

**235. Josef Pirsch: Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung (II. Mitteil.).**

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Universitäts-Laborat. in Wien.]  
(Eingegangen am 18. Juni 1932.)

In Fortführung der Untersuchungen, über deren Ergebnisse vor kurzem berichtet wurde<sup>1)</sup>, konnten weitere Lösungsmittel mit hohen molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen aufgefunden werden. So zeigt das Lösungsmittel Bornylamin, das nach der Vorschrift von Wallach<sup>2)</sup> dargestellt wurde und nach fraktionierter Sublimation mit dem Schmp. 164° zu erhalten ist, die molare Schmelzpunkts-Depression  $E = 40.6$ . Dieses Solvens eignet sich infolge seiner Basennatur ganz besonders zu kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmungen organischer Basen (Alkaloide). Überdies ist das Lösungsvermögen dieses Stoffes nach den bisherigen Erfahrungen überaus groß. Frisch dargestellt zeigt das Bornylamin einen um 1–2° niedrigeren Schmelzpunkt, nach mehrtägigem Aufbewahren bleibt der Schmelzpunkt konstant.

Im folgenden sind einige Analysen-Angaben wiedergegeben, die bei Verwendung von Bornylamin als Lösungsmittel mit der Molardepression  $E = 40.6$  zu erhalten waren:

**Dimethylamino-**

antipyrin . . . . .	0.820 mg in 8.718 mg Lösgsm.:	$\Delta = 16.6^0$ ; gef. M 230, ber. M 231.
Trional . . . . .	0.748 .. 8.990 .. ..	$\Delta = 13.6^0$ ; .. 248, .. 242.
Naphthalin . . . . .	0.806 .. 8.026 .. ..	$\Delta = 31.1^0$ ; .. 131, .. 128.
" . . . . .	1.022 .. 9.930 .. ..	$\Delta = 32.5^0$ ; .. 129, .. 128.

**Äthyl- $\beta$ -naphthyl-**

äther . . . . .	0.572 .. 6.273 .. ..	$\Delta = 20.2^0$ ; .. 168, .. 172.
Diphenylamin . . . . .	0.604 .. 7.640 .. ..	$\Delta = 20.4^0$ ; .. 158, .. 169.

**Methyl- $\beta$ -**

naphthyl-äther . . . . .	0.744 .. 9.538 .. ..	$\Delta = 19.4^0$ ; .. 163, .. 158.
" . . . . .	0.700 .. 8.512 .. ..	$\Delta = 21.8^0$ ; .. 153, .. 158.

Das Lösungsmittel Bornylamin gibt auch dann tadellose Analysenwerte, wenn die zu untersuchenden Verbindungen Krystallwasser enthalten; so bei Coffein, Morphin und Kodein, die alle ein Mol.  $H_2O$  besitzen. Diese Beobachtung, die ich auch schon bei Anwendung von Pinen-dibromid gemacht habe, hat darin seinen Grund, daß das Krystallwasser als solches in beiden Lösungsmitteln vollständig ungelöst bleibt und daher den Schmelzpunkt nicht weiter erniedrigt. Während beim Verwenden von Bornylamin wegen der großen Flüchtigkeit beim Schmelzpunkt unbedingt zugeschmolzene Schmelzpunktsröhren benutzt werden müssen, kann man bei Pinen-dibromid das Krystallwasser vorsichtshalber durch einen capillar-schmalen Auszug des Schmelzpunktsrohres entweichen lassen.

Coffein . . . . .	0.568 mg in 7.132 mg Lösgsm.:	$\Delta = 16.1^0$ ; gef. M 207, ber. M 212.
Morphin . . . . .	0.876 .. 10.624 .. ..	$\Delta = 11.6^0$ ; .. 289, .. 303.

Ein weiteres Lösungsmittel, das aber praktisch wohl keine besondere Rolle spielen wird, ist das Camphen-dibromid, das bei stark verdünnten Lösungen die unglaublich hohe Molardepression von ca. 115 zeigt. Dieses Lösungsmittel wird sich deshalb nicht so sehr zur Molekulargewichts-Ermittlung benutzen lassen, weil die beiden Bromatome im Camphen-dibromid

<sup>1)</sup> Pirsch, B. 65, 862, 865 [1932].

<sup>2)</sup> A. 269, 347; B. 20, 104 [1887].

verhältnismäßig leicht beweglich sind, und weil überdies in diesem Solvens alle bisher untersuchten Testsubstanzen, wie Naphthalin, Methyl- $\beta$ -naphthyl-äther, Diphenylamin, Azobenzol,  $\alpha$ -Naphthylamin, Äthyl- $\beta$ -naphthyl-äther, *o*, *p*-Dinitrophenyl-essigsäure-methylester, im üblichen und verhältnismäßig kleinen Konzentrationsbereiche (zwischen 9—13 Mol.-Proz.) sehr stark differierende Werte der Moldepression geben, wobei jedoch eine auffallende Gesetzmäßigkeit zu erkennen ist. Diese Tatsache ist umso auffallender, als alle übrigen bisher von mir beschriebenen Lösungsmittel durch Zusatz von 5—18 Mol.-Proz. des zu lösenden Stoffes keine nennenswerte Abweichungen (3%)<sup>3)</sup> der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung erscheinen lassen, wenn keine Assoziation in diesen Lösungsmitteln zu erwarten ist.

Im nachstehenden sind die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung für Camphen-dibromid wiedergegeben, wie dieselben aus der Formel  $E = M \cdot L/S \cdot 1/1000$  zu errechnen sind:

**Naphthalin:**

0.264 mg in 18.163 mg Lösungsm., also	3.26 Mol-Proz.: $\Delta = 13.5^\circ$ , $E = 118.9$ .
0.466 .. .. 17.705 .. .. 5.74 .. $\Delta = 22.6^\circ$ , .. = 109.96.	
1.127 .. .. 13.515 .. .. 16.17 .. $\Delta = 43.0^\circ$ , .. = 66.03.	
1.237 .. .. 14.591 .. .. 16.39 .. $\Delta = 43.0^\circ$ , .. = 64.95.	
1.814 .. .. 13.482 .. .. 23.75 .. $\Delta = 46.9^\circ$ , .. = 44.64.	
2.829 .. .. 14.988 .. .. 30.40 .. $\Delta = 50.5^\circ$ , .. = 34.25.	

**Diphenylamin:**

0.425 mg in 16.813 mg Lösungsm., also	4.24 Mol-Proz.: $\Delta = 16.9^\circ$ , $E = 113.1$ .
1.049 .. .. 11.871 .. .. 13.40 .. $\Delta = 41.0^\circ$ , .. = 78.46.	
1.460 .. .. 15.540 .. .. 14.13 .. $\Delta = 41.3^\circ$ , .. = 74.33.	
1.594 .. .. 11.563 .. .. 19.45 .. $\Delta = 44.5^\circ$ , .. = 54.59.	

**Azobenzol:**

0.566 mg in 18.301 mg Lösungsm., also	4.79 Mol-Proz.: $\Delta = 18.5^\circ$ , $E = 108.9$ .
0.674 .. .. 13.115 .. .. 7.73 .. $\Delta = 33.0^\circ$ , .. = 116.9.	
1.060 .. .. 15.733 .. .. 9.90 .. $\Delta = 39.0^\circ$ , .. = 105.4.	
0.858 .. .. 12.100 .. .. 10.34 .. $\Delta = 39.2^\circ$ , .. = 100.7.	
1.171 .. .. 13.208 .. .. 12.61 .. $\Delta = 40.5^\circ$ , .. = 83.18.	
1.302 .. .. 11.105 .. .. 16.02 .. $\Delta = 41.8^\circ$ , .. = 64.92.	

**Methyl- $\beta$ -naphthyl-äther:**

0.466 mg in 15.911 mg Lösungsm., also	5.21 Mol-Proz.: $\Delta = 20.1^\circ$ , $E = 108.0$ .
0.636 .. .. 12.469 .. .. 8.72 .. $\Delta = 37.1^\circ$ , .. = 115.0.	
0.785 .. .. 9.157 .. .. 13.84 .. $\Delta = 41.0^\circ$ , .. = 75.60.	
0.900 .. .. 10.035 .. .. 14.13 .. $\Delta = 41.3^\circ$ , .. = 72.80.	
1.266 .. .. 10.852 .. .. 17.95 .. $\Delta = 43.3^\circ$ , .. = 58.67.	

**$\alpha$ -Naphthylamin:**

0.400 mg in 17.490 mg Lösungsm., also	4.52 Mol-Proz.: $\Delta = 18.3^\circ$ , $E = 114.5$ .
0.727 .. .. 8.797 .. .. 14.62 .. $\Delta = 41.2^\circ$ , .. = 71.33.	
1.337 .. .. 10.291 .. .. 21.20 .. $\Delta = 44.6^\circ$ , .. = 49.12.	

**Äthyl- $\beta$ -naphthyl-äther:**

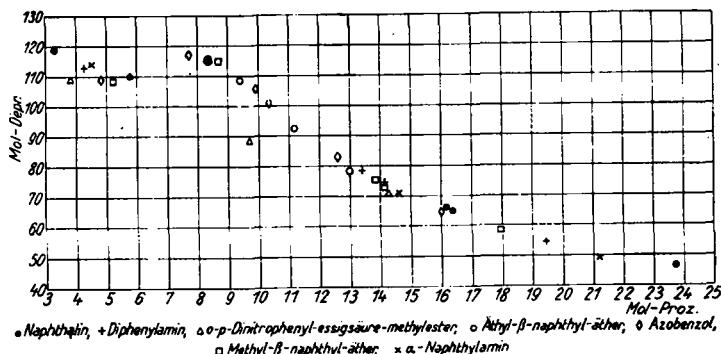
0.910 mg in 15.080 mg Lösungsm., also	9.41 Mol-Proz.: $\Delta = 38.1^\circ$ , $E = 108.65$ .
1.030 .. .. 14.097 .. .. 11.17 .. $\Delta = 39.3^\circ$ , .. = 92.57.	
1.283 .. .. 14.740 .. .. 13.03 .. $\Delta = 39.5^\circ$ , .. = 78.10.	

<sup>3)</sup> vergl. etwa Rast, B. 55, 3727; Eijkman, Ztschr. physikal. Chem. 3, 204 [1889], 4, 500 [1889]: Bis zu 20 Mol.-Proz. und teilweise auch darüber hinaus gilt der Raoult'sche Satz  $\Delta = E_m/M$  mit sehr großer Annäherung.

*o,p-Dinitrophenyl-essigsäure-methylester:*

0.574 mg in 18.068 mg Lösungsm., also 3.77 Mol-Proz.:  $\Delta = 14.4^\circ$ ,  $E = 108.8$ .  
 1.053 „ „ 12.098 „ „ 9.69 „  $\Delta = 32.0^\circ$ , „ = 88.26.  
 1.547 „ „ 11.494 „ „ 14.24 „  $\Delta = 39.5^\circ$ , „ = 70.46.

Die folgende graphische Darstellung zeigt (beim Abszissenmaß Molarprozente und beim Ordinatenmaß Molardepression) eine sehr gesetzmäßige Abhängigkeit der molekularen Schmelzpunkts-Erniedrigung von der



molekular-prozentualen Menge der gelösten Testsubstanzen, wobei die Natur derselben ohne Belang ist. Bis 9 Molarprozente liegen die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung ziemlich konstant zwischen 108—118<sup>4)</sup>, wie dies für verdünnte Lösungen charakteristisch ist. Darüber hinaus sinkt jedoch bei geringem Anstieg der Molarprozente der zu lösenden Verbindungen die Molardepression beispiellos stark ab, so daß schon bei 18 Mol.-Prozenten die Molardepression nur mehr die Hälfte des Höchstwertes zeigt. Im weiteren Verlaufe nähert sich die Kurve asymptotisch einer Horizontalen, die in einer Ordinaten-Höhe von ungefähr 40 liegt.

Mol-Proz.	Mol-Depr.	Mol-Proz.	Mol-Depr.	Mol-Proz.	Mol-Depr.
0—9	118—108	14	75	19	56
10	105	15	70	20	53
11	95	16	65	21	50
12	85	17	62	22	48
13	80	18	59	—	—

Die Entscheidung, wie weit Assoziations- oder Solvations-Erscheinungen im vorliegenden Falle beteiligt sind, bleibt einem späteren Zeitpunkt überlassen. Schmelzwärme-Bestimmungen beim Lösungsmittel Camphen-dibromid wie auch bei anderen Solvenzien werden als eine der nächsten Aufgaben durchgeführt.

<sup>4)</sup> Die etwas größere Streuung findet darin ihre Erklärung, daß bei den zum Teil geringen Einwaagemengen der zu lösenden Testsubstanzen die Leistungsfähigkeit der Mikrowaage für genaue Wägungen schon etwas überschritten ist.