

10 g γ -Chinoloyl-essigester, 60 g Natriummethylatlösung enthaltend 1 g Natrium und 6 g Methyljodid, blieben im zugeschmolzenen Gefäße bei Lichtabschluß drei Wochen bei Zimmertemperatur stehen. Das Reaktionsprodukt reagierte neutral auf Lackmus. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und ausgeäthert. Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterließ einen öligen Rückstand, der wohl im wesentlichen aus dem α -[γ -Chinoloyl]-propionsäureäthylester (XV.) bestand. Da ein Reinigungsverfahren nicht aufzufinden war, wurde das Rohprodukt der Ketonspaltung unterworfen. Aus 8 g Ester wurden durch Erhitzen mit 32 g 25-proz. Schwefelsäure 4.8 g eines braunen Öles erhalten, das bis auf einen geringen Nachlauf bei 170—174° (F. g. i. D.) und 12—13 mm Druck übergang und nach Siedepunkt und Analyse identisch mit dem früher von uns beschriebenen γ -Chinoloyl-äthylketon¹⁾ ist.

22. Alfred Stock: Schmelzpunktsbestimmungen bei tiefen Temperaturen.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 11. November 1916.)

Die gewöhnliche Art der Schmelzpunktsbestimmung durch direkte Beobachtung des Schmelzens macht bei tiefen, unterhalb — 100° liegenden Temperaturen Schwierigkeiten, weil die Kühlbäder von Alkohol, Pentan usw. trübe und undurchsichtig werden. Im Temperaturgebiet zwischen etwa — 140° und der Temperatur der flüssigen Luft fehlt es an leicht zugänglichen Stoffen für flüssige Bäder, und man verwendet dort statt der Flüssigkeitsbäder am besten mit flüssiger Luft gekühlte Metallblöcke; die übliche Schmelzpunktsbestimmung ist dann, sofern man sich nicht durch Anbringung von Beobachtungs-Fensterchen helfen und die dadurch bedingten Fehler in Kauf nehmen will, nicht mehr möglich.

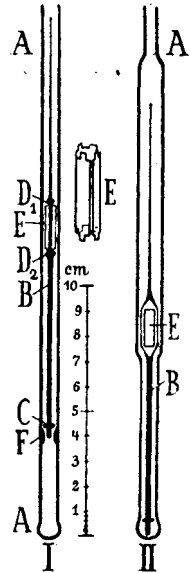
Das nachstehend beschriebene Verfahren erlaubt eine sehr genaue Bestimmung der Schmelztemperatur, ohne daß dabei das schmelzende Material unmittelbar beobachtet werden müßte.

In dem 6 mm weiten, dünnwandigen Außenrohr A (Figur I), welches unten zu einer kleinen Kugel von größerer Wandstärke erweitert und oben mit einer zum Destillieren der Substanz im Vakuum eingerichteten Apparatur durch Verkitten oder Verblasen verbunden ist, befindet sich der frei beweg-

¹⁾ B. 46, 1030 [1913],

liche Glaskörper B. Er ist aus einem 2 mm starken Glasstab hergestellt, trägt etwas über seinem unteren Ende vier ein Kreuz bildende Ansätze C¹⁾, in der Mitte zwei knopfartige Verdickungen D₁ und D₂, und läuft oben in einen als Zeiger dienenden Glasfaden aus. Die Länge der Ansätze C ist so bemessen, daß diese dem Glaskörper B reibungslose Führung im Rohr A geben. Zwischen den Verdickungen D₁ und D₂ befindet sich ein kleiner Eisenzylinder E, der aus wenige Zehntel Millimeter starkem Eisenblech hergestellt ist und durch einige nach innen umgebogene Zähne (vergl. die Nebenzeichnung) zwischen D₁ und D₂ festgehalten wird. Der Eisenzylinder und mit ihm der Glaskörper B lassen sich durch einen über das Außenrohr A geschobenen kleinen Elektromagneten²⁾ in A auf und nieder bewegen.

Vor einer Schmelzpunktsbestimmung hebt man B mittels des Magneten so hoch, daß sich das Glaskreuz mindestens 8 cm über dem Boden von A befindet. Man destilliert nun bei evakuierter Apparatur eine passende Menge der zu untersuchenden Substanz derartig in A hinein, daß sie sich in fester Form als Ring (F in Figur I) einige Zentimeter unterhalb des Endes von B ansetzt. Zu diesem Zweck taucht man Rohr A etwa 5 cm tief in flüssige Luft, welche einen kleinen Vakuumbecher bis dicht zum Rande füllt; die unvermittelte Kühlung bewirkt die Bildung eines ziemlich scharf begrenzten dicken Ringes. Nach Beendigung des Destillierens hebt man das Luft-Kühlbad soweit, daß sich auch der untere Teil von B abkühlt, und senkt durch Bewegen des Magneten den Glaskörper B, bis er mit dem Kreuz auf dem Substanzring ruht. In diesem Zustand ist der Apparat in Figur I dargestellt. Man bezeichnet auf Rohr A die Stellung der Zeigerspitze. Nach Entfernen des Magneten wird die flüssige Luft durch ein anderes geeignetes Kühlbad (Alkohol-, Pentan-Bad, gekühlter Metallblock in einem Vakuumgefäß) ersetzt, dessen Temperatur mindestens mehrere Grade unter dem Schmelzpunkt der Substanz liegen muß. Unter dauerndem Rühren steigert man die Temperatur des Kühlbades möglichst langsam. Sobald die Schmelztemperatur erreicht ist, schmilzt die dem dünnwandigen Rohr A anhängende Substanzschicht, und Substanzring und Glaskörper B gleiten nach unten. Der Augenblick, in welchem dies geschieht, ist durch Beobachten des aus dem Kühlbad herausragenden



¹⁾ Die Ansätze sind nicht ganz am Ende von B angebracht, damit sie nicht abbrechen, wenn B einmal unsanft gegen den Boden des Rohres A stößt.

²⁾ Brauchbar ist ein Elektromagnet, wie er bei Beckmannschen Gefrierpunktsbestimmungs-Apparaten mit elektromagnetischem Rührer verwendet wird (zu beziehen z. B. von Universitäts-Mechaniker Gustav Hildebrandt, Leipzig, Brüderstraße 34). Die Wirkung des Magneten kann durch Einschieben zweier Rohr A angepaßten Eisenstückchen zwischen die Backen des Magneten vergrößert werden. Erforderliche Spannung: 4 Volt.

den Zeigerendes bequem und scharf zu erkennen; man liest die Temperatur ab, sobald sich der Zeiger in Bewegung setzt.

Falls zu befürchten ist, daß der Eisenzylinder E mit der Substanz reagiert, benutzt man den Apparat in der durch Figur II wiedergegebenen Form. Hier ist ein Eisenzylinderchen E in ein dünnwandiges, evakuiertes¹⁾ Glasröhrchen eingeschmolzen und dadurch der Einwirkung der Substanz entzogen. Rohr A ist im mittleren Teil etwas erweitert. Einige außen an der Glashülle des Eisenzylinders angebrachte Glasknöpfechen sorgen für gleichmäßigen Zwischenraum zwischen der Glashülle und Rohr A, so daß sich das Ein- und Abdestillieren der Substanz ohne Störung vollzieht. Das Wiederverdampfen der Substanz im Vakuum darf nicht zu schnell geschehen, damit der Glaskörper B nicht von den Dämpfen hochgeschleudert und zerbrochen wird. Bei Apparatform II macht man das engere, sich oben an A anschließende Rohr zweckmäßig so lang, daß der zerbrechliche Zeiger darin Platz hat, ohne oben anzustoßen.

Das Verfahren arbeitet so genau, daß wiederholte Schmelzpunktsbestimmungen mit derselben Substanz nur um etwa $\frac{1}{10}^{\circ}$ von einander abweichende Zahlen geben. Bei einer von Hrn. E. Kuß zur Prüfung vorgenommenen Bestimmung wurde als Schmelzpunkt des Schwefelkohlenstoffes -111.9° gefunden, fast genau übereinstimmend mit den zuverlässigsten Literaturangaben (-112.1°). Steht der kleine Apparat erst einmal zur Verfügung, so benutzt man ihn wegen seiner bequemen Handhabung und seiner Genauigkeit auch gern bei höher schmelzenden Substanzen. Übrigens dürfte das hier benutzte Prinzip gerade für Schmelzpunktmessungen bei sehr hohen Temperaturen, bei denen ja die unmittelbare Beobachtung ebenfalls erschwert ist, mit Nutzen zu verwenden sein.

Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, daß bei dieser Art Schmelzpunktsbestimmung die Temperatur des beginnenden Schmelzens gemessen wird, und daß man zur Feststellung eines etwaigen Schmelzintervalles bei nicht einheitlichen Substanzen das Verfahren abändern muß. Dies ließe sich etwa so machen, daß man durch Ausbildung des unteren Endes von B zu einem kleinen Stempel und durch genaue Verfolgung der Zeigerbewegung den Zeitpunkt beobachtet, in welchem der Stempel den Boden des Rohres A eben berührt, also keine festen Teile mehr in der Schmelze vorhanden sind.

¹⁾ Es genügt ein teilweises Evakuieren, wie es durch kräftiges Erwärmen des Glasröhrchens vor dem Zuschmelzen zu erreichen ist.