

wurden nach ca. 75 Stdn. nur 250 ccm Wasserstoff verbraucht. Jodzahl des hydrierten Produkts: 86.8.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß der Kohlenwasserstoff des Unverseifbaren der Sheabutter, einen Kautschuk-Kohlenwasserstoff, vielleicht Karité-Kautschuk, darstellt. Er dürfte wohl auch die zähe Beschaffenheit dieses Fettes verursachen, die bisher⁵⁾ durch die Beimengung einer Wachsart erklärt wurde.

169. Josef Pirsch: Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Universitäts-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 30. März 1932.)

Ein sehr einfaches, dabei elegantes Verfahren der Molekulargewichts-Bestimmung organischer Substanzen wurde 1922 von Karl Rast¹⁾ beschrieben. Campher zeigt, wie keine Substanz auch nur annähernd, eine außergewöhnlich hohe molare Schmelzpunkts-Erniedrigung 40.0, so daß ein gewöhnliches Thermometer zur Ermittlung der Schmelzpunkts-Differenz benutzt werden kann. Rast verwendet einen der gebräuchlichen Schmelzpunkts-Bestimmungsapparate; auch sonst sind die Behelfe bei der Analysen-Durchführung sehr einfach. Ein großer Nachteil der Rastschen Methode ist, daß einzige und allein nur Campher als Lösungsmittel Verwendung findet. Pregl selbst schreibt: „So verblüffend die Einfachheit (der Rastschen Methode) anmutet, so sind, da keine Auswahl an Lösungsmittel gegeben ist, durch eine etwa geringe Löslichkeit des zu untersuchenden Körpers im Campher dieser Untersuchungsart Grenzen gezogen.“

A. Zinke verwendete daher an Stelle von Campher bei der Untersuchung der schwer löslichen und hochschmelzenden Anthrachinone und Perylen-Derivate den Kohlenwasserstoff Perylen²⁾ als Lösungsmittel, der die Gefrierpunktsskonstante 25.7 zeigt; Pastak benützte mit Vorteil 2,4,6-Trinitro-toluol³⁾ als Solvens für Polynitroverbindungen, jedoch beträgt bei diesem Lösungsmittel die molare Depression nur 11.5.

Überdies konnte ich im Verlaufe mehrerer Untersuchungen die Erfahrung machen, daß die Rastsche Campher-Methode nicht immer richtige Werte bei der Molekulargewichts-Bestimmung liefert, weil bei dem hohen Schmelzpunkt des Camphers (175—179°) sehr oft die Möglichkeit einer Molekül-Spaltung der zu untersuchenden Substanz besteht.

Es war daher ein Bedürfnis gegeben, Stoffe ausfindig zu machen, die, wie es bei Campher der Fall ist, eine hohe molare Schmelzpunkts-Erniedrigung zeigen, jedoch einen niedrigen Schmelzpunkt besitzen. Es gelang mir, mehrere Vertreter der hydro-aromatischen Reihe aufzufinden, die den gestellten Forderungen, wie starke Schmelzpunkts-Depression, gutes Lösungsvermögen, wie, zum Teil wenigstens, niedrige Lage der Schmelzpunkte Genüge leisten. Ja, bei einigen Lösungsmitteln ist die molare Schmelzpunkts-Erniedrigung so groß, wie sie bisher noch nicht gefunden werden konnte. Die nachstehende Tabelle zeigt, mit welcher Genauigkeit die Bestimmungen durchführbar

¹⁾ Hefter, Bd. II, S. 691.

²⁾ Karl Rast, B. 55, 1053, 3727 [1922]. ²⁾ B. 58, 2388 [1925].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 39, 82; C. 1926, I 2721.

sind, und wie besonders hoch die Werte der molekularen Schmelzpunkts-Erniedrigung liegen, die aus den beobachteten Depressionen nach der bekannten Gleichung: $E = M L/S \cdot \Delta \cdot 1/1000$ berechnet werden:

Lösungsmittel (L)	Testsubstanzen (S)	Beobachtete Depression (Δ)	Molare Schmelzpunkts-Erniedrigung (E)
Camphen (Schmp. 49°):			
In 11.785 mg	0.999 mg Naphthalin	20.3°	30.67
.. 12.477 ..	1.189 .. Äthyl-β-naphthyl-äther	17.2°	31.06
.. 9.527 ..	0.708 .. Diphenylamin	13.8°	31.41
.. 11.405 ..	1.065 .. Methyl-β-naphthyl-äther	18.1°	30.64
.. 12.771 ..	1.116 .. Äthyl-β-naphthyl-äther	15.8°	31.12
.. 24.100 ..	1.108 .. Piperonal	9.6°	31.33
.. 9.612 ..	0.876 .. Azobenzol	16.0°	31.97
Pinen-chlorhydrat (Schmp. 124°):			
In 11.730 mg	1.169 mg Diphenylamin	26.7°	45.30
.. 9.737 ..	0.864 .. Naphthalin	31.2°	45.03
.. 5.476 ..	0.546 .. Methyl-β-naphthyl-äther	29.0°	45.98
Pinen-dibromid (Schmp. 170°):			
In 9.114 mg	0.810 mg Kodeinon	24.2°	80.64
.. 9.754 ..	0.521 .. Piperonal	28.5°	80.06
.. 7.064 ..	0.651 .. Äthyl-β-naphthyl-äther	43.3°	80.86
.. 10.144 ..	1.044 .. Brom-kodein	22.0°	80.75
.. 9.567 ..	0.871 .. Azobenzol	40.8°	81.61
.. 7.435 ..	0.662 .. Naphthalin	56.0°	80.54
Borneol (Schmp. 204°):			
In 7.205 mg	0.527 mg Anthracen	14.8°	36.03
.. 8.524 ..	0.607 .. Methyl-β-naphthyl-äther	16.0°	35.52
.. 8.699 ..	0.791 .. Azobenzol	18.0°	36.05

Das Lösungsmittel Camphen wurde nach der Vorschrift von Wallach⁴⁾ dargestellt; es eignet sich infolge seines tiefen Schmelzpunktes von 49° namentlich zur kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmung leicht zersetzlicher oder flüchtiger Stoffe. Mittelwert der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung für Camphen: 31.08. — Pinen-chlorhydrat, aus dem α-Pinen⁵⁾ dargestellt, besitzt im Gegensatz zum isomeren Bornylchlorid ein sehr schwer bewegliches Halogenatom und wird aus diesem Grunde in vielen Fällen als indifferentes Lösungsmittel zu benutzen sein. E = 45.4. — Besonders brauchbar als Lösungsmittel hat sich Pinen-dibromid erwiesen, das sich durch die ungewöhnlich hohe Molardepression E = 80.9 auszeichnet. Im Pinen-dibromid sind die beiden Bromatome überaus fest gebunden; auch durch mehrstündigtes Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge tritt keine Halogen-Abspaltung ein. — Dieselbe molare Schmelzpunkts-Erniedrigung von 35.8 für Borneol, zeigt Iso-borneol; jedoch ist Borneol infolge

⁴⁾ Wallach, A. 230, 233.

⁵⁾ Wallach, A. 289, 5; Frankforter, Frary, Journ. Amer. chem. Soc. 28, 1461; Dtsch. Reichs-Pat. 175662 u. 182044. ⁶⁾ Wallach, A. 264, 4.

größerer Beständigkeit dem Iso-borneol als Lösungsmittel für kryoskopische Untersuchungen vorzuziehen,

Die praktische Durchführung der Molekulargewichts-Bestimmung erinnert teilweise an die Rast-Methode mit Campher als Lösungsmittel. In eine ca. 5 cm lange Capillare, deren lichte Weite am zugeschmolzenen Ende 3 mm beträgt, und die gegen das offene Ende etwas konisch erweitert ist, wird zuerst die zu untersuchende Substanz in einer Menge von 0.5—1.1 mg eingewogen, hierauf werden nach Abwarten der Gewichtskonstanz 8—12 mg Lösungsmittel zugesetzt. Dabei verfährt man so daß die Schmelzpunkts-Capillare immer nur mit der Pincette gehalten wird und entgegen der Rast-Beschreibung das Lösungsmittel in die Capillare nicht gestopft, sondern in kleinen, körnigen Aggregaten durch Auffallenlassen des Schmelzpunktsröhrens auf eine Marmorplatte das Solvens auf den flach abgeschmolzenen Boden der Capillare gebracht wird. Dadurch wird jede Möglichkeit eines Anklebens der Lösungssubstanz an die Wand des Schmelzpunktsrohres vollkommen ausgeschaltet. Zugeschmolzen, wird das Schmelzpunktsrohr — rationeller gleich zwei — wie zu einer gewöhnlichen Schmelzpunkts-Bestimmung an dem Thermometer befestigt. Da ein großer Teil der von mir verwendeten Lösungsmittel unter 100° schmilzt, so wird mit Vorteil ein Wasserbad verwendet, das folgende Form aufweist: Ein Glaszylinder von 8 cm Durchmesser und 14 cm Höhe ist mit einem ca. 1 $\frac{1}{2}$ cm hohen und 24 mm breiten Tubus-Ansatz versehen, der sich im nächsten Abstand vom Zylindermantel 14 mm entfernt befindet. Das Glasgefäß ist 12—13 cm hoch, also fast ganz mit Wasser gefüllt und steht auf zwei Draht-Asbestplatten auf, die beide in der Mitte um 90° abgeknickt sind. Die Asbestplatten sind mit ihren abgeknickten Teilen in einem Abstande von 1 $\frac{1}{2}$ cm einander zugekehrt, wodurch eine Wärme-Übertragung von einem Drahtnetz zum anderen fast völlig verhindert wird. Wenn nunmehr das eine Asbest-Drahtnetz erhitzt wird, kommt es im Gefäß zur Ausbildung einer Konvektions-Strömung, die so gerichtet ist, daß vollkommen parallel zum tief eingesetzten Thermometer das Wasser von oben her nach abwärts streicht. Bei dieser Versuchs-Anordnung ist es infolge der großen Menge von Bad-Flüssigkeit (600 ccm) ein Leichtes, die Temperatur stetig und überaus langsam (0.2° pro Min.) ansteigen zu lassen. Ungefähr 2° unterhalb des Schmelzpunktes wird das Thermometer mit den seitlich durch einen schmalen Gumiring angebrachten Schmelzpunkts-Bestimmungsröhrchen in ein anderes Wasserbad getaucht, dessen Temperatur ungefähr 5—10° oberhalb des erwarteten Schmelzpunktes liegt. Durch dieses schwache Überhitzen, sowie durch nun folgendes leichtes Schwenken des Thermometers in horizontaler Lage wird der Inhalt des Schmelzpunktsrohres vollständig homogen gemacht, was auch bei Substanzen, die langsamer in Lösung gehen, nach wiederholtem Überhitzen und Schwenken sicher erreicht wird. Nunmehr läßt man den Inhalt durch lotrechtes Einsenken des Thermometers in das ca. 10° über den Schmelzpunkt erhitzte Wasserbad zu einer meist 2 mm hohen Flüssigkeits-Säule niederschmelzen, übersetzt hierauf rasch das Thermometer in jenes Wasserbad, in dem nunmehr die Schmelzpunkts-Bestimmung durchgeführt wird. Ist die Temperatur der Badflüssigkeit nur 1—2° tiefer als der Schmelzpunkt des Rohr-Inhaltes späterhin gefunden wird, so ist das Krystallisat im Schmelzröhren, das ähnlich wie bei Campher an tauendes Eis erinnert, so feingitterig in der Schmelze verteilt, daß bei langsamem Temperatur-Anstieg, also bei

0.2° pro Min., dem feinen Krystallnetz genügend Gelegenheit geboten ist, ohne Überhitzen in Schmelze zu gehen. Durch diese Art der Analysen-Durchführung kommt man dem wahren Schmelzpunkt äußerst nahe, oder es findet, was diesem erwünschten Effekt gleichkommt, keine nennenswerte Entmischung der Schmelze infolge örtlich getrennter Verteilung zwischen der flüssigen und festen Phase statt. Ein weiterer Vorteil ist noch der, daß das feine Krystallgitter, das stofflich nur aus Lösungsmittel bestehen darf, so charakteristisch ist, daß es in fast allen Fällen von eventueller Krystall-Ausscheidung des zu lösenden Körpers leicht zu unterscheiden ist. Als Schmelzpunkt ist jener Wärmegrad anzusehen, bei dem gerade die letzten Krystallfäden verschwinden. Die Schmelzpunkts-Bestimmung kann und soll mehrmals wiederholt werden. Zur genauen Beobachtung sind gute Belichtung des Objekts, sowie eine scharfe Lupe notwendig.

Durch die Verwendungs-Möglichkeit mehrerer Lösungsmittel zum Zwecke kryoskopischer Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen ist man nunmehr imstande, den zu untersuchenden Stoff mit Zuhilfenahme verschiedener Lösungsmittel zu analysieren. Bei Übereinstimmung der Analysen-Werte kann dann wohl mit großer Sicherheit auf das Molekulargewicht der untersuchten Substanz geschlossen werden.

Die Beschreibung weiterer Lösungsmittel mit hohen Molardepressionen erfolgt in nächster Zeit.

170. Josef Pirsch: Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen von Flüssigkeiten.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Universitäts-Laborat. in Wien.]
(Eingegangen am 30. März 1932.)

Alle bisher bekannten Methoden der Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen weisen den Nachteil der beschränkten Anwendungsmöglichkeit auf, daß nur feste, schwerflüchtige Körper analysiert werden können. So schließen die verschiedenen Modifikationen der Methode der isothermen Destillation von Barger¹⁾ alle Verbindungen mit merklichem Dampfdruck von einer analytischen Behandlung aus, da gerade bei dieser Art der Molekulargewichts-Bestimmung die Nichtflüchtigkeit des zu analysierenden Stoffes neben der Löslichkeit die wichtigste Voraussetzung zur Erzielung einwandfreier Analysenwerte bildet. Houben²⁾ hat wohl die Rastsche Campher-Methode auf Flüssigkeiten mit verhältnismäßig hohem Siedepunkt erweitert, doch kann man diese Analysen-Durchführung hinsichtlich der großen Einwagen von Lösungsmitteln nicht als Mikro-methode ansprechen.

Durch das Auffinden von Lösungsmitteln mit hohen molekularen Schmelzpunkts-Depressionen und tiefliegender Schmelzpunkte, worüber ich in der voranstehenden Mitteilung berichtet habe, war die Voraussetzung gegeben, die exakte Durchführung der Molekulargewichts-Bestimmungen auch auf Flüssigkeiten mit großer Dampftension auszudehnen. So konnte

¹⁾ Barger, B. 37, 1754 [1904]; Rast, B. 54, 1979 [1921]; Schwarz, Monatsh. Chem. 54, 929; Berl.-Heft, A. 478, 235 [1930]; Singer, A. 478, 246 [1930].

²⁾ Houben, Journ. prakt. Chem. [2] 105, 27.