

Das Schmelzpunktröhrchen als Reagensglas

Von
August Fuchs

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule
in Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. März 1922)

A. Allgemeiner Teil.

Die vorliegende kleine Abhandlung betrifft die Ausarbeitung von Methoden, die es gestatten, in einem und demselben Schmelzpunktröhrchen mit einer kleinen Menge eines (organischen) Stoffes eine Reihe von Schmelzpunktsbestimmungen mit dazwischen vorgenommener Reinigung auszuführen. Man kann auf solche Weise die Reinigung unter Beobachtung weitestgehender Materialökonomie oft so lange fortsetzen, bis der konstante Schmelzpunkt erreicht ist. Liegt dann die (höchstwahrscheinlich) reine Substanz vor, so ist mit ihr noch eine Mischprobe ausführbar.¹ In vielen Fällen kann man die Substanz auch im Schmelzpunktröhrchen darstellen oder mit einer gegebenen Verbindung daselbst anderweitige chemische Umwandlungen vornehmen.

Die Arbeit, welche eine Fortsetzung der Versuche im »ausgezogenen Röhrchen«² bildet, wurde auf Veranlassung von Prof. F. Emich ausgeführt.

a) Umkrystallisieren aus heißen Lösungsmitteln.

Die Substanz, mit der schon die Schmelzpunktsbestimmung durchgeführt worden ist, wird nach und nach mit Hilfe einer

¹ Natürlich wäre unter Umständen auch eine quant. Mikroanalyse möglich, doch sind solche Versuche noch nicht gemacht worden.

² F. Emich, Methoden der Mikrochemie, p. 77, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von Abderhalden. Abt. 1, Teil 3; oder Z. f. analyt. Chem., 54, 493 (1915).

Mikropipette (siehe unten) mit dem Lösungsmittel versetzt und erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Zur Beschleunigung rührt man mit einem Glas- oder Platinrührer;¹ letzterer hat dem Glasrührer gegenüber natürlich den Vorteil der dauernden Benützbarkeit. Als Glasrührer werden Glasfäden von 0·3 bis 0·4 *mm* Durchmesser verwendet, die man am Ende zu einem kleinen, seitlich angelegten Kügelchen zusammenschmilzt.

Das Erwärmen geschieht am besten durch Eintauchen der Kapillare in ein Bad von entsprechender Temperatur. Bei einiger Übung kann man das Röhrchen auch über einem Mikroflämmchen frei erhitzen. Ist vollkommene Lösung eingetreten, so läßt man eventuell unter Rühren abkühlen, um das Krystallisieren zu beschleunigen oder Unterkühlung zu vermeiden. Die Krystalle zentrifugiert man ab und entfernt die Mutterlauge möglichst vollkommen mittels einer Mikropipette, d. h. einer Glaskapillare von zirka 0·2 *mm* Lumen.²

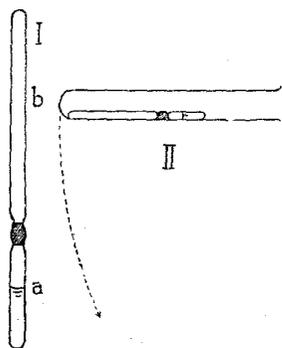


Fig. 1.

Schwerlösliche Substanzen werden im zugeschmolzenen Röhrchen (1½ *mm* Lumen) umkrystallisiert.³ Dazu muß natürlich vom Anfang an ein längeres Röhrchen genommen werden, da ja jedesmal einige Millimeter verloren gehen. In manchen Fällen wird man die heiße Lösung vor dem Krystallisieren filtrieren müssen. Dies ist unter Anwendung eines Asbestfilters leicht möglich. Man verjüngt zu diesem Zwecke, nachdem genügend Lösungsmittel zugegeben ist, das Röhrchen oberhalb der Lösung *a* und gibt ober die Verjüngungsstelle einen kleinen Pfropfen

ausgeglühter Asbestwolle. Über diesem wird das Röhrchen wieder verjüngt und schließlich am anderen Ende auch zugeschmolzen (Fig. 1). Die heiße Lösung wird nun entweder durch Zentrifugieren in einem heißen Flüssigkeitsbad filtriert oder durch Erhitzen über einem Mikrobrenner. Dazu legt man das Röhrchen mit dem Teil *a* nach außen in eine Eprouvette (Fig. 1, II) und erhitzt den Teil mit der Lösung in horizontaler Lage. Die Lösung kommt dadurch zum Sieden und die Dämpfe drücken sie durch das Filter. Um zu verhindern, daß sie wieder in den Teil *a* zurücksteigt, führt man mit der noch heißen Proberöhre in freier Hand eine rasche Schleuderbewegung aus (vgl. den Pfeil in II), wodurch die Lösung definitiv in den Teil *b* des Röhrchens gebracht wird. Diese zweite Arbeitsweise hat den Vorzug, daß sie viel schneller zum Ziele führt, als das Zentrifugieren; sie empfiehlt sich besonders bei schwerlöslichen

¹ F. Emich, a. a. O., p. 76.

² F. Emich, a. a. O., siehe Fig. p. 78.

³ Vgl. Baeyer, A. 202, 71 (1880).

Substanzen. Nach dem Filtrieren wird der Teil *a* über dem Asbestpfropfen abgenommen.

Ich verarbeitete auf diese Art 13 Substanzen und konnte 2 bis 3 *mg* bis zu 10 mal mit dazwischenliegenden Schmelzpunktsbestimmungen umkrystallisieren. Ungünstig sind die Fälle, in denen die Substanz in der Hitze nur wenig leichter löslich ist, als in der Kälte. Da gelang das Umkrystallisieren nur 4- bis 5 mal.

Beispiele: 3 *mg* Dicyandiamid konnten bei einer Reihe von Versuchen sowohl aus heißem Wasser, als auch aus Alkohol durchschnittlich 7 mal im offenen Röhrchen umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt blieb konstant auf 203°. ¹

2 bis 3 *mg* Diphenyl wurden aus Benzol im offenen Röhrchen bis zu 4 mal umkrystallisiert. Hier ist besonders darauf zu achten, daß die Substanz auch im kalten Zustand ziemlich löslich ist. Schmelzpunkt konstant 71°.

2 bis 3 *mg* Anthrachinon konnten bis zu 10 mal aus Nitrobenzol umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt konstant 271°.

Als schwerer lösliche Verbindungen wurden Acetanilid und Anthracen angewandt. 2 bis 3 *mg* Anthracen konnten bis zu 10 mal aus heißem Benzol im zugeschmolzenen Röhrchen umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt konstant 213°.

Acetanilid wurde bis zu 8 mal aus Wasser im zugeschmolzenen Röhrchen umkrystallisiert. Schmelzpunkt konstant 114°.

b) Krystallisation durch Verdunsten des Lösungsmittels.

Das Verdunsten kann bei leicht flüchtigen Lösungsmitteln in der offenen Kapillare durch einfaches Stehenlassen im Exsikkator vorgenommen werden, doch dauert der Vorgang ziemlich lange, z. B. 2 bis 3 Stunden bei einer Lösung von Diphenyl (in Petroläther). Um ihn zu beschleunigen, kann man mit einer feinen Kapillare einem Strom trockener Luft auf die im Schmelzpunktsröhrchen erwärmte Lösung blasen. Das Abdunsten dauert so zwar nur 5 bis 10 Minuten, man wird diese Methode aber trotzdem nicht gerne anwenden, wenn sich an Stelle wohl ausgebildeter Krystalle warzenartige Massen bilden. Der Erfolg bessert sich, wenn man statt der Kapillaren winzige Kölbchen anwendet, die man aus jenen durch Anblasen eines Kügelchens von 7 bis 10 *mm* Durchmesser herstellt. Diese Kügelchen haben aber den Nachteil, daß sie mit einigen Milligramm Substanz keine so exakten Schmelzpunktsbestimmungen gestatten. Es ist in diesem Falle zwar wohl das Sintern, kaum aber das klare Schmelzen zu beobachten. Danach empfiehlt sich das Verdunsten in der Kapillare namentlich dann, wenn man vom Lösungsmittel zuviel genommen hat; ist die Lösung dann genügend eingengt, so verfährt man wie unter *a* angegeben.

Das Aufblasen von Luft bei gleichzeitiger Erwärmung wird in dem bei der Trocknung genauer besprochenen Apparat vorgenommen.

c) Ausfällen von Krystallen durch Veränderung des Lösungsmittels.

Im Schmelzpunktsröhrchen wird zu der klaren Lösung in der Wärme mit einer Mikropipette so lange die Fällungsflüssigkeit allmählich zugesetzt, bis eine Trübung eintritt, dann wird der Röhrcheninhalt abkühlen gelassen. Nach jedem Zufließenlassen wird gut aufgerührt, um die Flüssigkeiten zu mischen.

¹ Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

Das Verfahren konnte z. B. bei Benzolsulfamid leicht bis zu 8mal hintereinander durchgeführt werden. Als Lösungsmittel diene in diesem Falle heißer Alkohol und als Fällungsflüssigkeit Wasser. Der Schmelzpunkt blieb konstant auf 155° . Ebenso konnte Diphenyl, das in Alkohol bei 60 bis 65° gelöst und mit warmem Wasser gefällt wurde, bis zu 8mal umkristallisiert werden, wobei sich der Schmelzpunkt immer auf 70° erhielt.

d) Chemische Umsetzungen

zum Zwecke der Reinigung werden natürlich je nach dem speziellen Fall sehr verschiedene Behandlungen erfordern. Beispielsweise habe ich 3 mg Benzilsäure, Schmelzpunkt 149° , im Röhrchen mittels Lauge ins Kaliumsalz verwandelt und dieses nach Filtrieren der Lösung und Umkristallisieren wieder durch Salzsäure zersetzt. Schmelzpunkt 149° .

e) Das Waschen und Trocknen.

Um die Krystalle möglichst vollständig von der Mutterlauge zu trennen, müssen sie in der Regel gewaschen werden. Man setzt zu diesem Zweck mit der Pipette etwas Lösungsmittel zu, rührt die Krystalle rasch auf, zentrifugiert und saugt die Flüssigkeit mittels einer feinen Kapillare ab. Ein 1- bis 2maliges Waschen gibt in den meisten Fällen den gewünschten Erfolg.

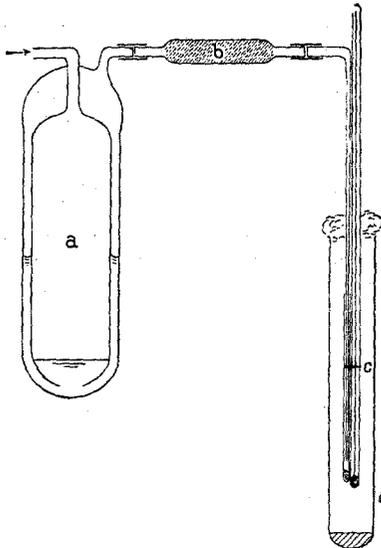


Fig. 2.

Eine Entfärbung oder Entfernung von Harzen kann mittels Tierkohle im Schmelzpunktröhrchen durchgeführt werden, die mittelst des Rührers in der Lösung gut verteilt wird. Dann wird, wie früher angegeben, heiß filtriert und zur Krystallisation gebracht.

Zum Trocknen der Krystalle im Luftstrom dient folgender einfacher Apparat (Fig. 2): Die Luft geht zuerst durch eine kleine Waschflasche *a*, die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt ist. Von da weiter durch das Filter *b* aus Glaswolle und durch eine Kapillare von 0.3 mm Lumen, welche im Schmelzpunktröhrchen knapp oberhalb der Krystalle endet. Das Röhrchen ist mit einem Gummiring *c* am Thermometer befestigt; *d* ist eine etwa 12 cm lange Epruvette, auf deren Boden sich etwas Asbest befindet. Sie ist mittels eines Watabäuschchens

verschlossen und bildet ein Luftbad, das mittels eines Mikrobrenners geheizt werden kann.¹ Das Trocknen dauert 5 bis 15 Minuten.

Über das Konzentrieren von Lösungen vgl. früher unter *b*.

f) Das Sublimieren.²

Das Schmelzpunktsröhrchen wird bis 1 *cm* über der Substanz in ein Flüssigkeitsbad von entsprechender Temperatur eingebaut; um zu verhindern, daß der aus dem Bad ragende Teil des Röhrchens sich erwärmt, umwickelt man ihn mit einem Streifen feuchten Filterpapiers. Wesentlich ist, daß die zu sublimierende Substanz nicht bis zu ihrem Siedepunkt erwärmt werde, da sie sonst als Ganzes durch ihren Dampf in die Höhe getrieben und, alle Verunreinigungen mitnehmend, in dem umwickelten Teil des Röhrchens erstarrt. Ist das Sublimieren beendet, so wird der untere Teil des Röhrchens abgeschnitten und nach eventueller Reinigung (mittels eines mit Lösungsmittel befeuchteten Wattapfropfens) wieder zugeschmolzen. Natürlich kann auch unter vermindertem Druck sublimiert werden. Statt des Flüssigkeitsbades ist, wie ich später fand, der von H. Thiele³ angegebene Block besonders geeignet.

B. Besonderer Teil.

a) Beispiele für die Reinigung unreiner Substanzen.

Es wurde eine Reihe von künstlich verunreinigten Substanzen durchgearbeitet. Zur Massenbestimmung diente die vereinfachte Salvioniwage,⁴ beziehungsweise eine in Kubikmillimeter geteilte Kapillare. Es braucht wohl nicht nochmals betont zu werden, daß jeder Versuch in einem und demselben Schmelzpunktsröhrchen durchgeführt wurde. Vgl. die umstehende Tabelle.

Reinigung von 35prozentigem Rohanthracen (nach O. Zeidler⁵). 10 *mg* Rohanthracen (35prozentig) wurden mit Essigäther aufgeschwemmt und im zugeschmolzenen Röhrchen eine Stunde auf 50 bis 60° erwärmt. Nach dem Zentrifugieren wurde die braune Lösung abgesaugt und 3mal mit Essigäther und 1mal mit Alkohol gewaschen. Ich versetzte dann die heiße Eisessiglösung mit etwas Tierkohle, filtrierte, saugte die Mutterlauge ab, wusch 3mal mit Alkohol und trocknete. Schmelzpunkt konstant 214°.

¹ Natürlich kann auch der Schmelzpunktsapparat benutzt werden. Der besondere Trockenapparat empfiehlt sich aber, wenn Trocken- und Schmelztemperatur weit auseinanderliegen, da man dann das Schmelzpunktsbad nicht abkühlen zu lassen braucht.

² Vgl. F. Rathgen, Cöthener Chem.-Ztg. 45, 1101 (1921).

³ Z. ang. Ch., 15, 780 (1902). Mein Block hatte die Größe 3×2×2 *cm*.

⁴ F. Emich, Methoden der Mikrochemie, p. 251.

⁵ A., 191, 288 (1878).

| Substanz | Anfangsgewicht | Art der Reinigung | Reihe der Schmelzpunkte | Zeitaufwand (Stunden) |
|---|----------------|---|--|-----------------------|
| Diphenyl mit 10% Triphenylmethan | 3 mg | Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, aus heißem Benzol und aus heißem Alkohol mit Fällung durch Wasser, Waschen mit kaltem Alkohol | 65°, 66°, 61°, 69°, 70°, 70°, 70° | 1 1/2 |
| Diphenyl mit 20% Triphenylmethan | 3 mg | 1 mal aus heißem Petroläther, 3 mal aus heißem Alkohol umkrystallisieren, Waschen mit kaltem Alkohol | 62°, 65°, 67°, 68°, 70° | 2 |
| Diphenyl mit 10% Paraffin | 3 mg | 2 mal Umkrystallisieren aus heißem Petroläther und aus heißem Alkohol, Waschen mit kaltem Alkohol | 68°, 69°, 69°, 70°, 70° | 1 |
| Diphenyl mit 30% Paraffin | 3 mg | Umkrystallisieren aus heißem Petroläther, Waschen mit Alkohol | 66°, 68°, 68·5°, 69·5°, 70°, 70° | 2 |
| Hydrochinon ² mit 20% Resorcin | 3 mg | Umkrystallisieren aus heißem und Waschen mit kaltem Wasser | 159°, 163°, 167·5°, 168°, 168°, 168° | 2 |
| Hydrochinon mit 40% Resorcin | 4 mg | 6 mal Umkrystallisieren aus heißem Wasser | 143°, 158°, 163°, 165°, 166°, 166·5°, 168° | 3 1/2 |

| | | | | |
|---|------|--|--|-------------|
| Hydrochinon mit 20% Brenz- katechin und 10% Resorcin | 3 mg | 4mal Umkrystallisieren aus heißem Wasser, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet, 2mal mit Benzol gewaschen, getrocknet | 148° auf 168° | 1 1/2 bis 2 |
| Anthrachinon mit 30% Anthracen | 3 mg | 1mal aus heißem Benzol, 3mal aus Nitro- benzol umkrystallisiert, mit Benzol gewaschen | 248°, 268°, 267°, 269°, 271° | 2 |
| Kaffein mit 50% Methylnarostoff | 3 mg | 3mal aus heißem Wasser umkrystallisiert | 175°, 208°, 223°, 233° | 1 3/4 |
| Dinitrobenzol mit 10% Dinitrotoluol | 4 mg | 6mal Umkrystallisieren aus heißem und Waschen mit kaltem Alkohol | 83°, 85°, 86.5°, 87°, 88°, 89°, 90° | 2 1/2 |
| Dinitrotoluol mit 10% Dinitrobenzol | 4 mg | Umkrystallisieren aus heißem und Waschen mit kaltem Alkohol | 67°, 67.5°, 68°, 69°, 69°, 70°, 70° | 1 1/2 |
| Acetanilid mit 30% Acetotoluol | 3 mg | 2mal aus heißem Benzol umkrystallisiert, Waschen mit kaltem Benzol, 3mal aus heißem Wasser umkrystallisiert | 108° auf 115° | 2 1/2 |

1 Auf Krystallbenzol zurückzuführen.

2 Bei Hydrochinon mußte mit Quarzglasröhrchen gearbeitet werden. Im gewöhnlichen Röhrchen färbte es sich infolge der vorhandenen Alkalispuren braun und der Schmelzpunkt wurde unscharf.

b) Darstellung von organischen Verbindungen im Schmelzpunktsröhrchen.

m-Dinitrobenzol aus Nitrobenzol.¹ 2 *mg* Nitrobenzol mit der zweifachen Gewichtsmenge einer Mischung von 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Röhrchen einige Minuten auf 180° erhitzt. Nach Öffnen mit Wasser verdünnt und gut gewaschen, getrocknet. Schmelzpunkt 82°; 2mal umkrystallisiert aus heißem und gewaschen mit kaltem Alkohol. Schmelzpunkt 90·5°, Mischprobe (»M.P.«) 90·5°.

Thiocarbanilid.² 2 *mg* Anilin mit gleichen Raumteilen Alkohol und Schwefelkohlenstoff 2 Stunden im zugeschmolzenen Röhrchen auf 100° erhitzt. Nach Öffnen Abdunsten von Alkohol und Schwefelkohlenstoff, Waschen mit Wasser, verdünnter Salzsäure und wieder mit Wasser, Trocknen. Schmelzpunkt 145°. Filtrieren der heißen alkoholischen Lösung und 2maliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol. Schmelzpunkt 152°, M.P. 152°.

Benzolsulfamid. 3 *mg* Benzolsulfochlorid mit 3 *mg* Ammoncarbonat bei 100° gut verrührt, falls Reaktionsgemisch stieg, kurz zentrifugiert, nach 15 Minuten Reaktion beendet; Waschen mit Wasser, Trocknen, Schmelzpunkt 146°. Lösen in heißem Alkohol, heißes Wasser zusetzen bis zur Trübung, Auskrystallisierenlassen, Schmelzpunkt 153°.³

Acetanilid. 3 *mg* Eisessig und 2 *mg* Anilin im geschlossenen Röhrchen eine halbe Stunde auf 150° erhitzt. Nach Öffnen durch Wasser zum Krystallisieren gebracht. Mit Wasser gewaschen, getrocknet; Schmelzpunkt 108°. Nach 2maligem Umkrystallisieren aus heißem Benzol. Schmelzpunkt 114°, M.P. 114°.

m-Brombenzoesäure. 8 *mg* Benzoesäure mit entsprechender Menge Wasser und Brom im zugeschmolzenen Röhrchen, 6 Stunden auf 160° erhitzt. Reaktionsprodukt in Natronlauge gelöst und aus der Lösung mit Salzsäure abgeschieden. Waschen mit Wasser. Schmelzpunkt 149°. Nach 2maligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser Schmelzpunkt konstant 154° statt 155°.

Benzoin. 3 *mg* Benzaldehyd mit der doppelten Menge 50prozentigem Alkohol und etwa 0·3 *mg* Cyankalium im zugeschmolzenen Röhrchen 20 Minuten auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten Mutterlauge abgesaugt; mehrmals mit Alkohol gewaschen, Schmelzpunkt 126°, 3mal umkrystallisiert aus heißem und gewaschen mit kaltem Alkohol. Schmelzpunkt 136°, M.P. 136°.

Oxydation von Benzoin zu Benzil. 2 *mg* Benzoin mit der doppelten Menge Salpetersäure (1·41) im zugeschmolzenen Röhrchen eine Stunde auf 100° erhitzt; durch Wasserzusatz zum Krystallisieren gebracht, mit Wasser und Alkohol gewaschen, Schmelzpunkt 84°. 2mal umkrystallisiert aus heißem und gewaschen mit kaltem Alkohol. Schmelzpunkt 95° statt 95°.

Benzilsäure. Versetzen von Benzil mit der gleichen Menge Ätzkali und etwas Wasser. Nach Auflösen des Ätzkalis Zugabe einer dem Wasser gleichen Menge Alkohol. Erhitzen des zugeschmolzenen Röhrchens 10 Minuten auf 100°; Lösung, Dunkelfärbung. Nach dem Öffnen Rühren und Kühlen durch Aufspritzen von Äthylchlorid⁴ zur Beschleunigung und Vervollständigung der Krystallisation; nach Absaugen der Mutterlauge Waschen mit Alkohol bei gleichzeitiger Kühlung mit Äthylchlorid. Lösen der Krystalle in heißem Wasser und Ausfällen der Benzilsäure mit verdünnter Schwefelsäure. Waschen mit Wasser, Trocknen; Schmelzpunkt 141°. Nach Umkrystallisieren aus heißem Wasser Schmelzpunkt 149° statt 150°.

¹ J. S. Muspratt und A. W. Hofmann, A., 57, 214 (1846).

² Wo keine weiteren Angaben gemacht werden, wurde nach Emil Fischer, »Anleitung zur Darstellung organischer Präparate« gearbeitet.

³ 147 bis 148°, A. 159, 11; 149°, A. 141, 374; 150°, B. 24, 3695; 156°, A. 221, 206.

⁴ F. Emich, Methoden der Mikrochemie, p. 89.

Zimtsäure. Im zugeschmolzenen Röhrchen 4 *mg* Bittermandelöl, 6 *mg* Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 2 Stunden auf 180° erhitzt. Reaktionsgemisch mit Wasser ausgewaschen. Nach Umkrystallisieren aus heißem Wasser und Trocknen Schmelzpunkt 127°. Umkrystallisieren aus Ligroin und 2 mal aus heißem Wasser. Schmelzpunkt 133° statt 132°.

Anthrachinon. Im zugeschmolzenen Röhrchen 4 *mg* Anthracen mit Eisessig und Chromsäure eine Viertelstunde auf 150° erhitzt. Nach Erkalten mit Wasser versetzt, gut mit Wasser, Kalilauge und wieder mit Wasser gewaschen. Schmelzpunkt 271°, M.P. 271°.

Hippursäure.¹ 2 *mg* Glycocoll mit 3 *mg* Benzoesäureanhydrid bis zur Rotfärbung erhitzt, in heißem Wasser gelöst und nach Zusatz von Tierkohle filtriert. Nach Waschen mit Alkohol und Petroläther Schmelzpunkt 186°. Aus Wasser umkrystallisiert, mit Alkohol und Petroläther gewaschen. Schmelzpunkt 186°, M.P. 186°.

Verseifung von Benzonnitril. Benzonnitril mit Schwefelsäure (1·3) durch 5 Minuten auf 210° erhitzt. Nach Erkalten mit Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 115°. Nach Filtrieren der heißen Benzolösung Schmelzpunkt 121°, M.P. 121°. Zum Versuch genügt 1 *mg* Benzonnitril.

Pikrinsäure-Naphtalin.² 3 *mg* Naphtalin in alkoholischer Lösung mit Überschuß einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung in der Wärme versetzt. Beim Erkalten gelbe Nadeln; Umkrystallisieren aus 95⁰/₁₀, Waschen mit 50prozentigem Alkohol, Schmelzpunkt 147° statt 149°.

Zinkstaubdestillationen. Ein nicht zu leicht schmelzbares Glasrohr (Fig. 3) von 0·5 *cm* innerer Weite wird zu einer Kapillare ausgezogen, wie man sie zu Schmelzpunktsbestimmungen benützt, dann im Abstand von 1·5 *cm* bei *a* verjüngt, nachdem ein Pfropfen von ausgeglühter Asbestwolle *b* eingeführt worden ist. Dann füllt man eine 1 *cm* lange Schichte von Zinkstaub allein und eine 0·5 *cm* lange Schichte Zinkstaub und Substanz ein. Das Röhrchen wird nun bei *a* zugeschmolzen, aber der Ansatz daran gelassen, um das Rohr damit einspannen zu können. Mit einer kleinen Flamme wird hierauf zuerst die reine Zinkstaubschichte und dann die Mischung bis zur schwachen Rotglut erhitzt. Das Produkt sublimiert in die Kapillare. Zum Schlusse wird die Kapillare abgeschnitten, am dünnen Ende zugeschmolzen und wie in jedem Schmelzpunktröhrchen weitergearbeitet.

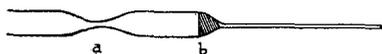


Fig. 3.

Versuch mit 5 *mg* Anthrachinon. Erster Schmelzpunkt 207°, nach 2maligem Umkrystallisieren aus heißem Nitrobenzol und Waschen mit Benzol konstant 214°.

Versuch mit 3 *mg* β-Naphtol. Erster Schmelzpunkt 78°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol konstant 80°. —

Es ist geplant, auf solche Art den Nachweis von Substanzen zu versuchen, die arm an kennzeichnenden Reaktionen sind.

¹ Curtius, B., 17, 1663 (1884).

² Hepp, A., 215, 379 (1882).