

dem in sehr bedeutenden Mengen auftreten soll, so dürfte es vielleicht in Zukunft für die Reindarstellung von Verbindungen dieser zwei Elemente eine gewisse Bedeutung erlangen.

Berlin, Anorgan.-chem. Institut d. Kgl. Techn. Hochschule.

### **63. A. Hahn: Ein neuer Fraktionieraufsat.**

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]  
(Eingegangen am 19. Januar 1910.)

Das Prinzip, auf dem die gebräuchlichen Fraktionieraufsätze beruhen, besteht darin, daß man die gemeinsam siedenden Flüssigkeiten sich 3-, 4- usw.-mal kondensieren läßt und so dem tiefer siedenden Bestandteile des Gemisches Gelegenheit gibt, sich anzureichern. Je vollständiger die Trennung mit diesen Kolonnen erfolgen soll, desto umfangreicher müssen sie gebaut werden. Über eine gewisse Grenze der Trennung kommt man mit ihnen nicht hinaus. Sie bedürfen einer ununterbrochenen Beaufsichtigung, da nach dem Abdestillieren des einen Bestandteiles sofort der andere nachdestilliert. Auch die Beobachtung der Heiztemperatur muß eine sehr sorgfältige sein, da bei einem stürmischen Kochen die Kolonne sofort an Wirksamkeit einbüßt.

Die von mir konstruierte Kolonne beruht auf dem Prinzip, das aus den kochenden Flüssigkeiten aufsteigende Dampfgemisch durch einen Raum zu führen, der ein für allemal eine konstante Temperatur hat, trotzdem aber hervorragend befähigt ist, Wärme aufzunehmen. Ist nun diese Temperatur so gewählt, daß sie etwa der Siedetemperatur des niedriger siedenden Flüssigkeitsbestandteiles entspricht, so wird dieser dampfförmig den Raum verlassen können, während der höher siedende Bestandteil seine Wärme abgeben und kondensiert zurückfließen muß. Man hat allerdings schon früher Kolonnen konstruiert, die ebenfalls auf diesem Prinzip fußen, indem man in den Dampfraum ein Rohr einhängte, durch das man entsprechend erwärmtes Wasser oder Quecksilber fließen ließ. Wer aber einmal mit einem solchen Apparate gearbeitet hat, wird wissen, daß es so gut wie unmöglich ist, das Kühlmittel längere Zeit hindurch auf einer bestimmten Temperatur zu halten. Da das aufsteigende Dampfgemisch in dem Maße, wie sich das Mengenverhältnis der gemeinsam kochenden Flüssigkeiten ändert, auch seine Temperatur ändert, muß man während der ganzen Destillation die Hand an der Klemmschraube halten, um den Kühlmittelzufluß ständig zu variieren, ist von den geringsten Schwankungen der Heiztemperatur, ja sogar der Zimmertemperatur abhängig,

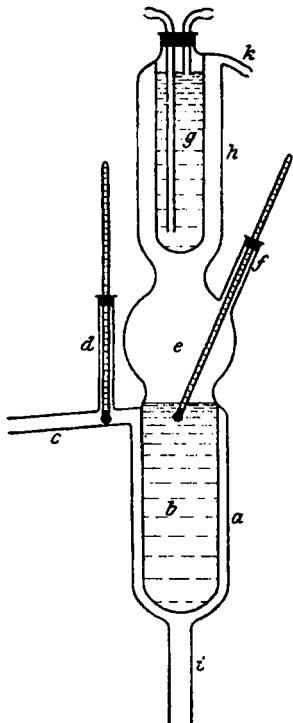
abgesehen von der Unbequemlichkeit, Wasser von einer bestimmten Temperatur während einer langen Destillation in hinreichender Menge zu beschaffen.

Ich erhalte nun den gewünschten Raum, der eine bestimmte Temperatur bewahrt und große Wärmemengen aufnimmt, dadurch, daß ich

1. Zur Erzeugung konstanter Temperaturen siedende Flüssigkeiten verwende. Bei einem bestimmten Drucke wird eine solche Flüssigkeit ein für allemal dem von ihr erfüllten Raume eine gleichbleibende Temperatur verleihen und durch Aufnahme ihrer Verdampfungswärme im hohen Maße Wärme absorbieren. Besonders beim Wasser, dessen Verdampfungswärme ja sehr hoch ist, wird die Wärmeabsorption eine äußerst intensive sein.

2. Daß ich dem Raume die zur Erfüllung seines Zweckes geeignete Konstruktion verleihe.

In den äußeren Zylinder *a*, dessen verjüngtes Ende *i* in den Kolben mit dem zu trennenden Gemische eingeführt wird, ist das zylindrische



Gefäß *b* derart eingeschmolzen, daß seine Mantelfläche einen möglichst geringen Abstand ( $1-1\frac{1}{2}$  mm) von *a* hat. Der Raum zwischen *a* und *b* ist durch das Destillierrohr *c* mit der Vorlage verbunden, *c* trägt den Ansatz *d*, der zum Anbringen des Thermometers bestimmt ist. *b*, das die Kühl-Siede-Flüssigkeit aufnimmt, erweitert sich zu der Kugel *e*, die dieser den nötigen Siederaum gewähren soll und den Ansatz *f* trägt, der einerseits zum Einfüllen des Kühlmittels, andererseits zum Einführen eines Thermometers dient. *e* setzt sich dann in dem Zylinder *h* fort, in welchem sich die aufsteigenden Dämpfe der Kühl-siede-Flüssigkeit an dem Einhängekühler *g* kondensieren. Der Ansatz *k* verbindet den Siederaum der Kühl-Siede-Flüssigkeit entweder mit der Außenatmosphäre oder mit dem Vakuum.

Der Gang der Arbeit ist höchst einfach. Das Flüssigkeitsgemisch, dessen Bestandteile *M* und *N* seien, wird in den Kolben getan und — am besten im Ölbad — erwärmt. Obschon der Apparat

trotz ziemlicher Überhitzung der Dämpfe noch gut funktioniert, ist es immerhin besser, wenn man darauf achtet, daß das Öl niveau nicht das

Niveau des kochenden Gemisches überragt. Durch  $f$  wird die Kühl-Siede-Flüssigkeit, deren Kochpunkt am besten 2–3° unter dem des niedriger siedenden Bestandteiles  $M$  liegen soll, eingefüllt. Es ist gut, die Kühl-Siede-Flüssigkeit, um Zeit zu sparen, schon im vorgewärmten Zustande einzufüllen, da man 'anderenfalls warten muß, bis die aufsteigenden Dämpfe des Gemisches das Kochen herbeiführen. Man vergesse nicht, Siedesteinchen in  $b$  zu tun<sup>1)</sup>). In  $f$  und  $d$  werden Thermometer eingeführt. Das Thermometer in  $d$  soll während der Destillation den genauen Siedepunkt von  $M$  anzeigen, da ja nur dieses in das Rohr  $c$  gelangen kann, während  $N$  nicht imstande ist, den Raum zwischen  $a$  und  $b$  zu überschreiten. Allerdings wird auch  $M$  in diesem Raume seine Dampfform nicht beständig wahren. Es wird sich im Gegenteil sehr oft mit  $N$  zusammen kondensieren. Da es aber dabei immer wieder mit einer Fläche von seiner Siedetemperatur und dem aufsteigenden Dampfgemische in Berührung kommt, wird es wie in einem Dephlegmator auch immer wieder verdampfen. So betrachtet, stellt sich der Raum zwischen  $a$  und  $b$  als eine Kolonne im gewöhnlichen Sinne, aber mit unendlich vielen in einander übergehenden Abschnitten dar.

Was die Kün. Siede-Flüssigkeit betrifft, so wird man in vielen Fällen unter den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln Stoffe von gewünschten Siedepunkten finden resp. durch zweckmäßiges Vermengen herstellen können. Allerdings kann man auf diese Weise ohne Wechsel der Kühl-Siede-Flüssigkeit nur ein Gemisch von 2 Bestandteilen trennen und muß außerdem den Siedepunkt des niedriger siedenden annähernd kennen. Will man aber mehrere Bestandteile trennen und den Kochpunkt des Kühlmittels während der Destillation sukzessive erhöhen, so ist man auf den Gebrauch des Vakuums angewiesen. Mit seiner Hilfe kann man ja die Siedetemperatur ein und derselben Flüssigkeit innerhalb von 80–100° verschieben. Man wird also, wenn man eine Temperatur von 30–100° wünscht, mit Wasser auskommen, von 100–184° etwa mit Anilin, noch höher hinaus etwa mit Glycerin usw. Hilfsmittel zur Einstellung eines gewünschten Druckes gibt es ja in genügender Anzahl. Ich erinnere nur an den sehr einfachen, von Wohl angegebenen Hahn<sup>2)</sup>, der zwei mit einer Feile entsprechend angebrachte Einschnitte aufweist. Dadurch, daß man die Kühl-Siede-Flüssigkeit beliebig wählen kann, hat man es in der Hand, die Kolonne

<sup>1)</sup> Ich habe gefunden, daß grieß- bis erbsengroße Koksstücke ausgezeichnete Dienste leisten. Bei Vakuumdestillationen machen sie, in genügender Menge zugesetzt, die unbequeme Capillare überflüssig.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 85, 3495 [1902].

den speziellen Verhältnissen jeder einzelnen Destillation anzupassen. Man wird also bei großen Flüssigkeitsmengen z. B. als Kühl-Siede-Flüssigkeit das Wasser mit seiner hohen Verdampfungswärme benutzen, bei kleinen Mengen, deren Dämpfe Wasser nicht zum Sieden bringen könnten, eine Flüssigkeit mit geringer Verdampfungswärme. Von denselben Gesichtspunkten wird man sich leiten lassen, wenn ein leichter resp. schwerer flüchtiger Bestandteil kondensiert werden soll.

Ich habe auch Apparate anfertigen lassen, bei denen ich das Dampfgeheimnis auf andere Weise um oder durch die Kühl-Siede-Flüssigkeit gehen ließ, z. B. in einer Spirale oder in mehreren Kugeln durch die umgebende Flüssigkeit. Mit dem Apparate, den ich oben beschrieben habe, hatte ich jedoch die besten Resultate. Zur Prüfung diente die Destillation 45-prozentigen Alkohols. Das Destillat stellte einen 96-prozentigen Alkohol in quantitativer Ausbeute dar, was der Maximalleistung der komplizierten großen Spirituskolonnen der Technik entspricht. Kolonnen anderer Konstruktion ergaben im Bestfalle 92.—93-prozentige Destillate. Es sei erwähnt, daß 96-prozentiger Alkohol erhalten wurde sowohl, wenn man bei gewöhnlichem Drucke mit Methylalkohol, der durch Zusatz von Wasser auf eine Siedetemperatur von 76° gebracht war, als Kühl-Siede-Flüssigkeit arbeitete, als auch bei Gebrauch von reinem Wasser, dessen Kochpunkt durch Druckerniedrigung ebenfalls auf 76° gehalten wurde.

Man kann mit der Kolonne sehr gut Äther und Alkohol, befriedigend Methyl- und Äthylalkohol trennen. Noch sehr kleine Mengen von Methyläthylketon (Sdp. 81°) und Diacetyl (Sdp. 87°), die auf andere Weise nicht gesondert werden konnten, wurden mit der Kolonne von einander geschieden.

Der Apparat bedarf so gut wie gar keiner Beaufsichtigung, da alle Bedingungen eines guten selbsttätigen Funktionierens in ihm liegen und unabhängig von äußeren Einflüssen sind<sup>1)</sup>. Man wird ihn also mit besonderem Vorteil zum Fraktionieren größerer Flüssigkeitsmengen, die unbewacht stunden- oder tagelang destillieren sollen, verwenden.

Eine zweite nützliche Anwendung findet der Apparat als Rückflußkühler und zwar bei Reaktionen, wo während längerer Zeit ein entstehender niedriger siedender Stoff dem Gemische entzogen werden soll. So erhöht er bei einer kürzlich gefundenen neuen Darstellungsweise des Acroleins die Ausbeute erheblich, da er das entstehende

<sup>1)</sup> Um die unliebsame Abkühlung der Dämpfe durch die Außentemperatur zu verbüten, umgibt man *a* mit einer Lage Asbestpapier.

Acrolein und Wasser kontinuierlich übergehen läßt, das sonst mitgehende Glycerin aber solange in das Kochgefäß zurückzwingt, bis es die gewünschte Zersetzung erlitten hat.

Der gesetzlich geschützte Apparat ist bei der Firma Franz Hugershoff in Leipzig erhältlich.

**64. Julius Schmidt und Hermann Lumpp: Umwandlung des 9-Chlor-10-oxy-phenanthrens in weitere Phenanthren-derivate.**

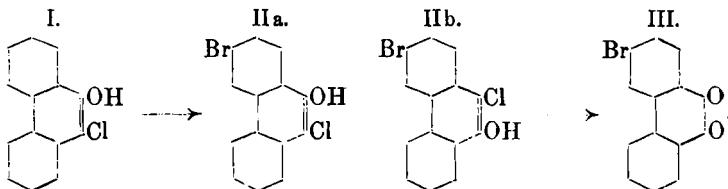
[**Studien in der Phenanthren-Reihe. XXVI. Mitteilung<sup>1)</sup>.**]

(Eingegangen am 26. Januar 1910.)

Das 9-Chlor-10-oxy-phenanthren (I), welches sich aus dem 9,9-Dichlor-10-phenanthron, dem Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Phenanthrenchinon, leicht gewinnen läßt, hat sich als wertvolles Ausgangsmaterial für die Darstellung des 3-Nitro-phenanthrenchinons erwiesen<sup>2)</sup>. Auch für die Gewinnung weiterer Phenanthrenderivate ist es, wie die Fortsetzung unserer Studien gelehrt hat, mit Vorteil zu verwenden.

Wir gelangten durch Einwirkung von Brom auf 9-Chlor-10-oxy-phenanthren in Schwefelkohlenstofflösung bei gewöhnlicher Temperatur glatt zum 3-Brom-9,10-chloroxy-phenanthren (IIa oder IIb).

Die Konstitution für diese Verbindung ließ sich dadurch beweisen, daß sie bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung 3-Brom-phenanthrenchinon (III) liefert; letzteres ist früher von J. Schmidt und G. Ladner<sup>3)</sup> erhalten und zur *p*-Brombenzoësäure abgebaut worden, woraus sich die 3-Stellung des Broms mit Sicherheit ergab.



<sup>1)</sup> Die 25 früheren Mitteilungen finden sich diese Berichte **83**, 3251 [1900]; **84**, 1461, 3531 [1901]; **35**, 3117, 3129 [1902]; **36**, 2508, 3730, 3734, 3738, 3745 [1903]; **37**, 3556, 3558, 3567, 3571, 3573, 4402 [1904]; **38**, 3733, 3737 [1905]; **39**, 3891 [1906]; **40**, 2454, 4240, 4560 [1907]; **41**, 3679, 3696, 4215 [1908].

<sup>2)</sup> J. Schmidt und H. Lumpp, diese Berichte **41**, 4215 [1908].

<sup>3)</sup> J. Schmidt und G. Ladner, diese Berichte **87**, 3571 [1905].