

391. Justus Mensching und Victor Meyer: Ueber das Verhalten des Phosphors, Arsens und Antimons bei Weissglühhitze.

(Eingegangen am 28. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine eingehende Untersuchung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand hat uns zu dem Ergebniss geführt, dass Phosphor und Arsen bei Glühhitze ihr Molekulargewicht P_4 und As_4 bedeutend verringern und dass sie sich bei Weissglühhitze den Werthen P_2 und As_2 nähern, diese aber noch nicht erreichen.

Es ist uns auch gelungen, das Antimon, über dessen Dampfdichte bisher noch gar nichts bekannt war, in der Porzellanbirne zu verdampfen. Dasselbe verhält sich merkwürdigerweise total verschieden vom Phosphor und Arsen. Eine Molekulargrösse Sb_4 existirt für dasselbe überhaupt nicht, sondern es geht beim Verdampfen, welches allerdings sehr schwer erfolgt, sofort in einen Molekularzustand über, der einer kleineren Formel als Sb_4 und selbst Sb_3 entspricht. Die wirkliche Molekulargrösse des Antimons ist demnach entweder Sb_2 oder Sb_1 . Welcher von diesen beiden Werthen der richtige ist, lässt sich zur Zeit noch nicht entscheiden, da bei der höchsten Temperatur, die wir anwenden konnten, das Antimon zwar reichlich verdampft, keineswegs aber schon in ein normales Gas von unveränderlichem Ausdehnungscoefficienten verwandelt wird.

Die nähere Beschreibung unserer Versuche wird demnächst in Liebig's Annalen erscheinen.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

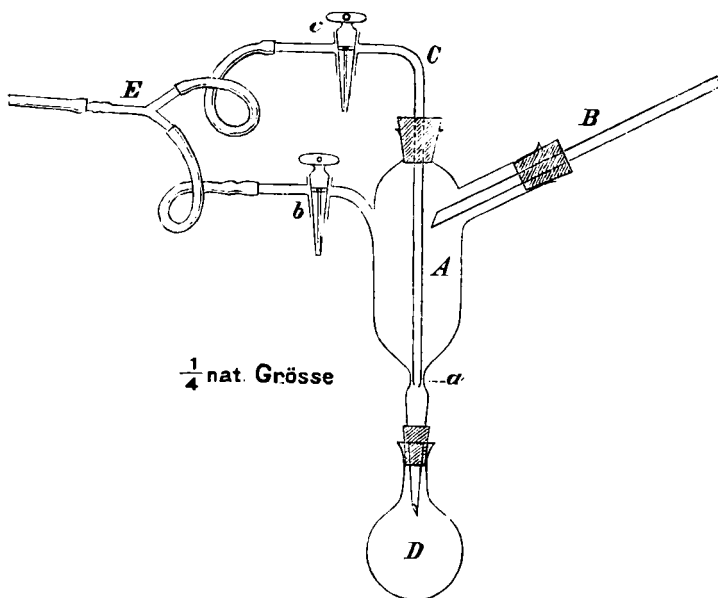
392. Lothar Meyer: Apparat zur fractionirten Destillation unter vermindertem Drucke.

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die verschiedenen für die fractionirte Destillation unter vermindertem Drucke angewandten Apparate haben meistens einen von den zwei Nachtheilen, entweder, dass zum Zwecke des Wechsels der Vorlage die Destillation unterbrochen werden, oder dass das Destillat im flüssigen Zustande durch einen Hahn laufen muss, welcher vor dem Wechsel der Vorlage geschlossen wird. Die vielen Nachtheile des

ersteren Verfahrens liegen auf der Hand, aber auch das zweite ist nicht praktisch, weil der Hahn ohne Schmiere leicht undicht wird oder sich nicht mehr drehen lässt, angewandte Schmiermittel aber das Destillat verunreinigen. Ich habe daher schon vor längerer Zeit einen kleinen Apparat machen lassen, welcher sich bei längerer Benutzung im hiesigen Laboratorium vollkommen bewährt hat.¹⁾

Das Gefäss *A* in nachstehender Figur in $\frac{1}{4}$ der natürlichen Grösse abgebildet, steht durch einen schrägen, etwa 16 mm weiten Ansatz mit dem unteren Ende des Kühlers *B* in Verbindung. In das obere ebenfalls etwa 16 mm weite Ende von *A* ist mittelst eines guten, sehr weichen Korkes die Glasröhre *C* eingesetzt, deren unteres, schräg



abgeschnittenes Ende in das untere verengte Ende von *A* bei *a* gut eingeschliffen ist. Unterhalb dieses Schliffes ist *A* wieder etwas erweitert, um dann conisch nach unten auszulaufen, wo es ebenfalls schief abgeschnitten ist. An dieses conische Ende lassen sich Vorlagekolben *D* von beliebiger Weite des Halses luftdicht mittelst guter Korkstopfen ansetzen. Das Rohr *C* ist oben rechtwinklig umgebogen, trägt im wagrechten Theile den Schwanzhahn *c* und läuft dann in einen Schlauchansatz aus. Ein ganz ähnlicher Hahn *b* ist seitwärts an *A* angesetzt. Statt desselben genügt auch ein einfacher Hahn oder

¹⁾ Beschrieben in der Inaug.-Diss. von C. Schleich: Ueber nitrobenzylirte Malonsäureester, Tübingen 1887.

gar nur ein Schlauchansatz; doch ist der Schwanzhahn nützlich für den Fall, dass ein Uebersteigen der Flüssigkeit drohen sollte, dem man durch vorsichtiges Einlassen von Luft begegnen kann. Die Handhabung der Vorrichtung ist äusserst einfach. Nachdem alles zusammengesetzt, werden die beiden Hähne *b* und *c* mittelst enger, dickwandiger Gummischläuche (1 bis 2 mm lichte Weite, 3 bis 4 mm Wandstärke) mit dem Dreiwegrohr *E* und dieses wieder mit Manometer und Wasserluftpumpe verbunden. Zur gleichförmigen Regulirung des Druckes und zugleich zum Schutze gegen etwaiges Zurücksteigen des Wassers ist es dienlich, zwischen *E* und die Pumpe eine grosse leere Flasche einzuschalten. Das Rohr *C* wird mit einer leisen Drehung emporgezogen, so dass *A* mit *D* in Verbindung tritt, und beide Schwanzhähne so gestellt, wie in der Figur gezeichnet ist, so dass sie beide *A* und *D* mit der Pumpe verbinden. Nachdem der gewünschte Druck, zweckmässig unter Anwendung des im hiesigen Laboratorium seit langer Zeit gebräuchlichen Regulators¹⁾ hergestellt worden, wird destillirt, wobei wir in der Regel in der im Bonner Laboratorium üblichen Weise²⁾ einen minimalen Strom von trockner Luft, Kohlensäure oder Wasserstoff in die destillirende Flüssigkeit eintreten lassen.

Soll eine Fraction des Destillates abgesondert werden, so drückt man das Rohr *C* mit leiser Drehung abwärts, wodurch die Vorlage *D* von *A* abgesperrt wird. Das nachfolgende Destillat sammelt sich jetzt in *A* über dem Schliffe. Um *D* wegnehmen zu können, dreht man jetzt den Hahn *c* so, dass Luft durch den Schwanz und durch *C* nach *D* einströmt. Nachdem darauf *D* entleert oder gewechselt worden, wird der Hahn *c* langsam um 90° gedreht, so dass er wieder *D* mit der Pumpe verbindet. Wirkt letztere gut, so wird die geringe Luftmenge entfernt, ohne dass eine irgend nennenswerthe Schwankung des Druckes beobachtet wird.

Ist *D* wieder ausgepumpt, so wird das inzwischen in *A* angesammelte Destillat durch Empordrehen von *C* in die Vorlage hinabgelassen, und das ganze Spiel beginnt von neuem. Man kann so viele Fractionen auffangen, wie man will, ohne erheblich mehr Mühe als bei einer Destillation bei Atmosphärendruck aufwenden zu müssen; nur ein wenig mehr Aufmerksamkeit ist erforderlich. Wesentlich für das gute Gelingen der Operation ist jedoch grosse Sorgfalt in der Auswahl und Behandlung der zur Verbindung der einzelnen Theile des Apparates dienenden Korke. Es ist zweckmässig, Kork- und

1) W. Staedel und E. Hahn, Lieb. Ann. 1879, 195, 218. — O. Schumann, Wied. Ann. 1881, 12, 44. — W. Staedel, Zeitschr. für Instrumentenkunde, 1882, 391.

2) R. Anschütz, Die Destillation unter vermindertem Druck, Bonn 1887.

nicht Gummistopfen zu benutzen, wenigstens für das Rohr C, das sich in einem Gummistopfen nicht gut verschieben lässt. In den angegebenen Maassen von etwa 16 mm ist es leicht, ganz tadellose Korke zu erhalten, die dann freilich mit der Sorgfalt und Genauigkeit gebohrt und cylindrisch ausgefeilt werden müssen, zu welcher die durch Kautschukstopfen verwöhnte jüngere Generation sich heutzutage nur ungern herbeilässt. Ist der Apparat einmal tadellos hergestellt, und namentlich C mit seinem Korke so eingesetzt, dass er ohne Spannung in seinem Schliff hinabgleitet, so dient die Vorrichtung beliebig lange Zeit ohne sich abzunutzen, besonders, weil Korke und Hähne so angebracht sind, dass sie mit dem Destillat und seinen Dämpfen so gut wie nicht in Berührung kommen.

Tübingen, den 4. Juni 1887.

393. F. Urech: Ueber Formulierungsversuche des Temperatureinflusses auf die Geschwindigkeitsconstante (specifische Geschwindigkeit) der Inversion von Saccharobiose durch Chlorwasserstoffsäure in verschiedenen Concentrationen. Beleuchtung thermodynamischer Formulierungen.

[III. Abhandlung.]

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meinen Abhandlungen I und II¹⁾ wurde der Einfluss der Temperatur nur durch empirische Interpolationsformeln und Curven auf Grundlage meiner Versuchswerthe ausgedrückt. Seither hat Ostwald in seinem Lehrbuch der allgemeinen Chemie (II. Bd. pag. 731) eine historische Zusammenstellung und Kritik empirischer und rationaler Formulierungsversuche des Temperatureinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt gegeben und klargelegt, wie die Sätze der mechanischen Wärmetheorie Auskunft über diesen Einfluss und zwar mittelbar durch die Auskunft über die chemischen Gleichgewichtszustände geben, indem letztere specielle Fälle des allgemeinen Principes, dass die stabilen Zustände solche sind, in welchen die Entropie ein Maximum hat, sind. Das chemische Gleichgewicht bietet also die Brücke, um den Temperatureinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit rationell bezw. thermodynamisch zu formuliren, weil die Gleichgewichtconstante (bezw. die zweite Potenz des Verhältnisses der

¹⁾ Diese Berichte XVI, 762; XVII, 2165.