

dunsten des Äthers als sehr dickes Öl zurück, das durch Destillation unter vermindertem Luftdruck gereinigt wird.

Der reine Ester siedet bei 230° unter einem Druck von 20 mm.

0.2135 g Sbst.: 0.4200 g CO₂, 0.1300 g H₂O.

C₁₈H₂₈O₁₀. Ber. C 53.46, H 6.83.

Gef. » 53.65, » 6.81.

Verseifte man den Ester durch längeres Kochen mit 25-prozentiger Salzsäure, so schied sich beim Eindampfen der erhaltenen Lösung Tricarballylsäure aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 163° zeigte.

0.2313 g Sbst.: 0.3446 g CO₂, 0.0918 g H₂O.

C₆H₈O₆. Ber. C 40.91, H 4.55.

Gef. » 40.63, » 4.44.

Hrn. Dr. W. Nithack, der mich bei der Ausführung der eben geschilderten Versuche in ausgezeichneter Weise unterstützt hat, sage ich hierfür meinen besten Dank.

720. Alfred Stock: Poröse Materialien als Ersatz von Hähnen beim Arbeiten mit Gasen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. November 1907; vorgetragen i. d. Sitzung v. Verfasser.)

Vor zwei Jahren wies K. Prytz darauf hin¹⁾, daß poröse Stoffe, welche Luft, aber kein Quecksilber hindurchlassen, beim Arbeiten mit Gasen eine sehr vorteilhafte Anwendung finden können, deren Prinzip aus folgendem Versuch hervorgeht: Im Innern eines unten geschlossenen Glasrohres *A* (s. Fig. 1) befindet sich, nicht weit von der oberen Öffnung entfernt, ein Pfropfen aus porösem Material. Über dem Pfropfen steht etwas Quecksilber, so daß die Luft im



Rohre dadurch abgesperrt ist. Taucht man in dieses Quecksilber ein zweites, am unteren Ende ebenfalls mit einem porösen Pfropfen versehenes engeres Glasrohr *B* so ein, daß die beiden Pfropfen einander berühren, so kommuniziert jetzt das Gas in *A* durch die beiden Pfropfen und Rohr *B* hindurch mit der Außenluft. Ist Rohr *B* mit einer Luftpumpe verbunden, so läßt sich auf diese Weise *A* evakuieren.

Fig. 1 Durch einfaches Abheben des Rohres *B* kann die Verbindung mit der Luftpumpe gelöst werden, ohne daß Luft in *A* eindringen kann, weil das über dem porösen Pfropfen stehende

¹⁾ Overs. o. d. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh. **1905**, 293 und Annalen d. Phys. [4] **18**, 617 [1905].

Quecksilber durch die Poren nicht hindurchgeht. Daß man nun auf entsprechende Weise in das evakuierte Rohr *A* ein anderes Gas einfüllen kann, leuchtet ohne weiteres ein. Der Verschuß bleibt dauernd gasdicht und enthält kein Fett, welches Gas absorbieren oder mit seinem Dampfe den Rohrinhalt verunreinigen könnte. Prytz beschrieb eine ganze Anzahl hübscher Anwendungen seines eleganten Verfahrens. Als bestes Material für die porösen Stopfen empfahl er Schamotteplättchen, welche er aus Deckeln von Schamotteöfen fertigte und mit Siegellack in den Glasröhren befestigte.

Jeder, der beim Arbeiten mit Gasen, besonders bei Verwendung hoher Vakua, erfahren mußte, daß kein öfters gedrehter Hahn dauernd dicht bleibt, mußte Prytz' Methode mit Freude begrüßen. Auch ich versuchte sie anzuwenden, stieß aber dabei auf mehrere Schwierigkeiten. Die Herstellung der Schamotteplättchen war eine oft mißlingende Arbeit; die fertigen Stopfen ließen häufig bei einer Druckdifferenz von einer Atmosphäre auch Quecksilber durch, und die Befestigung mit Siegellack hatte ebenfalls Nachteile, weil Siegellack viele Gase und Dämpfe, z. B. Schwefeldioxyd, Äther und dergl., kondensiert und sich mit diesen Substanzen verschmiert; auch konnten die mit Siegellack gedichteten Verschlüsse natürlich nicht erwärmt werden. Schwerer wiegend als diese Mängel aber war der Umstand, daß die Gasdiffusion auch durch die besten Schamottepfropfen nur äußerst langsam erfolgte. Das hatte schon Prytz hervorgehoben; er führte an, daß ein Schamottepfropfen von 8 mm Durchmesser bei einer Druckdifferenz von 65 ccm Quecksilber auf seinen beiden Seiten in der Minute 160 ccm Luft hindurchlasse, ein Ergebnis, das ich übrigens bei meinen Versuchen nach seinem Verfahren niemals erreichte.

Da mir die Methode aber prinzipiell so außerordentlich brauchbar schien, versuchte ich, ein geeigneteres Material als Ofenschamotte für die porösen Pfropfen aufzufinden. Nach vielem Probieren ist es mir gelungen, durch Brennen einer Mischung von Ton mit Wasserglas und Gummi poröse Plättchen von großer Gleichmäßigkeit in der Porengröße herzustellen, die gegen verdünnte Säuren und siedendes Wasser beständig sind und sich — ihre angenehmste Eigenschaft — mit Glas haltbar verschmelzen lassen, so daß es zu ihrer quecksilberdichten Befestigung gar keines Bindemittels bedarf. Ihre Porosität ist verhältnismäßig groß: Durch ein Plättchen von 8 mm Durchmesser und 2—3 mm Dicke, das sind die auch von Prytz untersuchten Dimensionen, treten bei einer Druckdifferenz von 60 ccm Quecksilber in der Minute 600—800 ccm Luft hindurch. Die Diffusion verdünnter Gase erfolgt, wie schon Prytz betonte, ganz besonders rasch. Quecksilber läßt sich auch durch mehr als Atmo-

sphärendruck durch die Plättchen nicht hindurchtreiben. Die porösen Platten lassen sich sowohl am Ende, als auch in der Mitte von Glasröhren einschmelzen; die so hergestellten Ventile können auf weit über 100° erhitzt werden, ohne zu springen. Das, in Verbindung mit ihrer Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien, erlaubt auch,

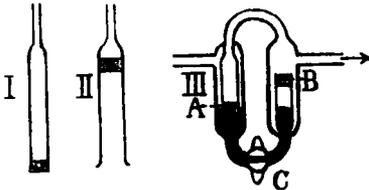


Fig. 2.

sie leicht zu reinigen und zu trocknen, wenn sie verschmiert sind. Auf meine Veranlassung stellt eine hiesige Firma ¹⁾ aus ihnen verschiedene Arten schiffloser Ventile her, von denen ich einige hier besprechen will, um ihre Brauchbarkeit für verschiedene Zwecke zu zeigen (s. Fig. 2).

Fig. 2 I ist ein Ventil, welches aus einer am Ende durch eine poröse Platte verschlossenen Glasröhre besteht. Schiebt man unter das mit einem luftverdünnten Apparat verbundene Ventil ein Schälchen mit Quecksilber, so daß die poröse Platte darein taucht, so ist der Außenluft der Zutritt gesperrt, während ein im Innern etwa entstehender Überdruck sich auszugleichen vermag. Will man von außen Luft in den Apparat strömen lassen, so senkt man das Schälchen mit dem Quecksilber, bis das Plättchen frei liegt. Ohne Verschiebung des Schälchens kann man dasselbe erreichen, wenn man ein in das Quecksilber tauchendes Glasrohr oder dergl. hochzieht.

Das durch Zeichnung II wiedergegebene Ventil, bei welchem die Platte mitten im Glasrohr eingeschmolzen ist, dient ähnlichen Zwecken wie I. Nur vermag man bei seiner Verwendung in ein evakuiertes Gefäß ein beliebiges Gas einzulassen, indem man dieses in den unter dem Plättchen befindlichen, mit Quecksilber gefüllten Raum leitet.

Durch gleichzeitigen Gebrauch von I und II kann man die porösen Kontakte nach Prytz herstellen; II dreht man dazu mit der weiteren Öffnung nach oben. Die Diffusionsgeschwindigkeit wird bei der Berührung zweier Platten immer stark vermindert, so daß die Anwendung dieses Verfahrens auf Fälle beschränkt werden muß, wo es sich um Bewegung kleinerer Gasmengen handelt.

Figur 2 III ist eine etwas kompliziertere Vorrichtung, welche zwei poröse Platten, A und B, und einen Schliffhahn C trägt. Sie eignet sich, besonders beim Arbeiten mit der Quecksilberluftpumpe, als Hahnersatz, wenn zwei Teile eines Apparates fest mit einander verbunden werden sollen. Der kleine Apparat wird bei geöffnetem Hahne C mit

¹⁾ Bleckmann und Burger, Berlin N. 24, Auguststr. 3a.

soviel Quecksilber beschickt, daß die poröse Platte *A* verschlossen ist (wie es die Figur zeigt). Schließt man jetzt *C* und evakuiert auf der durch den Pfeil kenntlich gemachten Seite, so sperrt das Ventil *A* die linke, mit der Luft, einem Gasometer oder dergl. verbundene Seite ab. Will man den luftleer gemachten Apparat mit Gas füllen, so öffnet man den Hilfsbahn *C*: Das Quecksilber steigt infolge des links herrschenden Überdruckes im rechten Schenkel des U-Rohres bis zur porösen Platte *B*, gibt dadurch die Platte *A* frei und gestattet dem Gase den Durchgang. Hahn *C* wird dabei geschlossen. Hat sich der Gasdruck auf beiden Seiten des Ventiles *A* ausgeglichen, so stellt sich beim Öffnen von *C* das Quecksilber in beiden Schenkeln wieder gleich hoch ein, Ventil *A* ist also von neuem geschlossen. Das Spiel läßt sich beliebig oft wiederholen. Vakuum und Gas kommen dabei mit dem Fette des Hahnes *C* nicht in Berührung; ein Undichtwerden des letzteren ist ausgeschlossen, weil er immer von Quecksilber umgeben ist. Die ganze Anordnung ist natürlich, da ein vorzeitiges Schließen des Ventiles *A* nicht möglich ist, nur dann verwendbar, wenn der rechts angeschlossene evakuierte Raum bis zu dem links herrschenden Drucke mit Gas gefüllt werden soll. Bei den meisten Versuchen ist diese Voraussetzung erfüllt.

Ventile mit porösen Platten lassen sich noch zu vielen Zwecken, bei der Konstruktion von Luftpumpen, Rückschlagventilen für Wasserstrahlpumpen u. a., verwenden, worauf an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden soll. Ein sehr einfaches poröses Ventil von der Form Fig. 2 I kann sich übrigens jeder schnell selbst herstellen, indem er auf das ebene Ende eines Glasrohres ein Scheibchen hartes Filtrierpapier (z. B. Nr. 602 von Schleicher und Schüll) klebt. Auch dies Ventil ist für Quecksilber bei einem Überdruck von einer Atmosphäre dicht, für Luft aber etwa ebenso durchlässig wie die Tonplättchen.

721. N. J. Demjanow: Cyclobutylcarbinol und seine Isomerisation zu Pentamethylenderivaten.

(Eingegangen am 28. November 1907.)

Cyclobutylcarbinol, $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}.\text{CH}_2.\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$, wurde in geringer Menge

zum ersten Mal von Perkin¹⁾ durch Reduktion des Chloranhydrids der Tetramethylencarbonsäure mit Natrium in feuchtem Äther darge-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 79, 329 [1901].