

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.

unter anderem bei der Größen-Bestimmung der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung von Camphen sogar mit Äthyläther als Testsubstanz der noch gute Wert von 30.4 statt 31.08 erhalten werden. Dabei gestattet die Methode, die Analyse einwandfrei mit Mikro-mengen durchzuführen; im vorhin genannten Fall gelangten 0.406 mg Äther und 18.523 mg Lösungsmittel zur Anwendung.

Die Anordnung, wie sie Pregl zur Durchführung genauer Einwagen und verlustloser Analyse von Flüssigkeiten mit großem Dampfdruck beschreibt, kann bei der Substanz-Einwage für Molekulargewichts-Bestimmungen nicht angewendet werden. Anstatt durch Einsmelzen Substanzverluste bei der Einwage unmöglich zu machen, ist es bei der Mikro-Molekulargewichts-Bestimmung notwendig, für eine ungehinderte Kommunikation der Flüssigkeit nach außen hin bei gleichzeitigem Ausschalten jeglichen Gewichtsverlustes von allem Anfang an zu sorgen. Das Ausschalten jeder Verdunstungs-Möglichkeit wird folgendermaßen erreicht: Eine einseitig zugeschmolzene Capillare mit ca. 1 mm lichter Weite wird in einem Abstand von 8—9 mm vom zugeschmolzenen Ende zu einer überaus feinen Capillare ausgezogen. Diese Haar-Capillare selbst soll ungefähr 10 mm lang sein. Man taucht die Capillare mit ihrem haarförmigen Auszug in ein kleines hohes Schälchen, das einige Millimeter hoch mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist, und aus welchem Gefäß die Capillare mit ihrem breiten Teil ungefähr 6 mm herausragen soll. Wenn man nunmehr den aus dem Schälchen herausragenden Capillarteil mit einer erwärmten Platinpinzette erfaßt, die Capillare für einige Sekunden emporhebt, dann wieder mit der Spitze nach abwärts in die Flüssigkeit eintaucht, so kann im selben Volumenausmaß, als infolge Erhitzens des breiten Capillarendes durch die heiße Pinzette Luft ausgetrieben wird, Flüssigkeit beim Wiederabkühlen in die Capillare eingesaugt werden. Läßt man so viel Flüssigkeit aufsaugen, daß der kegelförmig nach oben erweiterte Teil der Capillare $1-1\frac{1}{2}$ mm hoch mit Flüssigkeit erfüllt ist, so wird die Capillare mit einer Beinpinzette vom Näpfchen weggehoben, so daß an Stelle von Flüssigkeit Luft im Volumen von ca. 2 cmm durch die haarfeine Capillare in den bauchig erweiterten Teil nachgesaugt wird. Die überaus schmale und dabei verhältnismäßig hohe Luft-Säule in der Haar-Capillare, diese Luft-Polsterung, verhindert in geradezu idealer Weise ein Entweichen von Flüssigkeiten in Dampfform. Legt man nach kurzer Zeit die so mit Flüssigkeit gefüllte Capillare auf die Schale einer Mikro-wage, so ist nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Liegenlassen der Capillare auch bei Äther als Füllmaterial nicht die geringste Gewichtsabnahme zu bemerken.

An dieser Stelle will ich erwähnen, daß in der oben geschilderten Weise Flüssigkeiten auch für Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen, für Halogen-, Schwefel- und Stickstoff-Bestimmungen abgewogen werden können. Nur ist dabei der bauchige Teil der Capillare etwas größer zu wählen, da für diese Mikro-Bestimmungen eine 7—10-fach größere Einwage zu erfolgen hat. Ein nachträgliches Abknipsen der Capillaren-Spitze, wie es Pregl bei der vollständig geschlossenen Capillare vorzunehmen hat, kommt nicht in Betracht, was wohl als ein Vorteil meiner Einfüllmethode zu bewerten ist. Überhaupt kommt während der ganzen Analysen-Vorbereitung die Capillare mit den Fingern oder mit der wärmenden Hand gar nicht in Berührung.

Die so mit der zu analysierenden Flüssigkeit gefüllte Capillare wird bei der Mikro-Molekulargewichts-Bestimmung mit der feinen Spitze nach abwärts in das Schmelzpunktsrohr fallen gelassen, in welchem sich bereits das eingewogene Lösungsmittel befindet. Bei der Analyse von Flüssigkeiten ist jedoch das Schmelzpunktsrohr 7 cm lang zu wählen. Es soll also 2 cm länger sein als das Schmelzpunktsrohr für Analysen fester Körper. Dadurch kann bei nun folgendem raschen Zuschmelzen des Röhrchens jede Wärmeleitung und -Strahlung auf jene Stelle hin, an der sich die feine Capillare befindet, ausgeschaltet werden. Sollte aber trotzdem beim Zuschmelzen des Schmelzpunkts-Bestimmungsrohres ein Austreten von Flüssigkeit aus der Haar-Capillare erfolgen, so bedingt dies, wie die Erfahrung gezeigt hat, auch keinen Fehler, da sich die verdampfende Flüssigkeit nicht rasch genug durch den Raum des Schmelzpunktsrohres ausbreiten kann. Um eine vollständige Durchmischung der Analysensubstanz mit dem Lösungsmittel zu erreichen, geht man wie folgt vor: Durch schwaches Erhitzen des bauchigen Teiles der haarförmig ausgezogenen Capillare mittels eines Mikro-brenners wird der Capillaren-Inhalt auf das Lösungsmittel hin austreten gelassen. Gleich darauf wird durch gelindes Erwärmen jener Stelle, an der sich das Solvens befindet, dieses zum Schmelzen gebracht, während zur selben Zeit der erweiterte Teil der haarförmig ausgezogenen Capillare sich wieder abkühlt, so daß durch die feine Capillare Lösungsmittel eingesaugt wird. Wiederholt man denselben Vorgang noch 2-mal, so ist die Gewähr gegeben, daß gleichmäßige Durchmischung der zu untersuchenden Verbindung mit dem Lösungsmittel eingetreten ist. Dies kann eindeutig daran erkannt werden, daß bei der nun folgenden Schmelzpunkts-Bestimmung am Wasserbade³⁾ der Moment des Auflörens der letzten Kryställchen sowohl in der Capillare als im Schmelzpunktsrohr gleichzeitig erfolgt.

Auch ölige, dickflüssige Substanzen konnte ich durch einen kleinen Kunstgriff der Analyse zugänglich machen. In einem 8–9 cm langen, einseitig zugeschmolzenen Röhrchen, das höchstens 2½ mm breit sein darf, befindet sich, genau zentriert, ein ungefähr 0.7 mm starkes Glasstäbchen. Dasselbe ragt mit seiner Spitze so weit über den Rand des Glasröhrchens heraus, als das genau in der Mitte sitzende Stäbchen vom umhüllenden Glasrohr entfernt ist, also 1–1½ mm. Durch vorsichtiges, seichtes Eintauchen der Stäbchen-Spitze in eine ölige Substanz bleibt am Stäbchen so viel Substanz haften, als zur Durchführung der Analyse erforderlich ist. Zur besseren Handhabung wird das Einführungs-Röhrchen, wie ich dieses kleine Glasgerät nennen möchte, mit dem Daumen und Zeigefinger der rechten Hand am zugeschmolzenen Ende gehalten. Bei aufgestütztem Ellenbogen wird das Einführungs-Röhrchen mit anhaftender Substanz in das 5 cm hohe Schmelzpunkt-Bestimmungsrohr bis zum Boden desselben bei fast lotrechter Lage eingesenkt. Das Rohr wird wie immer auch hier mit einer Beinpinzette gehalten. Ein Beschmieren der Glaswand des Schmelzpunktsrohres mit ölicher Substanz kann durch die Verwendung des Einführungs-Röhrchens nicht erfolgen; nur der Boden des Schmelzpunktsrohres wird — wie ja erwünscht ist — mit der Ölsubstanz benetzt. Nach Wägung des Öles erfolgt in der schon früher erwähnten Weise die Einwage des Lösungsmittels.

³⁾ Die genaue Ausführung derselben ist beschrieben in der voranstehenden Mitteilung.

Im nachstehenden sind einige Analysen-Angaben angeführt, die die Brauchbarkeit der Methode veranschaulichen sollen. Es wurden mit Absicht Substanzen mit sehr tiefen Siedepunkten gewählt, die auch bei äußerst geringen Mengen sehr gute Werte liefern. Als Lösungsmittel wurde „Camphen“ mit der molekularen Schmelzpunkts-Erniedrigung $E = 31.08$ verwendet:

Chloroform .	1.279 mg in	14.982 mg Lösgs.-Mittel:	$\Delta = 22.3^0$;	gef. M	119.0, ber. M	119.4.
Äthylacetat	0.660 „ „	11.585 „ „	$\Delta = 19.8^0$;	„ „	89.4, „ „	88.1.
Benzol ...	0.668 „ „	14.269 „ „	$\Delta = 18.5^0$;	„ „	78.6, „ „	78.0.
Schwefel-						
kohlenstoff	0.807 „ „	14.549 „ „	$\Delta = 22.0^0$;	„ „	78.3, „ „	76.1.
Toluol	0.975 „ „	13.818 „ „	$\Delta = 23.7^0$;	„ „	92.5, „ „	92.1.
Pyridin	0.607 „ „	13.482 „ „	$\Delta = 17.1^0$;	„ „	81.8, „ „	79.1.
Xylol	0.969 „ „	12.824 „ „	$\Delta = 22.5^0$;	„ „	104.4, „ „	106.1.

Besonders in serienmäßig durchgeführten Analysen sind bei geringem Zeitaufwand die Ergebnisse sehr zufriedenstellend. So konnten mit Mikromengen Messungen des Durchschnitts-Molekulargewichtes bei Erdölen, und zwar auch bei tiefsiedenden Fraktionen, mit großer Genauigkeit durchgeführt werden.

171. W. Borsche und R. Manteuffel: Über Oxalo-sorbinsäure-diäthylester.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. April 1932.)

Crotonsäure-äthylester kann nach Lapworth¹⁾ mit Oxalester durch Natriumäthylat zu Oxalo-crotonsäure-diäthylester, $H_5C_2O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$ (I), kondensiert werden. Aus Überlegungen über die Verteilung der Affinität in ungesättigten Verbindungen, die der eine von uns vor einer Reihe von Jahren veröffentlicht hat²⁾, war abzuleiten, daß sich auch die Ester der Sorbinsäure dieser Reaktion zugänglich erweisen würden. Das ist in der Tat der Fall. Sorbinsäure-äthylester und Äthylloxalat lassen sich, namentlich wenn man an Stelle des Natrium-äthylats nach dem Vorgang von W. Wislicenus Kaliumäthylat als Kondensationsmittel benutzt, so glatt zu Oxalo-sorbinsäure-diäthylester (Keto-1-hexadien-3,5-dicarbonsäure-1,6-diäthylester), $H_5C_2O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$ (II), vereinigen, daß wir uns ohne große Mühe das Material für die eingehende Untersuchung dieses interessanten Stoffes beschaffen konnten. Über ihre Ergebnisse, sowie über das Verhalten anderer Verbindungen vom Typus $R \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot R'$ bei der Kondensation mit Säure-estern gedenken wir in einiger Zeit zusammenfassend zu berichten. Heute möchten wir nur noch erwähnen, daß es uns bisher nicht möglich war, Oxalo-sorbinsäure-ester katalytisch mit befriedigender Ausbeute zu α -Keto-korksäure-ester, $H_5C_2O_2C \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2C_2H_5$, zu reduzieren. Denn als wir die mit kolloidalem Pd versetzte Äthanol-Lösung des Esters mit Wasserstoff sättigten, erhielten wir, neben einem Gemisch von Keto- und Oxy-korksäure-ester, erhebliche Mengen eines fast 100° höher siedenden Produktes, das vermutlich durch pinakon-artigen Zusammen-

¹⁾ C. 1900, II 173.

²⁾ A. 375, 145 [1910].