

**451. E. Anschütz u. G. Schultz: Ueber einen einfachen Apparat zur bequemen Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte.**

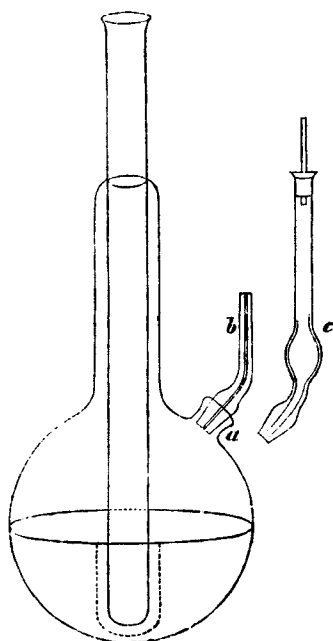
(Eingegangen am 8. October; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Der Apparat, den wir uns vorzuschlagen erlauben, und dessen Einrichtung die beigegebene schematische Zeichnung veranschaulicht, besteht im Wesentlichen aus einer Kochflasche oder einem Kolben, in dessen Hals ein langer, ziemlich weiter Reagenscylinder eingeschmolzen ist. Der Kolben ist mit einem Tubulatur *a* versehen, in die sowohl die Röhre *b*, als die Chlorcalciumröhre *c* eingeschliffen sind. Durch die Tubulatur füllt man den Kolben zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure oder mit geschmolzenem Paraffin.

Um nun den Schmelzpunkt einer Substanz zu bestimmen, hat man nur nöthig, sie wie gewöhnlich in ein sog. Schmelzpunktröhrchen zu bringen, dieses neben das Thermometer in den eingeschmolzenen Reagenscylinder zu stellen und den Apparat auf einem doppelten Drahtnetz allmählig zu erhitzen. Hat man dem Kolben einen eingedrückten Boden gegeben, so steht er von selbst, im anderen Fall wird er lose eingespannt. Während des Gebrauches trägt der Apparat die Röhre *b*, die den Raum über der Schwefelsäure mit der Luft communiciren lässt. Nach der Abkühlung vertauscht man bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure *b* mit *c*, um zu verhüten, dass die Schwefelsäure Wasser anzieht. Das Ende der Reagensröhre muss so weit vom Boden des Kolbens abstehen, dass es beim seitlichen Durchsehen durch die Schwefelsäure vollkommen gesehen wird. Durch die Schwefelsäure betrachtet, erscheint nämlich das Ende der Reagensröhre vergrößert, etwa in dem durch die gestrichelte Linie angedeuteten Maasse. Ist das Ende des Reagenscylinders dem Boden des Kolbens so nahe, dass die gestrichelte Linie den Boden des Kolbens schneidet, so sieht man den unteren Theil der Röhre nicht. Man kann sich jedoch in diesem Falle dadurch helfen, dass man in den Reagenscylinder etwas Asbest bringt, was überhaupt empfehlenswerth sein dürfte, um zu verhüten, dass beim Einwerfen eines Schmelzpunktröhrchens der Boden des Reagenscylinders durchschlagen wird.

Statt in einem Flüssigkeitsbade wird in unserem Apparat das Thermometer in einem Luftbade erwärmt. Die Lufttemperatur gleicht sich durch Strömungen viel rascher aus; man hat nicht nöthig zu rühren, wie bei Anwendung eines Becherglases, in das man direct das Thermometer einsenkt. Einmal gefüllt, bleibt der Apparat sehr lange verwendbar. Wir haben in einem Apparat die Schwefelsäure seit einem halben Jahr nicht erneuert und sie thut noch immer ihre Dienste. Von den schädlichen und unangenehmen Dämpfen der concentrirten Schwefelsäure, die beim Arbeiten im offenen Becherglas bei einer Temperatur von 200° schon sehr merkbar sind, wird man gar nicht

belästigt. Man kann in dem beschriebenen Apparat unter Anwendung von Schwefelsäure Schmelzpunkte wie den des Antrachinons mit



Leichtigkeit nehmen, ohne etwas vom Schwefelsäuredampf auch nur zu merken, da sich alle Dämpfe im oberen Theil des Apparates condensiren. Der Apparat ist immer zur Verwendung fertig und bedarf keiner beständigen Aufsicht, da in ihm die Temperatur nur langsam steigen darf, wenn man genaue Resultate bekommen will. Letzteres gilt besonders für die Schmelzpunkte niedrig schmelzender Verbindungen. In der beifolgenden Tabelle sind einige Schmelzpunktbestimmungen gegeben. Bei Apparat I befand sich etwas Asbest unten im Reagenscylinder, und der Kolben war rund, bei Apparat II befand sich kein Asbest im Reagenscylinder, und der Boden war eingedrückt.

Bei einem Barometerstand von 759 Mm. zeigte das im Apparat I verwandte Thermometer:

im Wasserdampf 100.5°  
im Naphtalindampf 217.5°;

das im Apparat II verwandte Thermometer:

im Wasserdampf 100°  
im Naphtalindampf 216.5°.

Namen der Substanzen	Apparat I			Apparat II		
	beobachteter Schmelzpunkt	Flamme weggezogen bei	die Temperatur stieg bis	beobachteter Schmelzpunkt	Flamme weggezogen bei	die Temperatur stieg bis
Benzoësäureanhydrid .	41—42°	39°	48°	41—42°	38°	49°
Diphenyl . . . . .	69—70°	67°	72.5°	69—70°	68°	75°
Benzoësäure . . . . .	120°	119°	122.5°	119.4°	117°	119.6°
Phtalsäureanhydrid . .	127—127.5°	126.5°	129°	127°	125°	127.5°
Bernsteinsäure . . . .	181.5°	sobald die mässig grosse Flamme entfernt war, stieg das Thermometer 0.5—1°; dann sank es			181°	sobald die mässig grosse Flamme entfernt war, stieg das Thermometer 0.5—1°; dann sank es
Anthracen . . . . .	211—211.5°	—	—	209—210.5°	—	—
Antrachinon . . . . .	276—277°	—	—	275°	—	—

Die Apparate mit runden Böden sind empfehlenswerther, weil sie jede beliebig hohe Temperatur, ohne zu springen, aushalten. Zum Schluss bemerken wir noch, dass Hr. Dr. Geissler in Bonn es übernommen hat, den oben beschriebenen Apparat nach unsern Angaben anzufertigen.

**452. R. Anschütz und G. Schultz: Ueber die Einwirkung von Natrium auf halogensubstituirte Aniline.**

(Eingegangen am 12. Oktober; verl. in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Vor einem Jahre haben wir <sup>1)</sup> in einer kleinen Notiz unter dem Titel: „Ueber eine neue Bildung des Azobenzols“ unsere Erfahrungen über die Einwirkung von Natrium auf Parabromanilin beschrieben. Damals unterliessen wir es zur Erklärung des unerwarteten Resultates, das mittlerweile von Loring Jackson <sup>2)</sup> eine willkommene Bestätigung erhalten hat, theoretische Speculationen anzustellen, da uns die nothwendigen beweisenden Parallelversuche fehlten. Diese Versäumniss wollen wir heute nachholen, weil uns nun auch die in der Ortho- und Metareihe verlangten Resultate vorliegen.

Wird Orthobromanilin in einer Lösung von wasser- und alkoholfreiem Aether mit Natrium behandelt, so färbt sich die Flüssigkeit nach einigen Stunden braun, während sich die Natriumscheiben allmählig mit einer schwarzen Kruste bedecken. Wir liessen das Gemisch 14 Tage stehen und unterwarfen es dann der Untersuchung. Das ätherische Filtrat enthielt neben unverändertem Orthobromanilin nur Azobenzol, welches nach dem Abdestilliren des Aethers und Ansäuern mit Salzsäure mit den Wasserdämpfen übergetrieben und durch seinen Schmelzpunkt (65—66°) und Verwandlung in Benzidin erkannt wurde. Der Rückstand enthielt ausser unverändertem Natrium Bromnatrium und Natriumcarbonat.

Ein analoges Resultat erhielten wir in der Metareihe. Das leicht zugängliche Metachloranilin lieferte bei gleicher Behandlung wie das Ortho- und Parabromanilin ebenfalls Azobenzol. Neben Natrium, Chlornatrium, Natriumcarbonat und unveränderter Base konnte kein anderes Produkt gefunden werden.

Somit entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Para- oder Orthobromanilin oder Metachloranilin nicht ein Derivat des Diphenyls, sondern stets Azobenzol. Dieser Vorgang lässt keine andere Erklärung zu, als dass sich zunächst eine Anilinnatriumverbindung bildet, welche durch den Sauerstoff der Luft in Azobenzol übergeführt wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1398.

<sup>2)</sup> Ibid. X, 962.