

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Ueber ein symmetrisches Triphenylpyridin

Klinge, Constantin

1890

Bestimmung des Moleculargewichts

[urn:nbn:de:bsz:31-273713](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-273713)

Bestimmung des Moleculargewichts.

Die Analysen des Triphenylpyridins, welche von Engler und Heine¹⁾ und später von P. Riehm²⁾ ausgeführt wurden, lassen die empirische Formel $C_{28}H_{17}N$, welche 89,2 % Kohlenstoff, 5,2 % Wasserstoff und 4,5 % Stickstoff verlangt, recht gut zu, und war es daher von Interesse zu ermitteln, ob dieser Körper auch wirklich eine derartige hohe moleculare Complexität besitzt.

Die Moleculargewichtsbestimmungen wurden mit Hülfe der erst neuerdings bekannt gewordenen Raoulschen Methode durchgeführt. Was das Princip und die allgemeine Ausführung der Methode anbelangt, so verweise ich auf einen von mir über dieses Thema verfassten und kürzlich in Dingler's polytechnischem Journal (Bd. 273, Heft 4, 5, 6) veröffentlichten Artikel und kann mich daher hier auf die Angabe meiner eigenen Resultate beschränken.

Da sich das Triphenylpyridin in Eisessig so gut wie garnicht löst, musste ich ein anderes Lösungsmittel wählen. Nach eingehender Prüfung verschiedener Lösungsmittel entschloss ich mich für Phenol, welches neben seiner leicht zu habenden Reinheit einen etwas über Zimmertemperatur liegenden Erstarrungspunkt besitzt und eine grosse Anzahl organischer Verbindungen (auch das Triphenylpyridin) ausserordentlich leicht löst.

Zum Zweck der Moleculargewichtsbestimmung mit Hülfe dieses Lösungsmittels, musste ich jedoch zuerst die moleculare Depression T desselben, durch eine Reihe

¹⁾ Berichte, VI, 639.

²⁾ Annalen, 238, 28.

von Versuchen mit Substanzen von bekanntem Moleculargewicht ermitteln.¹⁾

Zu Anfang meiner Untersuchungen arbeitete ich mit dem Auwers'schen Apparat, doch habe ich später auf Grund der von mir gemachten Erfahrungen das Auwers'sche² und Hollemann'sche³ Verfahren gewissermassen mit einander vereinigt und folgenden Apparat in Benutzung gezogen.

Der Mantel zur Aufnahme der Flüssigkeit erhielt etwa die Grösse, dass 50 g Lösungsmittel denselben bis zur Hälfte füllten. Zum Schutze gegen die Feuchtigkeit der Luft wurde der Mantel mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. In die eine Bohrung wurde ein in $\frac{1}{10}$ Grade getheiltes Thermometer, in die andere ein Rührwerk, welches genau in der von Auwers angegebenen Weise ausgeführt war, gesteckt.

Der ganze Apparat wurde in ein grosses Becherglas mit Wasser gesenkt, dessen Temperatur sich etwa 2° unter der jedesmaligen Erstarrungstemperatur des Lösungsmittels befand und die Versuche in der von Auwers angegebenen Weise durchgeführt. Nur habe ich den Krystalleinwurf ganz weggelassen, da beim Abkühlen des Phenols auf etwa $0,5^{\circ}$ unter seinen Erstarrungspunkt die Erstarrung von selbst vor sich geht und man ganz normale Werthe erhält.

Im Folgenden sind die Resultate der einzelnen Versuchsreihen zusammengestellt; in den Tabellen bedeutet:

¹⁾ Unmittelbar vorher hatte Eykmann (Zeitschr. phys. Chem. BII) die moleculare Depression des Phenols $T = 76$ festgestellt, doch war mir dessen Arbeit damals noch unbekannt.

²⁾ Berichte, XXI, 711.

³⁾ Berichte, XXI, 860.

- E den Erstarrungspunkt der Lösungen,
 C die beobachtete Depression,
 A die für 1 g Substanz in 100 g Phenol berechnete Depression,
 T die daraus berechnete molecularische Depression des Phenols,
 M das Moleculargewicht der Substanz.

I. Naphtalin $C_{10}H_8$. $M = 128$.

Erstarrungspunkt des Phenols: $33,780^{\circ}$.

Angewandt: 1,2830g Naphtalin in 99,950g Phenol.

Gefunden:

E	C	A	T
33,00 ⁰	0,780	0,607	77,5
33,00 ⁰	0,780	0,607	77,5
33,00 ⁰	0,780	0,607	77,5
	Mittel	0,607	77,5

Zugesetzt Naphtalin: 0,5635 g.

Gefunden:

E	C	A	T
32,680 ⁰	0,320	0,567	72,5
32,680 ⁰	0,320	0,567	72,5
32,680 ⁰	0,320	0,567	72,5
	Mittel	0,567	72,5

Erstarrungspunkt des Phenols: $33,680^{\circ}$.

Angewandt: 0,7460g Naphtalin in 101,0g Phenol.

Gefunden:

E	C	A	T
33,235 ⁰	0,445	0,603	77,0
33,235 ⁰	0,445	0,603	77,0
33,235 ⁰	0,445	0,603	77,0
	Mittel	0,603	77,0

Zugesetzt: 0,8990 g Naphtalin.

Gefunden:

E	C	A	T
32,700 ⁰	0,535	0,601	77,0
32,710 ⁰	0,525	0,590	75,5
32,710 ⁰	0,525	0,590	75,5
	Mittel	0,594	76,0

Aus diesen 4 Bestimmungen ergibt sich der mittlere Werth für T = 76,0.

	A	T
1.	0,607 ⁰	77,5
2.	0,567 ⁰	72,5
3.	0,603 ⁰	77,0
4.	0,594 ⁰	76,0
Mittel	0,593 ⁰	76,0

II. Benzil $C_{14}H_{10}O_2$. M = 210.

Erstarrungspunkt des Phenols: 33,790⁰.

Angewandt: 0,6800 g Benzil in 100,5 g Phenol.

Gefunden:

E	C	A	T
33,540 ⁰	0,250	0,369	77,5
33,540 ⁰	0,250	0,369	77,5
33,540 ⁰	0,250	0,369	77,5
	Mittel	0,369	77,5

Zugesetzt: 1,059 g Benzil.

Gefunden:

E	C	A	T
33,110 ⁰	0,430	0,408	85,5
33,110 ⁰	0,430	0,408	85,5
33,110 ⁰	0,430	0,408	85,5
	Mittel	0,408	85,5

Erstarrungspunkt des Phenols: 33,800°.

Angewandt: 0,704 g Benzil in 97,0 g Phenol.

Gefunden:

E	C	A	T
33,500°	0,300	0,413	86,5
33,500°	0,300	0,413	86,5
33,500°	0,300	0,413	86,5
	Mittel	0,413	86,5

Zugesetzt: 0,7165 g Benzil.

Gefunden:

E	C	A	T
33,200°	0,300	0,406	85,0
33,210°	0,290	0,393	82,5
33,210°	0,290	0,393	82,5
	Mittel	0,397	83,5

Aus diesen 4 Bestimmungen ergibt sich:

	A	T
1.	0,369°	77,5
2.	0,408°	85,5
3.	0,397°	83,5
4.	0,413°	86,5
Mittel	0,397°	83,5

der mittlere Werth für T = 83,5.

III. Benzamid C_7H_7ON . M = 121.

Erstarrungspunkt des Phenols: 33,820°.

Angewandt: 0,9230 g Benzamid in 102,4 g Phenol.

Gefunden:

E	C	A	T
33,250°	0,570	0,632	76,5
33,250°	0,570	0,632	76,5
33,220°	0,600	0,665	80,5
	Mittel	0,643	78,0

Zugesetzt: 0,5395 g Benzamid.

Gefunden:

E	C	A	T
32,870 ⁰	0,350	0,664	80,5
32,861 ⁰	0,359	0,683	82,5
32,861 ⁰	0,359	0,683	82,5
	Mittel	0,677	82,0

Erstarrungspunkt des Phenols: 33,880⁰.

Angewandt: 0,9115 g Benzamid in 105,4 g Phenol.

Gefunden:

E	C	A	T
33,285 ⁰	0,595	0,683	82,5
33,300 ⁰	0,580	0,668	81,0
33,300 ⁰	0,580	0,668	81,0
	Mittel	0,673	81,5

Zugesetzt: 0,6240 g Benzamid.

Gefunden:

E	C	A	T
32,890 ⁰	0,410	0,690	83,5
32,890 ⁰	0,410	0,690	83,5
32,890 ⁰	0,410	0,690	83,5
	Mittel	0,690	83,5

Aus diesen 4 Bestimmungen ergibt sich:

	A	T
1.	0,643	78,0
2.	0,677	82,0
3.	0,673	81,5
4.	0,690	83,5
Mittel	0,671	81,0

der mittlere Werth für T = 81,0.

IV. m-Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$. $M = 168$.

Erstarrungspunkt des Phenols: $33,910^\circ$.

Angewandt: 0,7045 g Dinitrobenzol in 101,6 g Phenol.

Gefunden:

E	C	A	T
33,620 ⁰	0,290	0,418	70,25
33,610 ⁰	0,300	0,432	72,50
33,600 ⁰	0,310	0,447	75,00
	Mittel	0,432	72,5

Zugesetzt: 0,7105 g Dinitrobenzol.

Gefunden:

E	C	A	T
33,300 ⁰	0,310	0,443	74,5
33,300 ⁰	0,310	0,443	74,5
33,310 ⁰	0,300	0,429	72,0
	Mittel	0,438	73,5

Erstarrungspunkt des Phenols: $33,300^\circ$.

Angewandt: 0,5410 g Dinitrobenzol in 101,60 g Phenol.

Gefunden:

E	C	A	T
33,045 ⁰	0,255	0,479	80,5
33,045 ⁰	0,255	0,479	80,5
33,045 ⁰	0,255	0,479	80,5
	Mittel	0,479	80,5

Zugesetzt: 0,7135 g Dinitrobenzol.

Gefunden:

E	C	A	T
33,730 ⁰	0,315	0,448	75,25
33,730 ⁰	0,315	0,448	75,25
33,730 ⁰	0,315	0,448	75,25
	Mittel	0,448	75,25

Aus diesen 4 Bestimmungen ergibt sich:

	A	T
1.	0,432	72,5
2.	0,438	73,5
3.	0,479	80,5
4.	0,448	75,25
Mittel	<u>0,449</u>	<u>75,5</u>

der mittlere Werth für T = 75,5.

V. Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$. M = 208.

Erstarrungspunkt des Phenols: $33,510^\circ$.

Angewandt: 0,260 g Anthrachinon in 100,60 g

Phenol.

Gefunden:

	E	C	A	T
	33,400°	0,110	0,420	87,3
	33,400°	0,110	0,420	87,3
	33,400°	0,110	0,420	87,3
			<u>0,420</u>	<u>87,3</u>
			Mittel	0,420 87,3

Zugesetzt: 0,2560 g Anthrachinon.

Gefunden:

	E	C	A	T
	33,295°	0,105	0,412	85,7
	33,295°	0,105	0,412	85,7
	33,295°	0,105	0,412	85,7
			<u>0,412</u>	<u>85,7</u>
			Mittel	0,412 85,7

Aus diesen 2 Bestimmungen ergibt sich:

	A	T
1.	0,420	87,3
2.	0,412	85,7
Mittel	<u>0,416</u>	<u>86,5</u>

der mittlere Werth für T = 86,5.

VI. Retenchinon $C_{18}H_{16}O_2$. $M = 264$.

Erstarrungspunkt des Phenols: 33,805.

Angewandt: 0,6485 g Retenchinon in 101,95 g Phenol.

Gefunden:

E	C	A	T
33,620°	0,185	0,289	76,5
33,615°	0,190	0,299	79,0
33,610°	0,195	0,308	81,3
	Mittel	0,299	79,0

Zugesetzt: Retenchinon 0,5365 g.

Gefunden:

E	C	A	T
33,450°	0,160	0,304	80,25
33,460°	0,150	0,286	75,5
33,460°	0,150	0,286	75,5
	Mittel	0,292	77,0

Aus diesen 2 Bestimmungen ergibt sich:

	A	T
1.	0,299	79,0
2.	0,292	77,0

Mittel 0,2955 78,0

der mittlere Werth für $T = 78,0$.

Aus allen diesen Bestimmungen berechnet sich die moleculare Depression des Phenols auf $T = 80$.

1. Naphtalin	Mittel	76,0
2. Benzil	„	83,5
3. Benzamid	„	81,0
4. m-Dinitrobenzol	„	75,5
5. Anthrachinon	„	86,5
6. Retenchinon	„	78,0
T des Phenols	„	80,0

Bei der nachfolgenden Bestimmung des Moleculargewichts vom Triphenylpyridin sind alle Zahlen mit Hülfe des gefundenen Werthes $T=80$ berechnet worden.

Triphenylpyridin $C_{23}H_{17}N$. $M=307$.

Erstarrungspunkt des Phenols: $39,00^{\circ}$.

Angewandt: 0,3235 g Triphenylpyridin in 52,0 g Phenol.

Gefunden:

E	C	A	M
33,840 ⁰	0,160	0,257	311
33,830 ⁰	0,170	0,273	296
33,830 ⁰	0,170	0,273	296
	Mittel	0,268	300

Erstarrungspunkt des Phenols: $39,10^{\circ}$.

Angewandt: 0,2850 g Triphenylpyridin in 52,8 g Phenol.

E	C	A	M
38,960	0,140 ⁰	0,259	309
38,960	0,140 ⁰	0,259	309
38,960	0,140 ⁰	0,259	309
	Mittel	0,259	309

Moleculargewicht $C_{23}H_{17}N$.

Berechnet: Mittel der Versuche:

307

304,5.

Diese Bestimmung gehört zu den besten, welche ich mit Hülfe der Raoult'schen Methode überhaupt erzielt habe und geht aus derselben unmittelbar hervor, das der Base thatsächlich ein Moleculargewicht zukommt, das genau einem Triphenylpyridin entspricht.