

Das in Salzsäure und Alkohol fast unlösliche Indulin hat sich stets in größerer Menge gebildet. Konz. Schwefelsäure nimmt es mit tiefblauer Farbe mit einem Stich ins Grüne auf. Nitro-benzol löst es etwas in der Hitze mit dunkelblauer Farbe. In den meisten anderen Solvenzien ist es schwer- bis unlöslich.

### 348. Alfred Rieche: Ein neuer Mikro-Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichts aus der Siedepunkts-Erhöhung.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August 1926.)

Den ersten und bisher einzigen Mikro-Siedepunktsapparat konstruierte Pregl<sup>1)</sup> nach dem Prinzip des Beckmannschen Apparates für 1.5 ccm Lösungsmittel und 7–10 mg Substanz. Nur mit Hilfe einer sinnreichen Beheizung des Siedegefäßes mit heißer Luft, die durch ein System von ineinandergesteckten Zylindern zirkuliert, läßt sich die Temperatur genügend lange konstant erhalten. Eine mustergültige Temperatur-Konstanz bei direkter Beheizung mit einer Flamme zeigt der Molekulargewichts-Apparat von Swientoslawski und Romer<sup>2)</sup>. Unter Verwendung des Prinzips dieses Apparates habe ich einen neuen Mikro-Siedeapparat konstruiert. Das nachfolgend beschriebene und auf S. 2182 abgebildete Modell ist das Produkt zahlreicher Versuche im Laufe derer es gelang, den Apparat so zu gestalten, daß alle Fehler möglichst ausgeschaltet sind.

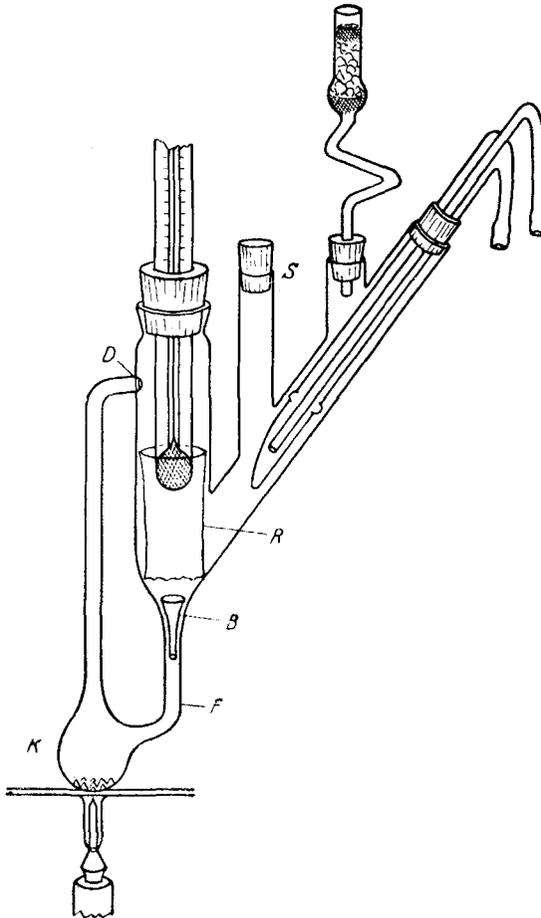
Das Thermometer wird ständig von einer Mischung aus der siedenden Flüssigkeit und ihrem Dampf umspült, so daß eine zeitweilige Überhitzung fast ausgeschlossen ist. Dieses wird erreicht, indem das im Kölbchen K siedende Lösungsmittel nebst Dampf aus einer Düse D ständig gegen das Thermometer gespritzt wird. Die Flüssigkeit fällt in das Siedegefäß durch das Fallrohr F zurück, während sich der Dampf am Kühler kondensiert. Es besteht also ein ständiger Kreislauf. Um zu vermeiden, daß Flüssigkeit zeitweilig den umgekehrten Weg nimmt, befindet sich in dem Fallrohr der kleine Bremskegel B. Die Substanz wird in Pastillenform durch den Tubus S eingeworfen. Verbindung mit der Außenluft besteht durch ein Chlorcalcium-Rohr. Als Siede-Erleichterer dienen ca. 0.3 g Platintetraeder. Bei Verwendung von 4 ccm Lösungsmittel und 15–25 mg Substanz erhält man bei direkter Beheizung mit einem Mikro-Brenner auf einem Asbest-Drahtnetz Werte, deren Fehler meist nicht über –5% liegt. Die Werte fallen meist etwas zu niedrig aus, da immer ein gewisser Teil des Lösungsmittels unterwegs ist, ohne Substanz gelöst zu enthalten, z. B. am Kühler. Eine Molekulargewichts-Bestimmung dürfte mit diesem Mikro-Apparat leichter und schneller auszuführen sein als mit den gebräuchlichen Makro-Siedeapparaten<sup>3)</sup>. Als Schutz gegen Luft-Strömungen genügt ein einfacher Pappzylinder. Die Konstanz ist außerordentlich zufriedenstellend. Wiederholt wurde beobachtet,

<sup>1)</sup> Pregl, Quant. organ. Mikro-analyse, 2. Aufl., S. 194.

<sup>2)</sup> Bull. de l'Acad. Polon. 1924; auf diesen Apparat machte mich Hr. G. Scheibe aufmerksam, dem ich an dieser Stelle auch für seine Ratschläge bestens danke.

<sup>3)</sup> Der Apparat (D. R. G. M. 948287) wird komplett von der Firma Dr. Siebert & Kühn, Kassel, geliefert. Mit jedem einzelnen Stück wird vor der Abgabe eine Probebestimmung ausgeführt, so daß ein einwandfreies Arbeiten gewährleistet ist.

daß die Temperatur  $\frac{3}{4}$  Stdn. und länger auf tausendstel Grade konstant blieb<sup>4)</sup>. Das Thermometer stellt sich nach dem Abkühlen und erneuten Anheizen wieder auf denselben Punkt ein, wenn die Flammenhöhe nicht verändert wurde. Sogar wenn man ein und dasselbe Lösungsmittel nacheinander in verschiedenen Apparaten zum Sieden bringt, ist die Stellung des Thermometers meist die gleiche. Es können auch höher viskose Lösungsmittel, wie Wasser, Eisessig und Pyridin, Verwendung finden. Es sei schließlich noch darauf hingewiesen, daß es bei dem kleinen Apparat außerordentlich auf die richtige Dimensionierung ankommt, wenn gute Konstanz und richtige Resultate erzielt werden sollen.



#### Ausführung der Molekulargewichts-Bestimmung.

Man reinigt zuerst den Apparat mit Bichromat und Schwefelsäure, Wasser und Alkohol sorgfältigst und trocknet am besten unter Einblasen von Luft über einer leuchten-

<sup>4)</sup> Nur bei Verwendung von Chloroform steigt die Temperatur ganz langsam an, was wohl auf einer langsamen Zersetzung des Lösungsmittels beruht. Ist einmal Substanz eingeworfen, hört dieses Ansteigen meist auf.

den Flamme. Nun füllt man etwa 10—15 Platin-tetraeder ein, die man vorher gut ausgeglüht hat. Dann wird der ebenfalls gereinigte und getrocknete Bremskegel eingesetzt. Das Beckmann-Thermometer (Mikro-Beckmann-Thermometer von Dr. Siebert & Kühn) paßt man mittels eines Korkes so ein, daß seine Quecksilberkugel gerade in dem inneren Zylinder verschwindet, so daß sein tiefster Punkt sich also etwa 5 cm unter dem oberen Rande des Apparates befindet. Man achte darauf, daß das Thermometer gut zentriert ist, also überall gleich weit von der Gefäßwand absteht, da sonst Lösungsmittel hängen bleiben kann. Wichtig ist auch, daß die untere Fläche des Korkes sowohl am Thermometer, als auch an der Gefäßwand gut angepreßt ist.

Nun setzt man den Apparat auf ein gutes Asbest-Drahtnetz, auf dem sich bereits der Pappzylinder befindet, der den Apparat gegen kalte Luft-Strömungen schützen soll, und bedeckt mit dem Deckel. Man spanne Apparat und Thermometer fest ein, damit sich seine Lage durch Erschütterungen nicht verändern kann. Außerdem soll der Kühler frei schweben und nirgends die Wand berühren. Man achte auch darauf, daß derselbe in der heißen Jahreszeit nicht mit Feuchtigkeit beschlägt.

Jetzt macht man am besten erst die Tabletten im Gewichte von 15—25 mg, wozu man sich einer Pastillen-Pressen bediene, wie sie Pregl beschreibt. Nur empfiehlt es sich, die Tabletten etwa 2½ mm breit zu machen. Mit einer ausgewogenen Pipette werden 4 ccm Lösungsmittel in den Apparat gegeben und zwar so, daß die Wandung des Tubus nicht befeuchtet wird, derselbe mit einem Kork verschlossen und der Mikro-Brenner entzündet. Für leicht siedende Lösungsmittel, wie z. B. Benzol oder Aceton, bringt man den Brenner 25—30 mm unter dem Drahtnetz an, für schwerer siedende, wie Wasser oder Pyridin, 10—15 mm tiefer. Wichtig ist, daß sich der Brenner genau unter der Mitte des Siedegeäßes befindet und dieses gut auf dem Asbest-Drahtnetz aufsteht. Die Flamme wird mit dem Hahn der Gasleitung bei geöffneter Einstellschraube des Brenners so reguliert, daß die leuchtende Spitze des inneren Kegels das Drahtnetz eben schwach berührt.

Bis zum Konstantwerden vergehen etwa 10—15 Min., die man benutzt, um Substanzproben (2 zu je 15—25 mg bei nicht zu hohem Molekulargewicht und nicht zu kleiner Konstante) in Wägeröhrchen auf 1/10 mg genau abzuwägen (Dies kann auf jeder guten Analysenwaage geschehen, die gestattet, die zehntel Milligramm genau abzuwägen).

Jede Minute wird der Thermometer-Stand kontrolliert. Klopfen vor jeder Ablesung! Ist die Temperatur 5 Min. lang innerhalb zweier tausendstel Grade konstant geblieben, so wird die erste Substanzprobe eingeworfen. 2 Min. danach ist die Temperatur wieder konstant. Wenn die Konstanz 4 Min. erhalten geblieben ist, wirft man die zweite Substanzprobe ein. Nach abermals 2 Min. kann abgelesen werden. Man überzeugt sich auch jetzt davon, ob die Temperatur mindestens 3 Min. konstant bleibt. Die Wägeröhrchen werden zurückgewogen. Die Tetraeder lassen sich nach Herausnahme des Bremskegels am besten durch den seitlichen Ansatz aus dem Apparat schütten. Dauer einer Doppelbestimmung mit Wägungen usw. ca. 30 Min.

$$\text{Berechnung: } \log K/L + \log s + (1 - \log \Delta t) = \log M.$$

Log K/L verschiedener Lösungsmittel: Wasser 11432, Benzol 87751, Alkohol 55937, Chloroform 78533, Eisessig 84853, Aceton 72948, Äther 86489 (spez. Gew. und Konstante aus Pregl, Quant. organ. Mikroanalyse, 2. Aufl., S. 210); Tetrachlorkohlenstoff 88387, Pyridin 83381.

Bei Verwendung von Pyridin und Eisessig ist die Konstanz nicht so gut wie bei anderen Lösungsmitteln. Besonders letzterer neigt sehr dazu, in dem Fallrohr in die Höhe zu siedeln, so daß manchmal überhitzte Spritzer das Thermometer treffen. Man kann sich hier dadurch helfen, daß man die Thermometer-Kugel soweit in die Höhe zieht, daß sie sich 1—2 cm unter der

Düse befindet. Am besten eignen sich Benzol und Wasser für den Apparat als Lösungsmittel. Wenn die Flüssigkeit nur in dem Fallrohr in die Höhe siedet, ohne daß die Düse bläst, und wenn das Thermometer dauernd steigt und sinkt, so ist zu stark geheizt. Dies äußert sich häufig erst nach dem Einwerfen der Substanz. Der Brenner muß dann näher an das Drahtnetz herangebracht und die Flamme entsprechend verkleinert werden.

Beispiele:

Azobenzol (Ber. 182) in Benzol:  $s = 24.36$  mg,  $\Delta_t = 0.105^\circ$ ,  $M = 175$ . —  $s = 15.15$  mg,  $\Delta_t = 0.066^\circ$ ,  $M = 173$ .

Carbazol (Ber. 167) in Benzol:  $s = 12.23$  mg,  $\Delta_t = 0.057^\circ$ ,  $M = 162$ . —  $s = 16.33$  mg,  $\Delta_t = 0.075^\circ$ ,  $M = 164$ .

Harnstoff (Ber. 60) in Wasser:  $s = 31.16$  mg,  $\Delta_t = 0.065^\circ$ ,  $M = 62$ . —  $s = 32.88$  mg,  $\Delta_t = 0.062^\circ$ ,  $M = 64$ .

### 344. I. Gasopoulos: Ein Beitrag zur Kenntnis der Reaktionen, die Pinen von Nopinen unterscheiden.

(Eingegangen am 19. Juni 1926.)

Das  $\beta$ -Pinen oder Nopinen unterscheidet sich bekanntlich von  $\alpha$ -Pinen durch die Stellung der doppelten Bindung. Es sollten also die daraus entstandenen Additionsprodukte verschieden sein und infolgedessen zur Charakterisierung der beiden Isomeren dienen können. Tatsächlich aber führen die meisten Additionsreaktionen der beiden Pinene, wie mehrere Forscher bewiesen haben, zu den gleichen Anlagerungsprodukten, so daß einer solchen Unterscheidung Schwierigkeiten im Wege stehen. Durch Salzsäure z. B. erhält man aus beiden Pinenen das gleiche Hydrochlorid, durch verd. Schwefelsäure das gleiche Terpin usw.

Als Reaktion, die speziell zur Charakterisierung der beiden Isomeren dienen könne, ist die Oxydation mit Kaliumpermanganat vorgeschlagen worden, bei der Pinen zu Pinonsäure und Nopinen zu Nopinsäure oxydiert wird<sup>1)</sup>. Ferner wurde auch das Nitrosylchlorid empfohlen, das sich an Pinen unter Bildung von Pinen-Nitroschlorid anlagert, mit Nopinen aber kein Additionsprodukt bildet.

In der vorliegenden Arbeit machen wir zwecks Unterscheidung der beiden Isomeren von der Eigenschaft des Pinens Gebrauch, unter bestimmten Bedingungen viel schneller als Nopinen durch Quecksilberacetat oxydiert zu werden, während Nopinen Quecksilber-Additionsprodukte bildet, die leicht isoliert werden können. Dieser Unterschied wird sofort ersichtlich, wenn man auf eine kalte alkohol. Quecksilberacetat-Lösung Pinen bzw. Nopinen einwirken läßt. Hierbei scheidet das erstere sofort Mercuroacetat ab, während das letztere auch nach 2–3 Tage langem Stehen klar bleibt. Die Nopinen-Lösung zeigt dann keine Quecksilberreaktion mehr, woraus zu schließen ist, daß es Additionsverbindungen gebildet hat. Die Oxydationsprodukte des Pinens durch Quecksilberacetat sind von Henderson und Agnew<sup>2)</sup> untersucht worden, die hierbei Sobrerol und Oxy-hydrocarvon erhalten haben.

<sup>1)</sup> Wagner, B. **27**, 2270 [1894], **29**, 881 [1896]; Wallach, A. **356**, 228 [1907].

<sup>2)</sup> Soc. **95**, 289 [1909].