

im Kühler erstarrenden Anteils übergangen, während der geringe Rest sich zu zersetzen begann. Die Fraktion 110–112° wurde nochmals unter 10 mm Druck destilliert, wobei sie bei derselben Temperatur siedete.

0.1458 g Sbst.: 0.3285 g CO<sub>2</sub>, 0.0717 g H<sub>2</sub>O. — 0.1954 g Sbst.: 0.4403 g CO<sub>2</sub>, 0.0962 g H<sub>2</sub>O. — Spez. Gewicht des Acetats  $d_{4}^{15.5} = 1.1475$ .

Wie es scheint, bleibt das  $\alpha$ -Pyridylacetat bei Abwesenheit von Feuchtigkeit, z. B. in zugeschmolzenen Glasröhrchen, unverändert. Bei Zutritt von Feuchtigkeitsspuren, besonders am Licht, wird es erst blau, dann grün und gibt beim Destillieren nach längerem Aufbewahren eine niedrig siedende, nach Essigsäure riechende Fraktion, während ein großer, hochsiedender Rest übrig bleibt.

In Wasser-Lösungen verseift sich der Ester rasch, so daß im Gegensatz zum  $\alpha$ -Pyridylbenzoat von Tschitschibabin und O. Oparina sein Chloroplatinat nicht erhalten werden konnte. Eine Platinchlorid-Lösung fällt aus wäßrigen, wie auch aus alkoholischen Lösungen des Acetats das reine Chloroplatinat des  $\alpha$ -Pyridons aus.

Die Lösungen des Acetats in Alkohol riechen nach Essigsäure, und selbst eine frische alkoholische Lösung des Acetats schied beim Versetzen mit alkoholischer Pikrinsäure-Lösung das reine Pikrat des  $\alpha$ -Pyridons vom Schmp. 170° aus.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

#### 478. D. Vorländer und Ulrich Haberland: Mikrobestimmung von Schmelz- und Übergangspunkten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1925.)

Schmelz- und Übergangspunkte sind am besten mikroskopisch zu beobachten, doch dann gerade am schwierigsten zu bestimmen. Man kann nun bei horizontaler Lage des Mikroskops ein geräumiges Glasgefäß mit einer geeigneten Flüssigkeit zwischen Objektisch und Objektiv bei schwacher Objektivvergrößerung aufstellen, die Substanz zwischen zwei Deckgläschen im Reagirrohr mit Thermometer in das Bad einführen, dieses wie gewöhnlich heizen und den Schmelzpunkt der Substanz ermitteln. Zur Mikrobestimmung von Übergangspunkten zwischen 0° und etwa 40° hat sich diese Apparatur als die brauchbarste erwiesen.

Auch das kürzlich beschriebene Kühl-Polarisations-Mikroskop<sup>1)</sup> läßt sich ohne weiteres in ein Heiz-Polarisations-Mikroskop zur Bestimmung von Schmelzpunkten bis zu 450° verwandeln, wenn man eine Glas-Cuvette aus resistentem Glase mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) oder mit Salpeter-Gemisch an Stelle des Kühlgefäßes einsetzt.

Jedoch, allen diesen Anordnungen<sup>2)</sup>, die für Messungen bei tiefen und tiefsten Temperaturen unvermeidlich sind, haftet ein Übelstand an: Heizung und Kühlung des Bades sind zu langwierig, zumal bei Beobachtung von monotrop-polymorphen oder von zersetzlichen Substanzen, bei denen Überkühlung und Heizung ziemlich rasch erfolgen müssen, wenn man irgend etwas sehen

<sup>1)</sup> B. 58, 1802 [1925].

<sup>2)</sup> vergl. auch K. Schaum und K. Unger, Z. a. Ch. 132, 91 [1923].

und messen will. Außerdem hindert das Heizbad die Handhabung und Auswahl geeigneter Teilchen der zu prüfenden Substanz. Und dann hat sich gezeigt, wie manche Übergänge am deutlichsten werden bei seitlicher Belichtung, bei Beobachtung im auffallenden Licht mit dunklem Hintergrund oder auch infolge der Divergenz der Strahlen bei der Mikroprojektion auf einen großen Schirm.

Der *N*-Anisal-*p*-aminozimtsäure-äthylester mit seinem untersten Schmelzpunkte, der nicht nur bei der üblichen Bestimmung im Röhrchen, sondern auch unter dem Mikroskop bei der Beobachtung im durchfallenden Licht übersehen, dann bei Gelegenheit eines Demonstrations-Vortrags entdeckt wurde, und der schließlich in der Kurve der Dielektrizitäts-Konstanten auftrat, muß ein warnendes Beispiel bleiben.

Von der Firma Carl Zeiß in Jena haben wir einen Mikroskop-Heiztisch bezogen, der ursprünglich wohl nur für qualitative Beobachtungen auf Anregung von Gutmann angefertigt, vielleicht noch verbesserungsfähig, von uns für quantitative Bestimmungen hergerichtet worden ist. Er dürfte jenen zuletzt gestellten Anforderungen genügen. Der Objektisch ist elektrisch heizbar und muß nach unseren Versuchen nicht auf Ampere, sondern auf Watt: Temperatur geeicht werden.

Der Tisch besteht aus einer runden Nickel-Platte von 9.5 cm Durchmesser mit einer in der Mitte eingesetzten, auf 0.7 cm Durchmesser durchlochtem Quarzglas-Scheibe von 3.2 cm Durchmesser, auf deren innerem oberen Rand eine dünne Platin-Folie „eingebraunt“ ist. Mit der Folie stehen 2 innere und 2 äußere Klemm-Schraubchen in Verbindung. Die beiden inneren Klemmen ermöglichen den Kontakt zwischen der Platin-Folie und einem durch Glimmerblättchen isolierten Nickel-Streifen zur Stromleitung; sie wurden bei unserer Anordnung überdies mit einem Voltmeter verbunden (1 Teilstrich = 0.1 Volt). Zum besseren Kontakt zwischen Nickel-Streifen und Platin-Folie haben wir Stanniolblättchen zwischengelegt. Die äußeren Klemmen dienen für die Stromzuführungsdrähte in Verbindung mit der städtischen Lichtleitung oder mit Akkumulatoren, 2 Regulier-Widerständen (einem zur gröberen, einem zur feineren Einstellung), Milliampereometer (1 Teilstrich = 0.01 Ampere, oder Shunt mit Millivoltmeter) und Unterbrecher.

Um Substanz und Platin-Folie gegen Luftzug zu schützen, ist unerlässlich, bei der Verbindung des Heiztisches mit dem Kreuztisch des Mikroskops unterhalb der Quarzglas-Scheibe ein kleines, schwach gewölbtes Uhrglas zu befestigen und während der Messungen ein zweites Uhrglas oben über das Quarzglas zu legen, so daß die Quarzglas-Scheibe mit der Substanz sich mitten in einem gleichsam linsenförmigen, sehr kleinen Heizluftbade befindet. Hiermit können die Beobachtungen im durchfallenden polarisierten oder gewöhnlichen Lichte und auch im seitlich auffallenden Lichte erfolgen. Durch Abheben des oberen Uhrglases sind Substanz und Objektträger mit Nadel oder Pinsel leicht zu erreichen. Der Kreuztisch des Mikroskops vermittelt außerdem die Bewegung der Objekte nach zwei zueinander senkrechten Richtungen. Bei Unterbrechung des Stroms kühlt das Glas mit der Platin-Folie rasch ab, so daß die für monotrope Formen notwendige Überkühlung erfolgen kann.

Die Temperaturen werden mit den Schieber-Widerständen eingestellt und nicht mit Thermometer oder Thermo-Element gemessen, sondern durch Ermittlung von Stromstärke und Spannung an der Platin-Folie, nachdem der Heiztisch mit Substanzen von bekanntem Schmelzpunkt geeicht ist: Man bringt einige Krystalsplitter

der Substanz auf ein als Objektträger dienendes, möglichst dünnes Deckglas von bestimmter Dicke (z. B. 0.2 mm), legt dieses auf die Quarzglas-Scheibe, so daß die Substanz hart am inneren Rande der Platin-Folie sich befindet, und beginnt zu heizen. Sobald die Substanz zu schmelzen oder sich sonst zu ändern beginnt, hält man den Schieber-Widerstand an, liest rasch Volt- und Amperemeter ab, wartet  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Min. und wiederholt die Ablesungen. Es ist notwendig, die zu prüfende Substanz auf die gleiche Stelle des Objektisches zu bringen, auch auf Träger desselben Glases, wie die vorher zur Eichung benutzten Substanzen. Die Messungen erfolgen mit steigender Temperatur.

Da die Ampere-Zahlen von Stunde zu Stunde, oft während der Beobachtung plötzlich infolge geringer Widerstands-Änderungen im Stromkreise, besonders in der Platin-Folie, auch bei Luftzug schwankten, so kamen wir nur mit den Watt-Angaben zu einer brauchbaren Eichungskurve, die bis etwa 180° einer geraden Linie entspricht.

Die Auffindung von Substanzen bis ca. 180°, die zur Eichung des Heiz-Tisches dienen können, bietet keine Schwierigkeiten: Hydrozimsäure 48.5°, Cumarin 69°, Triphenyl-methan 91—92°, Acet- $\beta$ -naphthalid 132°, Benzanilid 161°, *symm.* Triphenyl-benzol 174°.

Weiterhin zu empfehlen sind noch: *O*-Acetyl-*p*-oxybenzoesaures Äthyl 36°<sup>2)</sup>, Thymol 51°, *p*-Brom-anilin 66°, Azobenzol 68°, *p*-Chlor-nitro-benzol 83°, Phenanthren 100°, Antipyrin 113°, *m*-Nitro-benzoesäure 141°, *p*-Nitranilin 147°.

Schwieriger wurde die Auswahl bei den höheren Temperaturen. Substanzen wie Veronal, Isatin, Phthalanil, *N,N'*-Dimethyl-oxamid, Anisäure, Phthalimid, Perchlor-benzol, *p*-Oxy-benzoesäure u. a. m. sind zu leicht sublimationsfähig und deshalb nicht gut brauchbar. Als bester Ausweg blieb die Verwendung krystallin-flüssiger Substanzen wie *p*-Methoxy-zimtsäure 187°, *N*-Anisal-*p*-amino-benzoesäure 198°, *N,N'*-Disalicylal-*o*-tolidin 206°, *n*-heptylsaures Thallium 225°, *N,N'*-Dibenzal-benzidin 234° u. a. Über 240° wurden keine Messungen vorgenommen, da eine Überlastung und damit verbundene Beschädigung der Platin-Folie zu befürchten war.

Triphenyl-methan 91°				Acet- $\beta$ -naphthalid 132°			
Amp.	Volt	Watt	Datum	Amp.	Volt	Watt	Datum
0.59	2.10	1.24	16. XI. 23	0.73	2.78	2.03	16. XI. 23
0.58	2.12	1.23	19. XI. 23	0.72	2.84	2.04	19. XI. 23
0.56	2.19	1.23	4. XII. 23	0.685	2.86	1.96	4. XII. 23
0.50	2.42	1.21	18. I. 24	0.70	2.90	2.03	5. XII. 23

*symm.* Triphenyl-benzol 174°.

Amp.	Volt	Watt	Datum
0.85	3.40	2.89	16. XI. 23
0.81	3.54	2.87	5. XII. 23
0.74	3.90	2.89	18. I. 24
0.706	3.96	2.80	29. I. 24

Eine Betrachtung der vorstehenden Tabellen zeigt die Brauchbarkeit der Meßmethode vermittelt der Watt-Zahlen. Über einen Zeitraum von ungefähr zwei Monaten

<sup>2)</sup> tiefste, bei Zimmertemperatur (15—20°) erreichbare Temperatur.

Volt	Amp.	Watt	Übergangspunkte	
			mikroskopisch (°)	thermometrisch (°)
<i>p</i> -Anisalamino- $\alpha$ -methyl-zimtsaures Äthyl; en. <sup>4)</sup> kr.-fl. <sup>5)</sup>				
2.88	0.26	0.75	II. 89	89—90
2.90	0.25	0.73	88	
2.98	0.27	0.805	I. 93	92—93
<i>p</i> -Anisalamino- $\alpha$ -methyl-zimtsaures Methyl; mo. <sup>6)</sup> kr.-fl.				
3.80	0.355	1.35	II. 132—133	133
3.88	0.35	1.36	133	
3.72	0.34	1.265	I. 126	unbekannt
3.00	0.34	1.22	123	
<i>p</i> -Äthoxybenzalamino- $\alpha$ -methyl-zimtsaures <i>n</i> -Propyl; 2 kr.-fl. Phasen, davon eine en., die andere mo. kr.-fl.				
2.63	0.24	0.63	III. 87—88	
2.75	0.24	0.66	89	88
2.65	0.24	0.635	88	
3.48	0.31	1.08	II. 121—122	121
3.45	0.31	1.07	121	
2.50	0.22	0.55	I. 79	unbekannt
2.55	0.23	0.59	81	
<i>p</i> -Tolylalamino-zimtsaures Äthyl; 2 kr.-fl. Phasen, beide en. kr.-fl. (2 kr.-feste Phasen)				
3.30	0.245	0.81	III. 96	unbekannt
3.12	0.26	0.81	96	
3.60	0.26	0.935	II. 107	108
3.36	0.275	0.92	106	und
3.38	0.27	0.91	105	105
3.90	0.27	1.05	I. 117	
3.60	0.29	1.04	116	118—119
3.63	0.29	1.05	117	
<i>p</i> -Phenylbenzalamino-zimtsaures Äthyl; 4 en. kr.-fl. Phasen				
3.15	0.70	2.205	V. 141 <sup>7)</sup>	143 <sup>8)</sup>
3.18	0.71	2.26	143.5	und
3.90	0.54	2.11	140	147
3.75	0.80	3.00	IV. 181	180
3.80	0.81	3.08	184	und
4.58	0.64	2.92	179	182
4.66	0.74	3.45	III. 200	204
4.80	0.72	3.46	200	und 208
4.80	0.77	3.70	II. 210	212
4.94	0.74	3.65	208	214
4.90	0.80	3.92	I. 218	220
5.06	0.77	3.89	217	223
Wasserfreies Silberperchlorat (2 kr.-feste Phasen, rhomb. und regulär)				
—	0.95	—	155—156	158

4) = enantiotrop.

5) = krystallin-flüssig.

6) = monotrop.

7) Bestimmungen an einem im Jahre 1923 frisch dargestellten Präparat.

8) Bestimmungen im Jahre 1908.

sind sie fast konstant geblieben. Dagegen unterliegen die Ampere-Zahlen einer dauernden Veränderung. Die Widerstandsmessungen am Heiztisch ergaben:

12. I. 24: 4.5 Ohm, 5. II. 24: 5.8 Ohm, 4. III. 24: 9.1 Ohm.

Ist der Widerstand der Platte so groß geworden wie bei der letzten Bestimmung, so ist es erforderlich, die Platin-Folie auf der gelochten Quarzscheibe erneuern zu lassen. Die Folie bekommt mit der Zeit feine Risse und blättert auch wohl vom Glase ab, ein Mißstand, der sich nach Mitteilung der Firma Carl Zeiß bisher nicht hat ausschließen lassen.

Wir stellen in der Tabelle S. 2655 einige Ergebnisse zusammen. Die mikroskopisch bestimmten Übergangs- oder Schmelzpunkte stehen zum Vergleich neben den in der üblichen Weise thermometrisch mittels Schmelzröhrchen gefundenen Zahlen. Die Schmelzpunkte der monotropen Phasen und der krystallinischen Harze konnten bisher thermometrisch nicht ermittelt werden, wohl aber mit der neuen mikroskopischen Methode. Beim Silberperchlorat war die Eichung in anderer Versuchsanordnung nur mit Ampere-meter erfolgt<sup>9)</sup>.

Das vorstehend beschriebene Verfahren zur mikroskopischen Ermittlung von Schmelz- und Übergangspunkten ist nicht frei von Fehlern, liefert aber mindestens ebenso genaue Werte wie andere Methoden. Bei monotrop polymorphen Formen und bei Substanzen mit mehreren Phasen ist das Mikro-Verfahren wohl das beste, wenn nicht das einzig brauchbare; es versagt nur bei sehr vergänglichen monotropen und enantiotropen Formen. Besonders einfach gestaltet sich die Identifizierung zweier Substanzen: Man braucht nur ohne vorhergehende Eichung des Heiztisches beide Substanzen zugleich oder hintereinander aufzuschmelzen und dabei die Watt-Zahlen abzulesen; das Auftreten polymorpher Formen erleichtert oft den Vergleich in überraschender Weise. In dem Maße, wie die Anforderungen an die Kennzeichnung der Substanzen wachsen, wird man sich dem Mikro-Verfahren zuwenden müssen.

#### 479. D. Vorländer: Einige Versuche zur Assimilations-Hypothese.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1925.)

Man hat in England, Amerika und in Indien wiederholt versucht<sup>1)</sup>, ob ohne Protoplasma und in Abwesenheit organisierter Materie aus Kohlendioxyd und Wasser im Licht Formaldehyd und Sauerstoff entstehen. Die Ergebnisse widersprechen einander. Zur Deutung mißlungener Versuche ist angeführt worden, daß die Reaktion umkehrbar sei. Zum Nachweis von Formaldehyd hat man Schiffs Reagens (Fuchsin-Schweflige-Säure) und besonders Schryvers<sup>2)</sup> Mischung von Phenylhydrazin-Hydrochlorid und Kaliumferricyanid angewendet. Beide Reaktionen sind sehr empfindlich, vielleicht sogar überempfindlich, so daß ein Irrtum nicht ausgeschlossen erscheint.

<sup>9)</sup> Die thermometrische Bestimmung: B. 56, 1161 [1923].

<sup>1)</sup> Baly, Heilbron und Barker, C. 1921, III 1116, 1923, III 1393; Spoehr, C. 1923, III 1007; Sanyal und Dhar, Z. a. Ch. 128, 217 [1923].

<sup>2)</sup> C. 1910, I 1366.