

Über das Verhalten von Hydraten beim Erhitzen*

Von Prof. Dr. L. KOFLER u. M. BRANDSTÄTTER. Aus dem Pharmakognost. Institut d. Universität Innsbruck

Unter dem Mikroskop läßt sich das Verhalten von Hydraten beim Erwärmen genauer verfolgen als bei der üblichen Schmelzpunktsbestimmung im Capillarröhrchen. Am häufigsten sieht man unter dem Mikroskop das Wasser entweichen und dann später die wasserfreie Substanz schmelzen. Bei anderen Stoffen erfolgt ein Schmelzen des Hydrats, bei weiterem Steigen der Temperatur ein Wiedererstarren und schließlich ein Schmelzen beim Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz.

Beim Entweichen des Kristallwassers gehen die Hydratkristalle unter Wahrung ihrer äußeren Form in mikrokristalline Aggregate der wasserfreien Substanz über. Dabei sieht man in durchfallendem Licht die vorher klaren durchsichtigen Kristalle trüb, braun oder schwarz werden, in polarisiertem Licht zwischen gekreuzten Nicols erkennt man, daß die einheitlichen Kristalle in feinkörnige Aggregate über-

ratur. Abb. 2 ist bei 55° aufgenommen und läßt an einzelnen Kristallen links oben und rechts den Beginn der Trübung erkennen; ein kleiner rechteckiger Kristall rechts ist schon ganz schwarz geworden. In Abb. 3 (bei 65°) ist der Vorgang weiter fortgeschritten und in Abb. 4 (bei 90°) beendet. Die Umkristallisation in die wasserfreie Form wird häufig durch Impfwirkung eingeleitet, wie an Abb. 3 deutlich zu erkennen ist.

Als Temperatur für das Entweichen des Kristallwassers wird im Schrifttum bei den meisten Substanzen 100° oder 110° angegeben. Unter dem Mikroskop sieht man das Entweichen des Kristallwassers viel früher. Bei dem Temperaturanstieg, wie wir ihn bei der Schmelzpunkt-Mikrobestimmung einhalten, werden die Kristalle der Hydrate durchschnittlich zwischen 60° und 90° schwarz. Die Heizung wird dabei von Anfang an so eingestellt, daß der Temperatur-

Entweichen des Kristallwassers beim Phloroglucin-Hydrat. (Vergr. 100fach.)

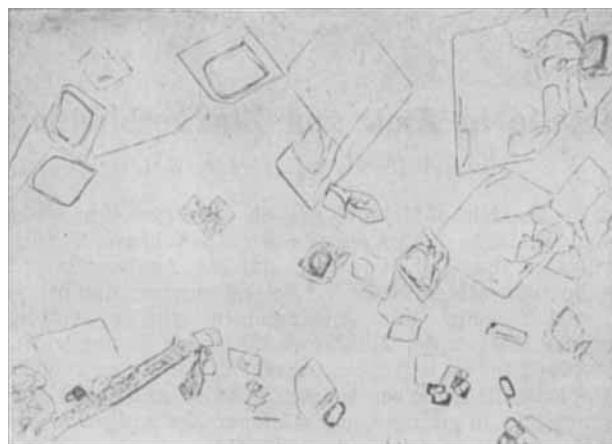


Abb. 1. Bei Zimmertemperatur.

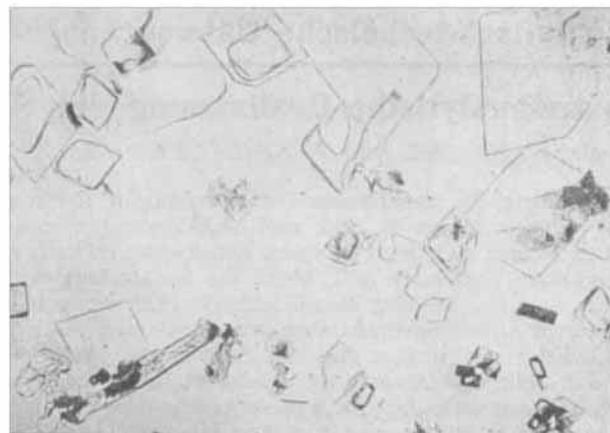


Abb. 2. Bei 55°.

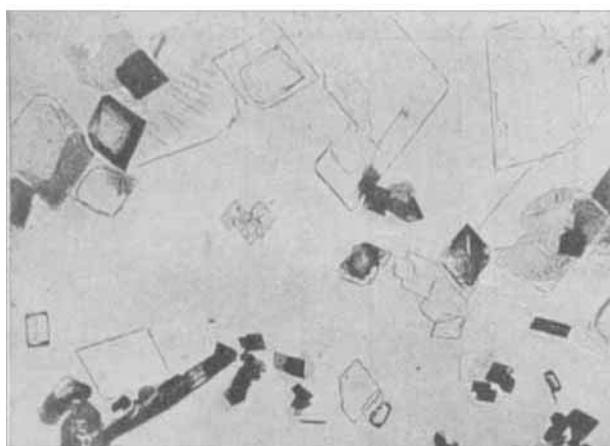


Abb. 3. Bei 65°.

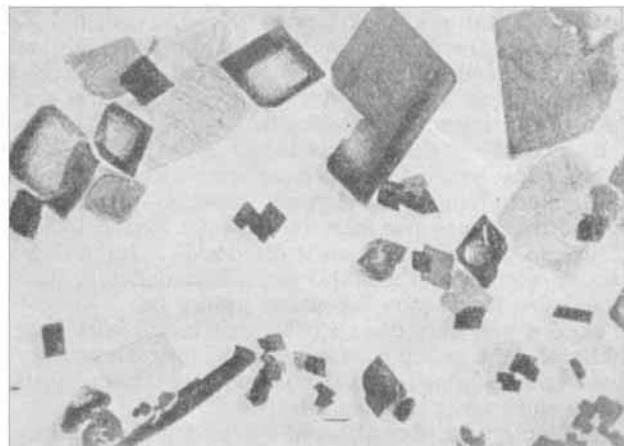


Abb. 4. Bei 90°.

gegangen sind. Dieser Vorgang ist am Beispiel des Phloroglucins in Abb. 1—4 durch Aufnahmen in durchfallendem Licht veranschaulicht. Phloroglucin verliert das Kristallwasser zwischen 55° und 90° und schmilzt dann als wasserfreie Substanz zwischen 215° und 220° unter Zersetzung. Abb. 1 zeigt dünne plattenförmige Kristalle des Phloroglucins bei Zimmertempe-

anstieg im Bereich des zu erwartenden Schmelzpunktes 40° in der Minute beträgt. Bei diesem Vorgehen ist z. B. beim Phloroglucin das Kristallwasser bei 90° vollständig verschwunden. Erhitzt man langsamer oder bleibt man mit der Temperatur schon früher stehen, so entweicht beim Phloroglucin das Kristallwasser schon bei 50—55° innerhalb 10 min.

Bei manchen kristallwasserhaltigen Stoffen bleiben die Kristalle bis zur Schmelztemperatur des Hydrats unverändert, dann schmelzen sie, und aus den Schmelztropfen kristallisiert bei weiterem Erhitzen die wasserfreie Substanz aus. Dies gilt besonders für Hydrate, deren Schmelzpunkt verhältnismäßig weit unter 100° liegt. Das Schmelzen der Hydratkristalle verläuft unscharf und erstreckt sich meist über Intervalle von mehreren Graden. Das Entweichen des Wassers aus den Schmelztropfen kann man in der Regel nicht unmittelbar wahrnehmen. Es gibt sich daran zu erkennen, daß die Schmelze bei weiterem Erhitzen wieder auskristallisiert. Nur bei Hydraten, die über dem Siedepunkt des Wassers

* Vorliegende Arbeit wird in ausführlicherer Form mit zahlreichen Beispielen und 50 Abb. in das Beiheft zur Ztschr. des VDCh Nr. 46 „Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen“, das demnächst erscheint, aufgenommen. Das Heft umfaßt etwa 68 Seiten und wird folgende Kapitel enthalten: 1. Schmelzpunkt-Mikrobestimmung; 2. Gemische; 3. Thermische Analyse; 4. Brechungsexponent der Schmelzen; 5. Übungsbeispiele; 6. Tabellen. — Bei Vorausbestellung bis zum 31. März 1942 Sonderpreis von RM. 5,10 statt RM. 6,80; zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Woyschstraße 37.

schmelzen, sieht man das Wasser in Form von Dampfblasen aus der Schmelze entweichen.

Nicht selten beobachtet man, daß in einem Präparat nur die einen Kristalle als Hydrat schmelzen, während die anderen schon vorher das Wasser unter Trübung verlieren. Ein derartiges mikroskopisches Präparat kann dann vor dem Erreichen der Schmelztemperatur der wasserfreien Substanz nebeneinander dreierlei Formen zeigen: 1. schwarze Kristalle, die das Kristallwasser verloren haben, 2. wiedererstarnte Schmelztropfen, 3. flüssig gebliebene Schmelztropfen.

Trübung und Schwärzung sind kein eindeutiger Beweis für das Entweichen von Kristallwasser, denn die Umwandlung klarer durchsichtiger Kristalle in schwarze mikrokristalllinische Aggregate beobachtet man auch bei der Umwandlung polymorpher Substanzen. In diesen und anderen Zweifelsfällen kann man sich auf einem anderen Wege leicht von dem Vorhandensein von Kristallwasser überzeugen. Manbettet die Substanz zwischen Deckglas und Objektträger in Paraffinöl ein und sieht dann beim Erhitzen etwa vorhandenes Wasser in Form von Gasblasen entweichen. Die Kristalle selbst zeigen

dabei die gleichen Erscheinungen wie beim Erhitzen an der Luft: Manche Stoffe (z. B. Morphin) verwandeln sich unter Schwärzung in mikrokristalllinische Aggregate der wasserfreien Form, andere (z. B. Morphinhydrochlorid) schmelzen als Hydrat und kristallisieren dann unter lebhafter Gasblasenentwicklung in wasserfreiem Zustand aus, wieder andere (z. B. Sparteinsulfat) zeigen beide Erscheinungen nebeneinander. In Paraffinöl setzt die Gasblasenbildung in der Regel später ein als die entsprechende Schwarzfärbung an Luft. Mit diesem verzögerten Entweichen des Wassers hängt es zusammen, daß manche Hydrate, die in Luft ihr Kristallwasser verlieren, ohne vorher zu schmelzen, im Paraffinöl als Hydrat schmelzen.

Die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen ist die Ursache dafür, daß bei kristallwasserhaltigen Substanzen die Mikromethode nicht immer den gleichen Schmelzpunkt ergibt wie die Makromethode. Bei manchen Substanzen gelangt im Capillarröhrchen der Schmelzpunkt des Hydrats und unter dem Mikroskop der der wasserfreien Substanz zur Beobachtung, weil hier das Hydrat vor Erreichen seiner Schmelztemperatur das Kristallwasser verliert.

Eingeg. 12. Dezember 1941. [A. A.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Spektralanalytische Bestimmung der Spurenmetalle in Zink und Zinkverbindungen

Von Dr. G. HEYNE und F. SCHAEFER. Mitteilung aus der Studiengesellschaft f. elektr. Beleuchtung

Wenn man die metallischen Verunreinigungen, die in sehr geringer Menge in Zink und Zink-Verbindungen vorkommen können, möglichst in einem Arbeitsgang erfassen und mengenmäßig bestimmen will, bietet die Spektralanalyse erhebliche Vorteile. Da aber Metallelektroden, mit denen in der heutigen quantitativen Spektralanalyse vorwiegend gearbeitet wird, bei der vorliegenden Aufgabe Schwierigkeiten bereiten, wird das Zink als Lösung auf Kohlenstäbe gebracht und zwischen diesen verfunkt. Auch diese Arbeitsweise wird heute oft angewendet. Für quantitative Bestimmungen ist sie erstmalig beschrieben von H. Schlegel¹⁾, unabhängig hiervon kurz hinterher in grundsätzlich gleicher Ausführung von G. Scheibe u. A. Rivas²⁾. Es werden bei diesen Arbeitsweisen nur sehr kleine Lösungsmengen, 0,02 bzw. 0,005—0,02 cm³, auf Kohle eingetrocknet. Die Grundbedingung für die Durchführbarkeit ist eine genügend reine und etwas poröse Elektrodenkohle, wie sie nach dem Vorschlag des einen von uns³⁾ von der Fa. Ruhstrat, Göttingen, hergestellt wird.

Diese Kohle gibt bei 1 min langer Aufnahme im kondensierten Funken außer den schwer zu vermeidenden Bor-Linien keine fremden Linien, bei längerer Dauer (5—6 min) jedoch meistens, wenn auch nur sehr schwach, die letzten Linien des Cu, Mg und Ca, bisweilen auch die des Fe. Im Lichtbogen treten sie merklich stärker hervor, schon dadurch, daß der Abbrand der Kohle hier bedeutend größer ist.

Werden nun aber diese Kohlen mit konz. Salzlösung getränkt und dann gefunkt, so brennen sie deutlich weniger ab, und es wurde festgestellt, daß dann die letzten Verunreinigungen in den Kohlen nicht mehr zu sehen sind.

So betrug z. B. der Abbrand der beiden Kohlelektronen von 5 mm Dmr. in 6 min bei den weiter unten angegebenen Entladungsbedingungen 0,5—0,7 mm oder 16—19 mg, mit starker Zinkchlorid-Lösung getränkt aber nur 0,2—0,3 mm oder 8—10 mg, gerechnet nach Auswaschen des verbliebenen Zink-Salzes mit verd. Salzsäure. Auch bei einer solchen dichten Salzschicht auf den Kohlen ähnelte der Charakter der Entladung viel mehr dem zwischen reinen Kohlen als dem zwischen Metallelektroden.

Zur mengenmäßigen Bestimmung der Verunreinigungen mußten Vergleichsspektren aufgenommen werden. Zu deren Herstellung wurde eine Zink-Verbindung verwendet, die ausgehend von analysenreinem Zink-Salz, nach einer Vorschrift zur Bereitung von Zinksulfid-Liechtstoffen⁴⁾ weiter gereinigt war. Sie zeigte auch bei wiederholten Aufnahmen keine Spektrallinien von Schwermetallen.

Da Zink nur verhältnismäßig wenige und kräftige Linien gibt, mit denen sich sehr schwache Linien von Verunreinigungen nicht vergleichen lassen, wurde als Hilfsmetall 0,075% Ni zu-

gesetzt. Ein Nickel-Kobalt-Gemisch gäbe zwar im Spektralbereich von 2500—2700 Å eine größere Auswahl von Vergleichslinien, aber das Kobalt würde einzelne Analysenlinien der Fremdmetalle stören. Die Vergleichslösungen, die bei jeder Untersuchungsreihe mit aufgenommen wurden, enthielten abgestufte Mengen der Zusatzmetalle in den Konzentrationen von 0,00002 bis zu 0,01%, entsprechend 0,2 bis zu 100 Teilen auf 10⁶ Teile Zink. Es wurden sämtliche zu berücksichtigenden Spurenmetalle in geringer oder stärkerer Konzentration gleichzeitig in eine Vergleichslösung gebracht.

Tabelle.

| Metall | Verwendete Linie Å | Teile Metall nachgewiesen neben 10 ⁶ T. Zu | Bemerkungen |
|----------------|---|---|-------------------------------|
| Kupfer | 3247,54 3273,96 2247,00 2369,89 | 0,2 1 | } für höhere Kupfergehalte |
| Eisen | 2382,04 2395,62 2404,88 2598,37 2599,39 3029,50/65 | 1 2 5 7 1 10 | |
| Silber..... | 3282,89 2324,70 | 3 | |
| Mangan..... | 2576,11 2593,73 2605,70 2633,06 2639,31 2649,21 | 0,3 0,3 1 5 3 0,5 | |
| Blei | 2663,16 2833,07 | 70 8 | |
| Cadmium | 2255,02 2288,02 | 3 1 | |
| Wismut | 2897,98 2938,31 3097,73 | 7 1 2 | |
| Arsen..... | 2288,12 2349,84 2830,45 | 7 5 10 | |
| Zinn..... | 3000,14 3175,04 | 50 100 | fällt zusammen mit Fe 3000,10 |
| Antimon | 2508,08 2877,92 | 5 20 | |
| Indium | 3039,36 3256,09 | 5 2 | |
| Platinum | 2707,88 | 30 | |

Zur Anregung der Lichtemission wurde die einfache Schaltung des kondensierten Funkens benutzt. Wechselstrom von 136 V und 50 Perioden wurde auf etwa 5000 V umgeformt. Die Stromstärke im Primärkreis wurde auf genau 1,4 A gehalten. Im sekundären Kreis waren parallel zur Funkenstrecke Minosflaschen mit einer Kapazität von 7000 cm, in Reihe eine Selbstinduktion von etwa 150 000 cm geschaltet. Der Abstand der Elektroden betrug 1 mm, er wurde während der Belichtung zweimal nachgestellt, wobei als Maßstab die Größe des Funkenbildes auf dem Spalt diente.

Der Funke wurde durch eine Kondensorlinse in 5facher Vergrößerung auf dem Spektrographenspalt abgebildet. Zur Aufnahme wurde der Spektrograph für Chemiker von Zeiss mit der Plattengröße 13 × 18 benutzt. Der Spalt war auf 0,007 mm eingestellt. Als photographische Platten wurde die Marke Agfa „Orange“ verwendet, sie

¹⁾ Beihet zu Zeitschrift des VDCh Nr. 22, Auszug; diese Ztschr. **49**, 411 [1936].

²⁾ Diese Ztschr. **49**, 443 [1933]; Beihet zu Zeitschrift des VDCh. Nr. 29, Auszug; diese Ztschr. **50**, 903 [1937].

³⁾ Diese Ztschr. **45**, 612 [1932].

⁴⁾ Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 7, S. 312, u. Bd. 10, S. 721.