

wiegend gebildet wird, oder ob die verschiedenen Reifezustände der Früchte an dem verschiedenen chemischen Ergebniss betheilt sind, sollen Culturversuche dienen, die ich auf dem zum Pharmaceutischen Institut gehörigen Grundstück eingeleitet habe. Es wurde sowohl deutsche, wie französische und englische Petersiliensaat unter gewissen Bedingungen ausgesät. Ich hoffe, später über den Ausfall dieser Versuche berichten zu können.

Bei Ausführung der vorliegenden Arbeit bin ich in dankenswerther Weise von Hrn. Schönewald unterstützt worden.

580. Ernst Erdmann: Erzeugung hoher Vacua für die chemische Destillation.

[Mittheilung a. d. Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a. S.]
(Eingegangen am 5. October 1903; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. A. Stock.)

Die Destillation unter vermindertem Druck ist ein wichtiges Mittel zur Isolirung und Reinigung hochsiedender Verbindungen, und die Wasserstrahlpumpe ist namentlich für den organisch arbeitenden Chemiker einer der unentbehrlichsten Apparate. Indessen kann man mit dieser handlichsten und einfachsten aller Luftpumpen kein höheres Vacuum erzielen als im Sommer etwa 15 mm und im Winter, wenn das Leitungswasser kalt ist, 8 mm. Diese Grenze der Wirksamkeit der Wasserstrahlpumpe ist zum Theil durch die Wasserdampfension bedingt, zum Theil auch wohl durch die im Wasser gelöste Luft.

Nicht selten sind die Fälle, in denen zur Vermeidung von Zersetzungen oder um überhaupt eine Destillation zu ermöglichen, ein niedrigerer Druck als 8—15 mm gebraucht wird. Mehr und mehr macht sich für wissenschaftliche Arbeiten das Bedürfniss geltend, auf möglichst leichte und bequeme Weise hohe Vacua zu erzeugen, und dieses Bedürfniss wird sich auch für die chemische und physikalische Industrie immer mehr herausstellen.

Die Anwendung der Quecksilberluftpumpe ist aber für chemische Zwecke aus bekannten Gründen wenig geeignet. So schön auch die wissenschaftlichen Resultate sind, welche F. Krafft¹⁾ beim Arbeiten mit der Babo'schen Quecksilberpumpe erzielt hat, so bleibt sie doch ein langsam arbeitender, zerbrechlicher Apparat, welcher bei chemischen Destillationen durch eindringende Dämpfe leicht verunreinigt wird. Der praktische Chemiker arbeitet nicht gerne mit ihr.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2583 [1895]; 29, 1316, 2240 [1896]; 32, 1623 [1899]; 36, 1690 [1903].

Im vorigen Jahre haben nun E. Fischer und Harries¹⁾ ein sehr zweckmässiges Verfahren für die Vacuumdestillation angegeben. Sie verwenden eine mechanisch wirkende Oelpumpe zum Evacuiren und zur Condensation der Dämpfe eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage. Diese vorzügliche Methode hat nur einen Nachtheil: sie erfordert eine ziemlich kospiegelige Apparatur. Denn eine Geryk-Oelpumpe kostet 900 *M.*, zum Betriebe desselben ist ein Motor und Elektrizität oder mechanische Kraft erforderlichlich.

Mit einfacheren Mitteln lässt sich dasselbe erreichen, wenn man eine Modification des Fischer'schen Verfahrens anwendet, welche mir bei meinen Arbeiten bereits gute Dienste geleistet hat. Diese Modification beruht auf der Beobachtung, dass die Tension des Kohlendioxyds bei der Temperatur der flüssigen Luft nur sehr gering ist; sie beträgt auf alle Fälle weniger als 0.03 mm Quecksilber, ist aber wahrscheinlich noch viel niedriger.

Füllt man ein Gefäss mit reinem Kohlendioxyd, schliesst es luftdicht ab und kühlt einen kleinen Theil seiner Fläche mit flüssiger Luft, so condensirt sich das Kohlendioxyd sehr schnell, und das Gefäss ist bei mässigen Dimensionen in einer Minute evacuirt. Hauptbedingung des Gelingens ist natürlich ein reines, luftfreies Kohlendioxyd. Ich versuchte zuerst flüssige Kohlensäure des Handels zu verwenden. Das Gas, welches die Kohlensäurebomben lieferten, war aber nicht rein genug. Drei verschiedene Kohlensäurebomben, von denen mir zwei von der Actiengesellschaft für Kohlensäureindustrie in Leipzig-Mockau als die reinste von der Gesellschaft fabricirte Kohlensäure gesandt worden waren, wurden durch Absorption mit Kalilauge auf Reinheit untersucht. Nachdem durch ein 10 Minuten währendes Abblasen alle gasförmige Luft, die sich etwa in den Bomben befinden konnte, entfernt worden war, wurden 2 Liter des Kohlendioxyds über Kalilauge aufgefangen. In jedem Falle blieben 15 ccm, also 0.75 Vol-pCt. unabsorbirt. Dieser Gehalt an alkaliunlöslichen Gasen blieb auch bei weiterem Abblasen constant. Er ist nicht anders zu erklären, als dadurch, dass sich Luft in flüssiger Kohlensäure auflöst²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 35, 2158 [1902].

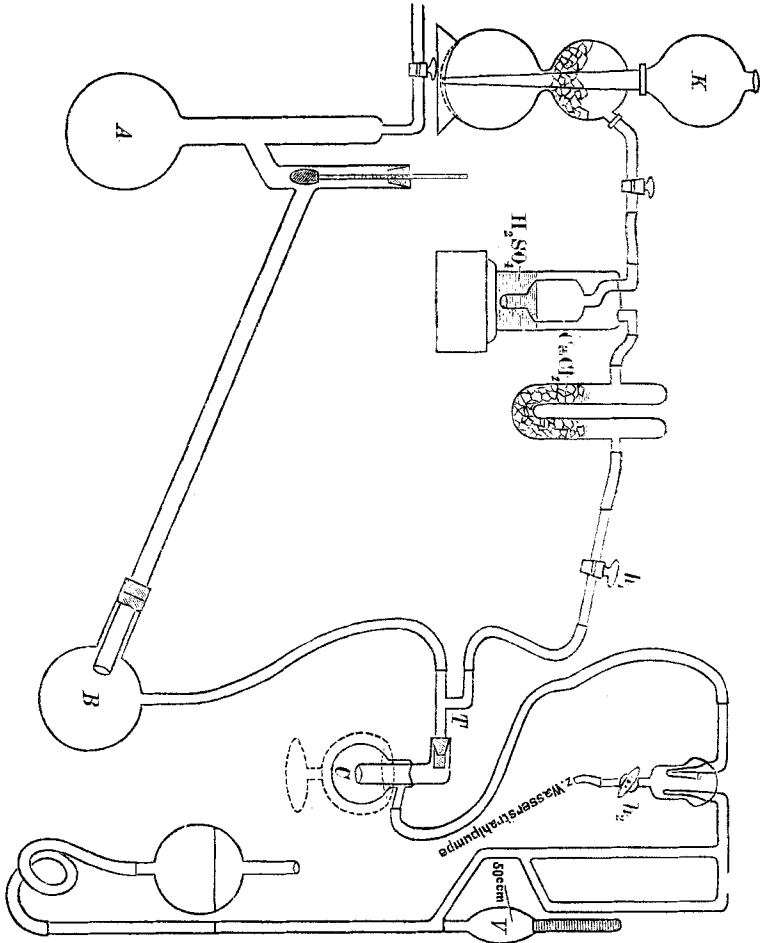
²⁾ Dieses rückständige Gas wurde in der Bunte'schen Burette weiter untersucht:

72.2 ccm ($t = 17^{\circ}$) gaben an alkalische Pyrogalllösung ab 17.4 ccm = 24.1 Vol., pCt. Sauerstoff. Der Rückstand wurde durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung nicht verändert, war also frei von Kohlenoxyd.

Wie die Analyse zeigt, löst flüssige Kohlensäure den Sauerstoff und Stickstoff in einem etwas anderen Verhältniss, als es der Zusammensetzung der Luft entspricht. Bekanntlich zeigt das Wasser ein ähnliches Verhalten.

Entsprechend dem Luftgehalt von $\frac{3}{4}$ pCt. wurde mit dieser käuflichen Kohlensäure, wenn sie im geschlossenen Gefäße durch flüssige Luft condensirt wurde, nur ein luftverdünnter Raum von $5\frac{1}{2}$ mm Quecksilberdruck erhalten.

Hingegen lieferte feste Kohlensäure, die durch Ausströmen aus den umgedrehten Bomben gewonnen war, ein reines Kohlendioxydgas. Bequemer erhält man dieses aus Marmor und Salzsäure in dem Kippischen Apparat. Sollte dieses Kohlendioxyd, wie es den Anschein hat,



Vacuumdestillation mit Hilfe von Kohlendioxyd.

noch Spuren von Luft erhalten, so kommt doch ein so minimaler Luftgehalt für die meisten Zwecke praktisch nicht in Betracht, wenn man unter Benutzung einer Wasserstrahlpumpe mit dem Apparate arbeitet,

den die Skizze veranschaulicht. Die Wasserstrahlpumpe hat den Zweck, die Verdrängung der Luft durch Kohlendioxyd, welche bei einfachem Durchleiten des Letzteren in den seitlich gelegenen Theilen des Apparates nur langsam erfolgen würde, zu beschleunigen.

A ist ein Destillationskolben, *B* eine Vorlage, *C* eine kleine, mit flüssiger Luft zu kühlende Kugel, wie sie E. Fischer verwandt hat. Durch das T-stück *T* steht der Destillationsapparat einerseits mit dem Kohlensäureentwicklungsapparat *K*, andererseits mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung. Zum Messen des Druckes ist das Volumometer von Mac Leod *V* eingeschaltet. Die Glashähne h_1 und h_2 gestatten die Absperrung des Kohlendioxyd-Entwicklungsapparates und der Wasserstrahlpumpe.

Das aus dem Kipp'schen Apparate entwickelte Gas wird durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet; die Luft wird aus den Entwicklungs- und Trocken-Apparaten gleich nach der Beschickung durch Kohlendioxyd verdrängt und h_1 dann geschlossen.

Man evacuirt nun den Destillationsapparat nebst Volumometer bei geschlossenem Hahn h_1 mit der Wasserstrahlpumpe auf 30–35 mm, schliesst h_2 und lässt durch h_1 Kohlendioxyd eintreten. Sobald keine Gasblasen mehr durch die mit Schwefelsäure beschickte Trockenflasche gehen, wird h_1 geschlossen, h_2 wieder geöffnet und nun von neuem evacuirt.

Das Füllen mit Kohlendioxyd und Evacuiren wird drei Mal wiederholt, zuletzt wird auf 20–25 mm Druck evacuirt. Die Operation, welche nur in abwechselndem Oeffnen und Schliessen zweier Hähne besteht, vollzieht sich einfach und schnell; beträgt das Gesamtvolumen der zu evacuierenden Apparate 1500 ccm, so hat eine gute Wasserstrahlpumpe auch bei mässigem Wasserleitungsdruck in 3 bis höchstens 4 Minuten den Druck auf 30 mm herabgesetzt¹⁾. Da das Füllen mit Kohlendioxyd nur den Bruchtheil einer Minute erfordert, so nimmt die ganze Manipulation 14–18 Minuten in Anspruch, bei kleineren Destillationskolben kürzere Zeit. Wird nunmehr das Kölbchen *c* in ein Weinhold'sches Gefäss mit flüssiger Luft getaucht, so sinkt der Druck binnen einer Minute auf weniger als 0.5 mm, gewöhnlich 0.2–0.3 mm. Leitet man zum 4. Mal Kohlendioxyd ein und evacuirt, so sinkt der Druck unter 0.1 mm. Der niedrigste Druck, den ich abgelesen habe, betrug 0.026 mm. Dies ist eine Maximalzahl für die Tension des Kohlendioxyds bei -190° ; in Wirklichkeit ist diese Tension wohl noch erheblich niedriger, eine auffallende Er-

¹⁾ Bei dem Evacuiren wurde die Beobachtung gemacht, dass die mit Kohlendioxyd gefüllten Gefässe sich erheblich schneller durch die Wasserstrahlpumpe auspumpen liessen, als wenn sie mit Luft gefüllt waren.

scheinung bei einer Substanz, die unter Atmosphärendruck bei -78° siedet, also durch flüssige Luft doch nur etwa 112° unter diesen Siedepunkt abgekühlt ist¹⁾.

Erstaunlich ist es auch, wie klein die Kühlfläche nur zu sein braucht, um das in diesem Apparatsystem vertheilte Kohlensäuregas zu condensiren. Bei einem mit Gas unter Atmosphärendruck erfüllten Gesamttraume von 1.3 L genügte schon das Eintauchen eines Cylinders von 10 ccm Inhalt und 25 qcm Kühlfläche in flüssige Luft, um hohes Vacuum zu erzeugen.

Hat man den gewünschten niederen Druck erreicht, so kann man in aller Ruhe destilliren, ohne dass sich der Druck ändert, vorausgesetzt, dass sich nicht etwa durch Zersetzung der Substanz permanente Gase entwickeln.

Der Apparat ist in seiner einfachsten Gestalt dargestellt; natürlich lassen sich da, wo es sich um ein Fractioniren handelt, die Vorrichtungen zum Auswechseln der Vorlage ohne Unterbrechung des Vacuums leicht einfügen, wie sie von E. Fischer²⁾, von Gabriel, Bertrand³⁾ u. A. angegeben sind.

Ich glaube diese Methode in allen Fällen empfehlen zu können, wo es darauf ankommt, ein Vacuum von einigen Zehntel-Millimetern oder selbst einigen Hundertstel-Millimetern schnell zu erzeugen. Die Grösse der Destillationsgefässe kann beträchtlich sein: eine Kupferkugel von 6 L Inhalt wurde mit gutem Erfolge evacuir. Das Verfahren ist zuverlässig und mit den einfachsten Laboratoriumsutensilien ausführbar, sofern nur flüssige Luft zur Verfügung steht, und dieses Material, welches in London schon weniger als 50 Pf. pro kg kostet, wird wohl auch in Deutschland immer leichter zugänglich werden.

Einige Beispiele der Vacuumdestillation organischer Substanzen gebe ich nachfolgend:

1. *o*-Nitrobenzoylchlorid, Siedepunkt bei 0.5 mm Druck 105° (Steighöhe der Dämpfe 85 mm). Das Destillat erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse vom Schmp. 20° . Die Angabe von Claisen und Shadwell⁴⁾, sowie Claisen und Thompson⁵⁾, dass diese Substanz

¹⁾ (Anm. bei der Correctur!) Obige Druckmessungen beziehen sich auf den skizzierten Apparat, dessen Verbindungen durch Gummistopfen und Kautschukschlauch hergestellt sind. Inzwischen habe ich festgestellt, dass bei Vermeidung aller Kautschukverbindungen nach meinem Verfahren mit Leichtigkeit Kathodenvacuum erzielt wird.

Genauere Angaben über die Tension des Kohlendioxides bei niedrigen Temperaturen werde ich später folgen lassen.

²⁾ loc. cit. ³⁾ Chem. Centralblatt 1903, II, 611.

⁴⁾ Diese Berichte 12, 351 [1879].

⁵⁾ Diese Berichte 12, 1943 [1879], Fussnote.

sich auch im Vacuum nicht destilliren lasse, gilt nur für ein minder gutes Vacuum.

2. Glycerin, Siedepunkt bei 0.056 mm Druck 115—116° (Steighöhe der Dämpfe 175 mm). E. Fischer¹⁾ giebt an 143° bei 0.2 mm.

3. 1.2-Naphtylendiamin, Siedepunkt bei 0.48 mm Druck 150—151° (Steighöhe der Dämpfe 85 mm). Dieselbe Substanz hat bei 13 mm den Sdp. 214°.

4. *p*-Amidodiphenylamin, Siedepunkt bei 0.026 mm Druck 155°. Dieselbe Substanz hat bei 16 mm den Sdp. 222°.

Ich möchte diese Mittheilung nicht schliessen, ohne des grossen Eifers und Geschicks zu gedenken, mit welchem Hr. Bedford die Ausarbeitung dieses Verfahrens unterstützt hat.

581. E. Wedekind: Ueber die Constitution einiger Derivate des Santonins; Entgegnung an L. Francesconi.

(Eingegangen am 5. October 1903.)

Im Ferienheft dieser Berichte nimmt L. Francesconi in einer unter dem gleichen Titel erschienenen Notiz (S. 2667) Veranlassung, meine Ansichten und Literaturkenntnisse über das Desmotroposantonin und die santonigen Säuren zu kritisiren, indem er sich auf einzelne Sätze meiner kürzlich in Gemeinschaft mit O. Schmidt publicirten Abhandlung²⁾ »über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf einige Santoninabkömmlinge« bezieht.

Die Haltlosigkeit dieser Bemerkungen zu zeigen, ist der Zweck nachstehender Zeilen.

Zunächst unterstellt uns Francesconi die Behauptung, »zum ersten Mal den sicheren Beweis für die chemische Constitution der Santonsäure, der Desmotroposantonine, sowie der santonigen Säuren geliefert zu haben«. Thatsächlich haben wir uns über die Constitution der Santonsäure überhaupt nicht ausgelassen, weil sich im Rahmen der citirten Arbeit keine neuen Anhaltspunkte für dieses schwierige Problem ergeben haben.

Was das Desmotroposantonin und die santonigen Säuren betrifft so sei ausdrücklich betont, dass wir das Studium der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf diese Körper nicht unternommen haben, um deren Constitution noch einmal zu beweisen, sondern um die Eigenschaften der bisher unbekanntenen Santoninazoverbindungen ken-

¹⁾ Diese Berichte 35, 2162 [1902].

²⁾ Diese Berichte 36, 1386 ff. [1903].