

von nur 1 Mol.-Gew. Semicarbazid, wurden auch Versuche in dieser Richtung angestellt. Doch blieb dabei einfach eine entsprechende Menge Crotonsäureester unverändert, daneben entstand fast ausschließlich der zwei Semicarbazidreste enthaltende Körper vom Schmp. 151°.

Zimtsäureester und Semicarbazid.

In einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Zimtsäureäthylester, Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat setzten sich nach mehreren Monaten weiße Krystalle ab, sie zeigten den Schmp. 165°.

0.1758 g Sbst.: 0.1992 g CO₂, 0.0951 g H₂O. — 0.0779 g Sbst.: 35.65 ccm N (13°, 727 mm).

C₈H₇O₂N₃. Ber. C 30.77, H 5.98, N 35.90.

Gef. » 30.90, » 6.05, » 35.65.

Der Körper war demnach das von Widman und Cleve¹⁾ beschriebene Acetyl-semicarbazid, der Zimtsäureester war unverändert geblieben.

686. F. Krafft: Über die Anwendung des Vakuums zum Trocknen wasserhaltiger Salze.

(Eingegangen am 23. November 1907.)

Die sich noch häufig vorfindende Angabe, es sei »im Vakuum« gearbeitet worden, der dann sofort die einschränkende Bemerkung folgt, der Druck im Apparat habe noch 10 oder 15 mm betragen, entspricht dem heutigen Stande der Hilfsmittel nicht mehr. Von einem »Vakuum« kann man im allgemeinen nur noch dann reden, wenn die direkte Ablesbarkeit der Manometer aufgehört hat und diese direkte Ablesung durch indirekte Methoden ersetzt werden muß, um die mehr oder weniger große Leere im Apparat zu prüfen. Unter diesen Methoden erlaubt die von mir empfohlene Beobachtung des Kathodenlichts, mit dem der grünen Wandfärbung vorausgehenden und nachfolgenden bekannten Farbenwechsel, sowie dem Ausbleiben jeder Farberscheinung, fast momentan und für praktische Zwecke hinreichend genau, auf die erzielte sehr weitgehende Verdünnung zu schließen. Da nun infolge meiner Arbeiten über Vakuumdestillation in den letzten Jahren zwar mehrfach Apparate und Vorrichtungen zur Herstellung des Vakuums beschrieben worden sind, die Autoren aber nur wenig über die bei deren Benutzung erhaltenen Resultate

¹⁾ Widman und Cleve, diese Berichte **31**, 381 [1898].

mitgeteilt haben, so möchte ich in den nachfolgenden Mitteilungen die Bequemlichkeit der Vakuummethoden an mehreren Beispielen aus wichtigeren Arbeitsgebieten dartun, von denen einzelne auch zu Demonstrationzwecken geeignet sind.

Gemeinsam mit A. Adolphs untersuchte ich zunächst, welchen Einfluß ein möglichst vollkommenes Vakuum auf das Krystallwasser und auf das Konstitutionswasser der Salze ausübt.

Bekanntlich hat Graham (Ann. d. Chem. **18**, 144) zuerst in nachdrücklicher Weise auf ungleiches Verhalten des mit ein und demselben krystallisierten Salze verbundenen Wassers aufmerksam gemacht: »Verbindungen der Schwefelsäure mit Magnesia, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Kupfer-, Nickel- und Kobaltoxyd . . . krystallisieren aus ihrer wäßrigen Auflösung entweder mit 7 oder mit 5 Molekülen Krystallwasser, von denen 1 Molekül auf eine bei weitem innigere Weise gebunden ist, als die anderen sechs oder vier.« Insbesondere über Zinksulfat sagt derselbe in seiner Originalabhandlung (Lond. Phil. Mag. **1835**, VI, 333): »Krystalle von Zinksulfat, die man über Schwefelsäure ins Vakuum stellt, bei einer Temperatur von 68° F. (20° C.), verloren 6 Moleküle Wasser und hielten nur eins zurück. Unter gewöhnlichem Luftdruck auf 100° erhitzt, verloren diese Krystalle ebenfalls ihr Wasser bis auf 1 Molekül . . . Andererseits ergab sich, daß das Zinksulfat dies eine Wassermolekül noch bei der hohen Temperatur von 410° F. (210° C.) zurückhielt, jedoch bei einer Temperatur verlor, welche 460° F. (237.7° C.) nicht überstieg.

Es schien von Interesse, zu prüfen, ob zwischen dem sogenannten Krystallisationswasser einerseits und dem Konstitutions- oder Halhydratwasser andererseits auch im Vakuum ein durchgreifender Unterschied sich zeigt. Wie das Nachfolgende dartut, ist dieser Unterschied kein ganz vollkommener und wesentlicher, tritt indessen auch im Vakuum noch so deutlich hervor, daß er sehr häufig berücksichtigt werden muß und für praktische Zwecke benutzt werden kann: denn »Halhydratwasser« entweicht im Vakuum äußerst langsam, aber es entweicht schließlich auch.

Für solche Trockenversuche ist vor allem zu bemerken, daß Schwefelsäure, wie ich oft beobachtet habe, eine im Vakuum des Kathodenlichts rasch verdampfende Substanz ist und daher über sie gestellte Salze, wie beispielsweise Chlorbarium, alsbald angreift; nachdem unlängst (diese Berichte **39**, 2198 [1906]) für die Schwefelsäure der Sdp. 145° (0 mm, Steighöhe der Dämpfe 85 mm) angegeben wurde, ist das auch nicht überraschend; das Entwässern von Sulfaten, die keine sauren Salze bilden, im Vakuum wird dadurch zwar nicht merklich beeinträchtigt; aber ein sehr weitgehendes Vakuum, wie man

es sonst so leicht erhält, läßt sich über Schwefelsäure in dauernd geschlossenen Räumen nicht herstellen.

Ein zum Trocknen oder Entwässern bei gewöhnlicher Temperatur dienender Vakuumexsiccator ist behufs raschen Evakuierens nicht groß auszuwählen, z. B. mit einem Voluminhalt von 500—1000 ccn, und muß mit besonderer Sorgfalt geschliffen sein. Mit der üblichen Mischung von Wachs und Wollfett (etwa gleiche Teile: in warmen Räumen jedoch das erstere, in kühlen dagegen das letztere überwiegend) gedichtet, bewahrt ein solcher Exsiccator das Vakuum oft sehr lange. Als Trockenmittel ist besonders Bariumoxyd in lockerer Form sehr empfehlenswert. Mit diesem wird nicht nur der Exsiccator beschickt, worauf man das Pulver mit Asbestpapier überdeckt, sondern auch ein zwischen Exsiccator und Luftpumpe eingeschaltetes U-Rohr. Als heizbaren Vakuumexsiccator kann man benutzen ein ca. 5 cm weites und 25 cm hohes Glasgefäß mit glatt aufgeschliffenem (nicht ein- oder übergeschliffenem) Deckel, der zu den vorgelegten Absorptionsröhrchen und zur Pumpe führt. Durch Abblenden mittels zu-rechtgeschnittener Asbestpappeschichten läßt sich der gefettete Deckel leicht gegen Schmelzen der Wachsmischung durch die Hitze des zum Erwärmen dienenden Bades (Paraffin, Graphit) schützen. Für Temperaturen über 230° dienen zweckmäßig längere Röhren aus schwer-schmelzbarem Glase. Nach dem Einlassen trockner Luft in die Vakuumgefäße dauert es stets einige Zeit, bis die Wägegöläschen sich mit der Luft wieder an der Glasoberfläche gesättigt haben.

Zinksulfat, $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, verlor in einem guten Vakuum 6 Moleküle Wasser schon nach 15-stündigem Stehen (über Nacht) bei Sommertemperatur, indem sich 0.7140 g um 0.2703 g = 37.85 % (ber. 37.64 %) vermindert hatten; eine Probe desselben Salzes verlor bei 100° rasch 37.69 % unter gewöhnlichem Druck. Auch im Vakuum tritt somit das eigentümliche Verhalten der 6 Wassermoleküle deutlich hervor, obwohl die Zeitdauer von deren Austritt wesentlich durch die Bedingungen beeinflußt wird; denn als 0.8370 g des nicht sehr fein gepulverten Salzes, in einem kühleren Raume und in einem mäßig evakuiertem Exsiccator stehen gelassen wurden, dauerte es ca. 60 Stunden, bis 0.3124 g = 37.32 % Wasser entwichen waren. Aber auch noch unter diesen letzteren Bedingungen erstreckt sich, über Bariumoxyd, der Wasseraustritt auf das letzte Wassermolekül; denn dieselbe Probe von 0.8370 g hatte nach drei Wochen 0.3434 g = 41.02 % Wasser verloren, und der Austritt dauerte bis zuletzt noch langsam fort. Um indessen das letzte Wassermolekül rasch zu eliminieren, mußte auch im Vakuum auf 210° erhitzt werden, wobei alsbald 43.74 % Wasser austraten (ber. für $7\text{H}_2\text{O} = 43.86\%$).

Magnesiumsulfat, $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, hatte, äußerst fein gepulvert, im möglichst ausgepumpten Exsiccator bei Sommertemperatur, schon nach ca. 15 Stunden $6\text{H}_2\text{O}$, wofür sich 43.85% berechnen, verloren; denn für 0.8946 g betrug die Gewichtsabnahme $0.3912\text{ g} = 43.73\%$. Gröber gepulvertes Bittersalz verlor dagegen nach eintägigem Stehen über Bariumoxyd in einem kühlen Raum nach mäßiger Evakuierung nur 37.32% Wasser, während ein Austritt von $5\text{H}_2\text{O}$ eine Abnahme von 36.54% verlangt: nach Graham soll dies Salz im Vakuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur $2\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ zurückhalten. Wie sich indessen jetzt ergab, verlor das Bittersalz selbst unter den zuletzt angegebenen Bedingungen, über Bariumoxyd in einem kühlen Raum, nach 3 Wochen 46% Wasser, also bereits einen Teil des letzten Moleküls. Obwohl somit eine völlig scharfe Grenze zwischen Krystallisations- und Halhydratwasser im Vakuum nicht zu bestehen scheint, zeigte sich hinsichtlich des letzten Wassermoleküls im Bittersalz, daß es auch nach zweistündigem Erhitzen im Vakuumexsiccator auf 215° noch nicht völlig ausgetrieben war; als aber eine Probe von 1.1992 g während 2 Stunden auf 230° erhitzt wurde, verlor sie 0.6189 g oder 51.6%, gegenüber 51.16%, die sich für den Austritt von $7\text{H}_2\text{O}$ aus Bittersalz berechnen.

Eisenvitriol, $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, verlor nach 45-stündigem Stehen über Phosphorpentoxyd im Vakuum des Kathodenlichts 37.53%, indem aus 1.1718 g austraten 0.4398 g; für $6\text{H}_2\text{O}$ ber. 38.86%. Nach Graham (l. c., S. 421) traten im Vakuum über Schwefelsäure nur 5.48 Mol. Wasser aus, dagegen konnte derselbe $6\text{H}_2\text{O}$ austreiben durch Erhitzen auf 115° , und das siebente bei 279.5° . — Um das siebente Wassermolekül im Vakuum zu eliminieren, erhitze man 0.5563 g während 2 Stunden über Bariumoxyd im Vakuum auf 150° : Verlust $0.2374\text{ g} = 42.6\%$; bei Wiederholung des Versuchs unter ebensolchem Erhitzen auf 190° war der Verlust $0.2488\text{ g} = 44.7\%$; endlich wurde die Probe in einer evakuierten Quarzglasröhre auf 280° erhitzt, wobei der Verlust auf $0.2514\text{ g} = 45.19\%$ stieg, gegenüber 45.33% ber. für $7\text{H}_2\text{O}$. — Nickelsulfat und Kobaltsulfat halten ihr siebentes Wassermolekül ungefähr ebenso fest.

Kupfervitriol, $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, verlor nach 60-stündigem Verweilen über Schwefelsäure im möglichst evakuierten Exsiccator genau $4\text{H}_2\text{O}$: 1.0072 g verloren $0.2908\text{ g} = 28.87\%$, ber. für $4\text{H}_2\text{O} = 28.87\%$. — Graham gibt dagegen (l. c., S. 418) an, daß Kupfervitriol nach siebentägigem Trocknen über Schwefelsäure bei $65\text{--}74^\circ$ Fahrenheit noch 21.67 Teile Wasser für 100 Teile wasserfreies Salz zurückhielt, während sich für 2 Mol. Wasser auf CuSO_4 berechnen 22.57 Teile. Demgegenüber ist nun zu bemerken, daß der Kupfervitriol schon bei

Zimmertemperatur, über Bariumoxyd, im Vakuum 31.68 % verlor, also mehr wie $4\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, nachdem das Trocknen 10 Tage fortgesetzt worden war. Aber auch im Vakuum muß man den Kupfervitriol auf ca. 250° erhitzen, wenn man $5\text{H}_2\text{O}$ rasch eliminieren will.

Bekannt ist die feste Bindung des Wassers im Gips, $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$: ein Gewichtsverlust war hier auch nach 15-stündigem Stehen über Bariumoxyd im Vakuum des Kathodenlichts kaum wahrnehmbar; nach zweistündigem Erhitzen im Vakuum auf 100° betrug für 0.6646 g der Verlust $0.1046\text{ g} = 15.73\%$ (ber. für $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 15.7\%$), und nach zweistündigem Erhitzen auf 150° stieg die Gewichtsabnahme auf $0.1379\text{ g} = 20.75\%$ (ber. für $2\text{H}_2\text{O} = 20.9\%$): unter gewöhnlichem Druck weichen die Resultate für gleiche Temperaturen und Erhitzungszeiten nicht sehr stark ab.

Interessant ist die Beschleunigung des Wasseraustritts durch das Vakuum u. a. auch beim Kalialaun, $\text{Al}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_4 + 24\text{H}_2\text{O}$, der nach Kraut im Exsiccator über Schwefelsäure erst nach 180 Tagen 34.15 % Wasser, entsprechend 18 Mol., verlor: im Vakuumexsiccator verminderte sich das Gewicht von 0.9580 g Kalialaun schon nach 30 Stunden um $0.3248\text{ g} = 33.9\%$. Die Schnelligkeit des Wasseraustritts im Vakuum verringerte sich erheblich und betrug in einem kühleren Raum nach 4 Wochen 39.22 %, ohne jedoch stille zu stehen. Eine Entfernung des ganzen Wassergehalts im Vakuum, in kurzer Zeit, ließ sich indessen für den Alaun ebenfalls nur durch Erhitzen auf ca. 250° erreichen, die unter gewöhnlichem Druck erforderliche Temperatur.

Ein halb- bis ganztägiges Verweilen im Vakuumexsiccator über Bariumoxyd genügt zum Trocknen der meisten nur Krystallwasser enthaltenden Salze, beispielsweise von Natriumsulfat, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, Manganammoniumsulfat $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, Strontiumchlorid, $\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, Kupferchlorid, $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, Natriumphosphat, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$, usw. Alle derartigen Salze werden rasch und vollständig entwässert.

Ebenso bequem läßt sich auch der Krystallwassergehalt mancher organischen Salze bestimmen; z. B. Natriumacetat, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$, ber. 39.71 % für $3\text{H}_2\text{O}$, gef. 39.89 %, Bleiacetat, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$, ber. 14.26 % für $3\text{H}_2\text{O}$, gef. 14.30 %, Zinklactat, $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$, ber. 18.17 % für $3\text{H}_2\text{O}$, gef. 18.15 %.

Wenn man die notwendige kleine Apparatur zur Verfügung hat, dann verlangt die Ausführung des Trocknens im Vakuumexsiccator nicht mehr Arbeitsaufwand, als die Benutzung von Trockenschränken für erhöhte Temperatur.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.