

408. Karl Rast: Mikro-Molekulargewichts-Bestimmung im Schmelzpunkts-Apparat, II.: Arbeiten mit äußerst geringen Mengen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1922.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ über diesen Gegenstand wurde ein Verfahren angegeben, das die ungewöhnlich hohe Depression des Camphers dazu benutzt, die Molekulargewichts-Bestimmung in den Schmelzpunktsapparat mit gewöhnlichem Thermometer zu verlegen. Geht man nun noch dazu über, die Herstellung der Lösungen in Campher auf der Mikrowage in der Schmelzpunktscapillare selbst vorzunehmen, so gelangt man zu einem Verfahren, das mit den geringsten, eben noch sichtbaren Spuren Substanz rasch und sicher genaue Molekulargewichts-Bestimmungen auszuführen gestattet. Die einzige Schwierigkeit besteht sogar darin, so wenig Substanz zu nehmen, daß die Lösung in Campher nicht schon zu konzentriert wird. Glücklicherweise erträgt Campher oft Konzentrationen über 1-n., wie die folgenden Bestimmungen zeigen.

Herstellung der Lösungen: Es hat sich gezeigt, daß man die Capillaren ohne Gefahr für die Genauigkeit etwas weiter wählen darf als gewöhnlich, nämlich mit einem Lumen von 2–3 mm. Außerdem läßt man sie sich gegen das offene Ende konisch erweitern, so daß sie die Gestalt der Fig. 1 bekommen. Dagegen ist Dünnwandigkeit und abgerundete Bodenform nach wie vor unerlässlich. Zum Einfüllen dient ein Mikro-spatel (Fig. 2).

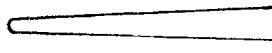


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

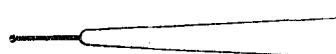


Fig. 4.

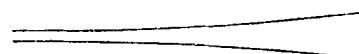


Fig. 5.

Die Capillare wird senkrecht in die Bohrung eines Korkes (außerhalb der Mikro-wage) gesetzt. Die Substanz muß vom Spatel auf den Boden der Capillare frei fallen. Dann gibt man den Campher hinzu, schiebt die Körnchen desselben mittels eines nicht abgerundeten Glässtäbchens die Wan-

¹⁾ B. 55, 1051 [1922].

dungen hinab und drückt sie auf dem Boden zusammen, was sich sehr reinlich ausführen läßt. Zwischendurch wird die Capillare jedesmal auf der Mikro-wage liegend gewogen. Zum Schluße wird die Capillare zugeschmolzen und wie gewöhnlich zu einem Faden ausgezogen, der mit Schwefelsäure an das Thermometer angeklebt wird (Fig. 3). Durch Schmelzen und Wiedererstarrenlassen wird der Inhalt gemischt.

Zum Anfassen bei der Wägung dient die Holtzsche Pinzette¹⁾ oder auch ein kurzes Glasstäbchen, das am Boden angeschmolzen ist und mit den Fingerspitzen gefaßt werden darf (Fig. 4). Die hier gezeichneten Glasformen lassen sich unschwer durch Ausziehen eines Reagensglases über der Schnittbrenner-Flamme und Abschneiden mittels eines scharfen Glasmessers erhalten; sie sind selbstverständlich peinlich vor Staub geschützt aufzubewahren. Auch ein Einfüll-Trichterchen der Fig. 5 leistet ab und zu gute Dienste.

Eine leichte wulstige Verdickung des Bodens der Capillare läßt sich meist nicht vermeiden und schadet auch nichts.

Die Höhe des Schmelzguts in der Capillare darf nicht 2 mm überschreiten; 3 mm Höhe bergen schon die Gefahr eines Fehlers in sich. Man nehme daher so wenig Substanz, als man überhaupt einzufüllen im Stande ist, ($\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{3}$ mg) und in der Regel 2—3 mg Campher.

Die Genauigkeit ist sehr groß, wie die folgenden Bestimmungen zeigen; tatsächlich sind ja auch hier gegenüber der ursprünglichen Arbeitsweise einige Fehlerquellen in Wegfall gekommen.

1. Naphthalin (Δ =Depression, M =Mol.-Gew.): 0.216 mg in 2.3300 mg: Δ =29.5°; ber. M 128, gef. M 126.
2. Naphthalin: 0.548 mg in 4.112 mg: Δ =41.5°; ber. M 128, gef. M 128.6.
3. Sulfonal: 0.262 mg in 2.121 mg: Δ =22°; ber. M 228, gef. M 225.
4. Sulfonal: 0.443 mg in 6.414 mg: Δ =12°; ber. M 228, gef. M 230.
5. Acetanilid: 0.301 mg in 6.595 mg: Δ =13.5°; ber. M 135, gef. M 135.
6. Acetanilid: 0.337 mg in 2.235 mg: Δ =42.5°; ber. M 135, gef. M 142.

Zur ursprünglichen Arbeitsweise (Zusammenschmelzen der Substanzen in einem sehr kleinen Proberöhrchen) sei nachgetragen, daß es sich als zweckmäßig erwiesen hat, das Schmelzgut nach dem Erstarren vollständig aus dem Proberöhrchen zu nehmen und auf einer kleinen Reibschale mittels eines Nickelspatels nochmals innig durchzumischen. Bei einigen Substanzen neigt das Schmelzgut nämlich dazu, sich beim Erstarren zu entmischen. Bei Flüssigkeiten ist diese Vorsichtsmaßregel entbehrlich. Beim Abkühlen des Schmelzpunkts-Apparates beginnt mit großer Regelmäßigkeit der Campher 2° unter dem Schmelzpunkt in Sternchen wieder zu erscheinen; durch Wiederschmelzen erhält man eine vorzügliche Kontrolle. Dünnwandige Capillaren kann man nur durch Ausziehen von Reagensglasrohr herstellen.

¹⁾ Zu beziehen von Bender & Hobein, München.