

## Über eine Erweiterung der Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung

Von Dr. W. PRAHL

Wissenschaftliches Laboratorium der Firma Dr. F. Raschig G.m.b.H., Ludwigshafen a. Rhein

Eingep. 6. Mai 1939

Bei der gebräuchlichen Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung in Lösungen endlicher Konzentration ergeben sich bekanntlich Fehler, die mit steigender Konzentration rasch anwachsen und zum Arbeiten in stark verdünnten Lösungen, mit niedrigen Gefrierpunktsdifferenzen und mit Spezialthermometern zwingen. Die Bestrebungen, diese Nachteile durch Auswahl solcher Stoffe als Lösungsmittel zu überwinden, die infolge einer höheren Konstante schon bei niedrigen Temperaturen beträchtliche, mit normalen Thermometern bestimmbare Erniedrigungen ergeben, haben in der *Rastischen* Campher methode<sup>1,2)</sup> und ihren Modifikationen zum Erfolg geführt. Diese Methode ist aber auf die Verwendung eines oder einiger weniger Stoffe beschränkt geblieben, die zudem verhältnismäßig hoch schmelzen oder wenig zugänglich sind.

Nun zeigten *Beckmanns*<sup>3)</sup> klassische Veröffentlichungen, daß zwar bei fast allen Stoffen die Gefrierpunktserniedrigung mit steigender Konzentration steigende Werte für das Molekulargewicht ergibt, daß der Grad des Anstiegs bei verschiedenen Kombinationen aber verschieden ist. *Beckmann* unterschied danach zwei Gruppen, deren eine sich „normal“ verhält, indem sie einen verhältnismäßig schwachen, regelmäßigen Anstieg des Molekulargewichtes zeigt, während die andere Unregelmäßigkeiten aufweist. Das Verhalten letzterer ist zweifellos teilweise auf physikalische oder chemische Ursachen, wie Mischkristallbildung, Assoziation oder — meistens — zu große Unterschiede im chemischen oder physikalischen Charakter des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes und dadurch bewirkte beträchtliche Abweichung vom idealen Verhalten zurückzuführen. Über die Erklärung für die zu hohen Werte des aus größeren Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Molekulargewichtes der Stoffe der „normalen“ Gruppe scheint dagegen beträchtliche Unklarheit zu bestehen. Einige Veröffentlichungen folgen *Beckmann* in seiner Annahme einer mit wachsender Konzentration fortschreitenden Assoziation, andere drücken sich allgemeiner in dem Sinne aus, daß „die Lösungsgesetze“ oder das „*Raoult'sche* Gesetz“ oder auch „die *Raoult'schen* Gesetze“<sup>4)</sup> nur in verdünnten Lösungen gültig sind, wobei es dem Leser überlassen bleibt, den Grund dafür auf chemischem, physikalischem oder mathematischem Gebiet zu suchen. In Wirklichkeit ist die Erklärung für die „normale“ Abweichung nicht auf stofflichem, also physikalischem oder chemischem Gebiet zu suchen, sondern auf mathematischem.

*Raoult's* Gesetz beschreibt das Verhalten „idealer“ binärer Gemische in ihrem ganzen Konzentrationsbereich — nicht nur in großen Verdünnungen —, und es gibt viele wirkliche Lösungen, die sich so weit den „idealen“ nähern, daß ihr Verhalten über den ganzen Konzentrationsbereich mit großer Annäherung aus dem *Raoult'schen* Gesetz berechnet werden kann.

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1051 [1922].

<sup>2)</sup> Ebenda 55, 3727 [1922]; vgl. hierzu auch *Böhme* u. *Schneider*, diese Ztschr. 52, 58 [1939].

<sup>3)</sup> Z. physik. Chem. 2, 715 [1888].

<sup>4)</sup> Diese Ztschr. 52, 60 [1939].

Die gebräuchlicher Weise zur Berechnung des Molekulargewichtes aus der Gefrierpunktserniedrigung verwendete Formel:

$$M = K \cdot \frac{G}{L} \cdot \frac{1}{\Delta}$$

M = gesuchtes Molekulargewicht  
K = Konstante des Lösungsmittels  
G = g gelöste Substanz  
L = g Lösungsmittel  
Δ = Gefrierpunktserniedrigung

ist aber durchaus keine mathematisch strenge Ableitung aus dem *Raoult'schen* Gesetz, sondern sie ist entwickelt worden unter äußerst vereinfachenden Annahmen, die rein theoretisch nur für den Fall unendlicher Verdünnung richtig sein können und ist daher schon rein mathematisch auf unendlich geringe Konzentration beschränkt.

Um also die bei höherer Konzentration auftretenden „mathematischen“ Fehler der Gefrierpunktserniedrigungsmethode zu beseitigen, muß zunächst die gebräuchliche Formel durch eine solche ersetzt werden, die nicht schon theoretisch auf unendliche Verdünnungen beschränkt ist, sondern die bei idealen Lösungen die Berechnung des Molekulargewichtes im ganzen Konzentrationsbereich ermöglicht.

Eine solche Formel ist in der Physik der Lösungen zu finden.

Das Schmelzverhalten idealer binärer Stoffgemische wird dargestellt durch die bekannte, aus zwei Ästen bestehende Löslichkeitskurve, die, im Schmelzpunkt der beiden reinen Stoffe beginnend, mit stetig zunehmender Krümmung zum Schnittpunkt der Äste im Eutektikum abfällt.

Bei der gebräuchlichen Methode der Molekulargewichtsbestimmung wird der Anfang dieser Kurven in der Nähe der Schmelzpunkte der reinen Stoffe zur Bestimmung des Molekulargewichtes benutzt und daraus das Molekulargewicht mittels der gebräuchlichen Formel

$$M = K \cdot \frac{G}{L} \cdot \frac{1}{\Delta}$$

so berechnet, als ob diese Kurve eine Gerade wäre.

Wenn diese Formel durch eine Funktion ersetzt würde, die den wirklichen Verlauf der Kurve wiedergibt, so wären die Molekulargewichtsbestimmungen von den ihnen bisher angelegten mathematischen Fesseln frei und könnten sich ausdehnen bis zu dem Punkte, an dem stoffliche Gründe ihre Anwendbarkeit beschränken.

Die mathematische Fassung für das in der Löslichkeitskurve dargestellte Verhalten binärer Gemische wurde von *Schröder*<sup>5)</sup> angegeben. Sie lautet:

$$\lg \text{ nat } s = -\frac{\rho}{R} \cdot \frac{T_0 - T}{T_0 \cdot T}$$

s = molare Konzentration  
n = Zahl der Moleküle des gelösten Stoffes  
N = Zahl der Moleküle des Lösungsmittels  
ρ = molare Schmelzwärme des gelösten Stoffes  
T<sub>0</sub> = Schmelzpunkt des gelösten Stoffes in absoluter Temperatur  
T = Temperatur der gesättigten Lösung  
R = Gaskonstante

<sup>5)</sup> Z. physik. Chem. 11, 449 ff. [1893].

Wenn in dieser Formel  $T_0$  als der Schmelzpunkt des bei der Molekulargewichtsbestimmung gewöhnlich als Lösungsmittel bezeichneten Stoffes,  $T$  als sein durch Zusatz des gewöhnlich als gelöst betrachteten Stoffes erniedrigter Schmelzpunkt und demnach  $T_0 - T$  als die Gefrierpunkts-erniedrigung betrachtet wird, so erlaubt diese Formel die Berechnung der molaren Konzentration des gelösten Stoffes, aus der weiter sein Molekulargewicht berechnet werden kann.

Um die obige — thermodynamisch abgeleitete — Formel für diesen Zweck handlicher zu gestalten, werden folgende Umformungen vorgenommen: Der natürliche Logarithmus wird durch den dekadischen ersetzt ( $\lg x = \frac{\ln x}{2,302585}$ ). An Stelle der Molkonzentration  $\frac{n}{N+n}$  wird ihr reziproker Wert  $\frac{N+n}{n}$ , für den das Symbol  $m$  verwendet wird, eingesetzt, um dadurch das Rechnen mit negativen Logarithmen zu vermeiden. Für die molare Schmelzwärme wird das moderne Symbol  $W_e$  gewählt. Die Gaskonstante wird mit ihrem numerischen Wert 1,986 cal<sup>0</sup> eingesetzt. Weiter wird  $T_0 - T$  durch  $\Delta$  — die Gefrierpunkts-erniedrigung — ersetzt. In der so entstehenden Formel  $\lg m = 0,21375 W_e \cdot \frac{\Delta}{T_0 \cdot T}$  entspricht das Glied  $0,21375 W_e$  der Konstante  $K$  in der gebräuchlichen Formel. Zum Unterschied von dieser wird dieses Glied, als eine auf die Molkonzentration bezogene Konstante des Lösungsmittels, mit  $K_m$  bezeichnet. Den Zusammenhang zwischen dem gesuchten Molekulargewicht  $M$ , der reziproken Molkonzentration  $m$ , dem Gewicht des Lösungsmittels  $L$ , seinem Molekulargewicht  $M_L$  und dem Gewicht des gelösten Stoffes  $G$  gibt die Formel:

$$M = \frac{M_L \cdot G}{(m-1) \cdot L}$$

Es ergeben sich somit zur Berechnung des Molekulargewichts aus der Gefrierpunkts-erniedrigung folgende drei Formeln:

1.  $K_m = 0,21375 W_e$  ( $\lg 0,21375 = 0,33990 - 1$ ),
2.  $\lg m = K_m \cdot \frac{\Delta}{T_0 \cdot T}$ ,
3.  $M = \frac{M_L \cdot G}{(m-1) \cdot L}$ .

Als Beispiel für die praktische Handhabung dieser Gleichungen soll zunächst eine von *Beckmann*<sup>6)</sup> ausgeführte Bestimmung des Molekulargewichtes von Phenetol ( $M = 122,08$ ) aus der Gefrierpunkts-erniedrigung von Benzol durchgerechnet werden.

*Beckmann* fand, daß eine Lösung von 23,30 g Phenetol in 100 g Benzol den Gefrierpunkt des Benzols um 8,885° von 5,440 auf -3,445° erniedrigte, und berechnete daraus  $M$  nach der gebräuchlichen Formel zu 128. Da in diesem Falle die experimentelle Genauigkeit beträchtlich über den Grenzen der Genauigkeit eines Rechenschiebers liegt, wird die ganze Berechnung logarithmisch durchgeführt, obgleich in anderen Fällen u. U. die ganze Berechnung ausschließlich mit dem Rechenschieber mit genügender Genauigkeit ausgeführt werden kann.

$W_e = 2350$ cal/Mol	$\lg W_e = 3,37107$
	$\lg 0,21375 = 0,33990 - 1$
	$\lg K_m = 2,71097$
$\Delta = 8,885^\circ$	$\lg \Delta = 0,94866$
	$3,65963$
$T_0 = 5,44^\circ + 273^\circ = 278,44^\circ$	$\lg T_0 = 2,44473$
$T = -3,445^\circ + 273^\circ = 269,55^\circ$	$\lg T = 2,43066$
	$4,87539$
	$\lg \lg m = 0,78424 - 2$
	$\lg m = 0,00085$
$m = 1,1504$	
$m-1 = 0,1504$	$\lg (m-1) = 0,17725 - 1$
$L = 100,00$ g	$\lg L = 2,00000$
	$1,17725$
$M_L = 78,05$	$\lg M_L = 1,89237$
$G = 23,30$ g	$\lg G = 1,36736$
	$3,25973$
	$\lg M = 2,08248$
$M = 120,9$	

Das gefundene Molekulargewicht zeigt nicht die bei der normalen Berechnung auftretende scheinbare Erhöhung.

<sup>6)</sup> A. a. O. S. 731.

Nachdem durch Benutzung dieser Formel die mathematischen Schranken der Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunkts-erniedrigung beseitigt sind, bleibt zu untersuchen, wo die stoffliche Begrenzung liegt.

Zunächst sei zu diesem Zweck der Unterschied im Ergebnis der gebräuchlichen und der hier vorgeschlagenen Berechnungsweise an einigen Versuchsreihen *Beckmanns* dargestellt:

Tabelle 1.  
Phenetol ( $M = 122,08$ ) in Benzol ( $W_e = 2350$  cal/Mol).

g gelöste Substanz in 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts-erniedrigung	Molekulargewicht nach der gebräuchlichen Formel	genaueren Formel
0,651	0,265	120	124,8
2,589	1,065	119	122,8
7,255	2,960	121	121,5
10,85	4,345	122	121,5
16,55	6,465	125	121,5
23,30	8,885	128	120,9

(Die letzte Reihe dieser Tabelle ist das oben zur Veranschaulichung der Berechnungsweise verwendete Beispiel.) Der ausgeprägte Gang, den die nach der gebräuchlichen Weise berechneten Molekulargewichte zeigen, ist bei der genaueren Berechnungsweise verschwunden, und die größere Genauigkeit der bei höheren Konzentrationen ausgeführten Bestimmungen tritt zutage.

Tabelle 2<sup>7)</sup>.  
Äthylalkohol ( $M = 46,05$ ) in Eisessig ( $W_e = 2800$  cal/Mol).

g gelöste Substanz in 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts-erniedrigung	Molekulargewicht nach der gebräuchlichen Formel	genaueren Formel
0,254	0,21	47	41,7
1,075	0,885	50	45,3
2,808	2,110	52	46,2
6,194	4,490	54	46,5
9,687	6,770	56	46,8
14,20	9,550	58	46,1

Auch hier verschwindet der bei der gebräuchlichen Berechnungsweise auftretende Gang der Molekulargewichte mit der Konzentration vollständig, und auch hier sind im Gegensatz zur herrschenden Ansicht die bei höheren Konzentrationen ausgeführten Bestimmungen genauer als bei niedrigen Konzentrationen.

Da *Beckmanns* Bestimmungen nicht über Gefrierpunkts-erniedrigungen von rund  $10^\circ$  hinausgehen, soll an den von *Schröder*<sup>8)</sup> ausgeführten Bestimmungen der Löslichkeit von Naphthalin in Benzol, die umgekehrt als Molekulargewichtsbestimmungen von Benzol durch Gefrierpunkts-erniedrigungen von Naphthalin angesehen werden können, die Brauchbarkeit dieser Berechnungsmethode auch für höhere Konzentrationen gezeigt werden.

Tabelle 3.  
Benzol ( $M = 78,05$ ) in Naphthalin ( $W_e = 4568$  cal/Mol).

G	L	$\Delta$	Molekulargewicht, berechnet nach der gebräuchlichen Formel	genaueren Formel
7,8	92,2	6,0	97	90,9
17,1	82,9	15,0	95	78,8
21,6	78,4	19,0	100	78,6
43,1	56,9	38,0	138	81,2
49,9	50,1	45,0	152	80,1
63,3	36,7	59,0	201	81,8

Daß bei diesem Gemisch auch bei noch höheren Konzentrationen und in der Nähe des Eutektikums keine beträchtlichen Unregelmäßigkeiten auftreten, zeigt die Bestimmung von *Pickering*<sup>9)</sup>, wonach ein Zusatz von 78,834 g Benzol zu 21,166 g Naphthalin eine Gefrierpunkts-erniedrigung von  $82,620^\circ$  hervorruft, woraus sich nach der gebräuchlichen Formel das Molekulargewicht des Benzols zu 310, nach der genaueren zu 75,4 berechnet.

<sup>7)</sup> A. a. O. S. 732.

<sup>8)</sup> A. a. O. S. 457.

<sup>9)</sup> J. chem. Soc. London **63**, 1027 [1893].

Im allg. würde man ein Gemisch aus 79 g Benzol und 21 g Naphthalin als eine Lösung von Naphthalin in Benzol betrachten. Es ist aber zu beachten, daß entsprechend dem eingeführten Sprachgebrauch für die Zwecke der Molekulargewichtsbestimmung stets der Stoff als Lösungsmittel anzusehen ist, der bei der Abkühlung zuerst auskristallisiert. Diese Definition, die für kleine Gefrierpunktserniedrigungen selbstverständlich erscheint, führt bei hohen Gefrierpunktserniedrigungen zu scheinbaren Paradoxa. Zum Beispiel lösen 100 g Trichloräthylen bei 15° 1,01 g Anthracen<sup>10)</sup>. Für die Berechnung des Molekulargewichtes haben wir dies folgendermaßen auszudrücken: Der Schmelzpunkt von 1,01 g Anthracen als Lösungsmittel wird durch Zusatz von 100 g Trichloräthylen als gelöster Substanz von 217° auf 15°, also um 202° erniedrigt oder mit anderen Worten:  $L = 1,01$ ,  $G = 100$ ,  $\Delta = 202$ , woraus sich nach der gebräuchlichen Formel bei einem  $K$  von 11650<sup>11)</sup> das Molekulargewicht des Trichloräthylens zu 5720 berechnet, während die genauere Formel mit  $We = 6892 \text{ cal/Mol}$ <sup>12)</sup> ein Molgewicht von 124 (anstatt 131,4) ergibt.

Wie dieses Beispiel zeigt, gibt es einerseits Fälle, in denen im Gegensatz zu der gebräuchlichen Berechnungsweise durch die hier vorgeschlagene genauere Berechnungsweise Gefrierpunktserniedrigungen von über 200° noch zu einer befriedigenden Molekulargewichtsbestimmung benutzt werden können.

Es gibt aber andererseits Fälle, in denen die Berechnung des Molekulargewichtes weder nach der gebräuchlichen noch nach der genaueren Methode möglich ist. Hierzu gehören vor allem die Fälle, in denen Mischkristalle auftreten. Es kann zum Beispiel das Molekulargewicht von Naphthol in Naphthalin weder mit der gebräuchlichen noch mit der genaueren Formel aus der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt werden, weil eine solche nicht auftritt, sondern der Mischschmelzpunkt infolge von Mischkristallbildung höher liegt als der Schmelzpunkt des Naphthalins.

Daneben gibt es aber eine dritte Gruppe von Fällen, nämlich solche, in denen die Gefrierpunktserniedrigung in geringen Konzentrationen bei beiden Berechnungsweisen das richtige Molekulargewicht ergibt, während bei höheren Konzentrationen der bei der gebräuchlichen Formel auftretende Gang der Molekulargewichte durch die Anwendung der genaueren Formel zwar abgeschwächt, aber nicht praktisch zum Verschwinden gebracht wird. Als Beispiel seien zwei von Beckmann<sup>13)</sup> ausgeführte Bestimmungen des Molekulargewichtes von Benzol in Eisessig und von Nitrobenzol in Benzol herangezogen:

Tabelle 4.  
Benzol ( $M = 78,05$ ) in Eisessig ( $We = 2800 \text{ cal/Mol}$ ).

g gelöste Substanz in 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulargewicht nach der gebräuchlichen Formel	Molekulargewicht nach der genaueren Formel
1,000	0,475	82,1	74,6
3,270	1,495	85,3	76,4
7,771	3,295	92,0	80,6
14,97	5,680	103,0	89,5

Tabelle 5.  
Nitrobenzol ( $M = 123,05$ ) in Benzol ( $We = 2350 \text{ cal/Mol}$ ).

g gelöste Substanz in 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulargewicht nach der gebräuchlichen Formel	Molekulargewicht nach der genaueren Formel
0,895	0,370	119	118,4
3,647	1,445	124	127,0
6,687	2,550	128	129,8
10,84	3,945	135	134,3
18,18	6,225	143	139,0
24,43	8,015	149	142,0

In diesen Fällen ist der Gang der nach der gebräuchlichen Methode berechneten Molekulargewichte nicht größtenteils durch mathematische, sondern in beträchtlichem Maße durch stoffliche Gründe bedingt: Die Lösungen zeigen mit zunehmender Konzentration steigende Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz. Durch die ge-

nauere Berechnungsweise läßt sich nur der mathematische Fehler, nicht aber die physikalische Abweichung vom idealen Verhalten beseitigen. Zuverlässige Molekulargewichtsbestimmungen lassen sich in solchen Fällen nur bei niedrigen Gefrierpunktserniedrigungen durchführen, bei denen zwischen dem Ergebnis der gebräuchlichen und der genaueren Berechnung praktisch kein Unterschied besteht.

Bei der Durchführung der durch die genauere Berechnungsweise ermöglichten Molekulargewichtsbestimmungen mit größeren Gefrierpunktserniedrigungen müssen also solche Kombinationen, die sich nicht „normal“ verhalten, oder anders ausgedrückt, für die das Raoult'sche Gesetz nicht auch bei größeren Konzentrationen angenähert zutrifft, vermieden werden. Eine stets zutreffende einfache Regel, wie sie zu vermeiden sind, läßt sich nicht geben. Im allg. wird man normales Verhalten erwarten können, wenn die beiden Stoffe chemisch ähnlich sind, wenn sie also z. B. beide aliphatische oder beide aromatische Kohlenwasserstoffe oder deren Halogen-Substitutionsprodukte sind, oder wenn sie beide ähnliche aktive Gruppen, wie Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino-Gruppen usw., in ähnlicher Zahl aufweisen. Besonders großen Einfluß haben i. allg. die freien Hydroxyl-, Carbonyl- oder Carboxyl-Gruppen, während ihre Wirkung in veresterter oder verätherter Form weniger merklich ist. Beträchtlichen Einfluß haben ferner solche Gruppen, die eine starke Polarisierung des Moleküls bewirken, wie z. B. die Nitrogruppe.

Um im konkreten Falle zu entscheiden, ob eine der idealen genügend ähnliche Lösung vorliegt, empfiehlt es sich, die Molekulargewichtsbestimmung mit zwei verschiedenen Konzentrationen auszuführen und das Molekulargewicht aus beiden mittels der genaueren Formel zu berechnen. Ergibt sich genügende Übereinstimmung, so kann das so gefundene Molekulargewicht mit großer Sicherheit als das richtige angesehen werden. Im anderen Falle ist ein anderes Lösungsmittel zu versuchen.

Die praktische Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung kann im wesentlichen nach den bekannten Methoden vorgenommen werden. Die Gefrierpunktserniedrigung kann also z. B. in dem von Beckmann angegebenen Apparat ausgeführt werden. Bei der Makrobestimmung wird es aber im allg. genügen, das gewogene Lösungsmittel in einem Reagensglas zu schmelzen, den Erstarrungspunkt unter Rühren mit einem in Zehntelgrade geteilten Laboratoriumsthermometer zu bestimmen und diese Bestimmung nach jeweiligem Zusatz der gewogenen Substanzmenge zu wiederholen. Bei Stoffen, deren Schmelzpunkt beträchtlich über der Raumtemperatur liegt, empfiehlt es sich, mit einem zweiten Reagensglas einen isolierenden Luftmantel um das erste herzustellen. Stoffe, die leicht Feuchtigkeit absorbieren, wie Essigsäure, Phenol usw., müssen natürlich nach bekannten Methoden gegen Zutritt der atmosphärischen Feuchtigkeit geschützt werden. Die Konzentrationen werden zweckmäßig so gewählt, daß die Gefrierpunktserniedrigungen etwa 10–30° betragen, und es müssen mindestens zwei, besser mehr Bestimmungen mit verschiedenen Konzentrationen gemacht werden, um die Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes im gegebenen Falle festzustellen. Als Lösungsmittel haben sich unter anderen wegen der passenden Schmelztemperaturen, leichten Zugänglichkeit, Reinigungsmöglichkeit und vielseitigen Lösungsmöglichkeiten besonders Paradichlorbenzol (Fp. 53°), Phenol (Fp. 40°), Essigsäure (Fp. 17°) und Naphthalin (Fp. 80°) bewährt.

Für die praktisch wichtigere Mikrobestimmung kann ohne weiteres die von Rast<sup>14)</sup> für die Campher-methode ausgearbeitete Technik übernommen werden. Unter Um-

<sup>10)</sup> Chem. Ztrbl. 1915, I, 248.

<sup>11)</sup> Landolt-Börnstein, II, S. 1427.

<sup>12)</sup> Beilstein, Erg.-Bd. V, S. 321.

<sup>13)</sup> A. a. O. S. 73.

<sup>14)</sup> A. a. O.

ständen ist dabei das Verschwinden des Kristallskelettes nicht so leicht zu erkennen wie beim Campher. Bei guter Beleuchtung und mit scharfer Lupe oder schwach vergrößerndem Mikroskop ist es aber praktisch immer möglich.

In Zusammenfassung obiger Ausführungen wird also durch die genauere Berechnungsweise die Mikro-Molekulargewichtsbestimmung im Schmelzpunktsröhrchen von ihrer bisherigen Beschränkung auf Campher als Lösungsmittel

befreit, und sie wird zu einer Methode ähnlich allgemeiner Anwendbarkeit erweitert wie die Makro-Molekulargewichtsbestimmung.

Bei der Makrobestimmung werden die bisherigen engen Temperaturgrenzen der Gefrierpunktserniedrigung, die zur Verwendung von Spezialthermometern zwingen, durch die genauere Berechnungsweise zu mit normalen Thermometern bequem meßbaren Bereichen ausgedehnt.

[A. 45.]

## Zur Frage der Chemie der „natürlichen“ Antioxydantien

(Vorläufige Mitteilung)

Von Prof. Dr. Dr. W. DIEMAIR und Dr. H. FOX

Universitätsinstitut für Nahrungsmittelchemie, Frankfurt a. M.

Eingeg. 5. Mai 1939

Die neuzeitlichen Erkenntnisse über die Reaktionsabläufe beim Fettverderben zeigen eindeutig, daß dieses durch rein chemische oder biologische Ursachen ausgelöst wird und daß die stattfindenden oxydativen und autoxydativen Vorgänge durch Prooxygene begünstigt, durch Antioxygene aber verzögert werden können<sup>1)</sup>.

Nach Mayne R. Coe<sup>2)</sup> soll durch den Einfluß von Licht auf natürliche Photosensibilisatoren, wie Chlorophyll in pflanzlichen Ölen oder Hämoglobin und andere Pigmente in tierischen Fetten, freier Wasserstoff entstehen, der sich mit molekularem Sauerstoff (der Luft) zu einer aktiven Form des Wasserstoffsuperoxyds vereinigt. Diese Anreicherung von Wasserstoffsuperoxyd dürfte die Ursache für eine Beschleunigung des Ranzigwerdens sein, da ein Zusatz von Katalase aus Hafer, Weizenkeimlingen oder Hefe unter Zerstörung von Wasserstoffsuperoxyd auch das Ranzigwerden hemmt. Ähnlich wie diese Photosensibilisatoren nach ihrer Belichtung können auch Metallsuren, Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff bei Abwesenheit von Licht wirken<sup>3)</sup>.

Bei der näheren Beschäftigung mit Stoffen antioxygener Wirkung hat sich herausgestellt, daß zahlreiche organische Stoffverbindungen, wie z. B. Phosphorsäureester des Glykols, des Glycerins und vieler Polyglykole, in denen eine Hydroxylgruppe mit einem hochmolekularen, lipophilen Fettrest verestert ist, ferner Stoffe mit Fluorenstruktur, Alkyl- und Acylverbindungen mehrwertiger Alkohole, schließlich Monomethoxyhydrochinon, Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Maleinsäure u. a. einen mehr oder weniger hemmenden Einfluß auf die Fettoxydation ausüben. Solche Stoffe hat man unter dem Namen „künstliche“ Antioxygene zusammengefaßt.

Systematische Untersuchungen haben erkennen lassen, daß auch in Naturstoffen solche Antioxygene vorkommen und hier Fettsubstanzen vor der Oxydation schützen können. Auszüge aus Cerealiensamen, Tomaten, Salat und Rettich z. B. schützen Fettstoffe vor der nicht gewünschten Autoxydation, eine Beobachtung, deren Bedeutung aus den immer mehr sich häufenden Vorschlägen, Cerealien-samenmehl oder seine Auszüge zu verwenden, hervorgeht. Es sei an die Bestäubung leicht verderblicher Lebensmittel

mit dem Hafermehlpräparat „Avenex“ erinnert. Auch zur Imprägnierung von Verpackungswerkstoffen für fett-haltige Lebensmittel finden Hafermehl bzw. seine Auszüge Verwendung<sup>4)</sup>.

Vorzugsweise der unverseifbare Anteil pflanzlicher Öle enthält diese Antioxydantien. Das von H. E. Evans, O. H. Emerson u. Gl. A. Emerson<sup>5)</sup> als Tocopheryl-Allophanat in Form von Kristallen isolierte Vitamin E<sup>6)</sup> hat aber mit der antioxydativen Wirkung nicht nur nichts zu tun, sondern ist gegenüber ranzigen Fetten sogar sehr empfindlich<sup>6)</sup>. Die widersprechenden Angaben von H. S. Olcott u. O. H. Emerson<sup>7)</sup>, wonach  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Tocopherole und ihre Allophanate gute Antioxydantien für Schmalz, schlechte aber für die rohen Ester der Baumwollfettsäuren abgeben und ihre antioxydative Wirkung, nicht aber ihre Vitamin-E-Wirksamkeit verlieren sollen, scheinen mit dem Reinheitsgrad der dargestellten Tocopherole im Zusammenhang zu stehen.

Ohne die Beziehungen mit der antioxydativen Wirkung aufzuklären, wurden von J. Drummond, E. Singer u. R. Mac-walter<sup>8)</sup> als weitere Begleitstoffe im Unverseifbaren von Weizenkeimlingsöl Sitosterin, Dihydro-sitosterin, Ergosterin, Dihydro-ergosterin, Lutein und Kryptoxanthin beschrieben. P. Karrer u. J. Salomon<sup>9)</sup> wiesen mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsanalyse  $\beta$ -Tritisterin und  $\alpha$ -Tritisterin nach. O. H. Emerson, Gl. A. Emerson u. H. E. Evans<sup>10)</sup> isolierten aus Baumwollsamennöl dem Tocopherol ähnliche Alkohole als Allophanate.

Die Untersuchung dieser Verbindungen erstreckte sich in der Hauptsache nur auf ihre Vitamin E-Wirksamkeit. Die Annahme jedoch, daß die antioxydative Wirkung der unverseifbaren Ölanteile auch durch dem Tocopherol ähnliche Verbindungen verursacht sei, wurde nur von H. S. Olcott u. H. A. Mattill<sup>11)</sup> ausgesprochen und durch die Tatsache gestützt, daß die Anreicherung der Antioxygenkonzentrate mit den gleichen Verfahren wie die für Vitamin E-Konzentrate möglich ist; eine Trennung der Antioxydantien vom Vitamin E aber und ihre Reindarstellung, ohne Hemmung der Wirksamkeit, gelang nicht.

<sup>1)</sup> R. Conn u. R. Amsis, Ind. Engng. Chem. **29**, 952 [1937]; C. Dahle u. V. Josephson, Nat. Butter, Cheese J. **28**, 6 [1937].

<sup>2)</sup> J. biol. Chemistry **118**, 319 [1936], J. Amer. chem. Soc. **59**, 1008 [1937].

<sup>3)</sup> Vgl. dazu: P. Karrer, H. Fritzsch, B. H. Ringier u. H. Salomon, Helv. chim. Acta **21**, 520 [1938]; E. Fernholz, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1154 [1937]; **60**, 700 [1938]; W. John, E. Ditzel, Ph. Günther u. W. Emle, Naturwiss. **26**, 449 [1938]; P. Karrer, Helv. chim. Acta **22**, 334 [1939] sowie Grandel, diese Ztschr. **52**, 413 [1939].

<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. **59**, 1008 [1937].

<sup>5)</sup> Biochemical J. **29**, 456 [1935].

<sup>6)</sup> Helv. chim. Acta **20**, 424 [1937].

<sup>7)</sup> Science, New York [N.S.] **88**, 421 [1936].

<sup>8)</sup> State University of Iowa, U.S.A., J. biol. Chemistry **90**, 141 [1931].

<sup>1)</sup> In der Zwischenzeit erschien die Abhandlung von A. Bömer u. J. Großfeld: „Allgemeine Untersuchungsmethoden für Speisefette“ (Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. IV, S. 292, Berlin, 1939, Julius Springer), in der auch die natürlichen und künstlichen Antioxydantien abgehandelt werden. Vgl. H. Schmalzfuß, H. Werner u. A. Gehrke, „Geistige Arbeit“ vom 20. 3. 1936, Marg.-Z. **29**, 31 [1936]; K. Täufel, Z. Unters. Lebensmittel **72**, 287 [1936]; H. Schweigart, Z. Vorratspflege u. Lebensmittel-forsch. **1**, 632 [1938].

<sup>2)</sup> Oil and Soap **15**, 230 [1938].

<sup>3)</sup> A. Tschirch u. A. Barben, Schweiz. Apoth.-Ztg. **62**, 281 [1924]; J. Pritzker u. R. Jungkunz, Z. Unters. Lebensmittel **62**, 195 [1926].