

vor allem erforderlich, daß bei der Titerstellung der Lösungen und bei den späteren Titrationsen vollkommen gleiche Bedingungen eingehalten werden. Hieher gehört, abgesehen von den gleichen Meßgeräten, auch die gleichartige Entnahme der Lösung aus der Bürette (Ausflußgeschwindigkeit) und der Zeitpunkt der Ablesung, z. B. immer zwei Minuten nach erfolgter Titration.

Mikro-Molekulargewichtsbestimmung.

Für die Mikro-Molekulargewichtsbestimmung kommen vor allem die ebullioskopische Methode von Pregl, die kryoskopische Methode von K. Rast und die osmotische Methode von Barger in Betracht.

Die Durchführung einer Molekulargewichtsbestimmung nach der ebullioskopischen Methode im Mikrostile bereitet aus technischen Gründen große Schwierigkeiten. F. Pregl selbst ist bei der Anwendung dieser Bestimmung auf Gesamtsubstanzeinwaagen von 20 bis 24 mg gegangen. Die ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen, die ich vor 15 Jahren unter Anleitung Prof. Pregls mit seiner Apparatur durchführte, ergaben sehr zufriedenstellende Resultate. Diese Ergebnisse zu reproduzieren, ist mir später nicht mehr gelungen. Es ist möglich, daß dies durch Mängel der verwendeten Apparatur bedingt war, wie dies B. Flaschenträger¹⁾ nach seinen Erfahrungen vermutet. Für die Praxis wird sich die Anwendung der ebullioskopischen Methode nach einer Halb-Mikromethode, wie sie von E. Sucharda und B. Bobransky²⁾ angegeben wird, unbedingt besser empfehlen. Auf die nähere Besprechung der ebullioskopischen Methode nach Pregl wird daher nicht näher eingegangen.

Kryoskopische Methode nach K. Rast.³⁾

Die Methode von Rast beruht auf die Verwendung von Kampfer als Lösungsmittel, welcher für ein Mol gelösten Stoffes in 1000 Gramm Lösungsmittel eine Schmelzpunktsdepression von 40 Grad aufweist. Die ganze Bestimmung besteht sonach nur in einer gleichzeitig ausgeführten Schmelzpunktsbestimmung von angewandtem Kampfer und der Substanzlösung in Kampfer. Ein

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem., l. c.

²⁾ Halbmikromethoden zur automatischen Verbrennung organ. Substanzen und ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung, S. 135. Braunschweig 1929.

³⁾ B. 55, 1051 u. 3727 (1922).

besonderes Thermometer ist nicht erforderlich, da eine Temperaturablesung von 0,5 Grad genügt. In ihrer Einfachheit und Genauigkeit ist die Rastsche Methode geradezu als klassische Mikromethode anzusprechen.

Der Nachteil dieser Methode ist ihr teilweise begrenzter Anwendungsbereich. Es scheiden nicht nur solche Substanzen aus, die sich in Kampfer nicht lösen oder mit demselben reagieren, sondern auch alle jene, die sich unterhalb 180 Grad zersetzen. Es ist daher als ein Fortschritt zu werten, wenn es J. Pirsch¹⁾ gelungen ist, weitere Stoffe ausfindig zu machen, welche ähnlich dem Kampfer eine hohe Depressionskonstante aufweisen, jedoch zum Teil bei niederen Temperaturen schmelzen, möglicherweise ein anderes Lösungsvermögen besitzen.

Lösungsmittel nach J. Pirsch.

	Schmelzpunkt	Molare-Schmelzpunkt- erniedrigung (Mittelwert)
Camphen	49°	31,08
Pinen-Chlorhydrat	124°	45,4
Pinen-dibromid	170°	80,9
Borneol	204°	35,8
Bornylamin	164°	40,6

In den beiden Halogenverbindungen sind die Halogenatome schwer beweglich, so daß sie als indifferente Lösungsmittel in Frage kommen. Über das Lösungsvermögen der angeführten Stoffe ist Näheres noch nicht bekannt.

Die Durchführung der Bestimmung nach Rast.

Die Bestimmung nach Rast kann man nach zwei Arten ausführen, je nach dem, ob Substanzeinwaagen von 2 bis 4 mg oder von 0,2 bis 0,4 mg verwendet werden.

Bei Anwendung von 2 bis 4 mg Substanz wiegt man diese in ein kleines Röhrchen ein (3 bis 5 mm Lumen, 5 bis 8 cm Länge), welches man entweder auf die Waagschale legt oder in ein Standgefäß (Taraf läschchen, angebohrter Kork) stellt. Durch Klopfen auf die Tischplatte bringt man die Substanz auf den Boden des Gefäßes. Dann gibt man die 10- bis 20fache Menge Kampfer zu und wiegt abermals. Das Röhrchen wird in ein auf 190 Grad geheiztes Paraffin- oder Schwefelsäurebad eingetaucht und im Augenblick des Schmelzens der Inhalt mit einer dünnen Strick-

¹⁾ B. 65, 862 u. 1227 (1932).

nadel gut gerührt. In wenigen Sekunden ist alles geschmolzen und die Schmelze homogen, worauf man das Röhrchen wieder erkalten läßt. Kleine Mengen Kampferverlust durch Sublimation spielen keine Rolle.

Von der erstarrten Schmelze nimmt man mit dem Mikrospatel etwas heraus (eventuell zerdrückt man sie in einer Achatreibschale), füllt in eine Schmelzpunktskapillare ein und verschließt diese durch Ausziehen zu einem längeren Glasfaden. Eventuell hilft man beim Einfüllen mit einem dünnen Glasstäbchen nach. In eine zweite Kapillare wird etwas vom verwendeten Kampfer gegeben, dieselbe ebenfalls abgeschmolzen und beide Kapillaren an das Thermometer des Schmelzpunktapparates festgeklebt.

Unmittelbar vor dem Schmelzen sehen die Lösungen aus wie tauendes Eis. Sobald das letzte Kriställchen sich gelöst hat, liest man ab. Es empfiehlt sich, nach dem Abkühlen und Erstarren der Schmelze, was in der Regel 2 Grad unter dem Schmelzpunkt der Fall ist, die Bestimmung zu wiederholen.

Verfahren nach F. Pregl¹⁾. Für Substanzmengen von 0,2 bis 0,4 mg wird die Herstellung der Schmelze und die Bestimmung des Schmelzpunktes in *einem Röhrchen* ausgeführt. Man nimmt dazu ein schwach konisches, dünnwandiges Röhrchen von 3 bis 4 cm Länge, 2 bis 3 mm Lumen und abgerundetem Boden. In das Röhrchen wird zuerst die Substanz, dann die 10- bis 20fache Menge Kampfer eingewogen. Pregl bedient sich zum Einfüllen der Substanz und des Kampfers in das Schmelzpunktröhrchen zweier Kapillaren, beide 5 cm lang, von welchen eine 1 mm, die zweite 1,5 mm lichte Weite hat. Zu diesen Kapillaren gehören etwas längere Glasfäden, welche sich in die Kapillaren bequem einschieben lassen. Durch Aufstoßen auf die Substanz wird die Kapillare etwas gefüllt, außen gereinigt, dann in das Wägeröhrchen eingeführt und mit dem Glasfaden die Substanz ausgestoßen; in der gleichen Art wird mit der zweiten, weiteren Kapillare der Kampfer eingeführt. Die Einwaage von Substanz und Kampfer gelingt auch ohne dieses Hilfsmittel.

Nach der Einwaage wird das Röhrchen ungefähr in der Mitte abgeschmolzen und zu einem Glasfaden ausgezogen. Der Hohlraum mit der Substanzeinwaage soll 15 bis 20 mm lang sein. Die geschlossene Röhre wird wie bei der vorangehenden Bestimmung in ein 190 Grad geheiztes Bad getaucht, die Mischung der Schmelze durch Quirlbewegungen des Röhrchens im Heizbad herbeigeführt. Wenn dies bei manchen Substanzen nicht gelingt, so empfiehlt es

¹⁾ Pregl, l. c.

sich, mit dem Röhrrchen eine wurfartige Bewegung auszuführen, wodurch die Lösung auf die entgegengesetzte Seite geworfen wird und gleichzeitig erstarrt. Nach neuerlichem Schmelzen wiederholt man den Vorgang in entgegengesetzter Richtung.

Welche von beiden Arten der Durchführung vorzuziehen ist, hängt von der verfügbaren Substanzmenge ab. Die erst beschriebene Art der Durchführung (nach Rast) ist einfacher in der Einwaage und verlässlicher in der Durchmischung. Bei der verfeinerten Methode nach Pregl hat man den Vorteil eines minimalen Substanzverbrauches; die Durchführung ist weniger bequem und in Anbetracht der kleinen Substanzeinwaage (Wägefehler) weniger genau. Berechnung s. S. 202.

Bestimmung von Flüssigkeiten. Für die Einwaage von Flüssigkeiten zur Molekulargewichtsbestimmung nach Rast wurde von A. Soltys¹⁾ eine Methode beschrieben. Soltys verwendet eine Art Kapillarpipette. Das Röhrrchen, welches gewogen wird und als Schmelzpunktkapillare dient, ist dasselbe wie für feste Substanzen. Die Einführung der Flüssigkeit erfolgt mit einer Kapillare von 10 cm Länge, 3 mm Lumen, welche nach einer Seite hin schwach konisch verläuft. Die engere Mündung ist zu einer Haarkapillare ausgezogen, welche eine 2 mm lange Spitze bildet. Die Flüssigkeit wird durch die Haarkapillare eingesaugt (0,2 bis 0,6 mg), die Kapillare außen abgewischt, in das gewogene Röhrrchen eingeführt und die Flüssigkeit auf den Boden des Röhrrchens ausgeblasen. Dann wird die Kapillarpipette wieder entfernt. Nach dem Einfüllen muß das Röhrrchen rasch gewogen werden, desgleichen bei der nachträglichen Einwaage des Kampfers. Die weitere Behandlung ist gleich wie bei der Methode nach Pregl, nur das Quirlen des zugeschmolzenen Röhrrchens wird unterlassen. Niedersiedende Flüssigkeiten, bei welchen während des Zuschmelzens der Kapillare die Gefahr des Abdunstens besteht, desgleichen Flüssigkeiten, die an der Wandung hochkriechen und sich dadurch der vollständigen Durchmischung mit dem Kämpfer entziehen, kommen für eine Bestimmung nach diesem Verfahren nicht in Betracht.

J. Pirsch²⁾ gibt ein anderes Verfahren zur Einwaage und Bestimmung von Flüssigkeiten an, über welches derzeit noch keine Erfahrungen vorliegen. Er verwendet eine einseitig geschlossene Kapillare von 1 mm Lumen, welche 8 bis 9 mm vom Boden entfernt zu einer Haarkapillare ausgezogen wird, der man eine Länge von 10 mm gibt. Nach dem Wägen der Kapillare

¹⁾ Pregl, l. c.

²⁾ l. c.

wird der Hohlraum mit einer Pinzette erwärmt, dann die Spitze der Haarkapillare in die Flüssigkeit getaucht, welche während des Abkühlens eingesaugt wird. Sobald eine 1 bis 1,5 mm hohe Schicht in den Hohlraum getreten ist, wird die Kapillare mit einer Beinpinzette aus der Flüssigkeit genommen, so daß weiter Luft angesaugt wird und die Haarkapillare wieder frei ist. Nach seinen Erfahrungen verhindert diese Luftsäule in der Haarkapillare in idealer Weise das Abdunsten des Lösungsmittels. Die Kapillare, mit Äther beschickt, soll z. B. bei halbstündigem Liegen auf der Mikrowaage keine Gewichtsabnahme zeigen.

Für die Molekulargewichtsbestimmung wird die Kapillare mit der feinen Spitze nach unten in ein passendes Schmelzpunktröhrchen gebracht, welches 7 cm lang sein soll. Am Boden des Röhrchens befindet sich bereits der eingewogene Kampfer. Dann wird die Schmelzpunktkapillare oben zugeschmolzen. Wenn bei dieser Gelegenheit Flüssigkeit aus der Haarkapillare austretend in die Schmelzpunktkapillare gelangt, bedingt dies keinen Fehler.

Zum Durchmischen der Flüssigkeit mit dem Kampfer bzw. mit dem jeweiligen Lösungsmittel erhitzt Pirsch die geschlossene Kapillare an der Stelle, an welcher sich die Flüssigkeit befindet. Nachdem diese durch die Haarkapillare austretend in den Kampfer gelangt ist, wird die Schmelzpunktkapillare beim Kampfer erhitzt. Während der Kampfer schmilzt, saugt die Flüssigkeitskapillare, welche inzwischen wieder abkühlt, die Flüssigkeit (samt Kampfer) ein. Der Vorgang des abwechselnden Erhitzens der Schmelzpunktkapillare wird zweimal wiederholt und dadurch die völlige Durchmischung erreicht. Die richtige Durchführung erkennt man später durch das gleichzeitige Schmelzen im Schmelzpunktröhrchen und in der Haarkapillare.

Für ölige, dickflüssige Stoffe bedient sich Pirsch einer Einführungsröhre, welche im Prinzip ein Glasstäbchen mit einem umhüllenden Glasmantel darstellt. Das Glasstäbchen hat einen Durchmesser von 0,7 mm und steckt in einer Kapillare, von 8 bis 9 cm Länge und 2,5 mm Breite. Es befindet sich genau zentrisch in der Kapillare und ragt über dieselbe 1 bis 1,5 mm hervor. Das Glasstäbchen wird mit der Spitze in die ölige Substanz getaucht, dann in das Röhrchen eingeführt bis es den Boden desselben benetzt. Der Glasmantel schützt vor Beschmutzung der Wandung. Das Röhrchen wird gewogen, dann der Kampfer zugefügt.