

Die Wiederholung dieses Versuchs mit den 5-fachen Mengen führte zu dem gleichen Ergebnis.

Die lufttrockne Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, die auf eine Mono-aceton-arabinose + $\frac{1}{2}$ H₂O passen. Die gepulverte Substanz wurde daher bei 70° im Vakuum über P₂O₅ getrocknet, wobei sie an Gewicht verlor und sich in kleine, derbe Nadelchen verwandelte, die nunmehr bei 103° zu sintern begannen und bei 110° klar geschmolzen waren. Bei der Verbrennung ergaben sich auf die wasser-freie Mono-aceton-arabinose stimmende Werte.

I. 3.581 mg Sbst.: 6.325 mg CO₂, 2.44 mg H₂O. — II. 4.725 mg Sbst.: 8.755 mg CO₂, 3.15 mg H₂O.

C₈H₁₄O₅ + $\frac{1}{2}$ H₂O (199.1). Ber. C 48.22, H 7.58. — C₈H₁₄O₆ (190.1). Ber. C 50.50, H 7.42. Gef. I. C 48.2, H 7.83; II. C 50.53, H 7.46.

(I für das luft-trockne, II für das wasser-freie Präparat.)

$[\alpha]_D^{20} = +128.8^{\circ}$ (Wasser, c = 0.932). Für I.

142. E. Berl und A. Kullmann: Über Schmelzpunkts-Bestimmungen.

[Aus d. Chem.-techn. u. elektrochem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 9. Februar 1927.)

Chemisch reine Substanzen haben, von gewissen Ausnahmen abgesehen, genau definierte Schmelzpunkte. Deren Ermittlung ist für die Feststellung der Reinheit des untersuchten Stoffes von großer Bedeutung. Die Bestimmung dieser Naturkonstante wird aber zur Zeit noch mit wenig befriedigender Genauigkeit vorgenommen. Tatsächlich erweisen die in der Literatur angegebenen Werte für Schmelzpunkte recht erhebliche Differenzen, die vielfach nicht so sehr auf den verschiedenen Reinheitsgrad der untersuchten Substanzen als vielmehr auf die angewandten Methoden zur Schmelzpunkts-Bestimmung zurückzuführen sind.

Eine erhebliche Zahl von Apparaten-Konstruktionen verwendet als Heizbäder durchsichtige, helle Flüssigkeiten, vornehmlich Schwefelsäure, in durchsichtigen Glas- oder Quarzglas-Apparaten. Die Gefahr, welche dem Experimentator beim Springen solcher, auf höhere Temperaturen erhitzter Apparate droht, ist nicht unerheblich. Deshalb sind alle diejenigen Konstruktionen zu begrüßen, welche ohne erhitzte Flüssigkeiten die Ermittlung der Schmelzpunkte gestatten, besonders dann, wenn sie neben der gefahrlosen Handhabung noch den Vorzug höherer Genauigkeit für sich in Anspruch nehmen können.

Einer der am meisten in chemischen Instituten verbreiteten Schmelzpunkts-Apparate ist jener von Johannes Thiele¹⁾. Die folgend beschriebene, genauere Untersuchung zeigt aber, daß dieser Apparat weit davon entfernt ist, als idealer Schmelzpunkts-Bestimmungsapparat angesprochen zu werden. Diese Schwefelsäure-Apparate von Thiele, welche in Glas und in durchsichtigem Quarzglas angefertigt werden, sind nicht normalisiert. Jeder Apparat gibt durch die Einwirkung anderer Strömungs- und Erwärmungs-

¹⁾ B. 40, 996 [1907].

Verhältnisse verschiedene Schmelzpunktsangaben. Zudem kommt hinzu, daß die Angaben des Apparates wesentlich variieren, wenn das Schmelzpunktsröhrchen entweder dem Strömungsschenkel zu- oder abgewandt am Thermometer befestigt ist, ferner wenn im Apparat viel oder wenig Schwefelsäure vorhanden ist und wenn an verschiedenen Stellen des Strömungsschenkels die Erhitzung ausgeführt wird.

Fig. 1 gibt den für unsere Versuche verwendeten Schmelzpunkts-Apparat nach Johannes Thiele wieder. Die Erhitzung wurde sowohl an der Stelle C als an der Stelle D ausgeführt. Das Niveau der Schwefelsäure reichte bei 100° Erhitzungs-Temperatur bis A. Die Schmelzpunkts-Bestimmung wurde an den Stellen I bis VII vorgenommen, welche sich um je 1 cm voneinander entfernt befanden. Strömungslinien konnten festgestellt werden durch Einstreuen von etwas fein gepulverter Kohle in die Schwefelsäure. Man sieht, daß die Strömungslinien in dem vertikalen Schenkel sehr unregelmäßig verlaufen und stellenweise stark zusammengedrängt sind. Bei B ergibt sich ein toter Raum ohne nachweisbare Strömung. Es liegt ein ersichtlicher Konstruktionsfehler des Apparates durch die starke Ausbuchtung bei B vor. Erhitzt man sehr rasch bei D, dann findet in der oberen Schenkelhälfte eine Zirkulation im Sinne der punktierten Linie c statt, hervorgerufen durch die starke Abkühlung der Erhitzungs-Säure im Hauptrohr. Gleichmäßiger erfolgt die Erhitzung der Säure dann, wenn man nicht bei D, sondern bei C erhitzt.

In den nachfolgenden Tabellen sind die gefundenen Schmelzpunkte wiedergegeben

bei Stellung: Mitte der Thermometerkugel an den Punkten I bis VII. Der Zusatz „zu“ bzw. „ab“ bedeutet, daß das Schmelzpunktsröhrchen dem Zirkulationsschenkel zu- oder abgewandt am Thermometer befestigt war. Das verwendete Thermometer war vorher mit einem geeichten Normalthermometer im Schwefelsäure-Bad verglichen worden. Als Schmelztemperatur wurde der Stand des Thermometers angesehen, wenn im Schmelzpunktsröhrchen nach erfolgtem Klären der Substanz ein Meniscus sich ausbildete. Die Korrekturen für den herausragenden Quecksilberfaden wurden graphisch (vgl. die auf S. 815 folgende Abhandlung) bestimmt und berücksichtigt.

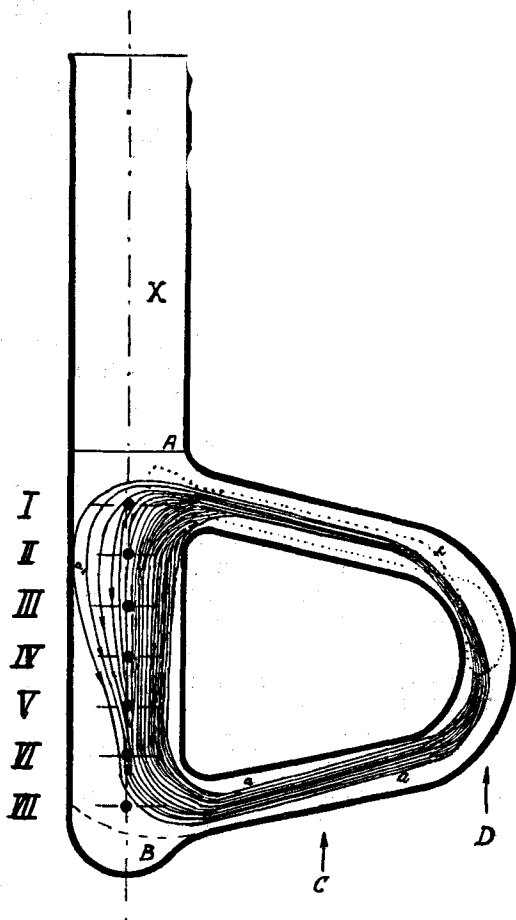


Fig. 1.

Stellung	Korrigierte Werte			
	Fluoren		Phthalimid	
	erwärmt bei C „ab“	erwärmt bei D „zu“	erwärmt bei C „zu“	erwärmt bei D „ab“
I	108.5	115.1	239.5	234.3
II	115.8	115.1	235.2	235.1
III	116.9	115.9	235.4	235.9
IV	116.6	116.3	235.7	236.9
V	116.8	115.9	236.7	237.2
VI	116.1	116.1	236.7	234.1
VII	115.6	111.9	224.1	230.3

Man sieht, daß der Schmelzpunktsapparat nach Johannes Thiele keine genauen Schmelzpunktsangaben liefert. Je nach der Stellung des Brenners, sowie des Thermometers im Apparat und je nach der Anbringung des Schmelzpunktsröhrchens ergeben sich durch die unregelmäßig verlaufenden Stromlinien erheblich große Unterschiede in den ermittelten Schmelzpunkten.

Im Nachfolgenden wird ein Schmelzpunktsblock beschrieben, der konstruiert war, bevor Kenntnis von einer ähnlichen Konstruktion erhalten wurde, welche von Hermann Thiele²⁾ herrührt. Wenn eine Mitteilung über diesen Schmelzpunktsblock erfolgt, so ist sie begründet dadurch, daß durch eingehende Untersuchungen festgestellt werden mußte, daß schon verhältnismäßig kleine Abänderungen in den Dimensionen zu ungenauen Ergebnissen führen. Der Hermann-Thielesche Apparat, welcher mit zwei gleich großen Bohrungen, eine für das Thermometer, eine für das erst im unteren Teil verengte Schmelzpunktsröhrchen ausgerüstet ist, und bei welchem der Schaukanal nicht verschlossen ist, und bei dem ferner eine exzentrische Erhitzung durch einen Kupferstab vorgesehen ist, dürfte kaum die gleichen exakten Werte geben, wie das im Nachfolgenden beschriebene, aus Rein-kupfer gefertigte Modell.

Es besitzt eine zylindrische Form, welche durch Fig. 2 wiedergegeben ist. Es befinden sich zwei Bohrungen für Thermometer von verschiedenem normalisiertem Durchmesser, ferner 2 Bohrungen für Schmelzpunktsröhrchen, ebenfalls von verschiedenem Durchmesser. Zur Beobachtung des Schmelzvorganges ist ein rechteckiger Schaukanal von genau bestimmten Dimensionen vorgesehen. Wird der Kanal zu stark verengt, dann erfolgt eine erschwerte Beobachtung des Schmelzpunktsvorganges, wird der Kanal stärker erweitert, dann werden zu hohe Schmelzpunkte gemessen dadurch, daß die Erhitzung der Luft in ihm geraume Zeit in Anspruch nimmt und dadurch die Anzeige des Thermometers vorseilt. Um einen Luftwechsel zu erschweren, befindet sich rings um den Schmelzpunkts-Apparat bei E eine Einschnürung, welche einen Glimmerstreifen aufnimmt, der bei K fixiert werden kann. Der Schmelzpunktsblock wird in ein Ringgestell eingehängt und durch eine kleine, in die Mitte der Grundfläche gestellte Flamme erhitzt. Es empfiehlt sich, durch eine erste Bestimmung den Schmelzpunkt ungefähr festzulegen, dann den Schmelzpunktsblock 10° unter die Schmelztemperatur abzukühlen, ein anderes mit Substanz beschicktes Schmelzpunktsröhrchen einzuschieben und nun derart zu erhitzen, daß das Thermometer jede Minute um 3° steigt. Unter diesen Bedingungen wird die Herabsetzung des Schmelzpunktes durch Bildung von niedrig schmelzenden Gemischen von Zersetzungsprodukten vermieden. Zweckmäßiger Weise

²⁾ Ztschr. angew. Chem. **15**, 780 [1902].

wird der Schmelzpunktsblock mit einem Mantel aus Asbestpappe umgeben, der die untere Erhitzungsfläche und die Schaulöcher freiläßt.

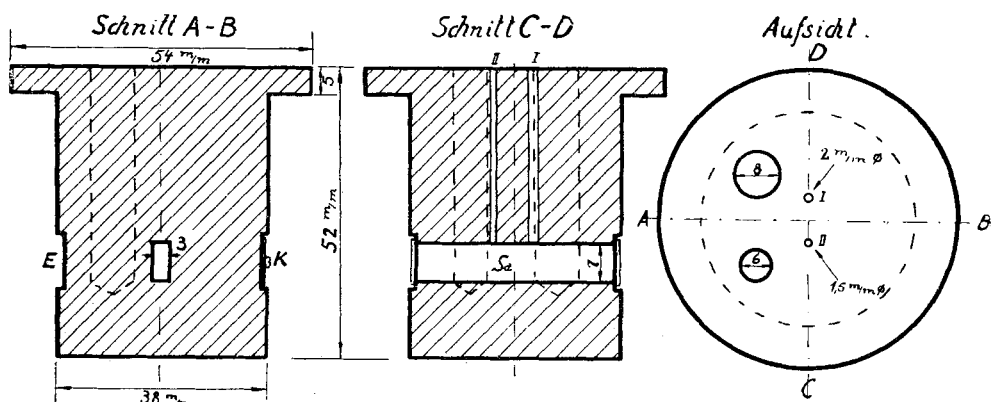


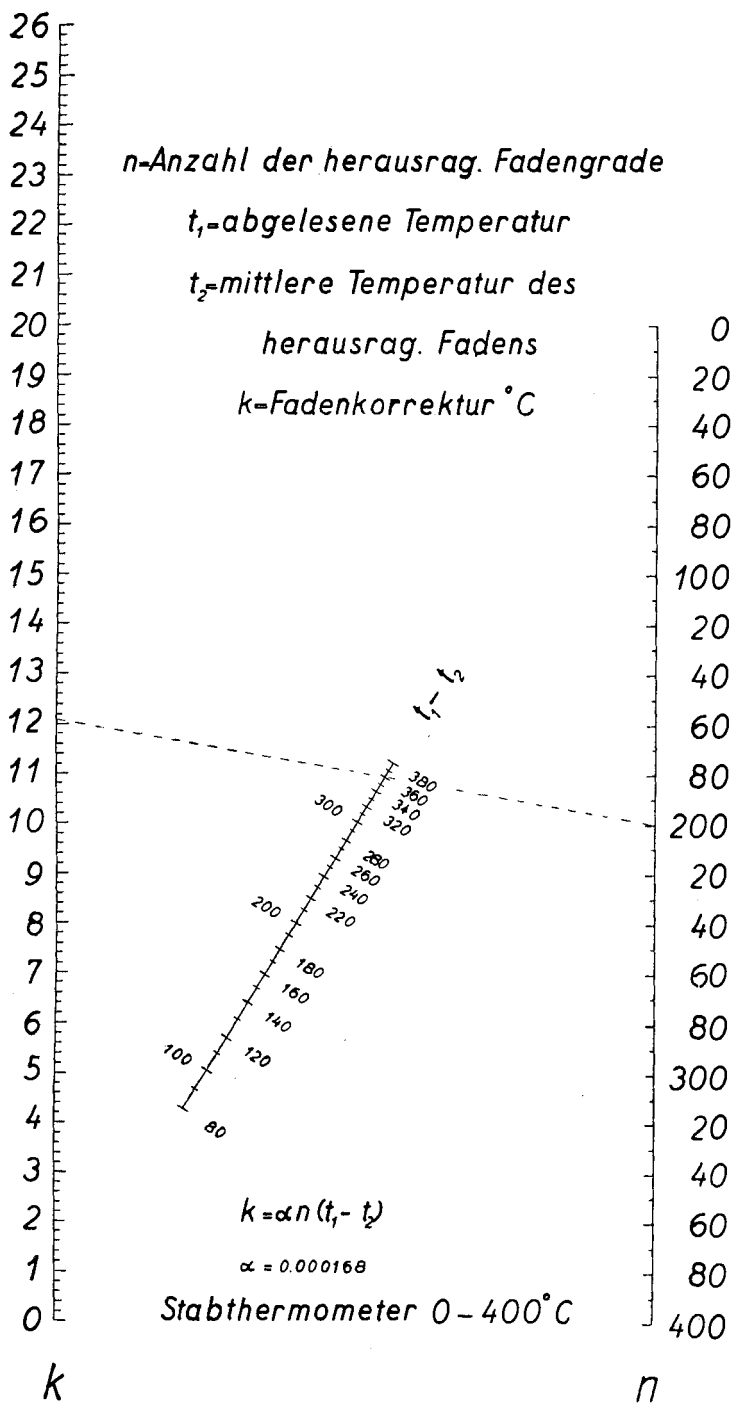
Fig. 2.

Die Beobachtung des Schmelzpunktes führt man gegen ein helles Fenster, oder besser und deutlicher, gegen eine künstliche Lichtquelle aus, welche durch vorgespanntes Papier etwas diffus abgeblendet wird. Zur Beobachtung des Schmelzvorganges bedient man sich einer Lupe.

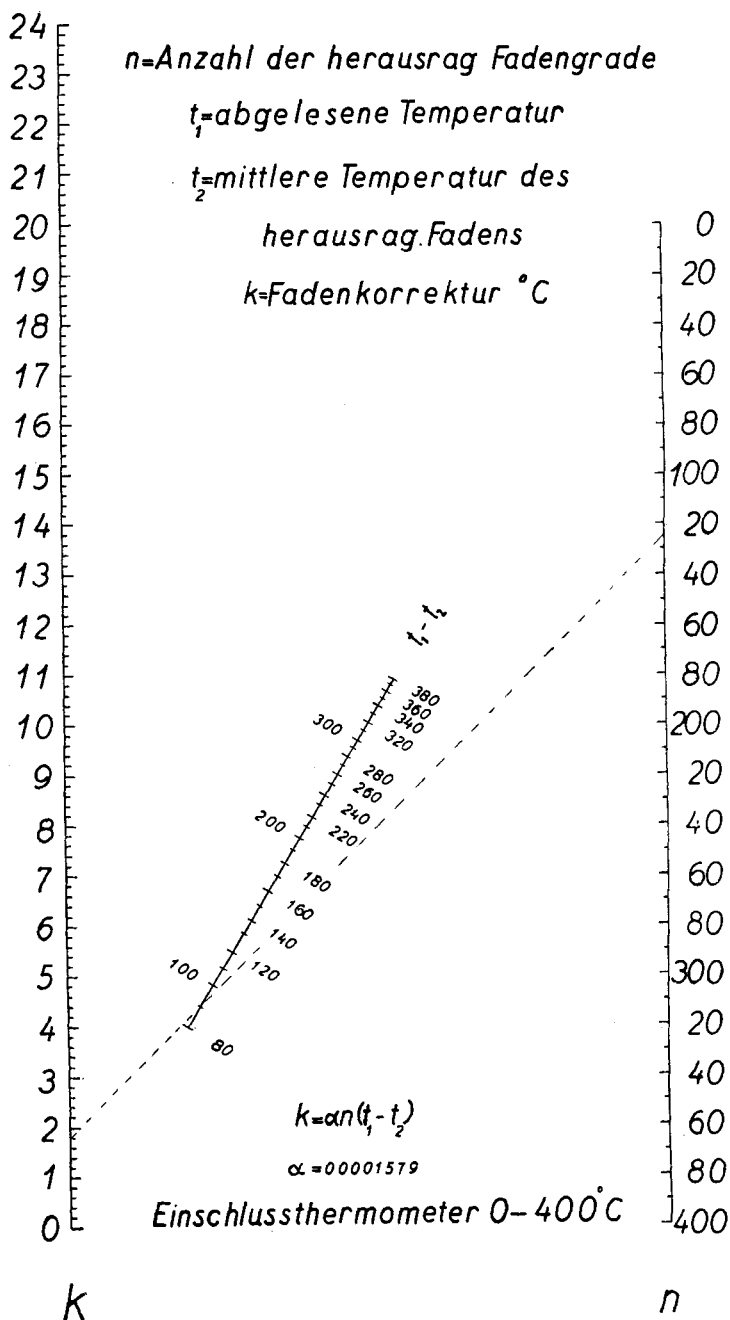
Der Schmelzpunktsblock eignet sich in gleicher Weise für die Bestimmung hoher und niedriger Schmelzpunkte. Er kann von dem Werkstattemeister des Physikalischen Instituts I der Technischen Hochschule zu Darmstadt, Hrn. Karl Sting, bezogen werden.

Substanz	Kurzes Thermo- meter abgelesen	Einschluß- Thermometer		korrig. Wert
		abgelesen	Korrektur	
Naphthalin, dopp. subl.; Schmp. 80°	—	79.1°	+ 0.8	79.9°
Fluoren, Schmp. Beilstein: 115°, Chem.- Kalender: 116°	—	113.0°	+ 1.8	114.8°
Phthalimid, Schmp. Beilstein: 233.5°, Chem.-Kalender: 238°	238.2°	231.5°	+ 6.9	238.4°
Indoxylrot, Schmp. 212°	—	205.8°	+ 6.3	212.1°

Die erhaltenen Werte sind durchaus zufriedenstellend. Die Ermittlung des Schmelzpunktes kann demnach in einer für den Experimentator völlig ungefährlichen Weise mit einem geringen Aufwand an Zeit und Gas sehr genau erfolgen.



Tafel 1.



Tafel 2.