

ein und demselben Kristall, an verschiedenen Kristallen sogar nebeneinander, auf. Bei Zimmertemperatur ist die Fluorescenz des Cadmiumjodides sehr schwach; man kann aber immerhin noch kreß neben grau erscheinenden Kristallen unterscheiden. Man könnte geneigt sein, diese Erscheinung auf Verunreinigungen zurückzuführen. Aber auch wiederholt umkristallisiertes Cadmiumjodid zeigt dasselbe Verhalten. Ferner hat *Kunau*⁹⁾ nachgewiesen, daß sorgfältig gereinigtes Cadmiumjodid durch Röntgen- und Kathodenstrahlen zur Fluorescenz angeregt werden kann¹⁰⁾. (Kathodofluorescenz des Cadmiumjodides sowie des Cadmiumbromides und des Bleijodides beobachteten übrigens auch schon *Wiedemann* und *Schmidt*¹¹⁾.) Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die Cadmium- und Zinkhalogenide auch in Dampfform fluorescieren¹²⁾.

Tieftemperaturfluorescenz konnte ich ferner bei wasserfreiem Cadmiumbromid, Cadmiumchlorid, bei Bleijodid, Manganchlorid und Quecksilber-2-jodid beobachten. Das zuletzt genannte Salz leuchtet lebhaft scharlachrot, auch das Manganchlorid rot, das Bleijodid kreß, das Cadmiumbromid und -chlorid verhalten sich ähnlich wie das Jodid. Namentlich die Tieftemperaturfluorescenz des Quecksilberjodides verdient weiteres Studium, zumal man sich von dem Elementarvorgang bei der Lichtabsorption bestimmte Vorstellungen machen kann¹³⁾.

7.

Da das Manganchlorid in Cadmiumjodid rote, in Zinkjodid aber grüne Fluorescenz hervorruft, war es naheliegend, sein Verhalten in Mischungen der beiden Jodide zu untersuchen. Dabei ergab sich, daß der Einfluß des Zinkjodides stark überwiegt. Mischungen mit 0—4% Zinkjodid fluorescieren rein rot, in solchen mit 4—10% erscheinen,

⁹⁾ *E. Kunau*, Diss. Greifswald 1930.

¹⁰⁾ Den Hinweis auf diese Arbeit verdanke ich Herrn Prof. Schleede, Berlin.

¹¹⁾ *E. Wiedemann u. G. C. Schmidt*, Ann. Physik u. Chemie **50**, 201 [1895].

¹²⁾ *E. Öser*, Z. Physik **95**, 699 [1935].

¹³⁾ *E. Lederle*, Z. physik. Chem. Abt. B. **10**, 121 [1930].

wenn die Präparate langsam auskühlten, rote neben grün fluoreszierenden Kristalliten; wurden sie aber abgeschreckt, so können sie rein grünlich-gelb fluorescieren, wie dies mit Mischungen, die mehr als 10% Zinkjodid enthalten, stets der Fall ist. Das Zustandsschaubild des Systems Cadmiumjodid—Zinkjodid lag noch nicht vor. Seine Ausarbeitung wurde daher in Angriff genommen. Die thermische Analyse ergab, daß die Verhältnisse verwickelter sind als sonst bei binären Salzgemischen. Es treten mehrere Arten von Mischkristallen auf. Die rote Fluorescenz scheint an eine bestimmte Art der Mischkristalle gebunden zu sein.

Der Manganzusatz betrug bei den beschriebenen Versuchen nur 0,05%, war also so gering, daß das Manganchlorid in diesem Falle nur die Rolle eines Indicators spielt.

8.

Daß auch Hydroxydsysteme luminescenzfähig sein können, zeigt das Verhalten des Minerale Brucit. Manganhaltiger Brucit fluoresciert hellblau. Durch Glühen wird sein Fluorescenzvermögen zerstört. Sowohl Magnesium- als Manganhydroxyd, als solches liegt das Mangan im Brucit offenbar vor, wobei es durch den isomorphen Einbau vor Oxydation geschützt ist, kristallisieren in Schichtengittern des Cadmiumjodidtyps, die Oxyde dagegen andersartig.

9.

Die Frage, warum gerade die Schichtengitterstruktur das Auftreten der Fluorescenz erleichtert, kann vielleicht mit dem Hinweis darauf beantwortet werden, daß wir es hier in gewissem Sinne mit einer energetischen Isolierung zu tun haben, die unter anderem auch von *Kautsky* bei seinen fluoreszierenden Farbstoffadsorbaten (z. B. Trypaflavin an Silicagel¹⁴⁾) als wesentlich angesehen wird. Der blättchenförmige Habitus und die leichte Spaltbarkeit besagen ja nichts anderes, als daß zwischen den einzelnen Schichten nur eine geringe Wechselwirkung besteht.

[A. 54.]

¹⁴⁾ *H. Kautsky, K. Hirsch u. Baumeister*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2053 [1931].

Mikropräparative Methoden in der organischen Chemie

Von Prof. Dr. A. DADIEU und Dr.-Ing. H. KOPPER

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der T. H. Graz

Eingeg. 3. Mai 1937

I. Einleitung.

Seit etwa zwei Jahren werden im hiesigen Institut die Eigenschaften von Verbindungen des schweren Wasserstoffes studiert. Die Kostbarkeit des Ausgangsproduktes (schweres Wasser) bringt es mit sich, daß zur Herstellung, Trennung und Reinigung dieser Substanzen die üblichen Makromethoden kaum verwendet werden können. Es war daher nötig, eine Arbeitsweise zu benutzen bzw. zu entwickeln, die mit Mengen von der Größenordnung 0,5—1 cm³ für das Rohprodukt und etwa 0,05—0,2 cm³ für den reinen Stoff operiert.

Obwohl es nun eine hochentwickelte mikroanalytische Technik und auch einige Angaben in der Literatur¹⁾ über „Besondere Reaktionen und präparative Versuche“ in der organischen Chemie gibt, so ist doch über das präparative Arbeiten mit Mengen der obengenannten Größenordnung nur sehr wenig im Schrifttum zu finden. Die bisherigen mikropräparativen Versuche wurden meist von der analytischen Seite her unternommen; es handelte sich darum, die

Bildung eines Stoffes nachzuweisen und ihn durch einige Reaktionen zu identifizieren. Was wir benötigten, war jedoch eine Arbeitstechnik, die es uns ermöglichte, schließlich einige Zehntelgramm der reinen Substanz zu irgendwelchen weiteren Untersuchungen zu gewinnen. Die Kenntnis einer solchen mikropräparativen Technik ist sicherlich auch von allgemeinem Interesse (man denke etwa an das Arbeiten mit extrem giftigen oder hochexplosiven Stoffen), und wir wollen daher im nachstehenden Referat über den derzeitigen Stand dieser Technik — wie es sich unter Berücksichtigung der wesentlichsten in der Literatur behandelten Methoden und nach unseren eigenen Erfahrungen darstellt — berichten.

II. Grundsätzliche Voraussetzungen.

Es ist klar, daß es sich in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle nicht um die Auffindung grundsätzlich neuer Methoden handeln wird, sondern fast ausschließlich um die Durchführung geläufiger Verfahren in entsprechend verkleinertem Maßstabe. Auch sind die Übergänge zur Makrotechnik begreiflicherweise fließend, und je nach den besonderen Umständen wird es nötig sein, den Maßstab mehr oder

¹⁾ Vgl. *Emich*: Mikrochem. Praktikum, II. Aufl., S. 108—122.

minder stark zu verkleinern. Es treten jedoch beim Herabgehen auf sehr kleine Substanzmengen grundsätzliche Schwierigkeiten auf, deren Überwindung durch geeignete apparative Umgestaltungen sowie durch eine den Verhältnissen angepaßte Arbeitsweise eben das Charakteristische der ganzen Technik ausmacht.

Die Hauptschwierigkeiten liegen in den Substanzverlusten, die beim Arbeiten mit kleinen Mengen unverhältnismäßig groß werden und unter Umständen einen solchen Betrag ausmachen, daß die zur Verfügung stehende Substanz dadurch überhaupt verbraucht wird. Solche Verluste treten auf:

1. Durch Benetzung der Gefäßwände. (Die Substanz haftet an der Gefäßoberfläche, die im Verhältnis zum Gefäßinhalt um so größer wird, je kleiner das Gefäß ist.)
2. Durch Verdampfen. Das Verhältnis des notwendigen Gesamtgefäßvolumens zum Substanzvolumen wird mit abnehmender Substanzmenge ebenfalls ungünstiger, da man mit den Rohrquerschnitten (Capillarität!) nicht proportional (kaum unter 4 mm) heruntergehen kann.

Diese beiden Verlustursachen kann man aber auf ein praktisch nicht mehr störendes Ausmaß herabmindern, wenn man

1. in geschlossenen Gefäßen unter Vakuum oder Hochvakuum arbeitet und
2. den Dampfdruck der Substanzen durch entsprechende Tiefkühlung sehr weit herabsetzt.

Ein grundsätzlicher Vorteil dieser Vakuumtechnik liegt außerdem darin, daß bei sauerstoffempfindlichen Substanzen Verluste durch Nebenreaktionen mit Sauerstoff vermieden werden. Es ist ja anzunehmen, daß bei Anwesenheit von Luft im Reaktionsraum auch diese Verluste bei den großen Oberflächen der Mikroapparaturen unverhältnismäßig stark ins Gewicht fallen werden.

III. Allgemeine Operationen.

1. Destillieren, Fraktionieren.

Lyman und Craig²⁾ beschreiben eine Destillationseinrichtung für kleine Substanzmengen (Abb. 1).

Die Destillationskugel A faßt $0,25 \text{ cm}^3$. Der Kolbenhals hat eine lichte Weite von etwa 3—4 mm. Zur Erleichterung des Füllens und Rückfließens des Kondensats ist eine nahe dem unteren Ende zugeschmolzene Siedecapillare B eingeführt. Dem Kolbenhals ist eine Erweiterung mit Ansatz E zum Evakuieren und ein Schliff F zur Aufnahme des Eintauchkühlers C angeschmolzen. Der Innenküller ist mit Zu- und Ableitungsrohren D und G für das Kühlwasser versehen. Außerdem ist der Boden des Kühlers etwas eingezogen. In dieser Dülle sammelt sich das an der Kühlwand kondensierte Destillat und haftet dort in Form eines Tropfens, der dann mit einer Capillarpipette abgezogen werden kann.

Dieselben Autoren (loc. cit.) beschreiben noch eine Abänderung dieser Destillationseinrichtung für etwas größere Substanzmengen (Abb. 2). Das Destillat gelangt durch das Rohr b im Kühlrohr C in die Kugel a und kann daraus durch e ohne Unterbrechung der Destillation abgezogen werden.

Bei den Versuchen in unserem Institut haben wir Fraktionierungen in anderer Art durchgeführt:

Das wesentliche, immer wiederkehrende Grundelement unserer Destillationsanordnungen ist ein aus einem Rohr

von 6—8 mm I. W. geblasenes Kölbchen mit seitlich angesetztem Ableitungsrohr von 4 mm Innendurchmesser. Diese Form (vgl. Abb. 3) läßt sich zur Kühlung leicht vollkommen in die üblichen schmalen Dewar-Becher einsenken. Fünf oder mehr solcher Kölbchen werden durch Verblasen der seitlich abgebogenen Verbindungsrohre zu einer Batterie

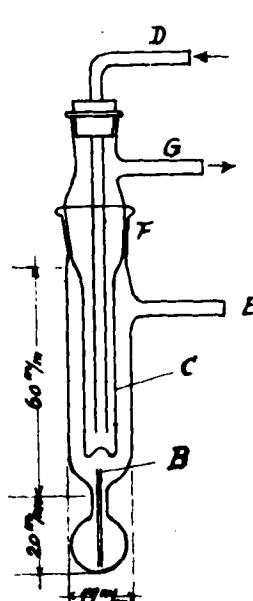


Abb. 1. Mikrodestillation.

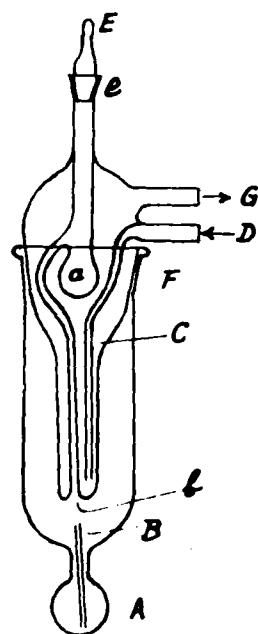


Abb. 2. Mikrodestillation.

vereinigt und können so zu einer Reihenfraktionierung verwendet werden. Das Auffangen der einzelnen Fraktionen wird durch entsprechende Kühlbäder (mit flüssiger Luft gekühlter Alkohol in Dewar-Gefäßen) besorgt. Die Verbindungsrohren werden mit einem kleinen Handgebläse jeweils nach beendeter Destillation abgeschmolzen. Dadurch

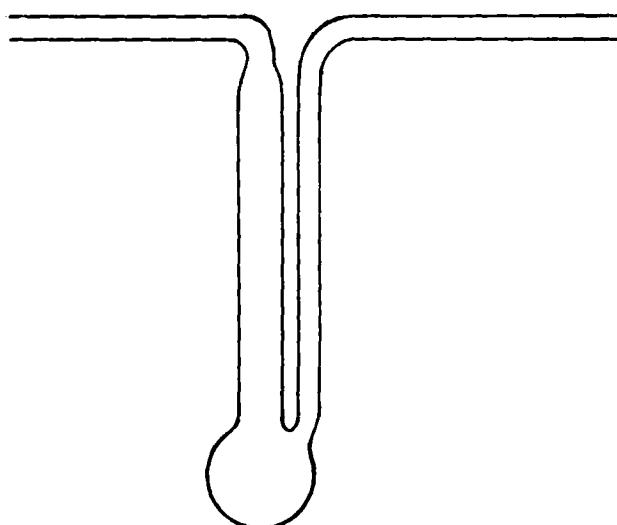


Abb. 3. Kölbchen, nat. Gr.

wird erreicht, daß jede Fraktion gesondert abgeschlossen aufbewahrt werden kann. Bei besonders feuchtigkeitsempfindlichen Stoffen kann man schließlich das letzte Kölbchen in einen Dewar-Becher mit flüssiger Luft eintauchen lassen und so das Eindringen von feuchter Luft verhindern.

²⁾ C. Lyman u. Craig, Ind. Engng. Chem., Analys. Edit. 8, 219 [1936], referiert Chem. Fabrik 9, 480 [1936].

Für Flüssigkeiten mit geringer Verdampfungswärme gibt P. E. Weston³⁾ eine Mikrokolonie an (Abb. 4).

Die Kolonne ist von A bis B 34 cm lang und hat eine lichte Weite von 7 mm. Die Kerben werden durch Erwärmung kleiner Flächen und Eindrücken mit einem Draht hergestellt. Das obere Ende der Kolonne ist zu einer Kugel C aufgeblasen, in welche ein schräg abgeschnittenes, spitz zulaufendes Rohr eingesetzt ist (Tropfenzähler). Die ganze Kolonne wird mit einem Vakuummantel umgeben, um sie vor äußeren Temperaturschwankungen möglichst zu schützen. Außerdem wird der Vakuummantel noch mit einem Heizdraht auf einer Asbestunterlage umwickelt. Das obere Rohrende der Kolonne hat eine solche lichte Weite, daß ein Anschütz-Thermometer mit 3 mm Spielraum ein-

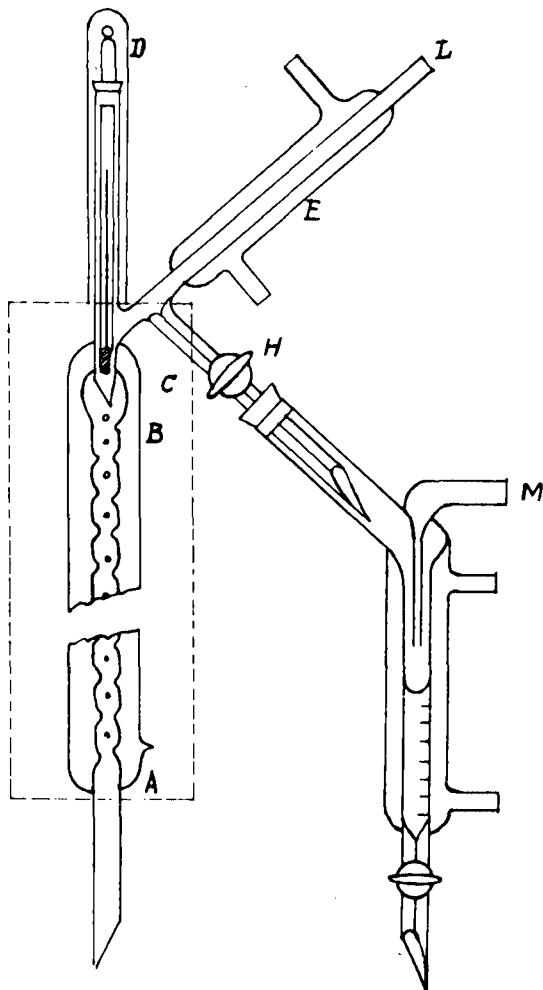


Abb. 4. Mikrofraktionskolonne.

gehängt werden kann. E dient als Rückflußkühler. Bei H wird jeweils die Fraktion abgezogen und in eine wassergekühlte Meßröhre eintropfen gelassen. Dabei muß darauf geachtet werden, daß bei C immer noch mindestens 4 Tropfen in der Minute fallen. Die Destillation soll so eingestellt werden, daß bei geschlossenem H bei C 20—40 Tropfen in der Minute fallen; dann ist eine einwandfreie Temperaturmessung gewährleistet. Für hochsiedende Flüssigkeiten wird der Mantel der Kolonne durch die elektrische Heizung auf eine Temperatur gebracht, die ungefähr 20° unter dem Siedepunkt der Substanz liegt.

Bei Destillation unter verminderter Druck wird die Pumpe bei L und M angeschlossen. D dient als Schutzrohr für das Anschütz-Thermometer gegen Luftzug. Außerdem kann man den ganzen Apparat, wie es die gestrichelte Linie andeutet, mit einem Ofenrohr, das mit Isoliermaterial ausgestopft wird, umgeben.

³⁾ P. C. Weston, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5, 179 [1933], referiert Chem. Fabrik 6, 305 [1933].

2. Wasserdampfdestillation.

I. M. Fife⁴⁾ beschreibt eine Wasserdampfdestillationsapparatur für Makro- und Mikrokjeldahl (Abb. 5), die bei entsprechend gewählten Größenverhältnissen gut zur Trennung von Substanzen durch Wasserdampfdestillation

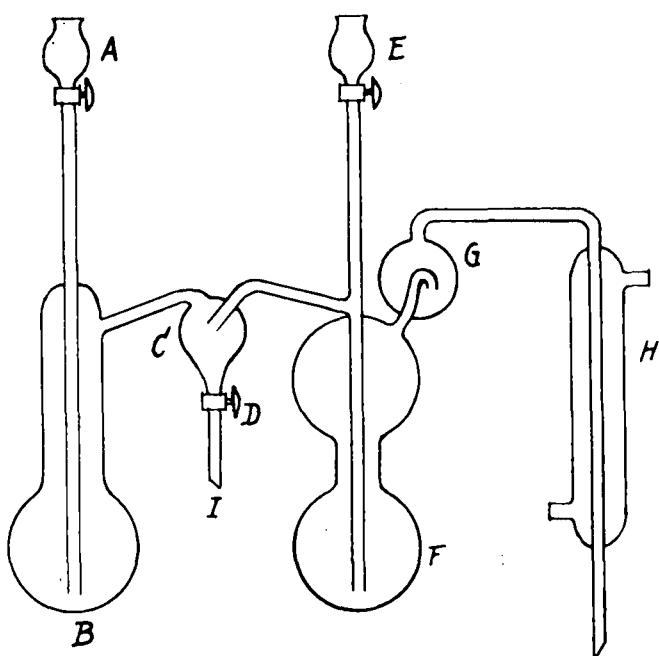


Abb. 5. Apparat zur Wasserdampfdestillation.

verwendet werden kann. Im Kolben B wird der Wasserdampf entwickelt. In der Reinigungskammer C werden Sprühtröpfchen und Verunreinigungen durch Teilkondensation niedergeschlagen und können durch den Hahn D abgelassen werden. Im Kolben F erfolgt die Wasserdampfdestillation, und im Sprühfänger G werden mitgerissene Teilchen abgefangen. Die Kondensation besorgt der Kühler H. Durch die Sprühtrichter A und E kann jeweils Wasser oder die zu destillierende Substanz eingefüllt werden. Die Destillation wird bei geschlossenen Hähnen durchgeführt.

3. Sublimation.

Eine sehr zweckmäßige Anordnung zur Mikrosublimation hat A. Soltys⁵⁾ angegeben (Abb. 6). Der Apparat besteht aus einem 14 cm langen Glasrohr von 12 mm äußerer Weite, das in der Mitte eine Glasfrittenmasse eingeschmolzen trägt. Das eine Ende besitzt einen Ansatz zum Evakuieren, von unten her kann ein Kühler eingeführt werden. Auf die Fritte wird von oben her die zu sublimierende Substanz aufgebracht und durch ein Asbestscheibchen fixiert. Der Mittelteil des Rohres liegt in einem Preglschen Heizblock. Oben ist der Apparat durch einen Gummistopfen, durch den eine Capillare mit entsprechendem Luftwiderstand führt, verschlossen.

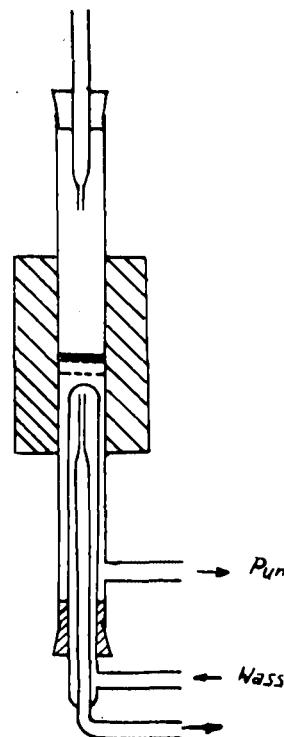


Abb. 6.

⁴⁾ I. M. Fife, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8, 316 [1936].

⁵⁾ A. Soltys, Emich-Festschrift, S. 276 [1930].

4. Filtration.

Die Mikrofiltration kann nach mehreren schon bekannten zweckmäßigen Verfahren (vgl. Emich-Praktikum) durchgeführt werden. Lediglich zur Filtration bei tiefen Temperaturen und zur Trennung von Substanzgemischen durch Ausfrieren haben wir (vgl. Abb. 7) ein neues Verfahren entwickelt.

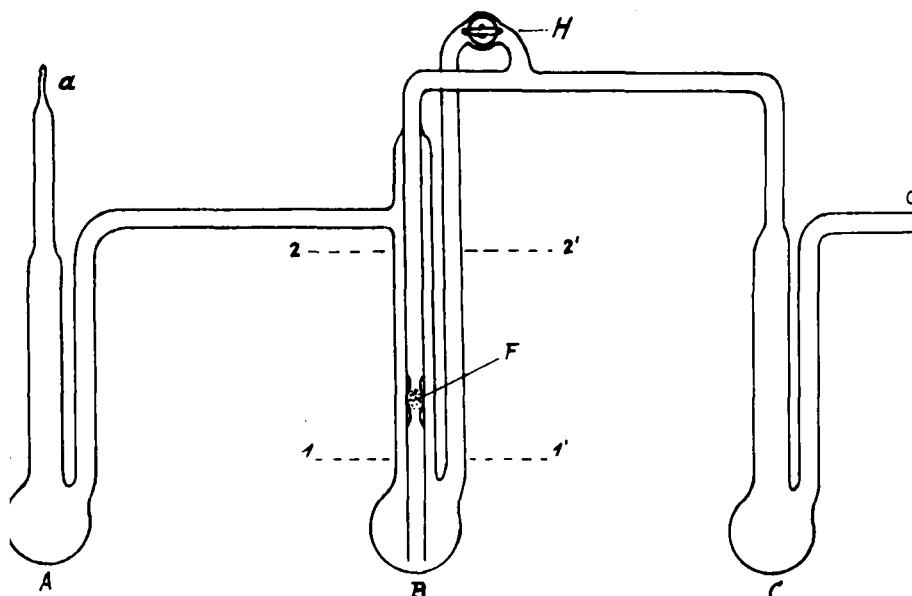


Abb. 7. Mikrofiltration.

Das Substanzgemenge wird in den Kolben A gebracht. Der Kolben wird bei a zu einer Capillare ausgezogen, die am Ende abgeschmolzen wird. Nun bringt man Kolben B durch Eintauchen in ein mit gekühltem Alkohol gefülltes Dewar-Gefäß auf angemessen tiefe Temperatur und destilliert bei offenem Hahn H unter Verwendung von Vakuum die Substanz von A nach B. Darauf kühlst man B mit flüssiger Luft durch Eintauchen bis zur Ebene 1,1'. Jetzt wird Kolben A in flüssige Luft getaucht und die Spitze bei a durch Abbrechen geöffnet. Kolben B wird nun durch Eintauchen in entsprechend gekühlten Alkohol bis 2,2' auf eine Temperatur gebracht, die unter der Schmelztemperatur der Verunreinigung, jedoch knapp über dem Schmelzpunkt der zu reinigenden Substanz liegt. Danach wird Hahn H geschlossen, Kolben C gekühlt und durch Evakuieren über c die Substanz durch das kalte Filter F gesaugt. Oberhalb 2,2' destilliert dann die Substanz nach C. Um Eindringen von Feuchtigkeit durch c zu unterbinden, ist dort eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle angeschmolzen. Will man jede Gefahr einer Verunreinigung ausschließen, dann tut man gut, den Hahn H zu vermeiden. Man muß an dieser Stelle zur entsprechenden Zeit abschmelzen. Daß der ganze Apparat vor Inbetriebnahme durch Ausheizen im Vakuum getrocknet werden soll, ist selbstverständlich. Das Filter F kann aus gereinigtem Asbest oder aus einer Glasfrittenplatte, wie sie bei den Emichschen Filterstäbchen in Anwendung sind, bestehen. Wir haben mit diesem Apparat Äthylmercaptan, das trotz sorgfältiger Trocknung und mehrmaliger Destillation beim Abkühlen auf -80° infolge Eisabscheidung immer trüb wurde, bei -100° filtriert und vollkommen kältefest erhalten können.

5. Extrahieren (Rückflußkühler).

Mikroanordnungen mit Rückflußkühlern, die sowohl zur Extraktion als auch (in etwas vereinfachter Form) für Dauerreaktionen unter dem Rückflußkühler verwendet

werden können, wurden von G. Gorbach⁶⁾, R. Gagarin⁷⁾, E. Noyons⁸⁾, E. B. Colegrave⁹⁾ und anderen angegeben. Wir greifen hier den Mikroextraktionsapparat von L. Titus und V. W. Meloche¹⁰⁾ als besonders zweckmäßig heraus. (Abb. 8.) Maß- und Größenverhältnisse sind aus der Zeichnung ersichtlich. Der Kühler und der Extraktor sind aus Pyrex-Glas. Der Teil S wurde aus einem 40-mm-Normalschliff geblasen, das Außenteil R an den Kühler angeschmolzen. Der Innen Teil A hat die Form eines Bechers. Der Extraktionsring D wurde aus einem Rohr mit 16 mm Durchmesser hergestellt. Am unteren Ende wurde ein Ring mit 15 mm Durchmesser eingeschliffen, der dazu dient, ein Scheibchen aus Filterpapier von 18 mm Durchmesser festzuhalten. Das Filterscheibchen wird erst mit Wasser befeuchtet, dann auf das untere Ende von D gelegt und mit dem Schlifftring festgepreßt. Das obere Ende von D trägt Glasnasen, die den Extraktionsbecher am Tragring E festhalten. Die Einschnürung in der Mitte von D fängt die vom Rückflußkühler fallenden Tropfen ab, verteilt sie und verhindert so ein Heraus-

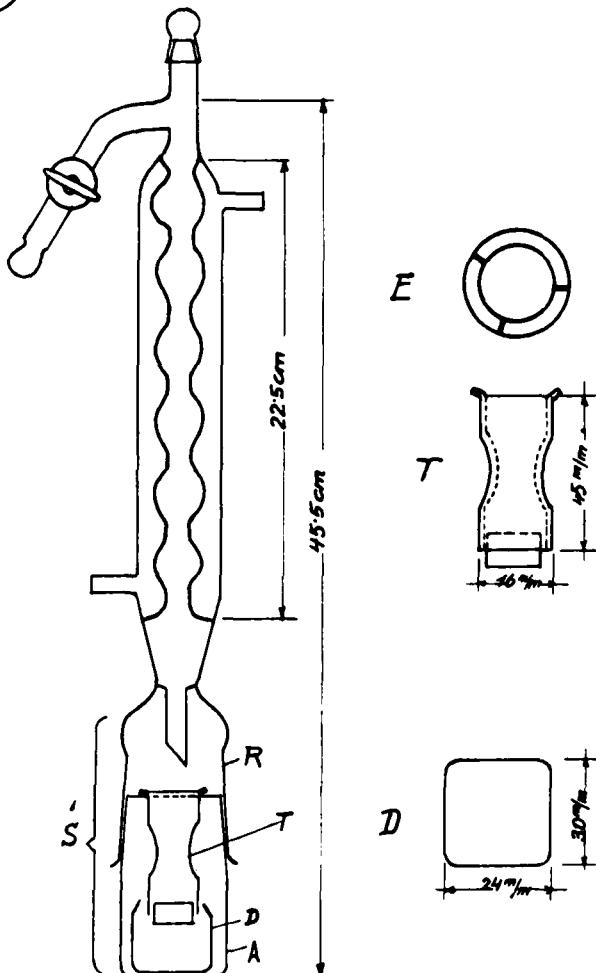


Abb. 8. Mikroextraktionsapparat.

- ⁶⁾ G. Gorbach, Mikrochemie 12 (N. F. 6), 189 [1932].
⁷⁾ R. Gagarin, Chemiker-Ztg. 57, 204 [1933].
⁸⁾ E. Noyons, Chem. Weekbl. 30, 228 [1933].
⁹⁾ E. B. Colegrave, Analyst 60, 90 [1935].
¹⁰⁾ L. Titus u. V. W. Meloche, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5, 286 [1933], referiert Chem. Fabrik 6, 427 [1933].

schleudern von Extraktionsgut. (Das Filterscheibchen mit Ring kann leicht durch eine entsprechend eingeschmolzene Glasfrittenplatte ersetzt werden.) Das Wägegläschen D ist aus dünnwandigem Glas hergestellt und hat ein Gewicht von etwa 4 g. Der Zwischenraum zwischen dem oberen Rand des Wägegläschens und dem Extraktionsbecher T beträgt etwa ein Millimeter. Bei P wird um den Schliff ein Heizdraht gewickelt, der entsprechend erwärmt wird, und dadurch eine Kondensation der Extraktionsflüssigkeit am Schliff verhindert. Die ganze Apparatur wird nach dem Eintragen des Extraktionsgutes entsprechend evakuiert und durch den Hahn abgeschlossen. Bei A wird geheizt.

IV. Reaktionen.

1. Reaktionsgefäß.

Im einfachsten Fall, besonders für rasch verlaufende Reaktionen, verwendet man kleine Rundkölbchen, die man durch Aufblasen von Biegeröhren herstellt und in welche die reagierenden Substanzen mit Hilfe einer Mikropipette bzw. Mikrobürette eingebracht werden. Feste Substanzen führt man zweckmäßig durch einen kleinen angeblasenen Tubus ein.

Reaktionen in der Bombe.

Dauerreaktionen wird man, wenn möglich, im Bombenrohr ausführen. Man wählt Rohre entsprechender Größe und Stärke, bringt die Substanzen ein (leichtflüchtige Flüssigkeiten oder Gase unter Kühlung des unteren Teiles der Bombe mit flüssiger Luft), evakuiert und schmilzt ab. Wenn die Reaktion beendet ist, kondensiert man die Reaktionsprodukte am Rohrboden und öffnet die Bombe.

Auf diese Weise hat z. B. O. Kermauner¹¹⁾ aus $C_2D_2 + DBr$ und $AlBr_3$ als Katalysator 1,0 cm³ wasserklares CD_3CDBr_2 in nahezu quantitativer Ausbeute hergestellt, während die Reaktion in der nicht evakuierten Bombe zu einer weit geringeren Menge der durch rotbraune Massen verunreinigten Substanz führte.

2. Reaktionen von Gasen in flüssigen Medien.

a) Gastransport durch Dampfdruckgefäß.

In Abb. 9 ist eine Apparatur skizziert, die ganz allgemein für Darstellungen verwendet werden kann, bei welchen eine Reaktion zwischen Gas und Flüssigkeit durchgeführt werden soll. Sie wurde im hiesigen Institut

¹¹⁾ O. Kermauner, Dissertation 1937, noch nicht veröffentlicht.

(Vgl. O. Kermauner, loc. cit.) zur Darstellung von Deuteroacetaldehyd aus Deuteroacetylen und Deuteroschwefelsäure entwickelt und hat sich sehr bewährt. Die Arbeitsweise ist folgende: Das Deuteroacetylen wird in einem kleinen Kölbcchen durch Zersetzen von CaC_2 mit schwerem Wasser entwickelt und in der Vorlage A aufgefangen. Nun läßt man das Gas langsam durch den Hahn B in das Reaktionsgefäß C destillieren. Im Reaktionsgefäß C befindet sich eine Aufschlämmung von HgO in verdünnter D_2SO_4 . Durch Vertiefungen, die in den unteren Teil von C eingedrückt sind, wird erreicht, daß die an der Spitze des Einleitungsrohres austretenden Gasblasen mit der Flüssigkeit in enge Berührung kommen. Außerdem wird das HgO dauernd in Bewegung gehalten. Im kugelförmigen Oberteil von C trennt sich der gasförmige Anteil, in diesem Fall aus Acetylen und Acetaldehyd bestehend, vom flüssigen und streicht durch den Rückflußkühler D, der etwa mitgerissene Feuchtigkeit abfängt. In der Vorlage E, die in einem Dewar-Gefäß mit gekühltem Alkohol dauernd auf etwa -60 bis -70° gehalten wird, scheidet sich der Acetaldehyd ab. Das Acetylen kommt nun über den Hahn F in die mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage G und erstarrt dort. Etwa durch Zersetzung entstandene Gasreste, die bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht kondensierbar sind, können über H und I entweichen. I wird ebenfalls mit flüssiger Luft gekühlt und dient als Wasserfänger. Destilliert aus A kein Acetylen mehr, wird Hahn B in die Stellung 2 gedreht. Ebenso werden die Hähne F und K in die Stellung 2 gebracht. Nun kann das in G kondensierte Acetylen über H, C, D, M, E und F in die mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage L destilliert werden; dabei wird in C wieder ein Teil des Acetylen in Acetaldehyd umgewandelt. Dieses Spiel wird so lange wiederholt, bis das Acetylen völlig umgesetzt ist. Wenn nun alle Hähne in Stellung 2 sind, wird Hahn M geschlossen. Bei I wird evakuiert, dadurch wird erreicht, daß das bei der tiefen Temperatur im Acetaldehyd gelöste Acetylen herausdestilliert und in I aufgefangen werden kann. Nach Entfernung des Acetylen wird Kolben N eingekühlt, die Temperatur bei E langsam gesteigert und der Acetaldehyd im Vakuum nach N destilliert. Nach beendeter Destillation können die beiden Verbindungsrohre von N abgeschmolzen werden, so daß der Acetaldehyd in der Vorlage gut verschlossen aufbewahrt werden kann.

b) Gastransport durch Pumpe.

H. Birkner¹²⁾ hat eine Pumpe konstruiert, die es ermöglicht, eine vorgegebene Gasmenge dauernd im Kreislauf durch eine kleine Flüssigkeitsmenge zu treiben. Die Pumpe ist in Abb. 10 dargestellt. Der Kolben der Pumpe wird durch Quecksilber gebildet, das durch einen Exzenter auf und ab bewegt wird. Beim Aufwärtsgehen verschließt das Hg das Zuleitungsrohr und komprimiert das Gas, das nun durch das Hg-Ventil entweichen kann. Beim Abwärtsgehen wird ein gelindes Vakuum erzeugt, das Hg der Ventilcapillare wird etwas in die Höhe gehoben, verhindert aber ein Zurücksaugen des Gases. Wenn dann der Hg-Kolben unter die Mündung des Zuleitungsrohres fällt, kann neues Gas durch dieses einströmen.

O. Kermauner (loc. cit.) hat eine solche Anordnung bei der katalytischen Hydrierung des Acetylen in kolloidaler Pd-Lösung als Kontakt mit Erfolg angewendet. Die ganze

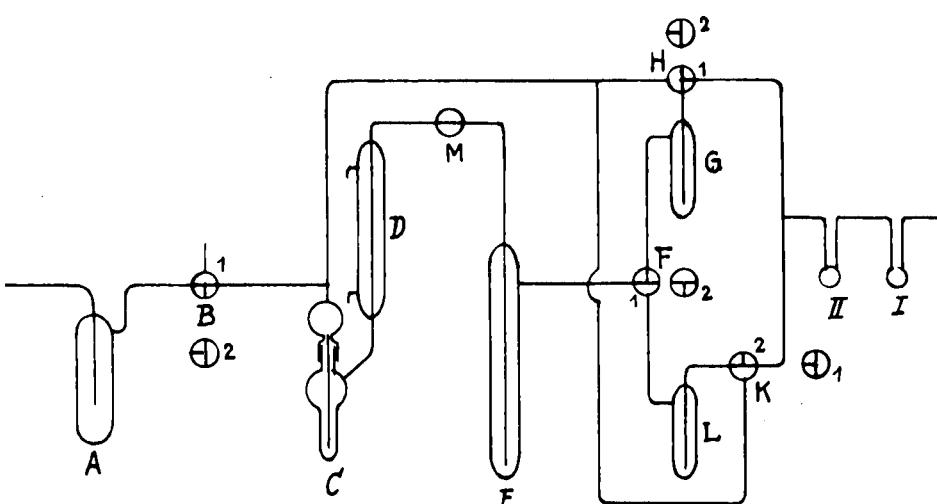


Abb. 9. Lageskizze für die Apparatur zur Darstellung von Deuteroacetaldehyd.

¹²⁾ H. Birkner, unveröffentlicht.

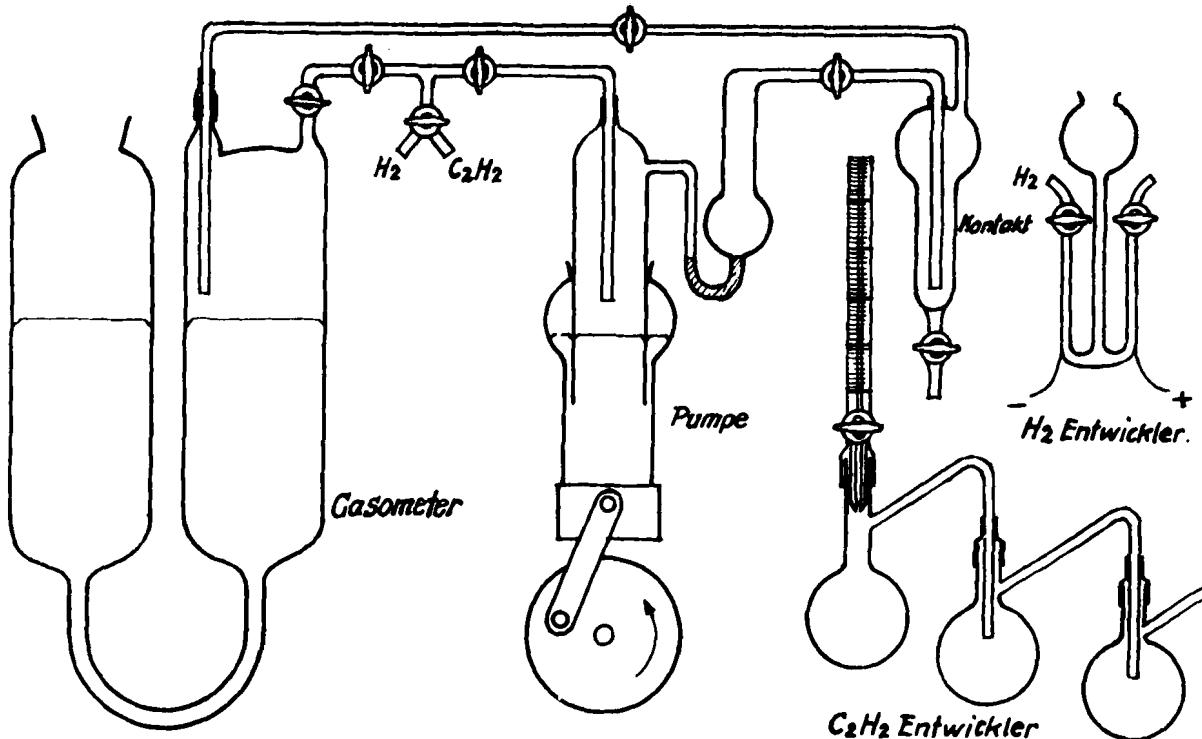


Abb. 10. Äthylen-Darstellung.

Apparatur ist ebenfalls in Abb. 10 wiedergegeben. Das Gasgemisch $C_2H_2 + H_2$ (500 cm³) wurde im Gasometer gesammelt, ging von dort zur Pumpe und über den Kontakt

wieder in den Gasometer zurück. In 20 h war die Äthanbildung beendigt, die Gasmenge hat auf $\frac{2}{3}$ des Ausgangsvolumens abgenommen. [A. 61.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kaiser Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.

Colloquium am 13. April 1937 in Berlin-Dahlem.

Ernst Jenckel: „Über die Änderung der Viscosität und des Volumens des Selen- und des Kolophoniumglases mit der Zeit.“

Das sogenannte Transformationsintervall der Gläser ist wohl zuerst von Simon als Einfriertemperatur gedeutet worden. Später jedoch ist dem Transformationsintervall von anderer Seite eine reelle physikalische Bedeutung zugesprochen worden. Es wurden jetzt neue Versuche mit den oben genannten Stoffen angestellt, bis keine weitere Eigenschaftsänderung zu beobachten war.

Diese Versuche haben folgendes ergeben: Die Viscosität ändert sich bei Selenglas bis herauf zu 10^{14} absoluten Einheiten auf einer logarithmischen Geraden ohne irgendeinen Knick, der dem Transformationsintervall entspräche. Das gleiche gilt für das Volumen des Selen- und Kolophoniumglases, im Dilatometer unter Quecksilber bestimmt, das schon früher von Tammann und Kohlhaas angegeben worden ist. Nach einer Temperatursteigerung nimmt das Volumen praktisch augenblicklich um einen gewissen Betrag zu, weiterhin nimmt es aber noch mit der Zeit zunächst rascher, später langsamer zu, um schließlich einen konstanten Endwert zu erreichen. Ebenso verhält sich das Glas beim Abkühlen. Bei höherer Temperatur erfolgt die zeitliche Volumenänderung sehr viel schneller als bei tieferer. Im einzelnen gehorcht sie der Gleichung:

$$\ln(v - v_B) = -\alpha \sqrt{Z} + \ln(v_A - v_B)$$

in der v das Volumen zur Zeit Z , v_A und v_B die Volumina nach sehr kurzer und nach sehr langer Zeit und α eine nur von der Temperatur abhängige Konstante bedeuten. Der Wert für α , die eigentliche Geschwindigkeitskonstante, ändert sich mit der Temperatur ebenso wie die reziproke Viscosität auf einer logarithmischen Geraden.

Wie sich aus diesen Versuchen ergibt, ist das Transformationsintervall nur als Einfriertemperatur aufzufassen. Bei vielen Gläsern, insbesondere den Silicatgläsern, erfolgt

das Einfrieren praktisch bei der Viscosität von etwa 10^{13} absoluten Einheiten. Es ist aber nicht mehr so sehr erstaunlich, daß andere Gläser schon bei höheren Temperaturen entsprechend kleineren Viscositäten einfrieren, wie z. B. das Polystyrol und wohl auch viele andere Hochmolekulare.

Ernst Jenckel und Alfons Schwittmann: „Viscositätsmessungen an einigen Gläsern in der Nähe der Einfriertemperatur.“

Die Viscosität wurde durch Messung der Fließgeschwindigkeit eines belasteten Glasfadens bestimmt.

Die Messungen an einer Reihe technischer Gläser, deren Einfriertemperaturen in verschiedenen Laboratorien bestimmt waren, ergaben bei dieser Temperatur den jeweilig gleichen Wert der Viscosität.

An Gläsern der Reihe $Na_2O \cdot SiO_2$ stimmt die Temperatur jener Viscosität zwischen 34 und 17 % Na_2O gut mit den Knicken auf der Volumenkurve nach Turner überein. Von 17 % ab zu geringeren Na_2O -Gehalten liegen die aus der Viscosität bestimmten Temperaturen bis um 150° höher als die aus den Volumenkurven erhaltenen. Diese Abweichung ist nicht ganz geklärt; sie ist wahrscheinlich auf die Entstehung sehr kleiner Kristalle zurückzuführen, obwohl zwischen 17 und 12 % eine sichtbare Entglasung auch nach langem Erhitzen und häufigem Abkühlen nicht erreicht werden konnte. Die Temperaturkoeffizienten der Viscosität gehen, wenn auch nicht proportional, so doch einigermaßen parallel denjenigen des Volumens. Dieses Verhalten läßt sich auch aus der Viscositätsformel von Andrade verstehen.

Messungen an einigen Boratgläsern zeigten, daß die Viscosität und damit die Einfriertemperatur mit dem Schmelzpunkt ansteigen.

Colloquium am 27. April 1937 in Berlin-Dahlem.

W. Savelberg, Clausthal: „Röstreaktionen bei Arseniden¹⁾.“

Der Begriff der Röstreaktion, die dem Metallhüttenmann geläufig ist als Reaktion vom Typus: $2MeO + MeS = 3Me + SO_2$, ist von Schenck erweitert worden auf die Gleichgewichte in den

¹⁾ Vgl. Metall u. Erz 88, 379/388 [1936].