades;
- b. Unterkühlungsgrad des Naphthalins vor der Kristallisation und Art und Weise der Aufhebung dieser Unterkühlung;
- c. Art und Geschwindigkeit des Rührens während der Bestimmung.

Zur Erzielung genauer Werte ist es ausserdem nötig die Kristallisationsumstände derart zu wählen, dass die Temperatur/Zeit-Kurven eine eindeutige Extrapolation zum Anfangserstarrungspunkt des Naphthalins zulassen. Die ideale Form einer solchen Kurve ist in Abb.1 dargestellt, Abb.2 zeigt eine nicht-erwünschte Form der Kurve (beide Abbildungen beziehen sich auf Naphthalin, in das die zu prüfende Substanz gelöst worden ist; bei reinem Naphthalin sollen die rechten Teile der Kurven horizontal laufen).

Mit Rücksicht auf das Obenstehende können verschiedene Bedenken gegen die früher beschriebene Methode 11) für Molekulargewichtsbestimmung erhoben werden, wovon die wichtigsten sind :

1. Das intensive Schütteln des Thermometers mit Gefriergefäss während der Bestimmung stellt dem Thermometer hohe Anforderungen und bringt Schwankungen in der Temperatur des Luftbades mit sich.

2. Der Anfangspunkt der Kristallisation ist ebenso wie ihr weiterer Verlauf schwer zu reproduzieren (was sich in schlecht reproduzierbaren Zeit-Temperatur-Kurven kenntlich macht).

3. Das zur Erzielung genauer Ergebnisse nötige reproduzierbare und konstante Schütteln des Thermometers mit Gefriergefäss liefert Schwierigkeiten solange es mit der Hand geschieht; Mechanisierung kompliziert die Apparatur gleich erheblich und begegnete in der Praxis auch mehreren Bedenken.

4. Es ist nicht möglich, nach Bestimmung des Erstarrungspunktes des Naphthalins an sich die gleiche Naphthalinfüllung unter Zusatz der zu untersuchenden Substanz wieder für weitere Bestimmungen zu benutzen. Man hat sich vollkommen auf die völlige Homogenität des verwendeten Naphthalins zu verlassen.

Diese Betrachtungen, zusammen mit dem Resultat einiger orientierender Versuche über den Einfluss verschiedener Fehlerquellen auf die Ergebnisse, veranlassten uns, eine bedeutend abgeänderte Apparatur und Arbeitsweise auszuarbeiten, wobei besonders auch eine gründliche Standardisierung angestrebt wurde. Nähere Einzelheiten über diese abgeänderte Methode findet man unten.

Apparatur.

Die Hauptteile der Apparatur sind in Abb.3 (massstäblich gezeichnet) dargestellt.

Die Kristallisation findet statt in Gefäss A, das vollkommen von einem Luftmantel umgeben ist, der sich wiederum völlig in einem Wassermantel befindet; durch den Wassermantel wird mit einer Geschwindigkeit von etwa 70 Liter pro Stunde Wasser gepumpt. Der Wassermantel ist einfach zusammengestellt, indem Röhre B mittels eines Gummistopfens konzentrisch in Röhre C befestigt wird, die mit einer Wasser-Zu- und Abfuhröhre versehen ist. Der Wassermantel ist, zur Vermeidung eines beträchtlichen Wärmeverlustes und von Unregelmässigkeiten in der Temperatur, mit Asbestpapier umgeben, in dem sich einige Schaulöcher zur Kontrolle der Naphthalinfüllung befinden. Die Temperatur des strömenden Wassers wird mittels Thermometer E in der Abfuhröhre des Wassermantels gemessen. Die Abmessungen der Apparatur und die Pumpgeschwindigkeit sind derart gewählt, dass das Temperaturgefälle bei einer Wassertemperatur von etwa 80°C im ganzen Wassercircuit nicht mehr als etwa 1°C beträgt. Die Wasser- Zu- und Abfuhröhren sind via Gummischläuche mit einem Thermostatbad (gefüllt mit Wasser mit einer Schicht Oel) verbunden, dessen Temperatur in der normalen Weise konstant gehalten wird (die höchsten Schwankungen beliefen sich in unserem Falle auf $\pm 0.2^\circ\text{C}$).

Da die erwähnten Wasser- und Luftmäntel durch zwei gegenseitig verbundenen Stativringe getragen werden, ist es möglich diese Mäntel mittels eines Handgriffes am Stativ, an dem alle Teile der Apparatur montiert sind, entlang auf und ab zu schieben. Naphthalinröhre A bleibt an ihrer Stelle, da sie mittels Stopfen F und der darin gelöteten Führung für Thermometer, Rührer, usw. mit dem Stopfen G, der durch eine Stativklemme fest auf das Stativ befestigt ist, verbunden ist. (Dieser Stopfen G verschliesst den Luftmantel B, solange dieser sich um die Naphthalinröhre A befindet.)

Ausser dem unteren Teil des Thermometers befindet sich im geschmolzenen Naphthalin auch ein Gläserührer H, der um eine vertikale Achse dreht und mit vier Schaufeln versehen ist. Diese Schaufeln sind möglichst rechtwinklig geschliffen, sowohl an der Seite wie oben und unten. Während der Bestimmung wird die Tourenzahl konstant gehalten. Um die Kontrolle der Tourenzahl zu erleichtern, hatten wir in unserem Falle den Rührer mit einem kleinen, leichtlaufenden Tourenzähler versehen.

Der Hohlstopfen F ist aus Invar gefertigt um zu verhindern, dass Ausdehnung des Metalls bei den auftretenden Temperaturschwankungen Bruch des Schleifstückes von Gefäss A verursachen würde. Ausser den Messingführungen K und I für Thermometer und Rührer sind in Stopfen F noch zwei Röhrchen (M und L) gelötet. Ersteres dient zur Einführung eines schwachen Stromes getrockneter Luft in den Raum oberhalb der Flüssigkeit in A während der Bestimmungen, um zu verhindern, dass via Rührführung usw. Feuchtigkeit aus der Luft in diesen Raum kommt. Hierzu wird reine Luft, die mittels konzentrierter Schwefelsäure und Magnesiumperchlorat getrocknet worden ist, angewandt.

Das Röhrchen L dient zur Einführung von Impfkristallen in das geschmolzene Naphthalin, bzw. zur Einfüllung der zu prüfenden Substanz, nach Bestimmung des Erstarrungspunktes des Naphthalins. Dieses Röhrchen ist während der Bestimmungen durch einen Stopfen verschlossen.

Die Temperaturmessungen wurden zunächst mit einem in der Eichabteilung der B.P.M. geprüften Eykman-Thermometer ausgeführt (Skalateilung $1/20^{\circ}\text{C.}$, Messbereich $73-86^{\circ}\text{C.}$, Ablesung mit Hilfe einer Thermometerlupe mit einer Genauigkeit 0.005°C.). Später gingen wir auf ein geeichtes Beckmann Thermometer über, das einerseits den Vorzug hat, dass die verlangte Genauigkeit in der Temperaturablesung leichter erzielt wird, anderseits jedoch eine grössere Empfindlichkeit für Druck auf die Quecksilberkugel, Stellungwechselungen, usw. besitzt. (Abb. 3 stellt das Eykman Thermometer dar.)

AUSFUEHRUNG DER BESTIMMUNGEN.

a) Das zu benutzende Naphthalin.

Unsere Erfahrung hat uns gelehrt, dass die Frage, wie man einen konstant niedrigen Feuchtigkeitsgehalt des Naphthalins erhält, ein wesentliches Problem darstellt, vielmehr als die Frage der Reinheit des Naphthalins. Einerseits haben sehr geringe Spuren Wasser einen grossen Einfluss auf den Erstarrungspunkt, anderseits erreicht der Feuchtigkeitsgehalt des Naphthalins beim Trocknen nur langsam seinen Gleichgewichtswert. Bisher wurden die günstigsten Resultate auf die folgende Weise erzielt :

Es wird Naphthalin, das keine flüchtigen Bestandteile enthält (z.B. Spuren Lösungsmittel, die nach der Umkristallisierung zurückbleiben; wenn anwesend, können diese meistens genügend entfernt werden, indem etwa 25% des Naphthalins in Vakuum abdestilliert wird; der Rückstand kann dann als Ausgangsmaterial für die weitere Vorbehandlung dienen) in einem Rundkolben geschmolzen und bis etwa 83° in einem Oelbad erhitzt (eine offene Flamme ist zu vermeiden). Danach wird der Flüssigkeit etwa 10 Gew.% frisch ausgeglühtes Kalziumsulfat (noch warm) zugesetzt, der Kolben mittels eines Stopfens mit einem Bertram Rührer 12) verschlossen und der

Kolbeninhalt während wenigstens zwei Stunden tüchtig gerührt, wobei der Kolben sich bis zum Halse in einem Flüssigkeitsbad befindet, dessen Temperatur auf 82-84°C gehalten wird. Nachdem das Kalziumsulfat sich gesetzt hat, kann das so behandelte Naphthalin nötigenfalls gleich für die Bestimmungen benutzt werden.

Das Naphthalin wird im selben Rundkolben, den man mit einem Stopfen verschlossen hat, in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von 82-84°C aufbewahrt. Jedenfalls ist Abkühlung des Naphthalins unterhalb des Erstarrungspunktes oder Erhitzung oberhalb 85°C zu vermeiden.

Wir verwendeten sowohl Schering-Kahlbaum Naphthalin Qualität "reinst" wie "technisches" Naphthalin (Brocapharm). Beide Produkte wurden der obenerwähnten Behandlung mit CaSO_4 unterworfen, wobei sich herausstellte, dass ein Einfluss des Qualitätsunterschiedes sich nicht bemerkbar machte; die erreichten Resultate waren mit beiden Präparaten gut. Versuche mit weiter durch Umkristallisierung aus Alkohol und Destillation gereinigten Präparaten ergaben ähnliche Resultate.

Da manches Laboratorium nicht in der Lage sein wird das Naphthalin bei 83°C aufzubewahren, dürfte es dienlich sein zu bemerken, dass es nicht ausgeschlossen ist mit dem nachfolgenden Verfahren befriedigende Ergebnisse zu erzielen: chemisch reines Handelsnaphthalin wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und danach in Vakuum rektifiziert; nur die mittelsten 60% des Destillates werden für weiteren Gebrauch bestimmt. Das so erhaltene Produkt wird verpulvert und während längerer Zeit (z.B. 2 Wochen) über P_2O_5 aufbewahrt. Bei den Bestimmungen wird die zu verwendende Menge festen Naphthalins in das Gefäß A eingebracht, das darauf schnell verschlossen wird. Das Schmelzen erfolgt in einer offenen Flamme, wobei die Temperatur möglichst niedrig gehalten und Eintretung von feuchter Luft in das Gefäß vermieden wird (in diesen Falle wird überhaupt kein CaSO_4 zugesetzt).

b. Verfahren der Bestimmungen.

Nachdem der Thermostat auf die verlangte Temperatur gebracht worden ist (für unsere Apparatur war die geeignetste Temperatur in der Wasserabflussröhre 77.5°C) und das Thermometer und der Rührer gereinigt worden sind, werden letztere mit einem kleinen (elektrisch geheizten) Luftbad von 110°C umgeben, währenddessen durch M ein schwacher Luftstrom zugeführt wird. Diese Teile der Apparatur werden in dieser Weise während 15-30 Minuten auf etwa 105°C in einer trockenen Atmosphäre zur gründlichen Entfernung überschüssiger Feuchtigkeit und des Reinigungsmittels vorgeheizt. Inzwischen wird das Naphthalinröhrchen A, das während wenigstens 15 Minuten im Trockenschrank auf 83°C aufbewahrt worden ist, im Trockenschrank mit etwa 20 g geschmolzenen Naphthalins eingefüllt

(indem man das Naphthalin aus dem mit vorbehandeltem Produkt gefüllten Rundkolben ausgiesst, siehe oben). Zwecks Erleichterung der Schätzung der Menge ist auf Röhre A ein Merkstrich angebracht worden. Darauf wird Röhre A schnell durch ihren bei 83° aufbewahrten eingeschliffenen Stopfen verschlossen und gleich warm und sehr schnell gewogen (der kleine Fehler, der durch warmes Wägen gemacht wird, ist bei allen Wägungen nahezu konstant und kann auf einfache Weise ein für allemal bestimmt werden; das Gewicht des Röhrchens (mit Stopfen) ohne Naphthalin ist vor der Erwärmung und Füllung zu bestimmen). Dann wird dem Naphthalin in Röhre A eine Messerspitze frisch ausgeglühten Kalziumsulfats zugesetzt und Röhre A möglichst schnell auf dem Thermometer und dem Rührer (beide auf der obenerwähnten Weise vorbehandelt) angebracht.

(Diese Handlungen sollen alle so schnell verlaufen, dass nach Ablauf nur noch ein Teil des Naphthalins kristallisiert ist.) Gleich darauf wird die Naphthalinröhre völlig durch das obengenannte kleine Luftbad (Temperatur etwa 110°C) umgeben, das dazu dient den Inhalt der Röhre unter Rühren zu erhitzen, bis die Temperatur im Naphthalin 83°C geworden ist.

Sobald diese Temperatur erreicht worden ist, wird dieses Heizbad schnell entfernt und durch das Kühlungsluftbad ersetzt (letzteres soll während der Zeit, in der es nicht benutzt wird, durch einen losen Stopfen verschlossen sein). Darauf lässt man den Rührer auf der verlangten Tourenzahl drehen (in unserem Fall 1000 Umdreh. pro Min.) und liest von etwa 80°C an jede 30 Sek. die Temperatur des Naphthalins auf dem Beckmann-Thermometer ab; inzwischen sollen die Tourenzahl, die Badtemperatur und die Geschwindigkeit der durchströmenden, trocknen Luft fortwährend kontrolliert werden. Um "Hängenbleiben" des Quecksilberfadens zu verhindern, ist das Thermometer in schwacher Vibration zu halten (siehe auch die untenfolgende Besprechung der ebullioskopischen Bestimmung des Molekulargewichtes); in unserem Falle war dieser Bedingung automatisch entsprochen, da der Motor des Rührers die Apparatur in schwacher Bewegung hielt.

Wenn die Temperatur bis ungefähr 0.2°C unter dem zu erwartenden Erstarrungspunkt gesunken ist, wird die Kristallisation durch Zusatz einer abgewogenen Menge feiner Naphthalinkristalle (25 mg) eingeleitet. Hierzu wird der Stopfen auf Röhre L einen Augenblick entfernt, die angegebene Menge Naphthalin zugesetzt und Röhre L schnell wieder verschlossen. Zu bemerken ist, dass das zum Impfen benötigte Naphthalin von derselben Partie herrühren soll wie die Füllung der Röhre; eine vorherige gründliche Trocknung ist erwünscht.

Die Temperaturablesung wird nach der Impfung noch etwa 6 Minuten fortgesetzt. (Sollte die Kristallisation vor der Impfung einsetzen, so sind gleich nach der Feststellung der beginnenden Kristallisation 25 mg Impfnaphthalin auf die oben erwähnte Art hinzuzufügen.)

Da der Feuchtigkeitsgehalt des Naphthalins nur langsam sein Gleichgewicht erreicht, ist es möglich, dass bei der ersten Bestimmung das Feuchtigkeitsgleichgewicht noch nicht erzielt worden ist. (Selbstverständlich soll der Apparat auch sein thermisches Gleichgewicht erreicht haben, z.B. in Bezug auf die Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens, usw.). Es empfiehlt sich daher, die Bestimmung noch wenigstens ein Mal mit derselben Füllung zu wiederholen. Hierzu wird das Kühlbad entfernt, das Heizbad um die Naphthalinröhre gestellt ohne weitere Änderung des Apparates, und die Temperatur wieder bis 83°C ansteigen gelassen; danach folgt man der obenbeschriebenen Arbeitsweise. Wenn verlangt, kann diese Bearbeitung mehrere Male wiederholt werden; es soll dann immer der gleiche Erstarrungspunkt gefunden werden (grösste zulässige Schwankung 0.005°C), vorausgesetzt, dass das Gleichgewicht erreicht worden ist.

Um das Molekulargewicht der zu prüfenden Substanz zu finden, wird letztere mittels einer Pipette via Röhre L dem Naphthalin zugesetzt, in normalen Fällen bis die Gefrierpunkts-erniedrigung etwa 1°C beträgt. Mit Hilfe des Heizbades wird darauf der Inhalt der Röhre A unter Rühren wieder (bis auf 82°C) erhitzt; darauf wird das Ganze wieder der obenerwähnten Arbeitsweise unterworfen. Bei der Bestimmung des Erstarrungspunktes in Anwesenheit von Substanz soll die Temperatur des Kühlbades im Vergleich zur Blankobestimmung etwa ebensoviel niedriger sein als die Gefrierpunkts-erniedrigung beträgt. Auch in diesem Falle kann die Bestimmung mit derselben Füllung in der bekannten Weise wiederholt werden. (Zu bemerken ist, dass es nötig sein kann, das Öl während 24 Stunden bei 83°C über frisch geglühtem Kalziumsulfat zu trocknen oder es auf andere Weise vorzubehandeln, ehe man das Molekulargewicht bestimmt; hierüber folgt noch Näheres.)

Beim Reinigen des Apparates nach der Bestimmung darf, wenn ein Beckmann Thermometer gebraucht worden ist, die Quecksilberkugel nicht abgewischt werden; das Naphthalin usw. ist dann durch Lösen in Benzol zu beseitigen. Etwaiger Druck auf die Quecksilberkugel ist, ebenso wie jede Änderung in Thermometerstellung, zu vermeiden.

c. Berechnung des Molekulargewichtes.

Das Molekulargewicht der zu prüfenden Substanz wird im Prinzip mittels folgender Gleichung berechnet :

$$\text{Mol. Gew.} = \frac{\text{gewogene Substanz(g)} \times \text{Mol. Gefrierpunkts-erniedr.} \times 100}{\text{gewogenes Naphthalin(g)} \times \text{beobachtete Gefrierpunkts-erniedrigung}}$$

Beim Feststellen der benutzten Menge Naphthalins ist die Korrektur für warmes Wiegen und die für die Impfung hinzugefügte Menge Naphthalins zu berücksichtigen.

Die Gefrierpunktserniedrigung wird gefunden als der Unterschied zwischen dem Erstarrungspunkt des Naphthalins bei der "blanko" Prüfung und dem Erstarrungspunkt der Substanzlösung im Naphthalin.

Diese beiden Erstarrungspunkte findet man mit Hilfe der Temperatur/Zeit-Kurve (siehe z.B. Abb. 1); nach Ablesung der Erstarrungspunkte aus der Graphik sind die nötigen Thermometerkorrekturen anzubringen, n1. die Kaliberberichtigung und die Gradwertberichtigung. Beide sind aus der Korrekturtabelle des betreffenden Thermometers abzuleiten, wenn die Thermometerröhre K (siehe Abb. 3) so lange ist, dass das Thermometer sich gerade bis zur Skala in Röhre K befindet; diese Röhre K soll gut gegen Wärmeverlust geschützt sein. (In diesem Falle kann man nämlich annähernd annehmen, dass das Thermometer sich bis zur Skala in dem ^{Raum} von etwa 80°C befindet, ähnlich wie dies bei Eichung dieser Thermometer der Fall ist.) Ist die Konstruktion der Röhre K derart, dass diese völlige Tauchung des Thermometers nicht möglich ist, so ist das Thermometer unter den im Apparat herrschenden ähnlichen Tauchungsverhältnissen zu eichen; besonders wenn das Thermometer auf diese Art gebraucht wird, sollen Temperaturschwankungen des herausragenden Quecksilberfadens vermieden werden. Ausserdem soll man immer den wirklichen Gradwert für die Temperaturen des herausragenden Quecksilberfadens korrigieren (siehe auch die ebullioskopische Methode).

Schliesslich ist noch die mol. Gefrierpunktserniedrigung für das verwendete Naphthalin abzuleiten. Meistens ist für ziemlich reines Naphthalin die Abweichung vom in der Literatur erwähnten Wert (69.3°C für 1 Mol. Substanz in 100 g Naphthalin) nur gering, aber im allgemeinen empfiehlt es sich doch, selbst die Konstante durch Bestimmung des Molekulargewichtes einer reinen Substanz mit bekanntem Molekulargewicht festzustellen. Wenn die Thermometerkorrekturen bekannt sind, kann man einfach das Molekulargewicht der Substanz bei verschiedenen Gefrierpunktserniedrigungen bestimmen, wobei man vorläufig die in der Literatur genannte Konstante für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung übernimmt. Setzt man nun die gefundenen Molekulargewichte gegen die entsprechenden Gefrierpunktserniedrigungen aus und extrapoliert man die Kurve durch diese Punkte zur Gefrierpunktserniedrigung 0, so findet man das Molekulargewicht bei Konzentration 0. Durch Vergleich dieses Molekulargewichtes mit dem wirklichen Molekulargewicht ergibt sich die bei der angenommenen mol. Gefrierpunktserniedrigung anzuwendende Korrektur, vorausgesetzt, dass das Molekulargewicht der Substanz bei Konzentration 0 dem wirklichen Molekulargewicht entspricht. Wie aus dem Nachstehenden ersichtlich, ist ein redlicher Grund vorhanden, dass dies z.B. für Hexadekan und Diphenyl der Fall ist.

Besprechung einiger Ergebnisse.

Zur Prüfung der abgeänderten Apparatur und Arbeitsweise benutzten wir ein sehr reines Hexadekanpräparat (von Ribaut c.s. 13) beschrieben). In Abb. 4 sind die Ergebnisse aller Messungen nach der obenbeschriebenen Methode dargestellt; bei der Berechnung sind die Thermometerkorrekturen berücksichtigt und ist der Literaturwert 69.3 für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung angenommen.

Durch die bei verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Molekulargewichtswerte, als Funktion der Gefrierpunktserniedrigung ausgetragen, kann eine gerade Linie gezogen werden, welche den Einfluss der Konzentration auf das Molekulargewicht angibt. Extrapolation zur Gefrierpunktserniedrigung 0 ergibt 222.5, während das wirkliche Molekulargewicht 226 beträgt; die molekulare Gefrierpunktserniedrigung für unser Naphthalin war also 70.4°C.

Unter Benutzung dieser kryoskopischen Konstante wurde gefunden, dass das Molekulargewicht von Diphenyl bei Konzentration 0 dem wirklichen Molekulargewicht entsprach, was die Schlussfolgerung rechtfertigt, dass weder Hexadekan noch Diphenyl abnormale Abweichungen aufweisen, während die molekulare Gefrierpunktserniedrigung für das Naphthalin als richtig angesprochen werden kann.

Uebrigens zeigt die Konzentrationskurve für Hexadekan (Abb. 4) deutlich, dass das wirkliche Molekulargewicht wesentlich vom Molekulargewicht bei einer Gefrierpunktserniedrigung von 1°C abweichen kann. (Bei Diphenyl ist die Neigung der Konzentrationskurve bedeutend kleiner.)

Die Lage der Punkte in Abb. 4 in Bezug auf die gezogene Linie ergibt zugleich ein klares Bild der Reproduzierbarkeit der kryoskopischen Methode zur Molekulargewichtsbestimmung in Naphthalin; kein einziges Mal gehen die Abweichungen in Bezug auf diese Linie über 0.5% hinaus. Dieses Resultat ist noch näher mittels Messung der Molekulargewichte verschiedener Öle bestätigt worden; bei Anwendung dieses Verfahrens können die Ergebnisse bis auf wenigstens 1% reproduzierbar geachtet werden. Nur in einigen Fällen wurden etwas grössere Schwierigkeiten empfunden, besonders bei einem hochmolekularen (Mol. Gew. etwa 800), sehr paraffinösen residualen Öl. Diese Schwierigkeiten wurden beseitigt indem die Öle gleich vor der Bestimmung eine Viertelstunde auf 150-170°C erhitzt und gleich warm in das geschmolzene Naphthalin übergebracht wurden. Es ist denkbar, dass Unterschiede in der thermischen Vorbehandlung der Öle in einigen Fällen die Resultate beeinflussen. Diese Frage wird noch näher untersucht werden.

Ebenso wie bei Hexadekan findet man auch bei mehreren Ölen einen wesentlichen Einfluss der Konzentration auf die gefundenen Molekulargewichte (siehe auch 11). Dies ist ersichtlich aus Tabelle I betr. drei Öle verschiedener Zusammensetzung :

TABELLE I.

Oel	Molekulargewicht bei Konzentration 0 (Extrapolation)	Molekulargewicht bei Gefrierpunkterniedrigung von 1°C	Oeltyp
Penna Fraktion P VI	428	454	Vorwiegend paraffinisch, wenig Aromate.
Tarakan Fraktion T VIII	378,5	390	Bedeutend weniger Paraffin, mehr Aromate.
Tarakan Fraktion T V nach völliger Hydrierung	304	319	Vorwiegend naphthenisch.

Eine grössere Anzahl Beispiele sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Einige Schlussbemerkungen.

Um einen Eindruck der Zeitdauer der Bestimmungen zu geben, vermelden wir, dass eine Person pro Arbeitstag von 8 Stunden gewöhnlich die Molekulargewichte von 4 oder 5 verschiedenen Oelen bestimmen kann. Hierbei genügt nahezu immer eine einmalige Bestimmung des "blanko" Erstarrungspunktes; bei allen übrigen Messungen vom gleichen Tage kann dieser "blanko" Erstarrungspunkt im allgemeinen ohne weiteres gebraucht werden, da nach genügender Uebung und geeigneter Vorbehandlung des Naphthalins mit Kalziumsulphat die Duplizierbarkeit der blanko Bestimmungen zufriedenstellend ist, vorausgesetzt, dass man das Lagergefäss mit Naphthalin vor der ersten Bestimmung des Tages leise schüttelt. (Dies ist nötig, da nach längerem Lagern sich offenbar eine geringe Inhomogenität im Produkt bemerkbar macht, wahrscheinlich dadurch verursacht, dass die obere Flüssigkeitsschicht etwas Feuchtigkeit anzieht, die nicht schnell genug vom Kalziumsulphat am Boden absorbiert werden kann.)

Trotzdem möchten wir die Arbeitsweise bekürzt und die Apparatur vereinfacht sehen, da die Bestimmung wegen der vielen erforderlichen Vorsorgen für Routinearbeit nicht ideal ist. Zwar sind die genommenen Vorsorgen nicht alle von gleich grosser Bedeutung, aber unsere Erfahrungen auf diesem Gebiete bestätigen uns, dass eingreifende Vereinfachungen nicht möglich sind ohne die Zuverlässigkeit der Bestimmung zu schaden.

Zu bemerken ist noch, dass die obengenannten günstigsten Kristallisationsbedingungen (Badtemperatur 78.5°C ., Rührergeschwindigkeit 1000 Umdrehungen pro Minute, Impfung mit $25\text{ mg C}_{10}\text{H}_8$, etwa 0.2°C unter dem Erstarrungspunkt) nicht allgemein als die günstigsten gelten; Abänderungen in den Abmessungen der Apparatur werden automatisch auch andere Versuchsbedingungen erforderlich machen. Die besten Bedingungen sind leicht aus der Form der Kristallisationskurven zu schliessen. (Hierbei ist eine Kurve wie in Abb.1 angegeben als Ziel zu stellen; eine zu niedrige Badtemperatur verursacht eine zu grosse Neigung im rechten Teil der Kurve, wodurch die Extrapolation leicht ungenau wird; eine zu hohe Badtemperatur dagegen vermindert die Neigung des linken Teiles zu sehr, wodurch die gleiche Gefahr für die Extrapolation entsteht. Eine Unterkühlung vor der Impfung von bedeutend mehr als 0.2°C macht die Entfernung zwischen rechtem und linkem Teil der Kurve zu gross und fordert also einen zu langen Abstand für die Extrapolation. Dagegen gibt eine höhere Impftemperatur bald Anlass zu einer Zeit/Temperatur-Kurve wie in Abb.2 dargestellt. Dasselbe gilt, wenn weniger als 25 mg Naphthalin für die Impfung gebraucht wird oder wenn das Impfnaphthalin nicht auf einmal zugesetzt wird. Der Ruhrer soll schnell genug drehen um die Kristalle gleichmässig in der restierenden Flüssigkeit verteilt zu halten.)

II. Die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung mit Benzol als Lösungsmittel.

Im Laufe der Jahre sind verschiedene Methoden für die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung beschrieben worden. Die auf dem Gebrauch von Cottrell-Siedepunktsapparaten basierten Verfahren geben die meiste Aussicht auf eine gute Reproduzierbarkeit. Wir haben aus diesem Grunde der ebullioskopischen Methode unter Anwendung von Cottrell-Siedepunktsapparaten, mit einigen Aenderungen, gefolgt.

Die wesentlichen Hauptbedingungen für eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sind :

1. Gleichmässiges und konstantes Kochen der Flüssigkeit während der Bestimmung.
2. Keine Ueberhitzung der Flüssigkeit und des Dampfes, die mit der Thermometerkugel in Berührung kommen.
3. Beseitigung von Fehlern infolge der Benzolmenge (bez. Variationen dieser Menge), die sich beim Kochen aus der Flüssigkeit freimacht, wodurch die wirklichen Konzentrationen verschieden sind von denen, die man auf Grund der Benzolmenge und der abgezogenen zu prüfenden Substanz annehmen konnte.
4. Beseitigung von Fehlern infolge schwankender Barometerdrucke mit den entsprechenden Siedepunktänderungen.

5. Beseitigung von Fehlern in der Temperaturablesung (bei Gebrauch von Thermometern ist mit den gleichen Fehlerquellen zu rechnen, die bereits bei der kryoskopischen Bestimmung genannt worden sind).

Die Lösung verschiedener dieser Schwierigkeiten ist im Prinzip bereits in der Literatur beschrieben und praktisch schon in der Mair'schen ebullioskopischen Methode 9) verarbeitet worden.

Die unter 1, 2 und 3 genannten Fehlerquellen konnten durch Anwendung von Cottrell Siedepunktsapparaten mit innerer elektrischer Heizung beseitigt werden, indem dafür gesorgt wurde, dass die Stromstärke durch die Heizspule konstant bleibt. Der Einfluss von Schwankungen im Barometerdruck wurde eliminiert, indem zwei Siedepunktsapparate neben einander benutzt wurden, wobei ein Apparat das Lösungsmittel mit der gelösten Substanz, der andere nur Lösungsmittel enthielt. Mair traf für die Temperaturmessungen besondere Vorsorgen, welche die Apparatur und Methode jedoch weniger geeignet für gewöhnlichen Laboratoriumgebrauch machten (er arbeitete hierbei u.a. mit einer sehr empfindlichen Thermokupplung in Verbindung mit einer besonders zu diesem Zwecke konstruierten Potentiometer). Uebrigens kann seine Methode und Apparatur auch in sonstiger Hinsicht noch vereinfacht werden, wodurch sie für allgemeine Routinearbeit geeigneter werden und eine schnelle Ausführung sowie eine befriedigende Reproduzierbarkeit erzielt wird.

Wir haben daher verschiedene Aenderungen in der Mair'schen Methode angebracht, wovon die vornehmsten sind :

1. Ersatz der thermo-elektrischen Temperaturmessung durch Gebrauch der gewöhnlichen Beckmann-Thermometer. Einige einfache Vorsorgen genüchten zur Behebung der bekannten Schwierigkeiten, die Hängenbleiben des Quecksilberfadens und anderer mit dem Beckmann Thermometer verknüpften Beschwerden.
2. Aenderung der Form der Cottrell-Apparate, die es ermöglicht ohne vorherige Demontierung den Apparat schnell und gründlich zu reinigen, wodurch die Ausführung der Bestimmung beschleunigt und die Bruchgefahr vermindert wird.

Untenstehend folgt eine Beschreibung unserer Apparatur und Arbeitsweise.

Apparatur.

Abb. 5 stellt die Apparatur dar, die, was die Hauptteile betrifft, maßstäblich gezeichnet worden ist.

Die zwei Cottrell-Apparate sind auf die in der Zeichnung angegebene Weise zusammen in ein 3-Liter Becherglas gestellt. Dieses Becherglas schützt die Apparate gegen Luftströmungen im Arbeitsraum.

Die Gefässe A sind mittels eines Schleifstückes B mit dem übrigen Teil der Apparatur verbunden. Bei den Bestimmungen sind die Gefässe A ungefähr bis zur angegebenen Höhe mit Flüssigkeit gefüllt (betr. dieses Niveau siehe unten).

Die eigentliche Flüssigkeits-Dampf-Pumpe besteht aus einem umgekehrten Trichter D, der 3 dünne Röhrchen trägt (in der Abb. sind nur 2 eingezeichnet), die derart konzentrisch um die Quecksilberkugel des Thermometers aufgestellt worden sind, dass der Flüssigkeits-Dampfstrahl etwa auf die Oberseite der Quecksilberkugel gerichtet ist. Dieses Pumpsystem D - E ist an einigen Stellen am Mantel C angeschmolzen. Der Mantel C dient auch dazu, den direkten Einfluss von Luftströmungen im Arbeitsraum auf die Einstellung des Thermometers auszuschalten; er vorkommt zugleich, dass Schleifstück B durch Flüssigkeit befeuchtet wird. Der Mantel C bildet ein Ganzes mit der oberen Hälfte der Apparatur, bestehend aus einem Rückflusskühler G und einer Röhre H, die etwa 6 cm lang ist und derart verengt, dass zwischen der Thermometerwand und der Röhre nur wenig Raum bleibt. Durch diese Konstruktion erreicht nur wenig Lösungsmitteldampf das obere Ende der Röhre H; die kleine Oeffnung, die zwischen Röhre und Thermometer übrig bleibt, ist dadurch leicht abzudichten (mittels eines Gummiringes über den ein Stückchen Schlauch gestreift worden ist) ohne dass die Flüssigkeit in den Gefässen A durch Verunreinigung gefährdet ist.

Das obere Ende der beiden Kühler G ist gasdicht mit einer leeren 3-Liter-Flasche verbunden, die nur durch eine kapillare Oeffnung mit der Luft im Arbeitsraum in Verbindung steht. (Dies hat zum Zweck stossweise Druckveränderungen im Raum, wie z.B. beim Zuschlagen einer Tür, usw. auftreten, zu puffern.)

Die Heizspule in den Gefässen A ist aus doppelsgewundenem Nichromdraht (Länge 84 cm., Durchmesser 0.4 mm) angefertigt, der zur Verfestigung und gleichmässiger Verteilung in der Flüssigkeit auf eine mit mehreren Oeffnungen versehene Glasröhre gewunden ist. Letztere ist an drei Stellen am Boden des Gefässes A angeschmolzen. Die Heizspulen der Apparate sind serienweise geschaltet und via einen Widerstand und einen Ampèremeter mit dem Lichtnetz verbunden (220 V). Auf diesem Wege kann man leicht eine konstante Stromstärke erzielen (1.85 - 1.90 A., konstant bis zu 0.05 A.).

Um das Leeren und Reinigen der Apparatur ohne Demonstrieren zu ermöglichen, ist am unteren Ende des Gefässes A eine nach oben gebogene Kapillare (inn. $\varnothing$ 1-2 mm) mit Hahn eingeschmolzen.

Die beiden Cottrell-Apparate sind zusammen auf einem Zentralstativ montiert. Während der Bestimmungen wird dieses Stativ und also die ganze Apparatur einschliesslich der darin befindlichen Thermometer, fortwährend in schwacher Vibration

gehalten mittels eines Hämmerchens, das mit dem Zentralstativ verbunden ist (dazu wurde das Hämmerchen einer gewöhnlichen elektrischen Klingel benutzt). Die so entstehende Vibration genügt zur Ausschaltung des Hängenbleibens des Quecksilberfadens der Thermometer.

Die benutzten Beckmann-Thermometer waren auf einem P.T.R. Standard-Beckmann-Thermometer geeicht worden. Bei dieser Eichung wurden unsere Thermometer nicht, wie sonst üblich, bis zur Skalateilung in das Flüssigkeitsbad getaucht, sondern nur bis I und zwar weil bei den Bestimmungen auch nur der unterhalb I befindliche Teil der Thermometer in den Dampf der siedenden Flüssigkeit kommt. Während der Bestimmungen wurde die Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens (Teil des Quecksilberfadens oberhalb I) möglichst annähernd vom Thermometer K abgelesen, das sich auf der in der Abb. angegebenen Stelle zwischen den beiden Apparaten befindet.

Um Fehlern infolge Luftströmungen im Arbeitsraum vorzubeugen, wird während der Bestimmung die ganze Apparatur (ungefähr bis zum oberen Teil, in Abb. 5 angegeben) mit einem Tuch umgeben. Ueberhaupt ist es erwünscht, die Apparatur auf eine gut zugfreie Stelle hinzustellen, vorzugsweise mit einem Kästchen oder Schirm umgeben.

Zwecks Erleichterung der Einfüllung von Substanz und Benzol ist die in der Abbildung angegebene Form der Kühler gewählt. Zu Anfang der Bestimmungen wird Lösungsmittel in die Apparate eingeführt mittels einer selbstgefertigten Pipette, in unserem Falle einer gewöhnlichen 50 ml Pipette mit einem Hahn gerade unter der Erweiterung und einer ausgezogenen, umgebogenen Spitze. Hierdurch wird es möglich, die Flüssigkeit gegen die Glaswand am unteren Ende des Kühlers auslaufen zu lassen. Auch die Einfüllung der Substanz erfolgt leicht und ohne Verlust mittels selbstgefertigter Pipetten (siehe weiter unter: Verfahren); für sehr viskose Flüssigkeiten ist eine Pipette mit einer kleinen inneren Heizspule angefertigt.

Lösungsmittel.

Es wurden gute Resultate erzielt mit Handelsbenzol (Qualität "chemisch rein"), das vorher (einen oder mehrere Tage) über wasserfreies Magnesiumperchlorat getrocknet worden war. Selbstverständlich dürfen sich im Benzol keine sehr flüchtigen Komponenten befinden, so dass es also mitunter nötig sein kann, das Benzol vorher zu rektifizieren. In unserem Fall ergab jedoch ein durch genaue Fraktionierung gereinigtes Benzol Resultate, die vollkommen denen des entsprechenden nicht-destillierten Benzols analog waren.

Verfahren.

Ausgehend von der reinen, trocknen und vollkommen montierten Apparatur (und nach Ingangsetzung des Kühlwassers in den Kühlern) wird etwa 55 cm³ Benzol (mit einem Masszylinder abgemessen) via den Kühler in eins der Kochgefässe ("blanko Gefäss") eingebracht; das andere Kochgefäss ("Bestimmungsgefäss") wird mittels der Sonderpipette mit einem genau abgemessenen Volumen Benzol von bekannter Temperatur (Temperaturmessung in der Flasche während der Pipettierung) gefüllt.

Darauf wird der Heizstrom (1.85 - 1.90 A) eingeschaltet und gewartet bis die Flüssigkeit in beiden Gefässen heftig kocht (d.i. nach 2 - 3 Minuten). Dann wird, zur Erzielung einer gleichen Verteilung der sich bildenden Dampfblasen über die ganze Heizspule, via die kapillare Seitenröhre während 1 - 2 Sekunden ein schwacher Luftstrom eingeblasen, wonach die Apparatur (mittels Becherglas und Tuch, siehe unter Apparatur) gegen Zug geschützt wird.

Nach Einschalten des Hämmerchens lässt man die Apparatur eine Viertelstunde stehen; danach fängt man an die Thermometer abzulesen. Dies wird solange fortgesetzt bis der Unterschied zwischen den Ablesungen der beiden Thermometer konstant geworden ist (bis auf 0.001°C). Bei allen Ablesungen werden gleich die entsprechenden Zeiten notiert. Wenn gutgetrocknetes Benzol verwendet worden ist, ist der Apparat meistens nach 30 Minuten in vollkommenem thermischem Gleichgewicht.

An diesem Zeitpunkt soll die erste Bestimmung angefangen werden. Wenn es sich um eine Flüssigkeit handelt, so bringt ~~man die für die verlangte Siedepunktserhöhung benötigte Menge~~ Substanz via den Kühler in das Bestimmungsgefäss, unter Benutzung einer kleinen Pipette mit zwei Führungsringen, die es ermöglichen die Spitze der Pipette 3-4 cm über den verengten Teil des Kühlers (siehe Abb.) zu bringen, ohne dass man Gefahr läuft die Kühlerwand mit der pipettierten Substanz zu befeuchten. (Die Benzolkondensation erstreckt sich nicht weiter als 1-2 cm über den verengten Teil des Kühlers.) Man lässt dann die Flüssigkeit in der Pipette langsam derart ausströmen, dass sie gerade in den verengten Teil des Kühlers fällt und durch das zurückfliessende Benzol in die Apparatur geführt wird. Die Flüssigkeit soll langsam aus der Pipette ausströmen, da die Erfahrung uns gelehrt hat, dass bei schnellem Zusatz der Substanz das Temperaturgleichgewicht in der Apparatur zu sehr gestört wird, wodurch die Reproduzierbarkeit nachteilig beeinflusst wird (übrigens soll während der Bestimmungen der Heizstrom nicht unterbrochen werden !). Sobald die Pipette leer ist, nimmt man sie vorsicht aus dem Kühler, dabei Substanzverlust vermeidend. Indem man die Pipette und die Flasche mit Substanz vor und nach der Pipettierung wiegt, weiss man die Menge in die Apparatur eingebrachter Substanz.

Nach Zusatz der Substanz ist meistens nach 5 Minuten das Temperaturgleichgewicht völlig wiederhergestellt, so dass dann

beide Thermometer wieder abgelesen werden können. Die Temperatur wird noch 5 - 10 Minuten unter Kontrolle gehalten.

Falls zur weiteren Bestimmung anderer Punkte auf der Molekulargewicht-Konzentrationskurve erwünscht, kann in derselben Weise eine neue Menge Substanz in die Apparatur eingebracht und das ganze obenbeschriebene Verfahren wiederholt werden. Selbstverständlich hat man bei der Bestimmung der Konzentrationskurve mit der niedrigsten der verlangten Konzentrationen anzufangen.

Die Einführung fester Substanzen erfolgt nahezu in derselben Weise. In diesem Fall benutzt man dann jedoch einen Fülltrichter mit langem Stiel, der auf dieselbe Weise wie die Pipette in den Kühler gestellt wird und wodurch man die feste Substanz langsam einbringt. Hierbei wird es nicht immer zu vermeiden sein, dass ein wenig Substanz an die Kühlerwand gelangt an Stellen, wo keine Benzolkondensierung auftritt. In diesem Falle lässt man das Kühlwasser aus dem Kühler zeitweise ab, wonach die Benzolkondensierung auch im oberen Teil des Kühlers stattfindet.

Nach Beendigung der Messungen wird der Heizstrom ausgeschaltet und das Bestimmungsgefäß mittels der kapillaren Seitenröhren der Gefässe A leergesogen. Via den Kühler wird der Apparat mit Benzol reingespült und an der Vakuumführung trockengesogen. Der Apparat ist dann wieder fertig für die nächste Bestimmung.

Das Benzol im blanko Gefäß braucht nicht erneuert zu werden; nur ist darauf zu achten, dass infolge der allmählichen Verdampfung bei längerem Gebrauch der Apparatur das Benzolvolumen nicht zu sehr vermindert.

Berechnung der Molekulargewichte.

Grundsätzlich gilt hierfür auch die Gleichung :

$$\text{Mol. Gew.} = \frac{\text{abgewogene Substanz (g)} \times \text{mol. Siedepunktserhöhung} \times 100}{\text{Benzolmenge (g)} \times \text{Siedepunktserhöhung}}$$

Es sind jedoch verschiedene Korrekturen anzuwenden :

- a. Die abgewogene Menge Substanz liefert keine Schwierigkeiten, da sie ganz genau aus den Wägungen (siehe oben) zu schliessen ist.
- b. Die Benzolmenge : Es kostet keine besondere Mühe festzustellen, wie gross die Benzolmenge ist, die in der obenstehend beschriebenen Weise durch Pipettieren in die Apparatur eingeführt wurde. Dazu braucht man nur die Pipette ein für allemal bei einer bestimmten Temperatur zu eichen. Zu diesem Zwecke kann man eine Pipettenfüllung Benzol bekannter Temperatur in eine engmündige, gewogene Flasche von 100 cm³ ausströmen

lassen; sobald die Pipette leer ist, wird die Flasche schnell geschlossen und gewogen. (In unserem Fall wurde gefunden, dass eine Pipettenfüllung von 19.7°C durchschnittlich mit 44.99 g Benzol übereinstimmte.) Falls beim Pipettieren für die Molekulargewichtsbestimmung die Temperatur des Benzols von der Benzoltemperatur während der Eichung abweicht, ist für jeden Grad höherer Temperatur bei der Bestimmung eine Korrektur auf das bei der Eichung gefundene Gewicht von -0.1% pro $^{\circ}\text{C}$ anzubringen.

Die Benzolmenge, die zur Bestimmung in die Apparatur eingeführt wird, ist jedoch verschieden von der Benzolmenge, die in Wirklichkeit an der Siedepunktsbestimmung teilnimmt; eine gewisse Menge macht sich n.l. von der Flüssigkeit im Kochgefäß A in Form von Dampf über dieser Flüssigkeit und als Kondensat im Kühler frei. Durch Anwendung eines immer konstanten Heizstromes, einer konstanten Abschirmung der Apparatur gegen Zug und einer konstanten Menge pipettierten Benzols wird jedoch diese Benzolmenge in Dampfform und im Kühler auch praktisch immer konstant sein. Anwendung einer konstanten Korrektur auf die nach der obenbeschriebenen Weise bestimmte Benzolmenge wird also genügen ("Benzolkorrektur"). Da jedoch auch die mol. Siedepunktserhöhung für verschiedene Benzolqualitäten variieren kann, ist es in der Praxis am leichtesten, diese Benzolkorrektur im benutzten Wert der mol. Siedepunktserhöhung zu diskontieren.

Trotzdem wird es von Nutzen sein, die Grösse der "Benzolkorrektur" annähernd zu kennen. Diese bestimmt man wie folgt: Von einer reinen Substanz, wovon wir wissen, dass das experimentell bestimmte Molekulargewicht bei unendlicher Verdünnung mit dem wirklichen Molekulargewicht übereinstimmt, wird eine Molekulargewichts-Konzentrationskurve bestimmt und daraus durch graphische Extrapolation das Molekulargewicht bei Konzentration 0 abgeleitet. (Dabei wird die Literaturkonstante für die mol. Siedepunktserhöhung 26.0°C für 100 g Lösungsmittel genommen, und wird in der obenaufgeführten Gleichung die wirklich abpipettierte Benzolmenge ausgefüllt.)

Eine Abweichung des gefundenen Molekulargewichtes bei Konzentration 0 vom wirklichen Molekulargewicht kann nur dadurch verursacht werden, dass die Benzolkorrektur vernachlässigt ist (und eventuell auch durch einen übrigens verhältnismässig sehr kleinen Fehler in der angenommenen molekularen Siedepunktserhöhung). Die Grösse der Abweichung gibt also gleich ein orientierendes Bild der Grösse der Benzolkorrektur. (Selbstverständlich sind bei diesen Bestimmungen die nötigen Thermometerkorrekturen anzuwenden (siehe unten).)

Bei unserer Bestimmung wurde als Ausgangsmaterial wieder reines Hexadekan gebraucht; die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 6 dargestellt. Messung der Molekulargewichte einer Anzahl anderer reiner Stoffe verschiedener Type bestätigte, dass Hexadekan keine abnormalen Abweichungen aufweist (siehe unten). Die Grösse der Benzolkorrektur war in unserem Fall -3.5% .

c. Die molekulare Siedepunktserhöhung :

Wie oben bemerkt, wird für die molekulare Siedepunktserhöhung bei den Berechnungen ein fiktiver Wert gebraucht, in dem die Benzolkorrektur diskontiert ist. Tatsächlich liefert die obenbeschriebene Bestimmungsmethode unmittelbar diesen bei den Berechnungen zu benutzenden fiktiven Wert für die molekulare Siedepunktserhöhung.

d. Die bei den Bestimmungen erhaltene Siedepunktserhöhung ist aus den Thermometerablesungen zu schliessen, unter Berücksichtigung der für die benutzten Beckmann-Thermometer gültigen Korrekturen. Die entsprechende Berechnung ist am bequemsten an Hand eines Beispiels zu erörtern :

Bei einer der Hexadekanmessungen waren während der Bestimmung des "blanko Unterschieds" (beide Gefässe in der obenbeschriebenen Weise mit Benzol gefüllt) die Thermometerablesungen wie folgt :

Bestimmungsgefäss 1.611 ; blanko Gefäss 0.968

Nach Zusatz des Hexadekans war dies :

Bestimmungsgefäss 2.248 ; blanko Gefäss 0.976.

Zunächst ist nun die Kaliberberichtigung der Thermometer anzuwenden. Bei der blanko Bestimmung beträgt diese Korrektur für das Thermometer unseres Bestimmungsgefässes + 0.0015; für das Thermometer des blanko Gefässes wollen wir sie a nennen. Die "wirklichen" Thermometerablesungen sind also $(1.611 + 0.0015)$ bez. $(0.968 + a)$. Die Differenz in Ablesung v für beide Apparate ist :

$$v = (1.611 + 0.0015) - (0.968 + a).$$

Nach Zusatz des Hexadekans wird die Differenz :

$$v' = (2.248 + 0.0005) - (0.976 + a).$$

Die Ablesung des Thermometers im blanko Gefäss hat sich doch so wenig geändert, dass die Kaliberkorrektur noch immer a beträgt. Die endgültige Siedepunktserhöhung beträgt also :

$$\begin{aligned} v' - v &= (2.248 + 0.0005) - (1.611 + 0.0015) - (0.976 - 0.968) \\ &= (2.248 - 0.976 + 0.0005) - (1.611 - 0.968 + 0.0015) \end{aligned}$$

Skalateile des Thermometers des Bestimmungsgefässes.

(Zu bemerken ist, dass die Kaliberkorrekturen des Thermometers im Bestimmungsgefäss immer mit Hilfe einer Korrekturgraphik, auf der Korrekturtablette des betreffenden Thermometers basiert, abgeleitet worden sind.)

Die so erhaltene Siedepunktserhöhung in Skalateilen ist nun noch mit Hilfe des Gradwertes des Thermometers unter den Versuchsbedingungen auf °C umzurechnen:

Siedepunktserhöhung °C = $(v' - v) \times \text{Gradwert}$.

Der Gradwert ist aus der Korrekturtabelle des Thermometers abzulesen, in dem Sinne, dass man den Gradwert selbst noch wieder für die durchschnittliche Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens korrigieren soll. Glücklicherweise ist der Einfluss dieser Temperatur auf den Gradwert nicht sehr gross; der Gradwert selbst beträgt bei einer Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens von 20°C 1.022; bei unserer Bestimmung soll dieser Wert für jede 6°C höherer Temperatur des Quecksilberfadens um 0.001 herabgesetzt werden (d.i. eine Variation von etwa 0.1% im Molekulargewicht bei Vernachlässigung einer Differenz in der Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens von 6°C).

Sonstige Korrekturen braucht man bei einem richtigen Gebrauch der Apparatur nicht anzubringen. Wohl ist jedoch zu beachten, dass Schwankungen in der Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens der Thermometer, auch wenn die Temperatur des "eingetauchten Teiles" übrigens ganz konstant ist, einen wesentlichen Einfluss auf die Ablesung ausübt. Wie nl. aus der Korrekturtabelle ersichtlich, verursacht eine solche Differenz von z.B. 10°C einen Unterschied in der Ablesung von nicht weniger als 0.014°. Beide Thermometer sind auf diesem Punkte jedoch gleich empfindlich, so dass man nur dafür zu sorgen braucht, dass bei Änderungen in der Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens diese für beide Thermometer gleich sind (u.a. dient dazu die gründliche Abschirmung der Apparatur gegen Zug!).

Bei Verwendung von Beckmann-Thermometern ist zumeist noch eine weitere Korrektur erforderlich, nl. die für den inneren und äusseren Druck. Die innere Druckkorrektur ist in unserem Fall jedoch durch die vertikale Aufstellung der Thermometer während der Eichung und der Bestimmungen im Gradwert diskontiert. Die Korrektur für den äusseren Druck ist nur klein, z.B. 0.002°/10 mm Quecksilber; ausserdem arbeiten wir mit zwei nahezu gleichen Thermometern, die beide den gleichen Variationen in Barometerablesung während der Bestimmungen ausgesetzt sind (d.i. die einzige Druckveränderung, welcher die Thermometer während der Bestimmungen unterworfen sein können). Diese Korrektur kann also ganz unberücksichtigt bleiben, umsomehr da im ungünstigsten Fall die Druckvariation im Laufe der Bestimmung nur 2-3 mm beträgt. (Der Einfluss des Druckes auf die Siedetemperatur selbst ist gleichfalls vollkommen durch den Gebrauch von zwei Siedepunktsapparaten neben einander behoben.)

Besprechung einiger Ergebnisse.

Nach Eichung unserer Apparatur und Arbeitsweise mittels

TABELLE III.

003253

Untersuchte Substanz	Anzahl gemessener Punkte	Beobachtete Siedepunkterhöhung °C	Molekular- gewicht ex- trapoliert auf Konzen- tration 0	Molekular- gewicht bei Siede- punkte- erhöhung = 0.5°	Differenz zwischen Mol. Gew. bei Siedepunkte- erhöhung 0.5° und Mol. Gew. bei Konzentra- tion 0	Abweichung der Punkte in Bezug auf die Konzentrationskurve %	Form der Konzentrations- kurve	Bemerkungen
Penna Standardfraktion P III	1 Serie von 5	0.335-0.725-1.133-1.498-1.936	265	267	2 = +0.8%	-0.3; +0.1; +0.1; +0.2; -0.2	Gerade Linie	) Produkte mit etwa 70% der Kohlenstoff in) Paraffinstruktur, 5-10% in Aromatstruktur) und 20-25% in Naphthenstruktur.) +) Siehe Fussnote
" " P VI	1 " " 4	0.387-0.678-0.983-1.326	423.5	421.5	-2 = -0.5%	0; -0.2; +0.2; 0	" "	
Penna Rückstand A	(1 " " 5	0.351-0.752-1.184-1.609-1.912	775	732	-43 = -5.5%	+0.1; 0; 0; +0.1; -0.1	Schwach gebogene Linie +)	
	(1 " " 4	0.340-0.535-0.742-0.958				-0.1; +0.1; 0; -0.1		
Tarakan Standardfraktion T II (nicht hydriert)	1 Serie von 4	0.522-0.810-1.086-1.408	249.5	251.5	+2 = +0.8%	+0.5; -0.2; 0; 0	Gerade Linie	) Nach der Ringanalyse enthalten diese) Produkte etwa 35% der Kohlenstoff in) Paraffinstruktur, etwa 30% in Naphthen-) struktur und etwa 35% in Aromatstruktur.
Tarakan Standardfraktion T V (nicht hydriert)	1 " " 5	0.556-0.902-1.143-1.415-1.719	302.5	305	+2.5 = +0.8%	-0.4; +0.2; +0.2; 0; 0	" "	
Tarakan Standardfraktion T VIII (nicht hydriert)	1 " " 4	0.775-1.196-1.557-1.869	390	390.8	+0.8 = +0.2%	+0.1; -0.15; +0.1; 0	" "	
Tarakan Standardfraktion T II (hydr.)	1 Serie von 4	0.492-0.736-0.997-1.354	257.5	262	+4.5 = +1.7%	-0.3; +0.2; +0.2; 0	Gerade Linie	) Aromatfreie Produkte, stark naphthenisch;) nach der Ringanalyse mehr als 60% Kohlen-) stoff in Naphthenstruktur
" " " T V (")	1 " " 5	0.431-0.708-0.989-1.258-1.537	305	311.5	+6.5 = +2.1%	0; 0; 0; +0.1; -0.1	" "	
" " " T VIII (")	1 " " 5	0.502-0.760-1.060-1.313-1.564	386	394	+8 = +2.1%	-0.1; +0.1; +0.2; 0; 0	" "	
Kondensationsprodukte von Acetylen und Xylol, Serie XV, Fraktion 170-180° (15 mm)	1 Serie von 3	0.619-0.918-1.271	221	220.3	-0.7 = -0.3%	+0.2; -0.2; 0	Gerade Linie	) Stark aromatische Produkte, wahrscheinlich) wenigstens 50% der Kohlenstoffatome in) Aromatstruktur; wahrscheinlich wenig Naphthen.
" " " Fr. 205-220° (")	1 " " 2	0.499-0.986	248	246.3	-1.7 = -0.7%	-	-	
" " " 220-235° (")	1 " " 3	0.702-1.195-1.587	280	278.5	-1.5 = -0.5%	-0.3; +0.2; 0	Gerade Linie	
" " " 235-250° (")	1 " " 2	0.589-1.193	323	321.7	-1.3 = -0.4%	-	-	
" " " Harz AX ₆₅ (Rückstand)	1 " " 3	0.571-0.858-1.153	427	421	-6 = -1.4%	0; 0; 0	Gerade Linie	
Serie XVI, Fr. 220-235° (15 mm)	1 " " 2	0.634-1.168	287.5	287.5	0 = 0%	-	-	
" " " 235-250° (")	1 " " 2	0.626-1.261	307.5	306	-1.5 = -0.5%	-	-	
" " " 250-290° (")	1 " " 2	0.358-0.822	341.5	337.5	-4 = -1.2%	-	-	
" " " Harz AX ₆₅ (Rückstand)	1 " " 2	0.544-0.954	443.5	433	-10.5 = -2.4%	-	-	
n. Hexadekan	(1 Serie von 5 (1 " " 4 (1 " " 6	0.406-0.628-0.867-1.116-1.389 0.249-0.497-0.762-1.018 0.552-1.092-1.316-1.526-1.730- 2.072	Benutzt für Eichung Apparat	-	-	-0.1; 0; -0.1; -0.2; 0 +3.2 = +1.4% +0.6; +0.4; 0; +0.2 -0.2; -0.15; +0.1; +0.25; +0.2 -0.15	Gerade Linie	Reines Präparat
n. Tetrakosan	1 " " 5	0.419-0.598-0.821-0.999-1.290	338	340.5	+2.5 = +0.7%	+0.2; -0.15; +0.15; 0	Gerade Linie	" "
n. Pentatriakontan	(1 " " 4 (1 " " 3	0.421-0.789-1.182-1.414 0.478-0.968-1.488	493.5	488.5	-5 = -1.0%	0; -0.1; -0.2; +0.1 +0.15; +0.05; -0.1	Schwach gebogene Linie	" "
Naphthalin	1 Serie von 3	0.539-0.890-1.211	129.5	130.8	+1.3 = +1.0%	0; +0.2; -0.2	Gerade Linie	Naphthalin pro Analyse "Chemisch reines" Präparat, Fa. Schuchard "Chemisch reines" Handelspräparat.
Diphenyl	1 " " 3	0.484-0.827-1.195	155.5	156.2	+0.7 = +0.5%	+0.1; -0.15; 0	" "	
Anthracen	1 " " 5	0.436-0.660-0.891-1.126-1.339	177	183	+6 = +3.4%	0; 0; 0; +0.1; 0	" "	
Dekahydronaphthalin	1 Serie von 4 1 " " 2	0.653-0.962-1.263-1.565 1.159-1.697	145.5	147.8	+2.3 = +1.6%	+0.6; +0.2; +0.2; +0.1 -0.15; -0.15	Gerade Linie	Handelspräparat, nach scharfer Rektifizierung

Bei Penna Rückstand liegen die Punkte auf einer schwach gebogenen Linie. Es ist jedoch sehr gut möglich durch die mit Siedepunkterhöhungen von 1.0° und niedriger erhaltenen Punkte eine gerade Linie zu ziehen (Abweichungen dieser Punkte in Bezug auf diese Linie für die erste Serie -0.1 bez. -0.1 + 0.5, +2 und +3%; für die zweite Serie -0.1 bez. +0.1, -0.1, 0%). Die gerade Linie ist für die Extrapolation gebraucht (siehe oben). Die Biegung in der Linie bei hohen Konzentrationen ist möglicherweise auf die wesentliche Veränderung des Volumens der Flüssigkeit im Kochgefäß zurückzuführen, wegen der grossen Menge Substanz, die bei diesem hohen Molekulargewicht dem Benzol zuzusetzen ist um Siedepunkterhöhungen von über 1°C zu erzielen (12 - 20 g pro 45 g Benzol).

Hexadekan, wie oben beschrieben (siehe auch Abb.6 sowie die Reproduzierbarkeit der Messungen, wie aus der Lage der Punkte in Bezug auf die gezogene Molekulargewichtskurve ersichtlich), wurden die erhaltenen Resultate durch Bestimmung der Konzentrationskurven für mehrere reine individuelle Kohlenwasserstoffe verschiedener Type verifiziert. Die so gefundenen Molekulargewichte bei Konzentration 0 sind zum Vergleich mit den wirklichen Molekulargewichten in Tabelle II dargestellt.

TABELLE II.

Verbindung	Gefundenes Mol.Gew. (extrapoliert auf Konzentration 0)	Wirkliches Mol.Gew.
n.Tetrakosan ($C_{24}H_{50}$)	338	338
n.Pentatriakontan ($C_{35}H_{72}$)	493.5	492
Naphthalin	129.5	128
Anthracen	177	178
Diphenyl	155.5	154
Dekahydronaphthalin	145.5	138

Ausserdem wurden noch mehrere Messungen mit Ölen verschiedener Art und verschiedenen Molekulargewichtes ausgeführt. Tabelle III gibt eine Uebersicht der Messungen (man findet darin die Anzahl gemessener Punkte und die angewandten Siedepunktserhöhungen, das Molekulargewicht, die Neigung und Form der Konzentrationskurve, die chemische Zusammensetzung der Öle und die Reproduzierbarkeit der Messungen).

Die ausgeführten Messungen machen den Eindruck, dass bei aromatischen und paraffinischen Produkten mit verhältnismässig niedrigen Molekulargewichten (bis 200-400), eine Zunahme der Konzentration während der Bestimmungen eine Erhöhung des aus den Beobachtungen berechneten Molekulargewichtes ("positiven Konzentrations-Einfluss") mit sich bringt. Bei zunehmendem Molekulargewicht der Produkte nimmt dieser Konzentrations-einfluss ab und wird schliesslich sogar negativ. Bei stark naphthenischen Produkten wurde stets eine positive Konzentrationswirkung festgestellt.

Bei mässig hohen Molekulargewichten weicht das Molekulargewicht bei Konzentration 0 selten mehr als 2% vom Molekulargewicht ab, das bei endlicher Konzentration mit Siedepunktserhöhung $0.5^{\circ}C$ gefunden wird.

Bis auf zwei Ausnahmen für hochmolekulare Produkte, die besonders im Gebiete der hohen Konzentrationen eine schwache Biegung in den Molekulargewicht-Konzentration-Kurven aufweisen, stellten diese Kurven stets innerhalb der Beobachtungsfehler gerade Linien dar. Wenn man mit Siedepunktserhöhungen

von 0.5 - 1.0°C arbeitet, kann daher ohne Beschwerde eine geradlinige Extrapolation auf Konzentration 0 angewandt werden.

Die ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der Messungen geht hervor aus der Tatsache, dass die Abweichungen der beobachteten Punkte von den durchschnittlichen Konzentrationskurven im allgemeinen nicht mehr als $\pm 0.2\%$ betragen; nur bei niedrigen Konzentrationen, wobei die mögliche Ablesefehler von wesentlichem Einfluss ist, wurde vereinzelt eine Abweichung von 0.6% festgestellt.

Das experimentell gefundene Molekulargewicht für Diphenyl und Naphthalin liegt etwas höher als das theoretische Molekulargewicht (Abweichung 1.5 Einheit). Es erscheint plausibel, dass diese Differenz durch die verhältnismässig grosse Dampfspannung dieser Verbindungen bei der Siedetemperatur von Benzol verursacht wird. Bei Dekahydronaphthalin ist die Abweichung grösser (7.5 Einheit); in diesem Fall kann die Differenz nur teilweise auf die Flüchtigkeit der Verbindung zurückgeführt werden (wenn man die Benzolkorrektur völlig ausschliesst, bleibt die Abweichung doch noch mehr als 1%).

Sieben der gemessenen Produkte ergeben nach der ebullioskopischen Methode Molekulargewichte, die mit denen nach der obenbeschriebenen kryoskopischen Methode zu vergleichen sind (siehe untenstehende Tabelle IV) :

TABELLE IV.

Oel	Mol.Gew. ebulliosk. Methode (Konz.0)	Mol.Gew. kryosk. Methode (Konz.0)	Mol.Gew.kryosk. Methode (Gefrier- punktserniedri- gung 1.0°C)
Tarakan Fraktion T II	249.5	245	253
Tarakan Fraktion T VIII	390	378.5	390
Tarakan Fraktion T V nach völliger Hydrierung	305	304	319
Tarakan Fraktion T VIII nach völliger Hydrierung	386	380	404.5
Penna Fraktion P VI	423.5	428	454
Penna Rückstand	775	818	840
Balik Papan Paraffin	377	386	416.5

Aus dieser Tabelle geht deutlich hervor, dass bei Anwendung der üblichen Graphiken der Ringanalyse das Molekulargewicht nach der kryoskopischen Methode nicht ohne weiteres durch das Molekulargewicht nach der ebullioskopischen Methode ersetzt werden darf. Uebrigens werden in Zukunft noch weitere Daten gesammelt werden um festzustellen, welche dieser beiden Methoden die zuverlässigsten Ergebnisse liefert; auch die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Neigung und Form der Konzentra-

tionskurven bei der ebullioskopischen Methode einerseits und der Struktur und dem Molekulargewicht der untersuchten Produkte andererseits wird studiert werden.

Es sei hier hingewiesen auf den Vorzug, den die ebullioskopische Methode vor der kryoskopischen Methode hat in Bezug auf die Möglichkeit einer schnellen Bestimmung der verschiedenen Punkte der Molekulargewichts-Konzentrationskurven. Während das Austragen einer vollständigen Kurve bei der kryoskopischen Methode viel Zeit fordert, ist es bei der beschriebenen ebullioskopischen Methode möglich, innerhalb etwa $1\frac{1}{2}$ Stunde 4 bis 5 Punkte der Kurve mit der obenangegebenen Genauigkeit festzustellen. Wenn man eine etwas geringere Genauigkeit für lieb nimmt, z.B. 1%, so kann die Dauer dieser Bestimmung sogar bis etwa 1 Stunde reduziert werden.

Hierbei ist zu bemerken, dass die thermische Einstellung der Apparatur die meiste Zeit fordert; wenn diese einmal erzielt worden ist, so nimmt die Bestimmung jedes Punktes der Kurve nicht mehr als 5 - 10 Minuten.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass im Vorhergehenden nichts über einen möglichen Einfluss der Veränderung des Volumens der Apparaturfüllung infolge Substanzzusatz an das Benzol auf die Ablesung der Thermometer ausgesagt worden ist. Bei einer guten Konstruktion der Apparatur und einer richtigen Wahl der Benzolmenge im Siedepunktsapparat ist, nach unserer Erfahrung, dieser "Füllungseffekt" tatsächlich zu vernachlässigen.

Wir prüften dies, indem wir am Ende der Bestimmung der Molekulargewichtskurven, ohne das Sieden der Flüssigkeit zu unterbrechen, etwa 10 cm³ Substanzlösung via die Kapillarröhre aus dem Bestimmungsgefäss aussaugten. Diese Volumenabnahme verursachte fast niemals eine Veränderung in der Temperaturablesung von mehr als 0.01°C. Obwohl also wahrscheinlich ein geringer Füllungseffekt in der Neigung der Molekulargewichts-Konzentrationskurven diskontiert ist, wird doch in normalen Fällen der dadurch verursachte Fehler in den Molekulargewichten bei Konzentration 0 sehr klein sein. Um den Füllungseffekt möglichst niedrig zu halten, ist es jedoch nötig, das Anfangsvolumen des Benzols im Bestimmungsgefäss so niedrig zu wählen, dass noch gerade eine gute Pumpwirkung in der Apparatur und infolgedessen eine gute Gleichgewichtseinstellung des Thermometers gesichert werden kann. (Dieses Mindestvolumen kann einfach bestimmt werden, indem man das Thermometer bei allmählich zu- oder abnehmendem Benzolvolumen abliest.) Ausserdem soll das Pumpsystem der Cottrell-Apparatur derart konstruiert sein, dass eine maximale Pumpwirkung erzielt wird, da sonst ein unnötig grosses Anfangsvolumen des Benzols erforderlich ist um eine genügende Pumpwirkung bei der blanko Bestimmung zu erhalten. Es ist von besonderer Bedeutung, dass die Röhren des Pumpsystems nicht zu weit sind und dass jede an sich einen vollkommen gleichmässigen Durchmesser hat (siehe Zeichnung). Zu weite Röhren führen zu einiger Rektifizierung der Substanzlösung in den Röhren, was wieder eine unrichtige

Temperaturablesung zur Folge hat. Unvollkommenheiten in der Apparatur und Benzolfüllung und sonstige Unregelmässigkeiten machen sich zumeist gleich kenntlich durch das Auftreten von ausgesprochen gebogenen Molekulargewichts-Konzentrationskurven oder durch deutliche Schwankungen in den Temperaturablesungen. Die Unregelmässigkeiten können übrigens leicht festgestellt werden, indem man nach jeder Serie Messungen für eine bestimmte Substanz den Füllungseffekt in der obenbeschriebenen Art feststellt.

Schlussfolgerungen.

Bei Anwendung der beschriebenen Arbeitsweise zur kryoskopischen Bestimmung des Molekulargewichtes mit Naphthalin als Lösungsmittel beträgt die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wenigstens 1%; diese Reproduzierbarkeit wurde bei Anwendung des früheren Verfahrens sogar durch sehr gewandte Forscher nur selten erreicht.

Infolge der vielen zu berücksichtigenden Vorsorgen, die bei der abgeänderten Bestimmung zu nehmen sind, ist sie, ungeachtet der besseren Reproduzierbarkeit, für Routinearbeit nicht empfehlenswert.

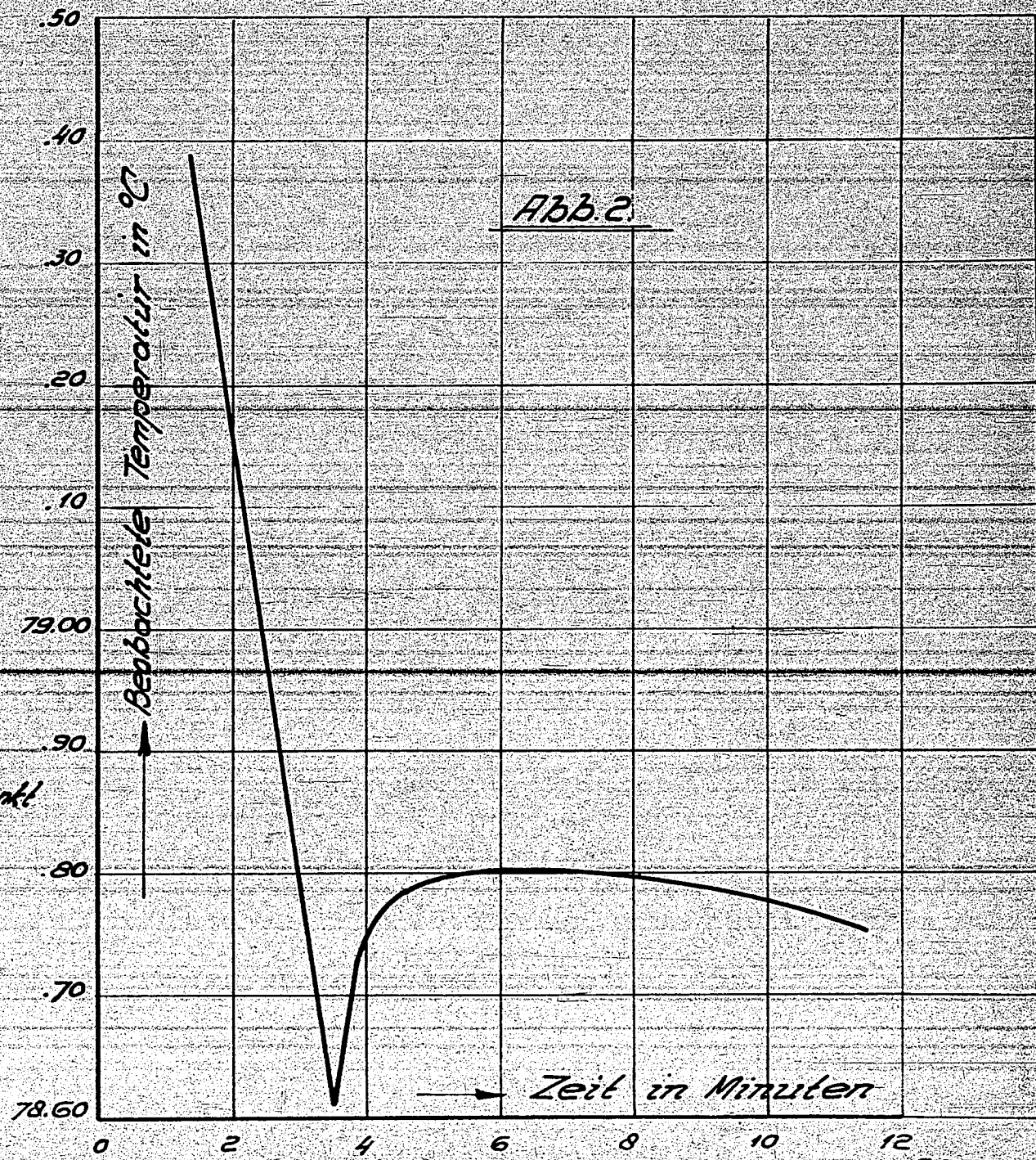
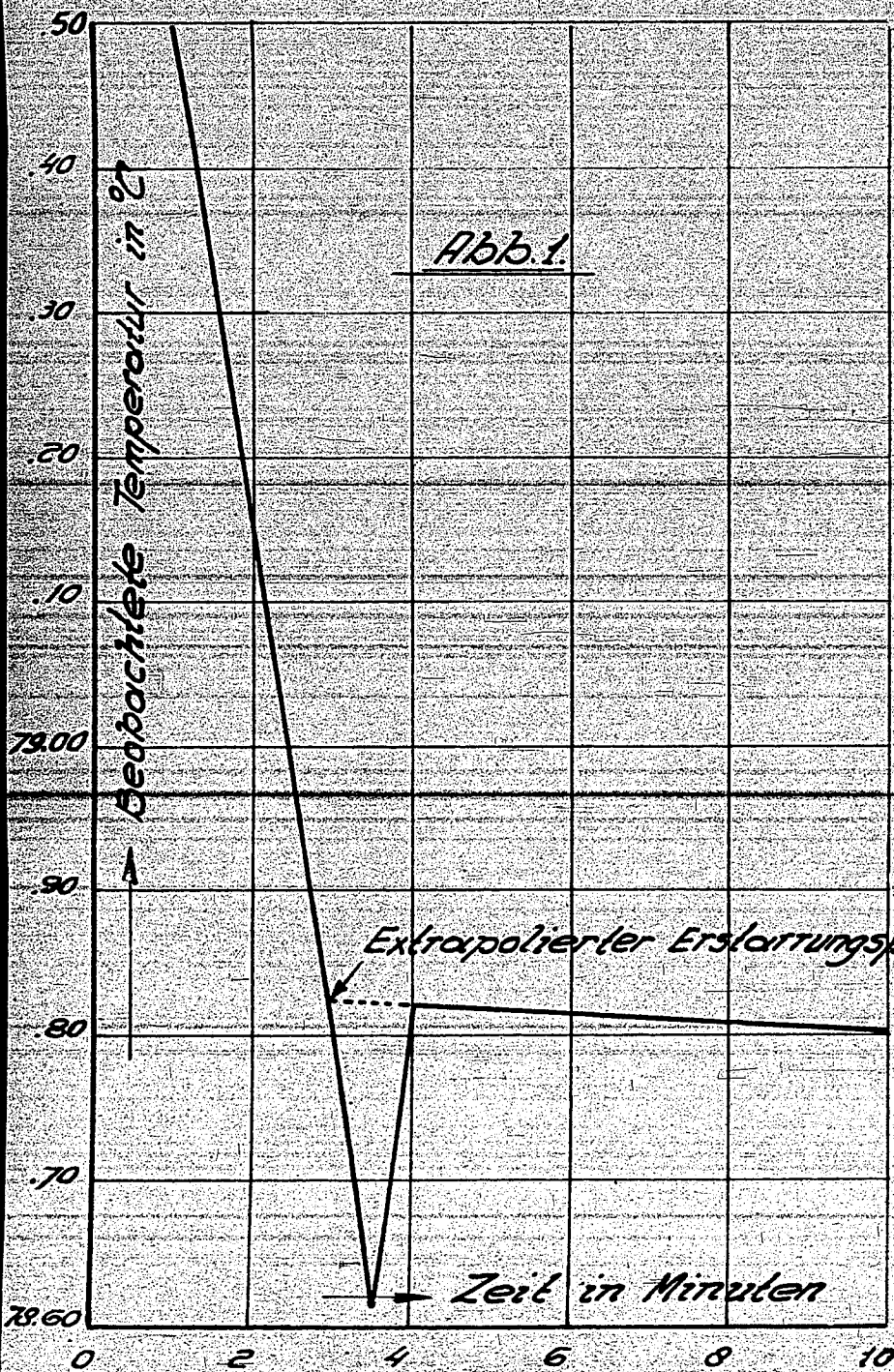
Viel geeigneter erscheint die ebullioskopische Bestimmungsmethode mit Benzol als Lösungsmittel. Diese Bestimmung ist leicht auszuführen, fordert wenig Vorsorgen und macht es möglich in kurzer Zeit die verschiedenen Punkte der Molekulargewichts-Konzentrationskurve mit einer Reproduzierbarkeit von wenigstens 0.5% festzustellen (d.h. wenn die Bestimmungen nicht bei zu niedrigen Konzentrationen ausgeführt werden).

Ebenso wie bei der kryoskopischen Methode stimmt das wirkliche und das experimentell bestimmte Molekulargewicht der geprüften reinen individuellen Kohlenwasserstoffe sehr gut überein.

Bei Vergleich der Molekulargewichte von sieben Oelen, die nach den zwei verschiedenen Methoden bestimmt wurden, stellt es sich jedoch heraus, dass die Ergebnisse der kryoskopischen Methode manchmal wesentlich von denen der ebullioskopischen Methode abweichen. Bei Anwendung der Ringanalyse kann man also nicht ohne weiteres die vorgeschriebene kryoskopische Methode mit Naphthalin durch die ebullioskopische Methode ersetzen; zunächst wird es erforderlich sein, eine entsprechende Revision der bei der Ringanalysemethode benutzten Graphiken vorzunehmen.

LITERATUR.

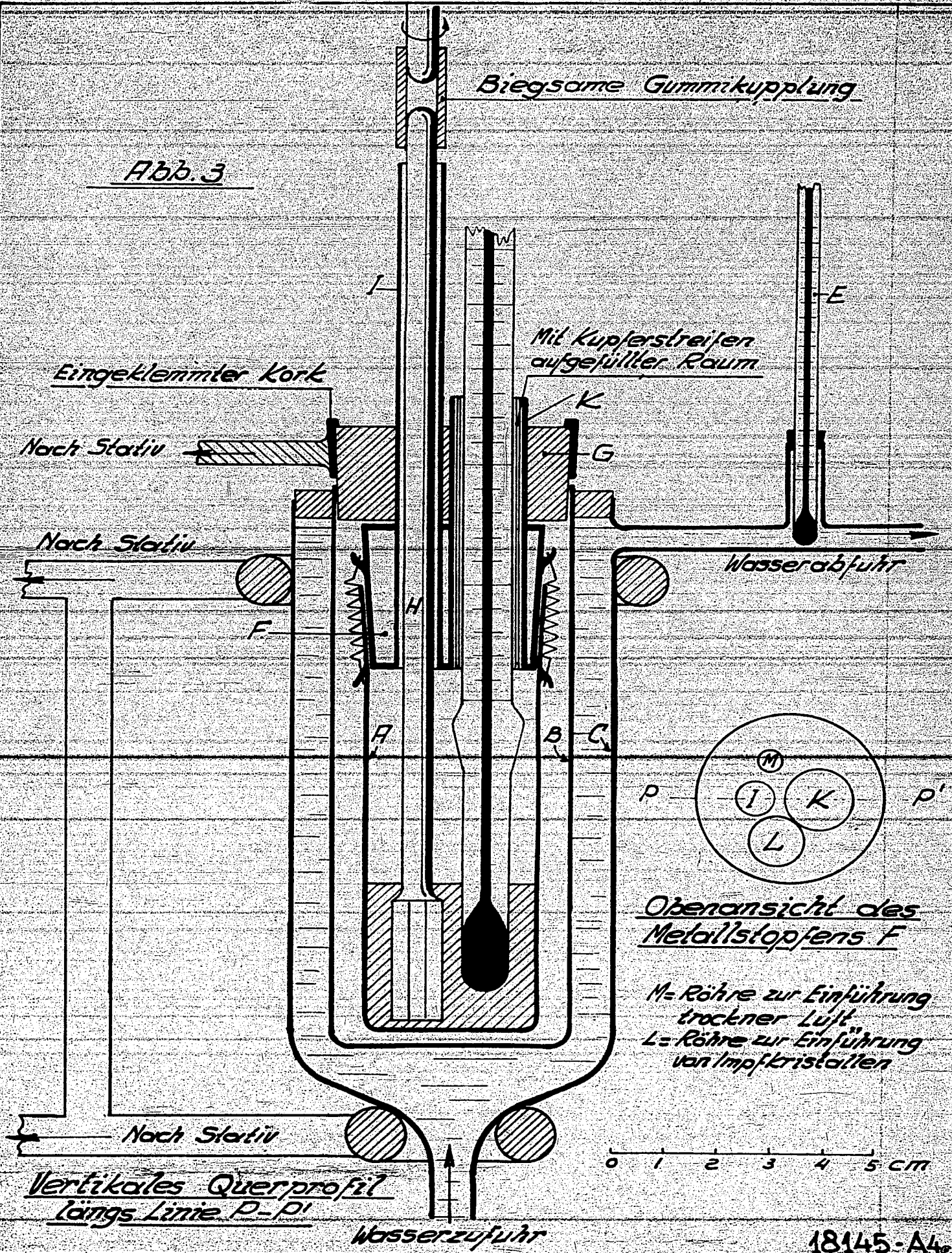
1. R.E.Wilson & E.P.Wylde, Ind.Eng.Chem. 15, 801 (1923).
2. A.H.Steed, J.Inst.Petr.Techn. 16, 799(1930).
3. N.G.Gullick, J.Inst. Petr.Techn. 17, 541 (1931).
4. J.M.Devine, Univ.Oklahoma Bull. 9, 131 (1929).
5. M.R.Fenske, W.B.McCluer & M.R.Cannon, Ind.Eng.Chem. 26, 976 (1934).
6. H.T.Rall & H.M.Smith, Ind.Eng.Chem. Anal.Ed. 8, 324 (1936).
7. A.W.C.Menzies & S.L.Wright, J.Am.Chem.Soc. 43, 2314 (1921).
8. E.W.Washburn & J.W.Read, J.Am.Chem.Soc. 41, 729 (1919).
9. B.J.Mair, Nat.Bur. Standards J.Res. 14, 345 (1935).
10. W.E.Hanson & J.R.Bowman, Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 11, 440 (1939).
11. J.C.Vlugter, H.I.Waterman & H.A.van Westen, J.Inst.Petr. Techn. 21, 661 (1935); siehe auch Dissertation Vlugter, Delft 1932.
12. S.H.Bertram, Chem.Weekblad 34, 287 (1937).
13. J.P.Wibaut, H.Hoog, S.L.Langedijk, J.Overhoff & J.Smitenberg, Rec.trav.chim. 58, 329 (1939).



003259

5570-1-B4

Abb. 3



Biegsame Gummikupplung

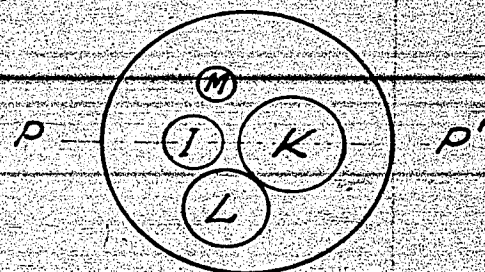
Eingeklemmter Kork

Nach Stativ

Mit Kupferstreifen
aufgefüllter Raum

Nach Stativ

Wasserabfuhr



Oberansicht des
Metallstopfers F

M= Röhre zur Einführung
trockner Luft
L= Röhre zur Einführung
von Impfkristallen

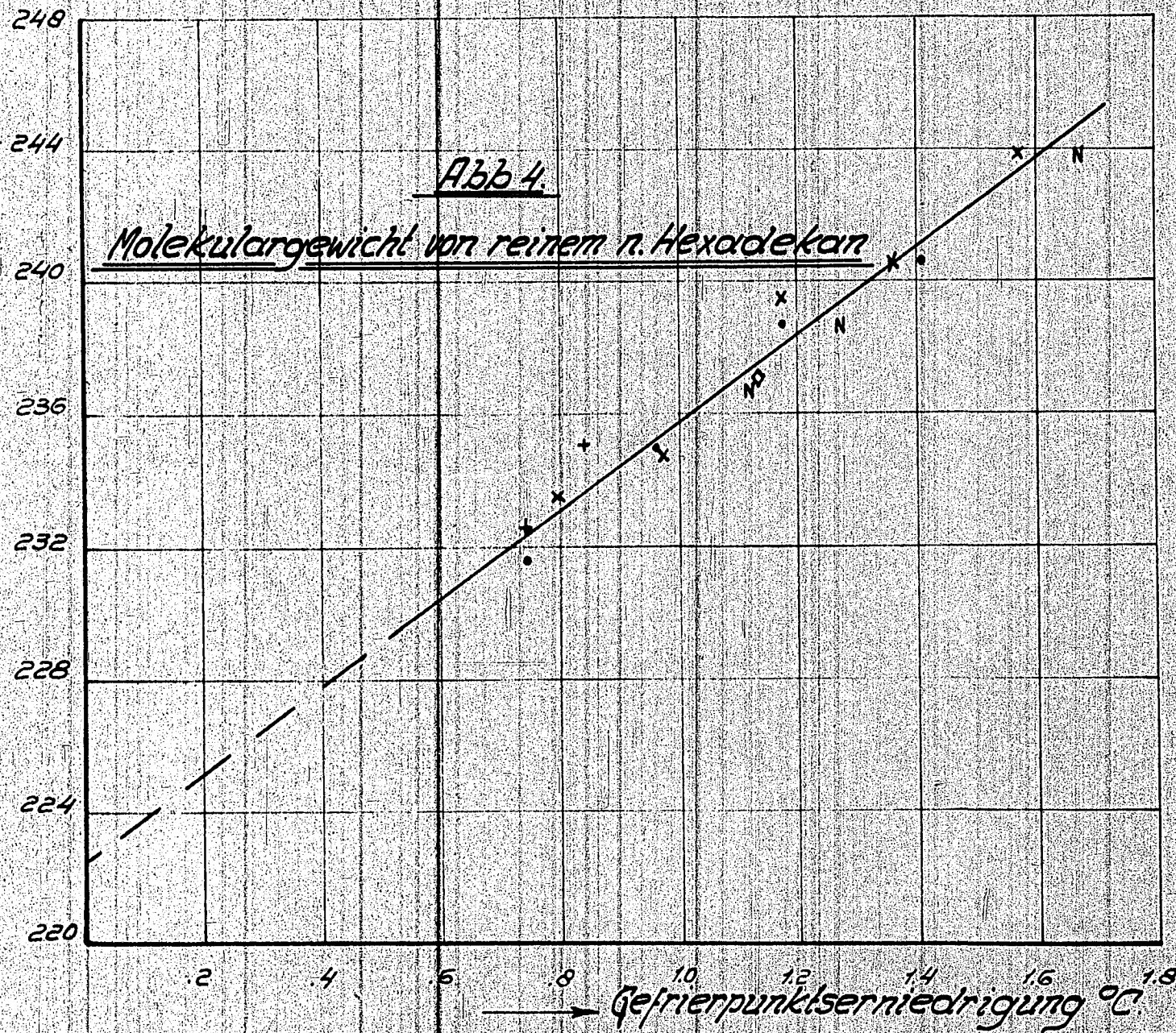
Nach Stativ

Vertikales Querprofil
längs Linie P-P'

Wassereinfuhr

0 1 2 3 4 5 cm

Molekulargewicht



5570-2-B4

