

Bei einigen der mitgetheilten Versuche bin ich von den Herren A. Kaschau und E. Scriba in dankenswerther Weise unterstützt worden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

**418. F. Krafft und H. Weilandt:
Sublimationstemperaturen beim Vacuum des Kathodenlichts.**

(Eingegangen am 15. August.)

Nachstehend erlauben wir uns die Mittheilung von Beobachtungen über die Flüchtigkeit bekannter aromatischer und heterocyclischer Verbindungen, zur Ergänzung unserer kürzlich gemachten Angaben (Diese Berichte 29, 1316) über die »eigentliche Vacuumdestillation«. So darf man ja das streng durchgeführte Arbeiten im Vacuum des Kathodenlichts wohl nennen, mit Rücksicht auf das nochmalige starke und scharfe Sinken der Siedepunkte im Vergleich mit den Zahlen, welche bisher meist unter Drucken von 10—15 mm an der Wasserluftpumpe erhalten wurden. Es war vorauszusehen, dass zahlreiche hochschmelzende Vertreter der obengenannten Körperklassen in einem fast vollständigen Vacuum nicht mehr schmelzen, sondern unmittelbar sublimiren würden: und der Versuch hat dies auch bestätigt. Die Bestimmungen wurden ganz in der schon beschriebenen Weise ausgeführt, und sei daher nur nochmals bemerkt, dass die Ermittelung von Sublimationstemperaturen nicht immer mit derselben Sicherheit ausführbar ist, wie diejenige von Siedepunkten. Denn nur bei letzterer bleibt die Kugel des Thermometers stets frei, und lässt sich der Gang des Versuchs unter Beobachtung der Destillatmenge mit voller Sicherheit reguliren. Bei einiger Uebung kann man das letztere indessen auch für Sublimationen erreichen, und so glauben wir, dass die nachstehenden Zahlen im Allgemeinen als genau betrachtet werden können und weiteren Untersuchungen zum Anhaltspunkte dienen dürfen.

Als Siedepunkt im Vacuum des Kathodenlichts gaben wir u. a. bereits an für das Benzil $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ 104—105°; für das häufig wegen seines constanten Siedepunkts 306° unter gewöhnlichem Druck zur Prüfung von Thermometern und zu ähnlichen Zwecke benutzte Benzophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ fanden wir nach der Entfernung des Luftdrucks entsprechend den Sdp. 95°.

Wurde Anthracen (Sdp. 351° bei 760 mm) im Vacuum ungefähr so rasch sublimirt, als die gleiche Substanzmenge einer Flüssigkeit destillirt sein würde, so zeigte das Thermometer für diesen Kohlenwasserstoff die Sublimationstemperatur 103—104° an. Die Flüchtigkeit des Alizarins in einem Vacuum, das ebenfalls durch

ein constant gutes Kathodenlicht gekennzeichnet wurde, ist eine verhältnissmässig sehr grosse: bei rascher Sublimation stand das Thermometer ziemlich scharf bei 153° ein, und als bei der Wiederholung des Versuchs das grüne Fluorescenzlicht an den Wänden der Hittorf'schen Röhre minder deutlich hervortrat, gab das Thermometer dies durch den etwas zu hohen Stand von 155° an. Auch das Phenanthren verflüchtigt sich noch gerade unterhalb seines Schmelzpunkts, denn es sublimirt im Vacuum bei $95 - 96^{\circ}$. Für das bei 98.5° verhältnissmässig tief schmelzende, und daher im Vacuum destillirbare Reten ergab sich der Sdp. 135° . Das hochschmelzende Chrysen (Schmp. 250° ; Sdp. 448° bei 760 mm) zeigte dagegen im Vacuum den Sublimationspunkt 169° . Aus den Zahlen z. B. für Anthracen und Chrysen, mit der Differenz 66° , ersieht man sehr deutlich den geringeren Unterschied der Verflüchtigungstemperaturen im Vacuum gegenüber der Siedepunktdifferenz von 97° unter gewöhnlichem Druck.

Dass die Vacuumdestillation mit Vortheil auch für manche sauerstoffhaltige Benzolderivate verwendbar sein wird, zeigen folgende Beobachtungen, die alle bei sehr gutem, sich scharf an die Glaswand der Hittorf'schen Röhre zeichnenden Licht ausgeführt worden sind. Salicylsäure sublimirt rasch und völlig unzersetzt bei $75 - 76^{\circ}$; Pyrogallol sublimirte ebenso bei $105 - 106^{\circ}$; Camphersäure verflüchtigt sich ohne jede Wasserabspaltung bei $163 - 164^{\circ}$ und zeigt nach wie vor den richtigen Schmelzpunkt. Wenn man, wie wir dies vorläufig stets thaten, den Siedeapparat nebst Vorlage ohne Einschaltung von Absorptionsgefassen mit der Quecksilberpumpe verbündet, so hat man dafür zu sorgen, dass die Substanz trocken und rein sei; andernfalls ist es immer schwierig und oft unmöglich, das grosse Vacuum des Kathodenlichts zu erreichen.

Interesse haben auch einige Versuche, die mit heterocyclischen Verbindungen angestellt wurden. Caffeïn sublimirte rasch und scharf bei 116° (Temperatur des Bades mit Wood'scher Legirung $170 - 200^{\circ}$); das minder flüchtige Theobromin verdampfte dagegen erst bei 156° rapide. Antipyrin lässt sich im Vacuum des Kathodenlichtes bequem destilliren, denn es siedet hier bei $141 - 142^{\circ}$. Ein scharfer Siedepunkt wurde auch noch für das complicirter zusammengesetzte Codein beobachtet, welches unter lebhafter Destillation bei 179° kochte. Auf dem Gebiet der Alkaloiide werden hiernach Destillation und Sublimation im grossen Vacuum sich mitunter als werthvolle Hülfsmittel der Untersuchung erweisen. Namentlich langsame Sublimation, die oft schon bei tiefer Temperatur beginnt, wird in Fällen, wo normale rapide Verdampfung wegen Zersetzung der reinen oder unreinen Substanz nicht mehr eintreten kann, häufig von Werth sein. So sublimirt käufliches Chinin äusserst leicht schon bei einer

Badtemperatur von 170—180°; erhitzt man die Wood'sche Legirung jedoch rasch höher, dann schmilzt das Chinin und kommt bei ca. 210° (Temperatur des in die Dämpfe eintauchenden Thermometers) ins Sieden, worauf jedoch alsbald Zersetzungsscheinungen und Verschlechterung des Druckes eintreten. Geringere Schwierigkeiten scheint nach einem gleichfalls nur vorläufigen Versuch die rasche Verflüchtigung des Morphins zu bieten, indem dieses unter gut bleibendem Kathodenlicht resp. Vacuum bei 191—193° (Temperatur des Bades 275—280°) flott sublimirte; jedoch war die wie in den übrigen Fällen feste und harte Sublimationskruste hier etwas gelblich gefärbt.

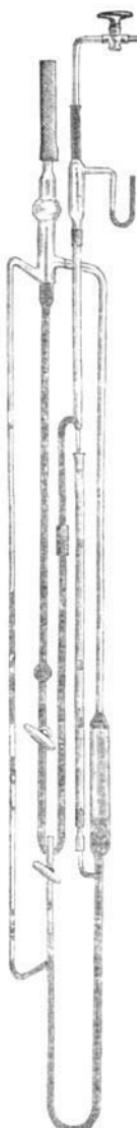
Besondere Mühe verursachte die Sublimation des Indigos, die beim Vacuum des Kathodenlichtes erst mit einem sehr sorgfältig gereinigten Präparate gut und ohne Zersetzung gelang und zu einer Sublimationstemperatur von 156—158° führte.

Harnstoff, dessen Flüchtigkeit im Vacuum schon bekannt ist, sublimirte bei einer Badtemperatur von zuletzt 125° ziemlich rasch und vollständig, jedoch anscheinend ohne definitive Einstellung des inneren, zuletzt eine Dampftemperatur von 106° angebenden Thermometers. Auch ein umkristallisiertes Präparat von Thioharnstoff liess sich in kleinen Mengen sublimiren, wobei die Badtemperatur 150—160° betrug, und das in die sublimirende Substanz eintauchende Thermometer 98—99° zeigte. Von besonderer Beständigkeit erwies sich ein reines Präparat von Harnsäure, indem dieselbe sich nicht verflüchtigte, obwohl die Temperatur des Bades zuletzt bis auf etwa 400° gebracht wurde. Hier traten Zeichen beginnender Zersetzung auf und das grüne Kathodenlicht verschwand. Hält man daneben die grosse Flüchtigkeit z. B. des Antipyrins, ferner der Harnsäureester selbst, dann kommt man zur Ansicht, dass die feste Harnsäure aus Molekülen besteht, die Vielfaches ihrer gewöhnlichen Formel bilden, in Uebereinstimmung mit ihrer grossen Schwerlöslichkeit.

Die guten Erfahrungen, die wir bereits früher mit der v. Baboschen Wasserquecksilberluftpumpe gemacht haben, sind auch durch die vorstehenden neueren Versuche nur bestätigt worden. Das Auspumpen eines Raumes, in welchem eine Destillation oder »Sublimation« vorgenommen wird, stellt an den Apparat weit grössere Anforderungen, als die ältere Aufgabe, nur Luft aus einem Raum zu entfernen: oberhalb einer gewissen Flüchtigkeitsgrenze (70—80°) hat uns der Apparat nie in Stich gelassen, und ist bei Einschaltung von Absorptionsgefassen auch noch weiter abwärts benutzbar.

Neuerdings haben wir nun auch mit noch grösserem Vortheil das ältere v. Babo'sche Modell zur Anwendung gebracht, welches ebenfalls in den »Verh. d. naturf. Ges. zu Freiburg i/B. 1878, VII, 351« ausführlich beschrieben und durch die persönlichen Bemühungen des

Erfinders bereits im Jahre 1876 einer Anzahl von Fachgenossen näher bekannt geworden ist. Die beistehende Figur zeigt den Apparat, wie er uns von der Firma C. Desaga, deren Glasbläser Hr. E. Greiner uns auch bei dieser Gelegenheit zu Dank verpflichtete, in sehr eleganter und für den geübten Arbeiter bei richtiger Handhabung vollkommen solider Form geliefert worden ist und wegen seiner Einfachheit vor vielen grossen und theuren Quecksilberpumpen den Vorzug verdient.



Die Benutzung dieser vorzüglichen Pumpe wird Niemandem, der schon mit automatischen Quecksilberpumpen gearbeitet hat, Schwierigkeit machen. Der Apparat wird durch eine, mit dem oben aufgesetzten Schlauch in Verbindung stehende Wasserluftpumpe bis zu 10—20 mm evaciirt; bierauf öffnet man vorsichtig den unteren Hahn, um durch diesen soviel Luft (getrocknet und durch Watte filtrirt) eintreten zu lassen, dass in der links befindlichen engen Steigröhre Quecksilbersäulen in geeigneten Intervallen emporsteigen. Das gehobene Quecksilber passirt die zwei weiteren Röhren, die zusammen ein langes U-förmiges Schenkelrohr bilden und als sehr gut wirkender Luftfang dienen; von grossem Werth für den continuirlichen Gang des Apparates ist der im einen absteigenden Schenkel eingesetzte Hahn, vermittelst dessen sich die Schnelligkeit des fallenden Quecksilbers in sehr vollkommener Weise reguliren lässt. Das gehobene und von Luft befreite Quecksilber gelangt in die (von links) vierte Röhre, die Sprengel'sche Pumpe, die durch Schliffe mit dem zu evaciirenden Apparat verbunden ist. Die abgesaugte Luft tritt aus dem Fallrohr in die fünfte, rechts befindliche Röhre unten ein, um aus demselben durch die Wasserluftpumpe abgesaugt zu werden. In dieser letzten Röhre befindet sich in einer Erweiterung soviel Quecksilber, dass die Einmündung der Fallröhre stets unten abgesperrt bleibt, wodurch ein Eindringen der äusseren verdünnten Luft ins innere eigentliche Vacuum unmöglich wird. Sollte im Steigrohr links zu viel Quecksilber gehoben werden, dann fliesst es oben sofort in dieses rechts befindliche Rohr ab, und so behält das Quecksilber in den verschiedenen Theilen der Pumpe stets das

gleiche Niveau. Bei etwa zu langsamer Hebung des Quecksilbers bleibt bei d-rartigen, übrigens nur unwesentlichen Verbesserungen des Apparates das eigentliche Vacuum vollkommen abgesperrt. Es kommt also nur darauf an, dass die äussere Wasserluftpumpe genügend funktionirt; ob regelmässig oder unregelmässig, ist kaum von Bedeutung, besonders wenn man ein Vacuumreservoir einschaltet. Durch einen Hahn, den man noch leicht vor dem zur Wasserluftpumpe ableitenden Schlauch einsetzen kann, lässt sich das ganze Vacuum erforderlichen Falls beliebig lange abschliessen.

Beim Gebrauch wird dieser Apparat auf ein schmales Brett geschraubt, und hat dann ziemlich genau die Dimensionen eines Quecksilberbarometers, sodass er fast ohne Raum zu beanspruchen, an jede Tischwand angelehnt oder befestigt werden kann. Die sorgfältige Reinigung des in wenigen Minuten abgeschraubten und zwischen die flache Hand und den Daumen gelegten Apparats erfordert höchstens 20—30 Minuten. Wo man die Hülse eines geschickten Glasbläsers hat, kanu man diese Pumpe genau nach v. Babo als zusammenhängendes Ganzes anfertigen lassen und benutzen; an Stelle der nach längerem Gebrauch stets springenden Fallröhre wird dann eben eine andere eingesetzt, was indessen immer umständlich ist. Zur Bescitigung dieses Uebelstandes, den bereits v. Babo hervorhob und der ihn zur Construction seines neueren, eingehend von uns erprobten Modells (vergl. diese Berichte 28, 2584; 29, 1322) veranlasste, kann man aber mit Hülfe eines Schliffs und einer Kautschukverbindung (wie die Figur zeigt), bequemer noch mit Hülfe von zwei Schlitffen die Fallröhre als besonderes, leicht abzuhebendes und zu ersetzendes Stück herstellen; außerdem umgaben wir sie noch mit einer weiteren Mantelröhre, die mit Quecksilber bis oben gefüllt wird, so dass das Springen der Fallröhre, während eines Versuchs, den letzteren in der Regel nicht stören wird. Sämtliche Hähne und Schlitffe wurden mit dem von uns benutzten Hahnfett aus weissem Wachs und Adeps lanae (für Zimmertemperatur 2:1) gedichtet, was sich leicht so ausführen lässt, dass das Fett in keine Berührung mit dem Quecksilber kommt.

Die Arbeitsleistung der Wasserluftpumpe wird zu Beginn des Versuchs für den eigentlich zu evacuirenden Raum völlig ausgenutzt und zugleich auch die Arbeitszeit der Quecksilberpumpe selbst wesentlich abgekürzt, wenn in der rechts befindlichen Röhre ein (in der Figur fehlender) Hahn eingesetzt ist, oberhalb dessen man anfangs alles Quecksilber des darunter befindlichen Reservoirs aufspeichern kann. Hierdurch wird die zwischen Wasserluftpumpe und das eigentliche Vacuum eingeschaltete, hemmende Quecksilberschicht beliebig lange eliminiert. Für die betreffende Frist muss die Communication zwischen dem unteren Reservoir (resp. dem eigentlichen Vacuum) und der Wasserpumpe durch eine weitere (auf der Figur gleichfalls fehlende)

sechste Röhre hergestellt werden. Die Firma C. Desaga hierselbst liefert auch diese, vielleicht zweckmässigste Form der v. Babo'schen Pumpe.

Mit Bezug auf die von Babo selbst hervorgehobene Zerbrechlichkeit des Apparates können wir nur sagen, dass er im Vergleich zum Liebig'schen Kaliapparat, den doch Jedermann benutzt, bei richtiger Handhabung von bedeutender Solidität ist; in störender Weise zerbrechlich ist nur die Fallröhre, ein Umstand mit dem Jeder, der eine Sprengelpumpe benutzt, sich bis auf Weiteres abzufinden hat. Was die Leistungsfähigkeit anbetrifft, so sei kurz folgender Versuch erwähnt. Ein nicht getrockneter Literkolben war nach 30 Minuten bis zur verschwindenden Ablesbarkeit des Quecksilbermanometers evakuiert, nach 50—60 Minuten zeigte sich reines Kathodenlicht und nach einigen Stunden war auch dieses wieder verschwunden, das Vacuum also ein möglichst vollkommenes geworden. Fünfzig Stunden fiel das Quecksilber ununterbrochen in der dünnwandigen Sprengelröhre, so dass sein Schall durch die Thüren des Versuchraumes vernembar war. Erst zuletzt wurde das Vacuum plötzlich schlechter, d. h. es trat unvermittelt wieder Kathodenlicht auf und bei näherem Zusehen zeigte sich, dass die Sprengelröhre schliesslich gesprungen, ein Eindringen der äusseren Luft aber durch das in der umgebenden Mantelröhre befindliche Quecksilber verhindert worden war. Die Pumpe kann nach diesen Erfahrungen als eine der besten bezeichnet werden. Auch zum Auspumpen von Exsiccatoren etc. ist der Apparat in Uebereinstimmung mit v. Babo sehr brauchbar, da selbst hygroskopische Substanzen in der so erreichbaren Leere (über Schwefelsäure erhält man noch ca. 1 mm) mit grosser Schnelligkeit getrocknet werden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

419. St. v. Kostanecki und G. Rossbach: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Methyl-p-tolylketon.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor Kurzem haben wir mitgetheilt¹⁾), dass bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetophenon bei Gegenwart von Alkalien, je nach den Bedingungen vier verschiedene Condensationsproducte (Benzalacetophenon, Benzaldiacetophenon und zwei isomere Dibenzaltriacetophenone) erhalten werden können. Dieser synthetisirende Einfluss der Alkalien verdient um so grösseres Interesse, als schon bei Gegenwart von sehr verdünnter Natronlauge 2 Moleküle Benzaldehyd mit 3 Mol.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1488.