

allmählicher Gelb- bis Braunfärbung und unter heftigem, mit Knattern verbundenem Aufschäumen eine zähflüssige, mit Kryställchen durchsetzte Masse. Beim Verrühren mit Benzol hinterblieb 1.2 g Tribenzylbenzol.

Wird Inden im Einschlußrohr 100 Stdn. auf 180–200° erhitzt, so resultiert eine gelbe, anfangs zähflüssige, schließlich glasartige, benzol-lösliche Masse, die erst bei weiterem, kurzem Erhitzen über freier Flamme in benzol-unlösliches Tribenzylbenzol übergeht. Dieser neue Weg liefert, gegenüber den drei zuerst genannten, die besten Ausbeuten an Tribenzylbenzol.

Ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmungen: 0.2066, 0.3258, 0.4672 g Sbst. in 15.94 g Phenol ( $E = 3.04$ ):  $\Delta = 0.115$ , 0.170, 250°. — 0.0964, 0.1674, 0.2655 g Sbst. in 16.97 g Cumol ( $E = 5.00$ ):  $\Delta = 0.085$ , 0.150, 0.230°.

$[C_9H_8]_3$ . Ber. Mol.-Gew. 342. Gef. Mol.-Gew. 343, 365, 356, 334, 329, 340.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen in Campher siehe in der folgenden Abhandlung von Carlsohn.

### 83. Heinrich Carlsohn: Molekulargewichts-Bestimmungen von schwerlöslichen Stoffen in Campher.

(Eingegangen am 23. Dezember 1926.)

Die Methode von Rast<sup>1)</sup> gibt in ihrer bisherigen Form für in Campher schwer lösliche, oberhalb von 180° schmelzende Stoffe nicht immer reproduzierbare Werte. So wurde z. B. bei einer Masse aus einem Gew.-Tl. Tribenzylbenzol (Truxen)<sup>2)</sup> und der von Rast vorgeschriebenen Menge Campher (10–20 Gew.-Tle.) ein viel zu hohes Mol.-Gew. gefunden, weil der letzte, beim Schmelzen verschwindende Krystall ungelöste Substanz und nicht Campher war.

Um diesen Fehler zu vermeiden, habe ich im Anschluß an eine Unterredung mit Hrn. Prof. Dr. Stobbe die Rastsche Methode dahin abgeändert, daß zunächst kryoskopisch die ungefähre Löslichkeit und dann an Stelle des Schmelzpunktes der Erstarrungspunkt bestimmt wird.

#### a) Bestimmung des Erstarrungspunktes.

Die Campher-Schmelzen zeigen, soweit bis jetzt nachgeprüft, keine Neigung, unterkühlt zu werden. Rast selbst gibt an, daß die Schmelzen regelmäßig, und zwar 2° unter dem gefundenen Schmelzpunkt wieder erstarren. Im Gegensatz zur üblichen Rastschen Methode wird der Erstarrungspunkt und nicht der Schmelzpunkt deshalb bestimmt, weil die einzelnen Messungen mit der ganzen abgewogenen Mischung im Wägeröhrchen selbst ausgeführt werden müssen, da man nicht weiß, ob die angewandte Substanzmenge vollständig gelöst ist, und daher die Entnahme kleiner Mengen des evtl. inhomogenen Schmelzgutes für die Bestimmungen in gewöhnlichen Schmelzpunktsröhrchen zu falschen Resultaten führen könnte. Es handelt sich demnach im Gegensatz zu den kleinen Mengen, die sonst bei den üblichen Schmelzpunkts-Bestimmungen in den kleinen Schmelzpunktsröhrchen verwandt werden, um bedeutend größere Mengen. Von diesen läßt sich jedoch der Schmelzpunkt nicht in einwandfreier Weise im Schmelzpunktsapparat

<sup>1)</sup> B. 55, 1051 [1922]; Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. III, S. 755; ferner Houben, Journ. prakt. Chem. [2] 105, 27 [1922].

<sup>2)</sup> vergl. die voranstehende Abhandlung von H. Stobbe und Zschock.

wegen der zu langen Schmelzdauer bestimmen, während umgekehrt bei der Bestimmung des Erstarrungspunktes keine Schwierigkeiten zutage treten.

Da die Lösungs-Geschwindigkeit schwer löslicher Substanzen oftmals sehr klein ist, wird das Zusammenschmelzen in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt, um bei länger dauerndem Zusammenschmelzen keinen Campher durch Sublimation zu verlieren.

Abgesehen von der durch diese Abänderungen der ursprünglichen Methode erzielten Vereinfachung der Bestimmungen, dadurch daß das Schmelzgut nach dem Zusammenschmelzen nicht mehr aus dem Röhrchen herausgestochen und im Mörser verrieben zu werden braucht und das Füllen der Schmelzpunktröhrchen für die einzelnen Bestimmungen in Wegfall kommt, läßt sich nach der vorliegenden Methode der Vorgang der Erstarrung in den angegebenen größeren Röhrchen sehr gut beobachten, und man erhält sowohl bei der unten beschriebenen Löslichkeits-Bestimmung als auch bei der Mol.-Gew.-Bestimmung recht befriedigende Werte.



Fig. 1.

Ausführung der Bestimmung des Erstarrungspunktes: Man schmilzt vorsichtig das einseitig geschlossene Röhrchen, welches etwa 6 cm lang ist, eine innere Weite von etwa 6 mm hat und die abgewogenen Mengen Substanz und Campher enthält, derart zu, daß ein kleines geschlossenes Röhrchen (a) von etwa 3 cm Länge entsteht, stellt an der Schmelzstelle durch Ausziehen eine etwa 4 cm lange Vollglas-spitze (b) her, schneidet aber den beim Ausziehen der Glas-spitze verbleibenden Glasrest (c) nicht ab (Fig. 1). Dann bringt man die Substanz in einer großen schwach entleuchteten Bunsen-Flamme zum Schmelzen, indem man das Glasröhrchen am Ende (c) erfaßt und in horizontaler Lage bis zum Schmelzen der Substanz rasch hin und her bewegt; läßt in senkrecht gestelltem Röhrchen erkalten, schneidet den Rest (c) ab und befestigt das Röhrchen im gewöhnlichen Schmelzpunkt-Apparat dicht neben dem Thermometer. Hierzu wird die folgende, leicht herzustellende Apparatur aus Glas verwendet (Fig. 2):

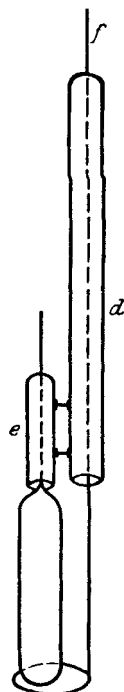


Fig. 2.

Der im gewöhnlichen Schmelzpunkt-Apparat<sup>3)</sup> vorhandene, etwa 3 mm starke Vollglasstab (f), welcher die Länge des Thermometers hat und am unteren Ende einen Glasring zum Halten des Schmelzpunktröhrchen besitzt, wird durch eine etwa 10 cm lange Glasröhre (d) von etwa 5 mm innerer Weite geführt, an deren unterem Ende durch zwei kleine, 2 mm lange Verbindungsstücke ein etwa 2 cm langes und 3 mm weites Röhrchen (e) angeschmolzen ist. In dieses Röhrchen (e) wird die Spitze (b) des kleinen zugeschmolzenen Röhrchens (a) gesteckt, welches nun durch die Eigenschwere der verschiebbaren Glasröhre (d) gegen den Glasring gedrückt und dadurch in senkrechter Lage dicht neben dem Thermometer festgehalten wird.

Man erhitzt nun, bis alles geschmolzen und die Schmelze ganz klar geworden ist. Dies ist in den meisten Fällen bei 180–190° erreicht. Dann läßt man den Apparat sehr langsam erkalten und beobachtet den Punkt, an dem die Schmelze, fast immer von unten beginnend, rasch und meist innerhalb eines Grades erstarrt.

<sup>3)</sup> Nach E. Anthes, Chem.-Ztg. **35**, 1375 (1911).

Die Zuverlässigkeit der Methode ist zunächst an folgenden leichtlöslichen Substanzen nachgeprüft worden. Erstarrungspunkt des verwandten Camphers 176°.

Substanz	Menge	Campher	Verhältnis	De- pression	Mol.-Gew.	
	g	g		(°)	gef.	ber.
Anthracen .....	0.0158	0.1060	1: 6.7	39	172	178
Benzoin .....	0.0210	0.1442	1: 7	29	202	212
Phthalsäure-anhydrid	0.0174	0.1636	1: 9.4	28.5	149	148
Saccharin .....	0.0111	0.1608	1:14.5	14.5	189	183

### b) Kryoskopische Bestimmung der Löslichkeit von Substanzen in Campher.

Erstarrt die Schmelze nicht rasch, d. h. nicht innerhalb von höchstens 20, so ist die Schmelze zu konzentriert, und beim Abkühlen scheidet sich zunächst nur unveränderte Substanz ab. Man benutzt in solchen Fällen den betr. Versuch zur „Löslichkeits-Bestimmung der Substanz in Campher“<sup>4)</sup>. Hierzu läßt man (Versuch 1) die Schmelze abkühlen und beobachtet mit einer Lupe die Form der sich ausscheidenden Krystalle. Es zeigt sich dann mit abnehmender Temperatur ein „langsames“ Krystallisieren von reiner Substanz. Bei einer bestimmten Temperatur ist jedoch nicht mehr die Lösung „übersättigt“, sondern der eutektische Punkt erreicht: die Schmelze erstarrt nun rasch und vollständig. Diese Temperatur ist zugleich die tiefste mit diesem Gemisch erreichbare Temperatur.

Zur Berechnung der Löslichkeit der betr. Substanz setzt man in der Formel  $40 \times a \times 1000 / \Delta \times b = \text{Mol.-Gew.}$

(a = Substanz, b = Campher-Menge,  $\Delta$  = Depression),

die bekannten Größen a, b und  $\Delta$  ein. Das so erhaltene Mol.-Gew. ist aber zu groß, weil die abgewogene Menge Substanz a nicht vollständig zur Depression des Campher-Schmelzpunktes verwandt worden ist. Man setzt vielmehr in der Gleichung das vermutete Mol.-Gew. ein und berechnet umgekehrt die gelöste Menge a'. Alsdann wird (Versuch 2) eine neue Schmelze, die der Konzentration der gesättigten Lösung (d. h. a' g Substanz in b g Campher) des ersten Versuchs entspricht, hergestellt und erneut die Depression beobachtet. Stimmt das vermutete Mol.-Gew., dann erhält man nunmehr die gleiche maximale Depression, und die Löslichkeits-Bestimmung ist richtig. Ist jedoch das Mol.-Gew. größer als das vermutete, dann war a' zu klein berechnet worden, und man hätte im 2. Versuch eine kleinere Depression erhalten müssen. Ist endlich das wirkliche Mol.-Gew. kleiner als das vermutete und in Rechnung gesetzte, dann hätte man, wie beim ersten Versuch, zunächst eine Abscheidung von reiner Substanz beobachten müssen.

### c) Anwendung der Methode.

Die Methode wurde angewandt zur Bestimmung des Mol.-Gew. und der Löslichkeit von  $\alpha$ -Truxillsäure, Truxen und Truxon. Die Präparate wurden mir freundlichst von Hrn. Prof. Dr. Stobbe zur Verfügung gestellt.

$\alpha$ -Truxillsäure: Die Säure ist verhältnismäßig gut in Campher löslich. Anomale Erstarrung wurde erst beobachtet, wenn Substanz und Campher im Verhältnis 1:7 standen. Da die Säure also hinreichend löslich ist, wurde von einer Löslichkeits-Bestimmung abgesehen. Die Bestimmung des Mol.-Gew. hat den doppelten Wert des Mol.-Gew. für die Zimtsäure ergeben.

<sup>4)</sup> Die theoretischen Grundlagen hierzu siehe Stähler, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, III., 1. Hälfte, S. 127 und 128; Veit & Co. 1913.

	Substanz	Campher	Ver-	De-	Mol.-Gew.	
	g	g	hältnis	pression (°)	gef.	ber.
Versuch 1 .....	0.0326	0.5569	1:17	8.6	272	296
„ 2 .....	0.0056	0.1331	1:24	5.7	296	
„ 3 .....	0.0042	0.1158	1:28	5.4	267	

Truxen (Tribenzylbenzol),  $[C_9H_6]_n$ .

Löslichkeit: Truxen ist schwer in Campher löslich.

Versuch 1: Eine Schmelze von 0.0090 g in 0.1029 g Campher (Verhältnis 1:11.4) erstarrt schon bei 206°.

Versuch 2: Eine Schmelze von 0.0056 g Substanz in 0.1424 g Campher beginnt bei 176° Krystalle abzuscheiden. Aber erst bei 172° erfolgt vollständig und rasch Erstarren der gesamten Schmelze. Größte Depression = 4°. Mol.-Gew. also < 380. Ist das Mol.-Gew. 342 (trimolar), dann ergibt sich a', d. h. die Löslichkeit der Substanz zu 0.0048 g in 0.1424 g Campher (Verhältnis 1:30). Die Richtigkeit wird durch die Versuche 3 und 4 bestätigt.

	Substanz	Campher	Ver-	De-	Mol.-Gew.	
	g	g	hältnis	pression (°)	gef.	ber.
Versuch 3 .....	0.0054	0.1593	1:30	4	344	342
„ 4 .....	0.0040	0.1404	1:35	3.2	356	

Zu den Versuchen 1–3 wurde ein gelbes Präparat aus Inden, zum Versuch 4 ein fast farbloses Präparat aus Hydrozimtsäure verwandt. Die Resultate stimmen mit den von Stobbe und Zschoch auf ebullioskopischem Wege erhaltenen Werten in Cumol und Phenol gut überein.

Truxon (Tribenzoylbenzol),  $[C_9H_6O]_n$ .

Löslichkeit: Truxon löst sich etwas leichter in Campher als Truxen.

Versuch 1: Eine Schmelze von 0.0189 g Substanz in 0.1263 g Campher beginnt bei 170° allmählich Krystalle abzuscheiden. Die überstehende gesättigte Lösung erstarrt bei 164° vollständig. Größte Depression = 12°. Daraus berechnet sich ein Mol.-Gew. 500. Das tatsächliche Mol.-Gew. ist aber kleiner, da weniger als 0.0189 g Substanz gelöst ist. Ist das Mol.-Gew. 260 (dimolar), dann berechnet sich a', d. h. die Löslichkeit des Truxons zu 0.0098 g in 0.1263 g Campher (Verhältnis 1:13). Dies wird wiederum durch die folgenden Versuche 2 und 3 bestätigt. Molekulargewichts-Bestimmung:

	Substanz	Campher	Ver-	De-	Mol.-Gew.	
	g	g	hältnis	pression (°)	gef.	ber.
Versuch 2 .....	0.0057	0.0811	1:14	12	234	260
„ 3 .....	0.0100	0.1463	1:15	10.5	261	

Die gefundenen Werte stimmen mit den von H. Stobbe und Zschoch auf ebullioskopischem Wege in Cumol erhaltenen befriedigend überein.

Schließlich sei noch bemerkt, daß eine Mol.-Gew.-Bestimmung dieses Stoffes nach der Rastschen Schmelzpunkts-Methode in den Konzentrationen 1:10 und vor allem auch 1:15 viel zu hohe Werte ergibt und daher auf diese Weise nicht auszuführen ist.

Über weitere Mol.-Gew.-Bestimmungen schwer löslicher, vor allem polymerer Stoffe werde ich demnächst berichten.

Leipzig, Chem. Laborat. d. Universität.