

**208. Emil Haase: Einige Schmelzpunktsbestimmungen.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen; mitgetheilt von Lothar Meyer).

(Eingegangen am 24. April).

Mit dem im Vorstehenden beschriebenen Luftthermometer hat Hr. Dr. Emil Haase aus Rönsahl in Westphalen im hiesigen Laboratorium schon vor längerer Zeit eine Reihe von bis dahin meist noch unbekanntem Gefrierpunkten verschiedener Stoffe bestimmt.

Die Luftfüllung des Thermometers war damals eine etwas andere. Es wurde beobachtet:

I t	II T	III P	IV P : T
— 19.0 <sup>o</sup>	253.6	0.7140 <sup>m</sup>	0.002816
0	272.6	0.7695	2823
+ 11.2	283.0	0.7971	2809
99.4	372.8	1.0480	2817

Die zu untersuchenden Stoffe wurden in dünnwandige enge Glasröhren eingeschmolzen und in diesen in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht. Diese Kältemischung wurde durch allmähliches Eintragen von fester Kohlensäure in trockenen Aether erzeugt. Sie befand sich in einem etwa 3 cm weiten und 15 cm hohen dünnwandigen cylindrischen Glase, das mit Watte umgeben in ein passendes Becherglas eingestellt war. Ein dünner Brei aus fester Kohlensäure und Aether zeigte in diesem Gefässe eine Temperatur von — 75 bis 78° C., die im nicht geheizten Zimmer im Winter ziemlich lange constant erhalten wurde. Noch niedrigere Wärmegrade liessen sich auf diesem Wege nicht erzeugen. In dieses mehr und mehr abgekühlte Bad wurden ausser dem Gefässe des Luftthermometers auch die Röhrchen mit den zu untersuchenden Stoffen eingesenkt und zur Beobachtung von Zeit zu Zeit einen Augenblick herausgezogen. Sobald der Erstarrungspunkt erreicht war, wurde das Thermometer genau eingestellt und der Druck abgelesen. Um den Gang der Temperatur bequemer verfolgen zu können, war gewöhnlich gleichzeitig auch ein Weingeistthermometer in die Kältemischung eingesenkt. Das Schmelzen und Erstarrenlassen wurde mehrmals wiederholt, um Irrthum durch Ueberschmelzung u. s. w. zu vermeiden. Beobachtet wurden die in nachstehender Tafel angegebenen Schmelzpunkte.

Stoff	Formel	Schmelzsp.
Chlorbenzol . . . . .	$C_6H_5Cl$	— 44.9° C.
Brombenzol . . . . .	$C_6H_5Br$	— 31.1
Jodbenzol . . . . .	$C_6H_5J$	— 29.8
<i>o</i> -Chlortoluol . . . . .	$C_7H_7Cl$	— 34.0
<i>m</i> -Chlortoluol . . . . .	$C_7H_7Cl$	— 47.8
<i>p</i> -Chlortoluol <sup>1)</sup> . . . . .	$C_7H_7Cl$	+ 7.4
<i>o</i> -Bromtoluol . . . . .	$C_7H_7Br$	— 25.9
<i>m</i> -Bromtoluol . . . . .	$C_7H_7Br$	— 39.8
<i>p</i> -Bromtoluol <sup>2)</sup> . . . . .	$C_7H_7Br$	+ 28.2
Chloroform <sup>3)</sup> . . . . .	$CHCl_3$	— 62° 0
Chlorpikrin . . . . .	$CCl_3NO_2$	— 64.0
Aethylenchlorid . . . . .	$C_2H_4Cl_2$	— 42.0
Benzylchlorid . . . . .	$C_7H_7Cl$	— 48.0
Benzotrichlorid . . . . .	$C_7H_5Cl_3$	— 22.5
Benzaldehyd <sup>4)</sup> . . . . .	$C_7H_6O$	— 26.0
Zinkmethyl . . . . .	$C_2H_6Zn$	— 40.0
Zinkäthyl <sup>5)</sup> . . . . .	$C_4H_{10}Zn$	— 28.0
Titanchlorid . . . . .	$TiCl_4$	— 25.0
Arsenrichlorid . . . . .	$AsCl_3$	— 16.0

Die Abkömmlinge des Benzols und Toluols waren dieselben Präparate, deren physikalische Eigenschaften von Feitler<sup>6)</sup> und Seubert<sup>7)</sup> gemessen wurden. Zu den übrigen Bestimmungen wurden möglichst reine Präparate der Sammlung des Laboratoriums entnommen.

Ferner wurde eine grosse Zahl der reinen Ester untersucht, welche seiner Zeit Schumann und mir zu unseren Versuchen über Transpiration<sup>8)</sup> und Dampfspannung<sup>9)</sup> gedient haben und deren Molecularvolumina E. Elsässer<sup>10)</sup> gemessen hat. Keiner dieser Stoffe wurde bei — 75° C. fest; doch war ihr Verhalten etwas verschieden.

Dickflüssig und trübe wurden:

valeriansaures Methyl, Aethyl und Propyl,  
*n*-buttersaures Amyl.

Wahrscheinlich rührt die Trübung daher, dass sowohl die Valeriansäure wie der Amylalkohol, die zur Darstellung gedient hatten, leichter erstarrende Isomere enthielten.

Dickflüssig aber klar zeigten sich bei — 75° die Amylester der Ameisen-, Essig- und Valeriansäure, besonders letzterer,

1) Seubert 1889. 2) Körner. 3) — 70° nach Berthelot.

4) Erstarrte erst weit unter dem Schmelzpunkte.

5) — 22° nach Frankland und Duppa.

6) Zeitschr. für physik. Chem. 1889, 4, 66.

7) Diese Berichte 22, 2519. 8) Wied. Ann. 1881, 13, 1.

9) Wied. Ann. 12, 40. 10) Ann. d. Chem. 218, 302.

der gallertartig steif wurde. Auch ameisensaures Isobutyl wurde sehr dickflüssig.

Nur wenig dickflüssig wurden:

essigsaures Isobutyl,  
propionsaures Methyl und Aethyl,  
n-buttersaures Aethyl.

Ganz unverändert flüssig erschienen

ameisensaures Methyl und Propyl,  
essigsaures Methyl, Aethyl und Propyl.

Gallertartig durchscheinend wurden auch:

Anisol und Phenetol.

Dagegen blieben bei  $-75^{\circ}$  unverändert:

Aethylchlorid,  $C_2H_5Cl$ .  
Aethylidenchlorid,  $C_2H_4Cl_2$ ,  
Aethylidenchlorobromid,  $C_2H_4ClBr$ ,  
Methylbromid,  $CH_3Br$ ,  
Trimethylenbromid,  $C_3H_6Br_2$ ,  
Kohlenoxychlorid,  $COCl_2$ ,  
Siliciumchlorid,  $SiCl_4$ ,  
Einfach-Chlorschwefel,  $S_2Cl_2$ .

Der Gefrierpunkt aller dieser Stoffe liegt also wahrscheinlich unter  $-75^{\circ}C$ . Doch ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass einzelne der Stoffe vielleicht Ueberschmelzung zeigten und daher, einmal erstarrt, vielleicht auch erst oberhalb  $-75^{\circ}$  schmelzen könnten.

Tübingen, 23. April 1893.

## 209. L. Spiegel: Ueber Gelseminin.

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Gelseminin, das Alkaloïd oder vermuthlich richtiger eins der Alkaloïde aus *Gelsemium sempervirens*, ist bisher chemisch wenig untersucht worden. Ursprünglich war stets nur von einem Alkaloïd, Gelsemin, die Rede. Die Widersprüche, die sich in den Veröffentlichungen über dasselbe von Sonnenschein<sup>1)</sup>, Gerrard<sup>2)</sup>, Thompson<sup>3)</sup> finden, die Uebereinstimmung einzelner Angaben mit dem, was die Untersuchung des heute als Gelseminin bezeichneten Körpers ergibt, lassen aber vermuthen, dass unter dem Namen Gelsemin bald dieses, bald das zuerst von Thompson daneben auf-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 1184.    <sup>2)</sup> Pharm. Journ. Trans. [3], 13, 641.

<sup>3)</sup> Pharm. Journ. Trans. 1887, 805.