

87. Alfred Stock: Über die experimentelle Behandlung flüchtiger Stoffe. IV.¹⁾

(Mitbearbeitet von Ernst Kuß und Karl Somieski.)

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

(Eingegangen am 13. März 1920.)

1. Bei Tensionsbestimmungen in der Vakuum-Apparatur ist zu berücksichtigen, daß man an Gemischen verschiedenen flüchtiger Substanzen nicht den wahren Dampfdruck des ursprünglichen Gemisches, sondern mehr oder weniger angenähert denjenigen der Substanz findet, welche, flüssig oder fest, zurückbleibt, nachdem ein Teil verdampft ist und das Manometer sich eingestellt hat: die Tensionsmessung ist mit einer Fraktionierung verbunden; der Dampf wird reicher an dem flüchtigeren Anteil als der Rückstand. Die Verhältnisse liegen um so ungünstiger, je größer der hier als »schädlicher Raum« wirkende Dampfraum und je kleiner die Menge des flüssig oder fest bleibenden Restes ist. Kleine Mengen solcher Gemische zeigen darum trotz gleicher Zusammensetzung oft einen niedrigeren Dampfdruck als größere. Auch kann aus denselben Gründen bei der fraktionierten Destillation eine spätere Fraktion höhere Tension besitzen als eine frühere von kleinerem Volumen. Man darf darum den Wert der Tensionsmessungen bei sehr kleinen Substanzmengen nicht überschätzen. Zur Beurteilung der gefundenen Zahlen ist es durchaus notwendig, in die Versuchsprotokolle außer den abgelesenen Tensionen auch die Substanzvolumina aufzunehmen. Grundsätzlich wäre es richtig, bei der Untersuchung von wenig Substanz den schädlichen Raum über dieser und über dem Quecksilber des Manometers möglichst klein zu machen. Diesem Bestreben sind aber dadurch Grenzen gezogen, daß die Manometerrohre eine gewisse lichte Weite haben müssen, wenn die Genauigkeit der Tensionsbestimmung nicht leiden soll. Auch darf das Gefäß, in dem sich die Substanz bei der Messung befindet, nicht so eng sein, daß das Hinein- und Herausdestillieren im Vakuum Schwierigkeiten macht.

Ist der untersuchte Stoff bei der Meßtemperatur fest, so findet man bei etwas größeren Substanzmengen, wenn die Tensionsmessung nach einer Steigerung der Badtemperatur vorgenommen wird, leicht zu niedrige Tensionen, weil die inneren Teile einer festen (zumal lockeren) Substanz lange kälter bleiben als die äußeren und weil die Tension immer den kältesten Stellen entspricht. Richtige Tensionswerte lassen sich erhalten, wenn das Kühlbad auf die Meßtemperatur

¹⁾ I. B. 47, 154 [1914]; II. B. 50, 989 [1917]; III. B. 51, 983 [1918].

abgekühlt wird oder wenn man die Substanz zunächst etwas über die Meßtemperatur erwärmt, ehe man sie in das Bad bringt.

Wird eine feste Substanz längere Zeit bei tiefer Temperatur, z. B. in flüssiger Luft, in der Vakuum-Apparatur gehalten, so kann sie sich mit einer zusammenhängenden Haut von festem Quecksilber überziehen, welche später die Tensionsmessung (und auch die Destillation) vereitelt oder erschwert, sofern die Substanz nicht zuvor geschmolzen wird.

Für einwandfreies Arbeiten von Quecksilber-Manometern und -Vergleichsbarometern ist erforderlich, daß nicht nur die Glasrohre und das in ihnen befindliche Quecksilber sauber sind, sondern daß auch das Quecksilber, in welches die Rohre tauchen, blank gehalten wird. Geschieht dies nicht, so kann sich durch die Bewegung des Quecksilbers in die Rohre eine dünne Staubhaut hineinziehen, durch welche die Außenluft langsam in das Innere des Manometers oder Barometers diffundiert.

2. Die fraktionierte Destillation ist nur erfolgreich, wenn das Substanzgemisch flüssig ist. Bei festen Substanzen gehen leicht unverhältnismäßig große Mengen der weniger flüchtigen Bestandteile mit. Man hilft sich, indem man die Destillation nicht, wie sonst, bei möglichst niedrigem Druck vornimmt, sondern die Substanz oberhalb ihres Schmelzpunktes hält. Die Vorlage wird dann nicht mit flüssiger Luft gekühlt, sondern so temperiert, daß ein Tensionsunterschied von einigen mm zwischen der zu destillierenden Substanz und dem Destillat besteht. Wie immer, ist auch hierbei »Aufkochen« zu vermeiden.

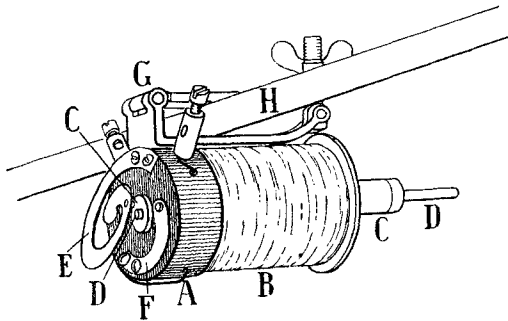


Fig. 1.

Damit bei dem ruhigen Destillieren wirklich die flüchtigsten Bestandteile zuerst verdampfen, ist dauernde Bewegung der Flüssigkeit von großem Nutzen. Die in Figur 1 abgebildete Rüttel-Vorrichtung hat sich hierfür bewährt. Sie besteht aus einer leichten Induktions-

spule mit einem einfachen Unterbrecher und einem beweglichen Kern, der bei Stromdurchgang hin und her fliegt. Sie versetzt, an der Apparatur in der Nähe des Gefäßes angebracht, welches die zu destillierende Substanz enthält, den ganzen Apparatteil und damit auch die Flüssigkeit in so starke Schwingungen, daß die gewünschte Wirkung voll erreicht wird. Ihre wesentlichen Teile sind: Die alles übrige tragende Vulkanfiber-Platte A; die Induktionsspule B (0.35 mm starker Draht, 800 Windungen); die Messinghülse C—C; der in dieser gleitende, halb aus Messing, halb aus Eisen bestehende, durch eine in der Messinghülse liegende Spiralfeder aus der Spule herausgedrückte Stiftkern D—D. Dessen (in der Zeichnung linkes) Ende betätigt den Unterbrecher (Federn E, F aus gewalztem Kupferblech¹⁾; 2 Platinwarzen auf E und F als Kontakte), indem es beim Hineinziehen des Kernes in die Spule die Feder E vom Kontakt auf F abhebt und dadurch den Strom unterbricht, worauf der Kern durch die innere Spiralfeder (nach rechts) aus der Spule herausgedrückt wird, sich nun der Kontakt zwischen E und F wieder herstellt usw. Die Einzelheiten sind der Zeichnung zu entnehmen. Länge (A und B): 40 mm, Außen-Durchmesser der Spule: 27 mm. Mit der Klammer G ist die Rüttel-Vorrichtung an der Apparatur H befestigt. Betriebsspannung: 26 Volt. Einschaltung eines kleinen Platten-Kondensators (2 Mikrofarad; für Klingelleitungen u. dgl.) verhindert die Funkenbildung am Unterbrecher.

3. Die früher benutzte Gaedesche rotierende Quecksilber-Luftpumpe ersetzen wir jetzt durch die in vieler Hinsicht vorteilhaftere Volmersche Quecksilber-Dampfstrahl-Pumpe²⁾. Die Vakuum-Apparatur ist nun verbunden a) mit einer rotierenden Gaedeschen Ölpumpe (zum annähernden Evakuieren und als Vorpumpe für die Volmer-Pumpe), b) mit der Volmer-Pumpe (zum vollständigen Evakuieren und Abpumpen von Gasen, die beseitigt werden sollen), c) mit der früher beschriebenen³⁾ selbsttätigen Druck-Töpler-Pumpe, welche die abgepumpten Gase aufzufangen erlaubt. Die Volmer-Pumpe wird elektrisch geheizt; sobald genügend hohes Vakuum erreicht ist, dient eine evakuierte Vorlage (2-L-Kolben, teilweise P₂O₅-überstäubte Glaswolle enthaltend, mit 5 cm langem Heber-Manometer; auch mit der Ölpumpe zu verbinden) als Vorrakuum und macht die Vorpumpe entbehrlich.

¹⁾ E ist etwas abgebogen gezeichnet.

²⁾ B. 52, 804 [1919]. Die Pumpe arbeitet am vorteilhaftesten, wenn das (Quecksilber stoßfrei siedet (günstigster Druck im Dampfraum: 1—1½ cm).

³⁾ Z. El. Ch. 23, 34 [1917].

Um Substanzen, deren Siedepunkt der Zimmertemperatur nahekommt, bequem in Gasform handhaben zu können, erwärmt man das Quecksilber der Druck-Töpler-Pumpe und, da das Metall dauernd kreist, dadurch auch die gesamte Pumpe auf etwa 10° über Zimmertemperatur. Eine hierfür geeignete elektrische Heizvorrichtung besteht aus einer durch einige Glasstäbe in $\frac{1}{2}$ cm Abstand von dem Quecksilber-Gefäß gehaltenen, dünnen Messingblech-Hülle, die mit 3 m Draht-Widerstandskordel¹⁾ von 60 Ohm/m Widerstand umwickelt ist; Stromspannung: 110 Volt.

Die selbsttätige Töpler-Pumpe hat durch eine Vereinfachung des Ventil-Schwimmers²⁾ eine beträchtliche Verbesserung erfahren. Die richtige Einstellung dieses die Pumpe selbsttätig machenden Schwimmers war bisher eine heikle Aufgabe. Auch kamen gelegentlich Störungen im Spiel des Schwimmers vor. Beide Übelstände werden jetzt (Figur 2 zeigt den Schwimmer in der neuen Form; das übrige Ventil ist unverändert geblieben) vermieden. Der 3 mm starke

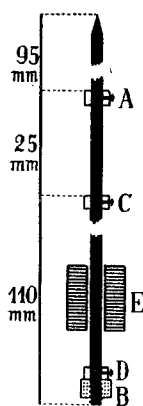


Fig. 2.

Stahlstab trägt außer dem oberen Messing-Anschlagsscheibchen A, welches das Herabfallen des Schwimmers im Ventil begrenzt, und einem den Auftrieb vergrößern den aufgeschraubten Holzscheibchen B (5 mm hoch, 7 mm Durchmesser) zwei weitere, durch Schraubchen festgelegte eiserne Anschlagringe C und D (4 mm hoch, 6 mm Durchmesser). Zwischen diesen kann das massive, durchbohrte Eisen-Zylinderchen E (17 mm hoch, 15 mm Durchmesser, 22 g schwer) frei auf- und nieder gleiten. Fällt das Quecksilber im Pumpengefäß, so sinkt auch E, bis es auf D stößt, durch sein Gewicht den Schwimmer aus dem Ventil herabzieht und dieses dadurch öffnet. Fließt jetzt das Quecksilber aus dem Pumpenkörper wieder in das untere Gefäß herab, so hebt sich E mit dem Quecksilber, auf diesem schwimmend, bis es C erreicht hat, den Ventilstab hebt, damit das Ventil wieder schließt usw. Bei der alten Konstruktion war das Eisen-Zylinderchen E am Stab befestigt. Der Hauptnachteil dabei war, daß der Schwimmer, wenn sein Auftrieb beim Sinken des Quecksilbers plötzlich abnahm, sobald das Zylinderchen aus dem Metall herauskam, sich manchmal zu früh senkte und dadurch das Ventil vorzeitig öffnete. Bei der neuen Konstruktion fällt auch die umständliche Regulierung des Schwimmer-Auftriebes fort.

4. Es fehlte bisher an Kühlbädern für das Temperaturgebiet dicht oberhalb der Temperatur der flüssigen Luft. Alkohol-Bäder

¹⁾ Von Schniewindt-Neuenrade (Westf). ²⁾ l. c. Fig. 12, S. 37.

lassen sich nur bis etwa -130° anwenden und sind dann schon außerordentlich zähflüssig. Alkohol-Äther-Gemische sind noch etwa 10° tiefer benutzbar. »Pentan für Thermometer« (Kahlbaum) war bis ungefähr -160° zu gebrauchen, ist jetzt aber nicht zu bekommen¹⁾. Eine geeignete Badflüssigkeit für noch tiefere Temperaturen fanden wir in dem bei -48° siedenden Propylen, einem Stoff von ganz merkwürdig tiefem Schmelzpunkt²⁾. Es bleibt noch bei der Temperatur der flüssigen Luft eine leichtbewegliche Flüssigkeit.

Seine Darstellung ist einfach. Man läßt nach Beilstein und Wiegand³⁾ 4 Gewichtsteile Propylalkohol langsam ohne äußere Kühlung zu 3 Gewichtsteilen Phosphorpentoxyd tropfen und kondensiert das entweichende C_3H_6 , nachdem es in einem Rückflußkühler möglichst von Propylalkoholdampf (Sdp.: 97°) befreit ist, in flüssiger Luft. Schaltet man zur Beobachtung des Gasstromes eine Waschflasche mit Wasser (in H_2SO_4 ist C_3H_6 zu leicht löslich) ein, so wird das Gas noch mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknet. Nachdem aller Alkohol zugetropft ist, erhitzt man das Reaktionsgemisch vorsichtig mit freier Flamme bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Aus 280 g technischem Propylalkohol⁴⁾ und 210 g P_2O_5 erhält man etwa 80 g Propylen.

Unbequem ist, daß das Propylen bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist. Man kann das Propylen-Bad darum nur in kaltem Zustande aufheben und muß das C_3H_6 , will man es später wieder verwenden, in starkwandige Rohre einschmelzen. Dies macht aber verhältnismäßig wenig Schwierigkeit, weil sich das Gas ohne weiteres mit flüssiger Luft quantitativ verflüssigen läßt. C_3H_6 riecht schwach und erzeugt bei längerem Einatmen Kopfschmerz, wirkt aber nicht so unangenehm wie das »Pentan für Thermometer«.

Bei der Abkühlung der Badflüssigkeiten mittels flüssiger Luft darf man diese nicht unmittelbar in das Bad tropfen lassen, damit nicht die Flüssigkeit infolge des starken Aufsiedens der Luft umhergeschleudert wird und die im Bad befindlichen Gegenstände durch unmittelbare Berührung mit der flüssigen Luft zu stark abgekühlt werden. Man hat deshalb vorgeschlagen, die flüssige Luft in Rohren zu verdampfen, welche das Bad durchziehen. So bekommt man aber eine ungleichmäßige Kühlung.

¹⁾ Auch augenblicklich in größeren Mengen kaum darzustellen. Wir erhielten aus 10 kg »Leichtpetroleum« durch sorgfältigste fraktionierte Destillation nur etwa 200 ccm »Pentan« (Sdp. bis 30° ; bei -165° noch leicht flüssig).

²⁾ Wir wurden auf ihn durch die von Ladenburg und Krügel ausgeführten Schmelzpunktsbestimmungen (B. 32, 1818 [1899] und 33, 637 [1900]) aufmerksam.

³⁾ B. 15, 1498 [1882].

⁴⁾ Vorkriegs-Preis für 1 kg: 6,70 Mk.

Figur 3 zeigt eine Vorrichtung, welche die Herstellung und die gleichmäßige Temperierung der Bäder erleichtert.

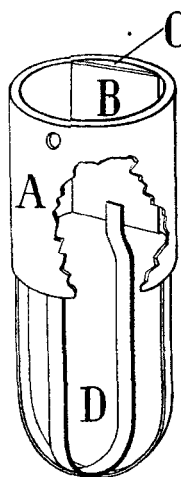


Fig. 3.

Sie wird in das mit der Badflüssigkeit beschickte Vakuumgefäß gestellt. Das vorliegende Modell ist einem Vakuum-Zylinder von 7 cm Weite und 20 cm Tiefe angepaßt. In den Zylinder A ($1\frac{1}{2}$ mm starkes Kupferblech; 8 cm hoch, 6.8 cm Außendurchmesser) ist das Segment B (ebenfalls $1\frac{1}{2}$ mm-Kupferblech, 4.5 cm breit) eingelötet. Der in der Mitte 9 mm breite, unten durch einen Boden abgeschlossene Behälter C nimmt die zur Kühlung des Bades dienende flüssige Luft auf. Die beiden federnden Blechbänder D (1 cm breites, 0.2 mm starkes Kupfer- oder Messingband; freie Höhe 9 cm) schmiegen sich der Glaswandung an; sie verhindern zugleich, daß ein lotrecht bewegter Rührer am Rande von A hängen bleibt. Ein Loch in A erleichtert das Herausheben des insgesamt 17 cm hohen Einsatzes. Vorteile: Kein Verspritzen

der Badflüssigkeit beim Einlassen der flüssigen Luft; gleichmäßige Kühlung des Bades, da die Kälte von oben her einwirkt und das starke Kupferblech temperatúrausgleichend wirkt. Bei tiefen Temperaturen, welche sich dem Gefrierpunkte der Badflüssigkeit nähern, bekleidet sich A rings mit einem gleichmäßigen Mantel von gefrorener Substanz. Die Vorrichtung eignet sich besonders für die Pentan-Bäder.

Für die tiefsten Temperaturen ersetzt man das Flüssigkeitsbad zweckmäßigerweise durch einen mit flüssiger Luft gekühlten Metallblock (Figur 4). Der links in Ansicht und Aufsicht gezeichnete Apparat besteht aus einem massiven, an der unteren Kante etwas abgerundeten Aluminium-Zylinder (17 cm Höhe, 10 cm Durchmesser; 3,1 kg schwer) mit vier 13 cm tiefen, gebohrten oder beim Guß ausgesparten Löchern A, I, II, III (Öffnungen: 18×60 , 10, 25, 15 mm). Der Block befindet sich bei der Benutzung zwecks Wärme-Isolierung in einem Dewar-Gefäß (11 cm weit, 20 cm tief). Er wird abgekühlt, indem man die flüssige Luft in A durch ein bis auf den Boden reichendes, am unteren Ende auf $1\frac{1}{2}$ cm Länge wagerecht gebogenes, 5 mm weites Rohr eintreten läßt. Die Löcher I, II, III nehmen die Thermometer und die zu kühlenden Gegenstände auf. Diese werden durch das 4 cm hohe Schirmchen B (aus Vulkanfaser oder dgl.) vor den Spritzern geschützt, welche das anfangs sehr heftige Sieden der flüssigen Luft in A verursachen kann. Indem man den Druck, unter welchem die Luft aus dem Vorratsgefäß nach A

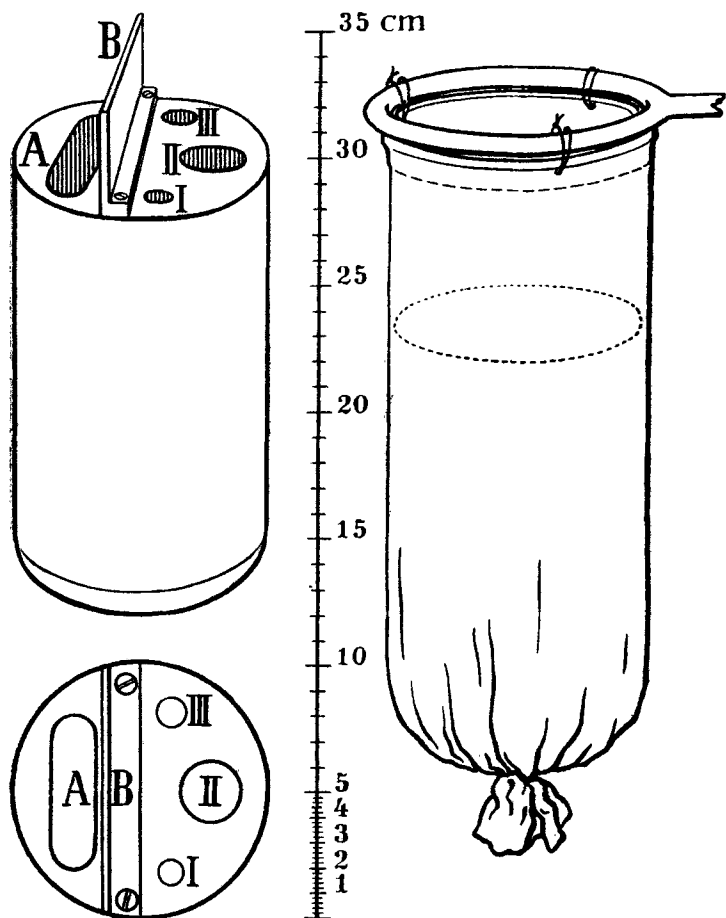


Fig. 4.

fließt, regelt¹⁾. läßt sich die Temperatur im Block lange Zeit bis auf Bruchteile eines Grades konstant halten. Günstig ist es, daß das Aluminium bei tiefen Temperaturen eine kleine spezifische Wärme, dagegen ein außerordentlich gutes Wärmeleitvermögen besitzt. Man kommt beim Abkühlen in etwa 20 Minuten von Zimmertemperatur auf -80° , in einer weiteren Viertelstunde bis zur Temperatur der flüssigen Luft. Schließlich füllt sich A mit flüssiger Luft, die nur

¹⁾ Vorrichtung hierfür: F. Henning, Ztschr. f. Instrumentenkunde **33**, 35 [1913] und »Die Grundlagen der Temperaturmessung«, Braunschweig 1915, S. 221; auch beschrieben in Arndts Handb. d. physik.-chem. Technik, Stuttgart 1915, S. 105.

sehr langsam fortsiedet. Es dauert ungefähr 1 Stunde, bis nach Abstellen des Zuflusses alle Luft wieder verdampft ist. Dabei steigt die Temperatur des Blockes, der sich ändernden Zusammensetzung der Luft in A entsprechend, allmählich bis auf den Siedepunkt des flüssigen Sauerstoffes. Auch nach Verdampfen der Luft wird der Block nur langsam wärmer, zunächst in 5 Minuten um etwa 1° , so daß z. B. Schmelzpunktbestimmungen sehr bequem vorgenommen werden können. Der Temperatur-Ausgleich zwischen dem Metall und den zu kühlenden Gegenständen wird beschleunigt, wenn man die zur Aufnahme der letzteren dienenden Löcher mit Propylen beschickt¹⁾. Einige mit Hilfe sehr empfindlicher Sauerstoff- und Methan-Tensions-thermometer²⁾ angestellte Versuche ergaben, daß ein nennenswertes Temperaturgefälle im Block bei tiefen Temperaturen nicht besteht, daß das flüssige Propylen die Temperatur des Metalles, auch ohne Rühren, sehr schnell annimmt und daß bei nicht zu schnellem Temperaturwechsel des Blockes die in leeren Löchern steckenden Thermometer gegenüber den in Propylen tauchenden nur um einige Zehntel-Grade nachhinken. Wo es nicht auf besondere Genauigkeit der Temperatur-Bestimmung ankommt, kann also auf die Propylen-Füllung verzichtet werden. Für sehr sorgfältige Untersuchungen wird man den gekühlten Gegenstand und das Thermometer nebeneinander in dasselbe Propylen-Bad setzen.

Der Block wird am besten in einem Stoffbeutel, der mittels eines in den Rand eingewähten starken Metalldrahtes an einem Stativring befestigt ist (s. Figur 4 rechts), in den Vakuum-Zylinder gehängt. Man schützt so das Glas vor Verletzungen durch das Metall, verleiht der Apparatur eine gewisse, beim Einführen von Thermometern u. dgl. sehr nützliche Beweglichkeit und erreicht außerdem, daß der (etwa 8 cm hohe) Raum über dem kalten Block infolge des Abschlusses durch die Stoffwand von den sonst auftretenden, die Beobachtung störenden Nebelbildungen frei bleibt.

¹⁾ Das nach der obigen Vorschrift entwickelte oder einem Einschlußrohr entnommene C_3H_6 wird am besten gleich in dem Loche kondensiert, sobald der Block genügend kalt (-80° oder kälter) ist. — Nach Beendigung der Versuche schließt man die Öffnung des Loches mit einem durchbohrten Stopfen und kondensiert das abdestillierende C_3H_6 wieder.

²⁾ Stock und Nielsen, B. 39, 2066 [1906].