

(Aus dem Gerichtlich-medizinischen Institut der Universität Zürich.
Direktion: Prof. Dr. Zanger.)

Zur Technik der Spektrographie bei Temperaturen der flüssigen Luft.

Von
Gottfried Beck.

Mit 1 Textabbildung.

Zum Nachweis von Alkaloiden für gerichtlich-medizinische Zwecke sind von *Fischer*¹ in Fortsetzung der Arbeiten von *V. Henri* und dessen Schülern die ultravioletten Spektren von einer größeren Anzahl dieser Stoffe einer genaueren Untersuchung unterzogen worden. Bekanntlich geben die Alkaloide im ultravioletten Gebiet zum Teil sehr charakteristische Absorptionsbanden, mit Hilfe deren eine Identifizierung möglich erscheint. Für viele praktische Fälle, namentlich da, wo Gemische verschiedener Stoffe oder Verunreinigungen vorliegen, die bei der Extraktion aus Organen häufig nicht vollständig entfernt werden können, dürften dieser Methode große Schwierigkeiten entgegenstehen. Es ist nun schon seit längerer Zeit bekannt, daß die bei gewöhnlicher Temperatur breiten Spektralbanden beim Abkühlen auf -180° bis -200° sich in schmalere Absorptionsstreifen zusammenziehen oder sich in ein System von feineren Linien auflösen.

Es sollte versucht werden, auf Grund dieser Eigenschaften den Nachweis dieser Stoffe exakter zu gestalten.

Um diesen Effekt bei den Alkaloiden zu untersuchen, standen zwei Wege offen.

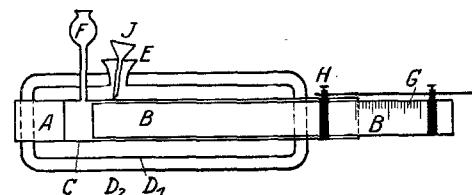
1. Abkühlen der festen Alkaloide auf Temperaturen von -180° bis -200° (flüssige Luft) und Aufnahme der Reflektionsspektren.

2. Abkühlen der die Alkaloide enthaltenden Lösungen und Aufnahmen der Absorptionsspektren.

Der zweite Weg schien der einfachere, da die nötigen Apparate zur Verfügung standen. Zur Aufnahme und Abkühlung der zu untersuchenden Lösungen mußte ein Quarzpelirohr mit einer Vorrichtung zum Abkühlen konstruiert werden, wie folgende Skizze zeigt.

¹ *H. Fischer*, Die Anwendung der Spektroskopie in der gerichtlichen Medizin. Zürich: Dissertation 1925.

Das Gefäß besteht aus einem Quarzrohr *C* von 15 cm Länge zur Aufnahme der Lösung. Zur Isolierung ist vorne eine evakuierte Kammer *A* angebracht. Die Schichtdicke der Lösung wird durch ein zweites eingeschliffenes, ebenfalls evakuiertes Quarzrohr *B* mit Millimeterskala *G* eingestellt. Zur seitlichen Isolierung gegen Kälteverluste ist das Rohr mit einem evakuierten doppelwandigen Mantel *D₁D₂* aus Quarz umschlossen. Der Trichter *F* dient zum Einfüllen der Lösung, der Trichter *E* zum Einfüllen der flüssigen Luft. Das Eingießen der letzteren geschieht zweckmäßig durch einen kleinen Trichter *J*. Durch die Berührung mit den inneren Röhren verdampft die Luft anfänglich sehr stürmisch, was zur Folge hat, daß der in *E* befindliche Teil herausgeschleudert wird, während bei dieser Vorrichtung der Dampf seitlich vom Trichter *J* entweichen kann und die Flüssigkeit einigermaßen ruhig *J* passiert. In diesem System bleibt die flüssige Luft längere Zeit erhalten, und die Aufnahmen können gut gemacht werden. Die Halter *H* dienen zur Fixierung der einmal eingestellten Schichtdicke der Lösung, zwischen *A* und *B*.



Pelirohr aus Quarz mit Kühlmantel.

An die zu spektrographierende Lösung müssen folgende Anforderungen gestellt werden:

1. Sie darf im ultravioletten Teil des Spektrums bis ca. 1900 Å nicht merklich absorbieren.
2. Sie muß die Alkalioide in genügender Menge bis ca. $n/_{100}$ lösen.
3. Sie darf bei Temperaturen von ca. -200° nicht gefrieren.

In Betracht fielen: Äther Smp. -117° , Propylalkohol Smp. -127° , Dekahydronaphthalin Smp. -125° , Methyleyklohexan Smp. -148° , Pentan (normal) Smp. -131° .

Von diesen Stoffen wurden folgende Eutektika festgestellt:

1. Dekahydronaphthalin/Äther. Gefrierpunkt

1 ccm	5 ccm	-100°
3 ccm	5 ccm	-100°

Feste Phase neben flüssiger.

Also nicht vollständig mischbar, wahrscheinlich chemische Verbindung. Ungeeignet.

2. Dekahydronaphthalin/Pentan Gefrierpunkt

5,6 ccm	1,4 ccm	-110°
5,6 ccm	2,1 ccm	ca. -130°
5,6 ccm	2,8 ccm	ca. -135°
5,6 ccm	4,2 ccm	ca. -130°

Ungeeignet wie 1.

3. Dekahydronaphthalin/Prophylalkohol Gefrierpunkt

1 ccm	5 ccm	-120°	zähflüssig
2 ccm	5 ccm	-100°	undurchsichtig milchig
4 ccm	5 ccm	-100°	undurchsichtig milchig
5 ccm	5 ccm	-90°	undurchsichtig milchig

Scheint sich zu entmischen oder Verbindungen zu geben, die über 100° schmelzen. Bei — 125° klare Flüssigkeit mit milchig-weißer Ausscheidung. Dekahydro-naphthalin scheint keine Gefrierpunktsdepression zu geben.

4. Äther/Pentan	Gefrierpunkt		
2 ccm 5 ccm	— 165°		
3 ccm 5 ccm	— 140°	Äther krystallisiert aus	
3 ccm 7 ccm	— 145°		
5. Äther / Pentan	Gefrierpunkt		
5 ccm 1 ccm	— 100°	Krystallisiert teilw., zähflüssig	
5 ccm 2 ccm	— 120°	milchig erstarrt	
5 ccm 3 ccm	— 130°	milchig erstarrt	
5 ccm 5 ccm	— 135°	milchig erstarrt	
3,5 ccm 5 ccm	— 140°	milchig erstarrt	
3,5 ccm 6,3 ccm	— 150°	milchig erstarrt	
1,75 ccm 6,2 ccm	— 145°	milchig erstarrt	
1,75 ccm 10 ccm	— 145°	milchig erstarrt	
6. Propylalkohol/Pentan	Gefrierpunkt		
5 ccm 2 ccm	{ — 150° — 165°	zähflüssig	
5 ccm 3 ccm	— 180°	klar, fest	
5 ccm 5 ccm	— 170°	zähflüssig	
7. Propylalkohol/Pentan	Gefrierpunkt		
5 ccm 2 ccm	{ — 155° — 180°	zähflüssig klar, fest	
5 ccm 4 ccm	{ — 160° — 185°	zähflüssig klar, fest	
5 ccm 6 ccm	— 150°	zähflüssig	
8. Äther / Propylalkohol	Gefrierpunkt		
5 ccm 1 ccm	— 120°		
5 ccm 2 ccm	— 145°		
5 ccm 3 ccm	— 157°		
5 ccm 4 ccm	— 157°		
5 ccm 5 ccm	— 168°		
5,0 „ 8 ccm	— 172°	durchsichtig, zähflüssig	
9. Methylcyclohexan/Pentan	Gefrierpunkt		
5 ccm 2 ccm	{ — 150° — 165°	zähflüssig durchsichtig erstarrt	
5 ccm 4,5 ccm	{ — 165° — 172°	zähflüssig noch beweglich	
5,5 ccm 4,5 ccm	{ — 170° — 175°	zähflüssig noch beweglich	
7,5 ccm 4,5 ccm	— 168°	zähflüssig	
3,2 ccm 6,8 ccm	{ — 170° — 180°	zähflüssig noch beweglich	
3,2 ccm 7,8 ccm	— 180°	zähflüssig	

Wie man sieht, geben die größten Gefrierpunktsdepressionen die binären Gemische Pentan / Propylalkohol und Pentan / Methylcyclo-

hexan. Durch Mischen dieser zwei Lösungen wurden folgende ternäre Eutektika erhalten:

Letzte Mischung unter 7.

3,2 ccm Methylecyclohexan + 7,8 ccm Pentan/Propylalkohol Gefrierp.

6 ccm	1 ccm	— 170°	zähflüssig
8 ccm	1 ccm	— 180°	zähflüssig

Die letzte Mischung besitzt die Zusammensetzung:

5,8 ccm n-Pentan, 2,2 ccm Methylecyclohexan, 1 ccm Propylalkohol. Sie wird im folgenden kurz mit PMP bezeichnet. Sie bleibt in flüssiger Luft vollständig klar, ist jedoch so zäh, daß ein Verschieben des Rohres B im Rohr C nicht mehr möglich ist. Man ist daher gezwungen, nach jeder Aufnahme die flüssige Luft aus dem Gefäß auszugießen und kurz auftauen zu lassen (Temperaturerhöhung von ca. 10°) und nach der Einstellung der neuen Schichtdicke wieder abzukühlen. Dies gestaltet die Untersuchung etwas umständlich, doch dürfte dieser Nachteil noch zu beheben sein.

Bis jetzt sind die Versuche noch nicht so weit vorgeschritten, daß man über diese Methode ein Urteil abgeben könnte.

Neodymsalze zeigen im Gebiet von 3400 und 3500 Å zwei Absorptionsbanden. Bei — 200° werden sie zu feinen scharfen Linien. Deutlicher noch ist der Temperatureffekt bei den Aufnahmen des Chinolins bemerkbar; man sieht, wie die Absorption bei — 200° merklich zurückgeht; (vielleicht sind die Konzentrationsverhältnisse bei der Aufnahme noch zu stark gewählt worden, so daß die einzelnen charakteristischen Banden noch nicht zum Vorschein kommen konnten, an denen der Effekt untersucht werden sollte). Interessant ist die starke Phosphorescenz, die nach dem Ausschalten des elektrischen Funkens, der zur Belichtung dient, in der Lösung etwa 1 Min. anhält. Während der ersten 7 Sekunden leuchtet der Röhreninhalt intensiv grün (im Taschenspektroskop sieht man eine breite diffuse Bande im Grün), allmählich blaßt sie ab, wird kornblumenblau und schließlich violett. Die Phosphorescenz ist wahrscheinlich dem PMP-Gemisch zuzuschreiben, da fast alle Lösungen (z. B. Chinin, Chinolin, Morphin) grün phosphorescieren, nur die Neodymchloridlösung leuchtet blau, weil der grüne Teil der Phosphorescenz durch Neodym absorbiert wird.