

Die teuere Gelatine anstatt des billigen Leims zum Leimen zu nehmen, wäre nur Verschwendug, jedoch bei dem geringen Bedarf im Haushalt und für gelegentliche Fälle spielt die Preisfrage keine Rolle, und für bessere Zwecke hat man bisher auch schon Gelatine (sogenannten Gelatineleim) verwendet, besonders bei hellen Materialien, wenn es galt, die Leimstellen möglichst wenig sichtbar werden zu lassen.

Auf dem Gebiet „Leim und Gelatine“ harrt noch vieles der Forschung und Aufklärung. So ist, um nur ein Beispiel herauszutreifen, das Molekulargewicht des Glutins noch nicht einwandfrei festgestellt, denn die von verschiedenen Seiten dafür angegebenen Zahlen weichen noch erheblich voneinander ab. Fast durchweg wird das Säurebindungsvermögen für diesen Zweck herangezogen. Paal kommt zu der Zahl 878—960, nach Berras nehmen 833 g Gelatine 1 Mol HCl auf. Guttenberg maß diese Eigenschaft mittels der Phloroglucin-Vanillinreaktion und gelangte zu dem Verhältnis 788—1 Mol HCl. Procter hat den Wert 839 erhalten. Ich habe mich mit dem gleichen Gegenstand befaßt und beste Gelatine unter Verwendung eines hochempfindlichen Congopapiers als Indicator mit Salzsäure und Schwefelsäure titriert und bin bei verschiedenen Proben übereinstimmend zu den Zahlen 968 bzw. 961 gekommen, was sich mit dem Maximalwert Paals ziemlich gut deckt. Will man zu ganz genauen Zahlen gelangen, so muß man von möglichst reinem Gluten ausgehen. Absolut reines Gluten herzustellen, dürfte wohl noch nicht gelungen sein, da die letzten Reste von Salzen, Elektrolyten, hartnäckig festgehalten werden; solche lassen sich aber durch eine Aschenbestimmung bei der Berechnung leicht eliminieren.

Zur Reinigung genügt, wenn man hochklassige Gelatine verwendet, die<sup>1)</sup> einen Erstarrungspunkt von etwa 30° hat, das mehrfache Auslaugen mit reinem Wasser von etwa 10°, den man zur Verhütung von Zersetzung stets etwas Chloroform zusetzt. Die Verunreinigungen gehen dabei bis auf geringe Reste in die Waschwässer über, und wenn dann die so vorbehandelte Gelatine vorsichtig in üblicher Weise möglichst rasch und bei ziemlich niedriger Temperatur wieder getrocknet wird, so gelangt man zu einem einwandfreien Material. Daß für die analytischen Arbeiten die Feuchtigkeit der lufttrocknen Gelatine, die durchschnittlich 10—12 %, bei feuchter Witterung noch mehr, beträgt, berücksichtigt werden muß, sei nur nebenbei bemerkt.

Nimmt man eine etwas geringere Qualität Gelatine, so muß man, um die organischen Verunreinigungen zu entfernen, noch die Fällung mit Alkohol einschalten. Dabei ist wichtig, daß dies nicht nach dem Auslaugen der Elektrolyte geschieht, denn bei Abwesenheit dieser bleibt die Fällung aus. Bei einem ohne Berücksichtigung dieser Tatsache vorgenommenen größeren Versuch war es mir trotz Zugabe großer Mengen Alkohol nicht möglich, die Fällung herbeizuführen; bei Tannin verhält es sich ja ebenso.

Die anderen vorgeschlagenen Reinigungsmethoden scheinen mir wenig geeignet, auch zu umständlich und teilweise nicht ganz einwandfrei zu sein, denn bei einigen ist die Behandlung des Materials eine geradezu gewaltsame, die eine Gelatine eben nicht verträgt.

[A. 43.]

## Neue Apparate.

### Apparat zur fraktionierten Destillation im Vakuum.

Von Dr.-Ing. Dr. rer. pol. K. Würth, Schlebusch.

Aus dem Umstand, daß Jantzen<sup>1)</sup> in seinem Vortrag über methodische Ausgestaltung der fraktionierten Destillation die Anwendung eines Destillieraufsatzen mit Vakuummantel als Neuerung empfiehlt, ersehe ich, daß die von mir im Jahre 1903 gemachte Arbeit<sup>2)</sup> über Fraktionieraufsätze und meine darin angegebenen Apparate nicht allgemein bekanntgeworden sind. Ich habe damals mehrere Formen hergestellt, da die für niedere Temperaturen geeigneten Vorrichtungen bei höheren Temperaturen aus verschiedenen Gründen nicht brauchbar sind und bei Anwendung von verminderter Druck andere Anforderungen gestellt werden, als bei gewöhnlichem Luftdruck.

Die für hochsiedende Substanzen (bis 340°, 15 mm) ausprobierte Ausführung, die inzwischen noch verbessert wurde, indem die früher verwendeten Metalleinsätze ganz ausgeschaltet sind, zeigt die Fig. 1.

Am Hals des Kolbens A ist eine Röhre D angeschnitten, die als Fraktionieraufsatz ausgebildet ist. Der Kolbenhals selbst dient zum Einsetzen der Kapillare mit Thermometer nach Anschütz.

In der Röhre D befinden sich die Einsätze B, die den Zweck haben, die Berührung der aufsteigenden Dämpfe mit dem rückfließenden Kondensat möglichst innig zu gestalten. Sie sind herausnehmbar, ihre Form ist aus den Figg. 1 und 2 ersichtlich. Der Raum zwischen der durch ein Sieb oder eine Spirale gebildeten Oberfläche und dem oberen Ende des U-Röhrchens wird nach dem Einsetzen in den Aufsatz D mit Glasperlen oder Stücken aus Glasrohr gefüllt. Um das Springen der aus Glas hergestellten Einsätze bei plötzlichem Erhitzen auf sehr hohe Temperatur, wie sie die Destillation sehr hochsiedender Substanzen mit sich bringt, gänzlich auszuschließen, können dafür solche aus Quarzglas benutzt werden. Für chemisch indifferenten Substanzen können Einsätze aus Metall angewendet werden, die den Vorzug der völligen Unzerbrechlichkeit haben. Die Röhre D wird gegen Abkühlung durch einen Mantel H geschützt, der nach Art der Weinhold'schen Gefäße völlig evakuiert und innen verspiegelt ist. Er hat eine Schutzhülle aus Filz oder der gleichen. Damit der Mantel gleichmäßig aufsitzt, hat die Röhre D eine wulstartige Erweiterung C. Zwischen H und C befindet sich außerdem eine Scheibe aus Asbest, die einerseits das Springen des evakuerten Mantels bei plötzlichem Erhitzen verhindert, andererseits auch eine Luftzirkulation im Zwischenraum zwischen der Röhre D und dem Mantel H, der kaminartig wirken würde, ausschließt. Zu demselben Zweck wird auch am oberen Ende zwischen D und H

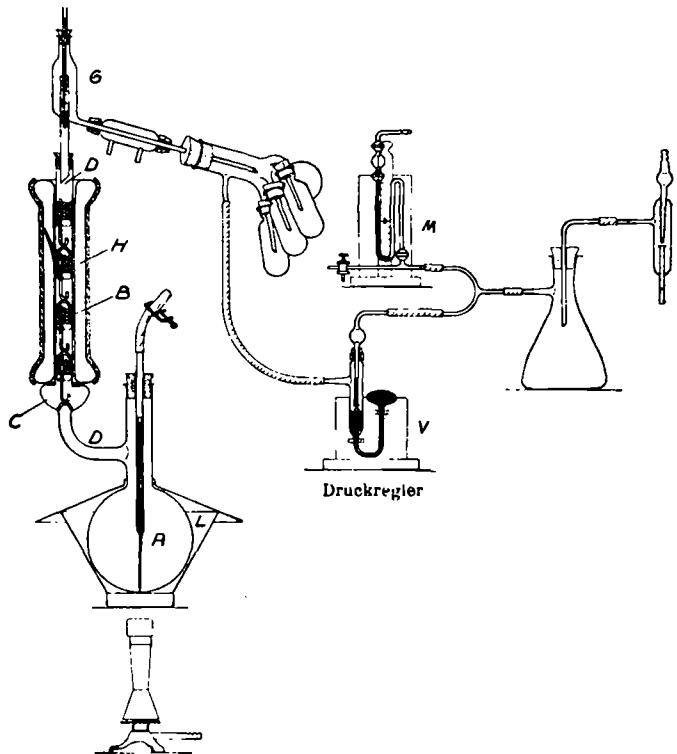


Fig. 1.

Asbestwolle eingedrückt. Das Erhitzen des Kolbens erfolgt bei hohen Temperaturen am zweckmäßigsten mittels eines Baboschen Siedeblechs, das zum Schutze gegen Wärmeverlust mit einem abnehmbaren Deckel versehen ist. Außerdem hat es sich vielfach als nötig erwiesen, den Kolbenhals und den unteren Teil des Rohres D durch Entwicklung mit Asbest gegen Abkühlung zu schützen. Die Festigung des Stutzens G im Rohr D mittels eines Schliffes hat sich nicht bewährt. Bei hohen Temperaturen ist ein Springen unvermeidlich. Dagegen zeigte sich, daß Korke besserer Qualität mit weiter Bohrung, bei denen also die Menge Korksubstanz sehr klein ist, eine vorzügliche Dichtung ergeben. Selbst wenn der Kork vollständig verkohlt ist, schließt er immer noch vakuumbdicht ab. Die geringen Mengen von Produkten trockener Destillation aus dem Kork können bei größeren Substanzmengen unbedenklich vernachlässigt werden. Als Vorlage eignen sich für Flüssigkeiten die bekannten Apparate von Anschütz, Meyer, Bredt u. a.

Bei der Destillation von Substanzen, aus denen feste Bestandteile herausfraktioniert werden, hat es sich als störend erwiesen, daß diese in den Röhren erstarrten und dort, wo sie durch Stöpsel gingen, ein Schmelzen nicht mehr möglich war. Deshalb hat sich die in der Fig. 3 gezeigte Vorlage als zweckmäßig erwiesen. Man arbeitet mit derselben in der Weise, daß man durch Abkühlung des Teiles M und schwaches Erwärmen der übrigen Teile der Vorlage dafür sorgt, daß die erste Fraktion erst in M fest wird. Sobald man eine Trennung der Fraktionen herbeiführen will, kühlte man N und besonders die Verbindungsstelle zwischen N und M ab. Hierdurch sammelt sich die zweite Fraktion in N. Will man wieder wechseln, so wiederholt sich das Abkühlen bei O und der Verbindungsstelle zwischen N und O. Die Verbindungsrohre P sind nötig,

<sup>1)</sup> Bei 10 % Lösung.

<sup>2)</sup> Z. f. ang. Ch. 36, 592 [1923].

<sup>2)</sup> K. Würth, Untersuchung eines Ölgasteers, Dissert. 1903; G. Schultz u. K. Würth, Journal für Gasbeleuchtung 1905, 125 ff.

damit bei Aufheben des Vakuums und Entleeren der Vorlage kein Zurückdrücken der Substanz von O in N und M stattfindet.

Der Apparat kann in verschiedenen Größen ausgeführt werden, insbesondere kann die Destillierkolonne den Bedürfnissen entsprechend länger oder kürzer gemacht werden. Zur Destillation von Steinkohlenteerölen mit einem Siedepunkt von 200–350° bei 15 mm hat sich ein Apparat von 500 g Kolbeninhalt und einer Destillierkolonne von etwa 35 cm Höhe vorzüglich bewährt.

Bei Fraktionierung eines schweren Teeröles, das bei gewöhnlichem Luftdruck zwischen 300 und 420° überging, wurden mit dem beschriebenen Apparat schon bei der ersten Destillation Destillate von großer Reinheit erreicht. So ging die Fraktion 180–190° (15 mm) bei Destillation unter gewöhnlichem Druck auch innerhalb 10° über, die Hauptmenge bei 317–322°, also innerhalb 5°. Die Fraktion 300–320° (15 mm) ergab bei gewöhnlichem Druck Siedepunkte von 450–476°, wobei aber Zersetzung eintrat.

Die Anordnung, daß der Destillieraufsatzt mit dem Kolben verschmolzen und der Verbindungsstutzen zum Kühler erst am oberen Ende der Kolonne mittels Kork eingesetzt ist, hat sich besonders bei hochsiedenden Substanzen als nötig erwiesen, weil es nicht möglich war, die Verbindung am Kolbenhals mit Kork dauernd vakuumdicht zu machen. Die Temperatur im Kolben ist natürlich viel höher als am oberen Ende der Kolonne und der Kork einer stärkeren Zerstörung ausgesetzt. Für niedriger siedende Öle wurde ein Destillieraufsatzt verwendet, bei dem der Vakuummantel direkt mit der Fraktionierröhre verschmolzen war. Dieser wurde in der üblichen Weise mit Kork in einen Kochkolben eingesetzt. Bei höheren Temperaturen war es jedoch unvermeidlich, daß an der unteren Verschmelzstelle Sprünge eintraten, die, meist mit freiem Auge kaum erkennbar, doch ermöglichten, daß Luft eindrang und das Vakuum aufgehoben wurde.

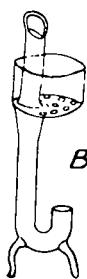


Fig. 2.

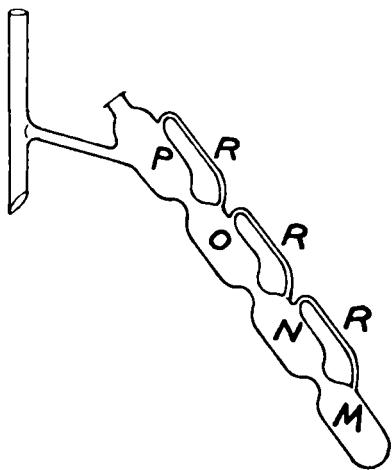


Fig. 3.

Der als selbständiger Teil ausgebildete abnehmbare Vakuummantel läßt sich natürlich für alle Arten von Destillationsaufsätzen verwenden, die eine zylindrische Oberfläche haben, wie dies bei den Anordnungen von H e m p e l, H a r t, B r a u n, Y o u n g u. a. der Fall ist. Als besonders geeignet hat sich die Verwendung von Körbchen aus Messingdraht erwiesen, die in allen den zahlreichen Fällen gebraucht werden können, wo es sich um Destillationen von Substanzen handelt, die indifferent gegen Messing sind. Die U-Röhren werden durch eine Verdickung so festgehalten, daß sich das obere Ende etwa 2 cm oder mehr über dem Boden des Körbchens befindet. Zur Verbesserung der Wirkung wird dieses mit Glasperlen oder Stücken aus Glasrohr gefüllt. Um das Herausnehmen zu erleichtern, ist ein Drahtbügel angebracht.

Die von mir seinerzeit durchgeföhrten umfangreichen Untersuchungen über die Wirkungsweise von Destillationsapparaten, die sich auf etwa 40 oder mehr Formen und Größen erstreckten, haben ergeben, daß die Y o u n g s c h e Anordnung auch aus anderen Gründen den meisten übrigen überlegen ist. Die von mir verwendete Anordnung vereinigt das Y o u n g s c h e Prinzip mit dem H e m p e l s c h e n und hat noch den Vorteil, daß man alle Größen bequem herstellen kann. Die Drahtkörbchen lassen sich leicht einschieben und halten durch die Elastizität des Gewebes so fest, daß sie an der gewünschten Stelle bleiben. Y o u n g benutzte Drahtnetzscheiben und bewirkte ein Festhalten durch Einschnürungen des Glasrohrs, wodurch aber eine nachträgliche Entfernung nicht möglich ist. Für Substanzen, die andere Metalle angreifen, empfiehlt Y o u n g eingeschmolzene Platinnetze, die aber heutzutage wohl kaum mehr in Frage kommen. Außerdem ist bei hochsiedenden Substanzen die Gefahr des Springens an den Einschmelzstellen sehr groß. Er empfiehlt seine Aufsätze allerdings nur für Substanzen von verhältnismäßig niedrigem Siedepunkt. Wie schon erwähnt, sind für Substanzen, die Metalle angreifen, die ganz aus Glas hergestellten Einsätze B bestimmt.

Die auswechselbaren Aufsätze haben noch den Vorteil, daß eine Beschädigung eines Teiles nicht den ganzen Apparat unbrauchbar

macht, und daß insbesondere nur die Röhren in verschiedenen Längen vorrätig gehalten werden brauchen, um Aufsätze von beliebiger Höhe zusammenzustellen. Die einfache äußere Form kommt auch dann sehr zu statten, wenn man aus irgendwelchen Gründen von der Verwendung der immerhin kostspieligen Vakummäntel abssehen will. Nicht in allen Fällen ist ja nötig, den höchsten Grad der Fraktionierung zu erreichen, oft genügt eine Isolation durch eine ruhende Luftsicht, die man durch Überschieben eines Kühlermantels und Abschluß mit Kork oder Gummi erhält. So konnten mit einem 1,80 m hohen Aufsatzt bei Verwendung eines solchen Mantels durch einmalige Destillation Benzol und Toluol nahezu vollkommen getrennt werden. Die Trennung war bei etwa gleicher Destillationsgeschwindigkeit eine wesentlich bessere, als bei der Anordnung, die F r i e d r i c h s<sup>3</sup>) in seinen Untersuchungen über Destillationsapparate beschrieb. Auch eine Luftverdünnung auf 15 mm, wie man sie durch die Wasserluftpumpe bequem erreicht, gibt, wie angestellte Versuche zeigen, sehr günstige Resultate. Ein Aufsatzt von 50 cm Höhe leistete bei Vakuumdestillationen bei niedrig siedenden Ölen (bis 57°, 15 mm) vorzügliche Dienste.

Bei dieser Gelegenheit sei auch auf den von mir seinerzeit konstruierten Druckregler (V in Fig. 1) hingewiesen. Er hat sich bei den ausgeführten Destillationen sehr gut bewährt. Wenn der Druck plötzlich fällt, wird die Destillation natürlich stark beschleunigt, so daß auch Substanzen mit höherem Siedepunkt übergehen. Eine Erhöhung des Luftdrucks im Apparat hat lediglich eine Unterbrechung der Fraktionierung zur Folge. Es ist also vor allem nötig, dafür zu sorgen, daß ein Fallen des Druckes unter eine bestimmte Grenze vermieden wird, die wohl meist bei 15 mm liegt. Fällt der Luftdruck im Apparat durch Erhöhung des Druckes in der Wasserleitung unter diesen Stand, so wirkt der Druckregler in der Weise, daß das Quecksilber in dem einen Schenkel steigt und die Absaugröhre abschließt. Sobald durch Eindringen der Luft durch die Kapillare oder die Verschlüsse der Druck im Apparat wieder höher wird als 15 mm, steigt das Quecksilber im Druckregler wieder zurück und die Luftpumpe kann wieder in Tätigkeit treten.

Die Apparate werden von der Firma J a n k e & K u n k e l, Fabriken chemischer Apparate, A.-G., Köln und Leipzig, hergestellt.

## Aus Vereinen und Versammlungen.

### Chemische Abteilung der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn.

Sitzung vom 19. 11. 1923. P. Pfeiffer: „Über den Rotholzarbstoff“ (nach Versuchen gemeinsam mit J. Oberlin). Vgl. Ber. 57, 208 [1924].

Sitzung vom 3. 12. 1923. H. Kapp: „Über die Verfahren zur Veredlung des Kalkstickstoffs“ (mit Versuchen).

Vortr. weist einleitend auf die mangelhafte physikalische Beschaffenheit des Kalkstickstoffs hin, die der Ausbreitung seiner Verwendung in der Landwirtschaft sehr hinderlich im Wege steht. Zahlreich sind infolgedessen die Versuche gewesen, entweder durch entstaubende Zusätze oder durch vollkommene Umarbeitung den Kalkstickstoff zu veredeln. Die hauptsächlichsten Verfahren, wie die Überführung in Ammoniak oder in Harnstoff, werden beschrieben und ihre Mängel gekennzeichnet. Als letzte Möglichkeit der Kalkstickstoff-Veredlung wird seine Umwandlung in cyanamidokohlen-sauren Kalk erörtert. Das Haupthindernis, das der Darstellung dieses Stoffes aus Kalkstickstoff bisher entgegenstand, nämlich der Übergang des Cyanamids in Dicyandiamid, ist durch die in Gemeinschaft mit Christopeit ausgeführten Arbeiten des Vortr. aus dem Wege geräumt worden. Aber erst Versuche in größerem Maßstabe können darüber entscheiden, ob sich die Umwandlung in cyanamidokohlen-sauren Kalk zu einem technisch brauchbaren Veredlungsverfahren für den Kalkstickstoff ausbauen läßt.

Sitzung vom 17. 12. 1923. P. Pfeiffer: „Über das Aussalzen der Aminosäuren“. Vgl. H. 133, 180 [1924].

H. R e i n b o l d t: „Anorganische Molekülverbindungen, bei denen die Bindung der angelagerten Moleküle durch einzelne, bestimmte Atome vermittelt wird“.

Vortr. ging bei seinen Untersuchungen aus von den im Jahre 1908 von V. Auger dargestellten Molekülverbindungen jodhaltiger Stoffe mit Schwefel, z. B.  $\text{AsJ}_3$ , 24 S;  $\text{SbJ}_3$ , 24 S, denen die allgemeine Formel  $\text{RJ}_n\text{S}$ , zukommt, oder  $\text{R}(\text{J...S}_n)$ , wenn man annimmt, daß die  $\text{S}_n$ -Moleküle an die einzelnen Jodatome gebunden sind. Da nun von Demassieux 1909 die Verbindung  $\text{SnJ}_4$ , 16 S beschrieben wurde, so besteht anderseits die Möglichkeit, daß hier Koordinationsverbindungen des Typus  $[\text{J}_3\text{Me}_6(\text{S}_8)_3]$  resp.  $[\text{J}_4\text{Me}_6(\text{S}_8)_2]$  vorliegen, die den von Hilpert dargestellten Verbindungen  $[\text{Br}_3\text{Me}_6\text{Ag}_3]$  entsprechen. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten mußte entschieden werden, da die erstgenannte Auffassung einen der selten beobachteten Fälle darstellt, wo addierte Moleküle an einzelne bestimmte Atome des addierenden Moleküls gebunden sind.

Als Untersuchungsmethode diente die thermische Analyse. Die Aufnahme der Erstarrungsdiagramme von  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{AsBr}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,

<sup>3</sup> Z. f. ang. Ch. 32, 340 [1919].