

2,3-Di-O-methyl-D-fucose (IX) aus dem Gemisch von VII und VIII. 180 mg rohes Gemisch von VII und VIII wurden in 2 ml Me mit ca. 100 mg RANEY-Nickel bei 20° in H₂-Atmosphäre geschüttelt. Innerhalb 2 Std. wurden 0,8 ml 4-proz. methanolische NaOH zugetropft²⁰). Nach Filtration wurde das Filtrat mit CO₂ neutralisiert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit abs. Alk ausgezogen und die Lösung erneut im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde im Molekularkolben bei 0,05 Torr bis 150° Badtemperatur destilliert. Vom Destillat (88 mg) wurden 80 mg wie oben mit 2,5 ml 10-proz. HCl hydrolysiert. Der erhaltene rohe Zucker (67 mg) zeigte im Pchr wieder 3 Flecke. Nach zweimaliger Destillation wurden 45 mg farbloser Sirup erhalten, $[\alpha]_D^{25} = +92,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1$ in W). Er zeigte im Pchr nur einen Fleck mit gleicher Laufstrecke wie das durch LiAlH₄-Reduktion bereitete Präparat.

Die Mikroanalysen wurden unter der Leitung von Herrn E. THOMMEN im Mikrolabor unseres Instituts ausgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Herstellung von reiner 2,3-Di-O-methyl-D-fucose aus 2,3-Di-O-methyl- β -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ wird beschrieben. Der amorphe Zucker liess sich als krist. 2,3-Di-O-methyl-D-fuconsäure-phenylhydrazid, sowie als 2,3-Di-O-methyl-D-fuconsäureamid charakterisieren.

Institut für Organische Chemie
der Universität Basel

180. Ein Mischungskalorimeter mittlerer Genauigkeit für kleine Flüssigkeitsmengen

von H. Arm

(1. VI. 62)

Bei thermodynamischen Untersuchungen binärer Systeme aus organischen Flüssigkeiten stellte sich das Problem, Mischungswärmen kleiner Mengen von ca. 1–4 ml unter Ausschluss von Verdampfungsfehlern zu messen. Diese Fehler können vermieden werden, wenn das Vermischen der beiden Komponenten bei Abwesenheit einer Dampfphase, z. B. unter Quecksilber, ausgeführt wird. Vorrichtungen dieser Art, teils für grössere Substanzmengen, teils mit Einrichtungen zur Zertrümmerung von Glaspullen unter Quecksilber, sind verschiedentlich publiziert worden¹). Das in dieser Arbeit beschriebene Kalorimeter besitzt eine unter Quecksilber kippbare Glocke.

Die Fig. 1 zeigt einen schematischen Querschnitt durch das Instrument. Die Mischvorrichtung ist vollständig aus rostfreiem Stahl gearbeitet und hochglanzpoliert. Sie besteht aus einer festen Glocke G 1, welche in ihrem oberen Teil, zentral angeordnet, einen unten geschlossenen Stutzen S zur Aufnahme der Kalorimeterheizung enthält. Unten in der Glocke G 1 befindet sich eine kleine bewegliche Glocke G 2 von 1,5 ml Inhalt, welche um eine in G 1 gelagerte Achse mit Hilfe eines Hebels H gekippt werden kann. Die Mischvorrichtung ist am Deckel D des Kalorimeters befestigt und vollständig in Quecksilber (Hg) eingetaucht. Der Quecksilbermeniskus kann mit einem Überlaufrohr immer auf gleiche Höhe eingestellt werden. In der Bodenplatte P sind zwei Führungsbohrungen B so angeordnet, dass die Nadelspitze einer Injektionsspritze in die obersten Punkte der

¹) Siehe z. B.: H. BRANDT, Z. physikal. Chem. 2, 104 (1954); S. N. BHATTACHARYA u. Mitarbeiter, Indian J. Phys. 33, 36 (1959); J. A. LARKIN u. Mitarbeiter, J. chem. Soc. 1961, 3425.

Glocken G 1 und G 2 eingeführt werden kann. Eine Gummimembran M zwischen Quecksilber und Bodenplatte dient, auch wenn sie viele Male mit der Nadel durchstochen wird, als quecksilberdichter Verschluss. Mit dem Rührer R kann im konischen Teil von G 1 gerührt werden.

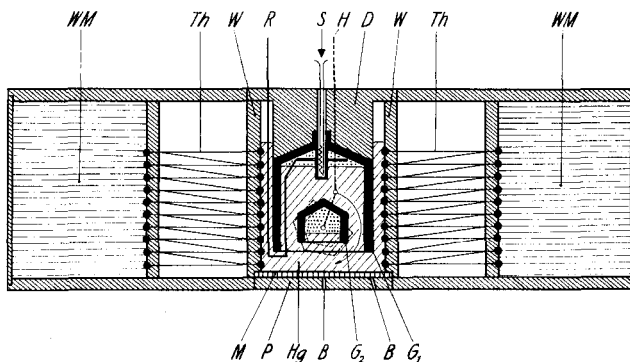


Fig. 1. Schematischer Querschnitt durch das Mischungskalorimeter (Erklärungen der Abkürzungen im Text)

Zum Einwägen und Einfüllen der Komponenten dient eine Injektionsspritze. Es zeigte sich, dass käufliche Ganzglasspritzen wegen ihrer nicht reproduzierbaren hohen Verdunstung (ca. $2,5 \cdot 10^{-3}$ g Aceton pro Minute bei Zimmertemperatur) nicht verwendet werden können. Aus einem KPG-Rohr von 10 mm Durchmesser und Teflon wurde nach Fig. 2 eine Spritze konstruiert, welche, mit Aceton gefüllt, überhaupt keine mit der Analysenwaage feststellbare Gewichtsabnahme zeigte. Die Verdunstung muss danach unter $1 \cdot 10^{-8}$ g pro Minute liegen. Wichtig ist die Gestalt des Stempels, eines Teflonzylinders, in welchen auf der Drehbank mit einem schmalen Abstechstahl Rillen geschnitten wurden. Auf der Kante zwischen Zylindermantel und jeder Rille entstand dabei ein winziger Grat aus Teflon, welcher die noch bestehenden kleinsten Unterschiede zwischen Glas- und Zylinderdurchmesser vollständig ausfüllt und so eine ausgezeichnete Abdichtung gegen Flüssigkeiten ergibt. Die Nadel, ein käufliches Modell von 0,6 mm Aussendurchmesser und 80 mm Länge, von welcher der Metallschliff am hinteren Ende entfernt wurde, ist im Teflonstopfen vorne an der Spritze in eine Bohrung von 0,5 mm Durchmesser eingequetscht. Die Nadelspitze kann mit einer Teflonkappe verschlossen werden.

Füllen des Kalorimeters: Durch eine Öffnung im Deckel D wird solange Quecksilber eingegossen, bis es durch das Überlaufrohr abfließt. Die Luft, welche sich jetzt noch in den beiden Glocken G 1 und G 2 befindet, wird mit der Spritze vollständig abgesaugt, dann wird wieder Quecksilber bis zum Überlauf nachgefüllt. Nun wird die eine Komponente mit der Spritze eingewogen und in eine Glocke eingefüllt. Sie sammelt sich wegen des grossen Dichteunterschiedes gegenüber Quecksilber im obersten Teil der Glocke an. Es konnte experimentell nachgewiesen werden, dass der Flüssigkeitsfilm, welcher zwangsläufig aussen an der obersten Partie der Nadel entsteht, beim Zurückziehen derselben quantitativ an der Grenzfläche Flüssigkeit/Quecksilber zurückgehalten wird und so zu keiner Verfälschung der Wägedaten führen kann. Nach dem Zurückwägen und Reinigen der leeren Spritze wird die zweite Komponente analog in die andere Glocke eingefüllt. Die Differenzwägungen können auf der Analysenwaage auf 0,1 mg genau ausgeführt werden.

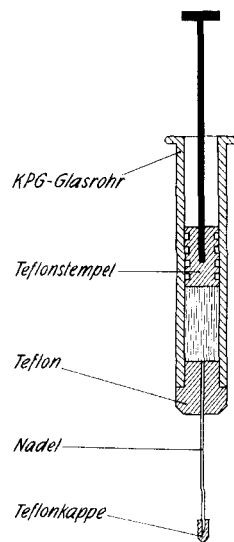


Fig. 2. Injektionsspritze zum Einwägen und Einfüllen der Komponenten

Das Kalorimeter befindet sich in einem dreiteiligen Luft-Schachtelthermostaten, in dessen äusserstem Mantel die Luft umgewälzt und auf $25,00^\circ \pm 0,01^\circ$ konstant gehalten wird. Die Laboratoriumstemperatur beträgt $24,2^\circ \pm 0,2^\circ$. Mit dieser Anordnung kann die Temperatur im Kalorimeter auf $\pm 2 \cdot 10^{-4}^\circ$ konstant gehalten werden.

Ist das Temperaturgleichgewicht im Kalorimeter erreicht, so wird der Hebel H betätigt, wodurch die Flüssigkeit aus der Glocke G 2 in die Glocke G 1 steigt. Mit Hilfe des Rührers R werden die Komponenten vermischt. Die durch das Rühren erzeugte Reibungswärme ist vernachlässigbar klein. Beim Arbeiten mit viskosen Flüssigkeiten muss unbedingt beachtet werden, dass in der Glocke G 2 ein Benetzungsfehler auftreten kann: es steigt weniger Flüssigkeit beim Kippen in die Glocke G 1 auf, als eingewogen wurde. Der Fehler kann dadurch eliminiert werden, dass man am Ende des Versuchs die Konzentration der Mischung experimentell bestimmt und daraus und aus der in Glocke G 1 eingewogenen Menge der andern Komponente den wirklichen Anteil der Komponente aus Glocke G 2 berechnet.

Die beim Mischen auftretenden Temperaturänderungen werden mit einer Thermosäule Th aus 342 Thermoelementen Kupfer/Konstantan gemessen. Die warmen Lötstellen sind gleichmässig auf der Grenzfläche zwischen Wand W und Quecksilber verteilt. Die kalten Lötstellen befinden sich in einem Wassermantel WM, welcher das Kalorimeter umschliesst. Die Wassermenge von 2 l ist so gross, dass die in sie maximal abgeführte Wärmemenge innerhalb der Fehlergrenzen keine Erwärmung des Wassermantels über die Thermostatentemperatur ergibt. Warme und kalte Lötstellen sind durch eine isolierende Luftschicht getrennt.

Die zeitliche Änderung der Thermospannung wird auf einer registrierenden Messbrücke PR 2200 A/21 der Firma PHILIPS mit eingebauter Mehrfachmessbereichseinheit aufgezeichnet. Um die so erhaltene Mischungskurve in Wärmeeinheiten zu eichen, wird mit Hilfe der in S eingebauten elektrischen Heizung eine der Mischungskurve ähnliche Heizkurve erzeugt und nach einer der üblichen Methoden die Mischungswärme berechnet. Figur 3 zeigt eine typische Mischungskurve. Der elektrische Widerstand der Heizung ist genau bekannt. Trotzdem werden zur Berechnung der Stromwärme Q

$$Q = I \cdot U \cdot t = I^2 \cdot R \cdot t = t \cdot U^2 / R$$

(I = Stromstärke, U = Spannung, t = Zeit)

Spannung *und* Strom gemessen. Der aus diesen beiden Grössen berechnete Widerstand dient als Kontrolle für das Funktionieren der elektrischen Schaltung (Figur 4), in welcher mit einem einzigen Drehpulinstrument M der Klasse 0,2 mit verschiedenen Messbereichen nacheinander Spannung und Strom gemessen werden können. Die Stromwärme Q kann auf diese Art auf ca. 1% genau bestimmt werden. Der Schalter S 2 besitzt drei Stufen, eine für Spannungsmessung, eine Neutralstellung, in welcher das Messinstrument stromlos ist und auf einen andern Messbereich umgestöpselt werden kann, und eine für Strommessung. Die Ersatzwiderstände R_V und R_A sind gleich gross wie die entsprechenden Innenwiderstände des Instrumentes bei Spannungs- bzw. Strommessung. Der Ersatzwiderstand R_B , von gleicher Grösse wie der Heizwiderstand R_H , wird vor der Aufnahme einer Heizkurve für einige Zeit mit dem Schalter S 1 eingeschaltet, damit alle Komponenten der Vorrichtung ihre Betriebstemperatur erreichen können. Als Spannungsquelle U dient ein «Konstanter» der Firma GOSSEN, Erlangen. Die Feinregulierung wird mit dem Drehwiderstand R_P bewerkstelligt.

Im untersuchten Bereich von 0 bis 30 cal, bzw. 0 bis ca. 6 Millivolt sind Stromwärme und Thermospannung streng proportional, unabhängig davon, wie gross die Heizintensität, also das Produkt $U \cdot I$, ist.

Heizversuche zeigen ferner, dass die kleinste nachweisbare Wärmemenge 0,04 cal beträgt. Dies entspricht einer Temperaturdifferenz von ungefähr $1 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ$. Nimmt man das Volumen der Mischung im Kalorimeter zu 2 ml an, so entspricht dies einer eben noch nachweisbaren Mischungswärme von 5 cal/Mol, berechnet für ein mittleres Molekulargewicht von 100 und eine mittlere Dichte von 0,8 g/ml. Der Wirkungsgrad

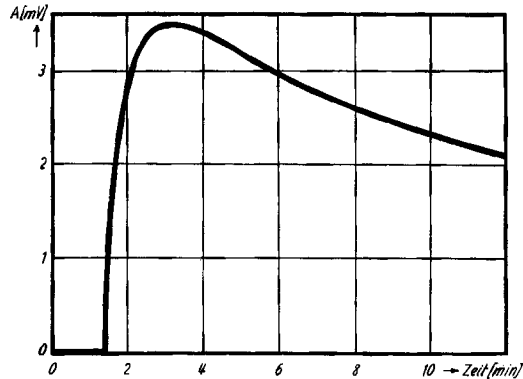


Fig. 3. Mischungskurve
Ausschlag A in Millivolt gegen Zeit in Minuten

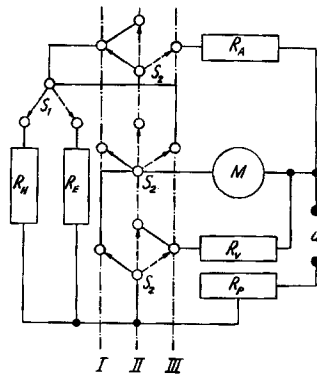


Fig. 4. Schaltschema der Kalorimeterheizung
(die Symbole sind im Text erklärt)

der Thermosäule beträgt 35% vom theoretischen Wert, d.h. $5,4 \text{ mV}/^\circ\text{C}$. Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass die Wärmeableitung zum grössten Teil durch die Drähte der Thermoelemente erfolgt und infolgedessen die kalten Lötstellen immer etwas wärmer sind als ihre Umgebung. Die Mischungswärmen können, je nach dem Messbereich auf der registrierenden Messbrücke, auf 1,5 bis 2 Prozent genau bestimmt werden.

In der Regel wird bei der Eichung von Kalorimetern mit Stromwärmern die Annahme gemacht, dass gleiche Wärmemengen, entwickelt im Mischgefäss und im Heizwiderstand, zu gleichen Ausschlägen führen. Dies ist aber nur dann der Fall, wenn die

bei beiden Erwärmungen abfließenden Wärmeanteile genau übereinstimmen, was wohl kaum exakt zu verwirklichen ist. Um diese Frage abzuklären, wurden im Kalorimeter Neutralisationswärmen gemessen und mit den Literaturwerten verglichen. Da die meisten Säuren und Basen und zum Teil die aus deren Kombination resultierenden Salzlösungen mit rostfreiem Stahl in Gegenwart von Quecksilber reagieren, mussten geeignete Systeme gesucht werden. Am günstigsten in dieser Beziehung erwiesen sich Essigsäure und Natronlauge, welche im Konzentrationsbereich zwischen N/10 und N/1 keine Reaktion zeigten. Als vertrauenswürdigste Werte für die Neutralisationswärmen von Essigsäure und Natronlauge wurden diejenigen von RICHARDS²⁾ gewählt. Interpoliert auf die hier verwendeten Konzentrationen und umgerechnet auf 25°³⁾ ergibt dies 13,40 kcal/Mol für N/10-Lösung und 13,34 kcal/Mol für N/1-Lösung. Berechnet man die Neutralisationswärmen aus den Bildungswärmen³⁾, so erhält man innerhalb der Fehlergrenzen ebenfalls die hier angegebenen Werte.

Die Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der gemessenen und der aus den Literaturwerten berechneten entsprechenden Neutralisationswärmen.

Tabelle 1. *Berechnete und gemessene Neutralisationswärmen*

Menge in Gramm		Konzentration	Neutralisationswärmen (cal)		Verhältnis
Säure	Lauge		gemessen	berechnet	
0,9358	0,9603	N/10	1,38	1,25	0,906
0,9452	0,9520	N/10	1,39	1,27	0,914
0,9484	0,9388	N/10	1,39	1,26	0,906
0,9504	0,9586	N/10	1,40	1,27	0,907
0,9534	0,9501	N/10	1,40	1,27	0,907
1,1243	1,1397	N/10	1,65	1,51	0,915
1,4682	1,5196	N/10	2,21	1,97	0,891
0,5114	0,5169	N/1	7,24	6,63	0,916
0,9222	0,9587	N/1	13,43	12,30	0,916
0,9455	0,9738	N/1	13,80	12,50	0,906
1,5122	1,5332	N/1	21,98	19,66	0,894

Die sechste Kolonne gibt das Verhältnis des gemessenen Wertes zum berechneten Wert der Neutralisationswärme wieder. Der Mittelwert und die mittlere Abweichung dieser Verhältniszahlen betragen $0,907 \pm 0,004$. Es besteht also im gesamten untersuchten Bereich eine lineare Abhängigkeit zwischen gemessenen und aus den Literaturwerten berechneten Neutralisationswärmen. Die gemessenen Werte sind um ungefähr 10% zu gross und müssen mit dem Korrekturfaktor $0,907 \pm 0,004$ multipliziert werden.

Die Erklärung für diese Abweichung besteht, wie oben schon kurz angedeutet, darin, dass bei der Durchmischung zweier Komponenten die Wärme in der ganzen Flüssigkeit entsteht, während bei elektrischer Heizung nur der Stutzen im Zentrum der Mischglocke erwärmt wird. Ein Teil der elektrisch erzeugten Wärme fließt, an-

²⁾ W. RICHARDS u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 51, 747 (1929).

³⁾ Siehe z. B.: F. DANIELS u. Mitarbeiter, Experimental Physical Chemistry, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1956, Seite 35 ff.

statt in das Mischgefäß, nach aussen, und zwar in erster Linie durch die Heizungszuleitungsdrähte.

Herrn Prof. Dr. R. SIGNER danke ich herzlich für viele wertvolle Anregungen und für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat. Die Arbeit wurde ermöglicht durch Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS zur Erforschung zwischenmolekularer Kräfte.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein Mischungskalorimeter für Mengen von 1 bis 4 ml beschrieben. Das Mischen der Komponenten geschieht zur Vermeidung von Verdampfungsfehlern unter Quecksilber. Die Komponenten werden in Glocken aus rostfreiem Stahl unter Quecksilber eingefüllt und durch Kippen der einen Glocke miteinander vermischt. Die auftretenden Temperaturdifferenzen werden als Thermospannungen registriert. Die so erhaltenen Mischungskurven werden nachher mit Heizkurven, welche durch bekannte Stromwärmen in einem Heizwiderstand erzeugt werden, in Wärmeeinheiten geeicht. Da beim Mischen und beim Heizen die Wärmeflüsse verschieden sind, werden die Heizkurven ihrerseits mit aus der Literatur entnommenen Neutralisationswärmen geeicht.

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie
der Universität Bern

181. Beiträge zur Biochemie der pflanzlichen Plastiden

2. Mitteilung¹⁾

Über die Herbstcarotinoide von *Acer platanoides* (L.)

von W. Eichenberger und E. C. Grob

(4. VI. 62)

1. Einleitung. Bei unsern Untersuchungen über die Carotinoide in Sommer- und Herbstblättern von *Acer platanoides* (L.), über die wir kürzlich berichteten¹⁾, haben wir festgestellt, dass Art und Menge der Blattcarotinoide sich während der Vergilbung ändern. Durch chromatographische Trennung auf Dünnschichtplatten haben wir aus einem Extrakt gelber Blätter 16 Komponenten erhalten. Diese Herbstcarotinoide verhalten sich bei der Phasenprobe vermehrt epiphasisch und laufen demzufolge im Chromatogramm näher an der Front. Unter verseifenden Bedingungen liefern sie stärker haftende Verbindungen mit unverändertem Absorptionsspektrum. Auf Grund dieses Verhaltens haben wir vermutet, es handle sich bei diesen Verbindungen um Ester.

Dieser Befund ist vor allem deshalb interessant, weil die Meinungen über die chemische Natur dieser Herbstxanthophylle, wie TSWETT²⁾ sie nannte, lange Zeit auseinandergingen. KARRER & WALKER³⁾ waren der Meinung, sie bestünden aus Bruch-

¹⁾ 1. Mitteilung. W. EICHENBERGER & E. C. GROB, *Helv.* 45, 974 (1962).

²⁾ M. TSWETT, *Ber. deutsch. bot. Ges.* 29, 630 (1911).

³⁾ O. WALKER, *Diss. Universität Zürich*, 1935; P. KARRER & O. WALKER, *Helv.* 17, 43 (1934).