

Das Rohproduct schmilzt gegen 170°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin erhält man die Substanz in farblosen, asbestartigen, dünnen Krystallen, die bei 191° schmelzen.

0.1314 g Sbst.: 0.4336 g CO₂, 0.0672 g H₂O.

C₂₅H₁₈O. Ber. C 89.8, H 5.4.

Gef. » 89.9, » 5.7.

Das Biphenylen-phenyl-oxyphenyl-methan ist unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge. Sehr schwer löslich in Ligroin, gut in Alkohol, Benzol und Eisessig. Fügt man zur concentrirten, alkoholischen Lösung verdünnte, wässrige Natronlauge, so bleibt die Flüssigkeit klar.

Genf, December 1903. Universitätslaboratorium.

13. Gust. Walther: Eine Modification des neuen Beckmannschen Siedeapparates für Heizung mit strömendem Dampf.

(Eingegangen am 2. December 1903.)

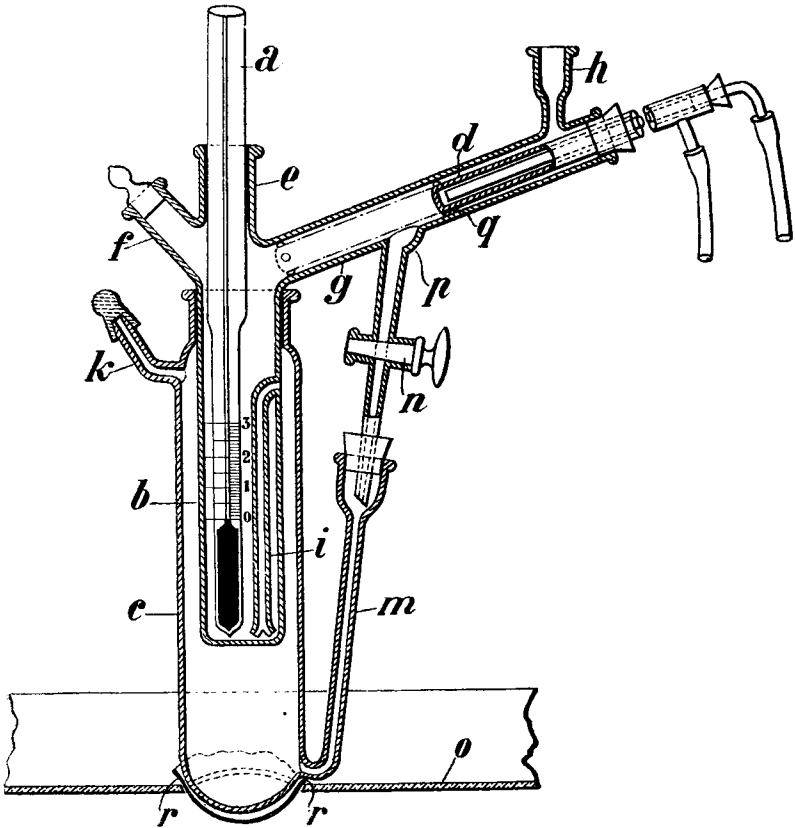
In der Zeitschrift für physikalische Chemie 40, 129 [1900] beschreibt E. Beckmann einen neuen Siedeapparat für Heizen mit strömendem Dampf. Diesem haften noch einige kleine Mängel an: Das Verschmelzen des Apparates zu einem Stück erweist sich als nicht vortheilhaft in Folge der entstehenden Spannungen im Glase, wodurch der Apparat leicht zum Springen neigt. Ebenso zeigt sich der durchbohrte grosse Schlift am Kühler sehr empfindlich, besonders bei Anwendung hochsiedender Lösungsmittel. Dann wird das Lösungsmittel beim Tubus *H* leicht herausgedrückt, meist in Folge zu hohen Standes der Flüssigkeit im Siederohre bei Anwendung von Thermometern mit langem Quecksilbergefässe, und endlich kommt es öfters vor, dass nach dem Einbringen der Substanz und nach der ersten Ablesung die Lösung aus dem Siederohr in den Siedemantel zurückgedrückt wird, wodurch die Bestimmung als verloren gelten kann.

Diese Gründe veranlassten mich, den Apparat etwas anders zu construiren. Dem hier zu beschreibenden Apparat liegt die Construction von McCoy¹⁾ zu Grunde mit dem eingeschmolzenen Dampfrohr und dem graduirten Siedegefass. Ich habe nun versucht, das Lösungsmittel, welches bei McCoy als Dampf weggeht, in den Siedemantel zurückzuführen unter Vermeidung grosser Schmelzstellen und Schliffe. Die Grösse des McCoy'schen Apparates wurde bedeutend reducirt.

¹⁾ Analyse und Constitutionsermittl. org. Verbindungen von H. Meyer, Verl. Springer, S. 276.

Kork und Kautschuk vermeide ich soviel als möglich und ersetze dieselben durch Asbestpapierwickelungen, welche leicht dicht schliessend herzustellen sind.

In Bezug auf die drei Tuben nahm ich das Siedegefäss von Beckmann an und auch den tadellos arbeitenden Rückflusskühler behielt ich bei. Nur wird derselbe zur Vermeidung des durchbohrten Schließes verschiebbar angebracht.



Beschreibung des Apparates.

Derselbe besteht aus drei Theilen, wenn man vom Thermometer *a* absieht:

1. dem Siederohr *b* mit Ansatz tuben, für Thermometer *e*, Kühler *g* und zum Einbringen der Substanz *f*,
2. dem Siedemantel *c* mit den beiden Ansatzrohren *k* und *m*,
3. dem Kühler *d*, welcher verschiebbar mit Asbestwicklung in *g* befestigt wird.

ad 1. Im Siederohr ist innen das Dampfrohr *i* eingeschmolzen, welches an seiner unteren Mündung ausgefranst sein soll. Das Siederohr selbst ist mit einer Millimetertheilung versehen zum Ablesen des Volumens des Lösungsmittels. Endlich trägt der Tubus *g* die Hahnrohre *n*, die bauchig an *g* angesetzt sein soll, und den Stutzen *h*. Durch diesen steht das Siederohr mit der Atmosphäre in Verbindung. Das Thermometer *a* wird mit Asbestpapier im Tubus *e* befestigt. *f* trägt einen eingeschliffenen Glasstopfen.

ad 2. Der Siedemantel ist ein cylindrisches Gefäss, welches sich nach der offenen Seite hin auf 2 cm Länge verengt. An dieser Stelle wird das Siederohr *b* mit Asbestpapier im Siedemantel befestigt.

Ich muss bemerken, dass hier ein $\frac{1}{2}$ cm hoher Streifen von dünnem Asbestpapier vollständig genügt.

Der Ansatz *m* kommt mit dem Hahnrohr *n* mittels Korkverschluss in Verbindung. Das links angesetzte Rohr *k* dient zum Ausgleich mit der Atmosphäre beim Ablesen des Volumens. Der gewölbte, geschlossene Theil von *c* wird in die passende Oeffnung einer Asbestplatte gestellt. Damit derselbe beim Erhitzen vor den Flammengasen geschützt ist, schneide ich aus Asbestpapier eine den Durchmesser in der Asbestplatte um 1 cm überragende Scheibe, lege diese Scheibe auf die Oeffnung und drücke *c* in Letztere hinein. Dadurch erzielt man vollständigen Abschluss des Siedemantels von den Flammengasen.

ad 3. Der Kühler *d* lässt sich in *g* verschieben. Am geschlossenen Ende desselben sind die Glaswarzen wie beim Beckmann'schen Kühler. Sie bezwecken, die condensirten Dämpfe an der Wand von *g* zurückzuführen und geben am Kühler ausserdem eine gute Führung. Steht der Kühler in der »gestrichelten« Stellung, so fliesst die Condensationsflüssigkeit in das Siederohr, befindet er sich in der »ausgezeichneten« Stellung, also hinter *p*, so fließen die condensirten Dämpfe nach *n* ab, gehen durch den geöffneten Hahn, gelangen nach *m* und von da in den Siedemantel.

Ausführung des Versuches.

Entweder aicht man das Siederohr ein für alle Mal mit herausgezogenem Thermometer, liest also nach Constanz des Thermometers jedes Mal das Volumen ab, oder man aicht bei eingesetztem Thermometer, doch muss diese Aichung jedes Mal von neuem geschehen wegen Veränderung des Thermometerstandes beim Einsetzen.

Bei einer Bestimmung füllt man das Lösungsmittel in den Siedemantel *c*. Als Maximum genügen 35 cm. Dann setzt man das Siederohr mit Asbestwicklung und Kork in den Siedemantel und prüft auf guten Schluss. Der Apparat wird bei *c* mit einer kleinen Klam-

mer an einem Stativ befestigt und ruht auf der Asbestplatte, allenfalls auf einem Ring liegend, am Stativ befestigt.

Tube *f* und *k* sind geschlossen, dagegen bleibt der Hahn vorläufig geöffnet.

Nun setzt man einen Brenner mit Schornstein unter und erhitzt zum Sieden. Die Dämpfe steigen im Siedemantel in die Höhe, gehen durch das Dampfrohr *i*, condensiren sich zum Theil und gelangen in den oberen Theil des Siederohres bis zu dem in »gestrichelter« Stellung stehenden Kühler *d*. Hier werden sie verflüssigt und gelangen nach *b* zurück. Damit man die erste Ablesung machen kann, muss das Quecksilbergefäß vollständig von siedendem Lösungsmittel umgeben sein; dann zieht man den Kühler zurück, um die condensirten Dämpfe in den Siedemantel zurückzuleiten.

Man liest nun öfters (es genügt 3 Mal) den Siedepunkt des Lösungsmittels und das entsprechende Volumen ab auf folgende Weise: Man entfernt den Brenner unter Ablesung des Siedepunktes, öffnet *k*, zieht das Thermometer bis über die Flüssigkeit unter Abstreichen des anhängenden Tropfens und liest das Volumen ab. Dann schliesst man *k*, schiebt das Thermometer in seine alte Stellung und bringt von neuem zum Sieden. Man liest dann noch einige Male ab, immer, sobald das Thermometer einige Zeit constant stehen bleibt. War das Siederohr mit eingestelltem Thermometer geaicht, so ist nach Oeffnen von *k* ein Herausziehen desselben unnöthig.

Auf einen Vortheil mache ich besonders aufmerksam. Man hat nicht nöthig, bei weggenommener Flamme *k* zu öffnen, und die Flüssigkeit wird trotzdem nicht nach dem Siedemantel zurückgedrückt. Es entsteht wohl innerhalb des Siedemantels ein Vacuum, und die Flüssigkeit hat die Tendenz, im Dampfrohr *i* in die Höhe zu steigen, doch tritt zum Ausgleich immer die Luft in den Siedemantel. Ein Zurücksteigen der Flüssigkeit vom Siederohr in den Siedemantel findet niemals statt. Schliesst man aber den Glashahn, so tritt dieser Fall ein, besonders wenn man durch Blasen den Druck innerhalb des Siedemantels rasch vermindert. Das Siederohr ist also entleert; man öffnet den Glashahn wieder, führt durch *f* die Substanz ein, schliesst *f*, schiebt zum anfänglich rascheren Füllen des Siederohres den Kühler nach vorn und stellt den Brenner unter. Die Operationen wiederholen sich wie bei der Bestimmung des Siedepunktes des Lösungsmittels.

Die Einstellung des Thermometers erfolgt sehr rasch, und braucht man zu einer Bestimmung nicht mehr als eine halbe Stunde.

Den durch schweizerisches Patent und D. R.-G.-M. geschützten Apparat liefert die Firma F. Morin & Sohn in Basel. Derselbe zeichnet

sich durch billigen Preis aus, und zwar besonders deshalb, weil der Mantel, der Kühler und das Siederohr einzeln nachgeliefert werden können.

Einige zur Prüfung des Apparates ausgeführte Bestimmungen¹⁾.

ccm Lösung	g Substanz	Beobacht. Temperaturerhöh.	g Substanz in 100 ccm Lösung	Gefundenes Molekel-Gew.
------------	------------	----------------------------	------------------------------	-------------------------

Lösungsmittel: Benzol.

Constante für 100 ccm = 32.0°. Phenanthren: $C_{14}H_{10} = 178$.

23.8	0.3350	0.261	1.41	172.6
24.8	0.3350	0.249	1.35	173.4
28.8	0.3350	0.212	1.16	175.4

Lösungsmittel: Aether.

Constante für 100 ccm = 30.3°. Resorcin $C_6H_4(OH)_2 = 110$.

25.3	0.2960	0.315	1.17	114.3
25.9	0.2960	0.310	1.14	111.7
27.1	0.2960	0.299	1.09	110.7

Lösungsmittel: Chloroform.

Constante für 100 ccm = 26.0°. Benzil: $C_6H_5CO.CO C_6H_5 = 210$.

22.3	0.4005	0.220	1.79	212.3
24.57	0.4005	0.212	1.67	200.0
26.25	0.4005	0.188	1.53	211.0

Lösungsmittel: Aethylalkohol.

Constante für 100 ccm = 15.6°.

o-Nitrobenzidin: $(NO_2)(NH_2)C_6H_3.C_6H_4(NH_2) = 229$.

25.8	0.4609	0.129	1.79	216.0
26.3	0.4609	0.126	1.75	217.0
27.8	0.4609	0.118	1.66	219.2

Lösungsmittel: Phenol.

Constante für 100 ccm = 32.2°. Diacetyldiamidochinon = 222.

22.4	0.1516	0.102	0.677	213.6
------	--------	-------	-------	-------

Lösungsmittel: Wasser.

Constante für 100 ccm = 5.4°. Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$

23.3	0.7775	0.049	3.34	367.7
24.8	0.7775	0.046	3.14	368.0
28.2	0.7775	0.041	2.76	363.1

Lösungsmittel: Anilin.

Constante für 100 ccm = 36.0°. Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH = 169$.

26.7	0.3109	0.256	1.16	163.7
27.1	0.3109	0.251	1.14	164.5

Universitätslaboratorium Basel.

¹⁾ Die Constanten für 100 ccm sind die von Beckmann angegebenen.