

Reverdin und Eckhard 98°), wenn man die Beobachtung mit dem gleichen Thermometer und unter gleichen Bedingungen vornimmt.

Die Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, welcher ich die Angelegenheit unterbreitet habe, ist zu dem gleichen Resultat gekommen. Der oben erwähnte Satz hat demnach keine Gültigkeit.

Ich habe den corrigirten Schmelzpunkt des *p*-Chlor-*o*-nitroanisols zu 97.5° gefunden.

304. F. Krafft: Verdampfen und Sieden
der Metalle in Quarzglas und im elektrischen Ofen beim
Vacuum des Kathodenlichts.

(Eingegangen am 9. Mai 1903.)

Trotz mancher mühevoller Studien über Verflüchtigung der Metalle im Vacuum, unter denen besonders diejenigen von Demarçay¹⁾, von Schuller²⁾ und von Kahlbaum³⁾ zu erwähnen sind, herrscht noch vollständige Unklarheit über die Prozesse des langsamen Verdampfens einerseits und andererseits des energischen Siedens als Vorbedingung rascher Destillation der Metalle in leeren Räumen. Aus diesem Grunde lassen die bisherigen experimentellen Resultate auf diesem zweifelsohne wichtigen Gebiete der Chemie, wenn man sie etwa zum Ausgangspunkte genauerer Messungen machen oder auf ihre Verwendbarkeit zu praktischen Zwecken sich ansehen wollte, noch mancherlei zu wünschen übrig. Lediglich die meist schon für den gewöhnlichen Druck, mitunter im grössten Maassstabe, festgestellte Flüchtigkeit vieler Metalle wurde von den genannten Autoren auch für das Vacuum constatirt und in einer oft nutzbringenden Weise die Luft ausgeschlossen; nähere Angaben über den Process der Verflüchtigung selbst, über die dazu erforderlichen Temperaturen und Aehnliches fehlen bis jetzt so gut wie vollständig. Die zuverlässige Beschaffung derartiger Daten und vor allem einer bequemen Methode zu ihrer Ermittlung und Ausnutzung dürfte aber den eigentlichen Ausgangspunkt für eine rationelle Metalldestillation bilden.

Da sich nach einer Unterredung in Hanau herausstellte, dass die Apparaturfrage in einer solchen Arbeit eine Hauptrolle spielt und im Verlaufe der ersten Beobachtungen an den Apparaten häufiger Veränderungen vorzunehmen sein würden, bot mir die Firma W. C. Heraeus freundlichst an, dass ich die Arbeit in ihren Versuchs-

¹⁾ Compt. rend. 95, 183.

²⁾ Wied. Ann. 18, 317.

³⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 29, 177.

laboratorien ausführen sollte; zugleich entschlossen sich die HHrn. Dr. R. Küch und Dr. E. Haagn, den Versuchen ihre werthvolle Mit-
arbeit zu gewähren.

Wir betrachteten es als die erste und wichtigste Aufgabe des an die Metalldestillation im Vacuum herantretenden Experimentators, die genaue Siedetemperatur der verschiedenen Metalle im Vacuum, zweckmässig bei dem sehr constanten Vacuum des grünen Kathodenlichts, festzustellen. Denn nur im Besitze der genauen Siedetemperatur eines Elements in leeren Räumen kann man die Frage erörtern, ob es möglich sein wird, dasselbe in kurzer Frist und bei constanter Temperatur kilowise zu destilliren, genau so, wie wir das etwa bei Wasser oder Anilin unter gewöhnlichen Bedingungen schon lange zu thun pflegen; man kann untersuchen, ob die Siedepunkte zweier Elemente im Vacuum weit genug auseinanderliegen, um dieselben in geeigneten Apparaten und in einer Operation ganz oder annähernd zu trennen; man wird endlich in manchen Elementen nach Beimengungen, vielleicht auch unbekannter Art, suchen können, die sich bisher wegen ihrer Geringfügigkeit dem Nachweis entzogen.

Wenn uns die Arbeit einer kurzen Reihe von Tagen der Lösung dieser und ähnlicher experimenteller Aufgaben in überraschender Weise genähert und uns jedenfalls schon die Ausarbeitung einer für Jeden zugänglichen, bequemen und eleganten Methode der Metalldestillation im leeren Raume ermöglicht hat, so verdanken wir dieses günstige Ergebniss wesentlich dem Zusammenwirken von drei neuen Hilfsmitteln, theils theoretischer, theils technischer Art, deren Bedeutung indessen weit über den Rahmen dieser Untersuchung hinausgeht, und die darum eine kurze Beschreibung in erster Linie wohl verdienen.

1. Das Sieden im Vacuum als Atmosphärenbildung.

Untersuchungen, aus welchen sich die beim Sieden im Vacuum herrschenden Regelmässigkeiten mit grösster Schärfe ergeben¹⁾, führen zu der bemerkenswerthen Consequenz, dass die Ueberwindung des atmosphärischen Luftdrucks beim Sieden einer Substanz etwas zwar unter gewöhnlichen terrestrischen Bedingungen stets Erforderliches, aber trotzdem für das Wesen des Siedephänomens ganz Nebensächliches ist. Um nicht zu sehr von der alten einseitigen Anschauungsweise, die das Sieden als Ueberwindung des atmosphärischen Drucks definiert, abzuweichen, kann man auf Grund der citirten Untersuchungen einstweilen die Definition, wonach das Sieden in einer »Atmosphärenbildung« besteht, gleichviel ob nebenher auch noch der Luftdruck zu überwinden ist oder nicht, als durch obige Arbeit streng experimentell

¹⁾ F. Krafft, diese Berichte 32, 1623 [1899].

bewiesen und als die bis auf Weiteres umfassendere Definition betrachten. Es wird also bei Anwendung eines der üblichen Destillationsapparate die mit Sieden oder gleichbedeutend mit Destilliren einer Flüssigkeit bezeichnete Operation sich — vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit auch im Vacuum noch als solche existenzfähig ist — ganz unabhängig vom Luftdruck stets unter denselben Erscheinungen, wie auch unter diesem, vollziehen: die Flüssigkeit wird zunächst langsam verdampfen und dabei äusserst verdünnte Dämpfe abgeben; mit steigender Temperatur wird die Dichtigkeit der Dämpfe durch immer rascheres Nachströmen von Molekülen mehr und mehr zunehmen und, wenn für einen seitlichen Abfluss gesorgt ist, schliesslich einen solchen Grad erreichen, dass die nachströmenden Dämpfe die über ihnen befindliche Dampfschicht — die man als eine gesättigte bezeichnen darf, wengleich kein Druck darüber zu lasten scheint — nicht wesentlich mehr comprimiren, sondern nur noch in den seitlichen Abfluss und in den Condensator drängen können. So lange nun dieser Destillationsprocess durch Wärmezufuhr fortgesetzt wird, bleibt, wie in der citirten Abhandlung gezeigt worden ist, die Temperatur der in leeren Räumen siedenden Flüssigkeit, wie auch der darüber befindlichen Dampfsäule, völlig constant, und lässt sich bei hochmolekularen oder schwerer flüchtigen Substanzen, die das Phänomen in seiner Vollständigkeit schon bei niedrigen Dampfsäulen und mittleren oder hohen Temperaturen zeigen, mit der gleichen Leichtigkeit bestimmen, wie die Siedetemperatur unter gewöhnlichem Druck. Dasselbe Ergebniss hinsichtlich Dampfdichte und Siedetemperatur wird durch Sieden unter Rückfluss bis zu einer bestimmten Steighöhe erzielt.

Dass die so bestimmte Siedetemperatur im Vacuum in hohem Grade von der Steighöhe der Dämpfe beeinflusst wird, geht aus den Mittheilungen und Erörterungen der genannten Abhandlung klar und deutlich hervor.

Jedenfalls kann Jedermann aus jener vor drei Jahren erschienenen Arbeit den Schluss ziehen, dass alle Metalle, die sich im Vacuum zu einer Flüssigkeit schmelzen lassen, wie eine jede Flüssigkeit zunächst Verdampfungserscheinungen zeigen müssen, die immer lebhafter werden und zuletzt in ein ganz normales Sieden, im Sinne der obigen Definition, übergehen. Diese Siedetemperaturen können freilich manchmal so hoch liegen, dass die bisherigen Anstrengungen, sich ihnen zu nähern, bei genauerem Zusehen sich als machtlos erweisen.

2. Destillationsgefässe aus Quarzglas.

Zum Besitz einer wesentlich vervollkommneten Auffassung des Siede- oder Destillations-Processes kam der weitere glückliche Umstand,

dass uns in den neuerdings mit grosser Vollkommenheit angefertigten Quarzglasgefässen und in den elektrisch geheizten Oefen technische Hilfsmittel zur Verfügung standen, mit denen die bescheidenen Mittel der früheren Arbeiter auf dem Felde der Metalldestillation sich kaum vergleichen lassen.

Das in den Handel gebrachte Quarzglas unterscheidet sich vom gewöhnlichen Glase, dessen vollkommene Durchsichtigkeit es theilt, sehr wesentlich durch seinen um etwa 800' höher liegenden Erweichungspunkt, vor allem aber durch seine fast vollkommene Unempfindlichkeit gegen alle, auch die grössten Temperaturunterschiede; ein weiterer Vortheil besteht in seiner geringen Wärmeleitungsfähigkeit. Das einfache Experiment, dass man einen Tiegel aus Quarzglas in der Gebläseflamme zu heller Weissgluth erhitzt und in das weissglühende Gefäss Wasser giesst, ohne dass es im Geringsten Schaden leidet, wird den Zuschauer stets in Erstaunen versetzen; und dass diese Unempfindlichkeit bis zu den tiefsten Temperaturen hinabreicht, beweist die schon erprobte Zuverlässigkeit sogen. Dewar'scher Gefässe aus Quarzglas, deren allerdings einstweilen beträchtlicher Werth im häufigen Gebrauche durch ihre Haltbarkeit gegenüber den gewöhnlichen Glasgefässen sehr bald dürfte ausgeglichen sein; man hat im Quarzglas ferner ein vorzügliches Material für Luftthermometer und manches Aehnliche.

Diese allgemeine Charakteristik der neuen Quarzglasgefässe macht nun ihre Verwendbarkeit zur Destillation der zahlreichen Metalle, welche das Quarzglas nicht angreifen, im leeren Raume ohne Weiteres verständlich. Man kann nach unseren bisherigen Erfahrungen zunächst fast uneingeschränkt bis zu Temperaturen von 1200° in grösseren und kleineren Gefässen aus Quarzglas, die evacuirt sind, Destillationen von Metallen vornehmen, deren ganzer Verlauf bis in die kleinsten Details sichtbar ist; und auch zwischen 1200—1400° kann man noch mit gewissen Einschränkungen hinsichtlich Gefässgrösse und Substanzmenge vollkommen sichere und rasch verlaufende Beobachtungen über die Verflüchtigung beispielsweise der edleren Metalle anstellen. Ein weiterer, besonders grosser Vortheil für die Metalldestillation ist aber der, dass man das Destillationsgefäss in jedem beliebigen Momente zur Vornahme irgend einer Manipulation abkühlen lassen kann, wobei nur Erstarren des Metalls meistens zu vermeiden ist; hat man dann die gewünschte Manipulation ausgeführt, beispielsweise einen Beschlag von Cadmium oder Zink, von Blei oder Silber in der Vorlage bei Vorversuchen weitergetrieben, so bringt man das Gefäss wieder direct in die vorher benutzte constante Wärmequelle, den elektrischen Ofen, und hat dann zwei oder drei Minuten nach Beginn der Unterbrechung die verlassene Temperatur von bei-

spielsweise 600° oder 1200° auch schon vollkommen genau wieder erreicht.

Eine noch offene Frage ist es, ob nicht grössere Quarzglasgefässe beim Erstarren gewisser, darin geschmolzener Metalle häufig in ähnlicher Weise springen dürften, wie das etwa bei gewöhnlichem Glas, in welchem man geschmolzenes Hartparaffin erstarren lässt, der Fall ist; indessen wird man sich auch hiergegen, auf Grund der guten Eigenschaften des Quarzglases, schon durch Warmhalten des Condensationsraumes und nachheriges Herausschmelzen des Metalls stets schützen können. Quarzglasschliffe — mit denen man das Destillationsgefäss leicht an ein- oder auf-gepasste Glasschliffe mittels geeigneter Fettung (in warmen Räumen 2 Th. weisses Wachs, 1 Th. Wollfett) vollkommen vacuumdicht anschliessen kann — darf man beim Herausschmelzen des Metalls rücksichtslos selbst bis zu sehr starkem Glühen erhitzen, denn sie springen dabei nicht und deformiren sich bei einiger Vorsicht auch nicht. Um Oxydbildung und Angreifen des Quarzglasgefässes zu vermeiden, wird in den meisten Fällen, wo Gefahr droht, Einlassen von Kohlendioxyd oder Stickstoff aus einem Syphon, statt der atmosphärischen Luft, vollkommen genügen. Das Manipuliren mit glühenden Destillationsgefässen ist auch nicht schwierig, denn man kann sie z. B. beim Herausschmelzen des Metalls mit nassen Asbesthandschuhen anfassen oder zwischen nasse Asbestpappe einklemmen, und muss das geschmolzene Metall nur rasch über die kalte Stelle fliessen lassen, um Erstarren zu vermeiden. Kurz, die Quarzglasgefässe sind, bei sachkundiger Handhabung und wenn man ihre Schwerzerbrechlichkeit berücksichtigt, vielleicht die ausdauerndsten Gefässe, über die man verfügt: es sind die so lange vermissten Gefässe des Arbeitens bei hohen Temperaturen und bei grossen Temperaturdifferenzen in sehr zahlreichen Fällen, besonders da, wo Platin versagt.

Mit den beschriebenen Vortheilen geht auch derjenige Hand in Hand, dass beispielsweise der obere oder untere Theil des Gefässes in einem Abstand von wenigen Millimetern von einer stark glühenden Stelle in die kalte Luft ragen oder abgekühlt werden darf, da ein Temperaturunterschied unmittelbar benachbarter Stellen von 1000° und darüber — für den Versuch vielleicht eine Nothwendigkeit — dem Gefässe selbst nicht im Geringsten schadet.

Wir haben uns für die nachfolgenden Beobachtungen einstweilen zweier Gefässtypen bedient, von denen der Erstere zum Verdampfen und Ueberdestilliren der bisher untersuchten Metalle benutzt wurde, und zwar in einer grösseren, dünnwandigen Form (Fig. 1) und in einer engeren, röhrenförmigen und starkwandigen (Fig. 2). Die Erstere wurde wiederholt und ohne im allergeringsten zu leiden bis 1200° benutzt, Letztere ist, wenn dickwandig genug, mit Sicherheit bis 1400°

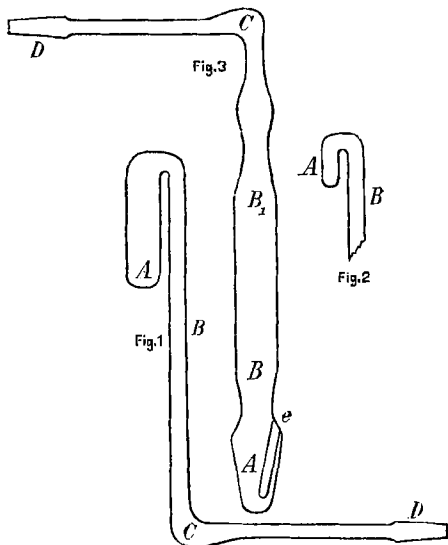
brauchbar; beide wurden von unten in den Heizraum des elektrischen Ofens eingeführt. In diesen Gefässen haben wir nur kleinere Metallmengen (1—5 g) auf Verdampfen und Sieden geprüft und die Heiztemperatur stets ausserhalb neben den bei *A* befindlichen Metallen und 1—2 Millimeter vom

Quarzglas entfernt, gemessen. Der zweite Gefäss-typus ist ein langes Siederohr (Fig. 3), in dessen Siedegefäss ein enges, unten geschlossenes Quarzglasröhrchen *e* eingeführt ist, welches ein Thermoelement aufnimmt, sodass man auf diese Weise die Temperatur eines bei Gelb- oder Weiss-Gluth siedenden Metalls durch eine Galvanometerablesung kaum weniger bequem und nicht viel weniger genau bestimmen kann, wie die Temperatur des siedenden Aethers oder Alkohols durch ein eintauchendes Quecksilberthermometer; dieses Quarzglasrohr (Fig. 3) wurde von oben in den cylin-

drischen Heizraum gebracht und je nach der gewünschten Steighöhe für die Dämpfe des siedenden Metalls mehr oder weniger tief, beispielsweise bis *B* oder bis *B*₁, in den elektrischen Ofen eingesenkt. Bei Besprechung der einzelnen Versuche wird unten auf diese Quarzglasgefässe zurückzukommen sein.

3. Destillation im elektrisch geheizten Laboratoriumsofen.

Ein Auf- und Absteigen in der grossen Temperaturscale von 14⁰—1400⁰, von der Zimmertemperatur bis zur Haltbarkeitsgrenze des evacuirtten Quarzglasgefässes, binnen wenigen Minuten und mit einer bis auf wenige (2—3) Celsiusgrade möglichen Treffsicherheit, eine fast beliebig lange constante Einstellung auf jede Temperaturhöhe — fast ohne dass der Arbeiter die hohe Temperatur spürt, mit der er operiren muss, vermag man doch einen nur wenige Centimeter seitwärts von dem glühenden Heizraume und oberhalb derselben befindlichen, gefetteten Schliiff durch Umwickeln mit einem befeuchteten Leinwandstreifen und Unterlegen von etwas nasser Asbestpappe



Quarzglasgefässe zur Metalldestillation
($\frac{1}{4}$ der natürlichen Grösse).

stundenlang gegen die Schmelzung des Fettes, welches das Vacuum des Kathodenlichts mit voller Sicherheit garantirt, zu schützen — das sind die Bequemlichkeiten und Vorzüge dieser neuesten, überaus billigen Heizmethode¹⁾, von der wir bei der Vacuumdestillation der Metalle den ausgiebigsten Gebrauch machen konnten. In wie beschränkter Weise die älteren Heizmethoden für hohe Temperaturen im Laboratorium mit diesem Apparate noch zu concurriren vermögen, wird Jedem, der den elektrischen Laboratoriumsofen arbeiten sieht, so klar entgegnetreten, dass es genügen dürfte, Einrichtung und Benutzung dieses Ofens für Destillationszwecke hier kurz anzugeben.

Der Haupttheil des in jeder beliebigen Stellung benutzbaren Ofens ist bekanntlich ein Porzellancyylinder, welcher mit sehr dünnem Platinblech (Gewicht auf 1 Quadratdecimeter etwa 1.5 g; Stärke 0.007 mm) in der Art spiralförmig umwickelt ist, dass zwischen den einzelnen Windungen ein Zwischenraum von nur wenigen Millimetern Breite unbelegt bleibt. Lässt man den elektrischen Strom dieses Platinblech durchlaufen, so wird fast alle vom Strom entwickelte Wärme in Folge des festen Anliegens sofort an das Porzellanrohr abgegeben. Die Regulirung des Stromes und damit auch der Temperatur geschieht fast mühelos und äusserst prompt mittels Vorschaltwiderstandes.

Der zu unseren Versuchen dienende vertical verschiebbare Röhrenofen *O* von W. C. Heraeus war in einer aus der beigesetzten Fig. 4 leicht ersichtlichen Weise an einem Gestell *S* befestigt und an zwei Drahtseilen aufgehängt, sodass er mit der Kurbel *K* leicht auf und ab bewegt und in jeder Höhe festgestellt werden kann. Diese Einrichtung ermöglicht es, einen beliebigen Apparat in aller Ruhe unter oder über dem Ofen zusammensetzen und dann den Ofen mittels der Kurbel hinab- oder herauf zuwinden, sodass der Apparat sich in irgend einer Höhe des Ofens befindet. Dieser kann schon vorher angeheizt werden und ist zur Verhinderung der Luftcirculation oben oder unten mit einer Glimmerplatte verschlossen, durch die sich alles bequem, eventuell mit Hülfe einer am anderen Ende befindlichen Glühlampe, beobachten lässt.

Wir haben uns zunächst in einer ersten Versuchsreihe an zweckmässig herausgegriffenen Elementen einen raschen Ueberblick über die im Einzelfalle für Verdampfen und Sieden erforderlichen Lufttemperaturen des cylinderförmigen Heizraums, also wenn man will, über die Badtemperaturen, verschafft; es war dieses der Fall für Selen, Tellur, Cadmium, Zink, Antimon, Wismuth, Blei, Silber, Kupfer, Gold. Dabei handelte es sich um möglichst angenäherte Feststellung der Lufttemperaturen, bei denen diese Elemente aus dem geschlossenen

¹⁾ D. R.-P. 142152.

kürzeren Schenkel *A* eines Quarzglasgefäßes wie Fig. 1 oder 2 in den offenen, mit der Quecksilberpumpe verbundenen Schenkel nach *B* hinüberdampfen oder destillieren. Um nun jede Condensation und jeden Rückfluss der Dämpfe, sobald diese auch nur in den geringsten Spuren

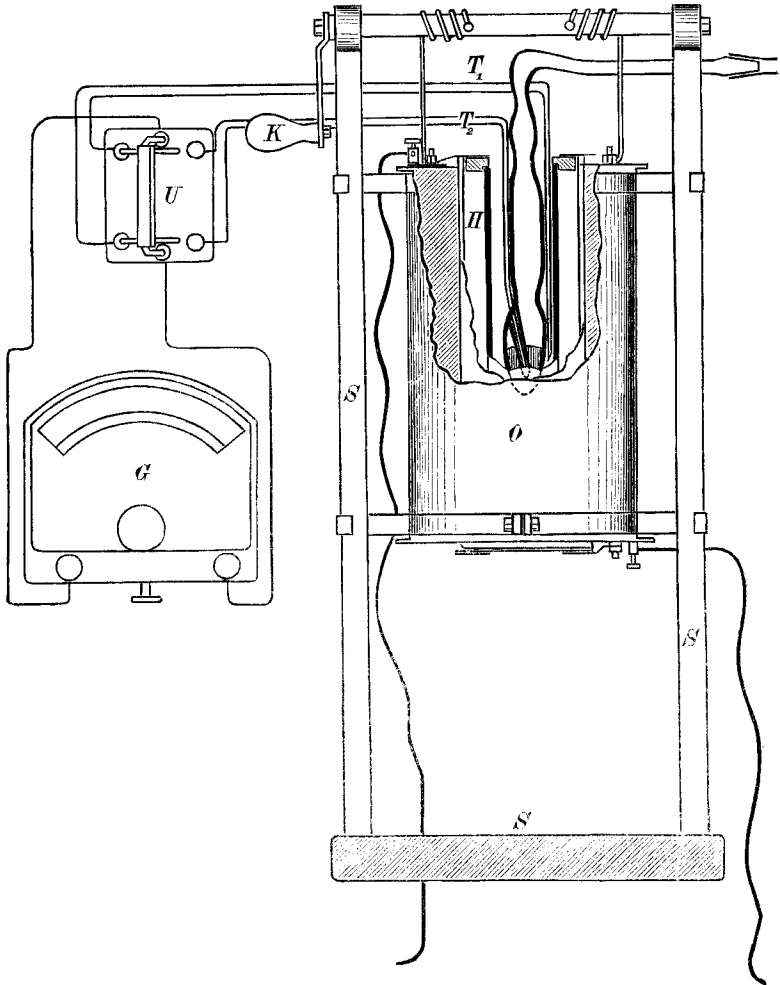


Fig. 4.

aufzutreten, an den Wänden des Quarzgefäßes zu vermeiden und dieselben sofort in den längeren, offenen Schenkel oder dessen Condensationsraum *C* hinüberzutreiben, führt man das Verdampfungsgefäß von unten in den oben mit einer Glimmerplatte geschlossenen Heizraum ein, resp. lässt den Ofen über das darunter aufgestellte Gefäß

hinabsinken, sodass die Temperatur des Letzteren von der Stelle *A*, wo sich das geschmolzene Metall befindet, nach oben hin stetig zunimmt, um 10—60° und darüber. Man hat dann einen Verdampfungs- oder Destillations-Apparat, in welchem nicht die geringste wägbare Substanzspur sich an den aufsteigenden Wänden condensiren kann, vielmehr der Dampf unverzüglich im Absteigerrohr bis neben das Verdampfungsrohr, an die Stelle *B*, in der Regel noch etwas unter dieselbe, bei flüchtigen Beimengungen aber noch bedeutend tiefer getrieben wird. Eine solche Versuchsanordnung ist, wenn es sich hauptsächlich um Uebertreiben der verdünnten oder gesättigten Dämpfe einer Substanz handelt, eine geradezu ideale zu nennen, denn von irgend welchem den regelmässigen Verlauf des Processes oft so sehr störenden Rückfluss oder irgend welcher Condensation an den aufsteigenden Wänden ist hier absolut nichts zu bemerken. Die Temperaturdifferenz zwischen den verschiedenen Theilen des Siedearrappats kann man durch Höher- oder Tiefer-Winden des Ofens zu einer grösseren oder kleineren machen, auch jeder Zeit durch ein oder zwei Thermelemente auf's genaueste messen.

Bei der zweiten Versuchsreihe, die nachstehend mitgetheilt wird, kam es im Gegentheil darauf an, die Temperatur des unter Rückfluss siedenden Metalls selbst festzustellen, theils um die Siedetemperatur desselben in Apparaten von der betreffenden Steighöhe zu ermitteln, theils aber auch um den gesetzmässigen Wechsel der Siedetemperatur zugleich mit wechselnder Steighöhe der Dämpfe wiederholt in einer Operation beobachten zu können. Auch in diesem Falle wurde der Ofen in verticaler Stellung benutzt, diesmal aber die untere Oeffnung des Porzellancylinders mit der Glimmerplatte verschlossen und das Siederohr von Quarzglas, Fig. 3, über dem Heizraum aufgehängt, sodass durch Aufwinden des Ofens grössere oder kleinere Längen des Siederohrs erwärmt werden konnten, dabei aber die äussere Temperatur um dasselbe von unten nach oben um ein Gerings abnahm. An der Stelle, wo das Quarzglasrohr aus dem Heizraum, den man für hohe Temperaturen übrigens auch oben mit zurechtgeschnittenen Glimmerplättchen verdecken kann, herausragt, pflegen sich die glühenden Metalldämpfe zu condensiren, falls nicht unnöthig stark überhitzt wurde; diese Condensation ist mühelos zu verfolgen und in diesem Falle ein Ueberdestilliren wegen der ganz oben relativ enormen Abkühlung des Quarzglasrohrs fast ausgeschlossen, sodass der Versuch mit verhältnissmässig kleinen Metallmengen, sehr bequem schon mit 20—30 g, ausgeführt werden kann.

Die beigegebene Fig. 4 (S. 1697) zeigt die apparative Zusammenstellung, in der man die Siedetemperatur eines Metalls, mit beliebiger Regulirung der Steighöhe, scharf bestimmen kann. Dabei ist T_1 dasjenige

Thermoelement, mit dessen Hülfe die Heiztemperatur aussen neben dem Quarzglasrohr gemessen wird, während das zweite Thermoelement T_2 sich in dem in's Siedegefäss eingelassenen engen Quarzglasröhrchen (e der Fig. 3) befindet und die Temperatur des im Vacuum schmelzenden, verdampfenden oder siedenden Metalls jederzeit abzulesen gestattet. Die langen (auch theilweise durch Leitungsdraht ersetzbaren) Drähte (aus Platin und aus Platin-Rhodium) dieser beiden Thermoelemente gehen, wie auf der Fig. 4 unter Verkürzung dieser Drähte nur schematisch gezeichnet ist, zum Umschalter U , sodass man mit Hülfe desselben Galvanometers G die äussere (T_1) oder die innere (T_2) Versuchstemperatur ermitteln kann.

Wenn die Fig. 4 auch nur die Anordnung der zweiten Versuchsreihe mit Benutzung des Gefässes Fig. 3 zeigt, so ist nach dem Gesagten doch ohne Weiteres verständlich, wie gearbeitet wird, wenn man mit den Destillationsröhren Fig. 1 oder 2 beobachtet. Diese letzteren Gefässe werden wie bemerkt nicht von oben, sondern von unten in den elektrischen Ofen eingeführt, indem man sie unter demselben aufstellt und dann den Ofen herablässt. Auf diese Weise sind sämtliche Beobachtungen der ersten Versuchsreihe gemacht worden, deren Besprechung nunmehr folgt.

4. Versuche mit Messung der Luftbadtemperatur bei Metalldestillationen in Quarzglas.

Für praktische Zwecke kam vor allem die Frage in Betracht, ob das gegen Alkalien und andere Oxyde, wie auch gegen geschmolzene Salze in höherer Temperatur äusserst empfindliche Quarzglas sich gegen glühende aber möglichst oxydfreie Metaldämpfe bei Luftabschluss vollkommen widerstandsfähig erweisen werde; auch die Frage erschien wichtig, bis zu welchen Hitzegraden ein auf das Vacuum des Kathodenlichts evacuirtes, ziemlich dünnwandiges Quarzglasgefäss für Destillationszwecke brauchbar ist. Die nachstehenden Versuche zeigen nun, dass bei vorsichtiger Behandlung, beispielsweise sorgfältigem Abwischen alkalischer Fingergriffe von den Aussenwänden, in einem Quarzglasgefäss eine grössere Zahl von Destillationen solcher Metalle, die das Siliciumdioxyd nicht angreifen, durch den geschickten Arbeiter möglich ist, ohne dass dieselben an dem Gefäss auch nur die geringste Spur hinterlassen. Die erforderlichen Maassnahmen überschreiten nicht dasjenige, was jeder gute Analytiker bei der Instandhaltung seiner Gefässe täglich befolgt; die Reinigung der Quarzglasgefässe nach dem jedesmaligen Gebrauch geschieht mittels Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser, gegen welche sie auch beim andauernden Kochen ganz unempfindlich sind, worauf man wiederholt mit Wasser und mit Alkohol ausspült und unter Erwärmen drei

bis vier Mal an der Wasserluftpumpe behufs Trocknens evacuirt. Ist die Wasserluftpumpe mit einem Vacuumreservoir (einer grossen evacuirten Flasche) verbunden, so kann man auch grössere Apparate durch mehrmaligen Anschluss an das Letztere in zwei bis drei Minuten vollkommen trocknen. In den so vorbereiteten Quarzglasapparat wird das unmittelbar vorher zerkleinerte Metall eingebracht, nach dem Anschluss an die continuirlich wirkende Wasserquecksilberluftpumpe evacuirt und vermittelst des elektrisch geheizten Laboratoriumsofens ganz nach Bedarf erhitzt.

Destillation von Zink.

Zu einem ersten Versuch wurden 2 g käufliches, chemisch reines Zink in kleine Stücke zerschnitten in den Apparat Fig. 1 gebracht und, nach rascher Evacuierung desselben bis auf grünes Kathodenlicht und Hinablassen des Ofens, auf ca. 430° Lufttemperatur, bei *A*, erhitzt. Nach Verlauf von 10 Minuten hatte sich, ohne dass das Zink geschmolzen war, im absteigenden Schenkel des Destillationsgefässes bei *B* ein ziemlich starker Metallbeschlag gebildet. Dieser Beschlag wurde, nachdem der Ofen etwas in die Höhe gewunden worden war, durch eine Stichflamme zusammengeschmolzen, wobei ein Metalltropfen und eine geringe Dampfmenge im Condensationsrohr zu Boden fielen und die Quarzglasröhre bei *B* in wenigen Secunden wieder vollkommen rein erschien. Oberhalb des bei *A* befindlichen Metalls war weder im Destillationscylinder, noch in dem Absteigerrohr die geringste Spur von abgesetzter Substanz an den inneren Gefässwänden sichtbar. Es wurde unter jedesmaliger Einstellung des Ofens auf immer tiefere Temperaturen dieser Sublimationsversuch noch 5–6 Mal wiederholt und dabei eine zwar begreiflicherweise immer langsamere, aber stets gleich deutlich wahrnehmbare Sublimation beobachtet. Beim Vacuum des Kathodenlichtes ist die Sublimationsgeschwindigkeit des Zinks noch bei 300° eine so grosse, dass an der Beschlagstelle *B* in wenigen Secunden eine kaum durchscheinende Metallhaut entstanden war. Von den 2 g Zink, die in den Apparat gebracht worden waren, hatte sich inzwischen die grössere Hälfte verflüchtigt, sodass das bei 300° noch recht rasch wegsublimirende Metall zweifelsohne frei von leichter flüchtigen Beimengungen gewesen ist. Ueberzeugt, dass das Zink auch noch bei tieferen Temperaturen als 300° im Vacuum flüchtig ist (vergl. Demarçay, l. c.), verwandten wir nunmehr den Rest des Metalls zur Aufsuchung des ungefähren Siedepunkts des Zinks im Vacuum, bei welchem rasche Destillation unter all' den Erscheinungen eintritt, die man auch unter gewöhnlichem Druck beim Sieden einer Flüssigkeit zu sehen gewohnt ist. — Das hierzu nunmehr geschmolzene Zink kam bei wesentlich stärkerem Erhitzen in immer raschere, deutlich sichtbare Verdampfung,

und als die Lufttemperatur neben *A* bei 640° angelangt war, erfolgte eine rasche, in 2—3 Minuten beendigte Destillation des schliesslich noch übrigen Metalls. — Der ganze, das Verhalten des Zinks deutlich veranschaulichende Versuch hatte einschliesslich aller Unterbrechungen 90 Minuten erfordert und zeigt, innerhalb wie grosser Temperaturintervalle langsame Verdampfung und flotte Destillation eines Metalls im Vacuum liegen können.

Bei einem zweiten Destillationsversuch mit Zink liess sich feststellen, dass bei einer Luft- oder Heiz-Temperatur von 640° aus dem kleinen Apparat Fig. 1 auch etwas grössere Metallmengen verhältnissmässig rasch abdestilliren. Zu dem Zweck wurden 5 g Zink in das Quarzglasgefäss gegeben, und der Apparat bis zum grünen Kathodenlicht evacuirt; gleichzeitig war der Ofen auf 640° eingestellt worden und senkte sich nun in drei Secunden über den Destillationsapparat. Die gut wirkende Quecksilberpumpe sorgte für Wiederherstellung des vor und während der Schmelzung des Zinks sich etwas verschlechternden Vacuums, indem die Temperatur der Luft bei *A* auf 640° stieg. Regelmässige Destillation des Zinks war jetzt eingetreten, sodass ungefähr jede Minute, nach jedesmaligem Aufwinden des Heizapparats, ein Tropfen silberweissen Metalls mittels der Stichflamme von der Condensationsstelle *B* heruntergeschmolzen werden konnte. Das bei *A* siedende Zink zeigte während der Destillation die eigenthümlich gezahnten Randformen, die man bei grösseren Leidenfrost'schen Tropfen zu sehen gewohnt ist, und war in deutlich vibrirender Bewegung; besonders lebhaft wurde die Erscheinung, als alles Zink bis auf einen linsengrossen Tropfen überdestillirt war, der nun mit grösster Geschwindigkeit am Boden des Siedegefässes umherrotirte und nach einigen Secunden bis auf einen sehr kleinen Destillationsrückstand (0.0024 g, eisenhaltig), welcher unbeweglich am Boden blieb, verschwunden war. An den Wänden des Gefässes wie des Absteigrohres oberhalb der Condensationsstelle *B* hatte sich nicht der geringste Anflug von Zink abgesetzt, dies war durch die nach der Höhe und der Mitte des Ofens zu steigende Temperatur vollkommen verhindert worden, und dieses Bild des reinen Destillationsgefässes zeigte sich auch bei den nachstehenden Versuchen. Die Rectification der 5 g Zink aus dem kleinen Apparat hatte nur 30 Minuten gedauert, trotz häufiger Unterbrechungen zum Herunterschmelzen des Condensats, sodass sich mit Hilfe unserer Methode in einem grösseren Quarzglasapparat selbst Kilogramme Zink in kurzer Zeit bei constanter Heiztemperatur werden destilliren lassen.

Destillation von Cadmium.

Nachdem das mit 3.5 g Cadmium beschickte Gefäss Fig. 1 bis auf das Vacuum ausgepumpt war, wurde es durch Herablassen des

gleichzeitig vorgewärmten elektrischen Ofens angeheizt. Als das Thermelement neben dem geschmolzenen Metall 322° zeigte, hatte sich im Absteigrohr bereits ein reichlicher Metallbeschlag gebildet. Als der Ofen nach 10 Minuten, nachdem die Temperatur 408° erreicht hatte, aufgewunden wurde, liessen sich von der Condensationsstelle bereits einige kleine Tröpfchen hinabschmelzen. Bei allmählich gesteigerter Temperatur wurde der Verdampfungsprocess immer lebhafter, und als nach weiteren zwanzig Minuten die Aussentemperatur bei 448° angelangt war, begann eine langsame Destillation; diese war nach 5 Minuten mit der Aussentemperatur 455° richtig im Gange. Behufs Beschleunigung der Destillation wurde die Lufttemperatur neben dem Cadmium noch bis 474° gesteigert, wodurch Rotation des Metalls — das Leidenfrost'sche Phänomen — und rasches Ueberdestilliren der Hauptmenge des Cadmiums eintrat. Dasselbe war in zwanzig Minuten, eine Stunde nach Beginn des Versuchs, vollständig, unter Hinterlassung eines sehr geringen blasigen Rückstands, überdestillirt. Es zeigt also auch das Cadmium in leeren Räumen eine immer raschere Verdampfung und schliesslich ganz normales Sieden; und wie beim Zink kann man diese Erscheinungen im Quarzglasgefäss schon an sehr kleinen Substanzmengen recht bequem verfolgen, besonders wenn man einen kleinen Spiegel in schräger Stellung unter den Ofen legt.

Destillation von Selen und Tellur.

Das Selen muss als eine im Vacuum des Kathodenlichts verhältnissmässig leicht flüchtige Substanz bezeichnet werden, da einige Gramme desselben im Apparat Fig. 1 bei einer äusseren Heiztemperatur von 380° , aussen neben dem Selen gemessen, rasch überdestillirten.

Das Tellur verdampfte und siedete im Vacuum gleichfalls auffallend tief. In das Quarzglasgefäss Fig. 1 waren 2.4 g gepulvertes Tellur eingefüllt. Um 3 Uhr wurde der bis auf grünes Kathodenlicht evacuirte Apparat durch den hinabgesenkten elektrischen Ofen langsam erwärmt. Die Aussentemperatur neben dem Tellur war um $3^{\text{h}} 12'$ auf 430° gestiegen, und bei *B* zeigte sich schon ein starker Beschlag, der durch eine Stichflamme zu dunkeln Tröpfchen zusammenschmolz. Um $3^{\text{h}} 15'$ hatte sich die Temperatur auf etwa 450° erhöht, und das Tellur war zusammengeschmolzen, während die rasche Beschlagbildung fort-dauerte. Bis $3^{\text{h}} 35'$ war die Heiztemperatur bei 458° verblieben; zwar konnten wiederum einige Tellurtropfen bei *B* hinuntergeschmolzen werden, das Tellur schien auch in Bewegung, ein energisches Sieden war aber noch nicht eingetreten. Daher wurde die Temperatur unter fortwährender Beobachtung des Tellurs behutsam gesteigert und war um $3^{\text{h}} 56'$ neben *A* bei 535 — 540° angelangt; die immer noch rückständige Hauptmenge der Substanz gerieth jetzt in sehr starke Ver-

dampfung, und ein krystallinisch erstarrter Tellurpfropfen versperrte etwas unterhalb *B* das Absteigrohr. Er wurde unter kurzer Unterbrechung des Versuchs nach Aufwinden des Ofens alsbald mit der Stichflamme heruntergeschmolzen. Um 4^h 5' war die Heiztemperatur 550°, das Metall in ziemlich lebhafter Bewegung und neue Pfropfenbildung bei *B* eingetreten, die wiederum beseitigt wurde. Um 4^h 15' war die Temperatur langsam bis auf 555° gestiegen und ein dritter, recht grosser Pfropfen entstanden. Um 4^h 21' war alles Tellur bis auf einen sehr kleinen Rückstand überdestillirt, also 25 Minuten nach Beginn des Siedens der noch vorhandenen ca. 2 g Tellur. Ohne die Pfropfenbildung, welche indessen das lebhaftes Sieden bei der Lufttemperatur von 550° sehr deutlich documentirte, würde das Ueberdestilliren aus dem kleinen Apparat nicht die Hälfte der Zeit erfordert haben. Der Versuch zeigt übrigens wiederum, mit wie kleinen Substanzmengen im Quarzgefäss und im elektrischen Ofen die Heiz- oder die Siedetemperatur einer Substanz noch mit voller Sicherheit gesucht werden kann.

Destillation des Bleis.

Da für Blei auch im Vacuum eine hohe Siedetemperatur erwartet werden konnte, benutzten wir in diesem Falle für einen ersten Versuch ein starkwandiges, enges Schenkelrohr (Fig. 2), in dessen geschlossenen Schenkel von etwa 4 cm Länge 1.2 g Stangenblei nebst einem Kohlesplitter eingebracht waren. Zwanzig Minuten nach dem Anwärmen des evacuirten Rohres war die Lufttemperatur neben *A* auf 800° gestiegen und bei *B* bereits ein ziemlich dichter Beschlag entstanden; 5 Minuten später waren 1000° erreicht, und es liess sich nach theilweisem Aufwinden des Ofens vermittelst einer Stichflamme feststellen, dass der noch dichter gewordene Beschlag schwer flüchtig war und mindestens zum grössten Theil aus Blei bestand.

Die Ofentemperatur wurde nunmehr vorsichtig gesteigert, und es konnte nach 10 Minuten bei 1070°, neben *A* gemessen, die rasche Bildung zahlreicher feinsten Tröpfchen an der Condensationsstelle *B* beobachtet werden. Um 10^h 50', nach weiteren fünf Minuten, bei 1100° Luftbadtemperatur, nahmen die kleinen Bleitröpfchen rasch Stecknadelkopfgrosse an — das Blei bei *A* war also nicht mehr weit vom Sieden entfernt. In der That zeigte um 10^h 56' das auf dem glühenden Blei aufschwimmende Kohlesplitterchen, bei einer Aussentemperatur von 1160°, stürmische Bewegung des Metalls an; bei langsam gesteigerter Erhitzung bis 1180° und lebhafter Destillation fiel um 11^h ein Bleitropfen in den kalten unteren Theil des Absteigerohrs hinab und als, nachdem die Temperatur während einiger Minuten ungefähr auf dieser Höhe verblieben und weiteres Blei von der recht heissen Con-

densationsstelle hinabgeflossen war, der elektrische Ofen aufgewunden wurde, war das Schenkelrohr bis auf den kleinen Kohlesplitter vollkommen leer. Das Blei wird sich somit aus Quarzglasgefässen, die es wenn oxydfrei nicht angreift, im Vacuum noch ganz bequem selbst kilowise bei constanter Heiztemperatur destilliren lassen.

Viel schwerer flüchtig als das Blei ist das Zinn, da es bei einem bisher nicht weiter verfolgten Versuch im Gefäss Fig. 1 selbst bei 1100° noch nicht die geringste Verdampfung zeigte; lediglich Blasenbildung war am Boden des geschmolzenen Zinns zu beobachten, und die platzenden Blasen schleuderten feine Zinnröpfchen gegen die Gefässwand, die im Uebrigen vollkommen blank war; bei *B* war aber kein Beschlag entstanden. Durch seine Schwerflüchtigkeit nähert sich Zinn offenbar dem Silicium und Kohlenstoff.

Destillation des Antimons.

Der evacuirte Apparat Fig. 1, mit 3.5 g Antimon, wurde um $3^h 8'$ durch den vorgeheizten Ofen ziemlich rasch angewärmt. Als um $3^h 17'$ die Temperatur auf 670° gestiegen war, hatte sich bereits ein reichlicher Beschlag gebildet. Derselbe wurde mit der Stichflamme hinabgetrieben und sodann um $3^h 25'$ constatirt, dass bei der auf 605° erniedrigten Heiztemperatur nur ein geringer Beschlag auftrat. Die sodann bis $3^h 29'$ auf 762° gesteigerte Lufttemperatur liess bereits rasch feine Antimontröpfchen sich condensiren. Behufs Erzielung einer rascheren Destillation wurde deshalb nunmehr die untere Temperatur des Luftbades ziemlich constant auf $775-780^{\circ}$ eingestellt, worauf das Antimon verhältnissmässig rasch überdestillirte, sodass trotz mehrerer Unterbrechungen zum Herabschmelzen der sich bei *B* bildenden Metallpfropfen die Hauptmenge jetzt in etwa 20 Minuten überging; der Rückstand war verschwindend gering.

Destillation von Wismuth.

Für eine erste Destillation des Wismuths aus Quarzglas beim Vacuum des Kathodenlichts handelte es sich wie in den übrigen Fällen zunächst darum, mit Hülfe des regulirbaren elektrischen Ofens die Heiz- und damit auch annähernd die Siede-Temperatur dieses Metalls zu ermitteln. Der Versuch gestaltete sich daher im Wesentlichen wie in den vorausgehenden Beispielen. In den Destillationscylinder Fig. 1 wurden 3 g Wismuth und ein linsengrosses Kohlesplitterchen gebracht, das etwaige Oxydspuren beseitigen sollte, sich aber hernach während des Siedens durch sein Rotiren auf dem glühenden Metall als guter Indicator für dessen Siedebewegung erwies. Um $3^h 55'$ zeigte das Aufblitzen des grünen Kathodenlichts das im Apparat vorhandene Vacuum an. Das Wismuth wurde jetzt durch

den elektrischen Ofen langsam erwärmt und als die Temperatur neben dem geschmolzenen Metall um 4^h 23' auf 540° gestiegen war, konnte ein erster dunkler Anflug an der Condensationsstelle *B* beobachtet werden. Bei 750°, um 4^h 40', erschien ein etwas stärkerer, grauer, metallischer Beschlag, der bei 930° in feine flüssige Wismuthtröpfchen überging. Da bei sehr langsamer Steigerung der Temperatur bei *A* ein Sieden noch nicht beobachtet wurde, so brachten wir um 5^h 12' die Temperatur bis auf 990°, und von diesem Augenblick an liess sich reichlich Bildung zahlreicher, stecknadelkopfgrosser Wismuthtröpfchen wahrnehmen; zum effectiven, lebhaften Sieden kam der Metallfluss aber noch immer nicht. Indessen trat das Sieden ganz energisch ein, als um 5^h 18' die Temperatur der neben dem Wismuth befindlichen glühenden Luft auf 1050° gebracht wurde: ein grosser Tropfen des leicht schmelzbaren Metalls fiel von *B* aus auf den Boden *C* des Absteigrohrs. Bei einer zwischen 1045—1050° gehaltenen unteren Temperatur (neben *A*) des Luftbades dauerte die flotte Destillation des Wismuths unter Eintritt des Leidenfrost'schen Phänomens fort, und 5^h 33', also 15 Minuten nach Beginn des eigentlichen Siedens, war der letzte Tropfen der 3 g Wismuth auf den Boden des Absteigrohrs gefallen. Die Heiztemperatur war dabei constant zwischen 1045—1050° und auch das Kathodenlicht während der ganzen Versuchsdauer von 1 Stunde 38 Minuten fast unverändert geblieben.

Verdampfen von Silber, Kupfer und Gold.

Da die beschriebenen Versuche sehr rasch hintereinander ausgeführt wurden und sämmtlich annähernd dasselbe Bild darboten, war es ferner möglich, durch einige vergleichende Versuche von der wirklichen Siedetemperatur im Vacuum sowohl des relativ flüchtigen Silbers, wie auch der viel schwerer verdampfenden Metalle Kupfer und Gold mittels Beobachtung des Grades der im Quarzglasgefäss sehr deutlich sichtbaren Verdampfungserscheinungen dieser Elemente eine klare Vorstellung zu gewinnen, selbst ohne directe Ausführung der betreffenden Destillationen.

Das Silber zeigt schon in der Nähe seiner Schmelztemperatur äusserst langsame Verdampfung; bei 1200° kann man bereits ziemlich rasche Verdampfung, aber noch keine eigentliche Destillation beobachten. In ein starkwandiges Schenkelrohr (Fig. 2) wurde 1 g Silberpulver gebracht und der evacuirte Apparat um 2^h 13' durch Herunterlassen des Ofens angewärmt; um 2^h 32' waren 970° erreicht, und das Silber begann zu schmelzen. Die Temperaturdifferenz zwischen dem oberen und unteren Ende des kürzeren Schenkels *A* betrug

nur 10° . Um $2^{\text{h}} 38'$ wurden 1090° abgelesen und gleichzeitig ein deutlicher Spiegel an der Condensationsstelle *B* bemerkt; um 3^{h} war die Lufttemperatur neben *A* auf 1170° gestiegen unter fortwährendem Zunehmen des Beschlags. Um $3^{\text{h}} 8'$ liessen sich, immer noch bei 1170° , zahlreiche kleine, recht tief condensirte Tröpfchen beobachten; um $3^{\text{h}} 20'$ war die Heiztemperatur 1200° , die kleinen Silbertröpfchen waren mit der Stichflamme sehr schwer von der Condensationsstelle zu vertreiben. Um $3^{\text{h}} 42'$ war die Temperatur neben dem Silber langsam bis auf 1229° gestiegen, ohne dass die Anzeichen etwa beginnender Destillation deutlicher geworden wären. Der Versuch ergab vielmehr für diese Temperatur auch noch nichts anderes als Verdampfung und wurde, da der benutzte Ofen für noch höhere Temperaturen nicht bequem war, abgebrochen.

Ein zweiter Versuch zeigte dann sehr rasche Verdampfung des Silbers im Vacuum bei 1340° . In dem starkwandigen Schenkelrohr Fig. 2 befanden sich diesmal 1.2292 g elektrolytisches Silber, das in einem auch für höhere Temperatur bequemen Ofen um $9^{\text{h}} 35'$ langsam angewärmt wurde. Unter gleichen Beobachtungen wie früher wurden allmählich 1315° um $10^{\text{h}} 27'$ und 1329° um $10^{\text{h}} 29'$ erreicht; jetzt wurde zuerst reichliche Tröpfchenbildung an der Condensationsstelle *B* beobachtet; von $10^{\text{h}} 33'$ bis $10^{\text{h}} 38'$ war die Heiztemperatur 1340° , und der Versuch wurde sodann unterbrochen. Das Gewicht des nach *B* hinübergedampften Silbers betrug 0.0876 g; der rückständige Silberregulus wog noch 1.1416 g. Es waren also, und zwar hauptsächlich in den letzten 11 Minuten, und bei einer Luftbadtemperatur von 1315 — 1340° reichlich 7 pCt. des Silbers verdampft, und es wären zu seiner vollständigen Verdampfung etwa zwei Stunden erforderlich gewesen. Bei einer Erhöhung der Lufttemperatur auf ca. 1400° , die mit den benutzten Hilfsmitteln noch erreichbar ist, wird sich somit auch flottes Sieden des Silbers im luftleeren Raume erreichen lassen.

Das Kupfer zeigt bei 1315° nur langsame, obschon recht deutliche Verdampfung. Im kleinen Schenkelrohr Fig. 2 befand sich 1.4 g Kupfer. Das Evacuiren wurde um $2^{\text{h}} 40'$ begonnen, und als das Kathodenlicht erschien, langsam erhitzt, sodass um $3^{\text{h}} 10'$ mit 1080° die Schmelztemperatur des Kupfers erreicht war. Um $3^{\text{h}} 13'$ zeigte sich bei 1090° ein schwacher Kupferbeslag im Condensationsrohr bei *B* an ziemlich hoher Stelle. Die Temperatur war 1194° um $3^{\text{h}} 23'$, 1274° um $3^{\text{h}} 34'$ (stets neben dem langsam verdampfenden Metall bei *A* gemessen; über dem Schenkelrohr, mehr in der Mitte des elektrischen Ofens, gab ein zweites Thermolement gleichzeitig 1330° an). Um $3^{\text{h}} 38'$ hatte die Heiztemperatur neben *A* 1290° erreicht, und der Kupferbeslag im absteigenden Rohr bei *B* wurde reichlicher, war aber augenfällig geringer als beim Silber unter ganz ähnlichen Be-

dingungen; um 3^h 40' wurden 1300° abgelesen und um 3^h 50' schliesslich 1316°. Nach Abbruch des Versuchs waren an der Condensationsstelle durch die Lupe sehr kleine Tröpfchen von Kupfer, für das blosser Auge ein Spiegel, wahrzunehmen. Jedenfalls ist also das Kupfer weit weniger flüchtig als Silber, und es wird sich das regelrechte Sieden von Kupfer im Vacuum nur in Apparaten, die mit Sicherheit 1500—1600° ertragen, vornehmen lassen. Die Lösung dieser Aufgabe, nachdem sie nun einmal scharf gestellt ist, dürfte indessen keine unüberwindlichen Schwierigkeiten machen. — Das bei dem beschriebenen Versuch übergetriebene Kupfer wurde in Salpetersäure aufgenommen und nach deren raschem Verjagen mit der erhaltenen wässrigen Lösung die Proben mit Ammoniak und Ferrocyankalium ausgeführt, sodass sich die Verdampfung des Kupfers, wenn man mit der Temperatur sofort hochgeht, schon in unserem kleinen Apparat verhältnissmässig leicht und in Kürze vorführen lässt.

Das Gold ist noch wesentlich schwerer flüchtig als Silber und Kupfer, denn es zeigt im Vacuum selbst bei 1375° nur sehr langsame Verdampfung. In ein starkwandiges Schenkelrohr aus Quarzglas wie Fig. 2 wurden 0.7317 g Feingold in zerschnittenen Drahtstücken eingegeben und um 2^h 32' der evacuirtre Apparat durch den bereits vorgewärmten elektrischen Ofen ziemlich rasch erwärmt. Nach 4 Minuten war die Temperatur (neben A) 1000°, nach 5 Minuten war sie 1180° und das Gold dünnflüssig. Um 2^h 43', zwei Minuten später, wurden 1240° und nach weiteren zehn Minuten 1306° abgelesen, wo ein Hauch von Silber sich unterhalb B abgesetzt hatte. Um 3^h 12' betrug die Heiztemperatur 1354°, und es zeigte sich nun ein dunkler Spiegel, augenscheinlich Gold, oberhalb des vorgenannten. Um 3^h 16' war die Temperatur 1366°; um 3^h 17': 1370°; um 3^h 19': 1375°; der Versuch wurde nunmehr abgebrochen. Ganz unten im Condensationsrohr befand sich der fast unwägbare Silberspiegel, in verdünnter Salpetersäure sofort zergehend; dann war das Rohr eine Strecke von 5—6 mm ganz rein, und darüber hatte sich bei B das in den letzten Minuten verdampfte Gold abgesetzt. Dasselbe wurde in Königswasser gelöst, die Lösung rasch eingeengt, das verbleibende Chlorgold auf einige Cubikcentimeter verdünnt und durch Eisenvitriol das Gold ausgefällt, in genügender Menge, um einem grösseren Auditorium sichtbar zu sein, wenngleich sein Gewicht nur 1.6 mg betrug. Obwohl also das Gold selbst im Vacuum äusserst schwer flüchtig ist, und zu seiner wirklichen Destillation — die, wie der vorstehende Versuch zeigt, bisher ebensowenig wie diejenige des Kupfers hat ausgeführt werden können — Apparate erforderlich sind, die noch bei 1800° das Vacuum ertragen, lässt sich doch, da man die oben erzielten Temperaturen

noch rascher als geschehen erreichen und Quarzröhren sowie Goldmengen mit nicht so minimaler Verdampfungsfläche benutzen kann, wenigstens seine Verdampfung durch einen geschickten Experimentator schon jetzt als Vorlesungsversuch ausführen.

Wenn man nun aus den vorstehenden Messungen für die vorausichtlichen Siedepunkte von Silber, Kupfer und Gold im Vacuum des Kathodenlichts und in etwas grösseren Apparaten sich ein angenähertes Bild durch die respectiven Heiztemperaturen von rund 1400°, 1600° und 1800° machen kann, so ist es schon jetzt von Interesse, zu constatiren, dass das einwerthige Silber sich weitaus am leichtesten verflüchtigt, das dreiwerthige Gold am schwersten, während das zweiwerthige Kupfer hinsichtlich seiner Flüchtigkeit in der Mitte zwischen den beiden anderen Metallen steht.

Mit diesen Beobachtungen erreichte die vorstehende Versuchsreihe vorläufig ihr Ende, und wir wandten uns nun der noch interessanteren Aufgabe zu, die Temperatur der siedenden Metalle selbst mit Hülfe unserer Methode genauen Messungen zu unterziehen. Die nachstehenden Versuche zeigen die leichte Lösbarkeit dieser Aufgabe in vielen Fällen und eröffnen den Weg in ein weites, bisher verschlossenes Gebiet.

5. Versuche mit Messung der Siedetemperatur der in Quarzglas siedenden Metalle.

Es handelt sich in dieser zweiten Versuchsreihe, wie schon bemerkt, darum, die Siedetemperatur der Metalle im Vacuum bei constanten Steighöhen der Dämpfe festzustellen, was in dem oben beschriebenen Apparate Fig. 3 in der That für viele Metalle so leicht möglich ist, dass eine solche Bestimmung in Zukunft nicht viel mehr Arbeit verursachen wird, als beispielsweise die Siedepunktsbestimmung von Nitrobenzol oder Anilin an der Wasserluftpumpe unter vermindertem Luftdruck.

Die starke und auffallende Abhängigkeit des Siedepunktes schwer flüchtiger Flüssigkeiten im absoluten Vacuum von der Steighöhe ihrer Dämpfe ist in der oben citirten Abhandlung genau untersucht und beschrieben worden. Diese Abhängigkeit rührt zunächst daher, dass die Flüssigkeiten auch in einem sehr vollkommen evacuirtten Apparat in Wahrheit doch nicht ganz im Vacuum, sondern unter dem Druck ihrer eigenen wie vorbemerkt gesättigten Dämpfe sieden müssen, und da in der Nähe des »absoluten« Vacuums die geringsten Mehrdrucke den Siedepunkt bekanntlich stark erhöhen, findet auch dann eine beträchtliche und daher leicht messbare Erhöhung desselben statt, wenn die Dampfsäule der im Vacuum bis zum Sieden erhitzten Flüssigkeiten in einem hohen Steigrohr durch stärkere

äussere Erhitzung mehr und mehr in die Höhe getrieben wird. Das über diesen Thatsachen noch liegende Dunkel aufzuhellen, kann nicht Zweck der vorliegenden Abhandlung sein; die Mittheilung der demgemäss beobachteten Thatsachen möge vorläufig genügen.

In das oben beschriebene Rückflussrohr von Quarzglas, Fig. 3, dessen Gewicht ca. 30 g betrug, wurden 20–30 g des frisch zerschnittenen Metalls eingefüllt und das Rohr von oben in den elektrischen Ofen, dessen Heizraum unten mit einer Glimmerplatte verschlossen war, eingeführt. Ein Thermoelement befand sich in der capillaren, unten verschlossenen Quarzröhre, die 15–20 mm tief in das geschmolzene oder siedende Metall eintauchte, sodass in jedem Augenblick dessen Temperatur (die »innere Temperatur«) ebenso leicht und sicher abgelesen werden konnte, wie diejenige einer organischen Flüssigkeit mittels eines Quecksilberthermometers. Ein zweites Thermoelement befand sich ganz so, wie schon in der ersten Versuchsreihe, aussen im Heizraum neben dem bei A siedenden Metall und gab die stets etwas höhere Heiztemperatur (die »äussere Temperatur«) an. Die Versuchsanordnung ergibt sich aus der bereits oben besprochenen Fig. 4.

Heizt man nun den Ofen an, so sind anfangs ja die innere und die äussere Temperatur ganz gleich; sie steigen sodann zusammen in die Höhe, und die Differenz zwischen Innen- und Aussen-Temperatur ist nicht grösser, als das im Wesentlichen durch die Wärmeleitungsschwierigkeiten bedingt wird; nach längerem Zuwarten bei höheren Versuchstemperaturen werden sich die Differenzen auch wieder ausgleichen, vorausgesetzt, dass die nach innen continuirlich abgegebene Wärme dort nicht noch zu anderen Arbeitsleistungen verbraucht wird. In diesem Falle muss aber auch bei fortgesetztem Steigen der Aussen-Temperatur die vom inneren Thermoelement angegebene Innentemperatur wesentlich zurückbleiben und mehr oder weniger plötzlich stationär werden.

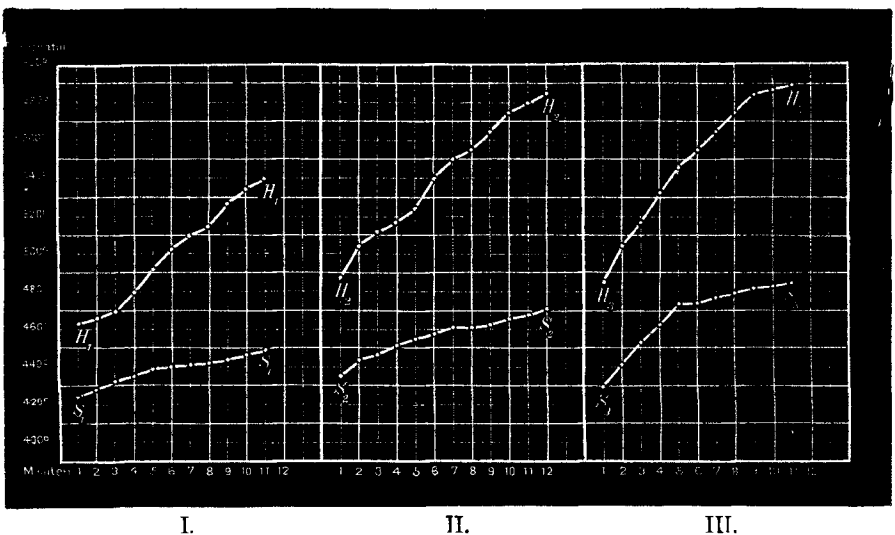
Dieses Letztere ist natürlich sehr scharf der Fall, sobald ein Metallpulver oder Metallspähne oder eine andere Substanz zum Schmelzen kommen; obwohl das äussere Thermoelement fortwährend steigende Hitzgrade anzeigt, steht das in die Quarzcapillare eingeführte innere Thermoelement dann plötzlich stille, und selbst sehr hohe Schmelztemperaturen, wie diejenigen des Kupfers, Goldes etc., lassen sich so mit der grössten Bequemlichkeit feststellen; das vollkommen durchsichtige Quarzglas gestattet zudem Verfolgung des Schmelzungsprocesses. Für die vorliegenden Versuche waren derartige Schmelzpunktsbestimmungen deshalb von Interesse, weil sie durch Wiederbeobachtung der meist ja schon recht genau festgestellten Schmelzpunkte der

Metalle im Einzelfalle gestatteten, das richtige Functioniren der Apparate zu controlliren.

Sieden des Cadmiums im grossen Quarzglasrohr.

Die erste, unter den obigen Gesichtspunkten mit wechselnden Steighöhen vorgenommene Siedepunktbestimmung wurde mit dem leicht schmelzenden und siedenden Cadmium ausgeführt, von welchem sich 24 g in dem Siedegefäss, Fig. 3, befanden. Mit dieser Beschickung wurden hintereinander drei Beobachtungen gemacht, bei denen jedes Mal der Ofen einige Centimeter höher gewunden wurde, sodass das Siederohr, welches in fester Lage aufgehängt war, jedes Mal ebenso viel tiefer in den erwärmten Ofen eintauchte und die Steighöhe der Dämpfe, die an der kalten Luftgrenze bei der nur mässigen Ueberhitzung sich alsbald condensirten, entsprechend zunahm. Wir haben diese Steighöhen nur annähernd gemessen, da eine scharfe Einstellung derselben bei diesem Versuche in Folge der rapiden Steigerung der Heiztemperatur, die auch bei fester Lage des Siede-

Siedepunkte des Cadmiums bei verschiedenen Steighöhen und Heiztemperaturen in Vacuum.



rohres eine kleine Steigerung der Dampfsäule und des Siedepunkts zur Folge haben musste, nicht stattfinden konnte; die erste Steighöhe betrug ca. 6 cm über das Niveau des siedenden Cadmiums, die zweite ca. 9–10 cm und die dritte ca. 13–14 cm. Vor allem kam es uns

darauf an, in diesem ersten Falle Verflachung der Siedecurve *S* gegenüber der rasch ansteigenden Heizcurve *H* zu constatiren; und in der That ist die Verflachung der Innentemperatur, also nahezu constantes, nur noch durch langsame Zunahme der Steighöhe ein Geringes in die Höhe gehendes Sieden des Cadmiums, trotz raschen Ansteigens der höheren äusseren Heiztemperatur aus den Curvenbildern auf S. 1710 mit Leichtigkeit zu constatiren.

Sieden des Zinks im grossen Quarzglasrohr.

Im Siederohr, Fig. 3, befanden sich 20 g reinstes, käufliches Zink, bei dessen Schmelzung die innere Temperatur längere Zeit bei 415° blieb, trotz Steigens der äusseren Temperatur. Diesmal wurde für die Siedepunktsbestimmung, um wirklich constante, den verschiedenen Steighöhen entsprechende Siedepunkte zu erhalten, ein etwas anderes Verfahren eingeschlagen als beim Cadmium: es wurde nämlich bei jeder von drei Einstellungen auf verschiedene Steighöhen — mittels Aufwindens des Ofens und dadurch bewirktes tieferes Eintauchen des Siederohrs — die Heiztemperatur neben dem Metall durch Regulirung ganz constant während 8—10 Minuten auf 714° gehalten. Das Ergebniss dieses Versuches waren völlig constante Siedetemperaturen, die das durch die Quarzcapillare geschützte, ins siedende Metall eintauchende Thermoelement scharf angab.

Heiztemperatur	Steighöhe der Metaldämpfe	Temperatur des siedenden Zinks
714°	ca. 60 mm	545°
714°	» 100 »	553°
714°	» 135 »	560°

Sieden des Wismuths im grossen Steigrohr.

Das nach Einfüllen von 28 g Wismuth in den Siedeapparat, Fig. 3, befolgte Verfahren war dasselbe wie beim Zink: nachdem das Wismuth bei jeder der drei Steighöhen in's Sieden gekommen war, wurde die Heiztemperatur, soweit die Constanz des Stromes dies erlaubte, auf die gleiche Höhe von ca. 1100° gebracht und dort einige Zeit gehalten. Es zeigte sich dann jedesmal eine wesentlich tiefere, aber völlig constante Einstellung des Siedepunktes, und zwar stieg dieser Siedepunkt, wie schon beim Zink, ziemlich gleichmässig zugleich mit der grösser werdenden Steighöhe der Wismuthdämpfe.

	Heiztemperatur	Steighöhe der Metalldämpfe	Temperatur des siedenden Wismuths
I.	1102° (während 7 Minuten) 1106° (während 5 Minuten)	ca. 60 mm	993° 995°
II.	1098° (während 4 Minuten) 1102° (während 8 Minuten)	ca. 90 mm	1013° 1015°
III.	1098° (während 12 Minuten)	ca. 135 mm	1045°

Auf die Zuverlässigkeit dieser Bestimmungen wurde nunmehr die Probe gemacht, indem der Ofen möglichst genau auf den ersten Stand, der sich sehr annähernd durch die betreffende Stellung der Kurbel fixiren liess, herabgewunden wurde. Nach Regulirung der Heiztemperatur, welche in Folge der verschiedenen Temperaturen in verschiedenen Höhen des Heizraumes erforderlich ist, war die Aussentemperatur neben dem siedenden Wismuth 1098°; und gleichzeitig zeigte das durch die Quarzcapillare geschützt in das Metall eintauchende Thermoelement die Siedetemperatur wie vorher zu 993° an. Nun wurde auch der Stand der erstmaligen Ablesung III durch Wiederheraufwinden des Ofens wiederhergestellt und nach erneuter Regulirung der Heiztemperatur auf 1098° die Siedetemperatur des Wismuths selbst abgelesen: das Galvanometer zeigte diesmal 1042° an, statt der vorher beobachteten 1045°, und bei näherem Zusehen zeigte sich in der That, dass das Kathodenlicht, und damit auch das Vacuum, wiederum eine Nuance besser geworden war als bei der ersten Ablesung.

Das Sieden eines schwer flüchtigen Metalls in Quarzglas beim Vacuum des Kathodenlichts bietet einen eigenthümlichen Anblick, indem aus dem unsichtbaren Metalldampf sich an der Condensationsstelle, da, wo sie aus dem Heizraum herausragt, ungezählte hellrothglühende Tröpfchen an der Gefässwandung absetzen, die fortwährend von zusammengeflossenen, 6—8 mm breiten, glühenden Tropfen durchfurcht werden. So gewinnt man hier bei der Condensation keineswegs den Eindruck einer Abkühlung, sondern vielmehr eigenthümlicher Weise denjenigen starker Glutherzeugung.

Sieden des Antimons im grossen Steigrohr.

Das Sieden des Antimons im Quarzglasrohr (Fig. 3) soll hier nur insofern vorläufig erwähnt werden, als dasselbe zunächst bei der schon in der ersten Versuchsreihe ermittelten Heiztemperatur eine

constante, tieferliegende Siedetemperatur des Metalls abzulesen gestattet. Im Siedegefäss befanden sich 23 g Antimon, die bei 625° schmolzen. Die Siedetemperatur stellte sich dann bei einer nur wenige Centimeter betragenden Steighöhe der Dämpfe während 5—6 Minuten auf 735° ein, als die äussere Heiztemperatur 778—780° betrug. Da der Versuch interessante Nebenerscheinungen darbietet, so wird auf denselben zurückzukommen sein.

Sieden des Bleis im grossen Steigrohr.

Unter den vorläufig geprüften Metallen, welche im evacuirten Quarzglasgefäss sehr bequem, d. h. noch unterhalb 1200°, zum richtigen Sieden gebracht werden können, besass das Blei den höchsten Siedepunkt. Da bereits Quarzglasgefässe von Halblitergrösse herstellbar sind, so wird sich indessen das Blei schon jetzt, wenn man will, kiloweise im Vacuum destilliren lassen. Es schien daher von Interesse, die letzten, für diese Arbeit vorläufig verfügbaren Stunden auf die Prüfung der Siedetemperatur dieses Metalls in Gefässen mit grösserer Steighöhe zu verwenden, und wurden dazu 27 g käufliches, zerschnittenes Stangenblei in das Siederohr gebracht. Bei der Einstellung der Dämpfe auf eine mässige Steighöhe, die diesmal jedoch etwas grösser war als in den ersterwähnten Fällen, war die äussere Temperatur neben dem siedenden Blei während etwa 5 Minuten constant 1226°, und die Siedetemperatur selbst, durch das eintauchende Thermoelement gemessen, schwankte gleichzeitig nur zwischen 1140° und 1142°. Nunmehr wurde durch Aufwinden des elektrischen Ofens die Steighöhe um 45 mm vergrössert, die Temperatur der glühenden Luft neben dem siedenden Blei wieder auf 1225° eingestellt; die Siedetemperatur des Metalls blieb jetzt während mehr als 10 Minuten bei 1172—1173°; sie lag also für die grössere Steighöhe 30° höher als für die kleinere. Der äussere Eindruck einer Bleidestillation in Quarzglas ist der eines kleinen Feuerwerks, genau wie beim Wismuth.

Es muss, da hier auf die Discussion der erhaltenen Zahlen noch nicht eingegangen werden soll, nur betont werden, dass die bei wechselnden Steighöhen beobachteten Siedepunktsdifferenzen ganz von derselben Ordnung sind, wie die in der erwähnten Abhandlung von 1899 für die mit verschiedenen Steighöhen siedenden Paraffine angegebenen Siedepunktsunterschiede. Die damalige grosse Genauigkeit kann man allerdings auf einem so neuen Gebiet, wie dem der exact durchgeführten Metalldestillation, nur annähernd verlangen. Diese angenäherte Zuverlässigkeit ist jedenfalls erreicht worden und wird sich bei der Fortsetzung dieser Versuche leicht noch erhöhen lassen.

Zur vorliegenden Untersuchung wurde die von mir modificirte v. Babo'sche Wasserquecksilberluftpumpe (diese Berichte 29, 2242 ff.

[1896]) benutzt; sie war nur durch eine offene Röhre mit den Quarzglasgefäßen verbunden, aber trotzdem ohne jede Reinigung beim letzten Versuch ebenso brauchbar wie beim ersten.

Wir wären trotz Zusammenwirkens unserer Erfahrungen doch wohl nicht im Stande gewesen, die vorstehenden schönen Versuche binnen kurzer Frist mit aller Ruhe und Bequemlichkeit durchzuführen, hätte uns nicht die Firma W. C. Heraeus die reichen Hilfsmittel ihrer Laboratorien ohne Einschränkung in dankenswerthester Weise zur Verfügung gestellt.

305. H. Thoms: Studien über die Phenoläther.

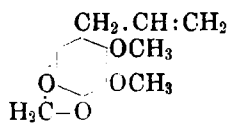
[II. Mittheilung.]

[Aus dem Pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

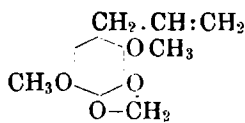
(Vorgetragen in der Sitzung am 11. Mai 1903 vom Verfasser.)

Ueber die Constitution des Apiols.

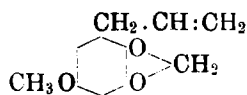
Die Frage nach der Constitution des Apiols, des Phenoläthers der Petersilie, ist bisher nicht völlig gelöst. Ciamician und Silber¹⁾ haben sich mit dem Abbau des Apiols erfolgreich beschäftigt und gelangen auf Grund ihrer Untersuchungsergebnisse zu einer Discussion der Configurationen I bis III für den Körper:



I.



II.



III.

Sie halten die dritte Formulierung für zwar nicht unmöglich, aber doch für weniger wahrscheinlich als die beiden ersten; eine Entscheidung jedoch, welche Formulierung für das Apiol der Petersilie die zutreffende ist, haben sie nicht herbeizuführen vermocht.

Es ist mir gelungen, Beweise für die Richtigkeit des zweiten Formelausdruckes zu erbringen, und zwar auf Grund von Beobachtungen, die ich gelegentlich meiner Arbeiten über die Einwirkung der Salpetersäure auf Phenoläther gemacht habe. Ich bin auf folgendem Wege zum Ziele gelangt.

¹⁾ Diese Berichte 21, 913, 1621, 2129 [1888]; 23, 1159, 2283 [1890]; 29, 1800 [1896].