

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. II. Bemerkungen zur Vakuumtechnik.

Von Dr. KURT PETERS, Berlin.

Vorgetragen am 16. April 1928 in der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

(Eingeg. 9. Mai 1928.)

Die Herstellung von Glühlampen- und Entladungsröhren, von Thermosflaschen, Gleichrichtern, Verstärker- und Senderöhren (für drahtlose Telegraphie und Rundfunk), von Röntgenröhren usw. beruht auf der Vakuumtechnik, die ihrerseits ihre rasche Entwicklung den hohen Anforderungen der Technik verdankt. Eine große Zahl bedeutender wissenschaftlicher Erkenntnisse sind durch das Studium der Vorgänge im Vakuum und gasverdünnten Raum gewonnen worden; es sei nur an die vielen schönen Arbeiten der letzten Jahre erinnert, die uns die Kenntnisse über die Feinstruktur der Materie vermittelt haben.

Über die theoretischen Grundlagen der Vakuumtechnik gibt es ausgezeichnete Bücher¹⁾, in denen auch ausführliche Anleitungen zu experimentellen Vakuumarbeiten gegeben sind. In Lehrbüchern der Physik²⁾ und den bekannten Handbüchern über chemische Arbeitsmethoden³⁾ sind ebenfalls ganze Abschnitte der Vakuumtechnik gewidmet.

Im chemischen Laboratorium ist im Gegensatz zum physikalischen die Vakuumtechnik heute noch nicht in dem Maße verbreitet, wie es entsprechend den vielen Anwendungsmöglichkeiten zu erwarten wäre; und doch ist die apparative Ausführung von Vakuumarbeiten einfacher, als viele Chemiker annehmen. Als Anregung zur Benutzung dieser Methode wird die Beschreibung einer kleinen Auswahl gut bewährter Kunstgriffe und neuer spezieller Anwendungen im chemischen Laboratorium vielleicht nützlich sein.

Pumpen.

Man spricht von Hochvakuum, wenn die Größe der mittleren freien Weglänge der Moleküle, die mit zunehmendem Vakuum wächst, die Dimensionen der Leitungen oder Gefäße überschreitet, was je nach Art der verwendeten Gase und der Größe der Apparate bei 0,01 bis 0,0001 mm der Fall ist. Zur Erzeugung solcher Vakua stehen eine Reihe hochentwickelter Pumpentypen zur Verfügung. Die eigentlichen Hochvakuum Pumpen benötigen im allgemeinen ein Vorvakuum von 0,1 bis 20 mm, wodurch sich die nachgenannten Pumpen von selbst als zur Gruppe der Vorvakuum- oder Hochvakuum Pumpen gehörend klassifizieren.

Die Kolbenluftpumpe (von Otto v. Guericke 1635 erfunden) ist in verschiedenen Ausführungen auf größere Betriebe beschränkt (von Demonstrationsmodellen im physikalischen Unterricht abgesehen). Das zentrale, sogenannte „Hausvakuum“ in chemischen Laboratorien wird auch zumeist mit solchen erzeugt. Bei der Neueinrichtung von Laboratorien dürfte der Bau von

¹⁾ A. Götz, Physik und Technik des Hochvakuums, 2. Aufl., Vieweg & Sohn, Braunschweig 1926 (enthält ein 5 Seiten langes Verzeichnis über Originalliteratur). S. Dushman, Die Grundlagen der Hochvakuumtechnik. Deutsch von Berthold und Reimann. Verlag Springer, Berlin 1926.

²⁾ Siehe z. B. Grimsehl, Lehrbuch der Physik. Verlag Teubner, Leipzig.

³⁾ Handbuch der Arbeitsmethoden der Anorganischen Chemie (E. Tiede und F. Richter); siehe besonders die von Bergius, Schleede, Stähler, Vermehren, Krafft usw. bearbeiteten Abschnitte. Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für Organisch-Chemische Laboratorien. J. Houben, Die Methoden der organischen Chemie. Kurt Arndt, Handbuch der physikalisch-chemischen Technik.

zwei parallelen Vakuumleitungen zu empfehlen sein (wenn nicht die Anlage mehrerer kleiner Pumpen für einzelne Räume vorgezogen wird). Eine würde zum Absaugen größerer Gasmengen dienen; durch einen Dreiwegehahn an besonderen Arbeitsplätzen könnte dann zur anderen Leitung umgeschaltet werden, die bei genügend sorgfältiger Handhabung leicht auf 1 mm Quecksilbersäule gehalten werden könnte. Außer den verschiedenen rotierenden Ölpumpen wird als



Abb. 1.

Vorpumpe die Wasserstrahlpumpe am meisten angewandt. Abb. 1 zeigt ein neues Modell, das die Vorzüge der besten Glaswasserstrahlpumpe⁴⁾ mit denen einer Metallpumpe verbindet⁵⁾ und auch mit einem kleinen, sehr zuverlässigen Rückschlagventil V angefertigt wird. Gegen das Versagen von Wasserstrahlpumpen wegen zu geringen Wasserdruckes in oberen Stockwerken empfehle ich als letztes Mittel in gewissen Einzelfällen die Anbringung der Pumpe möglichst im Keller und das Hinaufführen eines Steigrohres (z. B. aus ein paar Längen Glasrohr mit Schlauchverbindung), das gleichzeitig das Rückschlagventil ersetzt.

Hochvakuum Pumpen arbeiteten früher fast ausschließlich nach dem Verdrängungsprinzip, wobei in der Geißlerpumpe zum erstenmal Quecksilber als mechanisch bewegte Masse gebraucht wurde. Zahlreiche Verbesserungen, von denen die Stocksche⁶⁾ sich besonders bewährt hat, bezweckten hauptsächlich ein automatisches Heben und Senken des Quecksilber-niveaus, das ursprünglich erhebliche Anforderungen an die Ausdauer des Experimentators stellte. Der Vorteil dieser Art von Pumpen, das geförderte Gas unter Atmosphärendruck auffangen zu können, ist der Grund, weshalb sie auch heute noch besonders für gasanalytische Untersuchungen unentbehrlich sind.

Bei den erwähnten, und auch bei der rotierenden Quecksilberpumpe nach Gaede (Gasuhrprinzip) ist das erreichbare Grenzvakuum durch den Dampfdruck der Pumpschubstanz bedingt und beträgt von Wasser über Öl zum Quecksilber abnehmend 15–10, 1–0,01 und etwa 0,001 mm Quecksilber. Gaede, der in der Pumpentechnik mehrfach bahnbrechend ge-

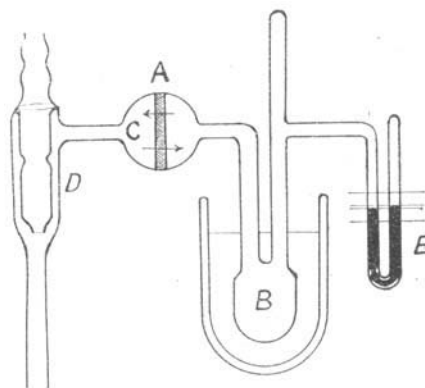


Abb. 2.

⁴⁾ Nach Hanff, D. R. P.; Hersteller Hanff u. Buest, Berlin.

⁵⁾ Nach P. Schlumbohm, D. R. P.; Hersteller E. Collatz & Co., Berlin N 4.

⁶⁾ Stock, Ztschr. Elektrochem. 23, 36 [1917]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 753 [1920].

wirkt hat und durch Ausnutzung der äußeren Reibung der Gase mit seiner Molekularluftpumpe vor Jahren großes Aufsehen erregte, hat durch die Erfindung der Quecksilber-Diffusionsluftpumpe,

für die es kein Grenzvakuüm mehr gibt, die eigentliche Hochvakuumtechnik begründet. Ein einfacher Versuch von G a e d e ⁷⁾ (Abb. 2, nach G a e d e etwas abgeändert) erklärt dieses Prinzip und zeigt, daß es leicht ist, bis weit unter den Dampfdruck eines Pumpmittels zu evakuieren. Durch die Diffusionsmembran A (feinkörniges Schottisches Glasfilter oder Ton) diffundieren Gas- und Wassermoleküle. In B werden Wasserdämpfe ausgefroren; die nach C diffundierende Luft kann nur zum geringen Teil wieder nach B zurück, weil das meiste durch die Wasserstrahlpumpe D entfernt wird, so daß das Monometer E im Rezipienten bald einen Druck von nur 1 mm anzeigt. Wegen der

Abb. 3.

geringen Sauggeschwindigkeit haben solche Anordnungen keine praktische Bedeutung, doch ist es danach leicht verständlich, daß man mit Quecksilberdampfstrahl-

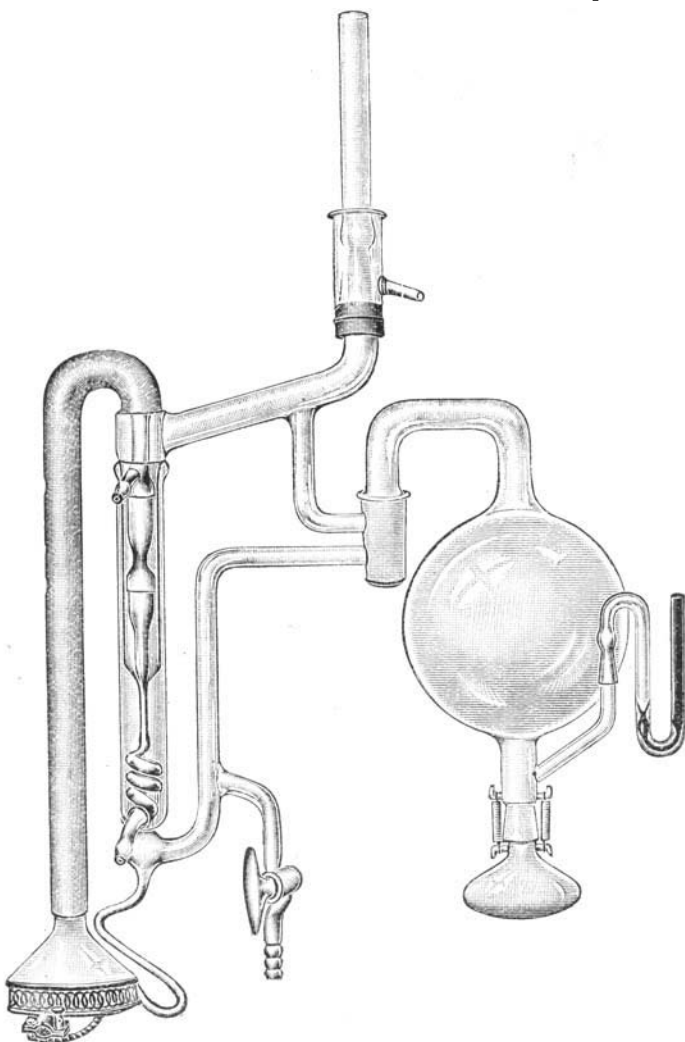


Abb. 4.

pumpen, bei denen strömender Quecksilberdampf wie eine „Diffusionsmembran“ wirkt, unbegrenzt hohe Vakua erzielen kann, obwohl der Dampfdruck des Quecksilbers bei Zimmertemperatur 0,0013 mm beträgt. Die von G a e d e und V o l m e r zu hoher Leistungsfähigkeit

⁷⁾ W. G a e d e, Ann. Physik 46, 357 [1915].

und Betriebssicherheit entwickelten Pumpen unterscheiden sich in Düsenform und Wirkungsweise nicht wesentlich von den von L a n g m u i r nach dem Ejektor- und Kondensationsprinzip entwickelten Konstruktionen. Verschiedene vorzüglich ausgearbeitete ein- und mehrstufige Quecksilberdampfstrahlpumpen⁸⁾ für Gas und elektrische Heizung aus Stahl, Glas, Quarz und Bergkristall befinden sich auf dem Markt⁹⁾.

Abb. 3 zeigt das Schema einer mehrstufigen Stahlpumpe nach G a e d e ¹⁰⁾. In Abb. 4 ist eine Supraxglaspumpe¹¹⁾ dargestellt. Sie zeigt auch eine sehr bewährte Einrichtung, den Simon-Segebade-Kolben¹²⁾, der vorher hoch evakuiert, durch Drehung im Schliff als Vorvakuum eingeschaltet, den dauernden Betrieb einer Vorvakuumpumpe entbehrlieh macht und das erreichbare Vakuum bedeutend verbessert.

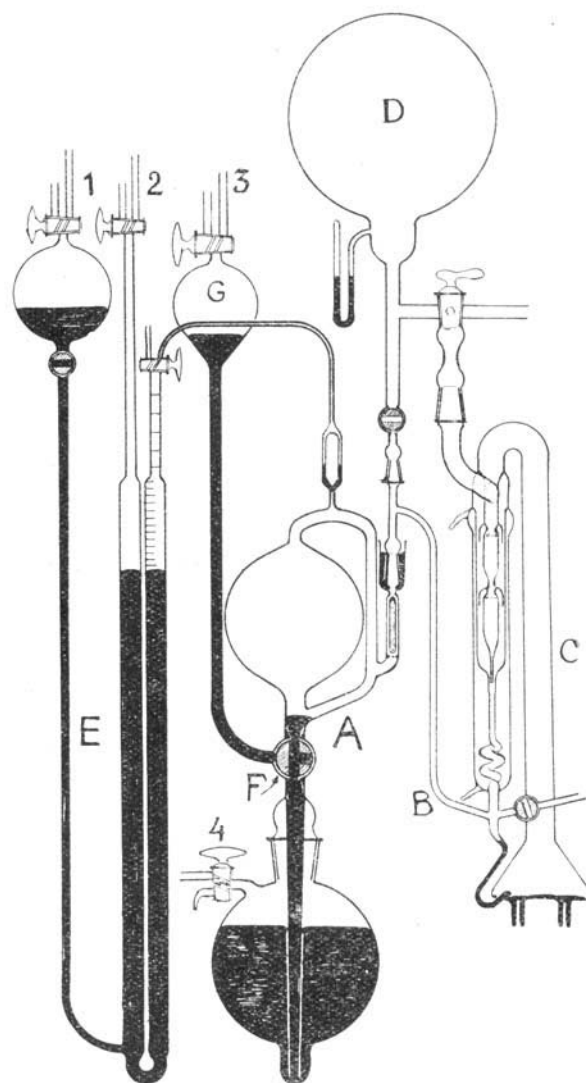


Abb. 5.

Die Menge der geförderten Gase kann bei diesen Pumpen nur durch Verfolgen des Druckanstiegs in einem Vakuümkolben gemessen werden¹³⁾, was insofern einen großen Nachteil mit sich bringt, als bei steigendem Druck im Vorvakuum die Leistung der Pumpe

⁸⁾ Bei H. Ebert, Ztschr. Physik 19, 206 [1923] findet man eine Zusammenstellung über die Leistung verschiedener Pumpenkonstruktionen. Durch die ständigen Verbesserungen ist das Material zum Teil überholt.

⁹⁾ Herstellerfirmen: Hanff & Buest, Berlin. E. Leybolds Nachf., Köln. A. Pfeiffer, Wetzlar.

¹⁰⁾ E. Leybolds Nachf., Köln.

¹¹⁾ Hanff & Buest, Berlin. Neuestes Modell.

¹²⁾ F. Simon, Ann. Physik 1922, 241.

¹³⁾ K. Peters, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 131, 155 [1923].

stark nachläßt. Folgende Konstruktion, die das quantitative Auffangen der Gase unter Atmosphärendruck gestattet, vermeidet diesen Nachteil.

Ich habe eine Quecksilberhubpumpe A durch eine Kapillare B vor eine Dampfstrahlpumpe C geschaltet, wie aus Abb. 5 zu ersehen ist. Man erreicht dadurch im Rezipienten schnell höchstes Vakuum und mit einem kleinen Bruchteil der Quecksilberhübe denselben Effekt wie bei alleiniger Anwendung einer Hg-Verdrängungspumpe. Der große Kolben D erlaubt bei dauerndem Betrieb das vorläufige Ansammeln gepumpter Gase. Links in der Abbildung ist eine Bürette E gezeichnet, die Gummiverbindungen vermeidet und auch eine Messung kleiner gepumpter Gasmengen (0,1 ccm) unter vermindertem Druck gestattet. Die Bewegung des Quecksilbers erfolgt durch eine Wasserstrahlpumpe, die bei den Hähnen 1—4 angeschlossen ist. Der Dreiweghahn F gestattet eine Verbindung mit dem hochliegenden Niveaugefäß G, wodurch man die gepumpten Gase auch unter Überdruck bringen kann.

Evakuieren ohne Pumpen.

Sehr alt ist die Methode zur Vakuumherzeugung durch Adsorption oder Adsorption der im Rezipienten enthaltenen Gase. Sehr hohe Vakua lassen sich mit einfachen Mitteln erzielen, wenn man die Luft mit Kohlensäure ausspült, diese mit Ätzkali absorbiert und die Feuchtigkeit ausfriert (z. B. mit Kohlensäureschnee-Äther). Die Eigenschaft der Alkali- und Erdalkalimetalle, besonders des Calciums¹⁴⁾, fast alle Gase mit Ausnahme der Edelgase bei hoher Temperatur glatt zu absorbieren, ist vielfach anwendbar. Durch Funken zwischen geschmolzenen Kalium-Natrium-Elektroden lassen sich auch Gasreste gut entfernen, Spuren von Sauerstoff durch Phosphor usw. So gibt es eine große Zahl von Substanzen, die unter dem Namen „Getter“ in der Glühlampenindustrie eine große Rolle spielen.

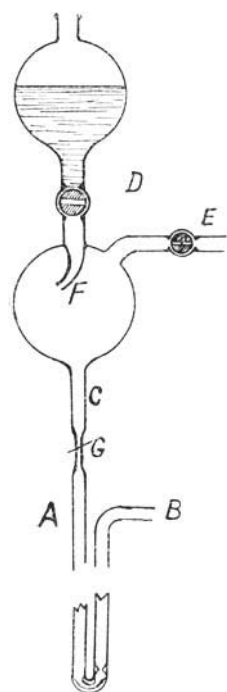


Abb. 6.

Plücker hat 1858 schon beobachtet, daß unter dem Einfluß elektrischer Entladungen eine Selbstevakuierung stattfindet; diese Erscheinung wird als „clean-up“ bezeichnet und ist in einer großen Zahl von Arbeiten eingehend studiert¹⁵⁾. Eine besondere Rolle zur Erzeugung hoher Vakua spielen Adsorptionsmittel. Kohle¹⁶⁾ und heute besonders Silica-Gel und Chabasit¹⁷⁾, die mit flüssiger Luft gekühlt sind, verschlucken energisch alle Gase, mit Ausnahme von Wasserstoff, Helium und Neon. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur mit flüssigem Wasserstoff werden auch die letztgenannten Gase stark adsorbiert. Bei der Verwendung von gekühlter Kohle ist besondere Vorsicht geboten, weil bei Adsorption sauerstoffhaltiger Substanzen ebenso wie bei Verwendung sauerstoffreicher flüssiger Luft die Explosionsgefahr groß ist. Gefäße mit gekühlten Adsorptionsmitteln können in vielen Fällen als Vorvakuum für Hg-Dampfstrahlpumpen sehr gute Dienste leisten. Auch die Eigenschaft von erhitztem

Palladium, nur für Wasserstoff durchlässig zu sein, kann unter Umständen zum Evakuieren benutzt werden¹⁸⁾.

Druckmessung.

Die bekannten geschlossenen Quecksilbermanometer geben nur exakte Druckangaben, wenn das Quecksilber im Rohr gut ausgekocht war. Da die Lebensdauer dieser teuren Manometer wegen der Verschmutzung des Quecksilbers eine sehr beschränkte ist, empfehle ich folgende, sehr billige Selbstanfertigung: Man biegt ein Glasrohr A (Abb. 6), das bei B mit der Apparatur und bei C mit dem Manometerfüller D verblasen wird; während B und E an der Hochvakuumpumpe sind, läßt man durch F langsam Quecksilber bis zur erforderlichen Höhe eintropfen und schmilzt darauf bei G zu.

Zur Messung niedriger Drucke ist das MacLeod-Manometer sehr verbreitet, bei dem ein bekanntes größeres Volumen durch Quecksilber auf ein sehr kleines Volumen komprimiert wird, woraus sich nach dem Boyle-Mariottischen Gesetz der zu messende Partialdruck des Gases im Rezipienten ergibt. Nach Angaben von Boldingh¹⁹⁾ ist eine praktische Konstruktion mit automatischer Nullpunkteinstellung ausgeführt (Abb. 7, Meßbereich 20 bis 0,01 mm).

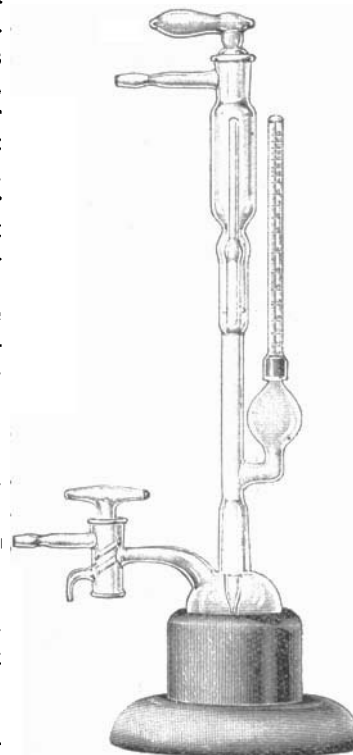


Abb. 7.

Die hohen Anforderungen, die bei der Röhrenfabrikation und bei Spezialuntersuchungen an die Vakuummessung gestellt werden, haben zur Durchbildung einer Reihe von Manometern geführt, die auf der Dämpfung schwingender Körper, elastischer Durchbiegung von Capillaren und Membranen, Gasreibung, Ionisation, Wärmeleitung usw. beruhen. Ein sehr praktisches Kon-

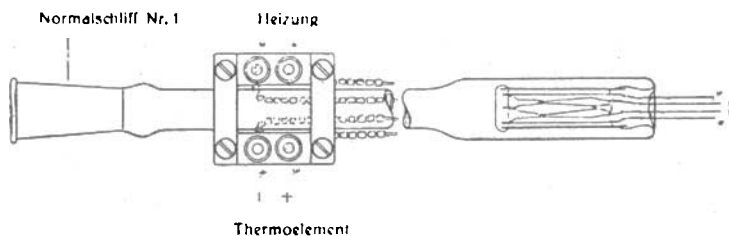


Abb. 8.

vektionsmanometer, das jederzeit eine Fernablesung des Druckes auf einem Millivoltmeter gestattet, wird von W. C. Heraeus auf den Markt gebracht (Abb. 8). Es beruht darauf, daß die Temperatur eines stromdurchflossenen Drahtes steigt, wenn der Druck in dem Gasraum sinkt und damit die Wärmeableitung geringer wird. Durch thermoelektrische Messung wird der Druck festgestellt. (Meßbereich 0,001—1 mm.)

¹⁸⁾ Über eine Vorrichtung hierzu und die erreichte Sauggeschwindigkeit siehe F. Paneth u. K. Peters, Ztschr. physikal. Chem. 1928.

¹⁹⁾ Boldingh, Physica 3, 176 [1923]; Herstellerfirma Hanff & Buest.

¹⁴⁾ Soddy, Proceed. Roy. Soc., London (A) 78, 429 [1907].

¹⁵⁾ Siehe außer Dushman u. Goetz, loc. cit., auch E. Pietsch, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. V, 213 [1926].

¹⁶⁾ Dewar, Compt. rend. Acad. Sciences 139, 261 [1904].

¹⁷⁾ R. Seeliger u. K. Lapkamp, Physikal. Ztschr. 22, 563 [1921].

Undichtigkeiten

verursachen manchmal Schwierigkeiten bei Vakuumarbeiten. Um dauernd ein hohes Vakuum in einer Apparatur aufrechtzuerhalten, ist entweder eine ständige Verbindung mit der Pumpe oder mit gekühlten Adsorptionsmitteln oder die Vermeidung von gefetteten Schliffen²⁰⁾ und ein längeres Erhitzen aller Glasteile (um adsorbierte Gasschichten zu entfernen) erforderlich. Zu beachten ist dabei, daß Helium aus der Atmosphäre und Wasserstoff schon bei 200–300° in merklicher Menge durch das Glas diffundieren²¹⁾. Läßt man eine evakuierte Apparatur längere Zeit geschlossen stehen, so wird in den meisten Fällen ein Druckanstieg bemerkbar sein, der auf dem Dampfdruck des Fettes und einer langsamen Auflösung einer Gas- und Wasserhaut des Glases beruht und leicht eine Undichtigkeit vortäuschen kann. Eine von uns verwendete Methode (Abb. 9) eignet

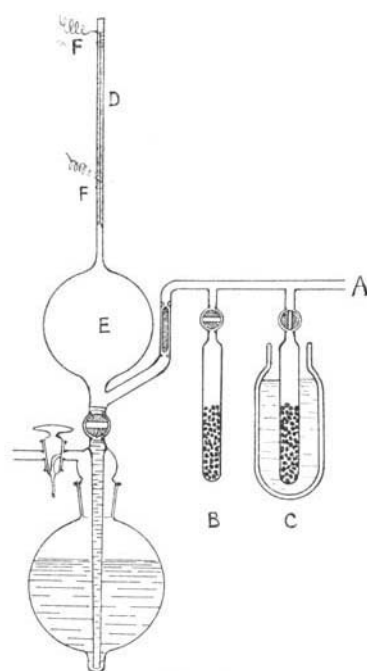


Abb. 9.

Glashähne und Schliffe (auch Normalschliffe) können, wenn sie gut eingeschliffen und richtig gefettet sind, als absolut dicht bezeichnet werden. Nach unseren Versuchen dringen pro Hahn und Stunde sicher bedeutend weniger als 10^{-8} ccm Luft ein. Ungefettete Hähne und Schliffe können mit Quecksilber gedichtet werden, doch sind sie nur dann wirklich hochvakuumdicht, wenn die Quecksilbersäule mindestens 6 cm beträgt. Undichtigkeiten sind manchmal in feinen, kaum sichtbaren Sprüngen in der Apparatur zu suchen, wenn nicht ein Hahn undicht geworden ist. Die beste Methode, um sie schnell zu finden, beruht darauf, daß man eine Elektrode eines Funkeninduktors an der Apparatur anbringt, in die man einige Millimeter Gas einführt, während man mit der anderen Elektrode die Apparatur abstreift²²⁾. Das gleichmäßige Leuchten des Gases wird an undichten Stellen durch Überspringen eines Funkens unterbrochen. Beim Zusammenblasen einer Apparatur ist es bekanntlich immer zweckmäßig, durch ein Trockenmittel — Calciumchlorid oder Phosphorpentoxid —

²⁰⁾ Siehe Stock, *Fettfreie Quecksilberventile mit Glasschwimmern, Tonventile u. a.*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 989 [1917]; 54, 142 [1921].

²¹⁾ F. Paneth u. K. Peters, Über eine Methode zum Nachweis kleinster Heliummengen, *Ztschr. physikal. Chem.* 1928.

²²⁾ Dushman, l. c. S. 96.

oder unter Zwischenschaltung eines Gummibeutels²³⁾ als Puffervolumen zu blasen, um keine schwer entfernbare Feuchtigkeit in die Apparatur zu bringen. Eine kleine Undichtigkeit stört häufig nicht, ja es ist sogar möglich, ein Hochvakuum in einer Apparatur aufrechtzuerhalten, wenn sie an einer Stelle gegen die Atmosphäre offen sein soll. Mit der Apparatur Abb. 10 haben

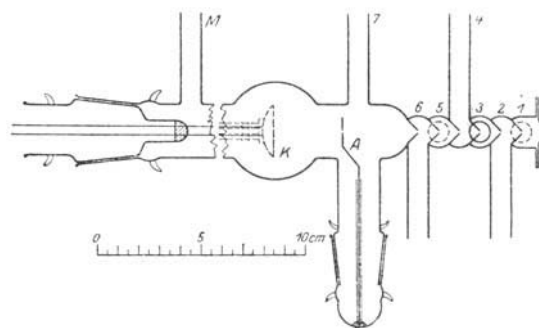


Abb. 10.

wir Versuche in dieser Richtung unternommen, um Kathodenstrahlen unter Vermeidung eines Lenardfensters einen Weg ins Freie zu gestatten²⁴⁾. An jeder Kammer 1–7 war eine Pumpe. Bei dem Loch von 0,5 mm zur Außenluft herrschte im Raum der Glühkathode K Entladungsfreiheit.

Einige neuere spezielle Anwendungen der Vakuumtechnik.

In der analytischen Chemie spielt die Vakuumtechnik bei der Erforschung der Isotopen in der Kanalstrahlenanalyse (Massenspektrograph) eine allgemein bekannte Rolle, und die Röntgenspektrographie ist heute schon ein verbreitetes Anwendungsgebiet.

Die verschiedenen Verdampfungstemperaturen von Metallen im Vakuum sind schon von mehreren Autoren²⁵⁾ zu Trennungen und Reindarstellungen verwendet worden. In neuerer Zeit ist eine von M. Po-

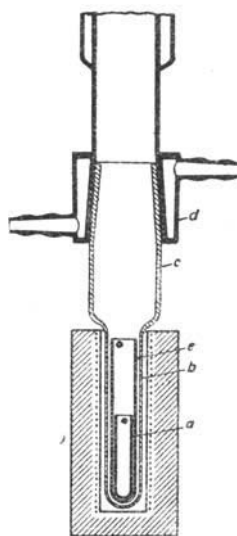


Abb. 11.

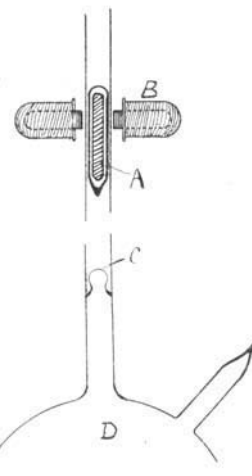


Abb. 12.

lanyi und St. v. Bogdan²⁶⁾ ausgearbeitete Methode zur Schnellanalyse des Messings von besonderem Interesse. Die Einwaage von 0,1–0,2 g wird in der evakuierten Apparatur (Abb. 11) in das Quarzröhrchen a

²³⁾ Siehe auch Götz, S. 224, nach Oldenburg.

²⁴⁾ Peters u. Schlumbohm, *Naturwiss.* 14 [Juni 1926].

²⁵⁾ Vgl. A. Stähler, *Handbuch der Arbeitsmethoden*, Bd. II, S. 32; Krafft, *Destillieren und Sublimieren*. G. W. A. Kahlbaum, *Physikal. Ztschr.* 1, 62, 67 [1899] u. 3, 32.

²⁶⁾ *Ztschr. Metallkunde* 1927, S. 55. Der Apparat wird von W. C. Heraeus, Hanau, hergestellt.

fallengelassen und rasch auf 1190° erhitzt. Zink und Blei schlagen sich als Ringe bei c und e ab, während Kupfer und Eisen zurückbleiben. Die Analyse liefert sehr genaue Werte und kann in sechs Minuten beendet sein. Es besteht wohl kein Zweifel, daß dieses Verfahren ausbaufähig ist und eine große Zahl sonst schwieriger analytischer Trennungen, und zwar nicht nur von Metallen, sondern auch von Verbindungen, bei spezieller Ausarbeitung damit leicht und schnell ausführbar sein werden. Nach einer privaten Mitteilung von Dr. v. Bogdandy liegen Versuchsergebnisse in dieser Richtung schon vor. (Trennung von Cer-Eisen-Magnesium u. a.)

Für die Edelgasanalyse ist die Vakuummethode unentbehrlich. Wir haben²⁷⁾ Methoden durchgebildet, die es gestatten, einen minimalen Heliumgehalt schwer aufschließbarer Mineralien und säurelöslicher Substanzen genau zu analysieren. Bei gleichzeitiger Radium- und Thoriumbestimmung ist damit die Altersbestimmung beliebiger Mineralien und Meteoriten möglich, und nicht mehr wie bisher auf stark radioaktiv beschränkt. Auch zur Analyse von Erdgasen auf Helium hat sich dieselbe Apparatur gut bewährt. Einzelheiten sind in der zitierten Arbeit zu finden. Zur Einführung von Gasen in eine Vakuumapparatur bedient man sich sogenannter Vakuumöffner. Die in Abb. 12 gezeichnete Form, bei der ein Bergkristallbolzen mit Eisenkern A, durch einen Magneten B gehoben, die eingeschmolzene Kappe C beim Fallen zerschlägt, ist schon von anderen Autoren (loc. cit.) verwendet worden und hat uns besonders zum Nachweis der Heliumnachbildung aus radioaktiven Lösungen, die zu diesem Zweck längere Zeit in Kolben D eingeschmolzen wurden, gute Dienste geleistet. Edelgase werden in Gefäßen mit Ventilen A, wie Abb. 13

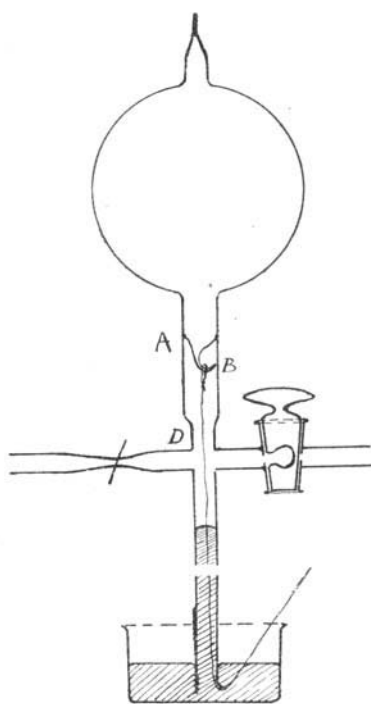


Abb. 13.

darstellt, eingeschlossen aufbewahrt. In der Zeichnung ist eine elegante Art dargestellt, das Ventil zu öffnen. Die Spitze B wird mit einer Drahtschlinge abgerissen, wobei das Vorratsgefäß gleichzeitig ein Manometer C ohne großen schädlichen Raum D erhält²⁸⁾. In Abb. 14 ist ein Vakuumöffner gezeichnet, mit dem dickwandige Capillaren von 3 mm lichter Weite und 3 mm Wandstärke (für Druckreaktionen bis 30 Atmosphären) sicher zu öffnen sind²⁹⁾. Die vorgeritzte Capillare wird durch einen elektrischen Heizdraht im Vakuum abgesprengt.

In der präparativen Chemie ist das

Destillieren, Sublimieren, Eindampfen und Trocknen im Vakuum allgemein üblich. Eine verfeinerte Vakuumtechnik hat zur Darstellung zahlreicher neuer gasförmiger Verbindungen geführt, unter denen die Gruppe der flüchtigen Hydride besonders erwähnt sei.

²⁷⁾ Paneth und Peters, loc. cit.

²⁸⁾ Nach einer privaten Mitteilung von Dr. St. v. Bogdandy (unveröffentlicht).

²⁹⁾ P. Schlumbohm, Diss. Berlin 1926.

A. Stock³⁰⁾ hat für solche Arbeiten mit kleinen, flüchtigen Stoffmengen elegante Methoden und Apparaturen ausgearbeitet. Fast alle üblichen Operationen der präparativen Chemie sind in der Stock'schen Apparatur unter absolutem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit ausführbar, besonders wenn man gleichzeitig ein indifferentes Hilfsgas von variablem Druck bis 1000 mm Quecksilbersäule, z. B. reinsten Stickstoff, benutzt³¹⁾.

Ein spezielles Beispiel nach einer etwas anderen Methode sei hier beschrieben. Ich stand vor der Aufgabe, Palladium-Mohr unter absolutem Ausschluß von Luft darzustellen. Abb. 15 zeigt das Reaktionsgefäß. Drei birnenförmige Gefäße ABC zur Aufnahme der zur Reaktion bestimmten Lösungen und ein Schottisches Glasfilterrohr D sind in der Richtung der Ecken eines Tetraeders angeordnet; die Lösungen von Palladiumchlorid in A, Natriumformiat in B und Salzsäure in C werden zuerst luftfrei ausgekocht und dann durch Neigen des Apparates und Drehung um D als Achse nacheinander zur Reaktion gebracht. Palladium wurde zuerst alkalisch mit

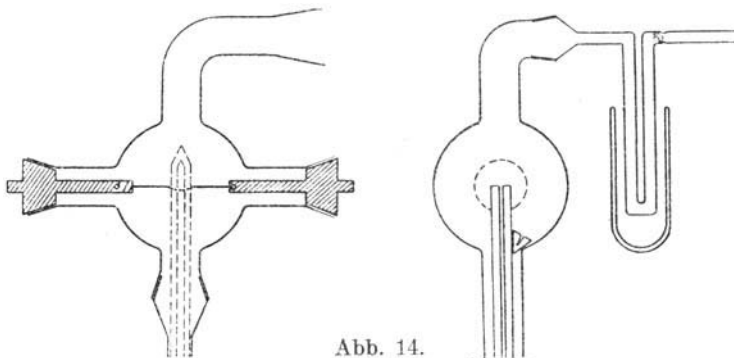


Abb. 14.

Natriumformiat gefällt, dann mit Salzsäure angesäuert und durch Umdrehen des ganzen Apparates durch D in einen evakuierten Kolben E filtriert (wobei ABC mit reinstem Wasserstoff gefüllt waren) und quantitativ ausgewaschen. Durch Abschmelzen bei F und G war das Präparat zur weiteren Verwendung bereit.

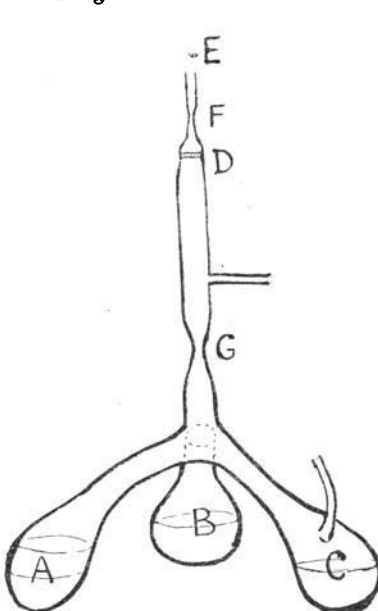


Abb. 15

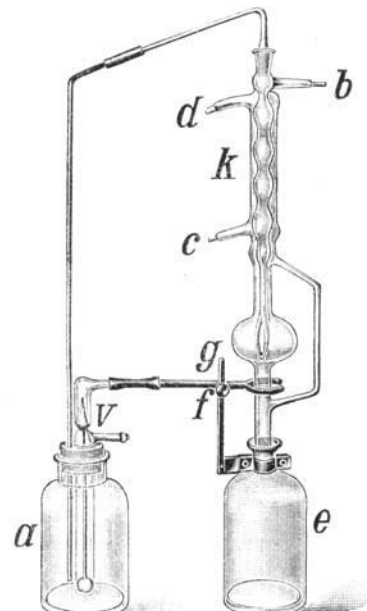


Abb. 16

Die präparative Aufgabe der Reinigung von Quecksilber ist heute durch automatische wirkende Vakuumdestillierapparate sehr vereinfacht; ein praktisches Modell nach Regener mit selbsttätiger Heizunterbrechung zeigt Abb. 16³²⁾. Handelt es sich um Reaktionen zwischen festen Substanzen

³⁰⁾ A. Stock, Zusammenfassend, loc. cit.

³¹⁾ L. Wolf u. K. Ristau, Ztschr. anorg. allg. Chem. 149, 403 [1925].

³²⁾ Hersteller Hanff & Buest, Berlin N 4.

und Gasen, so ist es häufig erwünscht, eine ständige Erneuerung der Pulveroberfläche zu erreichen, was mit einem Drehofen mit Kugelschliffen, die absolut vakuumdicht sind (Abb. 17), gut zu machen ist³³⁾. Die Temperatur der Heizentwicklung wird durch einen Luftmantel B übertragen, die Lötstelle eines Thermoelementes C kann durch das Röhrchen D in die Mitte des Reaktionsraumes gebracht werden. Vorgänge im elektrischen Lichtbogen zwischen verschiedenen Elektrodenmaterialien kann man studieren, wenn man eine Quarzapparatur benutzt, bei der die Elektrodenbewegung im Hochvakuum durch eine auf Quecksilber schwimmende Metallelektrode erzielt wird³⁴⁾.

Von neueren präparativen Arbeiten sei hier noch die Darstellung sogenannter molekularer Gemenge erwähnt³⁵⁾. Auf eine im Hochvakuum mit 8000 Touren pro Minute rotierende, von innen mit flüssiger Luft gekühlte Metalltrommel werden an zwei

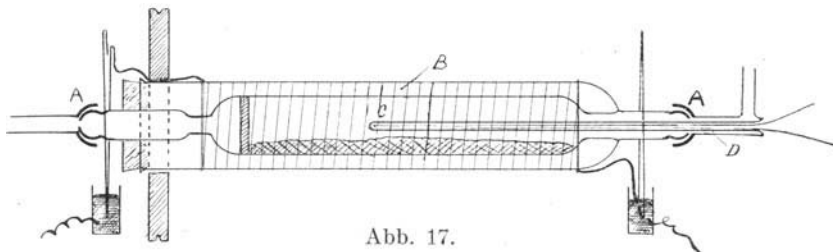


Abb. 17.

gegenüberliegenden Stellen mit Hilfe hoherhitzter elektrischer Öfen verschiedene Substanzen auf die gekühlte Zylinderfläche sublimiert. In 20 Minuten konnten so 160 000 Schichtenpaare von Naphthalin und verschiedenen Metallen, wie Natrium, Quecksilber, Cadmium, Zink, Blei, Wismut, Magnesium und Silber, erzeugt werden. Die erhaltene Substanz enthielt, wie aus den Röntgendiagrammen hervorging, freie Metallatome in das Naphthalin eingebettet. Durch diese Versuche ist erwiesen, daß die Vakuumexperimentiertechnik heute schon erlaubt, mit hoherhitzten Öfen und schnell rotierenden, tiefgeköhlten Gegenständen in absolut dichten Vakuumapparaturen zu arbeiten.

In der Photochemie sind in neuester Zeit durch einige apparative Kunstgriffe neue Experimentiermöglichkeiten geschaffen³⁶⁾.

In Abb. 18 ist A ein Kühlring, der es ermöglicht, selbst weite Gegenstände aus beliebigem Material mit Flanschen

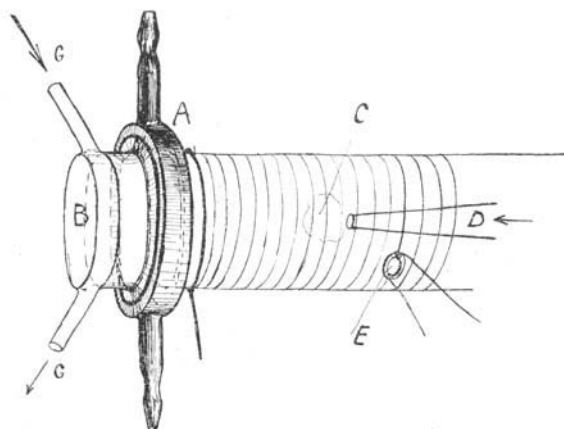


Abb. 18.

³³⁾ Gemeinsam mit P. Schlumbohm zur Darstellung von Nickelcarbonyl konstruiert.

³⁴⁾ P. Schlumbohm, loc. cit.

³⁵⁾ St. v. Bogdandy, J. Boehm u. M. Polanyi, Ztschr. Physik 40, 211–213 [1926]; Naturwiss. 14, 1205 [1926].

³⁶⁾ Herrn Dr. v. Bogdandy und Herrn Prof. Polanyi möchte ich an dieser Stelle besonders für das lebenswürdige Entgegenkommen danken, das mir die Beschreibung einiger bisher z. T. unveröffentlichter Apparate und Methoden aus ihrem Laboratorium ermöglicht.

hochvakuumdicht mit Picein aneinander zu kitten, ohne daß durch hohe Temperaturen in unmittelbarer Nähe die Dichtung gefährdet wird. Das Bergkristalldoppelfenster B wird durch einen heißen Luftstrom G auf 500 Grad erhitzt, wodurch ein Beschlagen mit Metaldampf vermieden, und ein bequemes Photographieren von Chemolumineszenzen im erhitzten Reaktionsraum C ermöglicht wird, und womit den Autoren die Auffindung einer Anzahl neuer Chemolumineszenzen gelang. In C werden Metaldämpfe erzeugt, und durch die Düse D werden Gase wie Chlor usw. eingeführt. E ist ein kleiner Ring aus Quarz, der zur Unterteilung von Heizwicklungen von Bogdandy sehr empfohlen wird.

Zum Einführen von sehr schwer flüchtigen Metaldämpfen verwenden dieselben Autoren im K. W.-Institut für physikalische Chemie die Apparatur Abb. 19, in der A das Reaktionsrohr, B den Kühlring, C einen Quarzeinsatz mit dem gekühlten Kittflansch D darstellt. Das Metall E (z. B. Silber) wird durch Überschieben des Platinofens F, der einen wassergekühlten Handgriff G hat, als Dampf bei H in den Reaktionsraum gebracht. Drei fettfreie Hochvakuumventile sind in den Abbildungen 20, 21 und 22 gezeigt. Das erste dient zum Einführen heißer Dämpfe (z. B. Sublimat) in ein Reaktionsrohr. In A wird die Substanz mit dem Ölbad B erhitzt, der Schliff C kann durch die Schraube D geöffnet werden, wobei der zylindrische Körper E einen Abschluß gegen den Raum F bewirkt, wo ein ausziehbarer Metallbalg G³⁷⁾, auf den Kühlring H aufgekittet, den vakuumdichten Abschluß bildet. Die Dämpfe gelangen durch das mit Heizdraht umwickelte Rohr J durch die Einschmelzung K in das Reaktionsgefäß. Die Wirkung des Ventils in Abb. 21 mit Quecksilberdichtung ist aus der Zeichnung ohne weiteres zu ersehen. Die Autoren verwenden es zur Einführung von Joddampf. Abb. 22 stellt ein Druck- und Vakuumventil aus Nickel für Chlor und andere reaktionsfähige Gase dar³⁸⁾. Durch eine Quecksilberdichtung bei A, wo gleichzeitig eine Wasserstrahlpumpe wirkt, wird völlige Dichtigkeit garantiert. Das Ventil ist heizbar. Der hoch vakuumdichte Abschluß der verschraubten Teile geschieht durch kleine Hohlringe aus Kupferblech mit Asbesteinlage, wie sie bei Automobilmotoren Verwendung finden. Eine Beobachtung der Vorgänge im Reaktionsraum ist

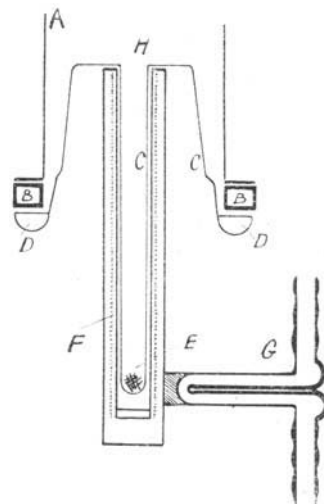


Abb. 19.

Abb. 20: Schematische Darstellung eines Ventils. Ein zylindrischer Körper (E) ist in einem Reaktionsrohr (A) eingesetzt. Ein Ventil (D) ist an einem Ende des Rohrs angebracht. Ein weiterer Ventil (E) ist an einem anderen Ende des Rohrs angebracht. Ein Handgriff (G) ist am Ventil (D) angebracht. Ein Kühlring (H) ist auf den Ventil (E) aufgekittet. Ein Rohr (J) führt durch das Ventil (E) in das Reaktionsgefäß (A). Eine Einschmelzung (K) ist an dem Rohr (J) angebracht. Die Wirkung des Ventils ist aus der Zeichnung ohne weiteres zu ersehen.

Abb. 20.

solche befinden sich in Gasbadeöfen, z. B. der Berliner städtischen Gaswerke, zur automatischen Regulierung der Gaszufuhr.

³⁷⁾ Ähnliche Vorrichtungen sind auch von anderen Autoren, loc. cit., beschrieben.

bei allen bisher beschriebenen Apparaten mit Heizung dadurch ermöglicht, daß der um die Glasteile gewickelte Heizdraht nur durch schmale Asbest- oder Wasserglasstreifen fixiert ist.

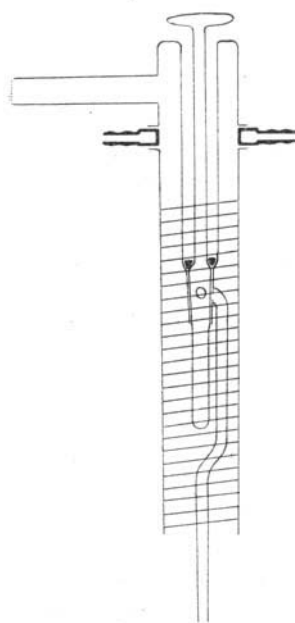


Abb. 21.

Die Erreichung sehr tiefer Temperaturen, die heute auch für den Chemiker von zunehmender Bedeutung sind, ist auch zum Teil ein Ergebnis der Vakuumtechnik. Durch Verdampfenlassen flüssiger Gase bei sehr niedrigen Drucken ist die Verflüssigung noch tiefer siedender Gase möglich. Eine besonders einfache Vorrichtung³⁹⁾, mit der man im chemischen Laboratorium leicht Temperaturen bis -225° durch Verdampfen flüssiger Luft bei vermindertem Druck erreichen kann, ist in Abb. 23⁴⁰⁾ gezeichnet. A ist eine gewöhnliche Thermosflasche, B ein zweiteiliger, aus Blech gepreßter Metallkörper, der bei C mit Isolierband dicht umwickelt wird, und bei D einen Saugstutzen für die Wasserstrahlpumpe hat. Das Ausfriergefäß E wird durch den Stopfen F mit einem Stück Fahrradschlauch G in der gezeichneten Weise dicht eingefügt.

Sogar die Verflüssigung des Heliums mit einfachen Laboratoriumsmitteln durch kräftiges Abpumpen von Helium, das bei der Temperatur des flüssigen Wasser-

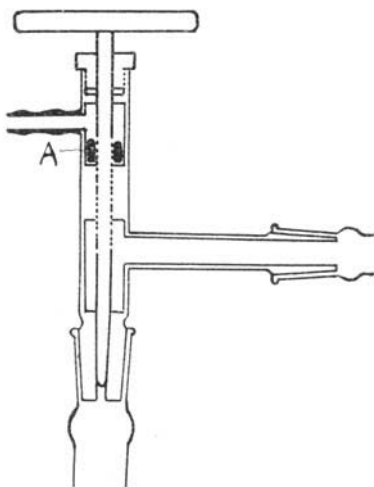


Abb. 22.

stoffs an Kohle adsorbiert war, unter Ausnutzung der Adsorptionswärme, ist kürzlich F. Simon gelungen⁴⁰⁾.

In der organischen Chemie liegt die Bedeutung der Vakuumtechnik vor allem in der Möglichkeit, sehr hochsiedende Substanzen unzersetzt bei niedrigen Temperaturen zu destillieren, und in der Prüfung von Substanzen auf Reinheit und Einheitlichkeit (die ebenso wie bei anorganischen flüchtigen Verbindungen)

³⁹⁾ Nach einer Privatmitteilung von Dr. v. Bogdandy (unveröffentlicht).

⁴⁰⁾ F. Simon, Physikal. Ztschr. 27, 790 [1926]; Ztschr. ges. Kälteind. 34, 1 [1927].

durch exakte Dampfdruckmessung in einer Hochvakuumapparatur sehr schnell und sicher vorgenommen werden kann. Die eingangs zitierten Handbücher enthalten genaue Beschreibungen der Vakuummethoden im organischen Laboratorium, die aber allem Anschein nach in geringem Maße Verwendung finden. Volmer hat vor Jahren in einem Vortrag auf neue Arbeitsmethoden für Organiker hingewiesen und auch eine bequeme Molekulargewichtsbestimmung nach der Bunsenschen Ausströmungsmethode beschrieben⁴¹⁾. Ich möchte hier einige Sätze wiederholen: „Tatsächlich sind die in der Literatur als Destillationen beim Vakuum des Kathodenlichts bezeichneten Arbeiten stets bei Dampfdrucken über 0,1 mm ausgeführt worden. Die dabei angegebenen sogenannten Siedetemperaturen sind keine definierten Stoffkonstanten. Es wäre wünschenswert, wenn sie durch wirkliche Dampfdruckangaben der Substanzen ersetzt würden, die für systematische Betrachtungen zweifellos geeigneter wären.“ Als praktische Regel gibt Volmer an, daß sich bei einer Temperatur des Bades, die gleich oder einige Grade höher ist als die Temperatur, bei der der Dampfdruck der zu destillierenden Substanz 0,1 mm wird, eine Destillation mit brauchbarer Geschwindigkeit ausführen läßt.

Die für Dichtebestimmungen in der anorganischen Chemie häufig benutzte Schwebewage⁴²⁾ ist sicher in vielen Fällen zu Molekulargewichtsbestimmungen organischer Substanzen geeignet und dürfte besonders da zu empfehlen sein, wo es sich um geringe Substanzmengen handelt. Die ganze Vorrichtung kann dabei in einem Thermostaten untergebracht sein, dessen Temperatur einem genügenden Dampfdruck der Substanz entspricht.

Von besonderem Interesse sind für den Organiker jene Evakuierungsmethoden, die ohne Anwendung einer Pumpe Hochvakuumarbeiten gestatten (weil die Saugleistung der Quecksilberpumpen durch organische Dämpfe beeinträchtigt wird), also die Verwendung leicht adsorbierbarer Gase wie Kohlendioxyd (oder Wasserdampf) zur Verdrängung der Luft und Absorption oder Ausfrieren durch chemische Mittel und die Adsorption an Kohle, Silicagel bei tiefen Temperaturen. Ein Vor-evakuieren mit einer Wasserstrahlpumpe ist auch in diesen Fällen immer zweckmäßig⁴³⁾. — Flüssige Luft ist heute schon ziemlich leicht zugänglich, doch besteht leider in manchen Laboratorien, wo sie in kaum geringerer Menge gebraucht wird als destilliertes Wasser, noch immer keine Luftverflüssigungsanlage.

In physikalisch-chemischen Laboratorien ist die Anwendung der Vakuumtechnik, wie bekannt, nicht weniger verbreitet als bei den Physikern, wovon die zahlreichen, besonders reaktionskinetischen Arbeiten der letzten Jahre Zeugnis ablegen. Auf diese Anwendungen soll hier jedoch nicht eingegangen werden.

[A. 79.]

⁴¹⁾ Volmer, Ztschr. angew. Chem. 34, 149 [1921].

⁴²⁾ Aston, Proceed. Roy. Soc., London, Serie A, 89, 440 [1914]. Stock u. Ritter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 567 [1924]; Ztschr. physikal. Chem. 119, 349 [1926].

⁴³⁾ Siehe auch L. Anschütz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1791 [1926].

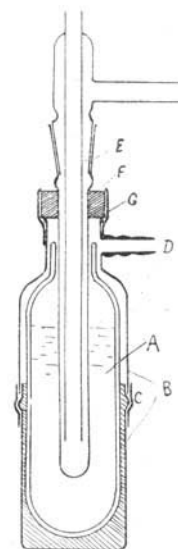


Abb. 23.