

Beachtenswerth ist das optische Verhalten der neuen Producte. Scheinbar in regelloser Weise wechselt das Drehungsvermögen von rechts nach links und umgekehrt, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

d. Mannose-Reihe	Specifiche Drehung
Hexonsäurelacton <sup>1)</sup> . . .	+ 53.81 <sup>o</sup>
Hexose <sup>2)</sup> . . . . .	+ 12.96 <sup>o</sup>
Heptonsäurelacton . . . .	- 74.23 <sup>o</sup>
Heptose . . . . .	+ 85.05 <sup>o</sup>
Octonsäurelacton . . . . .	- 43.58 <sup>o</sup>
Octose . . . . .	- 3.3 <sup>o</sup> (approximativ)
Nononsäurelacton . . . . .	- 41.0 <sup>o</sup>
Nonose . . . . .	+ 50.0 <sup>o</sup> (approximativ).

Welche Einflüsse hier maassgebend sind, lässt sich zur Zeit noch kaum vermuthen.

Dagegen unterliegt es keinem Zweifel, dass man aus der l. Mannose durch Synthese alle optischen Antipoden der letzten 6 Producte erhalten wird.

### 348. Arnold Reissert: Ueber die Schmelzpunkte organischer Verbindungen.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXXIV.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die zum Theil ausserordentlich von einander abweichenden Angaben über die Schmelzpunkte organischer Verbindungen, welche oft die Erkennung der Identität von auf verschiedenen Wegen dargestellten Körpern wesentlich erschweren, liessen es wünschenswerth erscheinen, eine Methode aufzusuchen, welche diese Schwankungen zu beseitigen oder doch zu verringern geeignet wäre. Die Arbeit, welche Landolt<sup>3)</sup> im vorigen Jahre über diesen Gegenstand veröffentlicht hat, liess allerdings voraussehen, dass sich der genannten Aufgabe erhebliche Schwierigkeiten entgegenstellen würden. Landolt fand, dass nicht nur die verschiedenen Bestimmungsmethoden verschiedene Werthe

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 3222.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 368.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für physikal. Chemie 4, 349.

liefern, sondern dass auch dieselbe Methode nicht immer ganz übereinstimmende Schmelzpunkte ergibt. So zeigte sich, dass bei der gebräuchlichsten Schmelzpunktbestimmung, derjenigen, bei welcher die Substanz im Capillarröhrchen in einem Flüssigkeitsbade erhitzt wird, bei Anwendung von Röhrchen verschiedener Weite Schwankungen von mehreren Zehntel Grad hervortreten.

Diese Schwierigkeiten werden noch dadurch wesentlich erhöht, dass dem Chemiker im Laboratorium nicht immer ganz zuverlässige Thermometer zu Gebote stehen. Es ist ja bekannt, dass selbst sehr genau gearbeitete und vom besten Jenaer Glase verfertigte Instrumente während eines längeren Gebrauches oft eine Verschiebung des Nullpunktes um mehr als einen Grad erleiden.

Für die Praxis des Chemikers kommt dann endlich noch der Gesichtspunkt hinzu, dass man als eine wirklich brauchbare Methode nur eine solche bezeichnen könnte, welche mit Aufwand geringer Mengen von Material eine genaue Feststellung der Schmelztemperatur ermöglicht. Aus diesem Grunde ist auch die von Landolt angewandte Methode, welche in der Beobachtung des Schmelz- und Erstarrungspunktes durch directes Eintauchen des Thermometers in die halbgeschmolzene, halb feste Masse des zu untersuchenden Körpers besteht, und welche nach Landolt die einzig genauen Resultate liefert, nicht allgemein anwendbar, da zu ihrer Ausführung mindestens 20 g der Substanz, deren Schmelzpunkt bestimmt werden soll, erforderlich sind.

Ich hatte nun gehofft, dass es mir gelingen werde, durch Herstellung möglichst gleicher Bedingungen auch bei der Schmelzpunktbestimmung im Capillarröhrchen übereinstimmende Resultate zu erhalten. Ich wandte stets Capillarröhrchen von der gleichen Weite (1.5 mm) an, erwärmte das Bad möglichst langsam und beobachtete stets den Punkt des beginnenden Schmelzens, da dieser Punkt der wahren Schmelztemperatur am nächsten liegt. Aus diesem Grunde sind auch sämtliche Schmelzpunktbestimmungen, bei denen der Punkt der vollständigen Verflüssigung beobachtet wird, wie das z. B. bei der Schmelzpunktmethode mit elektrischem Läutesignal der Fall ist, als ungenau zu verwerfen. Solche Bestimmungen müssen stets zu hohe Werthe ergeben, und zwar um so höhere, je schneller man erhitzt. Ich wählte zur Untersuchung eine Reihe von Körpern, deren Schmelzpunkte zwischen  $0^{\circ}$  und  $300^{\circ}$  liegen und welche untereinander ein möglichst gleiches Intervall der Schmelztemperaturen aufweisen. Die in dieser Weise festgestellten corrigirten Schmelzpunkte hätten es dann ermöglicht, den Schmelzpunkt irgend einer zwischen  $0^{\circ}$  und  $300^{\circ}$  schmelzenden Substanz ohne jede weitere Correctur und ohne vorherige Bestimmung der Thermometerfehler genau zu ermitteln, und sie hätten ferner zur Regulirung des Ganges von Thermometern dienen können.

Es stellte sich bei meinen Versuchen heraus, dass auch unter den angegebenen Bedingungen eine solche Genauigkeit, wie sie erforderlich gewesen wäre, damit die gefundenen Schmelzpunkte als Norm zur Bestimmung anderer hätten dienen können, nicht zu erreichen ist.

Ich versuchte dann durch Schmelzen und Erstarrenlassen von einigen Grammen Substanz im Reagenzrohr, während das Thermometer in die Masse selbst eintauchte, genauere Werthe zu erhalten. Doch auch hier wurde, wenngleich die Uebereinstimmung eine bessere war, doch keine genügend genaue Ermittlung der Schmelztemperaturen erzielt.

Unter diesen Umständen sah ich mich gezwungen, von der Erreichung des erstrebten Zieles abzustehen, und möchte nur noch erwähnen, dass nach meinen Erfahrungen die Beobachtung der folgenden Regeln bei der Bestimmung der Schmelzpunkte im Capillarrohr ein gar zu grosses Anwachsen der Beobachtungsfehler zu verhindern geeignet ist. Dieselben dürften alsdann bei einigermaassen sorgfältigem Arbeiten einen halben Grad nicht übersteigen.

1. Der Nullpunkt des zu den Schmelzpunktbestimmungen dienenden Thermometers ist von Zeit zu Zeit zu bestimmen und die entsprechende Correctur anzubringen.

2. Die Correctur für den herausragenden Quecksilberfaden muss stets ausgeführt werden, da ohne dieselbe in Folge der sehr verschieden grossen Fehler Differenzen von mehreren Graden hervorgerufen werden können. Die vortrefflichen zu diesem Zweck ausgearbeiteten Tabellen von Rimbach<sup>1)</sup> machen die Anbringung dieser Correctur zu einer äusserst einfachen Operation.

3. Es ist stets der Punkt des beginnenden Schmelzens zu beobachten; da die Temperatur im Innern der Capillarröhre stets etwas niedriger ist als an den Wänden, so schmelzen die an der Glaswand haftenden Theilchen etwas früher als die im Innern befindlichen Antheile und die Verflüssigung dieser ersten Antheile liegt der wahren Schmelztemperatur am nächsten. Es empfiehlt sich daher oft, die Capillare nach dem Füllen mit Substanz durch Aufklopfen wieder zu entleeren und nur die an der Glaswand haftenden Theilchen zum Schmelzen zu bringen.

Zum Schluss seien die von mir beobachteten Schmelzpunkte aufgeführt. Ich bemerke dazu, dass hierbei stets die Correctionen für den wahren Nullpunkt, die Caliberfehler, den Gradwerth und den herausragenden Faden in Rechnung gezogen worden sind. Es standen mir zu meinen Bestimmungen zwei Thermometer zur Verfügung, eines mit einer Scala von 0—100°, in  $\frac{1}{5}$  Grade getheilt, und eines von

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 3072.

0—360°, in 1/2 Grade getheilt. Hr. Dr. Rimbach hatte die Freundlichkeit, mir diese beiden Instrumente, deren Caliberfehler von ihm genau ermittelt waren, zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind stets das Mittel von mehreren Beobachtungen. Die Werthe sind auf 0.05° abgerundet.

Die Reinigung der zu untersuchenden Substanzen wurde so lange fortgesetzt, bis zwei aufeinander folgende Krystallisationen keine Erhöhung der Schmelztemperatur mehr zeigten. Es lagen dann also stets 3 Fractionen derselben Substanz vor, welche genau bei der gleichen Temperatur schmolzen. Eine Erhöhung des Schmelzpunktes durch nochmalige Reinigungsoperationen erschien mithin ausgeschlossen.

#### I. *p*-Xylol.

Durch wiederholte Destillation gereinigt, zeigte die Verbindung im Capillarrohr erhitzt den Schmelzpunkt 13.00°. Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz wurde der Schmelzpunkt zu 13.00°, der Erstarrungspunkt bei derselben Temperatur gefunden.

Die älteren Autoren geben 15° als Schmelzpunkt des *p*-Xylols an.

#### II. Diphenylmethan.

Durch wiederholte Destillation gereinigt, schmolz im Capillarrohr bei 22.75°, beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz wurde der Schmelzpunkt bei 22.95°, der Erstarrungspunkt bei 23.00° beobachtet.

Früher ist 26—27° als Schmelzpunkt des Diphenylmethans betrachtet worden.

Die von mir bei diesen niedrig schmelzenden Verbindungen beobachteten Schmelzpunkte liegen also nicht unerheblich unter den früher angegebenen Temperaturen, ein Umstand, der sich nur dadurch erklären lässt, dass man früher nicht genügend langsam erhitzt und ferner nicht den Punkt des beginnenden, sondern den des vollständigen Schmelzens beobachtet hat. Dasselbe trifft auch für einige später aufgeführte Substanzen zu.

#### III. Benzoësäureanhydrid.

Durch wiederholte Destillation gereinigt.

Der Schmelzpunkt wurde nur im Capillarröhrchen bestimmt und zu 39.00° gefunden.

#### IV. Thymol.

Durch wiederholte Destillation gereinigt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 49.40°.

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz Schmelzpunkt 49.65°, Erstarrungspunkt 49.70°.

## V. Palmitinsäure.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen  $60.75^{\circ}$ .

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz Schmelzpunkt  $60.10^{\circ}$ , Erstarrungspunkt  $60.10^{\circ}$ .

## VI. Stearinsäure.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen  $67.85^{\circ}$ .

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz war der Schmelzpunkt  $68.00^{\circ}$ , Erstarrungspunkt  $67.95^{\circ}$ .

## VII. Naphtalin.

Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen  $80.20^{\circ}$ .

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz war der Schmelzpunkt  $80.00^{\circ}$ , Erstarrungspunkt  $79.95^{\circ}$ .

Landolt giebt (l. c.) den Schmelzpunkt des Naphtalins nach seinen sehr genauen Untersuchungen zu  $80.03^{\circ}$  an.

VIII. *m*-Dinitrobenzol.

Durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen  $89.95^{\circ}$ .

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz wurden weit niedrigere Werthe als beim Schmelzen im Capillarrohr erhalten, doch kann man kein grosses Gewicht auf erstere Bestimmungen legen, da dieselben sich nicht ganz scharf beobachten liessen. Der Schmelzpunkt wurde gefunden zu  $88.75^{\circ}$ , der Erstarrungspunkt zu  $88.70^{\circ}$ .

## IX. Phenanthren.

Aus Alkohol umkrystallisirt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen  $103.05^{\circ}$ .

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz war der Schmelzpunkt nicht scharf bestimmbar, der Erstarrungspunkt wurde bei  $103.20^{\circ}$  gefunden.

Die von mir ermittelten Werthe liegen bedeutend höher als der früher für das Phenanthren angegebene Schmelzpunkt  $99^{\circ}$ .

## X. Acetanilid.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen  $114.25^{\circ}$ .

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz war der Schmelzpunkt  $113.85^{\circ}$ , Erstarrungspunkt  $113.60^{\circ}$ .

## XI. Benzoësäure.

Aus Wasser umkrystallisirt.

Bei dieser Verbindung lässt sich der Schmelzpunkt wegen des schon unterhalb der Schmelztemperatur beginnenden starken Sublimirens schwer bestimmen, ich fand denselben beim Erhitzen der Substanz im Capillarrohr zu  $121.25^{\circ}$ .

## XII. Carbamid.

Aus Alkohol umkrystallisirt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen  $132.65^{\circ}$ .

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz war der Schmelzpunkt  $132.30^{\circ}$ , Erstarrungspunkt  $132.20^{\circ}$ .

## XIII. o-Nitrobenzoësäure.

Aus Alkohol umkrystallisirt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen nach vorherigem Sintern  $147.70^{\circ}$ .

## XIV. Salicylsäure.

Aus Wasser umkrystallisirt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen  $159.05^{\circ}$ .

Die Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz, welche sich jedoch nicht mit genügender Genauigkeit ausführen liess, ergab den Schmelzpunkt  $157.50^{\circ}$ , den Erstarrungspunkt  $158.10^{\circ}$ .

## XV. Benzoylphenylhydrazin.

Diese Verbindung, welche ich aus Benzoylchlorid und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung nach der Vorschrift von Fischer<sup>1)</sup> darstellte, konnte durch blosses Umkrystallisiren aus Alkohol nicht von constantem Schmelzpunkt erhalten werden.

Nach dem Erhitzen der Verbindung mit Kalilauge, wobei ein Theil in Lösung ging, zeigte der ungelöst gebliebene Theil nach weiterem Umkrystallisiren aus Alkohol, im Capillarröhrchen erhitzt, den Schmelzpunkt  $170.50^{\circ}$ .

## XVI. Bernsteinsäure.

Aus Wasser umkrystallisirt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen  $182.70^{\circ}$ .

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz war der Schmelzpunkt  $181.90^{\circ}$ , Erstarrungspunkt  $182.00^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 125.

## XVII. Hippursäure.

Aus Alkohol umkrystallisirt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 190.25°.

## XVIII. Borneol.

Durch wiederholtes Sublimiren gereinigt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 201.70°.

## XIX. Anthracen.

Die Substanz wurde aus Benzol umkrystallisirt. Obgleich die gelbe Farbe der Beimengungen hierbei nicht völlig verschwand, sondern das Präparat hellgelb gefärbt blieb, so stieg der Schmelzpunkt doch bei weiteren Umkrystallisationen nicht mehr. Möglicherweise waren hier noch kleine Mengen höher schmelzender Kohlenwasserstoffe beigemischt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 216.55°.

Landolt fand bei seinen Versuchen sehr viel niedriger liegende Schmelzpunkte. Offenbar war das von ihm verwandte käufliche Präparat, wie er selbst annimmt, noch nicht rein.

## XX. Hexachlorbenzol.

Aus Alkohol umkrystallisirt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 229.05°.

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz war der Schmelzpunkt 229.15°.

## XXI. Carbanilid.

Aus Alkohol umkrystallisirt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 240.10°.

## XXII. Oxanilid.

Aus Eisessig umkrystallisirt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 252.50°.

XXIII. Diphenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diacipiperazin.

Diese Substanz stellte ich durch Erhitzen von Phenylglycin dar und krystallisirte sie aus Alkohol um.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 270.90°.

## XXIV. Anthrachinon.

Aus Eisessig umkrystallisirt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 284.65°.

Bei den letztgenannten Verbindungen liegen die Schmelzpunkte selbstverständlich beträchtlich höher als die sonst angegebenen uncorrigirten Schmelztemperaturen.