

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. Hefter<sup>1)</sup> 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. Schwarz<sup>2)</sup> 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 Lösungsmitteln 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

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Monatshefte 53/54, 926 (1929).

$P_1$  = gewogenes Lösungsmittel der Analysesubstanz  
 $P_2$  = gewogenes Lösungsmittel der Vergleichssubstanz  
 $Mv$  = Molekulargewicht der Vergleichssubstanz.

R. Signer<sup>1)</sup> führt die osmotische Methode ebenfalls nur mit einer Vergleichslösung durch, ähnlich wie die vorangehend beschriebene Methode, bestimmt jedoch die durch isotherme Destillation erhaltene Flüssigkeitsmenge im Meßröhrchen. Die Methode wurde für hoch polymere Verbindungen ausgearbeitet.

## Anhang.

### Darstellung oder Regenerierung von Jodwasserstoffsäure.

Zur Darstellung von Jodwasserstoffsäure verwendet man einen Kolben, der durch ein Schliffstück mit einem Rückflußkühler verbunden ist. Man bereitet in demselben eine Aufschwemmung von Jod in Wasser (annähernd gleiche Gewichtsteile) und fügt roten Phosphor in kleinen Mengen unter ständigem Umschwenken zu. Die Menge des Phosphors soll ein Zehntel der angewendeten Jodmenge betragen. Die Suspension wird unter Rückflußkühlung gekocht, bis die Flüssigkeit klar geworden ist.

Nach dem Abkühlen überleert man den Inhalt in einen Fraktionierkolben, welcher ungefährr 100 bis 150 ccm fassen soll. Das Ableitungsrohr des Kolbens ist auf 40 bis 50 cm verlängert und wird mit einem Kühlmantel versehen. Der Hals trägt ein Schliffstück, durch welches ein unten verengtes Einleitungsrohr geht, das bis auf den Boden des Kolbens reicht.

Zur Destillation der Jodwasserstoffsäure wird der Kolben, welcher zu zwei Drittel gefüllt ist, unter Durchleiten eines mäßigen Stickstoffstromes erhitzt. Der Kühler wird nur im unteren Drittel mit Wasser gefüllt. Man läßt den Wasserdampf durch den Kühler entweichen und dreht den Kühler erst auf, sobald dicke Rauchscheiden der Jodwasserstoffsäure entweichen. Einige Kubikzentimeter (Vorlauf) werden in einem Becherglas, das weitere Destillat direkt in den Vorratsflaschen aufgefangen. Bei richtiger Arbeit ist die Jodwasserstoffsäure fast farblos. Man verwendet braune Fläschchen (vollkommen rein und trocken) von 10 bis 30 ccm Fassungsraum. Die Fläschchen werden nur zu drei Viertel ihres Volumens gefüllt, der Hals nachher trocken gewischt und nach Einsetzen des Stopfens mit Paraffin abgedichtet.

Zur Regenerierung vorhandener Jodwasserstoffsäure wird diese etwas mit Wasser verdünnt, mit einer Messerspitze

<sup>1)</sup> Ann. 478, 246 (1930).