

2. 4,005 mg:	1. Destillation	4,22 mg AgJ = 6,74% CH ₃ .
	2. „	3,64 mg AgJ = 5,82% CH ₃ .
	3. „	1,66 mg AgJ = 2,62% CH ₃ .
	4. „	0,73 mg AgJ = 1,19% CH ₃ .
		<hr/>
		10,25 mg AgJ = 16,37% CH ₃ .
		2 CH ₃ ber.: = 16,68% CH ₃ .

Atropin: C₁₇H₂₃NO₃.

5,740 mg:	1. Destillation	4,16 mg AgJ = 4,64% CH ₃ .
	2. „	0,54 mg AgJ = 0,60% CH ₃ .
		<hr/>
		4,70 mg AgJ = 5,24% CH ₃ .
		1 CH ₃ ber.: = 5,20% CH ₃ .

Kokain-Hydrochlorid: HCl. N(CH₃)C₇H₁₀
 $\begin{matrix} \diagup \text{OCOC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{COOCH}_3 \end{matrix}$.

4,633 mg:	3,20 mg AgJ = 4,42% CH ₃ am Sauerstoff.
	3,13 mg AgJ = 4,34% CH ₃ am Stickstoff.
	1 CH ₃ ber.: 4,42%

b) maßanalytisch:

Theobromin: C₅H₂(CH₃)₂N₄O₂.

5,628 mg:	1. Destillation	5,76 ccm $\frac{1}{100}$ n-AgNO ₃ = 15,37% CH ₃ .
	2. „	0,64 ccm $\frac{1}{100}$ n-AgNO ₃ = 1,71% CH ₃ .
		<hr/>
		6,40 ccm $\frac{1}{100}$ n-AgNO ₃ = 17,08% CH ₃ .
		2 CH ₃ ber.: = 16,68% CH ₃ .

XIII. Die Bestimmung des Molekulargewichtes in kleinen Mengen organischer Substanzen nach dem Prinzip der Siedepunktserhöhung.

Für die Bestimmung der Temperatur kleiner Flüssigkeitsmengen ist durch die glänzenden Leistungen der Firma Siebert & Kühn in Kassel ein so ausgezeichnetes Hilfsmittel in seinen neuen Beckmannschen Thermometern geschaffen worden, daß es für mich schon im Jahre 1912 verlockend war, Molekulargewichtsbestimmungen in kleinen Substanzmengen zu versuchen. Wenn wir an die Berechnung desselben aus der Siedepunktserhöhung denken, so ergibt sich, daß wir durch Herabdrücken der Menge eines Lösungsmittels auch eine proportionale Verminderung der

angewendeten Substanzmenge vornehmen können. Außer ihren vorzüglichen Thermometern fertigte mir die genannte Firma auch ein entsprechend verkleinertes Siedegefäß mit Innenkühler an, in welchem bei Anwendung von etwa 3 g kleinen Platintetraedern 1,5 ccm Flüssigkeit erforderlich waren, um die klein dimensionierte Quecksilberkugel des Thermometers allseits zu umspülen. Bei den Versuchen, nach den bisher angewendeten Prinzipien das Lösungsmittel im Sieden zu erhalten, ergab sich die Unmöglichkeit, eine Konstanz des Siedepunktes zu erzielen. Erst als von dem Prinzip, eine ruhende Luftmasse zu erhitzen, abgegangen und die Versuchsanordnung so gewählt wurde, daß die in gleichmäßiger Bewegung befindliche Luft erwärmt und am Siedegefäß vorbeistreichen gelassen wurde, konnte ein Gleichbleiben der abgelesenen Temperatur innerhalb mehrerer Minuten erzielt werden. Damit waren die Grundlagen für die Konstruktion eines Apparates gegeben, der es gestattet, mit einer einmaligen Eintragung von 7—10 mg Substanz bei 1,5 ccm Lösungsmittel eine Ermittlung des Molekulargewichtes vorzunehmen.

Schon bei den ersten gelungenen orientierenden Versuchen, bei denen ich mich bereits der Mitarbeit des Herrn Dr. Hans Lieb erfreute, wurden zur Verhinderung der Luftkonvektion und um dem bewegten Luftstrom eine bestimmte Bahn vorzuschreiben, ineinandergesteckte Glasröhren und Glaszylinder angewendet.

Der heute von mir verwendete Apparat, dessen Gesamtansicht durch Fig. 33 und dessen innere Einrichtung durch Fig. 34 dargestellt wird, besteht im wesentlichen aus einem Stativ, in dem eine Stange vertikal verschoben und festgeklemmt werden kann. An dieser befinden sich zwei Klemmen, von denen die untere das Siedegefäß und die obere das im Siedegefäß steckende Beckmannsche Thermometer faßt. Diese Einrichtung gestattet es, diese beiden wichtigsten Teile des Apparates in den Heizraum einzubringen und aus demselben zu entfernen, ohne ihre gegenseitige Lage zu verändern.

Die Heizvorrichtung ist auf einem zentral durchlochtem Messingteller *T* von 90 mm Durchmesser aufgebaut, der mit einem Träger am Stativfuß angebracht ist. An diesem Metallteller ist auf drei Füßen stehend ein ebenfalls durchlochtes, kreisrund abgedrehtes Hartgummistück angeschraubt, welches nach oben drei vorstehende Rillen besitzt. Diese Rillen dienen dazu, zwei Zylinder Cy_2Cy_3 in

Die Bestimmung des Molekulargewichtes in kleinen Mengen organ. Substanz.

konzentrischer Lage gegen-
einander zu erhalten, wäh-
rend der größte, der äußere
 Cy_1 , auf dem vorerwähnten
großen Metallteller seinen
Platz findet. Die Anord-
nung dieser drei Zylinder
ist ohne weiteres aus den
beistehenden Zeichnungen
ersichtlich. Ihre Dimen-
sionen sind: Der äußere hat
eine Höhe von 140 mm und
einen Durchmesser von
84 mm, der zweite eine
Höhe von 120 mm und
einen Durchmesser von
48 mm, der dritte, der
innerste, ist ein oben ab-
geschnittener Rundbren-
ner-Lampenzylinder von
110 mm Höhe und einem
Durchmesser an der Basis
von 36 mm und im zylind-
rischen Teil von 26 mm.
Über seiner verjüngten
Stelle ist ein kreisrundes
Kupfer- oder Messingdraht-
netz *Dr* angebracht, um den
hier aufsteigenden Luft-
strom in seinem ganzen
Querschnitt gleichmäßig zu
erwärmen. Über diesen ist
an seinem oberen Ende ein
vierter einfacher Zylinder
 Cy_4 von 26 mm Höhe und
einem Durchmesser von
36 mm mittels dreier da-
zwischengelegter Asbest-
pappstreifen darüberge-

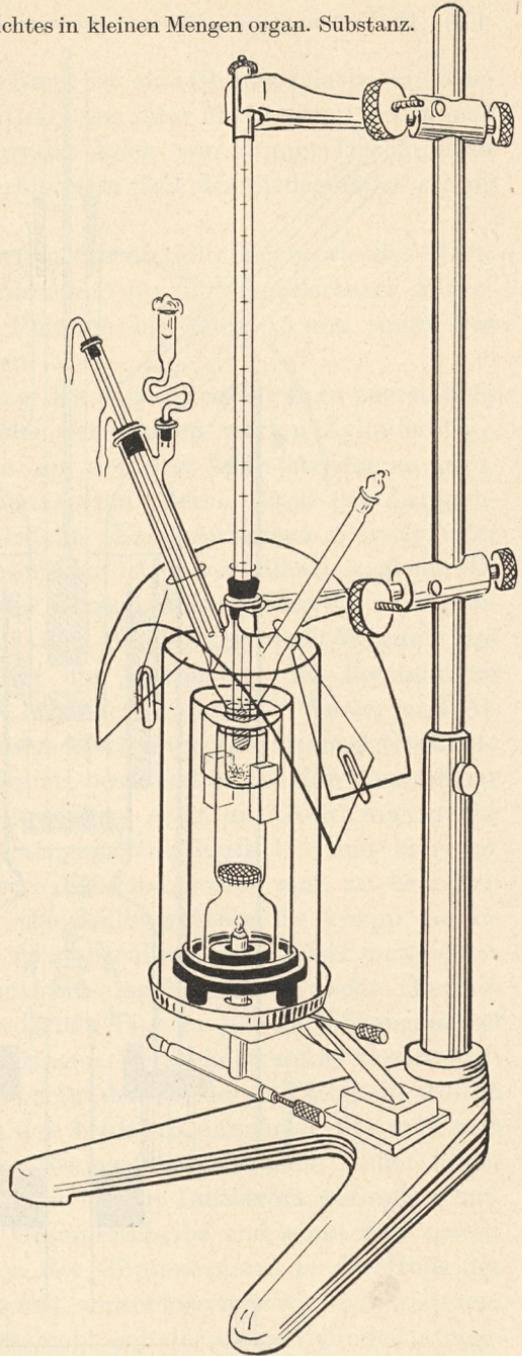


Fig. 33. Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Siedepunkterhöhung an kleinen Substanzmengen. ($\frac{1}{4}$ natürl. Größe.)

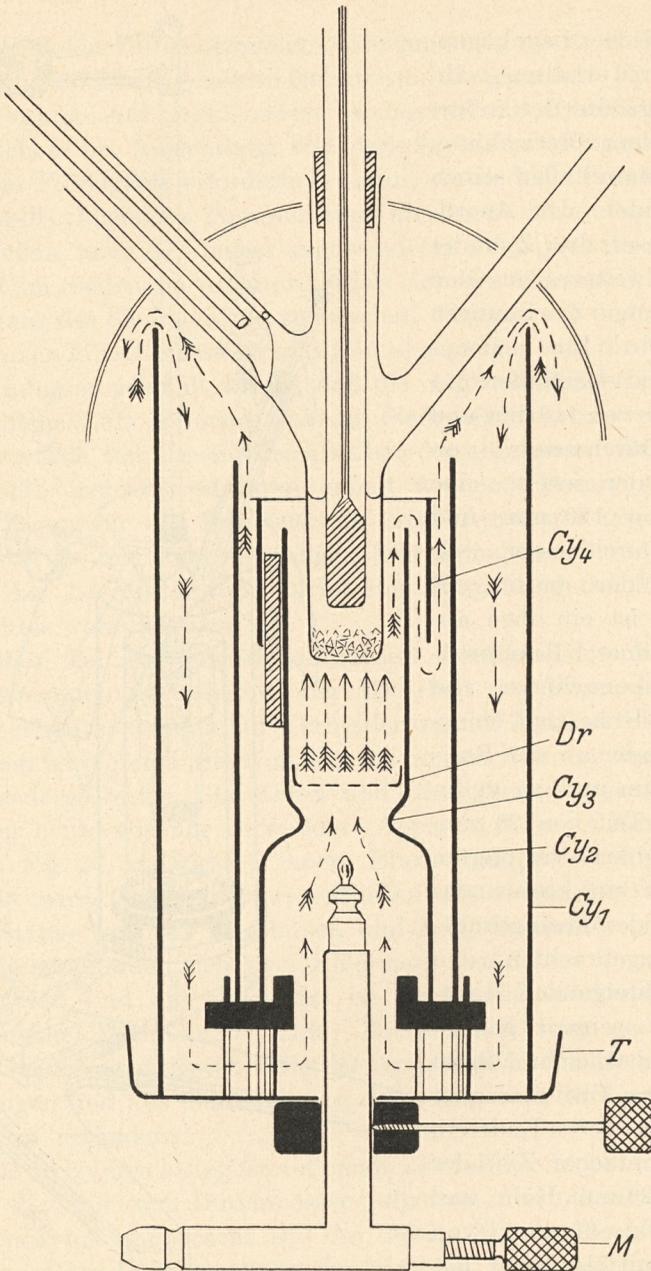


Fig. 34. Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Siedepunkterhöhung an kleinen Substanzmengen (Durchschnitt). ($\frac{2}{3}$ natürl. Größe.)
T Teller, *M* Mikrobrenner, *Cy*₁, *Cy*₂, *Cy*₃, *Cy*₄ oben mit angekitteter Glimmerplatte: die 4 Glaszylinder, *Dr* Drahtnetz.

schoben. An seinem oberen Rand ist eine Glimmerplatte mit Wasserglas allenthalben festgekittet. Aus ihrer Mitte ist mit einem passenden Korkbohrer ein zentrales Loch von 16 mm Durchmesser ausgebohrt, in das der zu erhitzende Teil des Siedegefäßes streng hineinpaßt.

Durch die zentrale Bohrung des Metalltellers sowie des Hartgummistückes kann von unten her ein fein regulierbarer Mikrobrenner mit entleuchteter Flamme bis etwa 15 mm unter das Drahtnetz eingeführt werden.

Bei der Zusammenstellung des Apparates hat man zuerst über den innersten Lampenzylinder den kurzen vierten Zylinder Cy_4 , wie er früher genannt wurde, mit den drei Asbeststreifen so anzubringen, daß die Glimmerplatte vom oberen Rand des Lampenzylinders etwa 8—10 mm absteht. Nach Aufsetzen aller Zylinder auf ihre entsprechenden Unterlagen ist es vorteilhaft, sogleich die Flamme anzuzünden, um die Glaszylinder rechtzeitig zu durchwärmen, während man mit der Herstellung und Wägung der Pastillen beschäftigt ist. Für die Ausführung der Bestimmung klemmt man das zuvor mit Schwefelchromsäure, Wasser und Alkohol gewaschene und in einem erwärmten Luftstrom getrocknete Siedegefäß in die untere Klemme, beschickt es mit den unmittelbar zuvor ausgeglühten Platintetraedern, setzt das Beckmannsche Thermometer mit dem gut eingepaßten Kork ein und befestigt sein oberes Ende in die obere Klemme, wobei man zu beachten hat, daß der Abstand des Quecksilbergefäßes bis knapp an die Tetraeder heranreicht, ohne sie zu berühren. Nun lüftet man neuerdings die obere Klemme, entfernt das Beckmannsche Thermometer, um aus einer ausgewogenen Pipette 1,5 ccm Lösungsmittel auf die Platintetraeder zu bringen, verschließt sofort durch Aufsetzen des Thermometers und setzt den Kühler in Tätigkeit. Durch Verschieben des Stabes mit den beiden Klemmen bringt man nun den zu erhitzenden Teil des Siedegefäßes, der sich bisher höher und seitlich vom aufsteigenden heißen Luftstrom befunden hat, über das zentrale Loch der Glimmerscheibe und senkt dort soweit ein, daß das Siedegefäß von der Glimmerplatte in der Höhe des Flüssigkeitsniveaus allseits fest umschlossen wird. Bei weiterem Senken des Siedegefäßes verschiebt sich der vierte Zylinder infolgedessen über den dritten etwas nach unten.

Der Weg, den die Luft aus dem Apparate infolge der Heizung

nimmt, ist aus Fig. 34 deutlich zu entnehmen, ebenso wie der Umstand, daß die gesamte Apparatur von unten und von der Seite gegen Luftströmungen völlig gesichert ist, und daß sie von oben her des Schutzes entbehren würde, wenn man nicht einen solchen in Form einer durchsichtigen Zelluloidplatte anbringen würde. Diese stellt ein Rechteck von 200 mm Länge und 130 mm Breite dar, in dessen Längsmittle drei kreisrunde Löcher mit dem Korkbohrer in einer gegenseitigen Entfernung von je 35 mm für den Durchtritt der drei vom Siedegefäß nach oben ragenden Teile ausgestochen sind. Um diese Zelluloidplatte über den Apparat stülpen zu können, sind in dieselbe von der Mitte ihrer Schmalseiten bis zu den beiden seitlichen Löchern Schnitte geführt und ein dritter von der Mitte der einen Längsseite bis zum mittleren Loch. Nach Aufbringen derselben werden die beiden seitlichen Schnittränder übereinandergezogen und mit üblichen Briefklemmen, wie aus der Zeichnung ersichtlich, befestigt.

Für die Erreichung gleichmäßigen Siedens ist eine Reihe von Bedingungen zu beobachten. Die Regulierung der Flamme hat stets so zu erfolgen, daß man bei maximal geöffnetem Mikrobrenner den Haupthahn, dem das Gas entnommen wird, soweit drosselt, daß die Mikroflamme sichtlich klein wird. Zweitens ist es gut, in den Verlauf der Schlauchleitung eine Quetschhahnregulierung zu verlegen, am besten, indem man in das Schlauchstück, über dem der Quetschhahn angebracht wird, ein Stück Watte oder einige Bindfäden einlegt. Diesen Quetschhahn drosselt man soweit, daß auch dadurch noch weiter eine eben merkliche Verkleinerung der schon durch den Haupthahn kleingemachten Mikroflamme bewirkt wird. Zum Schlusse erst bedient man sich der feinen Schraubenregulierung am Mikrobrenner *M* selbst, um eine noch weitere, eben merkliche Verkleinerung der Flamme zu erzielen. Ich habe überdies noch in den Verlauf der Gasleitung einen kleinen Druckregler nach Art des Druckreglers bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung eingeschaltet, allerdings mit dem Unterschiede, daß diesem das axiale lange Röhrchen im Innern fehlt.

Von größter Wichtigkeit für die Erzielung konstanten Siedens ist der Innenkühler. Kommt es nämlich zum tropfenweisen Rückfluß von kondensiertem Lösungsmittel, so hat das unbedingt ein jedesmaliges Sinken der Temperatur zur Folge. Diese Erscheinung

ist natürlich bei höhersiedenden Lösungsmitteln besonders deutlich. Hat die Spitze des Innenkühlers daher im Innern des Apparates einen größeren Spielraum, so wird jede Berührung des Apparates eine Änderung der Lage dieser Spitze und damit ein Abreißen der rücklaufenden Flüssigkeit zur Folge haben können. Durch Anschmelzen von Glaströpfchen und noch besser, was ich in neuester Zeit verwende, durch Anschmelzen eines kurzen Platindrahtstückes an die Spitze des Kühlers ist eine Unterbrechung des kontinuierlichen Rückflusses zu umgehen.

Der Schutz des Apparates gegen Luftströmungen ist so groß, daß heftige Bewegungen mit einem Tuch in unmittelbarer Nähe keinerlei Änderungen des Thermometerstandes hervorrufen. Hingegen beeinflußt die Sonnenbestrahlung, namentlich wenn sie intermittierend erfolgt, den Stand des Thermometers. Daher führen wir diese Bestimmungen stets vor direktem Sonnenlicht geschützt aus.

Vom Beginne des Siedens an bis zur Erreichung eines gleichbleibenden Standes des Quecksilberfadens, den man mit der Lupe, wie wir sie auch beim Mikroazometer verwenden, beobachtet, verläuft in der Regel ein Zeitraum von 15 Minuten, weil die Glasmassen der Zylinder erst in dieser Zeit eine gleichmäßige Durchwärmung erfahren. Die Erfahrung hat gezeigt, daß bei stärkerem Sieden nicht nur die Temperatur rascher konstant wird, sondern auch die Werte besser ausfallen. Vor jeder Ablesung überwindet man die Trägheit des Quecksilbers durch leises Klopfen mit einem Glasstab, der mit einem Stück Kautschukschlauch überzogen ist, oder abwechselnd mit zwei Fingern. Findet man durch mehrere Minuten den Stand des Quecksilbers bis auf $0,002^\circ$ gleich, so schreitet man an die Eintragung der zuvor schon in Pastillenform abgewogenen Substanz.

Für die Herstellung von kleinen Pastillen war die Konstruktion einer entsprechenden Pastillenpresse (Fig. 35 a, b, c) erforderlich, die nach meinen Angaben vom Universitätsmechaniker F. X. Eigner in Innsbruck ausgeführt worden ist. Sie besteht aus drei Teilen, erstens einer kreisrunden Grundplatte von 45 mm Durchmesser, die oben eben poliert ist; zweitens einer ebenso großen Stahlplatte von 9 mm Dicke mit einem zentral ausgebohrten glattwandigen Loch von 2 mm Durchmesser, das sich nach oben hin trichterförmig erweitert. Legt man diese Platte auf die Grund-

platte auf, mit der trichterförmigen Erweiterung nach oben, so wird die axiale Bohrung derselben unten durch die Grundplatte abgeschlossen. Durch Einbringen der Substanz in das Bohrloch von der trichterförmigen Erweiterung aus und einmaliges Nachstopfen mit dem in die Bohrung genau passenden Zapfen des mit Griff ausgestatteten Stopfers gelingt es, durch verhältnismäßig leichten Handdruck eine fest zusammenhaltende Pastille in den Raum zu pressen. Um sie aus der Pastillenkammer zu entfernen (Fig. 35c), schiebt man einen 8 mm breiten Metallring zwischen

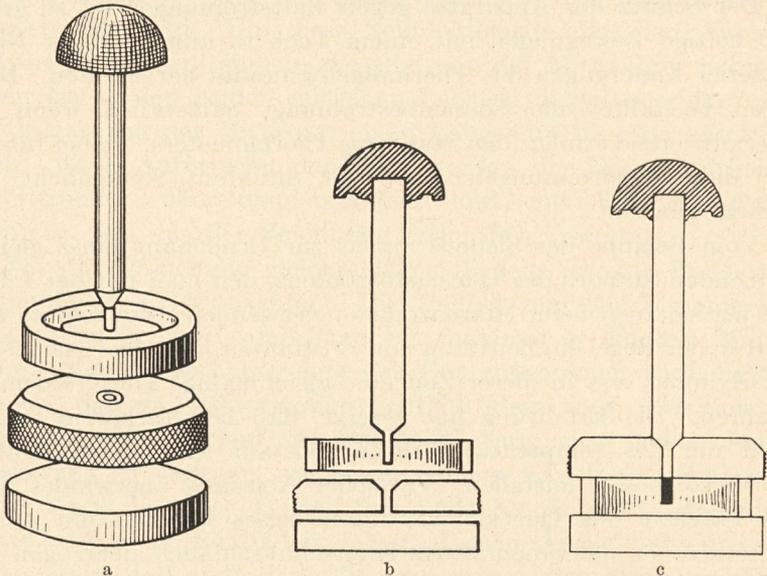


Fig. 35. a) Pastillenpresse, Ansicht, b) Durchschnitt, c) Auspressen der fertigen Pastille. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

die Grundplatte und die die Pastille in ihrem Innern tragende Platte, stößt die Pastille mit einem kurzen Schlag auf den Stopfer durch, worauf sie innerhalb des Ringes auf die Grundplatte zu liegen kommt.

Erfahrungsgemäß empfiehlt es sich, in dieser Weise Pastillen im Gewichte von 7, höchstens 10 mg anzufertigen. Sie werden in Substanzröhrchen, wie sie bei der Stickstoffbestimmung Verwendung finden, mit einer Genauigkeit von nur 0,01 mg gewogen und die erste sofort in den Apparat eingetragen, sobald der Siedepunkt konstant geworden ist. Nach erfolgter Lösung steigt der Siede-

punkt erst allmählich, dann rasch, um sich sofort wieder unverrückt einzustellen, was in längstens 2—3 Minuten der Fall ist. Darnach trägt man die zweite Pastille ein, so daß also die eigentliche Bestimmung des Molekulargewichtes einer Substanz mit zwei Eintragungen, wenn alle Versuchsbedingungen korrekt sind, in längstens 5—6 Minuten beendigt ist.

Da die Wiedergewinnung der gelösten Substanz nach einer solchen Bestimmung heutzutage keinerlei Schwierigkeiten mehr bietet, wird es in den meisten Fällen möglich sein, nach erfolgtem Umkristallisieren des Gewonnenen noch über ein Material von 12—15 mg zu verfügen, in denen alle Elemente bestimmt werden können. Welchen wissenschaftlichen Wert die Eröffnung der Möglichkeit besitzt, nicht nur die elementare Zusammensetzung, sondern sogar die Größe des Molekulargewichtes einer geringen Menge einer überaus wertvollen Substanz zu ermitteln, bedarf wohl keiner näheren Begründung.

Molekulargewichtsbestimmungen.

I. Äthylalkohol als Lösungsmittel.

$$L = 1,175$$

$$K = 11,5$$

Naphtalin, Mol.-Gew.: 128.

$$s_1 = 14,44 \text{ mg}$$

$$s_2 = 28,42 \text{ mg}$$

$$\Delta_1 = 0,112^\circ$$

$$\Delta_2 = 0,211^\circ$$

$$M_1 = 126$$

$$M_2 = 132$$

Biliansäurediäthylester, Mol.-Gew.: 506.

$$s_1 = 14,00 \text{ mg}$$

$$s_2 = 22,31 \text{ mg}$$

$$\Delta_1 = 0,028^\circ$$

$$\Delta_2 = 0,044^\circ$$

$$M_1 = 489$$

$$M_2 = 496$$

II. Benzol als Lösungsmittel.

$$L = 1,34 \text{ g}$$

$$K = 26,7$$

Azobenzol Mol.-Gew.: 182.

$$s_1 = 9,67 \text{ mg}$$

$$s_2 = 22,57 \text{ mg}$$

$$\Delta_1 = 0,102^\circ$$

$$\Delta_2 = 0,245$$

$$M_1 = 189$$

$$M_2 = 184$$

Methylbenzanthrachinon Mol.-Gew. 272.

$$\begin{array}{ll} s_1 = 10,28 \text{ mg} & s_2 = 17,71 \text{ mg} \\ A_1 = 0,079^\circ & A_2 = 0,128^\circ \\ M_1 = 259 & M_2 = 276 \end{array}$$

III. Eisessig als Lösungsmittel:

$$\begin{array}{l} L = 1,598 \text{ g} \\ K = 30,0 \end{array}$$

Anthrachinon Mol.-Gew. 208.

$$\begin{array}{ll} s_1 = 11,68 \text{ mg} & s_2 = 20,46 \text{ mg} \\ A_1 = 0,107^\circ & A_2 = 0,191^\circ \\ M_1 = 205 & M_2 = 201 \end{array}$$

Diphtaloyl-o-Naphtylendiamin Mol.-Gew. 418.

$$\begin{array}{ll} s_1 = 12,43 \text{ mg} & s_2 = 19,83 \text{ mg} \\ A_1 = 0,055^\circ & A_2 = 0,091^\circ \\ M_1 = 424 & M_2 = 409 \end{array}$$

IV. Azeton als Lösungsmittel:

$$\begin{array}{l} L = 1,20 \text{ g} \\ K = 16,7 \end{array}$$

Azobenzol Mol.-Gew. 182.

$$\begin{array}{ll} s_1 = 8,30 \text{ mg} & s_2 = 15,50 \text{ mg} \\ A_1 = 0,063^\circ & A_2 = 0,110^\circ \\ M_1 = 183 & M_2 = 196 \end{array}$$

Verbindung $C_{18}H_{16}N_2O$ Mol.-Gew. 276.

$$\begin{array}{ll} s_1 = 13,11 \text{ mg} & s_2 = 23,94 \text{ mg} \\ A_1 = 0,066^\circ & A_2 = 0,113^\circ \\ M_1 = 276 & M_2 = 295 \end{array}$$

XIV. Notizen über die Reinigung kleiner Substanzmengen.

Die Reinigungsoperationen an kleineren Substanzmengen, etwa einigen Zentigrammen, ist allenthalben bekannt und geübt; handelt es sich aber darum, mit noch kleineren Substanzmengen, wenigen Milligrammen, sein Auslangen zu finden, so ist noch größere Vorsicht und zweckmäßigeres Vorgehen erforderlich, um die unvermeidlichen Verluste auf das kleinste Maß zu beschränken.

Für das Umkristallisieren solch geringer Mengen, etwa