

stallwasser zu enthalten; nach 6 tägigem Trocknen über Schwefelsäure gaben zwei verschiedene Präparate bei  $110^{\circ}$  noch 5.5 und 5.7 pCt. = 0.8 Molekül Wasser ab; zwei Kaliumbestimmungen ergaben 16.80 und 16.46 pCt. K; eine Stickstoffbestimmung 11.96 pCt. N; berechnet: 16.56 K, 11.86 N.

Ich habe dieses dritte isomere Binitrokresol ( $86^{\circ}$ ) mit dem im Uebrigen nahverwandten von Martius und Wichelhaus ( $109$  bis  $110^{\circ}$ ) nicht vergleichen können, und es sind Schmelzpunktsbestimmungen erfahrungsgemäss nur mit Vorsicht zu benutzen. Nichtsdestoweniger darf ihre Verschiedenheit sicher behauptet werden. Einerseits lautet die Angabe von Martius und Wichelhaus zu bestimmt, um angezweifelt werden zu können, andererseits darf ich, da meine ganze Aufmerksamkeit auf diesen Punkt gerichtet war, für die absolute Reinheit meiner Substanz und für die Richtigkeit meiner Bestimmung unbedingt und unbedenklich einstehen. Nach unzählig wiederholter, fractionirter Fällung, theilweiser Auflösung und Krystallisation sowohl der Salze als der reinen Säure, unter den verschiedensten Bedingungen und mit allen möglichen Varianten, blieb der Schmelzpunkt constant  $24^{\circ}$  niedriger als beim ebenfalls gelbsalzigem Binitrokresol von Martius und Wichelhaus.

Während also Hr. Wichelhaus aus einer vergleichenden Zusammenstellung der Eigenschaften aller beschriebenen Binitrokresole zum Schlusse gelangte, dass nicht mehr als zwei Isomere bisher gekannt waren, muss nach vorliegender Mittheilung zwischen beide ein drittes eingeschaltet werden, welches im Schmelzpunkt dem ersten, in Farben- und Löslichkeitsverhältnissen dem zweiten am nächsten steht. Nur vom ersten sind Entstehungsweisen bekannt.

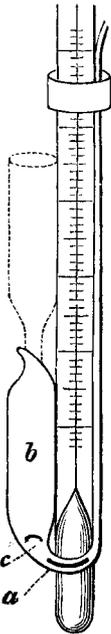
Universitätslaboratorium Basel, 9. Mai 1875.

### 195. J. Piccard: Zur Bestimmung des Schmelzpunktes.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Bei Gelegenheit vorstehender Untersuchung habe ich die verschiedenen Arten der Schmelzpunktbestimmung an bekannten Körpern geprüft und mich überzeugen können, dass sie nicht selten an Genauigkeit zu wünschen übrig lassen. Das gewöhnliche Verfahren, welches darin besteht, dass man die Capillarröhre, in welcher die Substanz sich befindet, an ein Thermometer befestigt und in ein Wasser-, Oel- oder Paraffinbad taucht, und den Augenblick beobachtet, wo die Masse, welche im festen Zustande undurchsichtig war, eben durchsichtig wird, bietet den grossen Nachtheil, auf einer blossen Nüanceänderung zu beruhen. In einem klaren Wasserbad, bei günstigem Lichte und mit guten Augen beobachtet, ist dieser Augenblick der Farbenänderung

für die meisten Substanzen sehr scharf. Liegt hingegen der Schmelzpunkt sehr hoch, ist das Paraffinbad durch wiederholten Gebrauch gefärbt und trübe, ist das Auge durch das gleichzeitige Anstarren des Quecksilberfadens und der Substanz schon ermüdet, nimmt ferner die Substanz, wie mir auffallende Beispiele bekannt sind, vor dem Schmelzen eine durchschimmernde Beschaffenheit oder eine dunkle Farbe an, so sind in ungünstigen Fällen Beobachtungsfehler von 10 — 20° keine Unmöglichkeit. Es kann deshalb zuweilen erwünscht sein, das gewöhnliche Criterium des Schmelzens, nämlich das Durchsichtigwerden, durch ein anderes weit sichtbareres Indiz zu ersetzen, nämlich durch eine rasche Bewegung.



Eine gewöhnliche Glasröhre wird 2 — 3 Ctm. vor ihrem Ende trichterförmig verengt, weiter unten capillarisch ausgezogen und an dieser Stelle Uförmig gebogen. Man bringt etwas von der Substanz durch den weiten Schenkel hinein, erhitzt sie zum Schmelzen, so dass sich unten an der Biegung, da wo die Röhre anfängt capillar zu werden, ein kleiner Propfen (*a*) bildet; dann schmilzt man den weiten Schenkel an der vorher verengten Stelle zu und lässt den dünnen langen Schenkel offen. Ueber der Substanz befindet sich nun ein grosser Luftbehälter (*b*). Man befestigt mit einem Kautschuckring die Capillarröhre an's Thermometer, so dass die Substanz in die Mitte der Thermometerkugel, der Luftbehälter unter das Niveau des Paraffinbades zu stehen kommt, und erhitzt das Bad im Becherglase unter Umrühren. In dem Augenblick, wo die Substanz schmilzt, wird sie durch die zusammengedrückte Luft des Behälters mit Kraft in die Capillarröhre hinaufgeschneilt. Die Bewegung ist so plötzlich, dass die Beobachtung an Schärfe nichts zu wünschen übrig lässt. Es ist nicht zu befürchten, dass dieses durch Erweichen der Substanz vor dem eigentlichen Schmelzen geschieht, weil an

dieser Stelle die Röhre conisch ist und der Propfen durch den Druck nur fester hineingepresst wird; eher ist zu erwarten, dass das Steigen erst nach vollständig erfolgtem Schmelzen eintritt, darum fallen die Resultate eine Kleinigkeit zu hoch aus, wenn man zu viel Substanz und eine zu weite Capillarröhre nimmt. Es ist durchaus nothwendig, dass die Substanz in ihrer ganzen Masse auf einmal schmilzt. Der einzige Fall, wo dieses Verfahren nicht ohne Weiteres anwendbar ist, zeigt sich bei denjenigen Substanzen, welche beim Erstarren sich stark zusammenziehen: der Verschluss der Capillarröhre ist alsdann undicht und die Luft des Behälters kann sich ungehindert aus-

dehnen; beim Schmelzen tritt nur unbedeutende Steigung ein. Sollte man diese Gefahr befürchten, so würde ein Tröpfchen Quecksilber (c) im weiten Schenkel derselben gänzlich vorbeugen.

Bei hoch schmelzenden oder gefärbten Substanzen hat sich die Methode als sehr zweckmässig erwiesen; in anderen Fällen kann sie als willkommene Controlle benutzt werden.

Basel, Universitätslaboratorium, 9. Mai 1875.

### 196. C. Liebermann: Notiz über Nitronaphtol.

(Eingegangen am 13. Mai.)

In der letzten Nummer dieser Zeitschrift (Seite 625) berichtet Hr. Fuchs aus Baeyer's Laboratorium, dass er aus dem  $\alpha$ -Naphtol zwei isomere Nitrosonaphtole erhalten habe, welche durch Oxydation mit Salpetersäure beide in das bekannte bei  $138^{\circ}$  schmelzende Binitronaphtol übergehen. Dies veranlasst mich, eine bestätigende Beobachtung mitzutheilen, welche ich vor einiger Zeit in Fortsetzung der Versuche über die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalinderivate mit dem von Dittler und mir <sup>1)</sup> aufgefundenen bei  $128^{\circ}$  schmelzenden Nitronaphtol gemacht habe. Dasselbe geht nämlich beim Behandeln mit Salpetersäure (am besten durch Lösen in viel absolutem Alkohol und Aufkochen nach Zusatz des Doppelten der berechneten Menge starker Säure) ebenfalls in das Binitronaphtol von  $138^{\circ}$  Schmelzpunkt über, gerade wie sein bei  $164^{\circ}$  schmelzendes Isomeres. Die Ausbeute ist fast quantitativ und das in langen, dicken Nadeln krystallisirende Binitronaphtol sofort rein (gef. 11.81 pCt. N ber. 11.97 pCt.).

Zur Feststellung der Identität des so erhaltenen Binitronaphtols mit dem gewöhnlichen wurden ferner die Ammoniak- und Kalksalze beider verglichen und äusserlich identisch gefunden. Für letzteres Salz giebt Martius <sup>2)</sup> 3 Mol.  $H_2O$  (auf die Formel  $C_{10}H_5(NO_2)_2O Ca$ ) an, während ich für das aus Nitronaphtol  $128^{\circ}$  entstehende Binitronaphtolcalcium, nach mehrtägigem Stehen desselben im Exsiccator nur 2 Mol.  $H_2O$  (gef. 12.8 pCt.) fand. Es zeigte sich aber bald, dass der Grund der Verschiedenheit nur auf der schon im Exsiccator stattfindenden Wasserabgabe beruht. Das Kalksalz des gewöhnlichen Binitronaphtols — welches übrigens nur bei langsamem Erkalten in orangegelben Nadeln, bei schnellerem in gleich zusammengesetzten orange Plättchen erhalten wird — verliert nämlich beim Stehen im Exsiccator unter Rothwerden wochenlang stark an Gewicht, bis es fast wasserfrei geworden sei.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 243.

<sup>2)</sup> Jahresber. f. 1867, 721.