

Schmelz- und Siedepunktsbestimmung kleinster Mengen¹⁾.

Von

Dr. J. Schneller,

Assistent am patholog. Institut Erlangen.

Zu den verwandten organischen Verbindungen, welche durch eine chemische Reaktion allein nicht mit aller Sicherheit zu unterscheiden sind, bzw. welche die gleiche chemische Reaktion geben, gehören auch das Chloroform und Bromoform. Hier kann mit Vorteil die Ermittlung des Schmelz- und Siedepunktes verwendet werden, namentlich wenn nur geringe Mengen vorliegen. Angeregt durch die Vorträge von Prof. Molitoris zum Vortrag gebrachte Untersuchung eines Falles von Bromoformvergiftung habe ich es für zweckmäßig gehalten, ein Verfahren hier kurz zu demonstrieren, das zum Teil von Emich angegeben ist und im Zusammenhange mit der Schmelzpunktsbestimmung wohl geeignet sein dürfte, gelegentlich auch dem gerichtlichen Sachverständigen bei Untersuchung einschlägiger Fälle wertvolle Dienste zu leisten.

Für Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur fest sind, wird in erster Linie die Schmelzpunktsbestimmung benützt. Man führt sie so aus, daß man etwas von der feinst gepulverten Masse in eine unten zugeschmolzene Capillare bringt. Die Haarröhrchen kann man sich selbst durch Ausziehen von Glasröhren herstellen. Die Wand soll möglichst dünn sein, der innere Durchmesser höchstens 1 mm. Das Zuschmelzen geschieht mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners, das anschließende Ende wird nach aufwärts gehalten. Zur Untersuchung genügt schon eine Schicht von 1—2 mm Höhe, die man am geschlossenen Ende durch vorsichtiges Aufklopfen des Röhrchens ansammelt. Ist der Stoff bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, wie das Bromoform, so erwärmt man die Capillare etwas und taucht das offene Ende in den zu untersuchenden Tropfen. Bei der Abkühlung wird nun eine genügende Menge davon eingesaugt, die man dann durch Zentrifugieren nach unten bringen kann. Das Röhrchen wird dann mit einem Stückchen Gummischlauch so an einem zuverlässigen Thermometer befestigt, daß die Substanz in gleicher Höhe mit dem Quecksilbergemäß des Thermometers sich befindet. Dann bringt man beide in ein Gefäß mit Wasser, oder, wenn der Schmelz-

¹⁾ Vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft f. gerichtl. u. soz. Medizin in Erlangen, September 1921.

punkt höher liegt als der Siedepunkt des Wassers, in ein Gefäß mit Schwefelsäure. Das obere Ende der Capillare muß über die Flüssigkeitsoberfläche herausragen. Nun erhitzt man vorsichtig mit freier Flamme so, daß die Hand sich nicht direkt unter dem Gefäß befindet, damit im Falle eines Zerspringens die Säure nicht über die Hand fließt. Die Badeflüssigkeit wird mit einem Rührer fleißig gemischt, damit sie überall die gleiche Temperatur annimmt. In der Nähe des zu erwartenden Schmelzpunkts erhitzt man langsamer, so daß das Thermometer in der Minute nur $1-2^{\circ}$ steigt. Der Schmelzpunkt ist diejenige Temperatur, bei welcher die Substanz durchsichtig wird und zusammenfließt. Liegt der Schmelzpunkt wie beim Bromoform unter der Zimmertemperatur (6°C), so bringt man Thermometer mit Capillare in Eiswasser, bis das Bromoform fest geworden ist, und erwärmt nun vorsichtig. Ist die Substanz bekannt und will man durch die Schmelzpunktsbestimmung nur einen weiteren Beweis für die Identität erbringen, so befestigt man auf der anderen Seite des Thermometers eine Capillare mit reiner Substanz, in diesem Falle mit Bromoform, das eigens zu diesem Zwecke aus der Apotheke bezogen wurde. Dadurch wird auch der Fehler ausgeschaltet, der entsteht, wenn der Quecksilberfaden über die Badeflüssigkeit hinausragt. Da in diesem Falle die Temperatur etwas zu niedrig angegeben wird, bezeichnet man sie als unkorrigierten Schmelzpunkt. Will man im Nachweis noch sicherer gehen, so macht man einen zweiten Versuch, bei dem man eine Mischung von der Untersuchungssubstanz mit der einwandfrei bekannten in eine Capillare bringt und den Schmelzpunkt des Gemisches mit dem der reinen Substanz vergleicht. Stimmen beide Schmelzpunkte überein, so liegt sicher die gleiche chemische Verbindung vor.

Um das Umrühren der Schwefelsäure und damit die Gefahr eines Gefäßbruches zu vermeiden, hat Thiele ein besonderes Glas konstruiert. Es besteht aus einem etwa 2 cm weiten und 12 cm langen Rohre, an welches ein Bogen von 1 cm Weite so angesetzt ist, daß er das untere Ende des Rohres mit der Mitte verbindet. Man füllt so viel Schwefelsäure ein, daß die obere Mündung des Bogens gerade versperrt ist und bringt das Thermometergefäß in die Mitte zwischen beide Schenkel des Bogens. Erhitzt man jetzt die Schwefelsäure in der Krümmung des Bogens, so beginnt sie im Apparat zu kreisen wie das Wasser in einer Warmwasserheizung.

Nicht nur der Schmelzpunkt, auch der Siedepunkt ist für eine Substanz charakteristisch. Emich hat nun ein ganz einfaches Verfahren angegeben, das gestattet, die Untersuchung mit 1 mm und weniger auszuführen. Man zieht eine Capillare mit etwa 1 mm Durchmesser und sehr dünner Wand in eine lange feine Spitze aus. Diese taucht man dann in die Untersuchungsflüssigkeit, die langsam in die Capillaren eindringt. Ist etwa $\frac{1}{2}$ cbmm eingetreten, so nimmt man das Röhrchen aus der

Flüssigkeit, hält es mit der Spitze nach aufwärts und schmilzt sie in der Sparflamme eines Bunsenbrenners zu. Dabei bildet sich zwischen Spitze und Flüssigkeit ein kleines Luftbläschen von etwa $\frac{1}{2}$ –1 mm Länge, das unbedingt vorhanden sein muß, wenn die Bestimmung gelingen soll. Das Siederöhrchen wird nun neben einem Thermometer befestigt, mit ihm in ein Wasser oder Schwefelsäurebad getaucht und erwärmt unter Umrühren. Das obere Ende muß natürlich aus der Flüssigkeit herausragen. Mit der Erwärmung wird das Bläschen in der Spitze teils durch Ausdehnung der Luft, hauptsächlich aber durch die sich entwickelnden Dämpfe der Untersuchungsflüssigkeit immer größer, bis das Tröpfchen endlich zum Spiegel der Badflüssigkeit emporsteigt. In diesem Augenblick ist der Siedepunkt erreicht. Hat sich das Bad etwas abgekühlt, so kann der Versuch wiederholt werden. Auch hier empfiehlt sich die Anbringung eines Kontrollröhrchens mit Vergleichsflüssigkeit, um die Einwirkungen der Luftdruckschwankung auf den Siedepunkt auszuschalten.

Will man die Flüssigkeit aus dem Siederöhrchen wieder für andere Untersuchungen haben, so biegt man es in der Flamme leicht stumpfwinklig um, bricht die Spitze ab und bringt es umgekehrt in ein Zentrifugenröhrchen und schleudert aus.

Natürlich eignen sich beide Verfahren nicht für alle Substanzen, da sich manche vor dem Schmelzen oder Sieden zersetzen.

Literatur.

Arndt, Kurt, Handbuch der physikalisch-chemischen Technik. — Emich, Friedrich, Methoden der Mikrochemie in E. Abderhalden; Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden. Abt. I. Chem.-Math. Teil 3, Heft 1.
