

Die Anwendung der Rastschen Campher- methode zur Mikromolekulargewichtsbestimmung von Flüssigkeiten.

Von

J. Houben

[Aus dem chemischen Laboratorium der Biologischen Reichs-Anstalt
Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 10. September 1922.)

Vor kurzem hat Rast¹⁾ eine Methode der Mikromolekulargewichtsbestimmung beschrieben, die darauf beruht, die Schmelzpunktserniedrigung des Camphers zu bestimmen, die durch Zusatz einer abgewogenen Menge der fraglichen Verbindung eintritt. Die starke Gefrierpunktsdepression des Camphers, die für eine Normalität (1 Mol Substanz auf 1000 g Campher) 40 Grad beträgt, also etwa 10 mal größer ist als z. B. die des Eisessigs, gestattet, auf ein Beckmannsches Thermometer zu verzichten und mit einem gewöhnlichen, in ganze Grade geteilten Normalthermometer²⁾ auszukommen, während andererseits das große Lösungsvermögen des Camphers für viele organische Stoffe die Herstellung starker Lösungen mit bequem meßbaren Depressionszahlen ermöglicht. Diese Vorteile gestatten es, das Verfahren zu einer Mikromethode zu gestalten und den Schmelzpunkt des Lösungsgemisches mit einer kleinen, in ein Capillarröhrchen eingefüllten Menge zu bestimmen. Rast hat Molekulargewichtsbestimmungen auf diese Weise an vier festen Substanzen ausgeführt und gut stimmende Werte erhalten.

Zur Bestimmung von Flüssigkeiten hat er sein Verfahren anscheinend für ungeeignet angesehen, jedenfalls weder der-

¹⁾ K. Rast, Ber. 55, 1051 (1922).

²⁾ Auf ein Normalthermometer habe ich im Hinblick auf die häufige Ungleichheit einzelner Skalenstrecken der gewöhnlichen Instrumente trotz der gegenteiligen Ansicht Rasts nicht zu verzichten gewagt.

artige Bestimmungen mitgeteilt, noch auch die Übertragung des Verfahrens auf flüssige Verbindungen erwähnt. Er mag wie andere Fachgenossen unter dem Eindruck gestanden haben, eine solche Übertragung verbiete sich von selbst. Daß hierfür aber theoretische Gründe ausschlaggebender Art nicht ins Feld geführt werden können, ist leicht einzusehen. Denn ein Gemisch von bestimmtem Schmelzpunkt kann sich ebensowohl aus zwei festen wie aus einer festen und einer flüssigen Verbindung zusammensetzen. Das Schmelzen muß auch nicht unbedingt eine stärkere Verflüchtigung der flüssigen als der festen Substanz mit sich bringen. Denn es gibt flüssige Verbindungen von hohem, feste von niedrigem Siedepunkt. Wo man das Verfahren als Mikromethode anwendet, wird es sich freilich bei der dann erforderlichen Arbeitsweise, nach welcher auf ein Achat- oder Glasschälchen aufgebraachte Schmelze in ein Schmelzpunktsröhrchen eingefüllt werden muß, nicht ohne weiteres auf niedrigsiedende Flüssigkeiten übertragen lassen. Wohl aber gelingt die Übertragung ganz glatt bei höhersiedenden, wobei man, wie die in der Tabelle zusammengestellten Ergebnisse zeigen, nicht einmal besonders enge Grenzen zu ziehen braucht. So gab das Acetylentetrachlorid vom Siedepunkt 147° nicht wesentlich von der Theorie abweichende Zahlen.

Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, Gemische mit mäßigen bis kleinen Depressionen zu wählen. So gab eine Campher-Heptylalkoholschmelze von 31° Schmelzpunktdepression ein um 10 Einheiten zu hohes Molekulargewicht für den Alkohol, während ein Gemisch von 14° Depression genau stimmende Zahlen lieferte. Trotz dieses und ähnlicher Befunde und der dem Depressionsgesetz gezogenen Grenzen ist aber auch der entgegengesetzte Weg versucht worden, durch Verwendung von Schmelzen starker und übermäßiger Depressionen die Methode für leichtsiedende Flüssigkeiten geeignet zu machen. Bei den leichtflüchtigen Flüssigkeiten handelt es sich im allgemeinen um Substanzen von niedrigem Molekulargewicht, so daß ein Mol eine verhältnismäßig nicht so große Menge vorstellt. Das Ziel dieser Arbeitsweise war, den Schmelzpunkt der Mischung möglichst tief unter den Siedepunkt des leichtflüchtigen Stoffs herabzudrücken, so

Substanz	Siede- punkt	Mischung	Schmelzpunkt der Mischung	A		M	
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
n-Heptyl- alkohol	175°	0,0092 g Substanz 0,2272 g Campher	162° 161 } = 161° 161	14,0°	14°	116	116
Geraniol	229°	0,0185 g Substanz 0,1651 g Campher	148° 146 } = 147° 147	29,1°	28°	154	160
Terpineol	212°	0,0148 g Substanz 0,1785 g Campher	152° 152 } = 152° 152	22,2°	23°	154	148
Salicylsäure- methylester	224°	0,0055 g Substanz 0,0955 g Campher	159° 159 } = 159° 158	15,2°	16°	152	144
Anthranil- säuremethyl- ester	182° bei 14 mm	0,0187 g Substanz 0,2289 g Campher	152° 153 } = 152° 152	22,1°	23°	151	145
Anilin	182°	0,0130 g Substanz 0,3143 g Campher	158° 157 } = 158° 159	17,8°	17°	93	97
n-Decylalkohol	231°	0,0190 g Substanz 0,2241 g Campher	154° 155 } = 154° 153	21,5°	21°	158	162
Benzylbenzoat	345°	0,0332 g Substanz 0,3197 g Campher	156° 154 } = 155° 155	19,6°	20°	212	208
Äthylbenzoat	212°	0,0067 g Substanz 0,0857 g Campher	153° 152 } = 153° 154	20,9°	22°	150	142
Methylnonyl- keton	224°	0,0099 g Substanz 0,1321 g Campher	156° 158 } = 158° 159	17,6°	17°	170	176
Benzonitril	191°	0,0151 g Substanz 0,3015 g Campher	155° 156 } = 155° 155	19,5°	20°	103	100
Acetylen- tetrachlorid	147°	0,0807 g Substanz 0,5375 g Campher	162° 162 } = 162° 164 161	13,6°	13°	168	176

daß bei der nötigenfalls im zugeschmolzenen Röhrchen oder unter Preisgabe des Mikrocharakters der Methode durch Eintauchen des Thermometers in die Schmelze zu bewirkenden Schmelzpunktbestimmung nichts des flüchtigen Stoffs verloren ginge. Hier sind einzelne ermutigende Werte, im allgemeinen aber noch keine brauchbaren Ergebnisse erzielt worden. Immerhin aber ist heute der schönen Rastschen Methode bereits ein erheblich erweitertes Anwendungsgebiet gesichert, so daß sie sich bald in allen Laboratorien einbürgern dürfte.

Herrn Regierungsrat Dr. Hilgendorff danke ich an dieser Stelle noch besonders für die wertvolle mir geleistete Hilfe.
