

Um aus dem Methylindanol das 3-Methyl-inden zu erhalten, wird es in der oben beschriebenen Weise mit überschüssiger 10-prozentiger Schwefelsäure gekocht, mit Wasserdämpfen übergetrieben und durch Destillation gereinigt. Aus 5 g Hydrindon wurden 3 g reines Methylinden erhalten, das unter gewöhnlichem Druck bei 205—206° farblos überdestillierte.

Rostock, Mai 1917.

189. Alfred Stock: Über die experimentelle Behandlung kleiner Mengen flüchtiger Stoffe. II.¹⁾

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 18. Mai 1917.)

Vor einigen Jahren¹⁾ wies ich darauf hin, wie vorteilhaft sich Isolierung und Untersuchung kleiner Mengen flüchtiger Stoffe durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum unter Benutzung von Tensionsmessungen vornehmen lassen. Wir haben diese Arbeitsweise seitdem bei Untersuchungen über die Bor- und Siliciumwasserstoffe durch Verbesserung der apparativen Hilfsmittel zu einem Feinverfahren ausgebildet, welches noch bei kleinsten Substanzmengen ausgezeichnete Ergebnisse liefert. Einzelnes darüber ist bereits, in verschiedenen Abhandlungen verstreut, veröffentlicht, anderes bisher noch nicht. Da das Verfahren weiter Anwendung fähig ist, aber von demjenigen, der es mit Erfolg benutzen will, eine gewisse Vertrautheit verlangt, ist eine kurze zusammenhängende Darstellung gerechtfertigt.

Arbeitsprinzip, Anwendungsgebiet.

Die Verarbeitung der Substanzen erfolgt in einer geschlossenen, mit der Quecksilber-Luftpumpe vollständig evakuierten Apparatur unter Ausschluß von Temperaturerhöhungen, von Luft und anderen Gasen, von Fett u. dgl. Die Substanzen kommen im allgemeinen nur mit Glas und Quecksilber in Berührung. Isolierung und Reinigung geschehen durch fraktionierte Destillation, Prüfung der Einheitlichkeit und Identifizierung vornehmlich durch Messung der Tensionen bei geeigneten Temperaturen. Weil man dabei von dem Untersuchungsmaterial nichts verliert, genügen wenige Zehntel Gramm Substanz zu einer weitgehenden, die Bestimmung der wichtigsten physikalischen Konstanten und chemischen Eigenschaften umfassenden Untersuchung.

¹⁾ I.: B. 47, 154 [1914].

Beispiele für die Anwendung des Verfahrens geben unsere Arbeiten über die Isolierung der Borwasserstoffe¹⁾, über die Reaktion zwischen B_2H_6 und Brom²⁾, über die Isolierung der Siliciumwasserstoffe³⁾.

Für die Darstellung der Substanzen benutzt man aufs sorgfältigste gereinigte Ausgangsstoffe, so daß jede irgend auszuschließende Verunreinigung von vornherein vermieden wird. Das Verfahren empfiehlt sich vor allem für die erste genaue Untersuchung von Reaktionen und Substanzen, bei denen die Beschaffung von größeren Mengen Material schwierig ist. Besonders dafür geeignet sind Stoffe, deren Tension bei der Temperatur der flüssigen Luft praktisch Null ist, und deren Siedepunkt unterhalb 150° liegt; doch läßt sich auch mit höher (bis etwa 200°) siedenden Stoffen noch ganz gut arbeiten. Das Hauptanwendungsgebiet ist der große Kreis der sehr leichtflüchtigen, niedrigmolekularen, einfachsten, vielfach in theoretischer und präparativer Hinsicht besonders interessanten organischen und anorganischen Verbindungen, welche bisher wegen der experimentellen Schwierigkeiten ihrer Behandlung ziemlich vernachlässigt worden sind, der Kreis der Hydride, der substituierten Hydride, der Halogenide u. dgl. Mit den sonst üblichen experimentellen Verfahren ist diesen Stoffen, besonders wenn sie luftrömpflich sind, schlecht beizukommen. Die in den älteren Veröffentlichungen nicht selten um 10°, 20°, ja 50° verkehrt angegebenen Siedepunkte beweisen, mit wie wenig reinen Präparaten man oft gearbeitet hat.

Die Apparatur.

Die Apparatur setzt sich aus Einzelteilen zusammen, die nach dem Zwecke der Untersuchung auszuwählen sind und mit einander durch Verblasen vereinigt werden. Sie ist etwas umständlich aufzubauen, in der Handhabung aber bequem und einfach. Abb. 1, I zeigt in gedrängter und schematisierter Anordnung eine Universal-Apparatur, die von uns bei Untersuchungen über die Einwirkung von Brom auf Siliciumwasserstoffe benutzt wurde und ziemlich alle in Betracht kommenden Einzelteile enthält.

Es sind: 1—17 die als Ersatz für gefettete Hähne dienenden Schwimmer-Quecksilberventile⁴⁾; m_1 bis m_5 und m_7 bis m_9 Quecksilbermanometer; m_6 ein neben m_5 im gleichen Quecksilbergefäß

¹⁾ Stock und Massenez, B. 45, 3552 [1912].

²⁾ Stock, Kuß und Prieß, B. 47, 3124 [1914].

³⁾ Stock und Somieski, B. 49, 143 [1916].

⁴⁾ Stock und Prieß, B. 47, 3112 [1914]; verbesserte Form: Stock, Z. El. Ch. 23, 33 [1917].

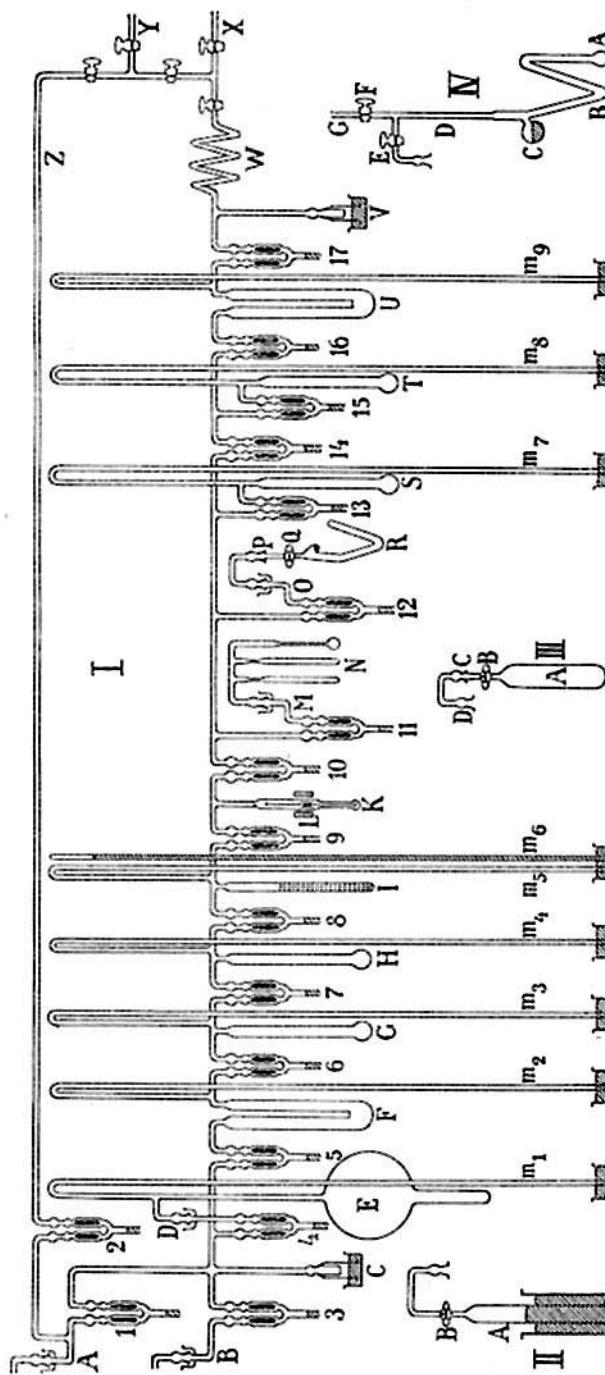


Fig. 1.

stehendes einfaches Vergleichsbarometer; A, B, D, M, O Schliffverbindungen mit Quecksilberdichtung; C ein poröses Quecksilberventil¹); E ein größerer Kolben mit Kondensations-Ansatzrohr für Gasdichtebestimmungen; F ein U-Kondensationsrohr; G, H einfache Kondensationsrohre; J ein engeres, in $1/50$ ccm geteiltes (die Teilung umfaßt 2 ccm), zur Messung von Flüssigkeitsvolumina und für Tensionsmessungen dienendes Rohr; K der kürzlich beschriebene²) Schmelzpunktsbestimmungs-Apparat mit dem zur Verschiebung des Innenkörpers dienenden beweglichen Elektromagneten L; N mehrere zum Einschmelzen von Substanzen bestimmte Rohre oder Kugeln; R das ebenfalls schon beschriebene³) V-förmige Wägerohr mit dem Schliff P und dem Hahn Q; S und T zwei an Abzweigungen der Hauptapparatur sitzende Kondensationsrohre; U ein U-Kondensationsrohr; V ein poröses Quecksilberventil wie C; W eine elastische Glasfeder; X und Y zwei durch Hähne abzusperrende Zweigrohre, welche zu Quecksilber-Luftpumpen führen; Z eine lange Nebenleitung, die A unmittelbar mit den Pumpen verbindet. Die Hilfsapparate (Abb. I II, III, IV) passen in die Schlitte mit Quecksilberdichtung M oder O.

Das Aneinanderblasen der einzelnen Apparateile geschieht mittels eines leichten Handgebläses (Lötpistole), bei dem die haltende Hand die Gas- und möglichst auch die Luftzufuhr regeln kann. Wo Preßluft nicht zur Verfügung steht, leistet ein sogenannter Fönapparat (leichtes Warmluft-Elektro-Gebläse zum Haartrocknen u. dgl.), dessen Heizkörper man entfernt, dessen Fugen man verkittet, und dessen Mündung man durch einen nicht zu engen Gummischlauch mit dem Gebläse verbunden hat, gute Dienste. Die Luft, welche man bei Verblasen der Schmelzstellen in die Apparatur bläst, wird durch Chlorcalcium getrocknet. Alle Verbindungsrohre bestehen aus 5 mm weiten, nicht zu dickwandigen und daher etwas federnden Glasröhren. Die Kondensationsrohre befinden sich so hoch über der Tischfläche, daß die Kühläder bequem unterzuschieben sind. Nachdem der Apparat zusammengesetzt ist, wird die Apparatur nach Schließen der äußersten Ventile (1, 2, 3) vollständig evakuiert, zur Entfernung der Wasserhaut in ihrer ganzen Ausdehnung erwärmt und mindestens 24 Stunden evakuiert in Berührung mit dem Phosphorpentoxyd-Trockengefäß der Quecksilber-Luftpumpe gelassen. Hierbei gibt sie die letzten Luftreste ab; zugleich machen sich etwa vorhandene Undichtigkeiten bemerkbar. Sind später Luft oder andere Gase in die Apparatur einzulassen, so werden sie mit Phosphorpentoxyd vor-

¹) Stock, Z. El. Ch. 23, 34 [1917]. ²) Stock, B. 50, 156 [1917].

³) Stock und Somieski, B. 49, 127 [1916].

getrocknet; das Wiederevakuieren geht dann sehr rasch. Die Apparatur kann bei sorgfältiger Behandlung monatelang zu vielen Versuchsreihen benutzt werden. Bei Nichtgebrauch schützt man sie durch Überhängen von Papier vor Staub.

Zum Evakuieren bedient man sich zweckmäßig zweier (bei X und Y anzuschließender) Quecksilber-Luftpumpen, einer schnell wirkenden, z. B. der rotierenden Gaede-Pumpe, und einer zum Auffangen der abgepumpten Gase eingerichteten, z. B. der neulich beschriebenen, mit Kohlensäure oder Druckluft betriebenen, selbsttätigen Pumpe nach dem Töpler-Prinzip¹⁾). Man hüte besonders die letztere Pumpe vor dem Eindringen aller bei Zimmertemperatur nicht gasförmigen Stoffe, die sich in der Pumpe kondensieren, auch wenn sie zunächst nur als verdünnter Dampf hineingelangen, und schwierig wieder zu entfernen sind.

Alle Schwimmer-Quecksilberventile²⁾ (1—17; nur die Oberteile sind gezeichnet) sind durch T-Stücke mit einer Saugleitung oder einer Wasserstrahl-Luftpumpe verbunden. Beim Einfüllen des Quecksilbers in die Ventile darf das Metall nicht durch Hahnfett verunreinigt werden. Herrscht in der Apparatur genügender Unterdruck, so verbindet man zum Heben der Ventil-Glasschwimmer das Quecksilbergefäß des Ventils durch den Dreieghahn mit der Außenluft; andernfalls wird das Quecksilber mittels Kohlendioxyds (Druckflasche mit Feinregulierventil) vorsichtig hochgedrückt. Man überzeuge sich bei jedem Gebrauch vom richtigen Schließen des Ventils. Auch bei gut eingeschliffenen Schwimmern kann gelegentlich Quecksilber durch den Schliff dringen, worauf man achten muß, um nicht durch Übersteigen des Quecksilbers in die benachbarten Apparateile Zeitverluste zu erleiden. Durch Benutzung eines Klopfers (starker, am Ende mit dickwandigem Gummischlauch überzogener Glasstab) erleichtert man das Spiel der Schwimmer. Merkt man, daß Quecksilber durch einen Schliff dringt, so senkt man die Schwimmer noch einmal und hebt sie unter stärkerem Klopfen von neuem. Empfehlenswert ist es, über den Schwimmerventilen etwas längere Rohrstücke mit kleinen Erweiterungen anzubringen (vergl. die Abbildung), damit hindurchgehendes Quecksilber nicht sofort in andere Apparateile gelangt. Das Öffnen eines geschlossenen Ventils geht leicht, wenn auf beiden Seiten Vakuum bzw. Druckgleichheit oder nur unbedeutender Druckunterschied (10—15 mm Quecksilber) herrscht. In letzterem Falle senkt man das Quecksilber zunächst langsam und sorgt durch kräftiges

¹⁾ Stock, Z. El. Ch. 23, 35 [1917].

²⁾ Vergl. Z. El. Ch. 23, 33 [1917].

Klopfen dafür, daß sich beide Schwimmer von ihren Schliffen lösen. Muß ein Ventil, z. B. weil sich auf einer Seite ein nicht kondensierbares Gas befindet, bei stärkerem einseitigen Überdruck geöffnet werden, so leitet man entweder in die Apparaturseite mit dem niedrigeren Druck ein indifferentes Gas (Wasserstoff) ein, bis die Drucke auf beiden Seiten des Ventils annähernd gleich sind und letzteres glatt arbeitet, oder man senkt das Quecksilber im Ventil vollständig, wobei der eine Schwimmer infolge des Überdrucks im Schliff hält, und läßt dem Gase Zeit, durch den quecksilberdichten, aber nicht gasdicht schließenden Schliff zu dringen und den Druck auf beiden Seiten allmählich auszugleichen. Das zweite Verfahren erfordert eine längere Zeit, deren Dauer außer von der Beschaffenheit des Schliffs auch von den Volumenverhältnissen der durch das Ventil getrennten Apparatstücke abhängt und mehrere Stunden betragen kann. Schwimmer, welche sich im Schliffe festgeklemmt haben, sind durch Anwärmen des Ventils zu lockern. Die Ventile lassen sich auch, wenn man das Quecksilber in ihnen so weit senkt, daß es etwa in der Mitte der beiden die Schwimmer einschließenden Rohre steht, zu genauen Druckmessungen, z. B. bei der Bestimmung kleiner Tensionen, mit Vorteil verwenden.

Die porösen Ventile¹⁾ (C, V) dienen zum Einlassen von Luft oder anderen Gasen in die Apparatur. Die Gase werden unter die kleine, in Quecksilber tauchende Glocke geleitet und dringen durch den porösen Ventilkörper ein, der Quecksilber zurückhält, aber Gase hindurchläßt. Der Ventilkörper kann durch einen dünnen Ring von Marineleim oder dgl. in dem Schliff der Glasglocke festgekittet werden. Verzichtet man hierauf, so reibt man den Schliff zur sicheren Abdichtung mit etwas Talkum ein.

Die Manometer und das Vergleichsbarometer (m_1 bis m_9) sind mindestens 7 mm weit. Erstere dienen zugleich als Sicherheitsrohre.

Die Benutzung der Apparatur.

Destillieren. Eine flüchtige Substanz kann von jeder Stelle der Apparatur in einen beliebigen, noch so entfernt liegenden Apparateil ohne Verlust destilliert bzw. sublimiert werden. Das Kondensationsgefäß wird zu diesem Zweck mit flüssiger Luft gekühlt, die zu destillierende Substanz auf eine Temperatur gebracht, bei welcher sie hinreichend flüchtig ist, etwa eine Tension von 1—2 mm hat. Schwer flüchtige Stoffe erwärmt man bis auf Zimmertemperatur. Bei Substanzen, deren Tension auch bei Zimmertemperatur sehr klein

¹⁾ Z. El. Ch. 23, 34 [1917]; vgl. auch B. 40, 4956 [1907].

(von der Größenordnung $\frac{1}{10}$ mm) ist, dauert die vollständige Destillation, besonders wenn Destillations- und Kondensationsgefäß weit auseinanderliegen, lange Zeit, bis zu mehreren Stunden; flüchtige Stoffe lassen sich in einen benachbarten Apparateil in wenigen Minuten kubikzentimeterweise destillieren. Bei der Destillation schließt man die jenseits des Destillations- und des Kondensationsgefäßes liegenden Teile der Apparatur ab. Je kräftiger das Kondensationsgefäß gekühlt wird, um so schneller verläuft die Kondensation. Schwieriger zu destillierende Stoffe kondensiert man, wenn möglich, in U-Rohren, nicht in den einfachen Kugelrohren. Durch allmähliches Heben der flüssigen Luft kühlt man immer höhere Teile des Kondensationsgefäßes. Entsteht hierbei kein neuer Kondensatring, so ist die Destillation beendet. Dies kann man auch am Ausbleiben einer Drucksteigerung erkennen, wenn man das Destillationsgefäß nach Schließen der benachbarten Ventile auf Zimmertemperatur bringt. Die Kondensate sind häufig durch kleine Mengen mitkondensierten, zunächst in kolloider Form auftretenden Quecksilbers dunkel gefärbt; beim Erwärmen verschwindet die Färbung, indem sich das Quecksilber zu Tröpfchen vereinigt.

Tensionsmessungen. Man schließt das Gefäß mit der Substanz von der übrigen Apparatur ab, bringt es in einem Flüssigkeitsbade auf eine konstante, genau bestimmte Temperatur und liest die Tension am Manometer ab. Die Einstellung des Quecksilbers im Manometer wird durch Schütteln der Substanz beschleunigt. »Kleben« des Quecksilbers im Manometer und Barometer verhindert man durch Klopfen. Man überzeugt sich, daß die Tension bei Wiederholung der Ablesung gleich bleibt. Zu Tensionsmessungen innerhalb eines größeren Temperaturbereiches benutzt man am besten Gefäß J mit dem Manometer m_3 und dem neben diesem angebrachten Vergleichsbarometer m_6 . Die Druckablesungen können, falls besondere Genauigkeit erstrebt wird, kathetometrisch erfolgen; für die gewöhnlichen präparativen Zwecke genügt die schnellere, leicht mit $\frac{1}{10}$ mm Genauigkeit vorzunehmende Ablesung mittels eines Präzisions-Maßstabes, von dessen Richtigkeit man sich durch Vergleichen mit einem geeichten Maßstab oder mit einer Barometerteilung überzeugt hat. Die Genauigkeit der Ablesung zu weit zu treiben, ist schon deshalb zwecklos, weil die Form des Quecksilber-Meniskus in den Manometern durch viele Gase und Dämpfe erheblich verändert wird. Da sich große Tensionen genauer messen lassen als kleine, wählt man für die Identifizierung und Reinheitsprüfung einer Substanz möglichst eine Temperatur, bei welcher die Tension nicht zu niedrig, etwa eine halbe Atmosphäre ist. Wenn nur sehr wenig Substanz zur Verfügung steht,

muß man sich mit kleineren Tensionen begnügen. Für vorläufige Messungen der in den verschiedenen Apparateilen herrschenden Drucke ist es empfehlenswert, an allen Manometern und am Barometer m_5 einem bestimmten Barometerstand entsprechende Marken anzubringen. Die genaueren Tensionsbestimmungen werden am Manometer m_5 durch Messen des Höhenunterschieds der Quecksilber-Menisken in m_5 und im Barometer m_6 , an den übrigen Manometern durch Messen der Gesamtquecksilberhöhe und Abziehen der letzteren vom Barometerstande vorgenommen. Die so in mm Quecksilber von Zimmertemperatur gefundenen Tensionen sind erforderlichenfalls auf 0° umzurechnen. Daß sich kleine Tensionen, bis zu 2 cm, bequem und genau mit Hilfe der Schwimmerventile messen lassen, wurde bereits erwähnt.

Die Genauigkeit der Tensionsbestimmungen wird nicht durch die so einfache Druckablesung, sondern durch die Fehler der Temperaturmessung begrenzt. Man verwende, da die gewöhnlichen Kältethermometer oft höchst ungenau sind, geeichte oder selbstgeprüfte Thermometer. Die Prüfung erfolgt für die niedrigeren Temperaturbereiche am besten mittels des Kohlendioxyd-Tensionsthermometers¹⁾, in schmelzendem Schwefelkohlenstoff²⁾ und mittels des Sauerstoff-Tensionsthermometers³⁾). Daß sich der Faden des Thermometers bei der Ablesung ganz im Flüssigkeitsbade befindet, ist bei den mit Flüssigkeiten von großer Wärmeausdehnung gefüllten Kältethermometern besonders wichtig. Gelegentlich scheiden sich aus der flüssigen Füllung von Kältethermometern bei tiefen, unterhalb -100° liegenden Temperaturen ohne ersichtliche Ursache Gasblasen aus, so daß das Instrument falsch zeigt; beim Erwärmen verschwinden sie meist wieder.

Durch längeres kräftiges Rühren, auch in vertikaler Richtung, sorgt man vor jeder Tensionsablesung für einheitliche Temperatur des Flüssigkeitsbades. Wo es angeht, wählt man 0° als Ablesungstemperatur und Eis-Wasser als Badmaterial. Längere Zeit konstante Temperaturen bekommt man auch mit einer richtig hergestellten Eis-Kochsalz-Mischung ($-21\frac{1}{2}^\circ$), mit schmelzendem Aceton ($-97\frac{1}{2}^\circ$ ³⁾), mit schmelzendem Schwefelkohlenstoff (-112.1°) und mit schmelzendem Äther (-124°). Sehr schlechte Temperaturkonstanz zeigen die sogenannten Kohlensäurebäder, Mischungen von festem Kohlendioxyd mit Äther, Aceton u. dgl.; die durch das Abdunsten des Kohlendioxyds entstehende Kälte läßt die Temperatur dieser Bäder bei der

¹⁾ Stock und Nielsen, B. 39, 2066 [1906]; H. v. Siemens, Ann. d. Physik 42, 887 [1913].

²⁾ Stock und Friederici, B. 46, 1971 [1913].

³⁾ So fanden wir den Schmelzpunkt des käuflichen Acetons. In der Literatur ist der Schmelzpunkt des Acetons etwas höher angegeben.

Herstellung und auch später an der Badoberfläche weit unter den Siedepunkt (-78°) des Kohlendioxyds sinken¹⁾). Für Bäder, deren Temperatur allmählich erhöht werden soll, empfiehlt sich Alkohol. Man kann ihn durch Eintropfen von flüssiger Luft bis auf -125° abkübeln. Er bildet dann eine leimartig zähe, sich zunächst sehr langsam erwärmende Masse. Seine Temperatur läßt sich durch Eintauchen eines Reagensglases mit Wasser schnell steigern und mittels eines Reagensglases voll flüssiger Luft wieder erniedrigen. Ein geräumiges Alkoholbad (Vakuumzylinder von 20 cm Tiefe und 7 cm Weite) erwärmt sich so langsam, daß darin Tensionsmessungen bei konstanten Temperaturen leicht auszuführen sind; Hauptsache ist tüchtiges Rühren. Badflüssigkeiten für niedrigere Temperaturen sind käufliches »Pentan für Thermometer« (bis etwa -180° ; die Dämpfe erzeugen Kopfschmerz!) und flüssige Luft, deren Temperatur sich durch Einleiten von Wasserstoff bis auf -200° senken, durch Einleiten von Sauerstoff bis auf -183° erhöhen läßt. Die Vakuumzylinder für die flüssige Luft seien im allgemeinen mindestens 20 cm tief, weil die Luft in niedrigeren Zylindern infolge der verhältnismäßig größeren Wärmestrahlung an der Mündung schnell verdampft.

Wegen der Leichtigkeit, mit welcher sich eine Substanz durch ihre Tension mit einem bekannten Stoff identifizieren läßt, ist die Kenntnis der Tensionen aller flüchtigen Stoffe bei verschiedenen Temperaturen sehr erwünscht. Eine einzige Tensionsmessung gibt über die Gleichheit zweier Stoffe fast sicherer Aufschluß, einige Tensionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen völlige Gewißheit. Durch die Tensionsmessung sind auf anderem Wege, z. B. aus dem Schmelzpunkt, nicht mehr erkennbare Verunreinigungen noch mühelos nachzuweisen²⁾; desgleichen geringfügige Zersetzung, welche eine Substanz bei der Aufbewahrung erfährt³⁾. Die Einheitlichkeit eines Stoffes läßt sich schnell dadurch prüfen, daß man dessen Tension bei auf- und absteigender Temperatur bestimmt, indem man ihn zuerst von kälteren Temperaturen auf die Messungstemperatur erwärmt und dann nach höherem Erwärmen auf dieselbe Temperatur abkühlt. Einheitliche Substanzen geben dabei genau übereinstimmende

¹⁾ Auch das feste, aus den Kohlensäure-Flaschen herauskommende Kohlendioxyd hat keineswegs, wie es in den Büchern steht, die Siedetemperatur, sondern ist viel kälter.

²⁾ Vergl. z. B. Stock und Willfroth, B. 47, 150 [1914]: 0°.Tension von CSSe: 26 mm, von CSSe mit 1% CS₂: 43 mm.

³⁾ Vergl. z. B. die allmähliche Zersetzung des Si₃H₈: Stock und Somieski, B. 49, 141 [1916].

Tensionswerte; bei Gemengen findet man infolge des Abdunstens des flüchtigeren Anteiles höhere Tension bei absteigender Temperatur¹⁾.

Fraktioniertes Destillieren; Herausfraktionieren einheitlicher Substanzen. Will man untersuchen, aus wie vielen und wie flüchtigen Bestandteilen ein Substanzgemisch sich im wesentlichen zusammensetzt, so unterwirft man es einer vorläufigen fraktionierten Destillation. Man vereinigt es in einem Kugelrohr²⁾, etwa in H, destilliert, indem man H langsam (z. B. durch allmähliches Senken des Kühlbades mit der flüssigen Luft) erwärmt, den flüchtigsten Anteil in das Meßrohr J, liest das Volumen des Kondensats an der Teilung des Rohres J ab und mißt die Tension bei einer geeigneten Temperatur. Danach wird das Destillat in J zunächst wieder mit flüssiger Luft gekühlt und nach Öffnen des Ventils 9 in ein anderes Gefäß, z. B. in das U-Rohr U, destilliert. Alsdann bringt man eine zweite Fraktion von H nach J, bestimmt Volumen und Tension bei derselben Temperatur wie vorher und vereinigt sie in Rohr U mit der ersten Fraktion. Man fährt in derselben Weise fort, bis alles aus H abdestilliert und in U wieder gesammelt ist. Die Volumina und Tensionen der Fraktionen geben ein Bild von Menge und Art der Substanzbestandteile. Hatten aufeinanderfolgende Fraktionen dieselbe Tension, so waren sie einheitlich. Es empfiehlt sich, in dieser Falle zur genaueren Orientierung und zur Vorbereitung der endgültigen Fraktionierung des Substanzgemisches die Tensionen einer solchen einheitlichen Fraktion über einen größeren Temperaturbereich hin zu bestimmen. In je mehr Fraktionen man das Gemisch zerlegt, um so klarer werden natürlich die Ergebnisse.

Der vorläufigen folgt die sorgfältigere endgültige fraktionierte Destillation mit dem Ziele, die Stoffe, deren Anwesenheit bei der Vorfraktionierung erkannt wurde, in reiner Form zu isolieren. Die fraktionierte Destillation wird zu diesem Zwecke langsamer und vorsichtiger wiederholt. Man bringt alles zurück nach G und zwar in die Kugel hinein, indem man bei der Destillation nur die untere Hälfte der Kugel in die flüssige Luft tauchen läßt. Versäumt man diese Vorsichtsmaßregel und kondensiert sich Substanz im oberen zylindrischen Teile von G, so besteht die Gefahr, daß bei der späteren fraktionierten Destillation auch weniger flüchtige Anteile dieses Kondensats mit in die ersten Fraktionen hineingelangen. Jetzt wird G, bei zunächst geschlossenen Ventilen 6 und 7, in einem Flüssigkeits-

¹⁾ Vergl. z. B. Stock, Kuß und Prieß, B. 47, 3130 [1914].

²⁾ Da in einem solchen die fraktionierte Destillation wegen der größeren Substanzoberfläche wirkungsvoller verläuft.

bade auf eine Temperatur gebracht, bei welcher der flüchtigste, zuerst zu isolierende Bestandteil (I) eine Tension von 2—3 mm. bat. Man kühlte nun H, welches diesmal als Vorlage dient, in flüssiger Luft, schließt Ventil 8, öffnet, nachdem die Substanz in G sicher die Badtemperatur angenommen hat, Ventil 7, bält die Temperatur von G annähernd konstant und setzt, indem man G zur Durchmischung der Substanz (sofern diese flüssig ist) öfters schüttelt, die Destillation fort, so lange sich noch nennenswerte Mengen in H kondensieren. Ist das Abdestillieren des flüchtigsten Anteiles beendet, so schließt man Ventil 7 und bewahrt den Rückstand in G bis zur weiteren Verarbeitung in flüssiger Luft auf. Das Kondensat in H besteht größtenteils aus Stoff I, dem in der Regel noch etwas von den weniger flüchtigen Stoffen (II usw.) beigemengt ist. Es wird nun zunächst wieder in der oben beschriebenen Weise einer schnellen Fraktionierung unterworfen. Findet man bei allen Fraktionen gleiche Tension, so ist die Substanz bereits rein. Andernfalls führt man eine neue sorgfältigere Fraktionierung aus, vereinigt nur diejenigen Fraktionen, deren Tension übereinstimmt, und fraktioniert den weniger flüchtigen Rest noch einmal oder bringt ihn zu dem Rückstand in G. Stoff I kann nun für die weiterhin zu beschreibenden physikalischen und chemischen Untersuchungen benutzt werden. Um der Einheitlichkeit desselben sicher zu sein, unterzieht man ihn noch einmal einer schnellen fraktionierten Destillation. Die Tensionen müssen jetzt bei allen Fraktionen praktisch übereinstimmen. Die Sache ist weniger zeitraubend, als sie in der Schilderung erscheint; eine solche Kontrollfraktionierung lässt sich z. B. bequem in einer Stunde ausführen. Die Bestimmung der physikalischen Konstanten des reinen Stoffes I (Tension bei verschiedenen Temperaturen, Dichte, Schmelzpunkt usw.) erfolgt möglichst doppelt, und zwar am zweckmäßigsten mit zwei Teilen, in welche man den Gesamtvoorrat von I durch Destillation zerlegt.

Es folgt die Abtrennung des nächstflüchtigen Bestandteiles (II) aus dem in G zurückgebliebenen Substanzgemisch. Man bringt G allmählich auf eine Temperatur, bei welcher Stoff II eine Tension von 2—3 mm besitzt, und fängt das Kondensat wieder in H auf. Es besteht aus Stoff II, dem auch noch der flüchtigere Stoff I und mehr oder weniger von den nächst weniger flüchtigen Stoffen (III usw.) beigemengt ist. Das Kondensat wird wie früher einer orientierenden Fraktionierung unterworfen usw. Als Beispiel sei hier die Untersuchung der Si_4H_{10} -Fraktion aus unserer Arbeit über die Siliciumwasserstoffe¹⁾ angeführt. Es wird besser als allgemeine Ausführungen

¹⁾ Stock und Somieski, B. 49, 134 [1916].

die Arbeitsweise veranschaulichen. Das flüchtigere Si_3H_8 war vorher abdestilliert worden. Siliciumwasserstoffrest in G bei -30° ; H in flüssiger Luft; 100 Minuten destilliert, bis fast nichts mehr überging. Die orientierende Fraktionierung des Kondensats (H bei -32° bis -28° ; Fraktionen in J untersucht, in U wieder vereinigt) ergab:

Fraktion	destilliert	kondensiert	0° -Tension
	Minuten	ccm	mm
1.	2	0.15	72
2.	2	0.09	41
3.	2	0.06	26
4.	2	0.06	17
5.	2	0.06	11
6.	2	0.04	9
7.	2	0.04	8
8.	2	0.06	8
9.	2	0.06	7.5
10.	2	0.04	7.5
11.	2	0.04	7.5
12.	6	0.04	7.0
13.	H auf Zimmertemperatur erwärmt	0.04	4

Kleine Endfraktion 13 zum weniger flüchtigen Rest nach G zurückdestilliert.

Diese Vorfraktionierung (Dauer: 2 Stunden) zeigte, 1. daß ein Stoff von der 0° -Tension 7.5 mm (Si_4H_{10}) in zur Untersuchung hinreichender Menge vorhanden war, 2. daß dem Si_4H_{10} noch erhebliche Mengen des flüchtigeren Si_3H_8 beigemischt waren (0° -Tension des Si_3H_8 : 95.5 mm; Fraktion 1 bestand ersichtlich größtenteils, 2 noch etwa zur Hälfte aus Si_3H_8), 3. daß kein Stoff zugegen war, der sich in seiner Flüchtigkeit zwischen Si_3H_8 und Si_4H_{10} schob (regelmäßiges Sinken der 0° -Tension von Fraktion 1 bis 7), 4. daß weniger flüchtige Stoffe als Si_4H_{10} nur in sehr kleiner, praktisch zu vernachlässigender Menge vorlagen. — Endgültige langsamere, bei tieferer Temperatur vorgenommene Fraktionierung zur Isolierung von reinem Si_4H_{10} : Alles nach H zurück. H bei -48° bis -42° ; J in flüssiger Luft; 50 Minuten destilliert. Das Kondensat in J (0.25 ccm; 66 mm 0° -Tension) bestand noch größtenteils aus Si_3H_8 . Auch die nächste Fraktion (H bei -35° ; 2 Minuten destilliert, 0.02 ccm, 9 mm 0° -Tension) und die dann folgende Fraktion (H bei -34° ; 2 Minuten destilliert; 0.04 ccm; 8.3 mm 0° -Tension) waren noch nicht hinreichend rein. Diese ersten Fraktionen wurden in einem der Röhrchen N eingeschmolzen und entfernt. Die nächste Fraktion aber (H bei -33° ; 2 Minuten destilliert; 0.04 ccm; 8 mm 0° -Tension) war schon praktisch

reines Si_4H_{10} und wurde wieder mit dem Reste vereinigt. Reinheitsprüfung des isolierten Si_4H_{10} durch nochmalige Fraktionierung (H bei -30°) und Tensionsmessung:

Fraktion	destilliert Minuten	kondensiert ccm	0°-Tension mm
1.	2	0.06	7.8
2.	2	0.06	7.6
3.	2	0.06	7.6
4.	2	0.06	7.6
5.	4	0.09	7.2

Diesen Zahlen nach war die Substanz genügend einheitlich; es ist zu berücksichtigen, wie außerordentlich empfindlich die Reinheitsprüfung mittels Tensionsmessung ist.

Einige allgemeine Hinweise seien diesem Beispiel noch angeschlossen. Die genaue Aufzeichnung der Badtemperaturen und Destillationszeiten erleichtert die Wiederholung der Versuche. Aus den bei konstanter Badtemperatur in bestimmten Zeiten überdestillierenden Substanzmengen kann man bereits Schlüsse auf die Flüchtigkeit der einzelnen Bestandteile ziehen. — Zum Herausfraktionieren eines Stoffes aus einem Gemisch mit weniger flüchtigen Substanzen eignet sich, wie erwähnt, im allgemeinen eine Badtemperatur, bei welcher die Tension des isolierten Stoffes 2–3 mm betragen würde; zur sorgfältigen langsamen Fraktionierung einer schon ziemlich einheitlichen Substanz wählt man eine niedrigere, höchstens 1 mm Tension entsprechende Temperatur. — Ein schneller Überblick über die Zusammensetzung einer Fraktion lässt sich gewinnen, wenn man letztere vollständig nach J bringt, ihre Tension bestimmt, dann kleine Substanzmengen abdestilliert und jedesmal die Tension des Rückstandes bei gleichbleibender Temperatur mißt. Dieses Verfahren ist bei kleinen Substanzmengen allein anzuwenden; an Genauigkeit steht es natürlich dem wirklichen Fraktionieren nach. — Über die Behandlung der beim Fraktionieren erhaltenen Vor- und Nachläufe muß nach Lage des besonderen Falles entschieden werden. Sind sie klein, so kann man sie verwerfen (Gase abpumpen, Flüssigkeiten und feste Stoffe in die Röhrchen N einschmelzen und von der Apparatur entfernen); sind sie größer, so wird man sie noch einmal fraktionieren, bezw. die Nachläufe mit späteren Fraktionen zusammen weiter verarbeiten. — Die Trennung verschieden flüchtiger Stoffe durch das langsame Destillieren im Hochvakuum verläuft, wie wir immer fanden, weit erfolgreicher als mittels der üblichen Destillation bei Atmosphärendruck oder weniger stark verminderten Drucken. — Dissoziierende

Substanzen zerfallen bei der Destillation im Hochvakuum leichter als unter höherem Drucke.

Aufbewahren von Substanzen. Bei Zimmertemperatur zersetzliche Stoffe hält man dauernd in flüssiger Luft oder, sofern sie wenig flüchtig sind, im Kohlendioxyd-Aceton-Bade. Haltbare Gase können im Kolben E aufgehoben werden. Beständige Flüssigkeiten und feste Substanzen kühlte man beim Aufbewahren mit Eis¹⁾ oder fließendem Wasser, damit sie unter Zimmertemperatur bleiben und sich bei vorübergehenden Temperaturänderungen, z. B. bei Abkühlung in der Nacht, nicht an anderen Stellen der Apparatur, in den Ventilen oder Manometern, kondensieren. Zur Aufbewahrung von Präparaten, welche während der Fortbenutzung der Apparatur längere Zeit nicht gebraucht werden, dienen die abgezweigten Gefäße (S, T), von welchen noch weitere an den Quecksilberschlissen M und O angesetzt werden können. Die Manometer wirken auch als Sicherheitsventile, wenn einmal bei unerwarteter Zersetzung einer Substanz oder bei Aussetzen der Kühlung Überdruck auftreten sollte. Von der Reinheit lange aufbewahrter Stoffe überzeugt man sich durch Wiederholung der Tensionsmessung.

Die Bestimmung physikalischer Konstanten. Tensionen und Siedepunkte werden unterhalb Zimmertemperatur unter Benutzung des Rohres J, des Manometers m_5 und des Vergleichsbarometers m_6 bestimmt. Atmosphärendruck übersteigende Tensionen mißt man mittels eines U-förmigen Hebermanometers. Über Zimmertemperatur bestimmt man Tensionen mit dem in Abb. I IV wiedergegebenen Apparat. An ibo ist bei G ein (nicht mitgezeichnetes) $\frac{1}{2}$ —1 l fassender Kolben anzuschließen, in welchem man den Druck durch Evakuieren mit einer Luftpumpe (z. B. WasserstrahlLuftpumpe) oder durch Einströmenlassen von Luft verändern kann. Zur Druckmessung dient ein mit dem Kolben verbundenes Quecksilbermanometer. In C (IV) befindet sich etwas Quecksilber. Man evakuiert (Hahn F geschlossen, Hahn E geöffnet) den Apparat, destilliert die Substanz, deren Tension bestimmt werden soll, nach A, kühlte sie hier weiter mit flüssiger Luft, schließt Hahn E, nimmt den Apparat von der großen Apparatur ab, läßt das Quecksilber aus C in das V-Rohr B fließen, verbindet G durch Gußmischlauch oder durch Verkitten oder Verblasen mit dem erwähnten, zunächst evakuierten Kolben und öffnet Hahn F. Zur Tensionsmessung bringt man den unteren Teil des Apparats in ein Flüssigkeitsbad, so daß A, B, C ganz eintauchen, regelt den Druck in dem Kolben, bis das Queck-

¹⁾ Eis hält sich in bedeckten versilberten Vakuumgefäßen tagelang.

silber in beiden Schenkeln von B gleich hoch steht, und liest den im Kolben herrschenden Druck, der nun gleich der Tension der Substanz ist, am Manometer ab. Man steigert dann die Badtemperatur und bestimmt die entsprechenden Tensionen. Das Differentialmanometer B dient auch weiterhin nur als Nullinstrument oder zur Bestimmung kleiner Druckunterschiede zwischen A und D. Nach Beendigung der Messungen kühlte man die Substanz langsam ab und geht gleichzeitig mit dem Drucke im Kolben herunter, damit keine Luft nach A gelangt. Schließlich kühlte man A mit der Substanz wieder in flüssiger Luft, evakuiert D vollständig, läßt das Quecksilber aus B nach C zurückfließen, bringt den Apparat wieder an die große Apparatur und destilliert die Substanz zur weiteren Verwendung in einen anderen Apparateil hinein.

Zur Schmelzpunktsbestimmung kondensiert man die Substanz in Gestalt eines Ringes in Rohr K, nachdem man den inneren, einen Eisenkern enthaltenden Glaskörper mittels des Elektromagneten L gehoben hat, läßt den Innenkörper sinken, so daß er von dem Substanzring getragen wird, erwärmt die Substanz allmählich und beobachtet die Temperatur, bei welcher der Glaskörper infolge Schmelzens der Substanz herabgleitet¹⁾.

Zur Gas- bzw. Dampfdichtebestimmung bringt man eine gewogene Substanzmenge in den Kolben E und mißt Druck und Temperatur (Kolben in Wasser). Das Volumen des Kolbens E und der anstoßenden Rohrteile bis zu den Ventilen 4 und 5 und bis zu einer am Manometer m_1 angebrachten Marke, sowie das Volumen des Manometers m_1 müssen bekannt sein. Dieses wird vor dem Zusammensetzen der Apparatur für ein laufendes cm Manometerrohr durch Ausmessen mit Quecksilber ermittelt. Jenes bestimmt man vor Beginn der Versuche, indem man trockne Luft bis zu der an m_1 angebrachten Marke durch das poröse Ventil C in den evakuierten Kolben E bei geschlossenen Schwimmerventilen 1, 3, 5 einläßt, Ventil 4 schließt, Druck und Temperatur der im Kolben abgesperrten Luft feststellt, die übrige Apparatur wieder vollständig evakuiert, die Luft aus dem Kolben durch Ventil 5 abpumpt, über Quecksilber in einem geteilten Rohr auffängt und mißt. Aus den gefundenen Zahlen ist das Kolbenvolumen zu berechnen. Das Auspumpen der Luft dauert lange, weil der rechte Glasschwimmer des Ventils 5 beim Öffnen des letzteren infolge des starken linksseitigen Überdrucks nicht herunterfällt. Der Druck gleicht sich daher erst in Stunden aus. Will man die Bestimmung beschleunigen, so benutzt man zur Füllung des Kolbens

¹⁾ Nähere Angaben: B. 50, 156 [1917].

nicht Luft, sondern möglichst luftfreies Kohlendioxyd¹⁾). Vor dem Abpumpen des letzteren kondensiert man es im Ansatzrohr des Kolbens E, worauf sich Ventil 5 anstandslos öffnen läßt. — Das Volumen des Kolbens E soll so bemessen sein, daß die bei den Gasdichtebestimmungen abzulesenden Drucke nicht zu klein sind, damit die Bestimmungen möglichst genau werden.

Die Dichte einer flüssigen Substanz wird mit einer Substanzmenge von bekanntem Gewicht, z. B. mit der für die Messung der Dampfdichte benutzten Probe, im geteilten Rohr J bestimmt. Ist die Tension der Substanz bei der Meßtemperatur so groß, daß das Gewicht des Dampfes nicht vernachlässigt werden darf, so berechnet man dieses Gewicht aus Volumen, Druck, Temperatur und Dampfdichte und zieht es von dem Gesamtgewicht der Substanz ab²⁾). Für solche Fälle ist es vorteilhaft, von vornherein das Volumen des Rohres J und der anstoßenden Teile bis zu einer am Manometer m_5 angebrachten Marke, sowie das Volumen eines laufenden cm des Manometerrohres m_5 festzustellen. Dies geschieht wie beim Kolben E.

Wägen. Das Gewicht fester und flüssiger Substanzen, sowie bei Zimmertemperatur leicht kondensierbarer Gase wird in dem zuvor luftleer gewogenen V-förmigen Wägerohr R³⁾ bestimmt. Dieses steht durch Hahn Q, den gefetteten Schliff P, den Quecksilberschliff O und das Ventil 12 mit der Apparatur in Verbindung. In dem Ansatzsäckchen unterhalb des Hahnes Q befindet sich ein Tropfen Quecksilber. Man kühlst den untersten Teil von R in flüssiger Luft, destilliert die Substanz hinein, schließt Hahn Q und Ventil 12, nimmt R am Schliff P von der Apparatur ab, dreht es um, so daß das Quecksilber aus dem Ansatz herausfließt und die Substanz vor der Begegnung mit dem Hahnfett schützt, und wählt das Rohr in dieser Stellung, nachdem man Schliff P von Fett gesäubert hat. Soll die abgewogene Substanz wieder in die Apparatur, zur Dampfdichtebestimmung oder dgl., hineingebracht werden, so kondensiert man sie, ohne die Stellung des Wägerohres zu ändern, im geschlossenen Ende von R, indem man dieses Ende in flüssige Luft taucht, dreht das Rohr in die alte Lage zurück, wobei das Quecksilber in das Säckchen

¹⁾ Enthält das Kohlendioxyd zu viel Luft, so befreit man es von letzterer durch Kondensieren. Man kühlst z. B. U-Rohr U in flüssiger Luft, läßt das Kohlendioxyd von Ventil V aus in die Apparatur einströmen, pumpt die nicht kondensierte Luft ab, vergast das Kohlendioxyd usw.

²⁾ Beispiel: Bestimmung der Dichte des flüssigen Si_2H_6 : Stock und Somieski, B. 49, 130 [1916].

³⁾ Vergl. Stock und Somieski, B. 49, 127 [1916].

zurückfließt, kühlte den unteren Teil von R, setzt das Rohr wieder an die Apparatur, evakuiert, öffnet Hahn Q und destilliert die Substanz nach Entfernen der flüssigen Luft an die gewünschte Stelle. Natürlich kann man das Wägerohr statt wieder mit der Apparatur auch mit einem anderen Apparat zwecks Ausführung einer Analyse oder dgl. verbinden¹⁾). Die Anwendung des gefetteten Hahnes und Schliffes ist hier unbedenklich, weil die Substanzen bei dem schnellen Destillieren im Hochvakuum nur in flüchtigste Berührung mit dem Fett kommen; wir haben selbst bei recht fettempfindlichen Stoffen dadurch keine Schwierigkeiten gehabt.

Gase wägt man in dem durch Abbildung 1 III veranschaulichten Apparat, welcher sich aus dem Gefäß A, dem T-förmig gebohrten Hahn B, dem gefetteten Schliff C und dem Quecksilberschliff D zusammensetzt. Mittels des letzteren wird er mit der großen Apparatur verbunden. Seine Handhabung bedarf keiner Erklärung. Erforderlichenfalls benutzt man bei den Wägungen in bekannter Weise als Tara ein ebensolches Gefäß von gleichem Volumen und Gewicht.

Die Menge von Stoffen, deren Gas- bzw. Dampfdichte man kennt, läßt sich auch dadurch bestimmen, daß man die Substanz nach E bringt, Druck und Temperatur mißt und aus diesen und dem bekannten Volumen von E das Gewicht berechnet.

Entfernen von Substanzen aus der Apparatur. Gase werden abgepumpt und über Quecksilber aufgefangen. Ihre weitere Untersuchung geschieht am zweckmäßigsten in der Quecksilberwanne²⁾). Flüssige und feste Stoffe entfernt man entweder im Wägerohr R oder, indem man sie in einem der Kügelchen und Röhrchen bei N kondensiert und diese durch Abschmelzen von der Apparatur trennt. Für quantitative Versuche schmilzt man zuvor im Wägeröhrchen R gewogene Substanzmengen in dieser Weise ein. Besonders bequem sind für die weitere Verarbeitung nicht zu starkwandige Kügelchen³⁾). Man kann diese unter einem Lösungsmittel oder einem Reagens zerbrechen, sie auch in einem quecksilbergefüllten starkwandigen Rohr aufsteigen lassen, durch Schütteln zertrümmern⁴⁾ und ihren Inhalt hier für Reaktionen verwenden und dgl. mehr.

¹⁾ Vergl. z. B. Stock und Somieski, B. 49, 136 [1916].

²⁾ Stock, B. 41, 3834 [1908].

³⁾ Zu dünnwandig darf man sie auch nicht nehmen, weil sie sonst infolge der bei der Kondensation der Substanz in flüssiger Luft auftretenden Spannungen zerspringen.

⁴⁾ Wird durch Gegenwart eines Quarzsplitters erleichtert.

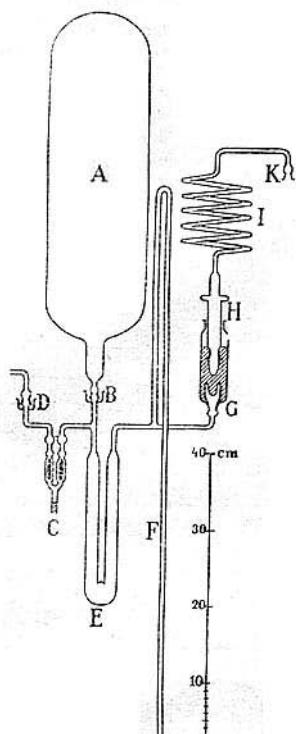


Fig. 2.

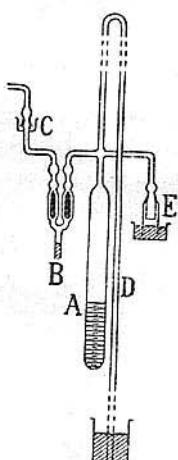


Fig. 3.

Vorratsbehälter für die längere Aufbewahrung von Substanzen. Abbildung 2 zeigt einen für die Aufbewahrung größerer Gasvorräte und für die Entnahme beliebiger Gasmengen eingerichteten Gasometer. Er besteht aus dem Gasometergefäß A (das abgebildete Gefäß faßt etwa 5 l), dem Quecksilberschliff B, dem Schwimmerventil C, einem zweiten Quecksilberschliff D, dem U-Rohr E, dem Manometer- und Sicherheitsrohr F und dem porösen Kontakt-Ventil G¹⁾ mit dem in Quecksilber tauchenden verschiebbaren Oberteil H, der Glasfeder J und dem Quecksilberschliff K. Soll eine gasförmige Substanz aus der großen Apparatur in den Gasometer übergeführt werden, so verbindet man diesen mittels des Quecksilberschliffes D mit der Apparatur, evakuiert ihn vollständig, kondensiert die Substanz im U-Rohr E, schließt Ventil C, lässt die Substanz vergasen und nimmt den Gasometer bei D von der Apparatur ab. Hat man zuvor, wie es oben bei dem für Gasdichtemessungen bestimmten Kolben (I, E) beschrieben war, das Volumen des Gasometers ermittelt, so kann man aus Druck und Temperatur jederzeit die Menge des vorhandenen Gases berechnen. Will man Gas aus dem Gasometer in einen anderen Apparat bringen, so schließt man diesen an K an und evakuiert ihn samt dem Ventilteil H. Bringt man dann H unter dem Quecksilber mit dem Ventilunterteil G in Berührung, so strömt das Gas durch die beiden porösen Ventilstücke aus dem Gasometer in den Apparat ein, und zwar so langsam, daß man, den Stand des Manometers F verfolgend, genau die gewünschte Menge Gas entnehmen kann.

Nach ähnlichen Grundsätzen ist das Vorratsgefäß für flüssige und feste Substanzen (Abbildung 3) konstruiert. Rohr A trägt eine

¹⁾ Stock, Z. El. Ch., 23, 34 [1917].

Volumenteilung; B ist ein Schwimmerventil, C ein Quecksilberschliff, D ein Manometer, E ein poröses Glockenventil, durch welches man erforderlichenfalls, z. B. wenn einmal das Schwimmerventil nach langer Nichtbenutzung versagen sollte, im Innern des Apparates Atmosphärendruck herstellen kann. Die Benutzung dieses Vorratsgefäßes ist ohne weiteres verständlich. Soll ihm Substanz entnommen werden, so kühlte man A in flüssiger Luft, verbindet C mit der Apparatur, in welche man die Substanz bringen will, evakuiert vollständig, öffnet Ventil B usw.

Einführen von Substanzen in die Apparatur. Zum Einbringen gemessener Gasmengen dient ein Hahnrohr (Abbildung 1, II)¹⁾. Man füllt A über Quecksilber mit dem Gase und läßt letzteres durch vorsichtiges Öffnen des T-gebohrten Hahnes B in die evakuierte Apparatur einströmen. Hat man ein nicht gemessenes Gasvolumen eingeführt, so ist dessen Größe nachträglich im Kolben E zu bestimmen.

Flüssige und feste Stoffe können in gewogener Menge mittels des Wägerohres R oder eines ähnlichen Gefäßes in die Apparatur hineingebracht werden. Auf ein anderes, gelegentlich vorzuziehendes, früher beschriebenes Verfahren²⁾, bei welchem man ein Kügelchen mit der Substanz (bei dem damaligen Versuch Brom) in einem mit flüssiger Luft gekühlten Rohr zertrümmert, dieses Rohr mit der Apparatur verbindet, evakuiert usw., sei hier nur hingewiesen.

Entleeren, Reinigen der Apparatur. Nach Abschluß einer Versuchsreihe sind alle Substanzreste aus der Apparatur sorgfältig zu entfernen. Man kühlte ein Kondensationsgefäß, am besten ein U-Rohr, mehrere Stunden oder über Nacht in flüssiger Luft, so daß sich auch die wenig flüchtigen Stoffe darin kondensieren, destilliert das Kondensat in eines der Rohre N und beseitigt es durch Abschmelzen des letzteren. Danach wird ein trockner Luft- oder Kohlendioxydstrom durch die ganze Apparatur geleitet. Nachdem man sich vom zuverlässigen Arbeiten aller Ventile überzeugt und verschmutzte Apparateile wieder gereinigt hat, ist die Apparatur für neue Versuche bereit. Bei umsichtiger Behandlung derselben wird eine umfangreiche Reinigung erst nach langem Gebrauch notwendig.

Das hier geschilderte Arbeitsverfahren ist vieler Abänderungen und Erweiterungen fähig. Neue Ziele stellen häufig neue experimentelle

¹⁾ Bei fettempfindlichen Substanzen ist der Hahn durch ein poröses Kontaktventil zu ersetzen, dessen Unterteil vor dem Einfüllen des Gases in das Rohr zu evakuieren ist.

²⁾ Stock, Kuß und Prieß, B. 47, 3125 [1914].

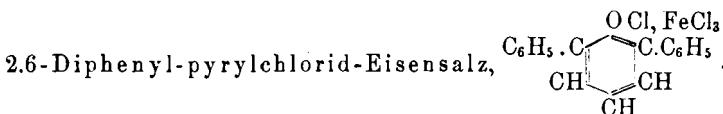
Aufgaben, für deren Lösung die besprochenen Beispiele Fingerzeige geben. Zur präparativen Darstellung größerer Substanzmengen läßt sich die Apparatur unter Beibehaltung des Prinzips vereinfachen und vergröbern; die Schwimmerventile werden dabei meist durch gewöhnliche Hähne zu ersetzen sein. Als Beispiele hierfür seien die Vorschriften für die Darstellung des Tellurschwefelkohlenstoffs¹⁾, des Selenschwefelkohlenstoffs²⁾ oder des Kohlensuboxyds³⁾ angeführt.

140. W. Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. III.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 14. Mai 1917.)

Vor kurzem⁴⁾ wurde gezeigt, daß aromatische Pyryliumverbindungen leicht durch Kondensation von entsprechenden 1,5-Diketonen erhalten werden. Alle diese Verbindungen enthielten jedoch in 4-Stellung zum Sauerstoff einen Substituenten, dessen Eliminierung wünschenswert erschien. Hierzu boten die Möglichkeit Zimtaldehyd-Kondensationsprodukte von Ketonen, deren Oxime nach M. Scholtz⁵⁾ durch Wasserabspaltung in Pyridinderivate übergehen.



Kocht man Cinnamyliden-acetophenon⁶⁾ in Eisessiglösung unter Zusatz von Essigsäureanhydrid mit festem Eisenchloridhydrat kurze Zeit, bis die dunkel-gelbrote Farbe des zunächst sich bildenden Additionsproduktes einer bräunlich-gelben gewichen ist, und läßt erkalten, so erhält man, eventuell erst nach Zusatz von Äther, noch stark verunreinigte Krystalle, die, zweimal aus nicht getrocknetem Aceton und Äther unter Zusatz von Eisenchlorid umkristallisiert, bei 185—186° (korr.) schmelzen. Die prächtigen, gut haltbaren, gelben Prismen zeigen blauen Oberflächenglanz und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv blauer Fluorescenz. Diese tritt in allen Lösungsmitteln auf und ist besonders kräftig in viel angesäuertem

¹⁾ Stock und Praetorius, B. 47, 139 [1914].

²⁾ Stock und Willfroth, B. 47, 148 [1914].

³⁾ Stock und Stoltzenberg, B. 50, 498 [1917].

⁴⁾ J. pr. [2] 94, 53 [1916]; 95, 107 [1917].

⁵⁾ B. 28, 1726 [1895].