

Erzeugung hoher Vakua für chemische und physikalische Zwecke¹⁾.

Von Dr. ERNST ERDMANN.

(Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a. S.)

Eingeg. 7./3. 1904.

Das Verfahren zur Erzeugung hoher Vakua, welches ich beschreiben will, ist zunächst für das Laboratorium bestimmt. Es ist dazu flüssige Luft erforderlich. Ich möchte indessen seine künftige technische Verwendbarkeit in der angewandten Chemie und Physik für nicht unwahrscheinlich halten, wenn erst der Zeitpunkt gekommen ist, wo man flüssige Luft überall und so wohlfeil haben kann, wie jetzt die flüssige Kohlensäure.

Die praktische Bedeutung der Vakuumerzeugung ist den meisten chemischen Industriezweigen bekannt, welche mit Destillationen zu tun haben. Sie beruht darauf, daß der Siedepunkt durch Verringerung des Druckes sinkt, so daß bei Destillation unter vermindertem Druck häufig an Brennmaterial und Zeit gespart, der Destillationsapparat geschont, vor allen Dingen aber unerwünschte Zersetzung vermieden wird. Dadurch wird Qualität und Quantität des Destillates oftmals eine bessere.

Im Laboratorium verwendet man zu Vakuumdestillationen gewöhnlich die Wasserstrahlpumpe. Indessen kann man mit dieser handlichsten und einfachsten aller Luftpumpen kein höheres Vakuum erzielen, als im Sommer etwa 15 mm und im Winter, wenn das Leitungswasser kalt ist, 8 mm. Nicht selten sind die Fälle, in denen für wissenschaftliche Arbeiten sowohl wie in der Technik höhere Vakua gebraucht werden.

Aus dem Gebiete der angewandten Physik erinnere ich hier an die evakuierten Glühlampen, die Röntgenapparate und die Hittorfschen Röhren zur Erzeugung von Kathodenlicht, deren Druck höchstens einige Tausendstel Millimeter betragen darf, sowie an die Weinholdschen Vakuumgefäße zur Aufbewahrung von flüssiger Luft.

Im chemischen Laboratorium ist es häufig von Vorteil, hohe Vakua auf leichte und bequeme Art zu erzeugen, zur Vermeidung von Zersetzungen bei der Destillation, oder um überhaupt eine Destillation zu ermöglichen. Der Siedepunkt hochsiedender Substanzen, wie Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, welche unter gewöhnlichem Druck

etwa um 350°, teilweise unter Zersetzung sieden, fällt durch Verminderung des Druckes von 750 mm auf 15 mm um ca. 125°, er fällt abermals um 75 bis 80°, wenn auch die letzten 15 mm des Druckes entfernt werden, und nur einige Hundertstel Millimeter bleiben.

Unter den chemischen Industrien ist es namentlich die Industrie der ätherischen Öle, welche hohe Vakua zur Destillation gebraucht. Aber auch sonst werden sehr hochsiedende Substanzen, wie z. B. die Anilide hochmolekularer Fettsäuren (Stearinsäure) unter Verwendung hohen Vakuums im Großen destilliert. In solchen Fällen verwendet man kostspielige, mechanisch wirkende Luftpumpen, wie die Geryksche Ölpumpe, im Laboratorium auch die Quecksilberluftpumpe. Um die Verbesserung der letzteren hat sich Prof. Georg Kahlbaum²⁾ verdient gemacht, und es sind unter Verwendung der Quecksilberluftpumpe auch auf chemischem Gebiete schöne wissenschaftliche Resultate erzielt worden, namentlich von Prof. F. Krafft³⁾ in Heidelberg. Die Quecksilberluftpumpe hatte ich gleichwohl für chemische Zwecke wenig geeignet. Sie bleibt ein langsam arbeitender, zerbrechlicher Apparat, welcher bei chemischen Destillationen durch eindringende Dämpfe leicht verunreinigt wird. Der praktische Chemiker arbeitet nicht gern mit ihr.

Die Art der Vakuumerzeugung für chemische Zwecke, welche ich zu beschreiben habe, beruht auf der Beobachtung, daß die Tension des Kohlendioxyds bei der Temperatur der flüssigen Luft nur sehr gering ist. Füllt man ein Gefäß mit reinem Kohlendioxyd, schließt es luftdicht ab und kühlt einen kleinen Teil seiner Fläche mit flüssiger Luft, so kondensiert sich das Gas sehr schnell, und das Gefäß ist bei mäßigen Dimensionen in einer Minute evakuiert.

Hauptbedingung des Gelingens ist natürlich ein reines, luftfreies Kohlendioxyd. Ich versuchte zuerst, flüssige Kohlensäure des Handels zu verwenden. Das Gas, welches die Kohlensäurebomben lieferten, war aber nicht rein genug. Ich bezog die Bomben direkt von der Aktiengesellschaft für Kohlensäureindustrie in Leipzig-Mockau. Das Gas, welches sie lieferten, enthielt, auch nach langem Abblasen, konstant 0,75 Vol.-% alkalionlöslicher Gase. Es ist dies nur dadurch zu erklären, daß flüssige Kohlensäure

²⁾ Vergl. Wiedem. Ann. 53, 199; Anal. Chim. (IV) 6, 590; 8, 466; Z. anorg. Chem. 29, 177. —

¹⁾ Eine Demonstration des geschilderten Verfahrens wurde in der Sitzung des Bezirksvereins Sachsen-Anhalt vom 6./12. 1903 durchgeführt, vergl. auch B. 36, 3456.

³⁾ Berl. Berichte 28, 2583; 29, 1316, 2240; 32, 1623; 36, 1690; vergl. auch Berl. Berichte 37, 95, woselbst Krafft eine Modifikation des von mir hier beschriebenen Verfahrens angibt.

Luft auflöst⁴⁾. Feste Kohlensäure liefert reines Kohlendioxydgas.

Bequemer erhält man es aus Marmor und Salzsäure in dem Kippischen Apparat. Wenn auch das so dargestellte Kohlendioxyd nicht absolut luftfrei zu sein scheint, so kommt doch der durch eine minimale Verunreinigung bedingte Fehler praktisch nicht mehr in Betracht, wenn man sich eines Kunstgriffes bedient, welcher gleichzeitig bezweckt, die Luft aus allen Teilen des Apparates möglichst schnell durch Kohlensäureanhydrid zu verdrängen. Hierfür benutze ich die Evakuierung durch eine Wasserstrahlpumpe, wie sie fast jedes Laboratorium besitzt.

des Kohlendioxydentwicklungsapparates und der Wasserstrahlpumpe.

Das aus dem Kippischen Apparate entwickelte Gas wird durch Schwefelsäure und Chlorealcium getrocknet, die Luft wird aus diesen Apparaten gleich nach der Beschickung vollständig durch Kohlendioxyd verdrängt und h_1 dann geschlossen.

Man evakuiert nun den Destillationsapparat nebst Volumometer bei geschlossenem Hahn h_1 mit der Wasserstrahlpumpe auf 30—35 mm, schließt h_2 und läßt durch h_1 Kohlendioxyd eintreten. Sobald keine Gasblasen mehr durch die mit Schwefelsäure beschickte Trockenflasche gehen, wird h_1 ge-

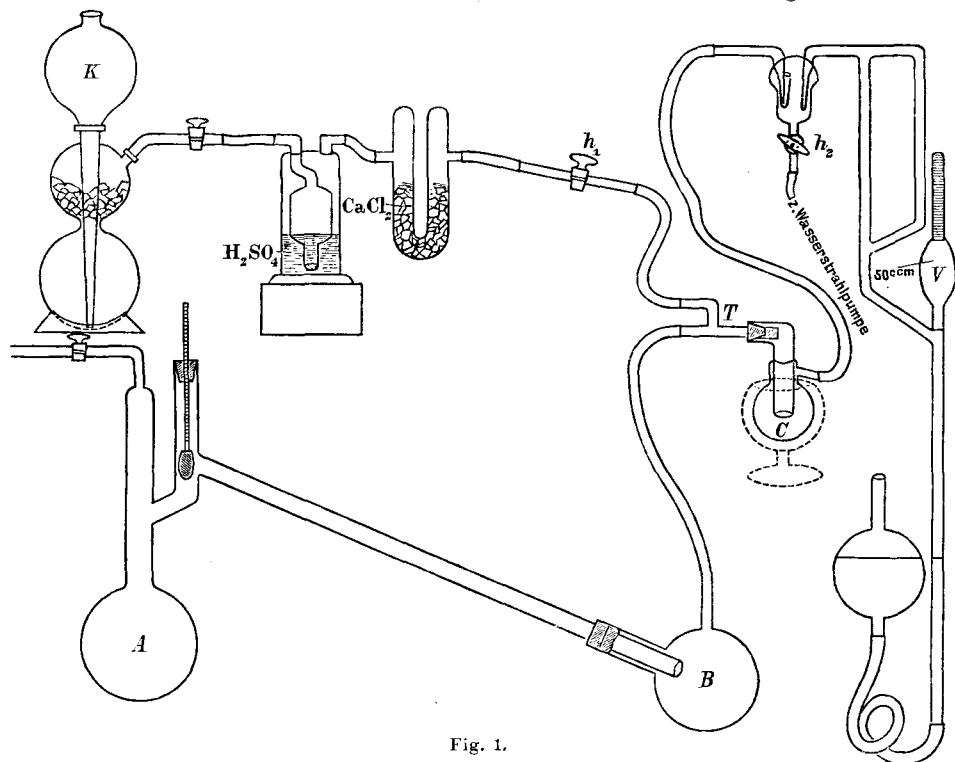


Fig. 1.

In seiner einfachsten Form ist demnach mein Apparat zur Destillation von Substanzen im hohen Vakuum so zusammengesetzt, wie es Fig. 1 veranschaulicht.

A ist ein Destillationskolben, B eine Vorlage, C eine kleine mit flüssiger Luft zu kühlende Kugel.

Durch das T-Stück T steht der Destillationsapparat einerseits mit dem Kohlensäureentwicklungsapparat K, andererseits mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung. Zum Messen des Druckes ist das Volumometer von Mac Leod V eingeschaltet. Die Glashähne h_1 und h_2 gestatten die Abspernung

geschlossen, h_2 wieder geöffnet und nun von neuem evakuiert.

Das Füllen mit Kohlendioxyd und Evakuieren wird dreimal wiederholt, zuletzt wird auf 20—25 mm Druck evakuiert. Die Operation, welche nur in abwechselndem Öffnen und Schließen zweier Hähne besteht, vollzieht sich einfach und schnell; beträgt das Gesamtvolumen der zu evakuierenden Apparate 1500 ccm, so hat eine gute Wasserstrahlpumpe auch bei mäßigem Wasserleitungsdruck in drei bis höchstens vier Minuten den Druck auf 30 mm herabgesetzt⁵⁾. Da das Füllen

⁴⁾ Und zwar ergab die Analyse, daß dieses rückständige Gas eine etwas andere Zusammensetzung hatte, als Luft, es enthielt 24,1 Vol.-% O, während Luft nur 20,9 Vol.-% O enthält.

⁵⁾ Bei dem Evakuieren wurde die Beobachtung gemacht, daß die mit Kohlendioxyd gefüllten Gefäße sich erheblich schneller durch die Wasserstrahlpumpe auspumpen ließen, als wenn sie mit Luft gefüllt waren.

mit Kohlendioxyd nur den Bruchteil einer Minute erfordert, so nimmt die ganze Manipulation 14—18 Minuten in Anspruch, bei kleineren Destillationskolben kürzere Zeit. Wird nunmehr das Kölbchen *c* in ein Weinholdsches Gefäß mit flüssiger Luft getaucht, so sinkt der Druck binnen einer Minute auf weniger als 0,5 mm, gewöhnlich 0,2—0,3 mm. Saugt man zum vierten Male Kohlendioxyd ein und evakuiert, so sinkt der Druck unter 0,1 mm. Der niedrigste Druck, den ich abgelesen habe bei Verwendung von Kautschukschläuchen und Stopfen zur Verbindung, betrug 0,026 mm. Viel weiter kommt man aber, wenn man den Kautschuk ganz ver-

wenigen Tausendstel Millimetern herstellen. Evakuiert man in der geschilderten Weise eine Hittorfsche Röhre, so erzeugt die elektrische Entladung in derselben Kathodenstrahlen: die Röhre erstrahlt in gelbgrünem Lichte. Bei sorgfältigem Evakuieren kann man sogar das Kathodenlicht wieder zum Verschwinden bringen. Das Vakuum wird dann so vollständig, daß die elektrische Entladung überhaupt kaum noch hindurchgeht.

Es ist eine bemerkenswerte Erscheinung, daß bei der Temperatur der flüssigen Luft, d. h. bei ca. -192° , die Tension einer Substanz so gering wird, welche, wie das Kohlendioxyd, bei -79° siedet, also durch

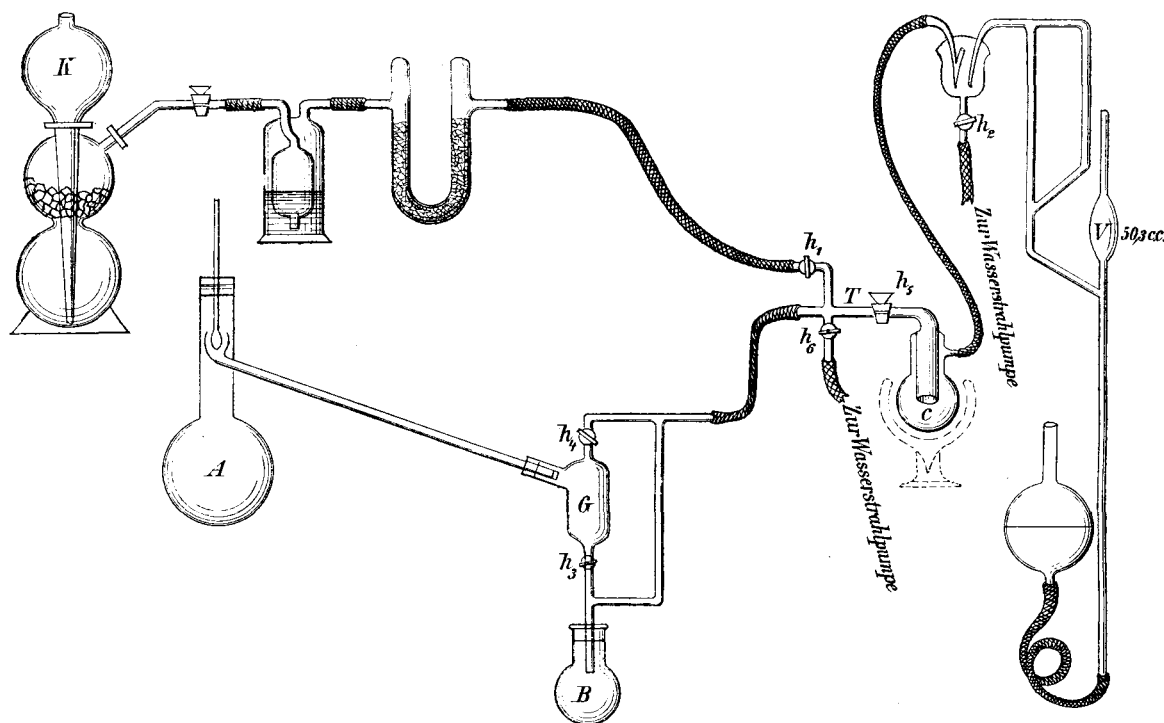


Fig. 2.

meidet und sich auf reine Glasverbindungen beschränkt. Zu diesem Zweck schmilzt man das zu evakuierende Glasgefäß direkt an das Volumometer an. Z. B. lassen sich so die Vakuumgefäße zur Aufbewahrung flüssiger Luft schnell und mit vorzüglichem Effekt evakuieren⁶⁾. Denn man kann auf diese Weise ohne Schwierigkeit ein Kathodenlichtvakuum, d. h. ein Vakuum von $\frac{1}{1000}$ oder

flüssige Luft nur um etwa 113° unter diesen Siedepunkt abgekühlt ist.

In den unteren Regionen der Temperaturskala hat ein bestimmtes Temperaturintervall z. B. von -180° bis -190° einen viel erheblicheren Einfluß auf die Tension flüchtiger Substanzen, als es für das gleiche Intervall von 10° bei gewöhnlicher Temperatur der Fall ist.

⁶⁾ Für diesen speziellen Zweck ist übrigens die vollständige Evakuierung entbehrlich, wenn man den Isolierraum der doppelwandigen Weinholdschen Gefäße mit reinem Kohlendioxyd füllt und mit der Wasserstrahlpumpe auf 20 mm Druck evakuiert. Sobald dann flüssige Luft in solch ein Gefäß gegossen wird, schlägt sich das Kohlendioxyd an der Innenwand des Isolierraumes nieder und es entsteht in letzterem Kathodenlichtvakuum.

Die Kühlfläche braucht nur klein zu sein, um das in diesem Apparatsystem verteilte Kohlensäuregas zu kondensieren. Bei einem mit Gas unter Atmosphärendruck erfüllten Gesamtraume von 1,3 l genügte schon das Eintauchen eines Zylinderchens von 10 ccm Inhalt und 25 qcm Kühlfläche in flüssige Luft, um das Vakuum zu erzeugen, welches der Tension des Kohlen-

dioxyds bei -192° entspricht. Immerhin wird die Schnelligkeit der Vakuumherzeugung beeinträchtigt durch eine gar zu kleine Kühlfläche. Denn die feste Kohlensäure ist ein sehr schlechter Wärmeleiter: hat sie die innere Wandung der Kühlfläche vollständig mit einer dicken Schicht überzogen, dann geht die weitere Kondensation nur langsam vor sich.

Wenn man den gewünschten niederen Druck erreicht hat, kann man in aller Ruhe destillieren, ohne daß sich der Druck ändert, vorausgesetzt, daß sich nicht etwa durch Zersetzung der Substanz permanente Gase entwickeln.

Zum Fraktionieren im hohen Vakuum wird der Destillationsapparat praktischerweise mit einer Wechselvorlage versehen. Ich benutze zu diesem Zweck eine Vorrichtung von Gabriel und Bertrand⁷⁾ und gebe dem Apparat dann die in Fig. 2 skizzierte Form.

Das Gefäß G, in welcher die Substanz zunächst hineindestilliert, läßt sich gegen die Vorlage B durch die Hähne h_3 und h_4 abschließen. Um eine neue Vorlage B_2 zu evakuieren, schließt man auch h_3 , läßt durch h_1 Kohlendioxyd ein und evakuiert mit der

Wasserstrahlpumpe durch h_6 . Nachdem h_1 und h_6 wieder geschlossen sind, öffnet man h_5 und hat nun sofort wieder Vakuum in der neuen Vorlage.

Die beschriebene Methode der Vakuumdestillation kann ich aus längerer Erfahrung für jedes Laboratorium, welches über flüssige Luft verfügt, warm empfehlen.

Die Verbindung der Teile des Apparates mit gutem Luftpumpenschlauch genügt für ein Vakuum von einigen Hundertstel Millimetern. Für höheres Vakuum ist von Gummiverbindungen ganz abzusehen, es sind dann, wenigstens für den Hauptteil des Apparates, in welchem die Vakuumherzeugung selbst stattfindet, feste Glasverbindung und gute Glasschliffe zu wählen.

Das Verfahren ist zuverlässig und — abgesehen von der flüssigen Luft — mit den

einfachsten Laboratoriumsutensilien ausführbar. Die flüssige Luft aber, welche in London schon weniger als 0,50 M pro kg kostet, dürfte auch in Deutschland immer leichter zugänglich werden.

Einige Beispiele der Vakuumdestillation organischer Substanzen gebe ich nachfolgend:

1. o-Nitrobenzoylchlorid, Siedepunkt bei 0,5 mm 105^o (Steighöhe der Dämpfe 85 mm). Das Destillat erstarrt beim Erkalten zu einer Kristallmasse vom Schmelzpunkt 20^o. Die Angaben von Claisen und Schadwell⁸⁾ und Claisen und Thompson⁹⁾, daß diese Substanz sich auch im Vakuum nicht destillieren lasse, gilt nur für ein minder gutes Vakuum.

2. Glycerin, Siedepunkt bei 0,056 mm 115—116^o (Steighöhe der Dämpfe 175 mm). E. Fischer¹⁰⁾ gibt an 143^o bei 0,2 mm.

3. 1,2 Naphtylendiamin, Siedepunkt bei 0,48 mm 150—151^o (Steighöhe der Dämpfe 85 mm). Dieselbe Substanz hat bei 13 mm den Siedepunkt 214^o.

4. p-Amidodiphenylamin, Siedepunkt bei 0,026 mm 155^o. Dieselbe Substanz hat bei 16 mm den Siedepunkt 222^o.

Der Siedepunkt des

Wassers liegt im Kathodenlichtvakuum natürlich weit unter seinem Gefrierpunkt. Man kann das im Vorlesungsversuch leicht zeigen, wenn man in einem Glasgefäß von nebenstehender Form (Fig. 3), welches in der Kugel k Wasser enthält, nach dem beschriebenen Verfahren durch das Röhrchen r ein gutes Vakuum erzeugt und r dann abschmilzt. Wird die leere Kugel k in flüssige Luft getaucht und dadurch die Wasserdampftension entfernt, so erstarrt das Wasser in k unter Aufwallen zu Eis von sehr niederer Temperatur, welches allmählich in die leere Kugel hinüber sublimiert. Das Wasser hat jetzt seine dem geringen Druck entsprechende Siedetemperatur angenommen.

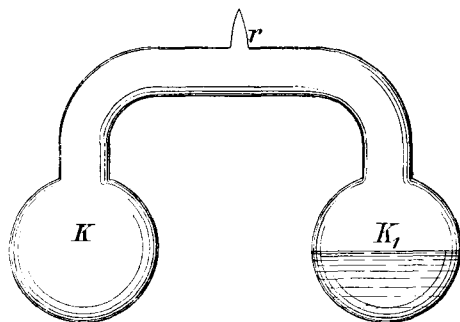


Fig. 3.

⁸⁾ Berl. Berichte 12, 351.

⁹⁾ ebenda, 1943

¹⁰⁾ Berl. Berichte 35, 2162.

⁷⁾ Chem. Centralbl. 1903, II, 611.

Über Pyridinbasen im Braunkohlenteer sind in dieser Z. wiederholt sehr aner kennenswerte Arbeiten aus den Laboratorien der Sächsisch-Thüringischen A.-G. für Braunkohlenverwertung zu Halle a./S. erschienen. Vergl. 1903 12 und 1904 523. Zu ihrer Ergänzung sei mir die Bemerkung erlaubt, daß ich das Vorkommen von Pyridinbasen im Braunkohlenteer — meines Wissens zuerst — bereits im Jahre 1887 festgestellt habe, als ihre Einführung als Brannwein denaturierungsmittel gesetzlich vorgeschrieben wurde. Ebenfalls um diese Zeit ist ihre technische Gewinnung in den mir unterstellten Fabriken eingeführt worden. Die in

den amtlichen Vorschriften verlangte Wasserlöslichkeit und vorgeschriebenen Siedezahlen engen die im Braunkohlenteer vorhandene ohnehin sehr geringe Menge geeigneter Basen so sehr ein, daß die Fabrikation bald aufgegeben werden mußte. Besonders nachdem auch der Verbrauch der höher siedenden Anteile zum Zwecke der Anthracenreinigung aufgehört hat. Auf der Weltausstellung in Brüssel 1888 zeigten die A. Riebeck'schen Montanwerke neben druckdestilliertem Petroleum aus Fettsäurerückständen auch Proben reiner Pyridinbasen aus Braunkohlenteer.

Webau (Fabrik) 16. April 1904

Krey.

Sitzungsberichte.

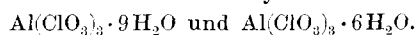
Russische physikalisch-chemische Gesellschaft zu Petersburg.

Sitzung den 4./17. 3. 1904.

N. N. Beketoff spricht über Radium, als Vermittler zwischen echtem, wägbarem Stoffe und Lichtäther. Der Verf. meint, daß die chemische Energie allein nicht genügen kann, um den großen Verlust an Energie, die von Radium stetig in Form von Strahlung und Wärme abgegeben wird, zu erklären. Die Energie muß vielmehr immerwährend zum Radium von außen gebracht werden; da aber weder Licht, noch Wärme oder Elektrizität zur Wirkung von Radium nötig sind, sucht der Verf. die Quelle dieser Energie im Äther, dessen Partikeln doch wahrscheinlich Gewicht haben und, von den verschiedenen Licht- oder elektromagnetischen Schwingungen abgesehen, noch sehr große lebendige Kraft in sich aufgesammelt halten (einem Gase gleich, dessen Molekeln, außer Wind und Schall, noch ihre eigene fortschreitende Bewegung besitzen). Diese Kraft kann sich nur dann äußern, wenn die Ätherpartikeln irgendwie aufgehalten werden, wie es möglicherweise eben durch die Radiumatome auch stattfindet. Hierbei können sich die Ätherpartikeln zu höheren, mehr komplizierten Atomen, d. i. zum gewöhnlichen Stoffe (wie Helium oder Emanation) kondensieren. So könnten wir zur Luft 1—0,5% Wasserstoff zugeben, in diese Luft ein Stück Platinmohr bringen und dessen Temperatur mit einem Thermometer messen. Sie wäre höher in dem Platinmohr, als in der umgebenden Luft, wie auch Radium wärmer als die umgebenden Körper bleibt. Auch einige andere Metalle würden die Oxydation des Wasserstoffs hervorrufen, doch die Mehrzahl der Metalle bliebe inaktiv, und so würde sich Platin als „radioaktiv“ erweisen. — A. Ssaposchnikoff macht Mitteilung über die Tension und Zusammensetzung der Dämpfe der Mischungen von Salpetersäure (Spez. Gew. 1,48) und Schwefelsäure bei 25°. Bei einem großen Gehalt an Schwefelsäure (70 und mehr Proz.) enthalten die Dämpfe außer HNO₃ auch N₂O₅. — Derselbe Forscher hat in Gemeinschaft mit M. Borssoff die Zersetzung von Nitrozellulose unter ihrer Entflammungstempe-

ratur studiert. Die Nitrozellulose wurde, nach A. Mittasch¹⁾, mit reinem Sand vermischt, in kleinen Glaszylindern bis 150° 24 Stunden erwärmt und die sich entwickelnden Gase in einem kleinen Gasometer gesammelt und analysiert.

A. Ssaposchnikoff spricht weiter über die Mikrostruktur von Zinn, welches bei der Elektrolyse von Zinnchlorür abgeschieden wird. Um die sich bildenden schönen Kristalle aus der Lösung unverletzt herauszubringen, nimmt der Verf. die Elektrolyse in einer flachen photographischen Küvette vor, in die eine Glasplatte gebracht wird. Wenn man die Elektroden an die beiden Seiten der Platte legt, bilden sich auf der Oberfläche der Platte Kristalle von Zinn, die man dann mit der Platte zusammen herausnimmt. — Über die Wärmekapazität der wässrigen Lösungen ist eine Mitteilung von G. Kalikinsky eingegangen. — Petrenko-Kritschenko und Taziewsky haben die Geschwindigkeit der Abspaltung von Brom mittels Zinkstaub von Äthylen-, Propylen-, Trimethylen- und Methylpentamethylenbromid studiert; am schnellsten reagiert Propylen-, dann Äthylenbromid, beide anderen Körper nur viel langsamer. Die Untersuchung wird fortgesetzt. — D. Dobrosseroff berichtet über chloresäures Aluminium und dessen Hydrate



Das Salz wurde durch Mischen von Baryumchlorat mit Aluminiumsulfat dargestellt und konnte nur in Form der oben erwähnten Hydrate isoliert werden. Beim vorsichtigen Erwärmen tritt Bildung von Chlordioxyd und Verpuffung ein, beim schnellen wird Chlor ruhig abgeschieden, wahrscheinlich unter Bildung von basischem überchloresäuren Salz. Ein mit der Lösung von Aluminiumchlorat benetztes Papier färbt sich durch Anilindämpfe erst intensiv blau und dann langsam sehr schmutzig-grün. — M. Konowaloff und Ssentschikowsky haben beim Nitrieren von primären Nitroparaxylol in der Kälte mit Salpetersäure die Dinetroverbindung

¹⁾ Diese Z. 1903, 929.