

## Molekulargewichtsbestimmung nach der osmotischen Methode von Barger.<sup>1)</sup>

Die Methode von Barger beruht auf isotherme Destillation. Hat man Lösungen verschiedenmolarer Konzentration in gleichen Lösungsmitteln (geschlossener Raum), so gibt die osmotisch schwächere Lösung an die osmotisch stärkere Lösung so lange vom Lösungsmittel ab, bis sich in beiden Lösungen derselbe osmotische Druck einstellt. Von dieser Erscheinung ausgehend, hat Barger eine Molekulargewichtsbestimmung ausgearbeitet, welche bei geringsten experimentellen Anforderungen den größten Anwendungsbereich in sich schließt. Sie ist die einzige Methode, bei welcher die Reinheit des Lösungsmittels nicht erforderlich ist und auch Lösungsmittelgemische verwendet werden können.

Die praktische Durchführung der Bestimmung erfolgt in der Weise, daß man die Substanzlösung von bekannter Konzentration gegen eine Reihe von Vergleichslösungen bekannter molarer Konzentration prüft. Zu diesem Zweck werden Tröpfchen der Substanzlösung und der Vergleichslösung abwechselnd in eine Kapillare eingefüllt und zwischen jedem Tröpfchen eine Luftblase gesetzt. Nach dem Füllen wird die Kapillare auf beiden Seiten abgeschmolzen und auf einem Objektträger befestigt. Man mißt nun unter dem Mikroskop (Lupenvergrößerung) mittels eines Okularmikrometers den Abstand der beiden Menisken der einzelnen Tropfen somit die Länge des Tröpfchens und notiert die Messungen. Wiederholt man nach einiger Zeit die Messung, so findet man die Größe der Substanzlösungstropfen und Vergleichslösungstropfen verändert. Die in einer Kapillare beobachtete Veränderung der Substanztropfen und der Vergleichslösung muß immer bestimmt gerichtet sein, z. B. alle Vergleichslösungstropfen werden größer, alle Substanzlösungstropfen werden kleiner oder umgekehrt. Jede Kapillare ist mit einer anderen Vergleichslösung, welche nach molaren Konzentrationen abgestuft sind, beschickt.

So beobachtet man z. B. in einer Reihe von Kapillaren mit abnehmender Konzentration der Vergleichslösungen zunächst Vergrößerung der Vergleichslösung auf Kosten der Substanzlösung, nach einer bestimmten Verdünnung der Vergleichslösung, Vergrößerung der Substanzlösung auf Kosten der Vergleichslösung. Manchmal findet sich in der Reihe eine Kapillare,

---

<sup>1)</sup> B. 37, 1754 (1904).

in welcher keine Veränderung vor sich geht, da die beiden Lösungen zufällig osmotisch gleich stark sind.

Die Größe der Veränderung eines Tröpfchens ist ohne Belang, nur der Sinn der Veränderung (ob Zunahme oder Abnahme) ist maßgebend. Daher stört es auch nicht, daß beim abwechselnden Einfüllen der Tropfen in die Kapillare eine kleine Durchmischung eintritt.

Die Berechnung des Molekulargewichtes ergibt sich direkt aus der Konzentration der Substanzlösung und der durch die Vergleichslösung ermittelten molaren Konzentration.

### Durchführung der Bestimmung.

**Vergleichslösungen.** Vergleichslösungen stellt man sich am besten von gefärbten Stoffen her, z. B. Azobenzol, um durch die Farbe der Tropfen diese von den Tropfen der Substanzlösung leicht unterscheiden zu können. Welche Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische man benützt, hängt von der Löslichkeit der zu prüfenden Substanz ab. Bedingung ist, daß für die Substanzlösung und die Vergleichslösung dasselbe Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch in Anwendung kommt. Es können sowohl Wasser als auch alle organischen Lösungsmittel verwendet werden, insoweit sie Lösung bewirken und mit der Substanz nicht in Reaktion treten, z. B. Salzbildung.

Die Vergleichslösungen werden in einer geometrischen Reihe der Konzentrationen abgestuft. Die Differenz zwischen zwei Gliedern soll 10 bis 15% betragen.

Angenommenes Molekulargewicht	Vergleichslösung g Azobenzol in 10 ccm Lösungsmittel	Molarität
100	0,18212	0,1
120	0,15175	0,0835 (A 40, L 8)
150	0,12140	0,0667 (A 30, L 15)
170	0,10712	0,0588 (A 30, L 21)
200	0,09105	0,05 (A 25, L 25)
220	0,08277	0,0455 (A 20, L 24)
250	0,07284	0,0400 (A 20, L 30)
270	0,067445	0,0370 (A 15, L 25,5)
300	0,0607	0,0334 (A 15, L 30)
320	0,05690	0,0313 (A 10, L 22)
350	0,052029	0,0286 (A 10, L 25)
370	0,049217	0,0270 (A 10, L 27)
400	0,045525	0,0250 (A 10, L 30)

Eine Serie solcher Vergleichslösungen, einer Arbeit von E. Berl und Hefter<sup>1)</sup> entnommen, sei hier wiedergegeben: Die angegebenen Molekulargewichte der untersuchten Substanzlösung beziehen sich auf eine 1%ige Lösung.

Die in Klammern angegebenen Werte beziehen sich auf die Herstellung der Vergleichslösungen durch Verdünnung einer 0,1 molaren Azobenzollösung. Die neben den Buchstaben A angegebene Zahl bedeutet Kubikzentimeter 0,1 molare Azobenzollösung, die danebenstehende mit L bezeichnete Ziffer bedeutet die Kubikzentimeter Lösungsmittel, mit welchen die Azobenzollösung verdünnt wird.

Als größte Konzentration für Vergleichslösungen wählt man einfach molare Lösungen. Ist die zu analysierende Substanz sehr schwer löslich (Lösungen unter 0,5%), so wird man die Abstufung der Vergleichslösungen mit 0,1 molar beginnen.

Die Vergleichslösungen können, wenn keine flüchtigen oder hygroskopischen Lösungsmittel verwendet werden, für einige Zeit in Fläschchen mit Glasstopfen aufbewahrt werden. In allen anderen Fällen dienen zugeschmolzene Ampullen zur Aufbewahrung. Man nimmt dazu Glasröhren von 11 bis 15 cm Länge und bläst sie an einem Ende zu einer Kugel von rund 2 cm Durchmesser auf. Dann verjüngt man das Halsende zu einer Kapillare, evakuiert und schmilzt die Kapillare ab. Die Ampulle wird mit der feinen Kapillarenspitze in die Lösung gebracht, durch Aufstoßen die Spitze abgebrochen und so gefüllt. Die im Hals befindliche Lösung wird wieder weggesaugt, dann der Hals abgeschmolzen. Zur Entnahme der Lösungen aus den Ampullen müssen diese vorerst gekühlt werden.

Da aber die Herstellung und Füllung von Ampullen mühsam und zeitraubend ist, andererseits in der Praxis die Lösungsmittel oft wechseln, ist es am einfachsten, die gewünschte 0,1 molare Azobenzollösung frisch zu bereiten und mit Hilfe zweier Mikrobüretten die Verdünnungsreihe herzustellen. Man nimmt ein Zehntel der oben angegebenen Mengen und füllt in kleine Fläschchen mit eingeriebenen Glasstopfen ab.

**Einwaage der Substanz.** Die Substanzeinwaage erfolgt in einem mit Glasstopfen verschließbaren Röhrchen. Hat man irgend eine Lösung genau bekannter Konzentration vorrätig oder muß eine solche für andere Zwecke hergestellt werden, so kann man davon gleichzeitig für die Bestimmung entnehmen. Der Verbrauch an Lösung für eine Serie von Kapillaren beträgt 0,2 bis 0,5 ccm.

---

<sup>1)</sup> Ann. 478, 235 (1930).

**Füllung der Kapillaren.** Man verwendet Kapillaren von rund 1 mm Lumen und 6 bis 8 cm Länge, die beiderseits gerade abgeschnitten sind. Man läßt zuerst 6 bis 8 mm hoch Vergleichslösungen eintreten und verschließt mit dem Zeigefinger das andere Ende. Durch Neigen (etwas Lüften) läßt man den Tropfen 1 bis 2 mm zurücklaufen, um eine Luftblase zu erhalten. Dann läßt man 1 bis 2 mm Substanzlösung eintreten, anschließend wieder eine Luftblase, dann wieder Vergleichslösung und so fort bis schließlich von jeder Lösung 2 bis 3 Tropfen in die Kapillare aufgenommen wurden. Den Abschluß bildet immer eine etwas längere Schicht Vergleichslösung. Man hält die Kapillare horizontal, läßt an beiden Enden den Luftraum gleich groß und schmilzt die Enden ab. Über eine andere Art, die Kapillaren zu beschicken, siehe S. 191. Die Füllung der anderen Kapillaren erfolgt in fortlaufend zunehmender oder abnehmender Konzentration der Vergleichslösungen. In der Regel wird man mit 10 Vergleichslösungen (10 Kapillaren) das Auslangen finden.

**Befestigung der Kapillaren.** Zur Messung der Tropfen gibt man die Kapillaren auf einen Objektträger, auf welchen sich zu beiden Seiten ein flacher Streifen Fensterkitt oder Plastelin befindet und drückt die Kapillaren in die Kittmasse. Damit die Bänke am Glas festgehalten werden, formt man zuerst eine kleine Walze, die man in der Längsrichtung durchschneidet und dann mit der Schnittfläche auf das Glas drückt (1 bis 2 mm hohe Schicht). Um allen Verwechslungen auszuweichen, werden die Objektträger auf einer Seite (oben oder unten) mit einer Ziffer oder einem Buchstaben bezeichnet.

**Ablesung.** Zur Ablesung bedient man sich eines Mikroskopes, auf welchem man eine Lupenvergrößerung einstellt (Übersichtslupe). Die Vergrößerung soll 60- bis 100fach sein. In das Okular wird ein Mikrometer eingelegt.

Zur Ablesung beginnt man immer auf der mit dem Buchstaben gekennzeichneten Seite und behält immer die gleiche Richtung in der Verschiebung nach einer Seite bei. Abgelesen wird der engste Abstand der zwei Menisken eines Tropfens. Die ermittelte Länge (in Teilstrichen des Okularmikrometers ausgedrückt) wird immer gemeinsam mit dem Buchstaben V oder S notiert, um die Unterscheidung zwischen Substanz und Vergleichslösung zu kennzeichnen.

Das Einlegen der Objektträger mit den Kapillaren in eine mit Wasser gefüllte Petrischale zwecks Temperaturkonstanz ist bei dieser Art der Kapillarenfüllung nicht erforderlich.

Die Wartezeit bis zur zweiten Ablesung ist je nach der Flüchtigkeit des Lösungsmittels verschieden. Leicht flüchtige

Lösungsmittel ergeben schon nach 2 bis 3 Stunden eine deutliche Veränderung der Tropfengröße. Bei Wasser, Eisessig, Pyridin dauert es 24 bis 48 Stunden bis sich eine deutliche Veränderung eingestellt hat. Bei Verwendung von verdünnteren Lösungen dauert die isotherme Destillation wesentlich länger.

### Modifikation nach K. Rast.<sup>1)</sup>

Rast hat die Methode von Barger vereinfacht und verwendet an Stelle von mehreren Tröpfchen Substanzlösung und Vergleichslösung in einer Kapillare nur eine Substanzlösung und eine Vergleichslösung. Zur Messung befindet sich auf dem Objektträger eine fixe Strichmarke, gegen welche der Abstand der beiden Flüssigkeitsmenisken gemessen wird. Der Meniskus der osmotisch stärkeren Lösung wird sich der Strichmarke nähern, der Meniskus der schwächeren Lösung den Abstand vergrößern.

Die Methode von Rast ist eine wesentliche Vereinfachung, bringt jedoch einen prinzipiellen Unterschied mit sich. Bei der Original-Barger-Methode wird die Länge der kleinen Flüssigkeitströpfchen gemessen, bei der Rastschen Modifikation gelangt die Verschiebung einer Luftblase gegen eine Strichmarke zur Messung. Störungen durch Temperaturunterschiede können hier leichter vorkommen und man beobachtet oft, daß die Größe der Luftblase (Summe der Abstände rechts und links von der Strichmarke) nicht gleich bleibt. Dies ist umso nachteiliger, als gerade in jenem Teil der Kapillarenskala, in welchem die Entscheidung fällt, die Verschiebung der Menisken am geringsten ist.

Bei Anwendung der Methode nach Rast muß daher auf die gleiche Temperatur der Kapillaren bei den Ablesungen geachtet werden. Ferner darf die Flüssigkeitssäule nicht zu groß sein (höchstens 2 cm) und schließlich muß die Kapillare vollkommen gefüllt sein (ohne seitliche Luftblase)<sup>2)</sup>.

### Durchführung der Bestimmung.

**Füllen der Kapillaren.** Man verwendet Kapillaren von 1 mm Lumen und 6 bis 8 cm Länge. An beiden Enden zieht man sie zu Haarkapillaren aus (Abb. 40). Der Abstand zwischen den Haarkapillaren soll 3 bis 4 cm sein, die Haarkapillaren selbst 1 cm lang. Die Kapillaren legt man zwischen die beiden Teile eines durchschnittenen Gummistopfens und steckt diesen in eine kleine Absaugprouvette (s. Abb. 40). Man taucht die Spitze der

<sup>1)</sup> B. 54, 1979 (1921).

<sup>2)</sup> A. Friedrich, Mikrochemie VI, 2 (1928).