

Durch Messung liess sich die Gleichheit folgender Winkel nachweisen:

	No. 1	No. 2	No. 3
c : y (00 $\bar{1}$) : (20 $\bar{1}$)	80° 15'	80° 12'	80° 24'
y : a (20 $\bar{1}$) : (100)	48° 28'	48° 25'	48° 31'

Seitliche Endflächen, dem Prisma m (110) angehörig, waren an den Präparaten No. 2 und 3 nicht messbar, weil an allen vorliegenden Krystallen zerbrochen, doch wird die Identität der drei Präparate durch vorstehende Messungen über allen Zweifel erhoben.«

481. F. Foerster: Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Campher.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 28. Juli.)

Es kommen im Verkehr Substanzen vor, welche aus Nitrocellulose und Campher bestehen. Beide Körper sind in den so entstehenden horn- bis elfenbeinartigen Substanzen sehr innig vereinigt; es scheint, als ob mitunter verhältnissmässig feste chemische Verbindungen vorlägen. Die Lösung der Aufgabe, in solchen Körpern den Camphergehalt zu bestimmen, erschien um so erstrebenswerther, als meines Wissens bisher überhaupt keine Methode bekannt ist, den Campher quantitativ zu bestimmen.

Wenn man einen Körper der oben genannten Art mit Natronlauge zersetzt und dann das Ganze der Destillation unterwirft, so kann man den Campher leicht übertreiben. Das Destillat braucht man nur mit einer gemessenen Menge Benzol auszuschütteln und das Drehungsvermögen der so erhaltenen benzolischen Campherlösung zu bestimmen, um ohne Weiteres die vorhandene Camphermenge zu finden.

Danach war es zuerst erforderlich, das Drehungsvermögen des Camphers in benzolischer Lösung zu kennen. Landolt¹⁾ hat unter anderen Lösungsmitteln das Benzol daraufhin untersucht, in welcher Weise die vorhandene Menge desselben die Drehung des Camphers beeinflusse. Ich habe mich, dem Zwecke meiner Untersuchung gemäss, auf die Bestimmung der Abhängigkeit des Drehungsvermögens der benzolischen Lösung des Camphers von der Concentration beschränkt, also von der in 100 ccm der Lösung enthaltenen Gewichtsmenge¹⁾

¹⁾ Landolt, Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen, S. 80.

activer Substanz. Unter diesem Gesichtspunkte lässt sich aus den drei von Landolt mitgetheilten Bestimmungen die Formel berechnen:

$$[\alpha]_D = (39.185 + 0.17084 c)^0 \quad (1)$$

Hierin bedeutet c die Concentration. Es gelang nun bei mehrfacher Wiederholung jener Bestimmungen sowie bei Anwendung anderer Concentrationen nur selten, Werthe zu erhalten, welche mit den aus obiger Formel berechneten genügend übereinstimmten. Der Grund hierfür scheint darin zu suchen zu sein, dass der bisher zur Bestimmung des Drehungsvermögens benutzte Campher stets noch kleine Verunreinigungen enthält. Der raffirte Campher des Handels ist ein sehr reines Product; Landolt hat ihn, ehe er ihn zu seinen Bestimmungen anwandte, noch destillirt, wobei kleine Mengen eines zuerst übergehenden Oeles abgeschieden werden konnten. Ich habe den Campher anfänglich in derselben Weise gereinigt. Man erhält dabei, ebenso wie bei vorsichtiger Sublimation des Camphers stets einen braunen Rückstand. Da bei fractionirter Sublimation die zuletzt anschliessenden Theile gelblich gefärbt erscheinen und Campher bei mehrfach wiederholtem Schmelzen sich stets allmählich dunkler färbt, so schien die Annahme berechtigt zu sein, dass Campher beim Erhitzen auf oder über seinen Schmelzpunkt stets, wenn auch nur in sehr geringem Maasse, eine Zersetzung erleidet. Darauf deutet auch wohl der brenzliche Geruch, den man oft beim Oeffnen eines sublimirten Campher enthaltenden Gefässes im ersten Augenblicke vor dem eigentlichen Camphergeruch wahrnimmt. Daher wurde bei der Reindarstellung des Camphers die Anwendung höherer Temperaturen überhaupt vermieden, und der zu den folgenden Versuchen benutzte Campher wurde aus 50procentigem Spiritus umkrystallisirt. Durch langsames Erkaltenlassen und, wenn nöthig, durch vorsichtigen Alkoholzusatz zu der erhaltenen Lösung wurde erreicht, dass sich keine öligen Ausscheidungen bildeten, sondern der Campher alsbald in deutlichen Kryställchen erschien, welche dann rasch in Form farnkrautartiger Gebilde die ganze Flüssigkeit erfüllten. Der auskrystallisirte Campher wurde eventuell weiteren Krystallisationen unterworfen und schliesslich, nach dem Absaugen, in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Für die folgenden Versuche habe ich den Campher zweimal umkrystallisirt, da ein Versuch zeigte, dass auch durch sechsfaches Umkrystallisiren nicht zu wesentlich weiterer Reinigung zu gelangen war. Ich fand nämlich:

Concentration	$[\alpha]_D$ nach zweimaligem Umkrystallisiren	$[\alpha]_D$ nach sechsmaligem Umkrystallisiren
10	41.436°	41.469°
20	43.177°	43.241°

Die Abweichungen liegen zwar in derselben Richtung, aber doch durchaus innerhalb der Versuchsfehler, so dass auch in dem zweimal umkrystallisirten Campher wohl ein solcher vorlag, welcher auch weitergehenden Ansprüchen auf Reinheit genügte.

Dass durch das Umkrystallisiren wirklich eine Reinigung erzielt wird, ergiebt sich auch aus der Bestimmung des Schmelzpunktes des umkrystallisirten Camphers; während nämlich der rohe Campher im weiten Capillarröhrchen bei 174.8—175.3° schmolz, lag der Schmelzpunkt des zweimal umkrystallisirten bei 175.8—176.2°, der des sechsmal umkrystallisirten bei 176.3—176.5°. Bei einer Bestimmung des Schmelzpunktes nach der von Landolt¹⁾ beschriebenen Methode, unter Anwendung von 10 g sechsmal umkrystallisirten Camphers, wurde 178.7° (corrigirt) als Erstarrungspunkt gefunden. Der Siedepunkt des gereinigten Camphers wurde bei 759.0 mm Druck zu 209.1° gefunden, wenn sich der Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Dampf befand.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens geschah mit einem Laurent'schen Halbschattenapparat mit einer Wasserbadröhre von 400.00 mm. Die Messung dieser sowie anderer bei diesen Versuchen gebrauchter Röhren war am Comparator der physikalisch-technischen Reichsanstalt mit grosser Genauigkeit ausgeführt worden. Die Temperatur wurde während der Bestimmungen sorgfältig auf 20° gehalten, da weiter unten anzuführende Versuche ergaben, dass der Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen des Camphers ein recht beträchtlicher ist. Die Bestimmung der Concentrationen, welche stets auf 20° bezogen wurden, geschah in einem enghalsigen Messkölbchen, dessen Volumen durch mehrfache auf den luftleeren Raum bezogene Auswägungen mit Wasser von 20° ermittelt war. Auch die abgewogenen Substanzmengen wurden auf den luftleeren Raum bezogen. Auf diese Weise wurden folgende Werthe beobachtet:

c	α
4.9975	8.118°
9.9968	16.564°
9.9950	16.571°
14.9983	25.403°
19.9884	34.553°
19.9932	34.518°
29.9856	53.902°
39.9830	74.557°

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chemie IV, 369.

In diesen Zahlen sind die beiden Bestimmungen für die bei 10 und bei 20 liegenden Concentrationen diejenigen, welche mit zwei- und mit sechsmal umkrystallisirtem Campher ausgeführt wurden. Durch einfache Interpolation und — bei mehrfachen Bestimmungen — durch Berechnung des Mittels erhält man die in der folgenden Uebersicht zusammengestellten Werthe, denen auch die aus jenen für $[\alpha]_D$ berechneten beigelegt sind:

c	α	$[\alpha]_D$	d
5	8.122°	40.630°	
10	16.574°	41.452°	0.822
15	25.406°	42.348°	0.897
20	34.551°	43.209°	0.871
30	53.927°	44.961°	0.872
40	74.588°	46.638°	0.832

In der Uebersicht bedeutet d die Differenz der specifischen Drehungswinkel für einen Concentrationsunterschied von 5. Man ersieht unter Berücksichtigung der möglichen Beobachtungsfehler, dass die specifische Drehung des Camphers in benzolischer Lösung, wie es Landolt bereits gefunden, eine lineare Function der Concentration ist. Aus obigen Werthen für $[\alpha]_D$ ergibt sich nach der Methode der kleinsten Quadrate folgende Gleichung:

$$[\alpha]_D = (39.755 + 0.17254 c)^0 \quad (2).$$

Man sieht beim Vergleich mit Formel (1), dass die von mir gefundene gerade Linie der aus den Landolt'schen Zahlen berechneten sehr angenähert parallel läuft und gegen diese nur im Sinne der positiven Ordinaten verschoben erscheint. Unter Hinzuziehung der Formel

$$c = \frac{100 \alpha}{l \cdot [\alpha]_D},$$

in welcher l die Länge des angewandten Rohres in Decimetern bedeutet, kann man dann leicht durch Näherungsrechnung aus dem gefundenen Werthe für α den Werth von c berechnen. Anstatt diese Rechnung anzustellen, kann man sich auch der folgenden aus den beiden vorstehenden Gleichungen berechneten Formel bedienen:

$$c = 115.2052 \left(-1 + \sqrt{1 + 0.0436683 \cdot \frac{\alpha}{l}} \right) \quad (3).$$

Andererseits kann man, ebenso wie es Landolt¹⁾ that, auch aus der oben gegebenen Uebersicht nach der Methode der kleinsten Quadrate direct eine Beziehung von c zu α ausrechnen; man erhält dabei

$$c = 2.46826 \frac{\alpha}{l} - 0.01747 \left(\frac{\alpha}{l} \right)^2 \quad (4).$$

¹⁾ Diese Berichte XXI, 203.

Die Uebereinstimmung der nach diesen Formeln berechneten Werthe von c mit den beobachteten erhellt aus der folgenden Uebersicht:

c , beobachtet	c , berechnet nach Formel (3)	Differenz	c , berechnet nach Formel (4)	Differenz
5	5.0001	+ 0.0001	4.9398	— 0.0602
10	9.9894	— 0.0106	9.9273	— 0.0727
15	14.9982	— 0.0018	14.9754	— 0.0246
20	19.9915	— 0.0085	20.0167	+ 0.0167
30	30.0037	+ 0.0037	30.1010	+ 0.1010
40	39.9700	— 0.0300	39.9511	— 0.0499

Man sieht, dass man sich zweckmässig der Formel (3) bedienen wird, da die aus ihr berechneten Werthe mit den beobachteten sehr nahe übereinstimmen.

In Bezug auf die Berechnung analytischer Resultate muss ich noch darauf hinweisen, dass wie schon erwähnt, bei allen Bestimmungen die Wägungen sich auf den luftleeren Raum und die Concentrationen auf wahre Kubikcentimeter bezogen. Um also auf Wägungen in Luft und auf die gewöhnlichen Mohr'schen Kubikcentimeter zu reduciren, muss man die aus obiger Formel berechneten Concentrationen noch mit einem Factor multipliciren, der sich leicht zu 0.9966 berechnen lässt¹⁾. In den meisten practischen Fällen wird diese Correction wohl zu vernachlässigen sein.

Einige Versuche habe ich auch angestellt, um den Einfluss der Temperatur auf die Drehung des Camphers in benzolischer Lösung zu ermitteln. Die diesbezüglichen Beobachtungen sind in folgender Uebersicht zusammengestellt:

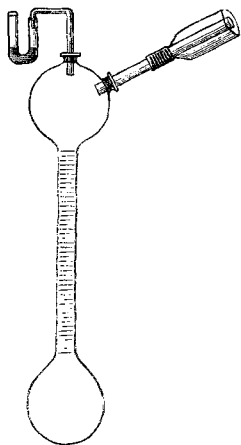
t	$c_{20^{\circ}} = 9.9970$		$c_{20^{\circ}} = 19.9884$	
	α	d	α	d
12°	16.075°		—	
14°	16.208°	0.133	—	
16°	16.341°	0.133	34.201°	
18°	16.459°	0.118	34.377°	0.176
20°	16.575°	0.124	34.553°	0.176
22°	16.691°	0.116	34.730°	0.177
24°	16.805°	0.114	34.870°	0.140
26°	16.891°	0.086	—	

¹⁾ Landolt, Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen, §§ 69 und 74.

Aus obigen Werthen von α können, wenigstens näherungsweise, die entsprechenden Werthe von $[\alpha]_D$ berechnet werden, wenn man mit Hülfe des Ausdehnungscoëfficienten des Benzols ($= 0.00138466$) das bei 20° gemessene Volumen auf die verschiedenen Temperaturen umrechnet und die so für reines Benzol gefundenen Werthe auch als die Volumina der betreffenden Lösungen ansieht. Daraus ergibt sich dann ohne Weiteres die Concentration. Die Länge des Rohres konnte innerhalb der in Betracht kommenden Temperaturen als constant angesehen werden.

t	$c_{20^\circ} = 9.9970$		$c_{20^\circ} = 19.9884$	
	$[\alpha]_D$	d	$[\alpha]_D$	d
12°	39.76°		—	
14°	40.20°	0.44	—	
16°	40.64°	0.44	42.54°	
18°	41.04°	0.40	42.88°	0.34
20°	41.45°	0.41	43.22°	0.34
22°	41.86°	0.41	43.56°	0.34
24°	42.23°	0.37	43.85°	0.29
26°	42.59°	0.36	—	

Man ersieht aus der Uebersicht, dass das Drehungsvermögen des Camphers mit steigender Temperatur wächst, dass dieses Wachstum aber weder zur Temperatur noch zur Concentration in einfacher Beziehung steht.



welche als Messrohr dient und etwa 30 ccm Inhalt hat. Gleich über

Die Bestimmung des Camphers in einer der eingangs dieser Mittheilung genannten Substanzen geschieht nun folgendermaassen: Die abgewogene Substanz bringt man in einen etwa 1 L fassenden Kolben, dessen Kork einen Tropftrichter und das Verbindungsrohr mit dem Kühler trägt. Das letztere ist, um nach Möglichkeit das Mitreissen kleiner, fester Theilchen zu verhindern, am unteren Ende schräg nach oben umgebogen. Der Kühler mündet in eine Vorlage, welche gleichzeitig als Schüttelgefäss dient. Dieselbe besteht (vergl. die beigegeführte Zeichnung) zunächst aus einem etwa 150 ccm fassenden Rundkolben. Derselbe geht über in eine etwa 1 cm weite Spindel,

dem Rundkolben befindet sich der Nullpunkt, weiterhin ist das Rohr in halbe Kubikcentimeter getheilt. Dasselbe geht oben in eine zweite birnenartige, zweifach tubulirte Erweiterung über. In den einen Tubus mündet der Kühler, in dem anderen wird mit einem Kork ein U-Röhrchen befestigt, das mit etwas Benzol beschickt ist. Hat man sich überzeugt, dass der Apparat dicht ist, so lässt man aus dem Tropftrichter, dessen Röhre man zweckmässig am Ende etwas auszieht, soviel 10 procentige Natronlauge hinzufließen, als zur Verseifung der Substanz etwa nöthig ist, und erhitzt auf dem Wasserbade bei etwa 80°. Ist die Verseifung ihrem Ende nahe, so lässt man noch etwas concentrirte Natronlauge nachfließen, deren Menge so berechnet ist, dass die schliesslich im Kolben vorhandene Natronlauge etwa 10 procentig ist. Die Verseifung ist vollendet, wenn die Structur der angewandten Substanz vollkommen zerstört ist. Alsdann bringt man den Kolben auf ein Drahtnetz, lässt, falls sein Inhalt noch nicht 200—250 ccm beträgt, durch den Trichter die nöthige Menge Wasser zufließen und treibt den Campher über. Beträgt das Destillat 120—150 ccm, so unterbricht man die Destillation, füllt bis zum Nullpunkt auf, spült den Kühler sowie das vorgelegte U-Röhrchen sorgfältig mit Benzol aus, und setzt eventuell noch Benzol hinzu, bis das Volumen desselben 25—30 ccm beträgt. Durch vorsichtiges Neigen der Vorlage sorgt man dafür, dass im Wasser des unteren Kolbens kein Campher mehr schwimmt, bringt dann das Ganze durch Einstellen in's Wasserbad auf 20°, liest das Volumen des Benzols ab, wobei man Zehntelkubikcentimeter schätzt, schüttelt kräftig um, lässt die Schichten sich trennen, bringt die Lösung mit Hilfe einer Pipette in die Polarisirungsröhre und bestimmt den Drehungswinkel, aus dem man dann nach den oben angegebenen Formeln die Concentration berechnet. Die Menge der bei einer solchen Bestimmung anzuwendenden Substanz bemisst man zweckmässig so, dass die Menge des überzudestillirenden Camphers 2—3 g beträgt.

Als Beispiel für eine Bestimmung der eben beschriebenen Art möchte ich die Bestimmung des Camphers im Celluloid anführen, jener Substanz, welche bekanntlich seit einiger Zeit zu den verschiedensten Bijouteriewaaren verarbeitet wird. Dem freundlichen Entgegenkommen einer deutschen Firma verdanke ich das Material zu den nachstehenden Versuchen. Ein Vorversuch zeigte, dass etwa 10 g Substanz zu einer Bestimmung in Anwendung zu bringen waren. Dieselben wurden mit 40 ccm 10 procentiger Natronlauge verseift; nach etwa einer Stunde wurden 15 ccm 30 procentiger Natronlauge in kleinen Portionen hinzugelassen, dann wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und schliesslich der Campher übergetrieben, nachdem das Flüssigkeitsvolumen im Kolben durch Hinzufliessenlassen von Wasser auf 250 ccm gebracht war. Die Bestimmungen des

Drehungswinkels geschahen hier in einer Wasserbadröhre von 199.8 mm Länge. In Celluloïdspähnen wurden bei zwei Bestimmungen 22.53 pCt. und 22.43 pCt. Campher gefunden, ein fertiges Fabrikat, welches in geraspelttem Zustande angewandt wurde, enthielt 30.89 pCt. Campher.

Um die Methode zu prüfen, musste ich mich zunächst vergewissern, dass durch die Behandlung mit Natronlauge oder durch die bei der Verseifung der Nitrocellulose auftretenden Stoffe der Campher nicht verändert wird. Unter den letzteren Substanzen schien allein die salpetrige Säure geeignet, einen solchen schädlichen Einfluss auszuüben. Es wurden daher je 1.9 g Campher, das eine Mal mit 15 ccm 10 procentiger Natronlauge, das andere Mal mit 15 ccm einer alkalisch gemachten Kaliumnitritlösung 5 Stunden bei 100° im Rohr digerirt. Es wurden in beiden Fällen 98.8 pCt. des angewandten Camphers wiedergefunden. In Anbetracht der bei diesen Versuchen unvermeidlichen Verluste dürfte es als bewiesen anzusehen sein, dass in keinem der beiden erwähnten Fälle ein Angriff des Camphers erfolgt, was ja auch angesichts der die grosse Stabilität des Drehungsvermögens des Camphers ergebenden Versuche von Beckmann ¹⁾ zu erwarten war.

Weitere Versuche wurden angestellt, um die Genauigkeit der Methode zu prüfen. Es wurden zu diesem Zwecke verschiedene Mengen Campher in derselben Weise, wie es oben für den aus dem Celluloïd in Freiheit gesetzten Campher beschrieben worden ist, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es wurden

angewandt	2.9526 g,	wiedergefunden	2.9323 g = 99.3 pCt.
»	2.5163 g,	»	2.4929 g = 99.1 »
»	2.0014 g,	»	1.9867 g = 99.3 »

Man sieht, dass sich also stets ein Verlust von 0.7—1.0 pCt. des vorhandenen Camphers ergibt; wahrscheinlich rührt ein solcher davon her, dass die letzten Mengen Campher sich schwer austreiben lassen; man kann oft noch einen schwachen Camphergeruch im Destillationskolben nach Beendigung der Destillation wahrnehmen. Ein steter Fehler der Methode liegt in der Ungenauigkeit der Ablesung des Volumens; abgesehen von Irrthümern, welche bei der directen Ablesung leicht vorkommen, hat es sich oft nicht vermeiden lassen, dass kleine Wassertröpfchen an den Wandungen des vom Benzol erfüllten Raumes haften blieben und so das abzulesende Benzolvolumen unter Umständen um etwa 0,1 ccm vermehrten. Dieser Fehler muss allerdings die aus der Concentration zu ermittelnde Camphermenge vermehren, nicht vermindern.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 250, 352.

Immerhin glaube ich, dass die beschriebene Methode einen technischen Werth hat, da bei Substanzen, welche so reich an Campher sind wie das Celluloïd, der Fehler der Campherbestimmung 0.25 bis höchstens 0,5 pCt. des gesammten Analysenergebnisses ausmachen wird; je ärmer die angewandte Substanz an Campher ist, umso mehr wird sich dieser Fehler verringern.

Die oben beschriebene Methode eignet sich mit einigen kleinen Abänderungen auch zu einer wenigstens näherungsweise Bestimmung des Camphers in manchen pharmaceutischen Präparaten. Eine Anzahl solcher besteht aus einer Lösung von Campher in fetten Oelen oder einem Gemenge von Campher mit Fetten. Wegen der bei Destillationen sehr unangenehmen Eigenschaften der entstehenden Seifen ist es nicht rathsam, eine solche Substanz mit Natronlauge zu verseifen, um den Campher in möglichst vollkommene Berührung mit Wasser zu bringen. Zweckmässig treibt man den Campher durch einen mässig raschen Dampfstrom aus der Substanz aus. Es gelingt dies vollständig, wenn man etwa 300 ccm Wasser überdestillirt. Wegen der grossen Menge Destillat kann man natürlich die oben beschriebene Vorlage nicht direct benutzen. Man fängt das Destillat vielmehr in einem grösseren Kolben auf; durch die eine Durchbohrung des denselben verschliessenden Korkes mündet der Kühler, durch die andere steht ein mit Benzol beschicktes U-Röhrchen mit dem Kolben in Verbindung. Geht kein Campher mehr über, so vertauscht man rasch diese Vorlage mit der früher beschriebenen, versieht dieselbe mit dem U-Röhrchen, das sich an der ersten Vorlage befand, macht die Letztere, nachdem man zur Bindung etwa mitgerissener Fettsäuren etwas Natronlauge hinzugefügt und zur Vermeidung des oft sehr lästigen Stossens eine kleine Platindrahtspirale in den Kolben geworfen hat, zum Destillationsgefäss und verfährt ganz, wie oben beschrieben ist. Als zur Prüfung dieses Verfahrens Campher in der 10 fachen Menge Olivenöl gelöst und dann in der oben angeführten Weise wieder abgeschieden wurde, konnten 98.0 pCt. des angewandten Camphers wiedergefunden werden, eine Zahl, die angesichts der erheblichen Verluste, die das genannte Verfahren stets im Gefolge hat, durchaus zu erwarten war.

Die vorbeschriebenen Versuche wurden im chemischen Laboratorium der physikalisch-technischen Reichsanstalt mit freundlicher Genehmigung des Herrn Präsidenten derselben ausgeführt.

Charlottenburg, den 1. August 1890.