

am Rückflusskühler gekocht; das nach dem Verjagen des Alkohols verbleibende, mit Aether aufgenommene Oel lieferte bei der Destillation unter 20 mm Druck ein hellgelbes, zähflüssiges Destillat. Dies bestand aber nicht aus dem erwarteten *o*- α -Dicyandiphenylmethan $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_5$, sondern wie die Analyse und die Umsetzung erkennen liessen, aus *o*-Cyan- α -Oxydiphenylmethan $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$, dem noch gewisse Mengen des ursprünglichen Chlorids beigemischt sind:

Analyse: Ber. für $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ N 6.2, Cl 15.6

» » $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ » 6.7, » 0.0

Gef. » 7.0, « 2.2

Durch Salzsäure wird der Körper bei 150° unter Bildung von Salmiak und reichlichen Mengen Phenylphtalid zerlegt.

285. F. Krafft und H. Weilandt: Siedetemperaturen beim Vacuum des Kathodenlichts.

(Eingegangen am 28. April.)

Zur Ausführung von Destillationen in einem beträchtlicheren Vacuum, als dies gewöhnlich im Laboratorium angewendet wird, bedient man sich, wie in einer vorausgehenden Mittheilung (diese Berichte 28, 2583) über denselben Gegenstand gezeigt worden ist, mit grösstem Vortheil der schönen v. Babo'schen Combination der gewöhnlichen Wasserluftpumpe mit der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe. Dieser schon 1878 erfundene, aber bisher viel zu wenig benutzte Apparat, die Babo'sche Pumpe, vermag wie angegeben selbst grössere Räume in $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde, kleinere in wenigen Minuten bis auf 0 mm, d. h. bis zur verschwindenden Ablesbarkeit eines gut ausgekochten Quecksilbermanometers zu evacuiren. Da sämtliche Theile der Pumpe aus der Hand des Glasbläfers hervorgehen, ist es Sache des letzteren, dem Apparat den erreichbaren Grad von Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit zu geben; für seine Aufstellung und zeitweilige Reinigung bedarf es einer nur mässigen Uebung; und endlich beschränkt sich die ganze Arbeit bei Benutzung der Pumpe auf das Oeffnen und Schliessen einiger Hähne, sowie die anfängliche Ueberwachung des Quecksilbersteigerohrs während weniger Minuten. Beim Eintritt des grossen Vacuums zeigt das in der inneren Sprengelröhre hinabfallende Quecksilber im Dunkeln starke elektrische Lichterscheinungen und der glasharte Klang des hinabstürzenden Quecksilbers wird deutlich vernehmbar; daher dauert auch die Brauchbarkeit der Fallröhren nach den bisherigen Erfahrungen selten länger als 50 bis 100 Stunden, indem zuletzt plötzlich Risse und Sprünge auftreten und

die Pumpe zu versagen beginnt. Das Einsetzen einer neuen kleinen Sprengelpumpe erfordert aber nur 15—20 Minuten, und auch an die gesprungene Fallröhre, deren Kopf stets intact bleibt, hat man sehr rasch ein frisches Glasrohr angeschmolzen. So gestaltet sich in der Praxis das Destilliren mit Hülfe der Babo'schen Pumpe zu einer Arbeit, welche für den Geübten im Vergleich mit der Destillation an der Wasserluftpumpe keinerlei nennenswerthe Schwierigkeiten und Zeitverluste bietet.

Nichtsdestoweniger und obgleich es an grösseren Quecksilberpumpen gerade nicht mangelt, ist die »Vacuumdestillation« im strengsten Sinne des Wortes bekanntlich eine unzugängliche Aufgabe geblieben; und dass dieselbe bisher thatsächlich nur unvollkommen gelöst wurde, ergibt sich aus der vorliegenden Experimentaluntersuchung zu voller Evidenz. Dieser Misserfolg ist wesentlich zwei Ursachen zuzuschreiben. Wie zunächst gezeigt werden wird, ist die Messung tiefster Drucke, oder richtiger gesagt, des Verschwindens derselben, mittels des Quecksilbermanometers eine unsichere und für die eigentliche Vacuumdestillation daher ungenügende Methode. Sodann gelingt es nur bei solchen Substanzen, die unter gewöhnlichem Druck sehr schwer und meist nicht ganz unzersetzt flüchtig sind, die Siedetemperatur beim völligen Vacuum mit Leichtigkeit und Schärfe zu bestimmen, da alle anderen Körper unter 0 mm entweder gasförmig sind oder die Flüchtigkeit des Aethers und Chloroforms besitzen, was die Herstellung eines grossen Vacuums natürlich sehr erschwert.

Dies vorausgeschickt, gehen wir zur Mittheilung unserer Versuche und Versuchsergebnisse über.

Zu unserer Orientirung und zur Ermittlung der erforderlichen Vorsichtsmaassregeln begannen wir mit einigen Destillationen in dem einfachen, unter Verwendung mehrerer Kautschukschläuche und Stopfen zusammengesetzten System, wie es unlängst zur Reindarstellung der Gährungsmilchsäure benutzt wurde; zwischen Destillirkolben und Quecksilberpumpe sammt Manometer war ein Chlorcalciumrohr eingeschaltet. Für die Untersuchung wurden in erster Linie solche Körper gewählt, deren Siedepunkte unter verminderten Drucken (z. B. 15 mm) bereits genau bekannt sind; handelt es sich doch namentlich auch darum, festzustellen, wie weit das nahezu vollständige Vacuum von Einfluss auf das letzte Sinken der Siedetemperaturen ist. Wir führen die zunächst erhaltenen, im Einzelfalle völlig scharfen und constanten Siedezahlen wesentlich deshalb an, um zu zeigen wie geringe Einflüsse für das Endresultat einer Vacuumdestillation von Bedeutung sein können. Der Druck ist so angegeben, wie er mittelst eines Kathetometers an einem gut ausgekochten Manometer direct und ohne die nothwendige (s. u.) Correctur abgelesen wurde. Als Bad zum Erhitzen des Siedegefässes diente Wood'sche Legirung, die ein sehr

sauberes Arbeiten gestattet und bei Vermeidung von Ueberhitzung fast unbegrenzte Zeit brauchbar bleibt. Doch erhält man auch beim vorsichtigen Destilliren über freiem Feuer unter sonst gleichen Umständen völlig identische Werthe mit den Zahlen, die man beim Abdestilliren aus einem Metallbad beobachtet.

Nitrile, $C_nH_{2n-1}N$	Druck in mm (uncorr.)	Siedepunkte	Temperatur des Bades
Lauronitril, $C_{12}H_{23}N$. . .	0.1—0.2	86—87°	112—116°
Myristonitril, $C_{14}H_{27}N$. . .	ca. 0.2	108—109°	134—136°
Palmitonitril, $C_{16}H_{31}N$. . .	0.1—0.2	129.5—130.5°	152°
Stearonitril, $C_{18}H_{35}N$. . .	0.1—0.2	146—147°	165—170°

Wie für die Nitrile der höheren Fettsäuren, beobachteten wir auch für diese homologen Säuren selbst (denen noch die hochmolekulare ungesättigte Erucasäure beigefügt sein mag) schon bei den ersten Versuchen unter nicht ganz gleichen Drucken ziemlich regelmässige Siedepunktszunahmen; letztere bewegen sich für eine Zusammensetzungs-differenz von C_2H_4 um den Betrag von etwa 18—19°.

Carbonsäuren, $C_nH_{2n}O_2$	Druck in mm (uncorr.)	Siedepunkte	Temperatur des Bades
Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$. . .	ca. 0.1	113—114°	135°
Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$. . .	0.2—0.3	131—132°	154°
Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$. . .	0.3—0.4	154—155°	175°
Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$. . .	ca. 0.2	191.5°	217—220°

Weiterhin wurde, aus weiter unten anzugebendem Grunde noch die Gruppe der fettaromatischen hochmolekularen Ketone einer vorläufigen Prüfung unterworfen. Das Sieden vollzog sich auch hier mit grosser Constanz, und ist das Steigen der Siedepunkte für benachbarte Homologe trotz der bereits recht klein werdenden Differenzen auf den ersten Blick ersichtlich.

Ketone, $C_nH_{2n-8}O$	Druck in mm (uncorr.)	Siedepunkte	Tempe- ratur des Bades
Undecylphenylketon, $C_{11}H_{23} \cdot CO \cdot C_6H_5$.	ca. 0.1	132°	150—160°
Pentadecylphenylketon, $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot C_6H_5$.	ca. 0.1	170°	ca. 200°
Pentadecyltolylketon, $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot C_7H_7$.	ca. 0.1	175—175.5°	200—205°
Pentadecylxylylketon, $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot C_8H_9$.	ca. 0.1	181—181.5°	205—210°
Heptadecyltolylketon, $C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot C_7H_7$.	ca. 0.1	191.5°	220—225°

Die mitgetheilten Vorversuche wurden alle mit derselben Pumpe und demselben Quecksilbermanometer ausgeführt, und sind augenscheinlich untereinander sehr wohl vergleichbar. Dass aber die Er-

gebnisse von dem erreichbaren Minimum des Siedepunktes noch um ein nicht Unbedeutendes abliegen, zeigte sich, als bei weiteren, unter anhaltendem Pumpen und mit sorgfältigster Dichtung des Apparates angestellten Versuchen, die uns längere Zeit beschäftigten, die Siedetemperaturen noch merklich fielen. So sank beispielsweise der Siedepunkt der Palmitinsäure auf 141—142°, das neue, hierbei benutzte Quecksilbermanometer zeigte aber in Folge einer nicht unbeträchtlichen Capillardepression den scheinbaren Druck von 0.3 mm an, indessen in Wirklichkeit und nach dem hellen Anschlagen des in der Pumpe hinabfallenden Quecksilbers zu urtheilen, war der Druck viel geringer. Nun ist man ja in der Lage, diese Manometerablesungen durch Messungen zur Bestimmung der Depression zu corrigiren. Es muss das aber in jedem einzelnen Falle mit Schärfe geschehen, und ist deshalb für den praktischen Gebrauch im Laboratorium recht unbequem. Wir haben daher ein Manometer benutzt, dessen Schenkel nach Hittorf je 30 mm weit waren, ersahen jedoch sehr bald, dass auch an diesem selbst mit einem brauchbaren Kathetometer ganz tiefe Drucke nicht mehr erkannt werden konnten.

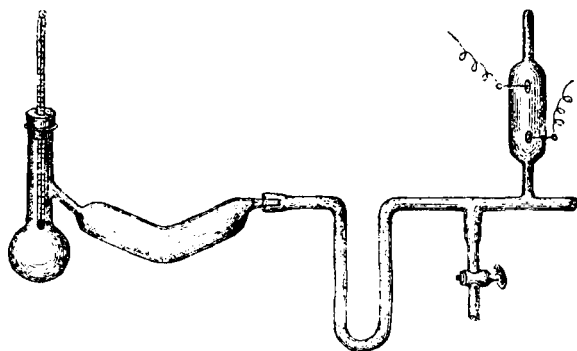
Zudem handelte es sich für uns darum, nicht nur auf 0.1—0.4 mm, sondern so tief als möglich mit dem Druck und der Siedetemperatur hinabzusteigen, also geradezu unter nicht mehr ahlesbaren Drucken zu arbeiten. Die Erreichbarkeit dieses Zieles war aber nun für die geprüften hochmolekularen Ketone, die der Eine von uns (diese Berichte 19, 2982; 21, 2266) dargestellt hat, schon von vorneherein höchst unwahrscheinlich, denn das untersuchte Pentadecyltolylketon war genau dasselbe Präparat, von welchem Herr Lenard¹⁾ eine Probe erhalten hatte, welche er als phosphorescenzfähiges Reagenz bei Ausführung seiner schönen Versuche über Kathodenstrahlen selbst in Räumen benutzen konnte, die Materie nur mehr in jener äussersten Verdünnung enthielten, in welcher alle bekannten Wirkungen derselben verschwinden. Unzweifelhaft war also ein so weitgehendes Vacuum, wie es dasjenige des Kathodenlichts ist, in Gegenwart dieses Ketons und somit wohl auch der übrigen obengenannten Substanzen möglich. Man durfte von vorneherein annehmen, dass der destillierte Körper bei hinreichender Abkühlung bis auf die letzte Spur in der Vorlage erstarren und ein im Apparat über den Dämpfen vorhandenes Vacuum nicht durch weitergehende Dämpfe stören würde. Wir zögerten daher nicht, die obigen Versuche, sobald wir einen Ueberblick über dieselben hatten, als noch ungenügend zu betrachten und nach Anbringung einiger Aenderungen am Apparat, die nachstehend angegeben werden sollen, wieder von vorn anzufangen. Zunächst hatte die im Steigrohr der Pumpe immer wieder zu hebende Quecksilbersäule

¹⁾ Wied. Ann. 51, 230 ff. (1894).

eine zu beträchtliche Höhe gehabt, und konnte daher die Hebung nicht mit derjenigen Schnelligkeit (1—2 Sekunden) vor sich geben, welche bei angenähertem Eintritt des grossen Vacuums nach früheren Erfahrungen zur Erzielung der höchsten Wirksamkeit der Pumpe erforderlich ist; dieser Umstand liess sich durch einfaches Höhersetzen des Luftzutrittsrohrs beseitigen. Ferner war, wie bei den früheren Milchsäuredestillationen (wo dieses wegen der Wasserabspaltung nothwendig erschien), zwischen dem Destillationsapparat und dem Manometer ein Chlorcalciumrohr mit lockeren Wattepfropfen eingeschaltet gewesen, um jede Möglichkeit einer Stauung von Dampfspuren — die, längere Zeit fortgesetzt, einen etwas höheren Druck im Siedeapparat, gegenüber dem durch das Manometer angezeigten, veranlassen kann — zu beseitigen, wurde für die Folge dies Chlorcalciumrohr weggelassen. Bei Eiskühlung der Vorlage kommen auch dann für Substanzen die im Vacuum bei 100° und darüber sieden, keine den Gang des Versuchs störenden Dampfmengen in die direct vermittelt eines Glasrohrs angeschlossene und continuirlich arbeitende Quecksilberpumpe. Wo Luft und Gase ganz fehlen, ist offenbar die Bildung von schwer condensirbaren Bläschen und Nebeln, welche bei der gewöhnlichen Destillation häufig sehr stört, nicht möglich, und bei hinreichender Abkühlung bleibt das Destillat, flüssig oder erstarrt, bis auf schwer wahrnehmbare Spuren vollständig in der Vorlage zurück. Neben der Abkühlung der Vorlage besteht ein kleiner Kunstgriff, um das Uebergehen von Dämpfen in die Pumpe zu vermeiden und damit auch den Druck auf ein äusserstes Minimum zu reduciren, darin, dass man von Anfang an eine kleine Substanzmenge in die Vorlage giebt, und womöglich in dünner Schicht an deren Wandung erstarren lässt. Eine solche Schicht übt augenscheinlich auf geringe Dampfspuren, namentlich zu Anfang des Versuchs, eine grössere Anziehung aus, als die nackten Glaswände das thun.

Bei Innehaltung derartiger Vorsichtsmaassregeln haben die Versuche die oben geäusserte Erwartung bestätigt, denn der vor den Dämpfen der siedenden Substanz lagernde Druck erwies sich in der That als verschwindend klein. Die in jüngster Zeit in den Vordergrund des Interesses gerückten Untersuchungen über Kathodenstrahlung und die wohlbekannte Anordnung des Lenard'schen Apparates führte zu dem Gedanken, zur möglichst genauen und bequemen Ermittlung der vor den Dämpfen vorhandenen Verdünnung zwischen Destillationsapparat und Quecksilberpumpe eine Hittorf'sche Röhre einzuschalten. Eine solche Röhre kann man in sehr einfacher Weise herstellen aus cylindrischen, 6 cm langen und 2 cm weiten Glasröhren, in die man in Scheibchen endigende Platinelektroden in einer Distanz von 3 cm einschmilzt; da die jedesmalige Prüfung sehr kurz dauert, bleibt dieser äusserst einfache (natürlich auch durch bessere Röhren ersetz-

bare) Apparat recht lange brauchbar. Licht giebt er bereits bei Anwendung eines Bunsen'schen Elements und eines ganz kleinen Ruhmkorff'schen Funkeninductors. Sobald sich das apfelgrüne Kathodenlicht an den Wänden des Glases zeigt, musste in den der Pumpe zunächst (also vor den Dämpfen des siedenden Körpers) liegenden Theilen des Apparats die dem Kathodenlicht entsprechende, ausserordentlich weitgehende Verdünnung (etwa ein Millionstel Atmosphärendruck) eingetreten sein. Eine längere Reihe von Versuchen hat uns stets das Kathodenlicht in gleicher Weise gezeigt und dargethan, dass so ein für Vacuumdestillationen ausserordentlich bequemer Ersatz des zuletzt nichts mehr sagenden Quecksilbermanometers gegeben ist, und auch von anderer Seite wurde, soviel wir wissen, mit Erfolg dasselbe Princip verwertet. Wir müssen jedoch hier anschliessend gleich bemerken, dass Hittorf 1869 einen ähnlichen Weg zur Erkennung grosser Verdünnungen einschlug, indem er in den Stromkreis seiner Röhre ein Galvanometer einschaltete und den wachsenden Widerstand maass, denn der Strom bei zunehmender Verdünnung erfährt¹⁾. Eine solche Methode ist natürlich genauer, als die blosse Beobachtung von Licht und Farbe; doch haben wir uns bisher im Interesse der Einfachheit auf das letztere Verfahren, das nur wenige Secunden beansprucht, beschränkt.



Wie einfach unser Verfahren sich bei sehr hoch (im Kathodenlichtvacuum oberhalb ca. 80°) siedenden Körpern gestaltet, zeigt die beistehende Figur. Für die Siedepunktsbestimmungen, die im Nachstehenden mitgetheilt sind, bedienten wir uns stets eines Destillirkolbens von ca. 15 c.c. Inhalt. Das Thermometer war so eingesetzt, dass es sich 20—30 mm über der siedenden Flüssigkeit befand, so dass über der Quecksilberkugel bis zum Abflussrohr eine Dampfsäule von 25—30 mm Höhe war, und die Dämpfe noch weitere 35—40 mm hoch stiegen. Letzteres wurde übrigens bei flottem Destilliren auch stets innegehalten, wenn der Hals des Kolbens noch

¹⁾ Pogg. Ann. 136, 26.

einige Centimeter höher war, wodurch der Kautschukpfropfen geschont wurde. Sämmtliche Destillationen sind sonach mit einer Dampfsäule von 60—70 mm Höhe über der Thermometerkugel ausgeführt worden. Der Destillirkolben steht durch Kautschukschlauch oder durch einen Schliff mit einer Glasröhre in Verbindung, an welche die Hittorf'sche Röhre in der gezeichneten Weise angeschmolzen ist; die Vacuumablesung wird somit im Destillirapparat selbst ausgeführt und man kann sicher sein, dass über den destillirenden Dämpfen stets der gleiche, fast verschwindende Druck sich befindet. Für die Bestimmung wurden jedesmal 3—4 g Substanz eingefüllt, und der Versuch abgebrochen, sobald sich noch etwa 1 g Substanz im Kolben befand. Die Vorlage bedeckten wir mit nassem Fliesspapier und Eisstücken, was in allen mitgetheilten Fällen zur vollständigen Condensation ausreicht. Man hat sich den Apparat rechts in Verbindung mit einer Babo'schen Pumpe zu denken, an welcher letztere ein ohne besondere Sorgfalt gefülltes Quecksilbermanometer angeschlossen sein kann. Letzteres kann bei der ersten Einstellung mit Kathodenlicht leicht für spätere Ablesungen mit Nullpunkt versehen werden, und dient lediglich dazu, den Gang der Pumpe zu controlliren und etwaige grössere Störung ohne Zeitverlust anzuzeigen¹⁾.

¹⁾ Sämmtliche Versuche wurden mit dem von mir ausprobierten, bei richtiger Herstellung und Benutzung trotz seiner Einfachheit den weitesten Ansprüchen genügenden von Babo'schen Modell ausgeführt. Das nach Absendung obiger Mittheilung ausgegebene letzte Heft dieser Berichte enthält (S. 1143) Versuche von Precht, der die von ihm mit einer in den Aussentheilen unwesentlich abgeänderten Babo'schen Pumpe erreichte Leere mittelst eines MacLeod'schen Manometers bestimmt hat und die Pumpe gleichfalls empfiehlt. Das von Precht verwendete gewöhnliche Hahnfett aus weissem Wachs und Paraffinöl hat mich nur wenig befriedigt; unsere Untersuchung giebt übrigens ziffernmässig ein ganz klares Bild von der grossen Flüchtigkeit der Kohlenwasserstoffe des Paraffinöls im Vacuum. Wir haben daher stets weisses Wachs und Adeps lanae (die man ev. vorher noch raffiniren könnte) zusammengeschmolzen, für Temperaturen oberhalb 15° im Verhältniss 2:1; man bekommt so ein dem weichen Adeps lanae für sich allein an Zähigkeit wesentlich überlegenes Hahnfett von vorzüglichster Qualität, das hiermit für die verschiedensten Zwecke warm empfohlen sei. Die von Precht vorgeschlagene Abänderung — zwei grosse Schläffe und ein Hahn an Stelle der von innen unter schwachem Erwärmen leicht gefetteten Kautschukverbindungen für das äusserste Rohr — giebt der Pumpe zwar ein eleganteres Aussehen, verteuert sie aber auch; dem Chemiker, der seinen Destillirapparat nach dem Gebrauch öffnet und seinen Exsiccator nach der Evacuierung verschliesst, ist diese Aenderung entbehrlich. Statt des von Precht (bei b der Figuren) beibehaltenen Kautschuks, der das Quecksilber stark berührt, haben wir immer einen kleinen, zwischen die Röhren eingeschobenen Kork benutzt.

F. K.

In der Fettreihe sind hauptsächlich die hochmolekularen Glieder der homologen Reihen ein geeignetes Material für Destillationen im grossen Vacuum. Dass dem so ist, ergibt sich ohne Weiteres aus der Thatsache, dass schon das Hexadecan $C_{16}H_{34}$, welches unter Atmosphärendruck bei 287.5° siedet, im Vacuum des Kathodenlichts die Flüchtigkeit und den ungefähren Siedepunkt des Chloroforms (63°) besitzt. Für unsere Beobachtungen konnten wir durchweg die Originalpräparate, welche der Eine von uns bei früheren Arbeiten dargestellt hat, benutzen.

Normalparaffin	Sdp. im Vacuum	Differenz der Sdp. bei 0 mm u. 15 mm	Sdp. bei 15 mm	Bemerkungen
Heptadecan, $C_{17}H_{36}$. . .	81°	89°	170°	Synthetisch
Octadecan, $C_{18}H_{38}$. . .	98°	83.5°	181.5°	Aus Paraffin
Nonadecan, $C_{19}H_{40}$. . .	111°	82°	193°	Ebenso
Eicosan, $C_{20}H_{42}$. . .	121°	84°	205°	Ebenso
Heneicosan, $C_{21}H_{44}$. . .	129°	86°	215°	Ebenso
Docosan, $C_{22}H_{46}$. . .	136.5°	88°	224.5°	Ebenso
Tricosan, $C_{23}H_{48}$. . .	142.5°	91.5°	234°	Synthetisch
Heptacosan, $C_{27}H_{56}$. . .	172°	98°	270°	Synthetisch
Hentriacontan, $C_{31}H_{64}$. .	199°	103°	302°	Synthetisch
Dotriacontan, $C_{32}H_{66}$. .	205°	105°	310°	Synthetisch

Sämmtliche Bestimmungen der höheren Normalparaffine wurden nur einmal in einem Bad von leichtflüssigem Wood'schen Metall ausgeführt, ausgenommen das Eicosan, welches des Vergleichs halber ausserdem noch über directer kleiner Flamme abdestillirt worden ist. Ein in das Metallbad gestelltes Thermometer zeigte bei der lebhaften Destillation des Heptadecans $C_{17}H_{36}$ eine Badtemperatur von ca. 94° , bei derjenigen des Dotriacontans $C_{32}H_{66}$ eine ebensolche von ca. 232° an, woraus ersichtlich ist, dass die erforderliche Badtemperatur den jedesmaligen Siedepunkt um so mehr übertrifft, je höher der letztere und das Molekulargewicht sind. Es macht einen eigenthümlichen Eindruck, die festen und unter gewöhnlichem Luftdruck kaum mehr flüchtigen Paraffine schon bei einer so geringen Erwärmung und so niedrigem Thermometerstand in die lebhafteste Verdampfung kommen zu sehen. Die Wände des Gefässes bedecken sich mit starken Schlieren und das Destillat condensirt sich gleich darauf in der Vorlage zu einer dickflüssigen, rasch erstarrenden Masse. Hier ist der Verbleib des Destillats ein vollständiger, denn die unmittelbar daneben befindliche Prüfungsröhre zeigte das Kathodenlicht mit völliger Reinheit und Constanz.

Bemerkenswerth sind die ohne Weiteres erhaltenen sehr regelmässigen Differenzen zwischen den Siedepunkten der benachbarten Homologen, bei deren Anblick es fast so aussieht, als sei es leichter,

Siedepunkte in einem völlig evacuirten Gefässe zu bestimmen denn unter gewöhnlichem aber wechselnden Luftdruck. Ebenso bemerkenswerth, wie dieses Resultat, und ebenso wichtig für die praktische Anwendung der Vacuumdestillation ist ferner das ganz bedeutende Sinken der Siedetemperaturen unter die bei 15 mm beobachteten Werthe, indem z. B. das Nonadecan im Vacuum 82° tiefer siedet als bei 15 mm, und 219° tiefer, wie unter gewöhnlichem Druck, das Dotriacontan im Vacuum sogar noch volle 105° tiefer übergeht, wie bei 15 mm. Aus den Beobachtungen berechnet sich ferner ohne Mühe, dass das Pentadecan $C_{15}H_{32}$ bei Sommerhitze gasförmig ist, das Tetradecan $C_{14}H_{30}$ schon bei Zimmertemperatur; und somit geht raffiniertes Petroleum im Vacuum in ein Gemisch von Gasen über.

Von ganz besonderen Interesse sind die Siedepunkte der höheren Fettsäuren, welche im Vacuum der Babo'schen Pumpe, bei flotter Destillation unter reichlicher Bespülung der Kolbenwände mit condensirter Flüssigkeit, und ziemlich raschem Abtropfen ebenderselben von der Thermometerkugel wesentlich tiefer sieden, als man das nach den in dieser Richtung vorliegenden Angaben hätte erwarten dürfen; die unter gewöhnlichem Druck nicht mehr unzersetzt kochende Laurinsäure hat im Vacuum fast die Siedetemperatur der Ameisensäure.

Höhere Fettsäuren	Sdp. im Vacuum	Differenz der Sdp. bei 0 mm u. 15 mm	Sdp. unter 15 mm
Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$. . .	102—102 ⁰	74 ⁰	176 ⁰
Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$. . .	121—122 ⁰	75.5 ⁰	196.5 ⁰
Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$. . .	138—139 ⁰	77 ⁰	215 ⁰
Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$. . .	154.5—155.5 ⁰	78 ⁰	232.5 ⁰

Mit ziemlicher Sicherheit lässt sich aus diesen Versuchsergebnissen der Siedepunkt der Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, deren Destillation selbst unter 15 mm keine sehr glatte mehr ist, als im Vacuum bei 170° liegend berechnen; der Siedepunkt der Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, wird ebenso — bei entsprechendem Arbeiten im Vacuum — bei ca. 81 — 82° gefunden werden, derjenige des Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, bei ca. 60° u. s. w.

Auch für einige Derivate der Fettsäuren, ihre Amide und Nitrile, wurde der Siedepunkt beim Vacuum des Kathodenlichts festgestellt.

Zusammensetzung	Sdp. im Vacuum	Sdp. unter vermindertem Druck
Myristamid, $C_{14}H_{29}NO$	135—136 ⁰	217 ⁰ bei 12 mm
Palmitamid, $C_{16}H_{33}NO$	152—153 ⁰	ca. 235 ⁰ bei 12 mm (nicht unzersetzt)
Stearamid, $C_{18}H_{37}NO$.	168—169 ⁰	ca. 250 ⁰ bei 12 mm (nicht unzersetzt)
Myristonitril, $C_{14}H_{27}N$	86 ⁰	169 ⁰ bei 13 mm
Palmitonitril, $C_{16}H_{31}N$	108 ⁰	193 ⁰ bei 13 mm
Stearonitril, $C_{18}H_{35}N$.	128 ⁰	214 ⁰ bei 13 mm

Der geringe Einfluss verschiedenartiger Radicale auf die Eigenschaften des Gesamtmoleküls in einer Gruppe hochmolekularer heterologer Substanzen zeigt sich deutlich aus einer Zusammenstellung der für die Stearinsäuregruppe beobachteten Siedetemperaturen: Octadecan, $C_{18}H_{38}$, Sdp. 98° ; Stearonitril, $C_{18}H_{35}N$, Sdp. 128° ; Stearinsäure, $C_{18}H_{35}O_2$, Sdp. 154.5° ; Stearamid, $C_{18}H_{37}NO$, Sdp. 168° .

Vorläufige Siedepunktsbestimmungen wurden für käuflichen Cetylalkohol, für Hexadecylchlorid und Hexadecyljodid ausgeführt.

Zusammensetzung	Sdp. im Vacuum	Differenz der Sdp. bei 0 mm u. 15 mm	Sdp. unter 15 mm
Cetylalkohol, $C_{16}H_{34}O$	119°	70.5°	189.5°
Cetylchlorid, $C_{16}H_{33}Cl$	113°	—	—
Cetyljodid, $C_{16}H_{33}J$	128°	83°	211°

Von grösserem praktischen Interesse, wie für die gesättigten und verhältnissmässig beständigen Fettkörper, ist die Destillation im grossen Vacuum jedenfalls für ungesättigte, gegen hohe Temperaturen und den Luftsauerstoff weit empfindlichere Substanzen. Mit Rücksicht auf die leichte Zugänglichkeit dieser Säuren und auf die genauen Siedepunktsbestimmungen, die von Krafft und Nördlinger (diese Berichte 22, 816) ausgeführt wurden, haben wir in dieser Richtung zunächst einige Glieder der Oelsäurereihe untersucht.

Ungesättigte Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$	Sdp. im Vacuum	Differenz der Sdp. bei 0 mm u. 15 mm	Sdp. unter 15 mm
Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$	153°	79.5°	232.5°
Elaïdinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$	154°	80°	234°
Erucasäure, $C_{22}H_{40}O_2$	179°	85°	264°
Brassidinsäure, $C_{22}H_{42}O_2$	180°	85°	265°

Die Brassidinsäure wurde zur grösseren Sicherheit zweimal an verschiedenen Pumpen und mit anderen Thermometern mit gleichem Ergebniss geprüft, die anderen Bestimmungen nur einmal gemacht. Auch so zeigen dieselben eine ebenso grosse Regelmässigkeit wie die unter dem Druck von 15 mm gefundenen Siedepunkte: die isomeren Säuren haben auch im Vacuum nahezu denselben Kochpunkt, und siedet jedesmal die etwas tiefer schmelzende Säure auch etwas tiefer.

Unter den höheren Homologen der Oxalsäure sind die leicht zugänglichen Glieder, Korksäure, Azelaïnsäure und Sebacinssäure im Vacuum des Kathodenlichts destillirt worden; die Siedetemperaturen dieser Bicarbonsäuren überragen nur um Weniges deren hochliegende

Schmelzpunkte, bleiben jedoch von der bekannten eigenthümlichen Periodicität dieser letzteren scheinbar unberührt und steigen ganz regelmässig.

Bicarbonensäuren, $C_n H_{2n-2} O_4$	Siedepunkte im Vacuum	Differenz der Sdp. bei 0 mm und 15 mm	Siedepunkt unter 15 mm
Korksäure, $C_8 H_{14} O_4$	152.5°	77.5°	230°
Azelainsäure, $C_9 H_{16} O_4$	158°	79°	237°
Sebacinsäure, $C_{10} H_{18} O_4$	164°	79.5°	243.5°

Von den Siedepunktsbestimmungen aromatischer Substanzen, die wir bisher ausgeführt haben, sollen nachstehend eine Anzahl mitgetheilt werden. Auch hier erschien es als sachgemässstes Vorgehen, die neue Destillationsmethode an einer Reihe hochmolekularer, aber schon in Bezug auf ihre Flüchtigkeit im Vacuum der Wasserluftpumpe bekannter Substanzen zu erproben. Selbstverständlich sinken die Kochpunkte gleichfalls sehr bedeutend, sodass z. B. Triphenylmethan, $C_{19} H_{16}$, das unter gewöhnlichem Luftdruck bei 359° siedet, im Vacuum des Kathodenlichts schon bei 132° überdestillirt (Temperatur des Metallbads ca. 150°). Benzil, $C_6 H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6 H_5$, kocht im grossen Vacuum bei 104—105°, während unter einem Druck von 12 mm der verhältnissmässig hohe Siedepunkt 188° beobachtet wurde; und das Thermometer zeigt, wenn es in die Dämpfe des lebhaft ins Vacuum der Babo'schen Pumpe hineinsublimirenden Benzoin, $C_6 H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6 H_5$ eintaucht, dessen Verflüchtigungstemperatur mit ca. 108° an, während derselbe Körper, nachdem er bei 137° geschmolzen ist, unter dem doch schon recht geringen Druck von 12 mm erst bei ca. 194° kocht. Wie man daraus ersieht, beginnt auch in der aromatischen Reihe das Gebiet derjenigen Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur nach Wegnahme des Luftdrucks noch nicht vergast sind, erst verhältnissmässig hoch. Von den Homologen des Benzols sind im grossen Vacuum sogar erst diejenigen bequem destillirbar, die der Eine von uns vor mehreren Jahren (diese Berichte 19, 2983) dargestellt hat.

Benzolhomologe $C_n H_{2n-6}$	Sdp. im Vacuum	Differenz der Sdp. bei 0 mm und 15 mm	Sdp. bei 15 mm
Hexadecylbenzol, $C_6 H_5 \cdot C_{16} H_{33}$.	136—137°	94°	230°
Dimethylhexadecylbenzol, $C_6 H_3 (CH_3)_2 \cdot C_{16} H_{33}$	149°	101°	250°
Trimethylhexadecylbenzol, $C_6 H_3 (CH_3)_3 \cdot C_{16} H_{33}$	154—155°	104°	258°
Octadecylbenzol, $C_6 H_5 \cdot C_{18} H_{37}$.	147°	102°	249°

Der dritte Kohlenwasserstoff dieser Gruppe entsteht aus Monobrommesitylen und Cetyljodid vermittelt Natrium; es wächst hierbei das bei 163° siedende Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$, um das Radical $C_{16}H_{32}$, und doch verschwindet der Einfluss dieser grossen Gruppe (die für sich als freies Hexadecylen unter Luftdruck bei 285° siedet) auf den Siedepunkt vollständig, wenn man das Product, das Trimethylhexadecylbenzol, im Vacuum destillirt, wo es bei $154-155^{\circ}$ kocht. Man sieht an diesem Beispiel sehr deutlich den gewaltigen Einfluss, den der Luftdruck auf die Erscheinungen an der Erdoberfläche ausübt. Anschliessend an die Kohlenwasserstoffe sind auch einige analog constituirte, anfangs bereits genannte Ketone im Vacuum des Kathodenlichts auf ihren Siedepunkt geprüft worden.

Gemischte Ketone	Sdp. im Vacuum	Differenz der Sdp. bei 0 mm und 15 mm	Sdp. bei 15 mm
Pentadecylphenylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$	155°	96°	251°
Pentadecylparatolyketon, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$	160°	102°	262°
Pentadecylxylylketon, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$	164°	105°	269°
Heptadecylparatolyketon, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$	174°	104°	278°

Vergleicht man in den beiden vorstehenden Tabellen die Siedepunktserniedrigungen für die höheren Benzolhomologen mit den für die höheren gemischten Ketone gefundenen, so gewahrt man eine gute Uebereinstimmung sowohl des Betrages, wie auch der Richtung in welcher sich diese Erniedrigungen bewegen.

Endlich mögen für diesmal noch die Siedetemperaturen einiger hochsiedender Schwefelverbindungen, die uns von früheren Versuchen her gerade zur Verfügung standen, mitgetheilt werden.

Aromatische Schwefelverbindungen	Siedepunkte im Vacuum	Differenz der Sdp. bei 0 mm und 15 mm	Siedepunkte unter 15 mm
Sulfobenzid, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. . .	140°	90°	230°
$\alpha\alpha$ -Dinaphtylsulfid, $C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_{10}H_7$	$197-198^{\circ}$	93°	290°
$\beta\beta$ -Dinaphtylsulfid, $C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_{10}H_7$	$201-202^{\circ}$	94°	$295-296^{\circ}$
$\beta\beta$ -Dinaphtylsulfon, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$	245°	—	—

Die Beobachtung anderer aromatischer, sowie heterocyklischer Verbindungen ist im Gange, und sollen deren Ergebnisse gelegentlich mitgetheilt werden. In sehr zahlreichen Fällen, da nämlich, wo bei nicht sehr bedeutender Molekulargrösse die Schmelztemperatur hoch

liegt, tritt Verflüchtigung unterhalb des Schmelzpunktes ein — der Körper sublimirt. Dasselbe zeigt sich übrigens häufig in der Fettreihe, z. B. um hier neben den letztgenannten Verbindungen nur noch eine schwefelhaltige Substanz zu erwähnen, beim Sulfonal (Schmp. 126°), das in einem kleinen Apparat von den früher angegebenen Dimensionen im Vacuum schon bei 105 — 106° sublimirt. Die scharfe Feststellung einer Sublimationstemperatur ist indessen weniger leicht als die Bestimmung eines Siedepunktes, und zur experimentellen Beantwortung der Frage, was mit den Körpern nach Entfernung des Luftdruckes in der Wärme geschieht, kennt daher die Chemie keine geeigneteren Verbindungen, als die tiefschmelzenden und hochsiedenden aliphatischen Verbindungen, welche der Eine von uns dargestellt hat. Dass die bisher an etwa 40 Substanzen gefundenen Resultate überraschender Natur sind, wird demjenigen, der die Probleme der Molekularphysik näher kennt, nicht entgehen; hierzu sei einstweilen bemerkt: Diese Resultate bilden nur eine Consequenz der früheren Arbeiten auf dem Gebiet der hochmolekularen Fettkörper, jedoch wäre ihre volle theoretische Ausnutzung heute noch verfrüht.

Andererseits glauben wir die von uns zum Zweck der Vacuumdestillation befolgte Arbeitsmethode mit ihren bisherigen Resultaten deshalb schon jetzt mittheilen zu dürfen, weil dieselbe mit den denkbar einfachsten Apparaten ein bisher dem Laboratorium verschlossenes Gebiet für Jedermann zugänglich macht; unter den bekannten Destillationsmethoden steht sie für geeignete Substanzen an Sicherheit der Ausführung wie der Resultate hinter keiner anderen zurück, und erscheint daher sehr wohl als Hilfsmittel zur Erweiterung unserer Kenntnisse über die bisher gesteckten Grenzen geeignet.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

236. F. Krafft und A. Strutz: Ueber das Verhalten seifenähnlicher Substanzen gegen Wasser.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. April.)

In der letzten Mittheilung über diesen Gegenstand (diese Berichte 28, 2573) wurde gezeigt, dass die Natronsalze der höheren Fettsäuren in wässriger Lösung oberhalb ganz bestimmter Wärmegrade das Verhalten colloïdal gelöster Substanzen besitzen. Wurde demgemäss in siedendem Wasser, dessen Temperatur mit Hülfe eines Normalthermometers sich unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln bis auf etwa tausendstel Grad einstellen liess, ein nicht zu