

**512. F. Krafft und W. A. Dyes: Ueber Destillationen mit der  
continuirlich wirkenden Quecksilberluftpumpe.**

(Eingegangen am 17. October.)

Es ist heutzutage nicht mehr nothwendig, den Chemiker auf die grossen Vortheile der Vacuumdestillation zur Durchforschung neuer oder alter Gebiete ausdrücklich aufmerksam zu machen, wie das der Eine von uns zu Beginn seiner Untersuchungen über hochmolekulare Fettkörper<sup>1)</sup> noch thun durfte. Es kann wohl nicht verneint werden, dass gerade durch diese Arbeiten die Fachgenossen auf jene Thatsache allgemein aufmerksam geworden sind; allein da dieser Punkt neuerdings von anderer Seite zur Sprache gebracht wurde, wollen wir bemerken, dass es wesentlich die Schärfe und Zuverlässigkeit der auf dem genannten, vorher nur wenig bekannten Felde erzielten Resultate gewesen ist, welche dann sehr bald die Vacuumdestillation, bis dahin nur gelegentlich verwendet, zu einem der gebräuchlichsten Hilfsmittel des Laboratoriums gemacht hat.

Die Methode selbst, wenn auch früher nicht oft benutzt, ist fast so alt wie das Bedürfniss nach ihr. Um hier nur von dem wichtigsten Ausgangsmaterial des obigen Versuchsfeldes, den höheren Fettsäuren, zu sprechen, so hatte bereits deren erster Erforscher, Chevreul, 1823 erkannt, dass dieselben im Vacuum unzersetzt flüchtig sind. Er gab der Leere eines Quecksilberbarometers die Gestalt einer Retorte, in welcher er (*Corps gras*, p. 23) Stearinsäure unverändert zu destilliren vermochte, und ebenso sagt er von dem Oelsäurepräparat, das er in Händen hatte (*l. c.*, p. 77), es verflüchtigt sich im Vacuum völlig unangegriffen. Ein Quecksilbervacuum ist für die Verarbeitung der genannten und ähnlicher Körper nun aber durchaus keine Nothwendigkeit, weshalb bei solchen Versuchen der bequemen Wasserluftpumpe stets der Vorzug zu geben ist. Indessen schien es schon damals<sup>2)</sup> von Interesse, hinzuweisen auf die unschwer anzustellende Beobachtung, dass in einem mit der Quecksilberpumpe nur mässig evacuirten Raume Palmitinsäure und Stearinsäure — die unter gewöhnlichem Luftdruck bei ca. 339° resp. 358° nicht ohne Zersetzung sieden und bei einem Druck von 100 mm bei 268.5° resp. 287° sich verflüchtigen — schon bei den gewöhnlichen Kochpunkten von Buttersäure (163°) und Baldriansäure (176°) mit Leichtigkeit destilliren, woraus sich ergibt, dass die Wasserluftpumpe lange nicht das weitreichendste Hilfsmittel ist.

Die selbstthätige, stetig wirkende Quecksilberluftpumpe, welche zu den letzteren Versuchen diente, und seither ge-

<sup>1)</sup> F. Krafft, diese Berichte 10, 2034.

<sup>2)</sup> F. Krafft, diese Berichte 1880, 13, 1413.

legentlich immer wieder mit bestem Erfolge benutzt wurde, ist von ihrem Erfinder L. v. Babo als »Combination der gewöhnlichen Wasserluftpumpe mit der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe<sup>1)</sup>« für die Zwecke des Chemikers construirt worden. Das genannte Princip wurde zur Herstellung mehrerer verschieden aussehender, in der Zahl und Bedeutung ihrer Einzeltheile jedoch vollkommen übereinstimmender Modelle verwerthet, die der Erfinder in den »Verh. der naturf. Ges. zu Freiburg i. B., 1878, VII, 350—363« ausführlich beschreibt und abbildet. Die Pumpe besteht aus einem System von Röhren, in deren einem Theil Quecksilber, wie in der Sprengel'schen Pumpe, herabfällt und als Saugmittel benutzt wird, während es in dem andern Theil durch Eintreten von Luft in das durch eine Wasserluftpumpe hervorgebrachte unvollständige Vacuum wieder gehoben wird (loc. cit. 351). Der Apparat besitzt namentlich in der durch v. Babo vorzugsweise empfohlenen Gestalt<sup>2)</sup>, in welcher man ihn mit Hülfe von zwei Bürettenhaltern an jedes solide Stativ anklammern und auch auf dem kleinsten Arbeitsplatze benutzen kann, die denkbar grösste Handlichkeit und zeichnet sich durch leichtes und sicheres Arbeiten aus.

Weil der Erfinder in Bezug auf die Anwendbarkeit seines vortrefflichen Apparats sich auf nur wenige Andeutungen beschränkte, ist die v. Babo'sche »Wasserquecksilberluftpumpe« lange nicht so bekannt geworden, wie sie es verdient. Nachdem aber nun jetzt das Arbeiten mit Quecksilberluftpumpen mehr und mehr in Aufnahme kommt, glauben wir uns nützlich zu machen, wenn wir, auf eingehende eigene Erfahrungen gestützt, neben den bekannten grossen und sehr wirksamen, aber dabei naturgemäss kostspieligen Apparaten die Babo'sche Pumpe für die gewöhnlichen Zwecke des Laboratoriums warm empfehlen. Selbst der wenig geübte Arbeiter vermag mit diesem Apparat in Exsiccatoren, wie in Destillirapparaten u. s. w. von mässiger Grösse unschwer ein Vacuum von mindestens 0.5—2 mm zu erzielen, wie es für zahlreiche noch ungelöste Aufgaben von wesentlichem Nutzen sein dürfte. Angesichts dieses Umstandes halten wir ein kurzes Referat über den Apparat und das Arbeiten damit auch an dieser Stelle für zweckmässig.

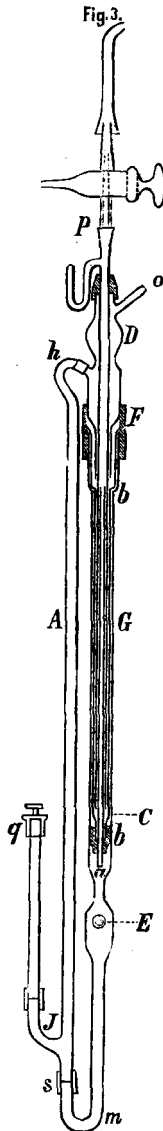
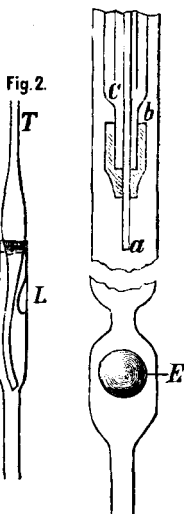
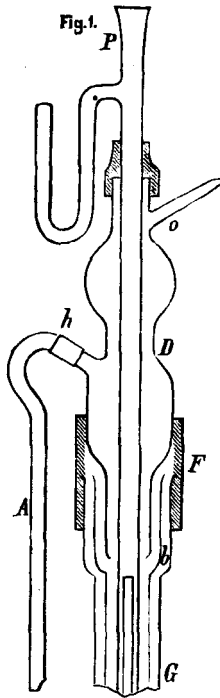
Die eigentliche Pumpe besteht aus einem System in einander geschobener (bei dem älteren Babo'schen Modell neben einander aufgestellter) Glasröhren *G* und dem Steigrohr *A*, in welchem das herabgefallene Quecksilber von der bei *q* (durch die Wasserluftpumpe) eingesaugten Luft stets wieder in die Höhe gehoben wird. Sie arbeitet nach Einstellung einiger Hähne völlig selbstthätig. Die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 667.

<sup>2)</sup> Abbildung und Referat s. auch Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 19, 186 ff.

Glasröhren werden theils durch die schraffirt angedeuteten Kautschuk-  
schläuche (mit Draht verbunden, wo Quecksilberdruck vorhanden ist),

theils durch (in der Figur nicht angedeutete) bei *b* befindliche Einbuchtungen der äussersten Glasröhre, in der centrirten Stellung erhalten, welche aus den Figuren ersichtlich ist.



In die aufgestellte Pumpe giesst man bei *o* die erforderliche Menge Quecksilber (etwa 600—650 g), welches durch eine trichterförmige Erweiterung in der (von aussen) zweiten Röhre hinabfällt und nach *C* gelangt, ohne dass merkliche Luftmengen durch die ziemlich hochstehende Quecksilbersäule mit hinunter gesaugt werden können. Von *C* steigt, sowohl beim Füllen, wie auch hernach beim Gebrauch, das Quecksilber in den Raum zwischen der dritten und der vierten (innersten, eigentlichen Fall-) Röhre empor, tritt zuletzt in die Fallröhre selbst und reisst dabei aus dem überstehenden (Vacuum-) Raume die Luft oder Gase mit hinunter.

Der innersten Fallröhre (Sprengel-Pumpe) kommt dabei nur die Aufgabe zu, den Druck — der im Gesamtapparat und in den zu evacuierenden Anschlüssen durch die bei *o* angefügte Wasserluftpumpe beim Gebrauch von vornherein bereits auf z. B. 15 mm gebracht worden ist — noch weiter auf 1—0 mm zu erniedrigen; und da die Sprengel-Pumpe

demnach nur einen äusseren Druck von ca. 1.5 cm zu überwinden hat, kann sie sehr kurz, mit einer Länge von nur 3—4 dm, genommen werden. Dieser Umstand bedingt die geringe Höhe und grosse Bequemlichkeit der ganzen Pumpe.

Das in der Fallröhre unter Mitreissen von Luft resp. Gasen hinabgestürzte Quecksilber trennt sich bei *a* von den ersteren, die auf leicht ersichtliche Weise nach *o* gelangen und dort beständig durch die Wasserluftpumpe abgesaugt werden.

Das Quecksilber fällt dagegen weiter, passirt bei *E* ungehindert ein nur nach oben sich schliessendes Kugelventil, füllt die Biegung *m* und die, mit einem umbundenen Kautschukschlauch daran angeschlossene Steigröhre *A*. Beim Gebrauch wird der Lufthahn *q* soweit geöffnet, dass die durch ihn eintretende und sofort von der Wasserluftpumpe durch *A* nach *o* abgesaugte Luft alle 1—2 Secunden eine Quecksilbersäule in der Steigröhre *A* mit emporhebt. Das gehobene Quecksilber fällt bei *h*, in Tropfen zertheilt, wieder durch den oberen Glastrichter *D* in das concentrische innere Röhrensystem, und wird auf dem bereits beschriebenen Wege alsbald wieder luffrei der innersten Fallröhre zugeführt. So passirt dieselbe geringe Quecksilbermenge stunden- und tagelang immer wieder die dergestalt stetig wirkende Sprengelpumpe. Das Ventil bei *E* verhindert dort ein Zurückdrängen des Quecksilbers durch die bei *q* beständig eintretende Luft. Selbstverständlich kann man bei *q* statt der gewöhnlichen feuchten Luft auch eine durch Trockenröhren passirte in die Quecksilberpumpe eintreten lassen; um Staub zurückzuhalten, füllt man die Röhre von *q* bis *J* mit Watte. Um das Verhältniss von Quecksilber und mitgerissener Luft in der Fallröhre möglichst zu reguliren, giebt man dem oberen Ende der Fallröhre die nur in Fig. 2 in fast natürlicher Grösse abgebildete Einrichtung. Das Quecksilber tritt durch die seitliche, ziemlich weite Oeffnung *L* in die Fallröhre ein und die letzte Luft aus dem Vacuum wird durch das feine aufgesetzte Röhrchen *T* abgesaugt. Die Fallröhre hat sich als der zerbrechlichste Theil des Apparates erwiesen, weil sie den beständigen Quecksilberstössen ausgesetzt ist; sie lässt sich aber nöthigenfalls in wenigen Minuten durch ein Reservestück ersetzen. Die zu evacuirenden Apparate fügt man mittels eines Schliffs, den man auch mit Watte füllt, bei *P* an. Im Aufsatzstück befindet sich ein Dreiwegehahn, der entweder die Pumpe und die Apparate mit einander verbindet und von der äusseren Luft absperrt, oder einen dieser Räume verschliesst und den anderen mit der Atmosphäre verbindet. Beim Abstellen der Wasserquecksilberluftpumpe schliesst man einfach einen zwischen *o* und die Wasserluftpumpe eingeschalteten Glashahn; und während das Röhrensystem, anfangs noch theilweise evacuiert, bei *q* immer träger Luft einsaugt um dann bald von selbst stille zu stehen, hat man, zur Vermeidung

von Aufwärtsschleudern des Quecksilbers in der Sprengelpumpe, vermittelst des Dreiwegehahns dafür zu sorgen, dass langsam von oben auch in die innerste Fallröhre Luft einströmt.

Frisch gefüllt braucht die Pumpe in Folge ihrer Selbsttrocknung mitunter Stunden, um auf 1—0 mm zu gelangen; später kommt man zum gleichen Ziele in  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde. Bei genügender Leistung der Wasserluftpumpe und raschem Aufsaugen des Quecksilbers in *A* ist ein Zurückschnellen des Quecksilbers in der innersten Fallröhre nie zu befürchten. Um Verunreinigung der Pumpe durch Wasserdampf oder Aehnliches zu vermeiden, bringt man zwischen den aufgesetzten Dreiwegehahn und die Apparate eine genügend weite, mit Calciumchlorid, Kalihydrat etc. gefüllte und beiderseits vor der Lampe ausgezogene Absorptionsröhre.

Bekanntlich besteht seit jeher eine der grössten Schwierigkeiten aller Vacuumapparate in der vollständigen Dichtung von Schliften und Hähnen, und wir hätten vielleicht nicht monatelang die Babo'sche Pumpe ohne nennenswerthe Störungen benutzen können, wäre uns nicht ein nahezu vollkommenes Dichtungsmittel für Schliffe und Hähne aller Art in dem gereinigten Wollfett (sog. *Adeps lanae*) zu Gebote gestanden. Dasselbe ist so gut wie nicht flüchtig und ebenso zäh als homogen; äusserst schwierig verseifbar, wird es nie ranzig; es erhalten sich daher bei seiner Anwendung luftleere Räume sehr lange Zeit. Mit einem ganz gewöhnlichen Glashahn, der durch *Adeps lanae* gedichtet war, verschlossene Manometer z. B. zeigten das völlige Vacuum noch nach vielen Monaten, d. h. so lange sie beobachtet wurden. Die Anwendbarkeit dieses Mittels (aber wohl auch anderer guter Wollfettpräparate) erstreckt sich natürlich auch auf Luftpumpenglocken, Exsiccatoren und Aehnliches, wie der Eine von uns schon seit geraumer Zeit beobachtete. —

Für eine Anzahl hochsiedender oder leicht zersetzlicher Substanzen haben wir nun die Siedepunkte unter sehr geringen Drucken bestimmt und theilen hier einige Beobachtungen als Beleg für die Brauchbarkeit der v. Babo'schen Pumpe, sowie namentlich zur Orientirung für weitere Arbeiten mit.

Ein Repräsentant der so wichtigen mehratomigen Alkohole, der Mannit, siedet unter ca. 1 mm glatt bei 276—280°, unter 2.5 mm bei 285°, unter 3—3.5 mm bei 290—295°. Schmelzpunkt nach wie vor der Destillation: 166°.

Der isomere Dulcitol ist bei geringer Steighöhe des Siedekolbens auch noch destillirbar, jedoch schon etwas empfindlicher gegen hohe Temperaturen; bei ca. 1 mm Sdp. 275—280°, bei 2.5 mm Sdp. 287—288°, unter 3—3.5 mm Sdp. 290—295°. Destillat schmolz bei 183°.

Hiernach werden die sämmtlichen fünf- und vierwerthigen Alkohole etc. sich mit Leichtigkeit rectificiren lassen; zugleich zeigen an-

dererseits die Zahlen, wie die eigentlichen Kohlenhydrate (Traubenzucker etc.) selbst im vollständigen Vacuum nicht flüchtig sind.

Die Bernsteinsäure sublimirt unter 2.2 mm scharf und völlig unzersetzt bei 156—157°; unter 2.5—3 mm bei 160—165°. Zum Erhitzen diente ein Bad von Wood'scher Legirung, dessen Temperatur ebenfalls controllirt wurde. Bei destillirenden Flüssigkeiten braucht man mit der Badtemperatur nur wenig über den Siedepunkt der Substanzen zu gehen; charakteristisch dagegen ist die starke Ueberhitzung des Bades, welche bei sublimirenden festen Körpern für richtige Thermometereinstellung erforderlich ist, z. B. erforderte Bernsteinsäure unter 2.2 mm eine Badtemperatur von 190—200°. Es beruht dies darauf, dass die vom anfänglichen Sublimat alsbald durchsetzte und zusammengebackene Krystallmasse die Gefässwandungen nur unvollkommen berührt, sondern ähnlich dem Flüssigkeitstropfen beim Leidenfrost'schen Phänomen, von ihrem eigenen Dampf unter weithin vernehmbarem und für die Wandungen eines schwachen Gefässes nicht ganz unbedenklichem Hämmern beständig in die Höhe gehoben wird. Störend bei der sicheren Temperaturablesung wirkt ausserdem noch die feste Umhüllung der Thermometerkugel durch das Sublimat.

Für die Fumarsäure kann man den Sublimationspunkt bei Berücksichtigung des letzteren Umstandes und bei genügend raschem anfänglichen Erhitzen des Bades gleichfalls mit ziemlicher Schärfe ermitteln. Temperatur des Metallbades 210—220°; das Niveau wurde stets annähernd in gleicher Höhe mit demjenigen der eingefüllten Substanz gehalten. Beobachtet wurde die Sublimationstemperatur 165° unter 1.7 mm. — Maleinsäure giebt selbst unter tiefen Drucken Wasser ab, während ihr Anhydrid unter 2 mm bei 45—46° sublimirt.

Die mit der Fumarsäure homologe Mesaconsäure sublimirt merkwürdigerweise bei wesentlich tieferer Temperatur als die erstere. Bei einer Bestimmung wurde für die Mesaconsäure, Schmp. 202°, unter 1.5 mm der Sublimationspunkt 139—141°, ein anderes Mal unter 2 mm derjenige 143—145° beobachtet; das Metallbad musste auf etwa 220° erhitzt werden.

Auch die bei 162° schmelzende Itaconsäure sublimirt noch völlig glatt unterhalb des Schmelzpunktes; unter 1.5 mm stellte sich die Temperatur dauernd auf 140—141° ein und stieg nicht, obwohl das Metallbad auf 215° erhitzt wurde. — Die Citraconsäure liess sich dagegen einer raschen Verflüchtigung nicht ohne Anhydridbildung unterwerfen.

Ein Versuch mit  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure zeigte, dass dieselbe unter 1.5 mm bereits bei 84° siedet. Die in Bezug auf die v. Babo'sche

Pumpe und das ausserordentlich starke Sinken der Verflüchtigungstemperaturen gemachten Erfahrungen regten zur Inangriffnahme schwieriger und wichtigerer Aufgaben mit Hülfe des erprobten Apparates an, und stellten wir uns demgemäss zunächst diejenige einer Reindarstellung der Milchsäure, die bekanntlich bisher allen Isolirungsversuchen hartnäckig widerstanden hat. Die bezüglichen Versuche erlauben wir uns in einer anschliessenden Mittheilung etwas eingehender zu beschreiben.

Den vorstehenden Angaben wollen wir noch beifügen, dass die von uns benutzten Quecksilberpumpen mit dankenswertheater Bereitwilligkeit von dem Glasbläser Hrn. E. Greiner der Firma C. Desaga hieselbst angefertigt wurden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

### 518. F. Krafft und W. A. Dyes: Ueber constant siedende und krystallisirbare Gährungsmilchsäure.

(Eingegangen am 17. October.)

Nachdem ein Vorversuch sofort gezeigt hatte, dass käufliche Gährungsmilchsäure vom spec. Gew. 1.21 an der Babopumpe unter sehr stark vermindertem Druck, ca. 1 mm, nach Abdunsten des beigemengten Wassers grossentheils bei ziemlich constanter Temperatur überdestillirt, und dass das dickflüssige Destillat nach eintägigem Stehen bei mässiger Winterkälte, rascher und vollständiger noch in einer Kältemischung, krystallinisch erstarrt, ist derselbe Versuch häufiger unter verschiedenen Bedingungen wiederholt worden. Dabei hat sich ergeben, dass, entgegen der bisherigen Annahme, das Milchsäurehydrat  $C_3H_6O_3$  (resp.  $2C_3H_6O_3$ ) als Körper von gut definirten Eigenschaften existirt, obwohl die Schwierigkeiten, die sich seiner Reindarstellung entgegensetzen, in der That sehr bedeutende sind und in auffälligster Weise an die Umstände erinnern, welche, wie man weiss, die Isolirung des Schwefelsäurehydrats  $SO_4H_2$  zu einer recht unbequemen Arbeit machen. —

Zunächst wurde eine etwas grössere Menge käuflicher Milchsäure, 1.21, in einen Destillirkolben mit ca. 15 cm Steighöhe eingefüllt, an den mehrere Kugeln mit scharf ausgeglühtem Chlorcalcium angeschmolzen waren, und der sich durch die Babopumpe leicht bis auf 1—2 mm evacuiren liess. Die Temperatur eines Bades mit Wood'schem Metall, in welches der Kolben eintauchte, betrug 130 bis 140°, während die Milchsäure ohne eigentliche Siedeerscheinung