

# A N G E W A N D T E C H E M I E

51. Jahrgang, Nr. 5, Seiten 73—88, 5. Februar 1938

## Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunktserniedrigung und ihre theoretischen Voraussetzungen

### Zugleich ein Beitrag zur Frage der Größe der Gitterkräfte bei organischen Verbindungen

Von Dr. JOSEF PIRSCH

Aus dem Pharmazeut.-Chem. Universitäts-Laboratorium in Wien

Eingeg. 7. Juni 1937

Infolge des einfachen Verfahrens hat die Camphermethode von Rast<sup>1)</sup> rasche Verbreitung erfahren. Ihre Anwendung wird jedoch beschränkt durch den hohen Schmelzpunkt des Camphers von 175—179° und den Umstand, daß nur feste, schwerflüchtige Stoffe der Bestimmung zugeführt werden können.

Es war von großer Bedeutung, Stoffe ausfindig zu machen, die wie Campher eine hohe molare Schmelzpunktserniedrigung zeigen, jedoch einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen; auch sollen sie, durch verschiedene funktionelle Gruppen ausgezeichnet, eine große Auswahl an geeigneten Lösungsmitteln für die verschiedensten Körperklassen ermöglichen.

Diese Aufgabe war nicht gerade sehr erfolgversprechend. Erstens ergaben die umfangreichen Untersuchungen von Raoult, Beckmann, Eijkman, Baumann-Fromm bei allen in der Kryoskopie verwendeten Lösungsmitteln verhältnismäßig kleine molare Gefrierpunktserniedrigungen ( $E = 1,8$  bis 12), so daß keine Gruppe von Verbindungen für hohe Depressionen einen Vorzug bot; andererseits schien durch die Waldensche Beziehung für die molaren Schmelzwärmen organischer Verbindungen die Größe der molaren Gefrierpunktserniedrigungen organischer Stoffe bereits festgelegt zu sein. P. Walden<sup>2)</sup> hat nämlich an Hand der bis zum Jahre 1908 verfügbaren Daten eine der Pictet-Poutouschen Regel entsprechende Beziehung: Molare Schmelzwärme/abs. Schmelztemperatur = 13,5 für nicht assoziierende Verbindungen aufgefunden; mithin stünde die molare Schmelzwärme organischer Verbindungen im linearen Verhältnis zum absoluten Schmelzpunkt. Da weiter die spezifische Schmelzwärme S nach der thermodynamischen Ableitung von van 't Hoff durch die

Gleichung  $S = \frac{R \cdot T^2}{1000 E}$  ( $R$  = Gaskonstante in cal,  $T$  = abs. Schmelzpunkt) die Größe der molaren Gefrierpunktserniedrigung  $E$  festlegt, so waren im erwünschten Schmelzpunktsbereich 0—200° gewöhnlicher Zählung molare Gefrierpunktserniedrigungen von ungefähr höchstens 12 zu erwarten. Die äußerst hohen molaren Gefrierpunktserniedrigungen von Cyclohexanol ( $E = 38,3$ <sup>3)</sup> und von Campher ( $E = 49,8$  nach Journaux sind wohl als einzige dastehende Ausnahmen aufgefaßt worden. Untersuchungen in der Campherreihe schienen auch nicht sehr erfolgverheißend angesichts der bereits bekannten relativ geringen molaren Gefrierpunktserniedrigungen von Fenchol  $E = 6,8$ <sup>4)</sup> wie von  $\alpha$ -Brom-d-campher  $E = 11,87$ <sup>5)</sup>. Dennoch führte eine orientierende Untersuchung in der Campherreihe zu einem überraschend günstigen Ergebnis: Ausnahmslos waren alle zur Kryoskopie herangezogenen Verbindungen von der Bauart des Campher-typus durch sehr hohe molare Schmelzpunktserniedrigungen ausgezeichnet.

Es wurde daher vom Gesichtspunkt der klassischen Stereochemie aus eine systematische Bearbeitung der

Campherreihe durchgeführt, die ergab, daß im Vergleich mit hydroaromatischen Verbindungen mit mehr flächenhafterem Raumbau Verbindungen mit fast sphärischer Molekülausdehnung sehr hohe molare Schmelzpunktserniedrigungen<sup>6)</sup> besitzen. So sind die Verbindungen vom Typus Bicyclo-(2,2,2)-oktan und Bicyclo-(1,2,2)-heptan einschließlich der Abkömmlinge von  $\alpha$ -Dicyclopentadien infolge ihrer besonders hohen molaren Schmelzpunktserniedrigungen ganz vorzügliche Lösungsmittel für Mikromolekulargewichtsbestimmungen<sup>7)</sup>.

Weit über das einst gesteckte Ziel hinaus konnte gleichzeitig der Nachweis erbracht werden, daß die Form der Raumerfüllung organischer Moleküle den am stärksten sich auswirkenden Einfluß für die Größe der molaren Schmelz-(Gefrier-) Punktserniedrigung darstellt<sup>8)</sup>. So zeigen auch andere organische Verbindungen, die kein cyclisches System aufweisen, deren Moleküle jedoch nach allen drei Raumrichtungen fast gleich stark entwickelt sind, ebenfalls sehr hohe molare Schmelzpunktserniedrigungen, wie Tetra-bromkohlenstoff, Schmp. +94°,  $E = 86,7$ , Hexachloräthan, Schmp. +187°,  $E = 47,4$ <sup>9)</sup>. Dabei ist, wie weitere Untersuchungen ergaben, nur der sphärische Raumbau der Moleküle, nicht aber ihre Größe (Durchmesser) für die ungewöhnlich hohen Werte der Molardepressionen maßgebend (Vergleich Campher—Norcampher)<sup>10)</sup>; auch ist die Natur der am Molekülaufbau beteiligten Skelettatome ganz belanglos, da auch heterobicyclische Verbindungen, wie etwa das 1,4-endo-Azo-cyclohexan, durch sehr hohe Molardepressionen ausgezeichnet sind<sup>11)</sup>.

Werden aus den Molardepressionen  $E$  für kugelig gebaute Moleküle die molaren Schmelzwärmen (MS) gemäß der van 't Hoff'schen Beziehung  $(MS) = \frac{RT^2 \cdot M}{1000 E}$  berechnet, so sind diese überaus klein und weichen um das 4- bis 10fache von der Waldenschen Relation ab. Sie zeigen, wie dies aus allen Ketonen und halogenierten Kohlenwasserstoffen von den Typen (1,2,2)-Bicycloheptan und (2,2,2)-Bicyclooctan hervorgeht, eine streng lineare Abhängigkeit von der Schmelzpunktlage dieser Verbindungen<sup>12)</sup>, schneiden aber nicht in der Verlängerung dieser Geraden den absoluten Nullpunkt; auch darin entsprechen mithin die molaren Schmelzwärmen nicht dem Ansatz von Walden.

Trägt man die molaren Schmelzwärmen aller anderen in dieser Richtung bisher untersuchten organischen Verbindungen in Abhängigkeit zur Schmelzpunktlage in ein Koordinatensystem ein, so zeigt jede Körpergruppe, durch die Form ihres Raumbaues gekennzeichnet, in sich, abgesehen vom Bereich sehr tiefer Schmelzpunktslagen, eine lineare Abhängigkeit der molaren Schmelzwärmen von der Schmelz-

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 1053, 3727 [1922].

<sup>2)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **14**, 713 [1908].

<sup>3)</sup> Chavanne u. v. Roelen, Chem. Ztbl. **1909**, I, 73; E. Schreiner u.

O. E. Frivold, Z. physik. Chem. **124**, 1 [1926].

<sup>4)</sup> T. Jona, Gazz. chim. ital. **47**, II, 88 [1917].

<sup>5)</sup> Padoa u. Rotondi, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. (5) **21** II, 629 [1912]; Peacock, J. chem. Soc. London **107**, 1560 [1915].

<sup>6)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1839 [1932]; **66**, 349, 815 [1933].

<sup>7)</sup> Ebenda **67**, 1115 [1934].

<sup>8)</sup> Ebenda **67**, 103, 1115, 1303 [1934].

<sup>9)</sup> Ebenda **70**, 12 [1937].

<sup>10)</sup> Ebenda **67**, 1303 [1934].

<sup>11)</sup> J. Pirsch u. J. Jörgl, ebenda **68**, 1324 [1935].

<sup>12)</sup> Ebenda **67**, 1303 [1934]; **68**, 67 [1935].

punktslage, differenziert sich aber merklich strahlig verschoben von Verbindungen anderer Raumtypen<sup>13)</sup>. Dabei ist die Natur der Atome sowie funktioneller Gruppen, soweit der homöopolare Charakter halbwegs gewahrt bleibt, auffallenderweise von sehr untergeordneter Bedeutung.

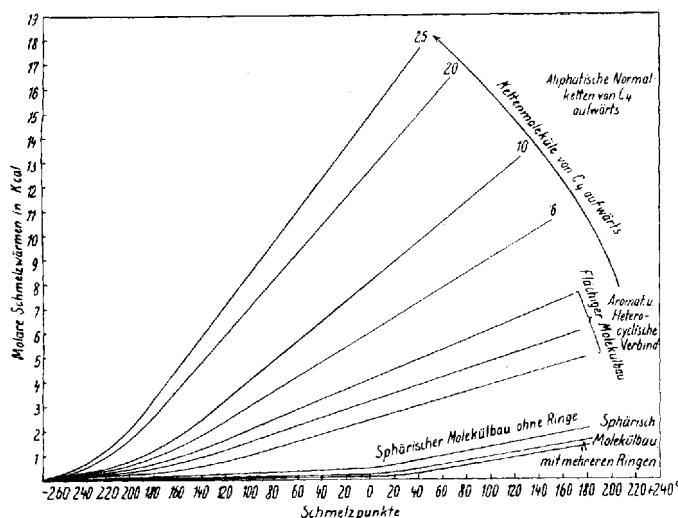


Abb. 1.

Der Hauptsache nach lassen sich drei Raumtypen unterscheiden: Moleküle mit fast kugeligem Raumbau, Moleküle mit mehr flächenhafter Ausdehnung und Moleküle mit fadenförmiger Entwicklung. Der große Einfluß der Form der Raumerfüllung organischer Moleküle auf die Größe der molaren Schmelzwärmen ist bereits aus einer grob mechanischen Betrachtungsweise heraus sehr einleuchtend, ohne dabei die elektrischen Ladungen und ihre jeweilige Verteilung im Molekül in Rechnung ziehen zu müssen. Je mehr nämlich die Atomanordnung im Molekül sich von der Fadenform der sphärischen Raumverfüllung nähert, um so kleiner werden die molaren Schmelzwärmen. Moleküle, deren Bau der Kugelform sehr nahe kommt, besitzen eine geringe Kontaktmöglichkeit, wodurch eine leichte Verschiebbarkeit der Moleküle zueinander gegeben ist, während mehr flächenhaft oder gar fadenförmig gebaute Moleküle einer stärkeren gegenseitigen Beeinflussung ausgesetzt sind. Der sphärische Bau größerer Moleküle bringt es weiter mit sich, daß ein großer Teil der eng begrenzten Kraftfelder der Atome (Wirkungsradius 2,5—4,0 Å) bei dem eigenartigen strukturellen Aufbau besonders bei (2,2,2)- und (1,2,2)-Bicyclen einschließlich der  $\alpha$ -Bicyclopentadien-Verbindungen gegen das Innere desselben Moleküls gerichtet noch innerhalb des Moleküls seine Wirksamkeit verliert. Es gelangt mithin nur ein Teil der Kraftlinien nach außen, die dann intermolekular sich betätigen. Dementsprechend klein sind daher die molaren Schmelzwärmen. Am stärksten kommen beide Effekte nach dem bisher vorliegenden Material beim  $\alpha$ -Dicyclopentadien und seinen Derivaten zur Auswirkung<sup>14)</sup> (Abb. 1).

Damit steht in den Substanzen mit sphärischem Molekülbau eine Reihe von Lösungsmitteln zur Verfügung, die durch sehr hohe molare Schmelzpunktserniedrigungen ausgezeichnet sind ( $E = 30—92$ , vgl. Benzol  $E = 5$ ) und

<sup>13)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 12 [1937].

<sup>14)</sup> Eine noch nicht geklärte Ausnahme bilden die flächenhaften Moleküle von Cyclopantan und Cyclohexan sowie nach meinen vorläufigen Untersuchungen einige ihrer Abkömmlinge, sofern dabei der ausgesprochen hydroaromatische Charakter durch die höchste Hydrierungsstufe gegeben ist und die fast kreisförmige Flächenausbildung gewahrt bleibt; auch diese Verbindungen sind durch sehr kleine molare Schmelzwärmen und daher durch hohe molare Schmelzpunktserniedrigungen ausgezeichnet. Wahrscheinlich werden einige dieser alicyclischen Verbindungen durch ihre hohen Molardepressionen und infolge ihrer verhältnismäßig leichten Darstellung als Lösungsmittel zu Mikromolekulargewichtsmessungen eine erheblich praktischere Bedeutung erlangen (1,2-cis-Cyclohexandiol usw.).

Andererseits sind in jüngster Zeit von A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. **528**, 181 [1937], einige Verbindungen (z. B. Hydrochinon-oktamethylenäther) beschrieben worden, die trotz ihres

dadurch es ermöglichen, daß die Festlegung der Schmelzpunkte bei einer Genauigkeit von  $0,1^\circ$  unter Anwendung eines gewöhnlichen Thermometers die Bestimmung des Molekulargewichts bis auf 1% Fehler gewährleistet. Alle Verbindungen von sphärischem Raumbau, wie Tetrahydro- $\alpha$ -dicyclopentadien-on-(3), Isocamphan, Norcampher usw., zeigen ferner bezeichnenderweise keine wesentlichen Unterkühlungserscheinungen. Diese für die Durchführung der Bestimmung so wichtige Vorbedingung bewirkt die Ausbildung eines äußerst feinen gleichverteilten Kristallnetzes. Es mag dies kein Zufall sein, sondern dürfte mit der Starrheit dieser kugeligen Moleküle in Zusammenhang stehen. Jedes dieser starren Moleküle — eine Änderung der Atomlage im Molekül ist undenkbar — scheint bereits als Kristallkeim zu wirken, so daß eine geringfügige Unterkühlung auch die sofortige Kristallisation nach sich zieht. Schließlich ermöglicht die Anwendung von Lösungsmitteln mit tiefen Schmelzpunkten, auch bei Flüssigkeiten selbst mit hohem Dampfdruck exakte Mikromolekulargewichtsbestimmungen durchzuführen. So konnte z. B. bei 0,406 mg Äthyläther und 18,523 mg Camphen als Lösungsmittel für den bereits bei  $35^\circ$  siedenden Äther das Molekulargewicht genau bestimmt werden.

Hoch- bzw. tiefsschmelzende Substanzen sollen möglich in hoch- bzw. tiefsschmelzenden Lösungsmitteln auf ihr Molekulargewicht geprüft werden. Wählt man ferner für die zu untersuchende Substanz ein Lösungsmittel mit gleichen oder ähnlichen funktionellen Gruppen, so zeigen die Solvenzien starkes Lösungsvermögen sowie chemische Indifferenz, auch treten Erscheinungen der Assoziation dabei nicht auf. Ein wertvolles Zwischenglied in der Lösungsmittelreihe zwischen den Extremen Wassertypus—Kohlenwasserstoff stellen die Ketone dar, die sowohl zu Molekulargewichtsmessungen von Kohlenwasserstoffen, als aber auch von Säuren, Alkoholen, Phenolen usw. ausgezeichnete Dienste leisten.

Die Gesetze der verdünnten Lösungen behalten auf fallenderweise auch für sehr hohe Molarkonzentrationen meist ihre Gültigkeit, was natürlich für die Schärfe der Methode von großer Bedeutung ist. Als Norm ist es sonst wohl angezeigt, mit 0,2—0,3 Mol in 1000 g Lösungsmittel zu arbeiten. Die Bestimmung gibt für Molekulargewichte bis 1000 sehr genaue Werte, darüber hinaus werden die Messungen mit steigendem Molekulargewicht entsprechend unsicher. Bei sehr hohen Werten haben bereits die für verd. Lösungen geltenden Gasgesetze keine Gültigkeit mehr; für hochmolekulare Stoffe führen dann die Ultrazentrifugierung nach Svedberg<sup>15)</sup> auf Grund der Sedimentationsgeschwindigkeit oder des Sedimentationsgleichgewichtes, bei extrem langen Molekülketten die Viscositätsmessungen nach H. Staudinger<sup>16)</sup> zum erwünschten Ziel.

Die Ausführung der Bestimmung lehnt sich im wesentlichen an die Methode der Kryoskopie in Capillarröhrchen von C. Drucker u. Schreiner an, bei der die Temperaturmessung außerhalb des Untersuchungsobjektes er-

Molekülausbaus von der annähernden Form eines Rotationsellipsoides — modellmäßig möglich, aber nicht erzwungen — unerwarteterweise kleine molare Gefrierpunktserniedrigungen besitzen. Doch sind bei den genannten Molekülen, was nicht übersehen werden darf, verschiedene andere räumliche Atomanordnungen spannungslos denkbar, die sogar eine sehr flächenhafte Molekülausbildung nicht ausschließen. Überdies kann in solchen Fällen die Molekülgestalt im Kristallverbande eine andere sein als die Normalgestalt des schon mehr „isolierten“ Moleküls in der Schmelze. Diese Formänderung kann denkbar sowohl kleine als auch große Schmelzwärmen zur Folge haben. Dieser Umstand scheint auch bei den monocyclischen Polymethylenketonen von  $C_{29}$  aufwärts das überaus starke Auf- und Absinken der Molardepression bei jedem Gliedzuwachs zu bewirken.

<sup>15)</sup> Diese Ztschr. **44**, 121 [1931].

<sup>16)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 222 [1930]; Z. physik. Chem., Abt. A **153**, 391 [1931]; Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 267 [1932].

folgt und in ihrer Art eine sorgsam durchgeführte Schmelzpunktsbestimmung darstellt. Sie erinnert teilweise an die Rastsche Camphermethode. Die Bestimmung ist in ihrer Ausführung sowie hinsichtlich ihrer apparativen Behelfe verblüffend einfach, die Temperaturmessung läßt sich durch eine äußerst einfache, sehr zweckentsprechende Konstruktion des Heizbades leicht und genau durchführen<sup>17).</sup>

### 1. Für feste Körper.

In einer etwa 5 cm lange dünnwandige Capillare, deren lichte Weite am vollkommen flach zugeschmolzenen Boden 3–3,5 mm beträgt und die gegen das offene Ende etwas konisch erweitert ist (Abb. 2), wird zuerst die zu untersuchende Substanz in einer Menge

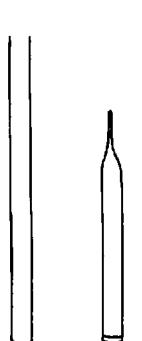


Abb. 2. Abb. 3.

von 0,3–1,0 mg, wobei das Röhrchen in ein kleines Wägegläschen gestellt wird, eingewogen, hierauf werden nach Abwarten der Gewichtskonstanz 8–16 mg Lösungsmittel zugesetzt. Dabei verfährt

man so, daß die Schmelzpunktscapillare immer nur mit einer Beinpinzette gehalten wird und entgegen der Rast-Beschreibung das Lösungsmittel nicht in die Capillare gestopft, sondern das Solvens in kleinen körnigen Aggregaten durch Auffallen des Schmelzpunktsröhrchens auf eine Marmorplatte auf den flach abgeschmolzenen dünnwandigen Boden der Capillare gebracht wird. Bei bestimmter Korngröße wird dadurch jede Möglichkeit eines Anklebens der Lösungssubstanz an die Wand des Schmelzpunktsröhrchens vollkommen ausgeschaltet. Zugeschmolzen (Abb. 3), wird das Schmelzpunktsrohr — rationell gleich zwei — wie zu einer gewöhnlichen Schmelzpunktsbestimmung an dem fast zylindrisch verlaufenden Ende eines gewöhnlichen Thermometers mit einem Gummiring oder mit einer Drahtspirele befestigt. Die Konzentration der zu lösenden Substanz soll 0,2–0,3 Mol in 1000 g Lösungsmittel betragen. Da ein großer Teil der Lösungsmittel unter 100° schmilzt, so wird mit Vorteil ein Wasserbad (sonst ein Glycerin- oder Glykolbad) verwendet, das folgende Form (Abb. 4) aufweist: Ein Glaszyylinder von 8 cm Dmr. und 14 cm Höhe ist mit einem etwa 1,5 cm hohen und 24 mm breiten Tubusansatz versehen, der sich im nächsten Abstand vom Zylindermantel 12 mm entfernt befindet. Das Glasgefäß ist 12–13 cm hoch, fast ganz mit der Badflüssigkeit gefüllt und steht auf 2 Drahtasbestplatten auf, die beide in der Mitte um 90° abgeknickt sind. Die Asbestplatten sind mit ihren abgeknickten Teilen in einem Abstand von einem halben Zentimeter einander zugekehrt, wodurch eine Wärmeübertragung von einem Drahtnetz zum anderen fast völlig verhindert wird. Wenn nunmehr das für den Beobachter dahinterliegende Asbestdrahtnetz erhitzt wird, kommt es im Gefäß zur Ausbildung einer Konvektionsströmung, die so gerichtet ist, daß vollkommen parallel zum tief eingesetzten Thermometer die Badflüssigkeit von oben her nach abwärts streicht. Bei dieser Versuchsanordnung ist es infolge der großen Menge Badflüssigkeit (600 cm<sup>3</sup>) ein leichtes, die Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes stetig und überaus langsam (0,1° pro Minute) ansteigen zu lassen. Bei Schmelzpunktsbestimmungen unter 100° wird bei ungefähr 2° unterhalb des Schmelzpunktes das Thermometer mit dem seitlich angebrachten Schmelzpunktsröhrchen in ein anderes Wasserbad getaucht, dessen Temperatur ungefähr 5–10° oberhalb des zu erwartenden Schmelzpunktes liegt. Durch dieses schwache Überhitzen, sowie durch sogleich folgendes leichten Schwenken des Thermometers in horizontaler Lage wird der Inhalt des Schmelzpunktsrohrs vollständig homogen gemacht, was auch bei Substanzen, die langsamer in Lösung gehen, nach mehrmaligem

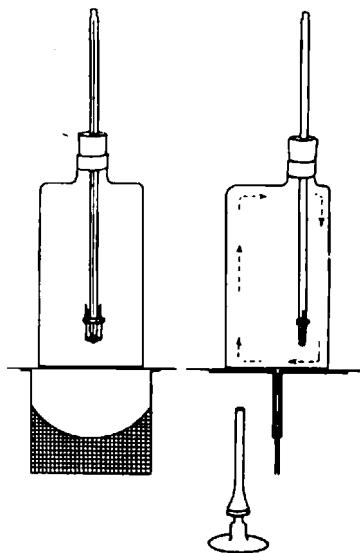


Abb. 4.

Überhitzen und sofort darauffolgendem Schwenken sicher erreicht wird. Nunmehr läßt man den Inhalt durch lotrechtes Einsenken des Thermometers in das etwa 10° über den Schmelzpunkt erhitzte Wasserbad zu einer meist 1½ mm hohen Flüssigkeitssäule niederschmelzen — das Schmelzgut darf nur 1/2 so hoch den Raum erfüllen, wie der Durchmesser der lichten Weite ausmacht — und übersetzt das Thermometer hierauf rasch in jenes Wasserbad, in dem nunmehr die genaue Schmelzpunktsbestimmung durchgeführt wird. Ist die Temperatur der Badflüssigkeit nur 1–2° tiefer, als der Schmelzpunkt des Rohrinhaltes späterhin gefunden wird, so ist das Kristallisat im Schmelzröhrchen so feingitterig verteilt, daß bei langsamem Temperaturanstieg, also bei 0,1° je min, dem feinen Kristallnetz genügend Gelegenheit geboten ist, ohne Überhitzen meist in Schweben zu schmelzen. Durch diese Art der Bestimmung kommt man dem wahren Schmelzpunkt äußerst nahe, oder es findet, was dem erwünschten Effekt gleichkommt, keine Entmischung der Schmelze infolge örtlich getrennter Verteilung der flüssigen und festen Phase statt. In jenen Fällen aber, wo es in der Nähe des Schmelzpunktes zum Niedersinken des Kristallates kommt, wie dies bekanntlich bei Campher der Fall ist, kann trotz des abgeschlossenen Systems (zugeschmolzenes Schmelzpunktströhren) durch eine äußerst einfache Art eine vollkommene Durchmischung wie folgt erreicht werden. Durch das Aufschlagen auf den Rand des vorderen Drahtnetzes mit einer gestielten Lupe wird im Inneren des Schmelzpunktströhrens die Stoßwirkung in lotrechter Richtung übertragen. Das bewirkt ein Emporschnellen des bereits abgesetzten Kristallisates und bei dem auch sonst geforderten sehr langsamem Temperaturanstieg von 0,1° je min kann unter ständiger Durchmischung der wahre Schmelzpunkt sehr leicht erhalten werden. Dabei ist das feine Kristallgitter, das stofflich nur aus dem reinen Lösungsmittel bestehen darf, so charakteristisch, daß es in allen Fällen von eventueller Kristallausscheidung des zu lösenden Körpers leicht zu unterscheiden ist. Als Schmelzpunkt ist jener Wärmegrad anzusehen, bei dem gerade die letzten Kristallfäden verschwinden. Die Schmelzpunktsbestimmung kann und soll mehrmals wiederholt werden. Zur genauen Beobachtung sind eine scharfe Lupe sowie gute Belichtung des Objektes notwendig. Die abblendbare Lichtquelle soll sich ungefähr 25 cm hinter dem Objekt befinden.

### 2. Für Flüssigkeiten.

Durch das Auffinden von Lösungsmitteln mit hohen molaren Schmelzpunktsdepressionen und tiefliegenden Schmelzpunkten war die Voraussetzung geschaffen, die exakte Durchführung von Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen auch auf Flüssigkeiten selbst mit großer Dampftension auszudehnen.

Die Anordnung, wie sie Prell zur Durchführung genauer Einwaagen und verlustloser Analyse von Flüssigkeiten mit großem Dampfdruck beschreibt, kann bei der Substanzeinwaage für Molekulargewichtsbestimmungen nicht angewendet werden. Anstatt durch Einschmelzen Substanzerluste bei der Einwaage unmöglich zu machen, ist es bei der Mikro-Molekulargewichtsbestimmung notwendig, für eine ungehinderte Kommunikation der Flüssigkeit nach außen hin bei gleichzeitigem Ausschalten jeglichen Gewichtsverlustes von allem Anfang an zu sorgen. Das Ausschalten jeder Verdunstungsmöglichkeit wird folgendermaßen erreicht: Eine einseitig zugeschmolzene Capillare mit etwa 1 mm lichter Weite wird in einem Abstand von 8–9 mm vom zugeschmolzenen Ende zu einer überaus feinen Capillare ausgezogen (Abb. 5). Diese Haarcapillare selbst soll ungefähr 10 mm lang sein.

Man taucht die Capillare mit ihrem haarförmigen Auszug in ein kleines hohes Schälchen, das die Substanz in Tropfenform enthält 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 ein taucht, so kann im selben Volumenmaß, wie infolge Erhitzens des breiten Capillarendes durch die heiße Pinzette Luft ausgetrieben wird, Flüssigkeit beim Wiederabkühlen in die Abb. 5. Abb. 6. Capillare eingesaugt werden. Läßt man so viel Flüssigkeit aufsaugen, daß der kegelförmig nach oben erweiterte Teil der Capillare 1–1½ mm hoch mit Flüssigkeit gefüllt ist, so wird die Capillare mit einer Beinpinzette vom Näschen weggehoben, so daß an Stelle von Flüssigkeit Luft im Volumen von etwa 2 mm<sup>3</sup> durch die haarfeine Capillare in den bauchig erweiterten Teil nachgesaugt wird. Die überaus schmale und dabei verhältnismäßig hohe Luftsäule in der Haarcapillare, diese Luftpolsterung, verhindert in geradezu idealer Weise ein Entweichen von Flüssigkeit in Dampfform. Legt man nach kurzer Zeit die so mit Flüssigkeit gefüllte Capillare auf die Schale einer Mikrowaage, so ist nach 1/4 stdg. Liegenlassen auch bei Äther als Füllmaterial nicht die geringste Gewichtsabnahme zu bemerken.

<sup>17)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 864, 866 [1932].

An dieser Stelle will ich erwähnen, daß in der oben geschilderten Weise Flüssigkeiten auch für Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen, für Halogen-, Schwefel-, Methoxyl- und Stickstoffbestimmungen abgewogen werden können. Nur ist dabei der bauchige Teil der Capillare etwas größer zu wählen, da für diese Mikrobestimmungen eine 7—10fach größere Einwaage 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 der neuen Einfüllmethode zu bewerten ist. Überhaupt kommt während der ganzen Analysenvorbereitung die Capillare mit den Fingern oder mit der wärmenden Hand gar nicht in Berührung.

Die so mit der zu bestimmenden Flüssigkeit gefüllte Capillare läßt man bei der Mikro-Molekulargewichtsmessung mit der feinen Spalte nach abwärts in das Schmelzpunktsrohr, in welchem sich bereits das eingewogene Lösungsmittel befindet, schräg und langsam gleiten. Bei der Bestimmung von Flüssigkeiten ist das Schmelzpunktsrohr 7 cm lang zu wählen. Es soll also 2 cm länger sein als das Schmelzpunktsrohr für Molekulargewichtsmessungen 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 Schmelzpunktsbestimmungsrohres ein Austreten von Flüssigkeit aus der Haarcapillare erfolgen, so bedingt dies, wie die Erfahrung gezeigt hat, auch keine Fehler, da sich die verdampfende Flüssigkeit nicht rasch genug durch den Raum des Schmelzpunktrohres ausbreiten kann (Abb. 6). Um eine vollständige Durchmischung der Substanz mit dem Lösungsmittel zu erreichen, geht man wie folgt vor. Durch schwaches Erhitzen des bauchigen Teiles der haarförmig ausgezogenen Capillare mittels eines Mikrobrenners treibt man den Capillareninhalt in das Lösungsmittel. Gleich darauf wird durch gelindes Erwärmen das Solvens 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 zweimal, so ist die Gewähr für gleichmäßige Durchmischung der zu untersuchenden Verbindung mit dem Lösungsmittel gegeben. Dies kann eindeutig daran erkannt werden, daß bei der nun folgenden Schmelzpunktsbestimmung in der vorhin angeführten Apparatur der Moment des Auflösens der letzten Kriställchen sowohl in der Haarcapillare als im Schmelzpunktsrohr gleichzeitig erfolgt.

### 3. Für Öle.

Auch bei öligen, dickflüssigen Substanzen kann man durch einen kleinen Kunstgriff Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen durchführen. In einem 8—9 cm langen, einseitig zugeschmolzenen Röhrchen, das höchstens  $2\frac{1}{2}$  mm breit sein darf, befindet sich, genau zentriert, ein ungefähr 0,7 mm starkes Glasstäbchen, das mit seiner Spitze so weit über den Rand des Glasröhrchens herausragt, wie das genau in der Mitte sitzende Stäbchen vom umhüllenden Glasrohr entfernt ist, also  $1-1\frac{1}{2}$  mm (Abb. 7). Durch vorsichtiges, seichtes Eintauchen der Stäbchenspitze in eine ölige Substanz bleibt am Stäbchen so viel Substanz haften, als zur Durchführung der Bestimmung erforderlich ist. Zur besseren Handhabung wird das Einführungsröhrchen, wie ich dieses kleine Glasgerät nennen möchte, mit dem Daumen und Zeigefinger der rechten Hand am zugeschmolzenen Ende gehalten. Bei aufgestütztem Ellenbogen wird das Einführungsröhrchen mit anhaftender Substanz bis zum Boden in das 5 cm hohe Schmelzpunktsbestimmungsrohr bei fast lotrechter Lage eingesenkt. Das Rohr wird wie immer auch hier mit einer Beinpinzette gehalten. Ein Beschmieren der Glaswand des Schmelzpunktsrohres mit öliger Substanz kann durch die Verwendung des Einführungsröhrchens 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 Einwaage des Lösungsmittels.

Abb. 7. Das Molekulargewicht wird berechnet nach der Formel  

$$M = \frac{E \cdot S \cdot 1000}{L \cdot \Delta} \quad (S = \text{Substanzmenge}, L = \text{Menge des Lösungsmittels}, \Delta = \text{beobachtete Schmelzpunktsdepression}).$$

Bei Vorliegen von Isomorphie ist eine kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes unmöglich, da die Gesetze der verdünnten Lösungen in diesem Falle keine Gültigkeit haben. Wann Isomorphie gegeben ist, wurde bis vor kurzem dahin beantwortet, daß die Erscheinungen der Isomorphie bei organischen Verbindungen verhältnismäßig sehr selten sind und in der Regel nur dann beobachtet werden, wenn zwei Stoffe in ihrem strukturellen Bau überaus ähnlich sind. Denn wäre das Auftreten der Isomorphie etwas häufiger, so würde man die bei Organikern so beliebte

Mischschmelzprobe nicht als recht sicheren und dabei einfachen Identitätsnachweis gelten lassen. Jedoch konnte der Nachweis<sup>18)</sup> erbracht werden, daß das Auftreten von Isomorphie und die Bildung fester Lösungen viel häufiger sind, als bisher zu erwarten war. So sind z. B. alle Verbindungen mit kugeligem Raumbau dadurch ausgezeichnet, miteinander isomorphe Mischungsreihen zu bilden. Dabei tritt bei denkbarem größtem strukturellen Unterschied der Komponenten Mischkristallbildung auf, sofern eine sphärische Raumerfüllung der Moleküle gegeben ist. So zeigen Tetrabromkohlenstoff mit Tricyclen, Hexachloräthan mit Tricyclen usw. die Bildung fester Lösungen.

Auch das Anfügen von Methylgruppen oder Ringen kann die Isomorphie nicht verhindern, sofern die sphärische Raumform der Moleküle dabei erhalten bleibt.

Für die Praxis der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen ist die Frage der Isomorphiemöglichkeit von größter Bedeutung. Erst raumchemische Vorstellungen erlauben bei Molekulargewichtsmessungen eine richtige Deutung der gefundenen Werte. Auffällig ist weiterhin, daß Lösungsmittel der sphärisch gebauten Bicyclen auch dann untereinander gut übereinstimmende Werte der molaren Schmelzpunktserniedrigung geben, wenn sie infolge ihrer oft stark abweichenden Schmelzpunkte durch fremde Beimengungen als verunreinigt anzusehen sind<sup>19)</sup>. In allen diesen Fällen scheinen auch hier die Verunreinigungen mit den Hauptbestandteilen des Lösungsmittels isomorph zu sein.

Im Anschluß seien in Kürze einige **Lösungsmittel** besprochen, die im Handel leider noch nicht erhältlich sind. Da aber jedes Hochschulinstitut im organischen Praktikum die Darstellung mehrerer Literaturpräparate verlangt, so kann sich jedes Laboratorium in den Besitz dieser Lösungsmittel setzen; daß bereits 1 g Lösungsmittel die Durchführung von 60 bis 80 Mikro-Molekulargewichtsmessungen erlaubt, erhöht sicher den Anreiz zu ihrer Darstellung.

Von allen Lösungsmitteln scheint derzeit als das wertvollste das tricyclische Keton Tetrahydro- $\alpha$ -di-cyclopentadien-on-(3)



Die sehr angenehme Schmelzpunktslage von 101° bedingt noch ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen, andererseits ist dieses Keton als Lösungsmittel zur Kryoskopie für hitzeempfindliche Stoffe sehr geeignet. Die molare Schmelzpunktserniedrigung beträgt  $E = 56,8$ , sie ist inthin fast anderthalb mal so groß wie die des Camphers. Wie aus den folgenden Beispielen ersichtlich, erlaubt dieses Keton eine ausgedehnte Anwendung.

	in mg Lösungsmittel	$\Delta$	$E$
0,993 mg Bromcodein .....	14,11	10,6°	56,97
0,823 mg Codeinon .....	13,83	11,6°	57,73
0,919 mg Trional .....	17,26	12,4°	56,42
0,685 mg Piperonal .....	15,74	16,1°	55,51
0,839 mg Dimethylmorphimethin..	13,96	11,6°	57,56
0,766 mg Veratrumaldehyd .....	15,66	16,6°	56,36
0,728 mg p-Nitro-benzylcyanid ..	16,06	16,2°	57,92
0,778 mg Methyl- $\beta$ -naphthyl-äther	15,47	18,3°	57,52
0,812 mg Azobenzol .....	13,66	18,7°	57,29
0,628 mg Acenaphthen .....	13,92	16,0°	54,64
0,787 mg Äthantetracarbonsäure- ester .....	12,84	10,6°	55,03
0,860 mg Santonin .....	12,93	15,2°	56,25
0,875 mg Salicylsäure .....	18,74	18,4°	54,40
0,647 mg Amidopyrin .....	12,45	13,0°	57,83

<sup>18)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1323 [1936].

<sup>19)</sup> Ebenda **65**, 862 [1932]; **66**, 349, 506, 815 [1933]; sowie J. Pirsch, Das gesetzmäßige Verhalten der Größe der molaren Schmelzpunktserniedrigung bei Lösungsmittelgemischen aus isomorphen organischen Verbindungen, ebenda **69**, 1330 [1936].

	Schmp.	Molar-depression E	Darstellung	Schrifttum über und ihre kryoskopische Anwendung
Campher-chinon . . . . .	199°	45,7	Liebigs Ann. Chem. 274, 84 [1893]	Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 815 [1933]
Campher . . . . .	178°	40,0	im Handel	Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1053 [1922]
2,5-endo-Äthylen-cyclohexanon . . . . .	178°	32,9	Liebigs Ann. Chem. 478, 144 [1930]	Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1303 [1934]
Tetrahydro- $\alpha$ -dicyclopentadien-on-(3) . . . . .	101°	56,8	Liebigs Ann. Chem. 504, 210 [1933]	Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1115 [1934]
Norcampfer . . . . .	93°	36,6	Liebigs Ann. Chem. 470, 76 [1929]	Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1303 [1934]
Dihydro- $\alpha$ -dicyclopentadien-on-(3) . . . . .	53°	92,0	Liebigs Ann. Chem. 504, 210 [1933]	Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1115 [1934]
Camphenilon . . . . .	39°	64,0	Liebigs Ann. Chem. 899, 249 [1913] Bull. Soc. chim. France (3) 28, 164 [1900]	Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1694 [1933]
Borneol . . . . .	204°	35,8	im Handel	Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 862 [1932]
Tetrahydro- $\alpha$ -dicyclopentadien-ol-(3) . . . . .	85°	49,0	Liebigs Ann. Chem. 504, 210 [1933]	Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1115 [1934]
Bornylamin . . . . .	164°	40,6	Liebigs Ann. Chem. 269, 347 [1892]	Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1227 [1932]
1,4-endo-Azo-cyclohexan . . . . .	141°	32,2	Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1324 [1935]	Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1324 [1935]
endo-Methylen-dehydropiperidazin . . . . .	100°	29,4	Liebigs Ann. Chem. 448, 242 [1925]	Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 12 [1937]
Hexachloräthan . . . . .	187°	47,4	im Handel	Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 815 [1933]
2,6-Dichlor-camphan . . . . .	174°	56,2	Chem. Ztrbl. 1918, 11, 952	Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 862 [1932]
2,6-Dibrom-camphan . . . . .	170°	80,9	Liebigs Ann. Chem. 264, 4 [1891] Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 42 [1928]	Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 506 [1933]
Bornylchlorid . . . . .	131°	46,5	J. Amer. chem. Soc. 28, 1461 [1906]	Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1839 [1932]
Bornylbromid . . . . .	90°	67,4	Liebigs Ann. Chem. 289, 7 [1887]	Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 12 [1937]
Tetrabrommethan . . . . .	94°	86,7	Liebigs Ann. Chem. 156, 61 [1870]	Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 694 [1933]
Camphan . . . . .	154°	29,5	Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 1131 [1906]	Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 101 [1934]
Tetrahydro- $\alpha$ -dicyclopentadien . . . . .	77°	35,0	Liebigs Ann. Chem. 447, 101 [1926]	Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1694 [1933]
Isocamphan . . . . .	65°	44,5	Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 3583 [1912]	Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 101 [1934]
Dihydro- $\alpha$ -dicyclopentadien . . . . .	50°	45,4	Liebigs Ann. Chem. 485, 241 [1931]	Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 862 [1932]
Camphen . . . . .	49°	31,1	Liebigs Ann. Chem. 280, 233 [1885]	

Die molaren Schmelzpunktserniedrigungen sind nach der Formel  $E = \frac{M \cdot L \cdot \Delta}{S \cdot 1000}$  berechnet (M = Molgewicht, L = Menge des Lösungsmittels, S = Substanzmenge,  $\Delta$  = gefundene Schmelzpunktsdepression).

Als Ausgangsmaterial dient käufliches Di-cyclopentadien, das nach der Vorschrift von H. Stobbe u. F. Reuss<sup>20)</sup> gereinigt wird; dieses wird durch partielle Reduktion in das Dihydro- $\alpha$ -dicyclopentadien<sup>21)</sup> übergeführt. Nach der Vorschrift von K. Alder u. G. Stern<sup>22)</sup> wird letzteres mit seleniger Säure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid zur Acetylverbindung des Dihyd. $\alpha$ -dicyclopentadien-ol-(3) oxidiert und diese hierauf vereist. Aus diesem Alkohol erhält man durch katalytische Hydrierung das Tetrahydro- $\alpha$ -dicyclopentadien-ol-(3)<sup>23)</sup>, das durch Chromsäureoxydation in eisigerer Lösung in das Keton Tetrahydro- $\alpha$ -dicyclopentadien-on-(3)<sup>24)</sup> übergeführt wird. Durch Reinigung über das Semicarbazone zeigt das Keton den Schmp. von 101°<sup>25)</sup>.

Als Zwischenprodukt erhält man das vorzügliche Lösungsmittel Tetrahydro- $\alpha$ -dicyclopentadien-ol-(3) mit dem für einen Alkohol bisher erreichten höchsten Wert der molaren Schmelzpunktserniedrigung von  $E = 49,0$  (Schmp. 85°).

Ein anderes wertvolles Lösungsmittel aus derselben Darstellungsreihe ist der Kohlenwasserstoff Dihydro- $\alpha$ -dicyclopentadien mit der Molardepression  $E = 45,4$  (Schmp. 50°).

Das  $\alpha$ -Dicyclopentadien, die Ausgangsstoff der eben angeführten Darstellungsreihe, ist als Lösungsmittel ( $E = 46,2$ , Schmp. 31,7°) infolge seiner reaktionsfähigen Doppelbindung in stark gespanntem Ringsystem nur mit Vorsicht zu gebrauchen und Überdies für die ständige Benützung nur dann zu verwenden, wenn man sich zu seiner Reinigung ein Glasplatte befindet. Auffallenderweise tritt nämlich durch einen Nickelspatel, trotz peinlicher Reinigung, bei der Einstichstelle im Vorratsflaschen eine Verflüssigung der Substanz unter Gelbfärbung nach einigen Tagen auf. Es genügen mithin bereits nicht nachweisbare Spuren von Nickel, um eine weitere Polymerisation von  $\alpha$ -Dicyclopentadien einzuleiten.

<sup>20)</sup> Liebigs Ann. Chem. 891, 151 [1912].

<sup>21)</sup> H. Wieland u. F. Bergel, ebenda 446, 25 [1925].

<sup>22)</sup> Ebenda 504, 210 [1933].

<sup>23)</sup> Piroch, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1115 [1934].

Für sehr empfindliche organische Basen ist endo-Methylen-dehydropiperidazin



vorzuschlagen.  $E = 29,4$ , Schmp. 103°. Die Darstellung ist freilich etwas umständlich<sup>26)</sup>.

Besonders brauchbar hat sich Pinen-dibromid (2,6-Dibrom-camphen) erwiesen, das sich durch die ungewöhnlich hohe Molardepression  $E = 80,9$  auszeichnet. Auffallenderweise sind die beiden Bromatome überaus fest gebunden. In diesem Lösungsmittel (Schmp. 170°) waren u. a. anstandslos die Molekulargewichte von Kodeinon und Bromkodein zu bestimmen gewesen.

Für tief schnelzende Substanzen sowie für Flüssigkeiten auch mit hohem Dampfdruck kommen tief schnelzende Lösungsmittel in Betracht, wie etwa das schon erwähnte Dihydro- $\alpha$ -dicyclopentadien, dann Camphenilon, Isocamphan, Dihydro- $\alpha$ -dicyclopentadien-on-(3)-camphen.

Für sehr hochschmelzende Substanzen eignen sich Campher-chinon (Schmp. 199°) und Borneol (Schmp. 204°).

In der Tabelle sind noch weitere Lösungsmittel mit angeführt, soweit sie für die Praxis der kryoskopischen Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen in Frage kommen. [A. 120.]

<sup>24)</sup> O. Diels, J. H. Blom u. W. Koll, Liebigs Ann. Chem. 448, 242 [1925].

## Neue Methode zur Ausfällung von Metallsulfiden durch H<sub>2</sub>S

Von Dr.-Ing. P. H. PRAUSNITZ. Mitteilung aus dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen.

Eingelegt 11. November 1937

Hüttig<sup>1)</sup> hat als erster im Gang der qualitativen Analyse zur Fällung eine kleine Glasfilternutsche verwendet; sie hat sich aber, trotz offenkundiger Vorteile, nicht allgemein eingeführt (Abb. 1).

Neuerdings haben Longinescu und Prundeanu, ohne die Arbeit Hüttigs zu kennen, Methoden mitgeteilt, um die

<sup>1)</sup> G. F. Hüttig u. M. Nette, Z. analyt. Chem. 65, 385 [1925].

quantitative Analyse in entsprechender Weise auszustalten. Die erste Methode Longinescus<sup>2)</sup> ersetzt das Becherglas als Fällungsgefäß durch einen unten mit Gummi-schlauch und Quetschhahn verschlossenen Trichter, aus

<sup>2)</sup> G. G. Longinescu u. E. I. Prundeanu, Bull. Chim. pure et appliquée, Soc. Roumaine Chim. 28, 137 [1936]; J. chem. Educat. 14, 227 [1937].