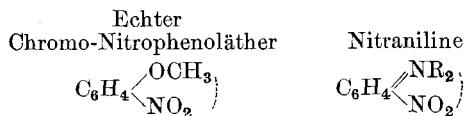
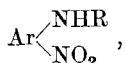


optische Untersuchung nachgewiesen haben, nicht richtig sein; auch hier dürfte der wahre Chromophor durch eine intramolekulare Reaktion zwischen den beiden stickstoffhaltigen Gruppen gebildet werden, so daß man die Formel der Nitraniline analog wie die der gelben Nitrophenoläther schreiben kann:



Die Isomerieverhältnisse der Nitraniline werden auch noch dadurch kompliziert, daß von einem Nitranilin von der Form

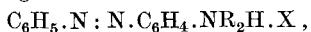


das ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. Julius verdanke, sogar vier Formen, zwei gelbe und zwei rote, aufgefunden worden sind.

Zum Schluß sei diesen noch unerklärten Chromoisomeren eine neuentdeckte hinzugefügt, die sicher eine Strukturisomerie ist.

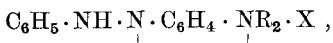
Die Salze aus Aminoazobenzolen bestehen, wie ich mit Herrn Hilscher fand, je nach den Reaktionsbedingungen, der Natur der Base und der Säure in zwei zwar leicht ineinander überführbaren, aber doch scharf gesonderten Reihen; es existieren nämlich:

1. Orangefarbene echte Azosalze



stabilisiert als $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{X}$, optisch charakterisiert durch ein Azobenzol ähnliches Spektrum.

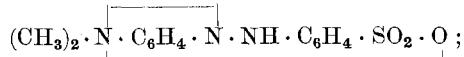
2. Violette chinoide Salze



optisch charakterisiert durch ein chinoides Bandenspektrum.

Auch die lange diskutierte Frage nach der Ursache des Farbenwechsels des Helianthins wird dadurch endgültig beantwortet: die gelben Alkalosalze sind natürlich Azosalze

$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{Me}$, der freie violette Farbstoff ist ein inneres chinoides Salz



die rote Farbe in saurer wässriger Lösung ist ebenfalls durch chinoide Salze bzw. Ionen bedingt, die, wie durch quantitative optische Messungen ermittelt wurde, sich mit den gelben Azosalzen bzw. deren Ionen im Gleichgewicht befinden.

Diese „Chromoisomeren“ sind wohl die besten Stützen der von mir vertretenen chemischen Theorie der Körperfarbe; denn hiernach wird ohne Veränderung der quantitativen Zusammensetzung und der Molekulargröße eines Stoffs die Körperfarbe erwiesenermaßen durch chemische Umlagerung verändert, bzw. erzeugt. Danach sind wohl auch alle intensiven Farbenänderungen, die durch anscheinend sehr einfache chemische Veränderungen, z. B. Salzbildung, Ätherifikation, Ionisation usw. hervorgerufen werden, tatsächlich von tiefer

eingreifenden chemischen Veränderungen (Umlagerungen oder Anlagerungen) begleitet und durch letztere hervorgerufen.

Endlich weisen die hier nur in Kürze angedeuteten Erscheinungen darauf hin, daß man mit Hilfe des Lichts auch in den dunklen Bau der Moleküle am tiefsten hineinzuleuchten vermag, daß man also z. B. mittels der neuentdeckten, noch unerklärten, aber zweifellos erklärbaren Chromoisomeren die feinsten Verschiedenheiten und mittels der Chromotropie die feinsten Veränderungen der Moleküle wahrnehmen und verfolgen können wird.

Über eine Ursache der Zerstörung von Platingefäßen.

Von W. C. HERAEUS.

Nach Versuchen von Dr. W. GEIBEL.

(Eingeg. d. 3/10. 1907.)

Immer und immer wieder ereignet es sich, daß Platintiegel trotz angeblich vorschriftsmäßiger Behandlung nach kurzem Gebrauch zerstört werden. Wenn auch die Zahl dieser Fälle im Vergleich zu der verkauften Tiegel sehr gering ist, so muß es doch das Bestreben einer Platinfirma sein, ihr Möglichstes zur Aufklärung der Ursachen beizutragen. Manchmal läßt sich an Hand der gegebenen Auskünfte nachweisen, daß die Zerstörung des Tiegels doch auf unrichtige Behandlung zurückzuführen ist; die Mehrzahl der Fälle aber bleibt unAufgeklärt, und die Schuld wird dann gewöhnlich von Seiten des Abnehmers der angeblich schlechten Qualität des Platins zugeschoben. Um diesen Vorwurf zu entkräften, lasse ich seit Jahren eine Statistik über den Verkauf von Platintiegeln führen. Die erschmolzenen Barren Tiegelplatin werden fortlaufend nummeriert, und die Anzahl der aus jedem einzelnen hergestellten und verkauften Tiegel, die Namen der Käufer und etwa einlaufende Reklamationen notiert. Eine Zusammenfassung des Materials der letzten Zeit ergibt folgendes Bild:

Aus 20 Barren wurden durchschnittlich 150, im ganzen also ca. 3000 Tiegel verkauft. Es liegen 12 Reklamationen ein, die sich auf 20 Tiegel beziehen. In einem Falle ergab es sich, daß in dem Tiegel eine Substanz erhitzt war, die ihn zerstören mußte; er wird im folgenden nicht berücksichtigt. Die übrigen 11 Reklamationen verteilen sich auf 9 Barren, und zwar treffen auf einen Barren nie mehr als 2 Reklamationen. Daraus geht klar hervor, daß die Beschaffenheit des Platins keine Schuld tragen kann. Wenn z. B. aus einem Barren an 120 Abnehmer 178 Tiegel geliefert wurden, und die einzige einlaufende Reklamation einer Superphosphatfabrik klagt, daß alle 6 gesandten Tiegel nach kurzer Zeit unbrauchbar wurden, so ist es klar, daß hier besondere Umstände zur Zerstörung der Tiegel geführt haben müssen.

Es wird nun nie gelingen, für alle Fälle eine befriedigende Erklärung zu geben, man muß aber versuchen, möglichst alle in Betracht kommenden Gründe aufzufinden. Leider läßt sich in 5 von den

angeführten 11 Fällen nicht ersehen, zu welchen Zwecken die Tiegel benutzt wurden. In 3 Fällen war Phosphat, in einem Arsenat, in 2 Silicat gebrüht worden. Auf die Möglichkeit der Zerstörung der Tiegel bei Phosphatanalysen durch die Dissoziation des ausgetriebenen Ammoniaks machte ich schon 1902 aufmerksam¹⁾. Aber auch das Glühen von solchen Substanzen, die man als völlig ungefährlich zu betrachten gewohnt ist, kann unter ungünstigen Umständen zu einer Zerstörung des Platins führen. So ist mir ein Fall bekannt, in dem eine große Platinschale beim Schmelzen von Sulfat rissig wurde. Einen Grund, der beim Glühen von Platingefäßen in Bunsenbrennern stets für die Zerstörung in Betracht kommen kann, falls reduzierbare Substanzen gebrüht werden, will ich in den folgenden Zeilen besprechen.

Bekanntlich darf man einen Tiegel nicht in den inneren Kegel einer Bunsenflamme bringen; dagegen ist man gewohnt, den äußeren Kegel als vollkommen ungefährlich zu betrachten. Man kennt aus der Lötrohranalyse den äußeren Flammenraum als Oxydationsraum und ist leicht geneigt, den ganzen oberen Flammenkegel gedankenloser Weise damit zu identifizieren. Nun enthält aber auch dieser äußere Kegel noch unverbrannten Wasserstoff. Nach den Untersuchungen von H a b e r²⁾ verbrennt im inneren Flammenkegel ein Teil des Gases mit Hilfe der von unten zugeführten Luft. Am Rande des Innenkegels stellt sich das Wassergasgleichgewicht zwischen H_2 , CO , H_2O und CO_2 ein, das der dort herrschenden Temperatur entspricht. Im ganzen äußeren Flammenraume kann keine weitere Verbrennung stattfinden, da kein Sauerstoff mehr vorhanden ist — H a b e r macht darauf aufmerksam, daß in diesem Flammteil nie gasanalytisch Sauerstoff nachgewiesen wurde; die Gase gelangen also unverändert in den äußeren Flammenmantel, und dort erst findet die vollständige Verbrennung statt.

Nun diffundiert Wasserstoff bekanntlich durch Platin³⁾. Erhitzt man also den Tiegel nicht über der Flamme, sondern in ihrem oberen Teil, wie man das zur Erzielung einer hohen Glühtemperatur stets tut, so hat der Wasserstoff Gelegenheit, durch den Tiegel zu diffundieren. Ferner weiß man, daß der diffundierte Wasserstoff besonders energisch wirkt, gleichsam als befände er sich in naszierendem Zustand⁴⁾. Befindet sich also im Tiegel eine reduzierbare Substanz, deren Reduktionsprodukte den Tiegel angreifen, so wird die Zerstörung des Tiegels eintreten müssen. Die Zeit, in der dies geschieht, wird sehr von den Versuchsbedingungen abhängig sein. So hängt z. B. die Menge des in der Flamme vorhandenen Wasserstoffs von ihrer Temperatur, also von der Konstruktion des angewandten Brenners und vom Gasdruck ab.

Zur Prüfung der Richtigkeit dieses Gedankenganges wurde eine Reihe von Versuchen angestellt.

¹⁾ Diese Z. 15, 917 (1902).

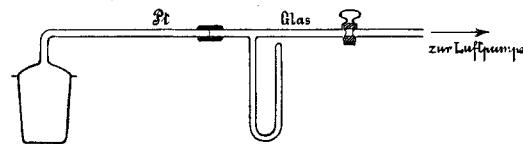
²⁾ Thermodynamik technischer Gasreaktionen, S. 282ff.

³⁾ Vgl. z. B. Sieverts, Z. physikal. Chem. 60, 199. Dasselbst weitere Literatur.

⁴⁾ Das. S. 201. Winkelmann, Drudes Ann. 8, 388; 19, 1045.

Zunächst galt es, nachzuweisen, daß tatsächlich Wasserstoff aus der Flamme durch das Platin diffundiert. Die bekannte Tatsache, daß von allen Gasen einzig dem Wasserstoff dieses Diffusionsvermögen zukommt⁵⁾, gestattet, diesen Nachweis auf manometrischem Wege zu erbringen⁶⁾.

Der verwandte Platintiegel war besonders starkwandig, da die gewöhnlichen Tiegel beim Erhitzen und Evakuieren von der Luft eingedrückt wurden. In dem luftdicht aufgeschweißten Deckel befand sich ein rechtwinklig umgebogenes längeres Platinrohr, das mit der Quecksilberluftpumpe durch Siegellack luftdicht verbunden wurde. Vor dem abschließenden Hahn war ein abgekürztes Manometer angeschmolzen. Es wurde mit Quecksilber gefüllt, da die mit diesem erreichbare Meßgenauigkeit für den qualitativen Nachweis der Diffusion ausreichte und quantitative Messungen wegen ihrer Abhängigkeit vom Gasdruck und der Beschaffenheit des gerade verwandten Tiegels zwecklos erschienen.



Zunächst wurde festgestellt, daß der Apparat luftdicht war. Der Druckanstieg betrug in 4 Stunden nur 2 mm. Beim Erhitzen des auf Röntgenvakuum leergepumpten Tiegels in einem elektrischen Tiegelofen zeigte sich keine meßbare Druckzunahme; ebenso wenig trat eine solche ein, wenn der Tiegel über einer Bunsenflamme erhitzt wurde, deren Spitze 2 cm von seinem Boden entfernt war. Ganz anders aber, wenn der Tiegel in die Flamme gebracht wurde. Beim Erhitzen im oberen Flammen teil stieg der Druck in 5 Minuten um $1\frac{1}{2}$ mm. In den nächsten 5 Minuten trat keine Änderung mehr ein; das Gleichgewicht zwischen dem Wasserstoff innerhalb und dem außerhalb des Tiegels hatte sich also schon eingestellt. Natürlich würde eine weitere Diffusion stattfinden, sobald der diffundierende Wasserstoff durch einen reduzierbaren Körper verbraucht würde. Wurde die Flamme entfernt, so fiel der Druck wieder, der Wasserstoff diffundierte nach außen zurück. Als der Tiegel 2 Minuten im inneren Flammenkegel erhitzt wurde, stieg der Druck um 4,5 mm; da der innere Kegel viel mehr Wasserstoff enthält, war dieses Resultat zu erwarten. Der Versuch wurde nicht länger fortgesetzt, weil der Boden des Tiegels berußt wurde. Sobald der Tiegel wieder in den oberen Flammenkegel kam, fiel der Druck (in 3 Minuten) auf 1,5 mm, das andere Gleichgewicht stellte sich ein.

Wie schon erwähnt, waren quantitative Versuche nicht beabsichtigt, doch zeigt eine einfache Überschlagsrechnung, daß die Menge des diffundierenden Wasserstoffs pro Stunde einige Zehntelmilligramme beträgt. Es galt nun nachzuweisen, daß dieser Wasserstoff besonders starke reduzierende

⁵⁾ Sieverts, Z. physikal. Chem. 60, 199.

⁶⁾ Während der Ausführung der Versuche fand ich, daß Löwenstein (Z. physikal. Chem. 54, 715) in einer ähnlichen Versuchsanordnung die Diffusion des Wasserstoffs durch Platin zur Messung der Dissoziation des Wasserdampfes benutzt hat.

Wirkung zeigt, und daß bei Anwesenheit von Substanzen, deren Reduktionsprodukte das Platin angreifen, eine Zerstörung des Tiegels eintritt. Diesem Nachweis galten die folgenden Versuche.

1. ca. 4 g Eisenoxyd wurden in dem offenen Platintiegel im elektrischen Ofen ausgeglüht, dann der Deckel aufgeschweißt und der Tiegel im äußeren Kegel des Bunsenbrenners unter fortgesetztem Evakuieren geäugt. Nach 5 Stunden wurde bemerkt, daß der Tiegel das Vakuum nicht mehr hielte, er war also schon zerstört. Beim Öffnen zeigte es sich, daß er im Innern, besonders am Boden, kry stallinisch geworden war. Das geäugte Eisenoxyd entwickelte beim Übergießen mit Salzsäure Wasserstoff, war also teilweise zu Metall reduziert worden.

2. Um zu versuchen, ob auch solche Substanzen, die schwer reduzierbar sind, und die man unbedenklich im Tiegel glühen würde, von dem diffundierenden Wasserstoff reduziert werden können, wurden in zwei weiteren Versuchen $MgSO_4$ und Na_2SO_4 in einem neuen Tiegel geäugt.

Das in gleicher Weise wie das Eisenoxyd 10 Stunden unter fortwährendem Evakuieren geäugte $MgSO_4$ entwickelte mit Salzsäure H_2S , war also teilweise zu Sulfid reduziert worden. Das Tiegelinnere war unbeschädigt, es ist ja auch nicht zu erwarten, daß das nicht schmelzende MgS den Tiegel angreifen sollte.

Das Natriumsulfat wurde in dem offenen Tiegel entwässert und geschmolzen und dann im geschlossenen Tiegel geäugt. Nach einer Versuchsdauer von 6 Stunden entwickelte es mit Salzsäure zwar keinen H_2S , aber SO_2 ; es war also nur Reduktion zum Sulfit eingetreten. Bei stärkerer Diffusion oder längerer Versuchsdauer erscheint auch eine Reduktion zu Sulfid möglich.

3. Um schließlich auch einen der Fälle zu berücksichtigen, die in der Praxis häufig vorkommen, und bei denen eine eintretende Reduktion zur Zerstörung des Tiegels führen muß, wurde der Tiegel mit geäugtem $Mg_2P_2O_7$ beschickt. Ein siebenstündiges Glühen im Bunsenbrenner ergab kein Resultat, beim Öffnen des Tiegels zeigte es sich, daß er nicht gelitten hatte. Vermutlich war die Temperatur zu niedrig. Das bestätigte sich, als das Erhitzen in einem kräftigen Teclubrenner vorgenommen wurde. Nach wenigen Stunden brach das Gasableitungsrohr an der Stelle durch, wo es nicht mehr mit der Flamme in Berührung kam. Die Bruchstelle zeigte das typische Aussehen des Phosphorbruchs; beim Öffnen des Tiegels zeigte es sich, daß sein Boden fast unverändert war, dagegen waren die Seitenwände nach oben zu immer stärker angegriffen, und der Deckel war vollständig kristallinisch geworden. Ein Stückchen des Rohres von der Bruchstelle wurde aufgelöst und auf Phosphor geprüft; mit Ammoniummolybdat wurde eine wenn auch geringe, so doch deutliche Fällung erhalten. Die besondere Art der Zerstörung in diesem Falle erklärt sich aus den Versuchsbedingungen. Der durch den diffundierenden Wasserstoff aus dem Phosphat entstehende Phosphor destilliert durch das fortwährende Absaugen an die kälteren Teile des Apparates und übt erst hier seine zerstörende Wirkung auf das Platin aus.

Die ausgeführten Versuche zeigen, daß einem Platingefäß auch das Glühen im oberen, gewöhnlich

als ungefährlich betrachteten Flammenraume gefährlich werden kann, dann nämlich, wenn die durch den diffundierenden Wasserstoff entstehenden Reduktionsprodukte den Tiegel angreifen. In solchen Fällen wird ein elektrisches Glühen dem in der Flamme vorzuziehen sein. Selbstverständlich sind die Versuchsresultate nicht so zu deuten, als wäre nun der Grund für alle sonst unerklärten Fälle gefunden, in denen ein Platingefäß brüchig wird; wohl aber enthalten sie den Hinweis auf ein Moment, das zumal bei langen fortgesetzten Glühungen oft mitspielen muß.

Die Druckmessung bei der Vakuumdestillation.

Von HERMANN J. REIFF-Wetzlar.

(Eingeg. d. 11./6. 1907.)

Bei der immer mehr in Aufnahme kommenden Destillation im hohen Vakuum ist es verständlich, daß die dazu notwendigen Apparate, Hochvakuum-pumpen¹⁾ und Meß- bzw. Kontrollapparate in den Formen, wie sie sich bei einzelnen Untersuchungen in der Praxis bewährt haben, in den Fachblättern zur Kenntnis der Interessenten gebracht werden.

Zur Kontrolle und Verfolgung des Ganges einer Vakuumdestillation ist es von großem Werte, den Druck, der im Destillationsapparate noch vorhandenen Luft, ebenso den Druck des Dampfes des Destillates, sowie den gesamten im Apparat herrschenden Druck zu kennen. Wie diese drei Größen während der Destillation in einfacher Weise und unter Verwendung eines keineswegs komplizierten Apparates gemessen werden können, habe ich seinerzeit gezeigt (cf. Chem. Zeitschr. 4, 426 [1905]).

Ein dem von mir damals beschriebenen Apparat ähnliches Instrument ist etwas später von den Herren A. Wohl und M. S. Losanitsch in den Ber. Berichten 38, 4149 (1905) beschrieben worden. Nach dieser Zeit hat Herr L. Ubbelohde an verschiedenen Stellen eine von ihm verwandte Apparatur beschrieben, z. B. in dieser Z. 19, 753 (1906); 20, 321 (1907).

Meine Priorität bzgl. der Verwendung einer gewöhnlichen Barometerprobe in Kombination mit der Kompressionsdruckmessung zum Zweck der Luft- und Dampfdruckbestimmung ist in der späteren Abhandlung anerkannt. Auf die von Herrn Ubbelohde für sich in Anspruch genommene Priorität betr. die Messungen mit der Kompressionsmethode allein ist zu bemerken, daß vom physikalischen Standpunkte aus diese Methode in bezug auf die Zuverlässigkeit ihrer Resultate stark anzuzweifeln ist.

Herr Wohl hat in der obengenannten Abhandlung auf den Vorteil seines Instrumentes hauptsächlich in der Richtung hingewiesen, daß dieses deshalb besonders reinlich und dicht sei, weil alle Verbindungen und alle Teile, mit denen das Hg in Berührung kommt, nur aus Glas bestehen.

¹⁾ Die bei meinen Untersuchungen angewandte und bewährte Pumpe werde ich demnächst beschreiben.