## 259. Georg W. A. Kahlbaum: Selbstthätige, stetig wirkende Quecksilberluftpumpe für chemische Zwecke.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

Seitdem im Jahre 1861 Hermann Sprengel 1) seine Aufmerksamkeit auf die Benutzung des schon lange bekannten und schon von Magnus 2) und von Buff 3) behandelten Princips der Wasseraspirationspumpen zu Gebläsezwecken gelenkt hatte und dann im Gegensatz hierzu sich in Fortsetzung seiner Studien der Ausarbeitung dieses Principes für Saugzwecke zuwandte, sind die kleinen Sprengel'schen Wasserluftpumpen zu unentbehrlichen Hülfsmitteln jedes Laboratoriums geworden, die ihre hauptsächlichsten Dienste bei der Ausführung der Destillation im luftverdünnten Raume leisten.

Die Destillation im Vacuum wurde wohl zuerst fruchtbringend für die Chemie von Dittmar<sup>4</sup>) 1869, in seiner Arbeit über die Dissociation der flüssigen Schwefelsäure und von Wurtz<sup>5</sup>), bei dessen Studien über das Aldol im Jahre 1872, angewendet, jedoch hat dieselbe seither durchgreifende Veränderungen kaum erfahren; was geschehen ist, beschränkt sich auf Vervollkommnung der praktischen Ausführung, deren wesentlichste Resultate Hr. Anschütz<sup>6</sup>) in Bonn, dem der Löwenantheil davon zusteht<sup>7</sup>), mit grosser Vollständigkeit zusammengestellt hat.

Im Allgemeinen hat man sich damit begnügt, die Luftverdünnung nur eben bis zur Wirkungsgrenze der Wasserluftpumpen zu treiben ohne den Versuch zu machen, einen Apparat zu ersinnen, mit dem es gelänge, schnell und mühelos die Evacuation noch über diese ge-

<sup>1)</sup> Magnus, »Ueber die Bewegung der Flüssigkeiten«, Ann. d. Chem. 80, 1850, S. 1.

Buff, »Ueber das Wassertrommelgebläse«, Ann. d. Chem. 79, 1851,
S. 240.

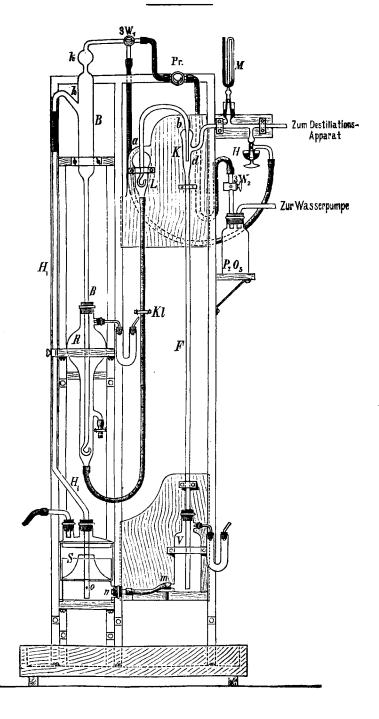
<sup>3)</sup> Sprengel, »Notiz über einen neuen Löthrohrapparat«, Ann. d. Chem. 112, 1861, S. 634.

<sup>4)</sup> Dittmar, »Ueber die Dissociation der flüssigen Schwefelsäure«, Zeitschr. f. Chemie, Jahrgg. 13, 1870, S. 1.

<sup>5)</sup> Wurtz, »Sur un aléhyde-alcool«, (Aldol), Paris, Acad. Sc. Compt. rend. 74, 1872, S. 1361.

<sup>6)</sup> Anschütz, »Die Destillation im luftverdünnten Raume«, Bonn, Herrmann Behrendt 1887.

<sup>7)</sup> Die von Hr. Fr. Krafft für sich in Anspruch genommene Neuerung der Einschaltung einer, als »Vacuumreservoir« dienenden starkwandigen Flasche, (vergl. diese Berichte 15, 1882, S. 693), findet sich schon bei Dittmar, a. a. O. S. 2, wo es heisst: »Zur Vermeidung plötzlicher Druckschwankungen war die Vorlage zunächst mit einer Flasche von 5 L Inhalt und erst durch diese mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt.



nannte Grenze hin auszudehnen, und doch musste bei der ausserordentlichen Steigerung der Abnahme der Siedetemperatur gerade bei niederen Drucken der wesentlichste Fortschritt darin besonders gesucht werden.

Der weiter unten beschriebene Apparat hat sich diese Aufgabe gestellt und, wie Jahre lange Erfahrung gelehrt hat und es die anzuführenden Zahlen beweisen werden, erfüllt. Um nicht nachträglich Verbesserungen anbringen zu müssen, um die Erfahrungen der Praxis nicht erst durch andere machen zu lassen, mit einem Wort, um das Lehrgeld selbst zu zahlen, wurde von einer Veröffentlichung des in seinen Anfängen bereits im Jahre 1888 construirten Apparates in einem Fachblatte bisher abgesehen.

Verschiedene Zwecke bedingen verschiedene Modificationen eines Apparates; der hier beschriebene soll dem Arbeiten im chemischen Laboratorium dienen. Da in diesem Falle fast immer unter Durchleiten geringer Mengen von Luft durch die Flüssigkeit destillirt wird, so war nicht darnach zu streben, die Verdünnung bis zur höchstmöglichen Grenze zu treiben; für chemische Zwecke genügt eine Verdünnung bis auf 0.1 mm, und eine solche ist mit dem Apparat beim Durchleiten von Luft ohne Schwierigkeit zu erreichen.

Der Apparat besteht aus zwei gesonderten, auf einem Gestell vereinigten Theilen, der eigentlichen Pumpe und dem Quecksilberhebeapparat. Die Pumpe, nach dem Sprengel'schen Principe, besteht aus einem langen Fallrohr F, das an seinem oberen Theile K wenig erweitert ist. In diesen Theil mündet die Düse d des Quecksilberzuflussrohres a b. Die Düse d ist so gewählt, dass ihre lichte Weite um ein Weniges geringer als die von F ist. Von K zweigt sich seitlich, doppelt rechtwinklig gebogen ein Rohr ab, das zum Destillationsapparat führt und das Manometer M, wie den Hahn H1) trägt. Bei a ist dem Zuslussrohr ein birnenförmiger Luftfang L vorgeschmolzen, in welchen das Zuflussrohr hakenförmig nach oben gekrümmt, etwa zu 4/5 hineinreicht. F mündet in eine Vorlegeflasche V, unter Quecksilber, die in ihrem unteren Theile, bei m einen seitlichen Stutzen zum Ablauf des übergeflossenen Quecksilbers trägt. L ist mit dem Quecksilberreservoir R durch einen dickwandigen Kautschukschlauch verbunden, der mit einer Klemme Kl verschlossen werden kann. Diese Theile des Apparates stellen die eigentliche Pumpe dar. Quecksilber selbstthätig zu heben dient der zweite, als Quecksilberhebeapparat bezeichnete Theil. Derselbe besteht aus dem Sammelgefässe S, welches über m mit V, durch einen Gummischlauch, der zu dem unteren Stutzen n von S führt, verbunden ist. Durch den

<sup>1)</sup> Zu den Hähnen und Schliffen vgl. Kahlbaum: »Schliffe und Hähne«, Zeitschr. für Instrumentenkunde 14, 1894, S. 21.

mittleren Stutzen des Deckels von S führt das seitlich ausweichende Heberohr H1, das etwa 3 cm über seinem unteren offenen, bis dicht an den Boden von S reichenden Ende die kleine Oeffnung O trägt, zu dem oberen erweiterten Theile des auf R aufsitzenden Barometerrohres B, mit dessen seitlicher Abzweigung h es durch einen Gummischlauch verbunden ist. An B ist oben noch eine Kugel kangeschmolzen, von der in rechtwinkliger Biegung ein Rohr zu dem Dreiwegehahn 3 Wt führt. Der wagerechte Arm dieses Hahnes führt über einen zweiten Dreiwegehahn 3 W2 zu der Trockenflasche P2O5, aus deren doppelt durchbohrtem Gummistopfen ein zweites Rohr zur Wasserluftpumpe leitet. Der senkrechte Arm von 3W1 ist ebenfalls mittels eines dickwandigen Gummischlauches mit dem Hahn H verbunden. An allen geeigneten Stellen sind Chlorcalciumröhren vorgelegt, die für das Wesen des Apparates jedoch ohne Bedeutung sind. Da es für die zu erreichende Wirkung von grosser Wichtigkeit ist, dass das Quecksilber möglichst trocken bleibt, so befindet sich in dem Sammelgefäss S noch ein Einsatz von der Form eines abgeschnittenen, umgestülpten Trichters, der zur Aufnahme von P2O5 dient.

Soweit der Apparat in seinen einzelnen Theilen. Soll derselbe, nachdem er durch mehrfaches Evacuiren mittels der Wasserluftpumpe und langsames Anfüllenlassen mit trockener Luft gut getrocknet1), in Betrieb gesetzt werden, so wird zunächst R und V durch die seitlichen Stutzen mit Quecksilber angefüllt, R etwa bis an den Beginn des Halses, V bis an die Ansatzstelle von m. Alsdann wird die Klemme Kl geschlossen, 3W1 so gestellt, dass die Pumpe und mit ihr der Destillationsapparat über H einerseits und der Trockenflasche andererseits mit der Wasserpumpe communicirt. Nun wird die Wasserpumpe in Betrieb gesetzt und bis zum Erreichen der Wirkungsgrenze ausgepampt. Ist das geschehen, so wird H geschlossen, die Klemme bei Kl geöffnet und 3 W<sub>1</sub> so umgeschlagen, dass nunmehr die Wasserpumpe über k mit dem Barometerrohr B und dem Heberrohr H1 communicirt. Sowie Kl geöffnet ist, wird das Quecksilber aus R nach L steigen und von L durch a b nach F in V überfliessen, und beim Fallen aus der Düse, Luft mitreissend, zu pumpen beginnen. Von V fliesst das übergetretene Quecksilber durch m und n nach S, um sich dort zu sammeln. Wäre in H1 die Oeffnung bei O nicht vorhanden, so würde, sobald genügend Quecksilber in S angesammelt wäre, dasselbe in H1 bis zu Barometerhöhe steigen und aus R soviel Queck-

<sup>1)</sup> Beim Trocknen des Apparates ist darauf zu achten, dass während des Evacuirens S ausgeschaltet bleibt, was am einfachsten dadurch geschieht, dass man den Verbindungsschlauch m n abklemmt, und h mit H<sub>1</sub> noch nicht verbindet, sondern durch einen Gummizapfen verschliesst — anderen Falles würde das Sammelgefäss durch den Luftdruck zertrümmert werden.

silber absliessen, bis die Niveaudisserenz des Quecksilberspiegels im unteren Ansatzrohre von R bis zur Umbiegungsstelle von a b gleich wäre der Barometerhöhe + der Druckhöhe der in L abgeschlossenen, verdünnten Luft; damit würde aber natürlich das Uebersliessen und Pumpen, mit einem Wort die Thätigkeit des Apparates aushören.

Nun tritt aber durch O Luft unter gewöhnlichem Druck in H<sub>1</sub> ein; dieselbe dehnt sich entsprechend der Verdünnung, die durch die Wasserluftpumpe erzielt wird, aus und hebt damit einen Theil des in H<sub>1</sub> befindlichen Quecksilbers, so dass sich in H<sub>1</sub> fortwährend in starker Bewegung befindliche Säulen von abwechselnd verdünnter Luft und Quecksilber befinden, deren Gesammthöhe die Barometerhöhe bei weitem übersteigt. Auf diese Weise wird das Quecksilber in H<sub>1</sub> gehoben und gelangt durch h nach B; hier trennt sich die Luft von dem Quecksilber, die erstere wird durch k von der Wasserluftpumpe abgesogen, das Quecksilber fällt auf das in B befindliche Barometer und gelangt, R füllend, in das Reservoir. Dadurch steigt das Niveau in dem Ansatzrohr von R und ebenso in a b; hier fliesst es durch die Düse, fallend und pumpend nach F und nach V und gelangt über m und n wieder nach S, um das Spiel von Neuem zu beginnen.

Es findet also ein fortwährender Kreislauf des Quecksilbers in dem Apparat statt; die beim Fallen mitgerissene Luft wird in V abgegeben und von dem fortwährend in starkem Strome fallenden Quecksilber immer neue Luft mitgerissen, so dass auf diese Weise ein kontinuirliches Pumpen stattfindet. In dieser Kontinuität des Arbeitens besteht einer der grossen Vortheile dieses Apparates, der ihn auch besonders für Destillationszwecke brauchbar macht. Vortheil besteht neben der Selbstthätigkeit in der selbstthätigen Regulirung. Der damit Arbeitende hat, ist der Apparat einmal in Gang gesetzt, sich gar nicht mehr um denselben zu kümmern. zu vermeidenden, durch Druckschwankungen veranlassten Schwankungen der Leistung der Wasserpumpe geht der Apparat selbstthätig nach; arbeitet die Wasserpumpe stärker, so wird mehr Quecksilber gehoben, damit steigt das Niveau in R und durch den erhöhten Druck fliesst auch mehr Quecksilber durch ab ab. Sinkt der Wasserdruck und damit die Leistung der Wasserpumpe, so arbeitet auch die Quecksilberpumpe langsamer, da nunmehr, weil von weniger Luft auch weniger Quecksilber gehoben wird, das Niveau in R sinkt. durch einen Zufall die Wasserpumpe einmal ganz still, so hört auch die Quecksilberpumpe zu arbeiten auf. Zurücksteigen kann das Wasser nicht, da durch O stets Luft nachströmt; beginnt die Wasserluftpumpe wieder zu arbeiten, so fängt auch das Spiel der Quecksilberpumpe von Neuem an.

Zudem verlangt der Apparat keineswegs subtile Behandlung; er ist wenig zerbrechlich und leicht zu reinigen, auch ist es nicht nöthig,

auf grosse Reinheit des Quecksilbers Bedacht zu nehmen, weil durch die vielfache Scheidung des Quecksilbers und Absliessen desselben immer von unten etwaige Verunreinigungen sich stets an den Oberstächen unschädlich ansammeln. Der wichtigste Theil des Apparates, das Fallrohr, wird zudem durch die mechanische Reibung des fallenden Quecksilbers von selbst immer wieder gereinigt. Natürlich ist darauf Acht zu nehmen, dass der Destillationsapparat möglichst dicht schliesst. Ein solcher Apparat ist beschrieben worden in: Kahlbaum, »Studien über Dampsspannkraftmessungen«, Basel, Benno Schwabe, 1893, pag. 173, Tafel IX, und »Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel«, Bd. 9, 1893, pag. 743, Tafel XIV. Eine bestimmte Norm für einen solchen lässt sich jedoch nicht aufstellen, da die Form von den jeweiligen besonderen Bedürfnissen zu sehr bestimmt wird.

Als allgemeine Bemerkungen mögen noch hinzugefügt werden: 1. in dem Verbindungsschlauch von 3 W1 zu 3 W2 ist noch ein Präcisionshahn Pr. eingefügt worden, der dazu dient, die Saugethätigkeit der Wasserluftpumpe für deren mittlere Leistungsfähigkeit genau zu reguliren; die getheilte Trommel und der Zeiger desselben erlaubt es, die günstigste Stellung immer wieder leicht aufzufinden; 2. der dritte Weg von 3 W2 dient dazu, die Wasserpumpe vor dem Schliessen vom Apparat zu isoliren und direct mit der atmosphärischen Luft zu verbinden; 3. vor dem Ueberstülpen der dickwandigen Kautschukschläuche über die Glastheile ist es gut, die Schläuche durch leichtes Anwärmen weicher und geschmeidiger zu machen; das Gleiche hat beim Lösen derselben zu geschehen, wodurch diese sonst immerhin precäre Arbeit durchaus gefahrlos für den Apparat wird; alle Schläuche können gefettet werden, mit Ausnahme des R und L verbindenden, der zum Durchleiten des Quecksilbers dient; 4. für die Destillation bei so niederen Drucken, wie sie mit dem Apparat erstrebt werden, sagen wir 1 mm, eignen sich natürlich nur Stoffe von verhältnissmässig hohem Siedepunkte; im Allgemeinen dürfte etwa 1300 Sdp. bei 760 mm als unterste Grenze angegeben werden. Tiefer siedende Stoffe haben bei gewöhnlicher Lufttemperatur im Allgemeinen eine so hohe Tension, dass die Vortheile des Apparates nicht zur Geltung kommen können; ebenso ist es unmöglich, Stoffe, die bei dem Erhitzen Feuchtigkeit oder gar Gase entwickeln, unter vermindertem Drucke destilliren zu wollen. Ich theile diese überflüssig scheinende Bemerkung mit, da an mich schon Anforderungen in diesem Sinne gestellt worden sind.

Um den Werth zu zeigen, den die möglichst weit getriebene Evacuation für die Abnahme der Siedetemperatur hat, lasse ich in der folgenden Tabelle die Siedetemperaturabnahmen für eine Reihe von Stoffen folgen, die zeigt, von welchem ausserordentlichen Einfluss

gerade das Fortschaffen der letzten Millimeter Druck auf die Siedetemperatur ist.

Während z. B., um irgend einen Stoff herauszugreifen, bei Benzylalkohol dem Sinken des Druckes um die ersten 710 mm, d. h. von 760 auf 50 mm eine Abnahme der Siedetemperatur um nur 80° entspricht, erleidet bei den letzten 9 mm von 10 auf 1 mm der Siedepunkt desselben Stoffes eine Erniedrigung um noch etwa 32°.

Siedetemperaturabnahmen.

Von 760	) m	n	au	f:				50 mm	10 mm	5 <b>m</b> m	1 mm
	• •	•					•	72.50 C 71.5 » 69.2 » 70.4 » 73.8 » 75.8 » 78.0 »	102.0° C 100.6 » 98.7 » 98.8 » 103.5 » 106.7 » 108.6 »		122.6° C 123.9 » 129.3 » 134.9 » 138.5 »
	•		•	:				81.8 » 83.1 » 83.6 »	112.9 » 116.5 » 116.4 »	123.3 » 126.6 » 127.0 »	140.9 » 145.6 » 143.9 »
		•		:	:	•	:	68.2° C 82.5 » 83.0 » 76.7 » 82.0 » 86.7 » 80.6 » 88.1 »	114.9°C 116.3 » 107.9 » 114.7 » 121.5 » 112.4 » 122.9 »	125.7°C 128.2 » 118.9 » 126.0 » 133.7 » 124.2 » 135.4 »	144.6°C 149.0 » 136.6 » 140.8 » 152.2 » 144.1 » 155.2 »

Eingehende Besprechung findet die theoretische Bedeutung der Zahlen an anderem Orte, an dieser Stelle genügt es, darauf aufmerksam zu machen und zu betonen, von welcher Wichtigkeit es für die praktische Chemie sein muss, den Siedepunkt von Stoffen um so erhebliche Werthe mühelos herabsetzen zu können, wie das die vorstehende Tabelle zeigt.

Als von besonderem Interesse für die praktische Chemie und zugleich als ein Beweis für die vorzügliche Brauchbarkeit des oben beschriebenen Apparates, lasse ich noch die Siedepunkte der oben benannten Stoffe bei 760 mm, 50 mm und von 10—1 mm abwärts folgen. Ich enthalte mich auch hier jeder theoretischen Folgerung, wie nahe eine solche auch besonders bezüglich des unterscheidenden Ganges der Siedekurven der Benzolsubstitutionsproducte einerseits und der Siedekurven der fetten Säuren andererseits liegen möchte.

<sup>&#</sup>x27;) Bei der Ameisen- und Essigsäure und beim Benzol verbot die hohe Tension ein Weitertreiben des Vacuums. Bei der Benzoësäure fällt bei rund 6 mm mit 121° C. Siedepunkt und Schmelzpunkt zusammen.

aj	
<del>ٽ</del>	
≖	
=	
ے	
$\mathbf{e}$	
ed	
.≃	

			į									
	760 mm	50 <b>m</b> m	10 mm	am 6	8 mm	7 mm	g mm	5 mm	4 mm	3 mm	2 mm	n m n
											<u>-</u>	
Ameisensäure	101.0	28.5	0:1	1	1	1		1	1		1	l
Essigsäure	118.7	47.2	18.1	į	ł	l	}		I	1	İ	I
Propionsäure	140.8	71.6	42.0	40.5	38.8	36.9	34.8	32.5	29.9	6.92	23.3	18.1
N-Buttersäure	163.5	93.1	64.7	63.1	614	59.4	573	54.9	52.2	49.1	45.3	39.6
N-Valeriansäure	184.3	110.5	80.8	79.1	77 1	75.1	72.9	70.5	6.79	64.7	60.7	55.0
N. Capronsaure	205.7	129.9	0.66	97.4	95.7	93.8	91.7	89.5	86.1	82.2	77.5	8.07
N-Heptylsäure	221.8	143.8	1132	111.4	109.5	107.4	105.1	102.3	99.1	95.3	90.6	83.3
N-Capryl-aure	237.5	156.4	124.6	122.9	121.1	119.1	116.6	114.0	110.8	107.0	102.2	96.6
N-Pelargonsäure	253 4	1703	136.9	135.3	133.5	131.5	129.3	126.8	123.6	119.6	114.5	8.701
N-Caprinsaure	268.4	184.4	152.0	150.3	148.4	146.3	144.0	141.4	138.5	1349	130.5	124.5
			_	*								
Benzol	80.3	12.1	i	i	1	1	l	1	1	1	l	į
Brombenzol	155.5	73.0	40.6	38.8	36.9	34.8	32.5	29.8	26.3	22.3	17.5	10.9
Benzaldchyd	178.3	95.3	62.0	60.1	58.0	55.7	53.0	50.1	46.6	425	37.2	29.3
Phenol	181.4	104.7	73.5	71.8	6.69	67.8	65.3	62.5	59.3	55.8	51.5	44.8
Anilin	1839	101.9	69.2	67.3	65.2	65.9	60.5	57.9	55.0	51.8	47.9	431
Benzonitril	190.6	103.9	69.1	67.1	64.9	62.5	59.9	56.9	53.8	50.0	45 3	38.4
Benzylalkohol	205.0	124.4	95.6	90.7	88.8	86.5	83.9	80.8	77.2	72.9	67.8	609
Nitrobenzol	208.3	120.2	85.4	83.5	81.5	79.1	76.1	72.9	69.2	64.9	59.8	53.1
Benzoesaure	249.0	167.2	132.5	130.4	128.2	125.2	121.2	1	-	1	1	1
	_											

Das Alles wird in den weiteren Abtheilungen meiner Studien über Dampfspannkraftsmessungen 1) unter Zuziehung des weiteren, von mir gesammelten Materiales geschehen.

Die Bestimmungen der fetten Säuren wurden in Gemeinschaft mit Paul Schröter, die des Benzols und seiner Derivate in Gemeinschaft mit C. G. von Wirkner ausgeführt.

Die Pumpe, die auch in der Glühlampentechnik, natürlich entsprechend modificirt, Eingang gefunden hat, ist bereits im September 1891 patentirt worden. Den Verkauf für Deutschland hat Hr. Karl Kramer in Freiburg i. B. übernommen; für Oesterreich haben das Recht erworben die HHrn. Lenoir & Forster in Wien.

Basel, 8. Mai 1894.

## 260. St. Niementowski: Synthesen der Chinolinderivate.

(Vorgelegt der Academie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 3. Juli 1893.)

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Gelegentlich meiner Arbeiten über die m-Homoanthranilsäure, habe ich vor mehreren Jahren die Beobachtung gemacht, dass beim Kochen dieser Säure mit Acetessigäther ein in Nadeln krystallisirendes, bei 340° C. noch nicht schmelzendes Condensationsproduct entsteht, für welches die Analyse eine recht complicirte Zusammensetzung ergeben hat. Obwohl jene Verbindung vorläufig nicht näher untersucht wurde, hielt ich sie schon damals für ein Chinolinderivat, indem ich die Ueberzeugung hegte, dass in der Reaction nur ein specieller Fall einer ganz allgemeinen synthetischen Bildungsweise der Chinolinderivate vorlag, die unter Einwirkung aromatischer o-Amidocarbonsäuren auf Acetessigäther, Acetophenon, und verschiedener anderer Ketone, möglicherweise auch Aldehyde, zu Stande kommen sollte.

Andere Untersuchungen, die Schwierigkeiten mit denen die Beschaffung grösserer Mengen der für die Arbeit nothwendigen Ausgangsmaterialien verbunden war, erlaubten mir längere Zeit nicht auf dieses Thema zurückzukommen. Bis zum gewissen Grade hemmend wirkte dabei noch der Umstand, dass in jener Zeit die Synthesen der Chinolinderivate auf der Tagesordnung waren. Viele hervorragende Chemiker versuchten mit Erfolg ihre Kräfte auf diesem interessanten Gebiete, und so war auch die Befürchtung gerechtfertigt, dass ich

<sup>1)</sup> Kahlbaum, Studien über Dampfspannkraftsmessungen in Gemeinschaft mit Paul Schröter, Basel, Benno Schwabe's Verlag 1893, Abtheilung I u. II (unter der Presse).