

Phenyl-*p*-kresolmethyläther-*m*-jodiniumjodid,
 $C_6H_5(J.J)^{(3)}C_6H_3(O.CH_3)^{(1)}(CH_3)^{(4)}$.

1 g *p*-Kresolmethyläther-*m*-jodidchlorid wurde mit 1.5 g Quecksilberdiphenyl und etwas Wasser innig verrieben und darauf mit Wasser einige Stunden geschüttelt.

Auf Zusatz von Jodkalium zu der erhaltenen Lösung des Jodiniumchlorids fielen reichliche Mengen eines gelben, flockigen Niederschlags aus, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das reine Jodiniumjodid hat einen Schmelzpunkt von 166°; es ist in organischen Lösungsmitteln schwer löslich und krystallisiert in fast farblosen Nadelchen.

$C_{14}H_{14}OJ_2$. Ber. J 56.17. Gef. J 55.90.

Freiburg i. B., den 7. Juni 1911.

227. Erich Tiede und Franz Fischer: Über die Destillation des Zinns im Vakuum.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Mai 1911.)

Obwohl Zinn einen niedrigen Schmelzpunkt (ca. 230°) hat, liegt sein Siedepunkt außerordentlich hoch, und diesem Umstand ist es zuzuschreiben, daß eine einwandfreie Destillation dieses Metalles bisher noch nicht gelungen ist. Zwar hat Demarçay¹⁾ schon 1882 behauptet, erhebliche Mengen Zinnmetalls im Vakuum bei 360° zur Verdampfung gebracht zu haben. Schuller²⁾ hat bald nach der Publikation von Demarçay darauf hingewiesen, daß es sich lediglich um Verdampfung von Verunreinigungen gehandelt haben kann, die bei jener niederen Temperatur aus dem Zinn abdestilliert sind. In den Arbeiten von Krafft³⁾ über Metalldestillationen im Vakuum finden sich über Zinn keine näheren Angaben. Kahlbaum⁴⁾ schreibt wörtlich: »Es ist immerhin möglich, daß die einigen Tropfen, die dort für destilliertes Zinn angesehen wurden, nur bei einem Zerspringen des Apparates mit übergerissen wurden«. Schuller⁵⁾ hat dann später seine schon oben erwähnten Destillationsversuche in Quarzgefäßen wiederholt und schreibt, er fände, daß das Zinn »entschieden destil-

¹⁾ C. r. **95**, 183 [1882].

²⁾ W. **18**, 317 [1883].

³⁾ B. **36**, 1704 [1903]; **38**, 254 [1905]; **42**, 206 [1909].

⁴⁾ Ph. Z. **1**, 63 [1899].

⁵⁾ Z. a. Ch. **37**, 69 [1903].

liere«, macht aber über die Reinheit des Metalls und die destillierte Menge weiter keine Angaben. Er beschränkt sich auf die Behauptung, daß Zinn schwerer als Gold destilliere. Mit dieser Angabe setzt er sich mit Moissan¹⁾ in Widerspruch, der Zinn unter Atmosphärendruck im elektrischen Ofen destillierte und zwar bei niedriger Temperatur als Gold. Einigermaßen zuverlässige Angaben über den Siedepunkt des Zinns finden sich neuerdings in einer Arbeit von Greenwood²⁾, welcher Zinn in einem Graphittiegel im elektrischen Ofen erhitzte und als Siedepunkt den Moment, wo das Metall aufwallte, mit dem Wanner-Pyrometer zu 2270° bestimmte. Bei seiner Arbeit über Dampfdichtebestimmungen bei sehr hohen Temperaturen gelang es v. Wartenberg³⁾ nicht, bei 2100° genügend Zinn zu verdampfen, da sein Iridiumofen bei dieser Temperatur an die Grenze der Leistungsfähigkeit gelangt war.

Wir waren bei unseren Arbeiten von Versuchen ausgegangen, aus Legierungen durch Destillation im Vakuum die flüchtigeren Bestandteile zu entfernen. So gelang es uns, aus einer Zinn-Blei-Legierung, die gleiche Gewichtsteile beider Metalle enthielt, durch Erhitzen eines evakuierten Quarzrohres in einem Heräus-Ofen das Blei quantitativ abzudestillieren, während Zinn nicht mit überging.

6.0706 g einer aus ungefähr gleichen Gewichten Blei und Zinn bestehenden Legierung wurden im Quarzrohre der Destillation im Vakuum einer gewöhnlichen Quecksilberpumpe unterworfen. Nach einer Stunde wurde der Versuch abgebrochen, nachdem sich an der kalten Wandung des Quarzrohres ein reichlicher, blau schimmernder Metallspiegel abgesetzt hatte. Der silberweiße Rückstand wog 2.9865 g. Zinn konnte im Beschlage nicht nachgewiesen werden, Blei war quantitativ aus der Legierung abdestilliert; der Rückstand bestand aus Zinn, welches durch Spuren von Kupfer verunreinigt war.

Als wir gewöhnliches Zinn des Laboratoriums allein erhitzen, bestand der sich nach längerer Zeit bildende geringe Beschlag lediglich aus Blei, womit das Ausgangszinn verunreinigt war. Wir versuchten nun, durch weitere Steigerung der Temperatur das Zinn zu destillieren; dabei zeigte es sich aber, daß das gute Vakuum des Quarzrohres (Kathodenlicht) nicht aufrecht erhalten werden konnte, da der Quarz Luft diffundieren ließ. Auch aus diesem Grunde erscheinen uns die Angaben Schullers, die wir oben schon erwähnten, unsicher. Wir konstruierten uns nun einen Apparat, der uns erlaubte, im besten Vakuum hohe Temperaturen zu erreichen. (Fig. 1.)

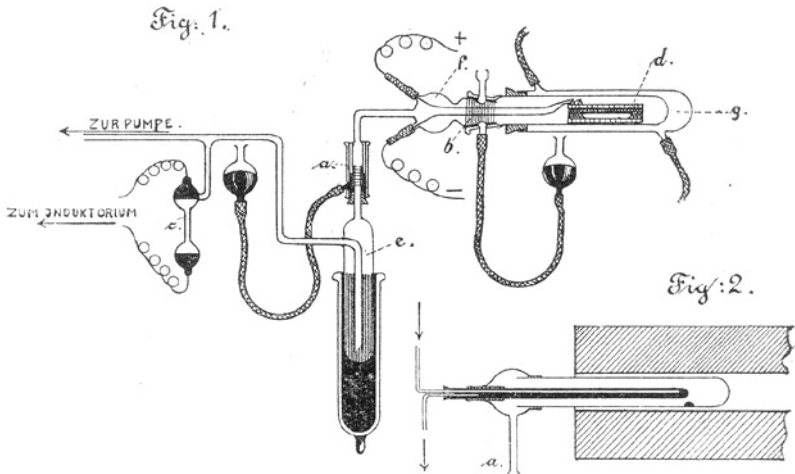
Wie aus nachstehender Abbildung hervorgeht, brachten wir den Heizkörper *d* innen in den Destillationsraum und kühlten das Glasrohr, in dem

¹⁾ C. r. 141, 980 [1905].

²⁾ Proc. Roy. Soc. London S. A. 82, 396 [1909]; 83, 483 [1910].

³⁾ Z. a. Ch. 56, 320 [1908].

sich der Heizkörper und das zu verdampfende Metall befand, von außen durch rasch fließendes Wasser *g*. Eine eingeschlifene Kappe *b*, durch die zwei starke Platindrähte *f* als Zuführung für den Heizstrom eingeschmolzen waren, war mittels des Schliffes *a* mit der übrigen Apparatur und der Pumpe verbunden. Wir bedienten uns der schnell wirkenden rotierenden Gaede-Pumpe und schmolzen zur bequemen Kontrolle des Vakuums ein mit Außenbelegungen versehenes Geißler-Rohr *c* an die Apparatur an. Das Rohr *e* diente, in flüssige Luft getaucht, zur Kondensation des Quecksilberdampfes und zur Verbesserung des Vakuums. Alle Schliffe (*a*, *b*), sowie die an der Pumpe befindlichen wurden ausnahmslos mit Quecksilberdichtungen versehen in der aus der Zeichnung leicht ersichtlichen Weise, so daß bei den Endversuchen die apparativen Bedingungen in Bezug auf Höhe und Reinheit des Vakuums die denkbar vollkommensten waren.



Den eigentlichen Ofen *d* machten wir uns selbst durch Bewickeln eines Porzellan- oder Magnesiarohres, in das wir Rillen einfeilten, mit dünnem Platindraht. Über das so präparierte Rohr wurde ein weiteres Schutzrohr geschoben und dieses schließlich noch mit reiner, ausgeglühter Asbestpappe isoliert. Die Platindrähte *f* waren natürlich von größerem Querschnitt als der eigentliche Heizdraht, so daß sie nicht ins Glühen kamen. Eingeschmolzen waren die dicken Platindrähte in Form eines aufgedrehten Drahtbündels, um ein Springen der Glaskappe bei unvermeidlicher Bewegung der Drähte zu vermeiden. Durch mit Quecksilber gefüllte Gummischlauchstücke, die über die Austrittsstellen der Platindrähte geschoben wurden, konnte in einfacher und die Apparatur sehr schonender Weise der Kontakt mit der elektrischen Zuleitung bewirkt werden, indem die dazu dienenden Drähte (+, -) in das Quecksilber eintauchten. Unter Vorschaltung geeigneter Widerstände brachten wir den 8 cm langen und 2 cm im Durchmesser betragenden Ofen bei 110 Volt

und 3—5 Ampere im vollendeten Vakuum (Verschwinden der grünen Fluoreszenz im Kathodenrohr) zur hellen Rotglut unter starker äußerer Wasserkühlung des Destillationsrohrs.

Nachdem wir erst den nicht beschickten Ofen, ohne daß sich an der gekühlten Glaswand ein Beschlag gebildet hätte, ausgeglüht hatten, brachten wir einige Gramm reinsten Zinns (Kahlbaum) in einem Schiffchen aus Porzellan oder Magnesia in das innere Ofenrohr. Nach ungefähr 1 Stunde bildete sich an der kalten Glaswand ein rein messinggelber Beschlag, der sich rasch vermehrte, allmählich dunkelbraun bis schwarz wurde und bei länger fortgesetzter Destillation in Schuppen von der Wand ablätterte. Bei diesem Versuche fanden sich in dem äußersten, bis zur Öffnung des Ofens reichenden Ende des Schiffchens, sowie auf seinem Rand und an der inneren Seite des Heizrohres zahlreiche silberweiße Kügelchen von destilliertem metallischem Zinn, die bei allen weiteren Versuchen an denselben Stellen gefunden und gesammelt wurden.

Wir beschäftigten uns zunächst in vielen Versuchen mit den an der Glaswand abgesetzten Produkten der Destillation. Das gelbe Pulver löste sich leicht in verdünnter Salzsäure auf und gab deutlich mit Sublimatlösung die Zinnreaktion. Unmittelbar nach der Benetzung des Pulvers mit Salzsäure konnten wir jedesmal einen eigenartigen, an manche Kohlenwasserstoffe erinnernden, unangenehm stechenden Geruch konstatieren, ohne eine besondere Gasentwicklung bemerken zu können. Wir bedeckten nun das Gefäß, in welchem wir die Auflösung des Beschlages vornahmen, mit einem mit Bleiacetat getränkten Papier, welches sich sofort braunschwarz färbte. Besonders stark wurde die Reaktion, wenn wir durch Erwärmen das fragliche Gas schneller austrieben. Um bei diesen sehr häufig vorgenommenen Proben die sich beim Erhitzen der Lösung bildenden Salzsäure-Wasser-Dämpfe von der Einwirkung auf das Bleipapier auszuschließen, nahmen wir die Auflösung der Substanz in einem etwa 20 cm langen Reagierglas-ähnlichen Gefäß vor, das am oberen Ende mit einem 12 cm langen Kühlmantel umschmolzen war, der, von Wasser durchflossen, die Dämpfe kondensieren half, während das leicht flüchtige Gas mit dem auf das Rohr gelegten Bleipapier in Berührung trat. Bei einigen Versuchen ließen wir das Gas auf mit Brechweinsteinlösung getränkte Papiere einwirken, welche dann intensiv gelbrot gefärbt wurden.

Obwohl wir nie den reinen Geruch von Schwefelwasserstoff feststellen konnten, kamen wir doch nach langen, mühsamen Versuchen zu dem Schluß, daß es sich bei diesen gelben Beschlägen nur um Zinn-Schwefel-Verbindungen handeln konnte, die aus dem Zinn abdampften und sich als leichter flüchtige Bestandteile an der kalten

Glaswand niederschlugen, während das metallisch destillierende Zinn sich bereits an den schon erwähnten wärmeren Stellen absetzte.

Der gelbe resp. braune Beschlag färbte sich beim Erhitzen auf ca. 125° rot. Ungefähr 50 Milligramm des braunen Beschlages wurden mit Salpetersäure im gewogenen Platintiegel in Zinndioxyd übergeführt und auf dem Gebläse konstant gemacht. Eine Gewichtsänderung außerhalb der Fehlergrenzen konnte hierbei nicht konstatiert werden, was der Verwandlung von SnS in SnO_2 entspräche.

Versetzten wir die stark salzsaure Lösung des gelben Produktes, ehe wir durch Erwärmen das Gas ausgetrieben hatten, vorsichtig mit einigen Tropfen Sublimatlösung, so bemerkten wir, ehe die Zinnreaktion einsetzte, die Bildung einer citronengelben Trübung und eines ebenso gefärbten Niederschlages, die wir der Einwirkung des in der Lösung befindlichen Schwefelwasserstoffes auf das Quecksilber zuschrieben, und überzeugten uns durch Kontrollversuche, indem wir zu einer stark salzsauren wäßrigen Lösung, die einige Tropfen Schwefelwasserstoff-Wasser enthielt, tropfenweise Sublimatlösung gaben, von der außerordentlichen Empfindlichkeit dieser Reaktion, die in stark salzsaurer Lösung der Bleireaktion weit überlegen ist, da dort das Bleisulfid zerlegt wird.

Auch einige besonders vorsichtig mit dem gelben bzw. braunen Destillationsprodukt angestellte Heparproben fielen positiv aus.

Selbstverständlich überzeugten wir uns durch Analysen unseres Ofenmaterials und durch viele blinde Versuche eingehend davon, daß der Schwefel nur aus dem verwendeten Zinnmetall selber stammen konnte. Auch nachdem wir das Fett, mit dem wir anfänglich die Schliffe in der Apparatur gedichtet hatten, durchgängig durch die schon erwähnten, sehr zuverlässigen Quecksilberdichtungen ersetzt hatten, und nachdem wir auch bei mehreren Versuchen das Phosphor-pentoxyd aus dem Trockengefäß der Pumpe entfernt hatten, zeigte sich die Natur des Beschlages unverändert.

Wir untersuchten daher systematisch alle möglichen reinsten Zinnsorten des Handels und konnten auffallenderweise bei der Auflösung geringer Mengen der Metalle in allen Fällen ohne eine Ausnahme mit dem aus der salzsauren Lösung entweichenden Wasserstoff das Auftreten eines Gases mit Einwirkung auf Bleipapier feststellen. Unter den geprüften Zinnproben befand sich auch etwas sogenanntes graues oder verpestetes Zinn aus der Sammlung des Instituts, welches die erwähnte Reaktion besonders stark aufwies. Der Kontrolle halber stellten wir dann einige Versuche in einem etwas anders konstruierten Ofen an, um uns auf jede mögliche Weise gegen Versuchsfehler zu sichern. (Fig. 2.)

In ein 15 cm weites und 50 cm langes einseitig geschlossenes Porzellanrohr wurde ein dünnes, ebenfalls einseitig geschlossenes Kupferrohr mittels einer Glaskappe eingesetzt. Diese Kappe, durch deren Mitte, geführt durch ein kurzes Glasrohr, das Kupferrohr bis etwa zur Hälfte in das Porzellanrohr hineinragte, trug noch ein Ansatzrohr, welches auf den Schliff *a* paßte und so für die Evakuierung die Benutzung der früheren Apparatur ermöglichte. Auf das offene Ende des Kupferrohres wurde ein doppelt durchbohrter Stopfen gesetzt; vermittels eingesetzter Glasrohre konnte dann das Kupferrohr durch fließendes Wasser gekühlt werden. Wir entwarfen dann mit Hilfe von Röntgenstrahlen auf einem Fluoreszenzschirm ein Schattenbild des in dem Porzellanrohr befindlichen Kupferrohres und konnten auf diese Weise das Kupferrohr so zentrieren, daß es die Innenwandungen des Porzellanrohres nirgends berührte. Dann wurde die Glaskappe mittels Siegelack vakuumdicht auf das Porzellanrohr aufge kittet, nachdem etwas Zinn in das Porzellanrohr hineingelegt war. Das letztere wurde dann mittels eines Heräus-Ofens auf äußerste Glut erhitzt. Im übrigen blieb die Apparatur unverändert, und am Kathodenlicht konnte man sich während der ganzen Dauer des Versuches von dem vorzüglichen Vakuum überzeugen.

Nach Beendigung des Versuchs zeigte sich das kalte Kupferrohr im Innern mit einem braunen Beschlag versehen, der sich jedoch in seinen Reaktionen in keiner Weise von dem Produkt des anderen Ofens unterschied.

Da wir an sämtlichen untersuchten Proben des im Handel befindlichen Zinns die fragliche Gasentwicklung feststellen konnten, stellten wir uns selbst möglichst reines, vor allem schwefelfreies Zinn her.

Reines Zinntetrachlorid (Kahlbaum) wurde mit Salpetersäure versetzt und das gebildete Zindioxyd mit elektrolytischem Wasserstoff in einem elektrisch erhitzten Porzellanrohr zu Metall reduziert. Das auf diesem Wege gewonnene Zinn lieferte beim Auflösen in Salzsäure kein Gas, das Bleipapier schwärzte. Es gab bei der Destillation an der Glaswand einen schwarzen metallischen Beschlag von sehr fein verteiltem Zinn. Ließen wir diesen nur kurze Zeit an der Luft des Laboratoriums liegen, so konnten wir auch hier wieder beim Auflösen in Salzsäure eine, wenn auch sehr schwache Färbung des Bleipapiers feststellen. Das Zinn zeigt sich also außerordentlich empfindlich gegen Schwefelwasserstoff.

Unsere Aufgabe, Zinn im Vakuum in merklichen Mengen zur Destillation zu bringen, wäre damit also erfüllt gewesen. Aber einige Mängel in der eigentlichen Heizvorrichtung führten uns nach vielen Versuchen allmählich zur Konstruktion eines im Prinzip wohl ähnlichen, aber in seiner speziellen Ausführung wesentlich anderen Apparates, der es uns dann gestattete, auch recht große Mengen Zinn in kurzer Zeit zur Destillation zu bringen. Diesen Ofen beschreiben wir

in der folgenden Abhandlung, da wir mit ihm außer der vollkommenen Destillation des Zinns auch noch weitere interessante Untersuchungen ausführen konnten. Wir haben deshalb vorläufig auch von genaueren Temperaturbestimmungen abgesehen und werden erst im Laufe der mit dem neuen Apparat ausgeführten Versuche darauf zurückkommen.

Zusammenfassung.

1. Die bisherigen, in der Literatur beschriebenen Versuche zur Destillation des Zinns im Vakuum wurden kurz besprochen.

2. An Hand einer Abbildung wurde ein Apparat beschrieben, der es erstmalig ermöglichte, in einwandfreier Weise Zinn im Vakuum zu destillieren. Hierbei befand sich der Heizkörper im Vakuum innerhalb des Destillationsrohres, welches von außen durch fließendes Wasser gekühlt wurde.

3. Die eigentümlichen, von Verunreinigungen aller käuflichen Zinnsorten herrührenden Produkte der Destillation, die sich stets vor der Destillation des Zinns selbst niederschlugen, wurden beschrieben und näher in ihren Reaktionen untersucht. Selbst hergestelltes, ganz reines Zinn wurde ebenfalls destilliert. Dabei traten die ersterwähnten Beschläge nicht mehr auf.

Berlin, im März 1911.

228. Franz Fischer und Erich Tiede: Ein für chemische Zwecke geeigneter elektrischer Wolfram-Widerstandsofen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Mai 1911.)

In der voranstehenden Mitteilung über »Die Destillation des Zinns im Vakuum« hatten wir eine Versuchsanordnung beschrieben, die es zum ersten Mal ermöglichte, Zinnmetall in reinster Weise im Vakuum zu destillieren. Der bei diesem Apparate als Heizmittel verwendete Platindraht legierte sich aber bei Weißglut gelegentlich mit destillierendem Zinndampf und schmolz sodann nach kurzem Gebrauche durch. Dadurch waren dauernd kostspielige und langwierige Reparaturen nötig. Wir gingen deshalb nach eingehenden Versuchen unter Beibehaltung prinzipieller Teile des alten Ofens zu einer Neukonstruktion über, die sich nicht nur für die Zinndestillation, sondern auch für viele andere Zwecke als recht praktisch erwies. Wir wollen