

wenig Schwefelkohlenstoff auf und verdünnt mit Petroläther bis zur ungefähren Farbstärke des Bichromates. Drogen extrahiert man mit Schwefelkohlenstoff und verdünnt einen aliquoten Teil mit viel Petroläther. Zwischen den Schichtdicken von Lycopin- und Standard-Lösung besteht folgender Zusammenhang:

Lycopin-Lösung (3.6 mg im Liter)	49	24 min
Kaliumbichromat (0.2-proz.)	50	25 ..

Im gewöhnlichen Colorimeter nach Dubosq können Beobachtungsfehler bis zu ± 2 Skalenteilen vorkommen.

57. P. Harteck: Methode zur Reindarstellung von Stickstoff.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie u. Elektrochemie.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1929.)

Bei den meisten, bisher bekannt gewordenen Darstellungsmethoden für Stickstoff sind die letzten Reste Sauerstoff¹⁾ und Stickoxyd schwer zu entfernen. Außerdem sind dem aus der Luft gewonnenen N₂ meßbare Mengen Argon beigemengt, welche auf chemischem Wege nicht entfernt werden können. Im folgenden soll nunmehr eine Versuchsanordnung beschrieben werden, mit welcher man in der Lage ist, vollkommen reinen Stickstoff herzustellen.

Bei diesem Verfahren sind die vorher erwähnten Verunreinigungen weder in der Ausgangssubstanz auch nur spurenweise vorhanden, noch können sie sich während des Prozesses bilden. Da die Methode sicher und relativ einfach arbeitet, soll sie im folgenden kurz beschrieben werden.

Das Prinzip des Verfahrens fußt einerseits auf der Zersetzung des Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff an einem heißen Katalysator, andererseits auf der Tatsache, daß sich Stickstoff leicht durch abgepumpte flüssige Luft ausfrieren und so von Wasserstoff trennen läßt.

Die Versuchsanordnung ist in Figur I dargestellt. In das Ausfriergefäß A werden aus einer Ammoniak-Bombe etwa 60 ccm flüssigen Ammoniaks kondensiert. Sodann werden etwa 10 ccm NH₃ abgepumpt und 40 ccm in das Ausfriergefäß B hinüberkondensiert. Über dieses wird ein Dewar-Gefäß geschoben, auf dessen Boden etwas Kohlensäure-Schnee liegt, so daß das flüssige NH₃ eine Temperatur von etwa -30° annimmt (der Sättigungsdruck des NH₃ beträgt bei -30° 900 mm). Dann wird der Glashahn nach dem Quarzgefäß C geöffnet, das mit Nickelpulver gefüllt ist und durch den elektrischen Ofen D auf 1000° geheizt wird. Bei dieser Temperatur liegt das thermische Gleichgewicht 2NH₃ ⇌ N₂ + 3H₂ praktisch vollständig auf der Seite von Stickstoff und Wasserstoff²⁾ und stellt sich außerdem bei dieser Temperatur sehr schnell ein. Bei E werden die geringen Mengen Ammoniak mit flüssiger Luft vollständig ausgefroren. Das Gasgemisch strömt ferner durch das Gefäß F, welches zunächst noch nicht gekühlt wird, und verläßt die Apparatur bei H durch ein Quecksilber-Überlaufventil. An dem Strömungsmesser J kann die Strömungsgeschwindigkeit abgelesen werden, welche bei gewöhnlicher Dimensionierung der Apparatur 10 ccm pro Sek. nicht überschreiten soll. Der

¹⁾ vergl. auch die Methode von H. Kautsky und H. Thiele, Ztschr. anorgan. Chem. 152, 342 [1926], mit der es gelingt, völlig sauerstoff-freien Stickstoff herzustellen, oder Tiede, B. 49, 1742 [1916]. ²⁾ Haber, Ztschr. Elektrochem. 20, 597 [1914].

Gasstrom läßt sich leicht stationär durch geeignetes Heben oder Senken des Kohlensäure-Dewar-Gefäßes über das Ausfriergefäß B einstellen. Zunächst werden durch Fächer mit einer leuchtenden Flamme während des Strömens die am Glase adsorbierten Gase

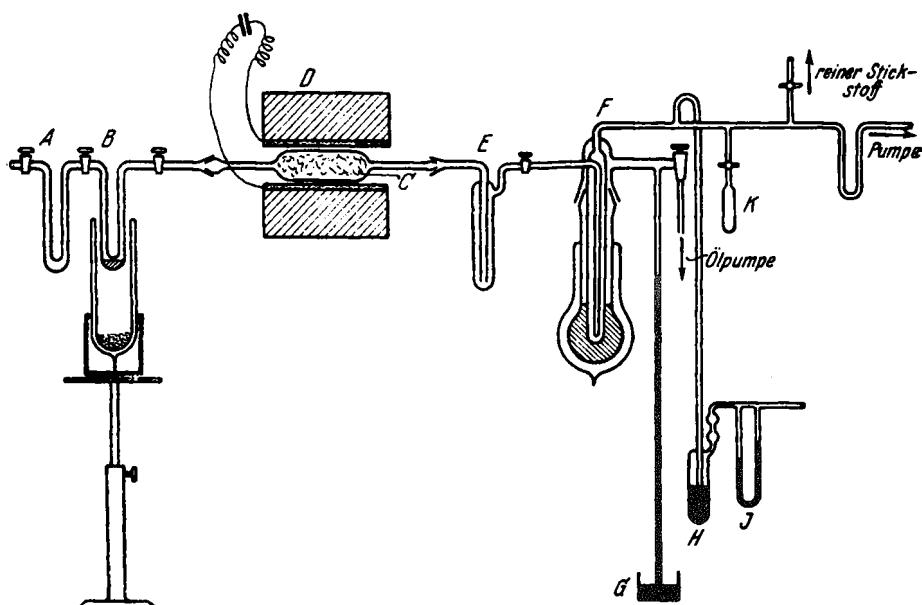


Fig. 1.

vertriebenen. Ist die Apparatur genügend ausgespült, so wird das Dewar-Gefäß, welches einen Konusschliff besitzt, über F geschoben und die Ölpumpe angestellt. Zunächst darf der Hahn zur Ölpumpe nicht voll aufgedreht werden, da sonst die flüssige Luft zu hoch hinaufsiedet und das Dewar-Gefäß platzt. Am Manometer G kann die jeweilige Tension der flüssigen Luft abgelesen werden.

Flüssiger Stickstoff hat eine größere Dampfspannung als flüssige Luft. Normale flüssige Luft, welche nicht lange gestanden hat, besitzt eine Zusammensetzung von etwa 40% O₂ und 60% N₂. An ihrem Siedepunkt unter Atmosphärendruck hat Stickstoff eine Tension von 1100 mm. Da in der Apparatur der Gesamtdruck H₂ + N₂ etwa 800 mm beträgt, wovon nur 200 auf Stickstoff entfallen, so muß die flüssige Luft auf mindestens 10 mm abgepumpt werden, damit der überwiegende Teil des Stickstoffs ausgefroren wird. Die Saugleistung von etwa 2 cbm/Stde. der gebräuchlichen Ölpumpen ist ausreichend. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches H₂ + N₂ von 10 ccm/sec. läßt sich in 1 Stde. leicht eine Stickstoffmenge ausfrieren, welche 7 l unter Atmosphärendruck entspricht. Vom aussublimierten Stickstoff kann der Wasserstoff fast vollständig abgepumpt werden. Um die letzten Reste von Wasserstoff zu entfernen, wird der Stickstoff in dem kleinen Gefäß K kondensiert. Läßt man 10% des Stickstoffs absieden, so sind die letzten Reste H₂ entfernt.

Die große Reinheit des so hergestellten Stickstoffs wurde durch die Gleichheit des Sättigungsdruckes von Vor- und Nachlauf einer größeren Menge Stickstoffs bewiesen: Die fünf ersten Prozente und die fünf letzten

unterschieden sich in ihrem Sättigungsdruck innerhalb der Meßgenauigkeit um weniger als 0.2 mm bei einem Gesamtdruck von über 2000 mm. Schon dieses Resultat zeigt, daß der flüssige Stickstoff keine größeren Verunreinigungen enthalten kann als: 0.0015% Argon oder 0.0010% Sauerstoff oder 0.0005% einer Substanz mit geringem Sättigungsdruck. Der Reinheitsgrad des Stickstoffs ist aber bedeutend größer, da es nicht erklärlich wäre, wie auch nur die geringsten Mengen der eben angeführten Verunreinigungen in den Stickstoff gelangen sollten.

58. Yasuhiko Asahina und Juntaro Asano: Über die Konstitution von Hydrangenol und Phyllodulcin (II. Mitteil.).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1929.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ haben wir gezeigt, daß das Phyllodulcin (resp. *iso*-Phyllodulcin) entweder ein Dioxy-methoxy-benzyl-phthalid oder ein Dioxy-methoxy-dihydro-isocumarin ist, und daß das damit sehr nahe verwandte Hydrangenol eine entsprechende Des-methoxy-verbindung sein dürfte. Neuerdings haben wir die Untersuchung des Hydrangenols wieder in Angriff genommen und diese Vermutung experimentell bestätigt.

I. Isolierung der Hortensien-Stoffe.

Im in Wasser unlöslichen Teil des alkoholischen Extraktes aus den Hortensien-Blüten findet sich neben Hydrangenol, dem Hauptbestandteil, eine in Soda lösliche, isomere Verbindung, die früher „Hydrangeasäure“ genannt wurde. Da die letztere sich auch leicht aus Hydrangenol beim Behandeln mit Alkali bildet, so hielten sie Asahina und Miyake²⁾ für ein Umlactonisierungsprodukt des Hydrangenols und nannten sie *iso*-Hydrangenol. Es hat sich aber gezeigt, daß eine wirkliche Säure (nicht ein Lacton) vorliegt. Deshalb lassen wir den Namen „*iso*-Hydrangenol“ fallen und geben der Substanz wieder den alten Namen „Hydrangeasäure“.

Im wasser-löslichen Teil des Extraktes findet sich ein kleiner Bruchteil des Hydrangenols in Form eines Glucosids, ferner eine Spur Kämpferol-glucosid.

2. Konstitution des Hydrangenols.

Die Hydrangeasäure (II) wird durch Schmelzen leicht zum Hydrangenol (I), einem Lacton, isomerisiert. Beim Methylieren mittels Diazo-methans wird sie in den Methylester der Dimethyläther-hydrangeasäure übergeführt. Der letztere ist eine ungesättigte Verbindung und liefert beim Oxydieren mit Ozon fast äquivalente Mengen von Anissäure (V) und 3-Methoxy-phthalsäure-monomethylester (IV). Beim Reduzieren der Hydrangeasäure (II) mittels Natrium-amalgams bildet sich Dihydro-hydrangeasäure (früher Desoxy-hydrangenolsäure genannt), die beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Alkali nur ein Methyl

¹⁾ B. 62, 171 [1929].

²⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan No. 408 [1916].