

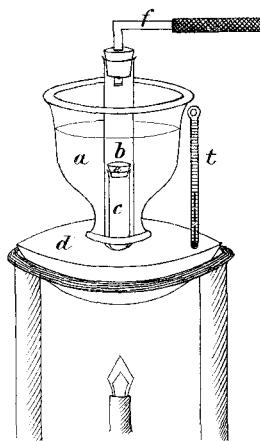
Ein neuer Sublimationsapparat.

Mitteilung aus dem pharmazeut. Institut der Universität Jurjew-Dorpat.

Von V. Schkowrow.

(Eingeg. d. 12./10 1906.)

Bekanntlich dient als bestes und oft als einziges Reinigungsverfahren flüchtiger fester Körper die Sublimation. Als elementarste Apparate für diese Zwecke können zwei Schalen von gleicher Größe, deren Ränder sich decken, dienen. Für feinere Arbeiten sind zu verschiedener Zeit verschiedene Vorrichtungen vorgeschlagen worden. Im Jahre 1889 schlug Brühl¹⁾ als Sublimationsapparat eine doppelwandige Metallschale, bei welcher in der Mitte sich eine Öffnung für einen Tiegel, in dem sich die zu sublimierende Substanz befand, vor. Der Metallsteller wird durch eine Glasglocke (16 cm im Durchmesser) gedeckt, in welcher sich die sublimierende Substanz ablagern soll. Krafft²⁾ seinerseits empfiehlt einen Apparat, welcher seiner Konstruktion nach sehr kompliziert und wahrscheinlich



teuer ist; in demselben kann man auch bei Luftverdünnung sublimieren. Da dieser Apparat durch keine Firma in den Handel gebracht wird, muß man annehmen, daß er keine weite Verbreitung gefunden hat. Vor kurzem empfahl Rüber seinen³⁾ Apparat.

Dieser Apparat stellt zwei Glaszyylinder vor, die aneinander gelegt sich mit den Rändern berühren. Die zu sublimierende Substanz kommt auf den Boden des unteren Zylinders, der durch ein Uhrgläschen gedeckt wird, welches zum Auffangen des

Sublates dient. Am oberen Ende des Zylinders ist ein Glasröhrchen angeschmolzen, welches zur Regulierung des Druckes im Apparat dienen kann. Diesen Apparat benutzte auch ich. Das Unbequemste an ihm ist seine Größe, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet; die Substanz schlägt sich an der ganzen Fläche des Zylinders nieder und ist dann schwer zu sammeln. Nachdem ich diese Unzulänglichkeiten selbst erfahren mußte, gelang es mir, einen neuen, sehr bequemen und einfachen Sublimationsapparat zu konstruieren. Mein Apparat besteht aus einer Glasglocke mit einem Tubus (a), in ihrer Öffnung wird ein Reagensrohr (b) befestigt; die Glocke selbst dient, nach oben gekehrt, als Kühler. Das Ende des befestigten Reagenszylinders geht durch einen Kork und wird in ein Bad (d) gebracht. Auf den Boden des Reagenszylinders kommt ein Röhrchen (c), welches die zu sublimierende Substanz (je nach der Menge desselben wird das Rohr und der Reagenszylinder größer oder kleiner gewählt) enthält; das Röhrchen wird mit einem porösen Kork (e) (Kreide, ungebranntes Tonplättchen) oder Pergamentpapier verschlossen. Der äußere Reagenszylinder wird mit einem Kork, durch den eine gebogene Glasröhre geht, zugestopft. Falls die Sublimation unter verminderterem Druck erwünscht ist, wird die Glasröhre (f) mit einer Wasserluftpumpe verbunden, falls unter gewöhnlichem Luftdruck gearbeitet wird, wird an das Rohr ein Chlormalziumrohr befestigt, um den Eintritt von Feuchtigkeit zu verhüten. Dieser einfache Apparat wird, je nachdem, wie hoch die Temperatur sein muß, um den Körper zu sublimieren, in dieses oder jenes Bad gebracht, natürlich taucht nur das untere Ende des Reagenszylinders ein. Am besten benutzt man ein Bad aus Wasser, Öl oder Woodschem Metall, da dabei am leichtesten die Temperatur durch ein an den Apparat angebrachtes Thermometer (t) kontrolliert werden kann. In die Glasglocke wird, um die sublimierende Substanz abzukühlen, Wasser oder, falls nötig, eine Kältemischung gebracht.

Wie ersichtlich, kann man erstens in meinem Apparat die kleinste Menge sublimieren (2—3 mg), wenn erwünscht aber auch sehr große Quantitäten, falls natürlich der Apparat selbst vergrößert wird, zweitens wird der Verlust an Substanz ganz vermieden, drittens kann man mit ihm unter verminderterem Druck arbeiten, viertens kann die Temperatur reguliert werden und fünftens kann er auch in dem kleinsten Laboratorium zusammengestellt werden.

Dorpat, 24. Sept. 1906.

Sitzungsberichte.

Tübinger chemische Gesellschaft.

Sitzung vom 22./11. 1906. Vorsitzender: E. Wedekind. R. Weinland: Über Verbindungen des fünfwertigen Chroms¹⁾.

1) Berl. Berichte 22, 238 (1889).

2) Berl. Berichte 28, 2583 (1895); 29, 2240 (1896).

3) Berl. Berichte 33, 1635 (1900).

1) Vgl. diese Z. 19, 1656 [1906].

E. Wedekind: Über die optische Isomerie bei Verbindungen des asymmetrischen Stickstoffes. Der Vortragende berichtet über weitere Aktivierungsversuche in der Reihe der asymmetrischen Ammoniumsalze; das optisch-aktive p-Phenetyl-methyl-allyl-benzyl-ammonium ist der erste Repräsentant einer neuen Reihe von aktiven Ammoniumbasen, und zwar wurde die l-Base durch fraktionierte Krystallisation des d-Camphersulfonates als

schwerer löslicher Anteil erhalten. Die Molekular-drehung des aktiven Kations ergibt sich zu $-11,1^\circ$, während das Jodid in Chloroformlösung $[M]_D = -6,6^\circ$ zeigt. Die entsprechende o-Anisidinbase ließ sich bisher nicht spalten; dagegen konnte E. Fröhlich, welcher auch die ebengenannten Versuche ausgeführt hat, ein aktives Äthyl-methyl-phenyl-benzylammoniumjodid darstellen, welches viel höhere Drehwerte ($[M]_D$ in $\text{CHCl}_3 = +189,2^\circ$) aufweist, als H. O. Jones²⁾ für dasselbe Salz gefunden hat; für die zahlreichen Fraktionierungen, die erforderlich waren, diente ein kaltes Gemisch von Chloroform und Äther. Die Größe des Drehungsvermögens ist in ausgesprochener Weise von der Natur des Lösungsmittels abhängig: Chloroformlösungen drehen stärker als alkoholische Lösungen; erstere zeigen die Erscheinung der Autoracemisation. Da jüngst auch die Isolierung des entsprechenden aktiven N-Butylsalzes gelang, so liegt jetzt eine vollständige Reihe von Homologen aktiver Ammoniumbasen vor. In Gemeinschaft mit Otto Wedekind ist dem Vortragenden nach vielen vergeblichen Bemühungen auch die Isolierung eines cyclischen aktiven Ammoniumsalzes gelungen; das optisch-aktive Methyl-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodid ist optisch außerordentlich labil;

die Autoracemisation vollzieht sich schon in methylalkoholischer Lösung in 5—10 Minuten, also mit einer Geschwindigkeit, die etwa 100—150mal größer ist, als die in den bisherigen Fällen beobachteten Racemisationsgeschwindigkeiten.

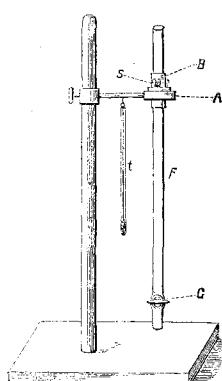
E. Wedekind: *Über kolloidales Zirkonium* (zum Teil nach Versuchen von S. J. Lewis). Bei der Reduktion von Zirkonkaliumpfluorid mit metallischem Kalium in einem besonderen zu diesem Zweck konstruierten Vakuumapparat erhält man einen Teil des Zirkoniums in kolloidaler Form. Die Lösung ist in der Durchsicht gelbgrau, im auffallenden Lichte grau-opaleszierend, kann durch Dialyse von Elektrolyten befreit werden und ist gegen gewisse Elektrolyte, welche ein Metall mit hohem Atomgewicht enthalten, sehr beständig. Das Hydrosol des Zirkoniums wird durch kolloidales Silber gefällt und wandert im elektrischen Potentialgefälle zur Kathode; die Partikelchen sind also positiv geladen. Die von H. Siedentopf ausgeführte ultramikroskopische Untersuchung ergab die Anwesenheit von zwei Sorten von Teilchen (etwa 14 Mill. im Kubikmillimeter), die sich durch verschiedene Größe und Beweglichkeit unterscheiden; im übrigen erinnert das ultramikroskopische Bild an das des Bredigischen Platinhydrosols.

Referate.

II. 9. Firnisse, Lacke, Harze, Klebmittel, Anstrichmittel.

E. Valenta. Ein einfacher Apparat zur Bestimmung der Zähflüssigkeit von Firnissen. (Chem.-Ztg. 30, 583 [1906].)

Der Apparat besteht aus einem 63 cm langen zylindrischen Glasrohre F, dessen innerer Durchmesser etwa 13 mm beträgt. An das Rohr, welches am oberen Ende offen ist, ist ein Glashahn G, dessen Bohrung 10—11 mm Durchmesser beträgt, angeschmolzen. Das Rohr ist am obersten Teile in einer federnden Messinghülse H festgeklemmt, welche zwei senkrecht, zur Rohrachse angeordnete Stahlschneiden S trägt. Mit diesen Schneiden ist das Glasrohr in einer aus zwei beweglichen Ringen bestehenden Aufhängevorrichtung so aufgehängt, daß die Rohrachse stets eine lotrechte Lage annimmt. Zur Eichung des Apparates wird die Fallzeit einer Kugel in Wasser und dann in Rizinusöl von 20° durch mehrere Versuche ermittelt. Zu diesem Zwecke wird das Fallrohr mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt und die 9 mm im Durchmesser



so aufgehängt, daß die Rohrachse stets eine lotrechte Lage annimmt. Zur Eichung des Apparates wird die Fallzeit einer Kugel in Wasser und dann in Rizinusöl von 20° durch mehrere Versuche ermittelt. Zu diesem Zwecke wird das Fallrohr mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt und die 9 mm im Durchmesser

haltende Silberkugel fallen gelassen. Als Zeitmesser bei Ermittlung der Fallzeit dient ein Metronom, welches in der Minute auf 120 Schläge gestellt ist. Nachdem die Kugel das Rohr passiert hat, wird dieselbe durch Drehung des Hahnes bei oben mit dem Daumen geschlossenen gehaltener Öffnung des Fallrohres, in eine untergestellte Schale fallen gelassen, das Rohr mit der betreffenden Flüssigkeit aufgefüllt usw. und der Versuch einige Male wiederholt. Als Durchschnittsfallzeit ergab sich für Wasser 1", für Rizinusöl 33". Auf Rizinusöl = 1 bezogen, wurden mit reinen Leinölfirnissen folgende Resultate erhalten:

	Fallzeit bei 20° C.	Rizinusöl = 1
Rizinusöl	1	
Firnis für Kupferdruck, dünn geblasen	1,45	
Firnis für Kupferdruck, gekocht	1,64	
Lithographenfirnis, dünn	2,06	
" mittel	10,33	
" stärker	11,81	
" strengh	60,00	
" strengh, andere Sorte	61,21	
Blattgoldfirnis	80,00	

Der Apparat soll besonders den Bedürfnissen der graphischen Gewerbe entgegenkommen, in denen die Zähflüssigkeit der verwendeten Leinölfirnisse bei gewöhnlicher Temperatur eine große Rolle spielt. Übrigens eignet er sich auch zur Bestimmung bei anderen Temperaturen, wenn man das Fallrohr F mit einem Heizmantel umgibt. — Der Apparat wird von der Firma J. Rohrbeck in Wien I, Kärntnerstraße 59, angefertigt.

Liesche.

²⁾ J. chem. soc. 85, 225 (1904).