

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.¹⁾

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)²⁾.

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 Absaugeprouvette (s. Abb. 40). Man taucht die Spitze der

¹⁾ B. 54, 1979 (1921).

²⁾ A. Friedrich, Mikrochemie VI, 2 (1928).

Kapillare in die Vergleichslösung und saugt mit dem Munde etwas an, bis die Kapillare vollkommen gefüllt ist und die Flüssigkeit an der zweiten Haarkapillare wieder austritt. Dann entfernt man die Spitze aus der Vergleichslösung, saugt eine kleine Luftblase ein (ungefähr bis 1 mm nach der Verengung), taucht dann die Spitze in die Substanzlösung und saugt so lange ein, bis die Luftblase in die Mitte der Kapillare kommt. Man entfernt dann

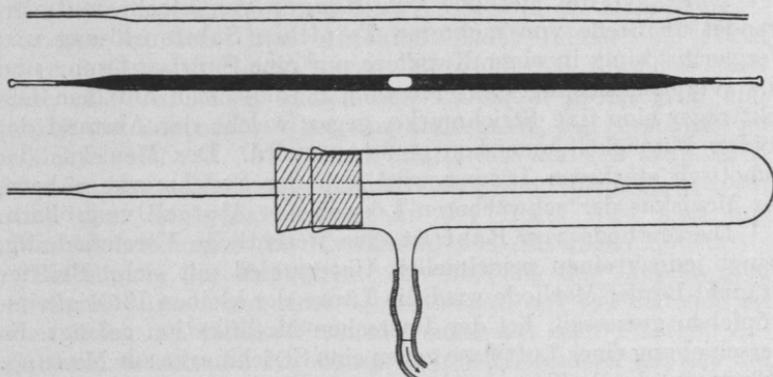


Abb. 40.

den Gummistopfen und schmilzt die beiden Enden der Haarkapillaren durch Berühren des Flammensaumes ab.

Nach derselben Methode kann auch die Füllung der Kapillaren mit einzelnen Tröpfchen nach Barger erfolgen. In jedem Falle füllt man erst die Kapillare mit der Vergleichslösung voll, da durch das Austreten der Lösung aus der zweiten Haarkapillare die Verschiebung der Flüssigkeitstropfen in der Kapillare leicht regulierbar ist.

Die Kapillaren werden so auf den Objektträger gelegt, daß der Abstand der Flüssigkeitsmenisken von der Strichmarke annähernd gleich groß ist. Die Strichmarke kann ein mittels Canadabalsam aufgeklebtes schwarzes Haar sein, welches man mit einem Deckglas schützt oder die Seitenkante eines Deckgläschens, dessen Ränder mit Canadabalsam überstrichen werden.

Die Kapillaren müssen in die Kittstreifen gut eingebettet werden und dürfen keine Verschiebung erleiden, da die Ablesung gegen die fixierte Strichmarke des Objektträgers erfolgt. Auch hier ist eine Bezeichnung der Objektträger unerlässlich, um Verwechslungen zu vermeiden. Zur Ablesung werden die Objektträger in kleine Petrischalen mit Wasser gelegt und erst nach erreichter Temperaturkonstanz (5 bis 10 Minuten) die Messung

vorgenommen. Die Temperatur des Wassers wird gemessen. Zweckmäßig verwendet man destilliertes Wasser aus einer großen Vorratsflasche, da dieses ziemlich temperaturkonstant ist. Man führt die Ablesung des Meniskusabstandes immer auf beiden Seiten durch (Vergleichslösung und Substanzlösung), um eine Kontrolle über eine Veränderung der Luftblase zu haben.

Weitere Modifikationen der Methode von Barger.

Von den nachstehenden kurz besprochenen Modifikationen stellen die beiden letztgenannten prinzipielle Abweichungen in der Durchführung der Methode dar und dürften für die Weiterentwicklung der osmotischen Molekulargewichtsbestimmung maßgebend werden.

E. Berl und O. Hefter¹⁾ benützen zur Bestimmung Kapillaren, in Form einer Stimmgabel, welche aufrechtstehend in Anwendung kommen. Diese Methode hat den Vorteil, daß eine Durchmischung von Substanzlösung und Vergleichslösung vermieden wird, wodurch eine wesentlich größere Genauigkeit erreicht werden kann. Einen Nachteil bildet die lange Destillationszeit, die selbst für leichtflüchtige Lösungsmittel (Aceton) 4 bis 6 Tage dauert.

K. Schwarz²⁾ vermeidet die Verwendung von abgestuften Vergleichslösungen. Ein gabelförmiger Apparat trägt an den Enden der beiden Schenkel kugelförmige Erweiterungen, welche als Gefäße dienen. Ein Gefäß faßt die gewogene Analysensubstanz, das zweite Gefäß die gewogene Vergleichssubstanz. Beide Gefäße werden mit dem gleichen Lösungsmittel beschickt. Nach Evakuieren der Apparatur wird aus der Analysensubstanzlösung das Lösungsmittel wieder verdrängt und schließlich die Apparatur im Vakuum zugeschmolzen. Nach erfolgter isothermer Destillation wird geöffnet, die Kölbchen mit Substanzlösung und Vergleichslösung vom Apparat abgeschnitten und in geschlossenen Wägegläschen gewogen. Nach Abdampfen der Lösungsmittel wird die Wägung der beiden Kölbchen wiederholt. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$M = \frac{p_1 \cdot P_2 \cdot Mv}{p_2 \cdot P_1}$$

M = Molekulargewicht

p_1 = Einwaage der Analysensubstanz

p_2 = Einwaage der Vergleichssubstanz

¹⁾ l. c.

²⁾ Monatshefte 53/54, 926 (1929).