

Über Siedepunktsbestimmung im Kapillarröhrchen

Von

Friedrich Emich

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen
Hochschule Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1917.)

Gewiß hat schon mancher Chemiker den Wunsch nach einer Siedepunktsbestimmungsmethode empfunden, die dem gebräuchlichen Verfahren der Schmelzpunktsermittlung im Kapillarröhrchen an Einfachheit der Ausführung und an Materialökonomie gleichkommen würde; diesem Wunsche zu entsprechen, ist der Zweck der vorliegenden kleinen Mitteilung.

Vorausgeschickt sei, daß es, wie bekannt,¹ verschiedene Methoden gibt, die die Bestimmung des Siedepunktes an kleinen Substanzmengen gestatten. Unter diesen Methoden dürfte die von Schleiermacher-Jones² angegebene wohl die beste sein, bei der man an einem Tröpfchen der Substanz feststellt, bei welcher Temperatur die Tension einen bestimmten Betrag, z. B. den einer Atmosphäre, erreicht. Ich habe diesen Gedanken gleichfalls verwertet, habe aber das Barometer weggelassen, die Substanzmenge vermindert, das Röhrchen verkleinert und aufrecht gestellt, so daß nun äußerlich wohl kaum mehr eine

¹ Vgl. etwa Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, III. Aufl., p. 122, 130.

² B. 24, 944 und 24, 2251 (1891).

Ähnlichkeit mit dem Verfahren von Schleiermacher und Jones besteht.

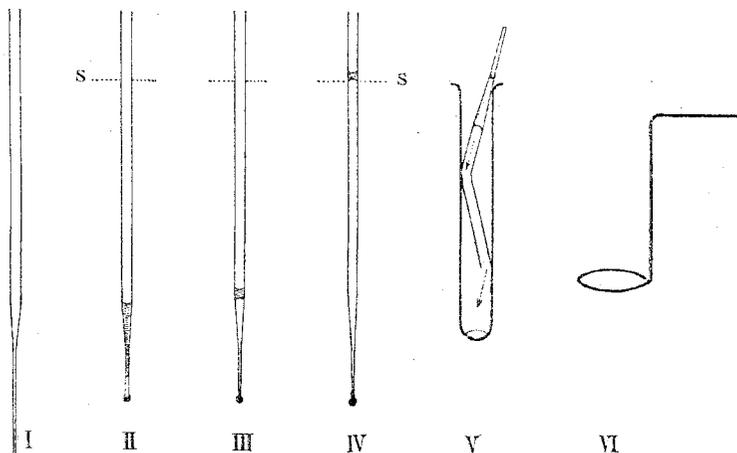
Bei der neuen Arbeitsweise beschickt man eine Glaskapillare mit dem Flüssigkeitströpfchen und erwärmt sie in einem Bade wie bei einer Schmelzpunktsbestimmung. Sorgt man nach Schleiermacher dafür, daß sich im untersten Teil des Röhrchens von Anfang an eine winzige Gasblase befindet, so gibt diese beim Siedepunkt Anlaß zur Bildung einer Dampfblase, die das Röhrchen so weit erfüllt, als es im Bade steckt. Die Einzelheiten der Ausführung sind die folgenden:

Verfahren. Aus einem gut gereinigten Biegerohr stellt man durch wiederholtes Ausziehen ein Röhrchen I (Fig. 1) her, das 7 bis 8 *cm* lang ist und bei einem äußeren Durchmesser von 0.6 bis 1.2 *mm* eine Wandstärke von etwa 0.1 *mm* besitzt. Es ist beiderseits offen und das eine Ende ist zu einer recht feinen (siehe unten) und etwa 2 *cm* langen Spitze verengt. Taucht man diese in einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit, so steigt sie langsam auf, u. zw. wird es je nach der Zähigkeit eine halbe Minute bis mehrere Minuten dauern, bis die erforderliche Substanzmenge von rund einem halben Kubikmillimeter eingetreten ist und den verjüngten (kegelförmigen) Teil angefüllt hat. Hierauf wird das Ende der kapillaren Spitze durch Ausziehen oder auch wohl durch bloße Berührung mit einem Flämmchen zugeschmolzen. (Der winzige Verlust, den man dabei durch Verspritzen erleidet, kommt nicht in Betracht.) Durch diese Art des Zuschmelzens erreicht man, daß sich in der Spitze der Kapillare ein Gasbläschen gebildet hat, das wesentlich wohl aus Zersetzungsprodukten der (organischen) Substanz besteht, oft aber auch eingesogene Luft enthalten dürfte. Das so beschickte »Siederöhrchen« ist unter II abgebildet.

Auf das eben erwähnte Bläschen ist zu achten, denn seine Gegenwart ist wesentlich für das Gelingen des Versuchs. Wesentlich ist aber auch, daß das Volumen des Bläschens verschwindend klein sei gegenüber dem Volumen der später entstehenden Dampfblase. Für die schon angegebenen Dimensionen und für eine Weite der kapillaren Spitze von 0.05

bis 0.1 mm hat sich eine Länge des Bläschens von etwa einem Millimeter als entsprechend erwiesen. Natürlich kann es auch kürzer und dafür dicker sein. Nach unten zu kann ich kaum eine Grenze angeben, wenigstens haben sich runde Bläschen von etwa 0.1 mm Durchmesser noch als völlig ausreichend gezeigt.

Ist das Bläschen zu groß ausgefallen, so kann man sich unter Umständen wohl durch Zentrifugieren des Röhrchens helfen, indem man so einen Teil der Gasmasse entfernt. Gewöhnlich wird sie aber dabei ganz verschwinden und es ist einfacher, wenn man ein neues Röhrchen beschickt. Um dabei möglichst wenig Substanz zu verlieren, wird das mißlungene Röhrchen abgesehen und stumpf umgebogen; hierauf bringt man es, vgl. Abbildung V,



in ein kleines Proberöhrchen und schleudert den Tropfen mittels der Zentrifuge¹ in dasselbe; nun kann er neuerdings mittels eines Röhrchens aufgelesen werden usw.

Die angegebenen Größenverhältnisse habe ich meist mittels eines Mikroskops mit schwacher Vergrößerung überprüft, wobei das Röhrchen passend auf eine auf Glas geätzte Halbmillimeterteilung² gelegt wurde; man kann aber auch eine gute Lupe und einen feineren Millimetermaßstab benutzen.

Das vorbereitete Siederöhrchen wird nach Art eines Schmelzpunktsröhrchens, also z. B. mittels Speichels an ein

¹ Vgl. mein Lehrbuch der Mikrochemie (Wiesbaden 1911), p. 49 ff und Z. anal. Ch., 54, 494 (1915).

² Derlei Glasmaßstäbe sind von der Größe eines Objektträgers und können von den optischen Firmen bezogen werden.

Thermometer geklebt und in das Bad eingesenkt, in dem die Heizflüssigkeit mindestens 4 bis 5 *cm* hoch steht.¹ Als Rührer dient ein Glasröhrchen von der bekannten Form (Skizze VI). Zuerst kann rasch erhitzt werden; sobald sich aber das Bläschen stark vergrößert (vgl. Skizze III) und der Tropfen unruhig zu werden beginnt, erhitzt man langsam und rührt fleißig. Der Tropfen hebt sich, endlich steigt er bis zum Spiegel SS der Badflüssigkeit und damit ist der Siedepunkt erreicht. Oft kann man hernach durch Abkühlenlassen den Tropfen zum Fallen, durch neuerliches Erhitzen wieder zum Steigen bringen und so an einem und demselben Röhrchen eine Reihe von Ablesungen vornehmen. Mitunter wird es allerdings vorkommen, daß bei diesen letzteren Versuchen ein neuer Tropfen in größerer Höhe kondensierend eine Luftblase einschließt. Dann ist die Beobachtung natürlich abzubrechen. Bei leicht beweglichen Flüssigkeiten, z. B. Aethyläther, ist mir der Tropfen mitunter nicht als zusammenhängende Säule aufgestiegen; dann wurde aber beim Siedepunkt ein richtiges Aufperlen beobachtet.

Die Übereinstimmung des so erhaltenen Siedepunktes mit dem nach dem gebräuchlichen Verfahren (im Fraktionierkölbchen) abgelesenen ist eine sehr befriedigende. Näheres sagen darüber die unten angegebenen Versuche aus. Bemerkenswert erscheint vielleicht noch, daß die Substanz nur zum kleinen Teil verloren geht, da man sie aus dem Röhrchen leicht herauszentrifugieren kann.

Eine Schmelzpunktsbestimmung kann mit der Siedepunktsbestimmung vereinigt werden, doch ist es in diesem Falle notwendig, die geschmolzene Substanz in das Siederöhrchen einzufüllen (und nicht etwa das Pulver, das zu große Luftblasen bilden würde). Damit das Zuschmelzen der kapillaren Spitze in diesem Fall leicht gelingt, ist das Rohrende während der gedachten Manipulation bis über den Schmelzpunkt zu erwärmen, am einfachsten wohl, indem man es mittels eines heißen Blechs unterstützt.

¹ Anfangs habe ich mich des Johannes Thiele'schen Gefäßes bedient. Es ist aber für den vorliegenden Fall nicht zu empfehlen, da die Temperatur der Badflüssigkeit in verschiedenen Höhen verschieden ist.

Mit der oben angegebenen Menge von einem halben Kubikmillimeter (oder fast stets einem halben Milligramm) wird man leicht auskommen; besitzt man genügend Substanz, so mögen wohl auch 1—2 Milligramm verwendet werden, ich habe aber wiederholt auch Bestimmungen mit rund einem Zehntelmilligramm ausgeführt. Wo es sich um Identitätsbestimmungen handelt, kann das Miterhitzen eines Vergleichsröhrchens, das mit der bekannten Substanz beschickt ist, empfehlenswert sein.

Belegbestimmungen.

Bei den im folgenden zu erwähnenden Versuchen wurde der Siedepunkt nach der gewöhnlichen Methode im Fraktionierkölbchen (unkorrigiert) bestimmt und hernach mit demselben Thermometer im Kapillarröhrchen ermittelt; jede Zahl entspricht einem anderen Röhrchen.

1. Aethyläther (34 bis 35°): 34, 34, 34, 34.
2. Chloroform (60°): 59·5, 59·5, 59.
3. Aethylalkohol (77·5°): 77, 77, 77, 77.
4. Wasser (98°): 98, 97, 98, 98, 98.
5. Aethylenbromid (127 bis 130°): 127, 127, 127, 127·5, 127·5.
6. Anilin (178°): 178, 178, 178·5, 178·5¹.
7. Benzoesaures Aethyl (205 bis 208°): 205, 204, 204·5.
9. Diphenyl (246 bis 247°): 245, 245.
10. Quecksilber² (349°): 348.

Es soll nicht verschwiegen werden, daß die Bestimmungsmethode, die hier geschildert wurde, noch gewisse Nachteile besitzt: erstens gibt sie nicht über den Verlauf, sondern nur über den Beginn des Siedens Aufschluß, kann daher zweitens zunächst nur für reine Substanzen verwertet werden, und drittens ist sie nur bei gewöhnlichem Druck ausführbar. Ich hoffe aber, daß es möglich sein wird, diese Mängel noch teilweise zu beheben.

¹ Über Ätzkali getrocknet; gewöhnliches reines Anilin ergab 174°.

² Badflüssigkeit: Vaseline.