

ihren Dimensionen beschriebenen Apparaturen keine andren Resultate erreichen. Auch die jüngst in London (s. voranstehende Abhandlung) gemeinsam ausgeführten Versuche bestätigten nur unsere Ansicht. Gelegentlich eines kürzlich in Bonn gehaltenen Vortrages<sup>1)</sup> hat auch Hr. König betont, daß diese Frage noch weiterer Klärung bedürfe.

Mit den Londoner Versuchen ist für uns nun diese Angelegenheit endgültig erledigt. Weitere Versuche werden wir nicht anstellen, da wir davon überzeugt sind, daß sie an unseren schon bekannten Resultaten nichts ändern können.

Schließlich möchten wir unter Bezugnahme auf den im letzten Absatz der Londoner Abhandlung (s. vorstehende Publikation) enthaltenen, rein theoretischen, physikalischen Erklärungsversuch<sup>2)</sup> darauf hinweisen, daß auch Hr. König schon, gelegentlich des oben erwähnten Bonner Vortrags<sup>3)</sup>, im wesentlichen sich im gleichlautenden Sinne geäußert hat.

Berlin, Chem. Institut der Universität, 10. Juli 1914.

### 326. Theodor Paul und Karl Schantz: Ein Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes ohne Thermometer-Korrektur.

[Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität München.]

(Eingegangen am 27. Juni 1914.)

Es ist wünschenswert, daß man mit demselben Apparat ohne Unterbrechung des Siedens den Siedepunkt einer Flüssigkeit bei gleichbleibender Zusammensetzung und bei der fraktionierten Destillation feststellen kann. Erstere Methode kommt in erster Linie bei der Charakterisierung (Identifizierung) eines Stoffes in Betracht; der zweiten Methode kann man sich bedienen, um den Reinheitsgrad einer Flüssigkeit festzustellen.

Der von uns konstruierte Apparat (vergl. die Abbildung auf S. 2286) vereinigt das Prinzip des Siedeapparates von Ernst Beckmann und dasjenige des Siedeaufsatzes von Georg W. A. Kahlbaum. Die Verwendung der Tariiergranaten als Füllmaterial ermöglicht ein gleichmäßiges Sieden, und das vollständige Eintauchen des

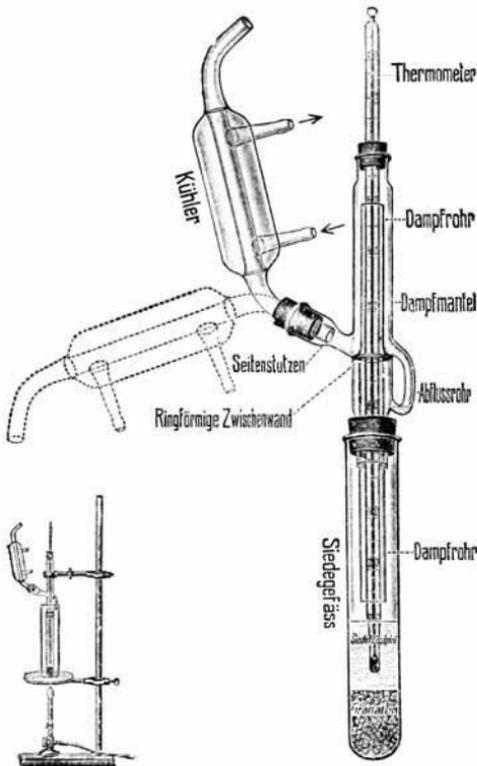
<sup>1)</sup> Z. Ang. 27, III, 512 [1914].

<sup>2)</sup> vergl. unsere Arbeit: B. 47, 425 [Januar 1914], vorletzter Absatz der Zusammenfassung.

<sup>3)</sup> l. c.

Thermometers in den Dampf gestattet die direkte Ablesung der wahren Siedetemperatur.

Hierzu seien noch folgende Erläuterungen gegeben: In das Siedegefaß, das aus einem starkwandigen Probierröhr von ungefähr



*Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes  
ohne Thermometerkorrektur  
(nach Th. Paul und K. Schantz)*

mit Hilfe des Korkes im Probierröhr befestigt ist, etwas verjüngt. Die ringförmige Anschmelzstelle, die in der Abbildung als ringförmige Zwischenwand bezeichnet ist, teilt den Dampfmantel in einen oberen und unteren Teil und liegt etwa 14 cm über dem unteren Rande des Dampfrohres. Das obere, etwas verjüngte Ende des Dampfmantels ist mit einem Korce verschlossen, in dem das Thermometer befestigt wird. Unmittelbar über der ringförmigen Zwischenwand ist ein Abflußrohr für die kondensierte Flüssigkeit angebracht, die auf diesem Wege in das Siedegefaß zurückfließen

18 cm Höhe und 20 mm lichter Weite besteht, wird eine ungefähr 3 cm hohe Schicht durch Kochen mit Salzsäure gereinigter Triergrana- ten von 2—2.5 mm Korngröße gebracht, und hierauf wird soviel von der zu prüfenden Flüssigkeit zugefügt, daß ihre Oberfläche ungefähr 3.5 cm über den Grana- ten liegt. Hierzu sind etwa 15 ccm erforderlich. Auf diesem Siedegefaß wird mittels eines Korkes oder Schliffes der Siedeaufsatz befestigt. Er besteht aus einem Dampfrohr von etwa 11 mm lichter Weite und 23 cm Höhe, dessen oberer Teil von dem angeschmolzenen Dampfmantel von etwa 20 mm Weite und 20—22 cm Länge umgeben ist. Dieser Dampfmantel ist an der Stelle, wo er

kann. Dieses Abflußrohr ist vor dem Einmünden in den unteren Teil des Dampfmantels etwas nach unten gebogen, damit sich ein Tropfen Flüssigkeit darin sammeln kann, der das Aufsteigen von Dampf durch dieses Abflußrohr verhindert. Auf diesen Punkt ist sorgfältig zu achten, da sonst durch den aufströmenden Dampf das Abfließen der Kondensationsflüssigkeit verhindert wird, die sich dann oberhalb der ringförmigen Zwischenwand ansammelt. Auf der gegenüberliegenden Seite des Dampfmantels befindet sich der etwas nach oben gebogene Seitenstutzen, in welchem der Kühler mittels eines Korkes oder Schlifves befestigt wird. Die Mantellänge des Kühlers beträgt ungefähr 10 cm. Das Siedegefaß steht in der Mitte einer Asbestplatte, die an dieser Stelle eine runde Öffnung von 2 cm Durchmesser besitzt. Diese Öffnung ist von unten durch ein Messingdrabtnetz verschlossen. Die Asbestplatte ist so groß zu wählen (etwa von 10 cm Durchmesser), daß die strahlende Wärme des Brenners vom Thermometer abgehalten wird. Es empfiehlt sich, besonders bei über 100° siedenden Flüssigkeiten, das Siedegefaß mit einem Luftmantel von 5 cm Durchmesser und 22 cm Höhe zu umgeben. Hierzu kann man einen abgesprengten Lampenzylinder verwenden. Die kleine, der Abbildung des Apparates beigegefügte Figur zeigt den Aufbau des gesamten Apparates.

Das Thermometer ist soweit in das Dampfrohr einzuführen, daß der Quecksilberfaden vollständig vom strömenden Dampf umgeben ist, und die Flammenhöhe ist so zu regeln, daß die Flüssigkeit eben lebhaft siedet.

Die Siedetemperatur wird abgelesen, wenn das Thermometer während 3 Minuten seinen Stand innerhalb eines  $\frac{1}{10}$ -Grades nicht verändert. Man kann aber auch den Siedepunkt bis auf  $\frac{1}{100}$ -Grad genau bestimmen.

Soll zur Charakterisierung (Identifizierung) eines Stoffes, dessen Siedepunkt bei gleichbleibender Zusammensetzung bestimmt werden, so bringt man den Kühler in die aufrechte Stellung, so daß er als Rückflußkühler wirkt, und senkt das Thermometer so weit herab, daß sich dessen Quecksilbergefäß mindestens 5 mm unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Da es in diesem Falle darauf ankommt, daß die kondensierte Flüssigkeit möglichst vollständig in das Siedegefaß zurückfließt, ist es wünschenswert, daß das Abflußrohr unmittelbar über der ringförmigen Zwischenwand des Dampfmantels angebracht, und daß der Seitenstutzen etwas nach oben gebogen ist.

Wenn durch die Siedepunktsbestimmung der Reinheitsgrad einer Flüssigkeit bei der fraktionierten Destillation festgestellt

werden soll, wird der Kühler nach unten gedreht, so daß die Flüssigkeit abdestilliert. Das Quecksilbergefaß des Thermometers soll sich hierbei in dem unteren Teile des Dampfrohres befinden, da es in diesem Falle zweckmäßig ist, die Temperatur des Dampfes kennen zu lernen.

Es empfiehlt sich, den Apparat zur Erzielung einer größeren Haltbarkeit aus Jenaer Gerätéglass herzustellen. Die gleichmäßige Kühlung erfolgt am besten in der Glashütte. Der Apparat wird von den Firmen Dr. Heinrich Göckel, Berlin NW. 6, Luisenstr. 21, und Robert Goetze, Leipziger Glasiustrumenten-Fabrik, Leipzig, in den Handel gebracht.

München, am 25. Juni 1914.

### 327. Herman Decker und Paul Becker: Zur Synthese von Phenopyrylium-Salzen.

[Mitteilung a. d. Organ.-chem. Institut der Techn. Hochschule zu Hannover.]

(Eingegangen am 30. Juni 1914.)

Zur Darstellung von Phenopyrylium-Salzen hat der eine von uns in Gemeinschaft mit v. Fellenberg<sup>1)</sup> zwei Methoden benutzt:

1. Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden auf Cumarine<sup>2)</sup>, eine Anwendung der allgemeinen, von Bünzly und Decker zur Darstellung von Cycloxonium-Salzen angegebenen Methode.

2. Einwirkung von Salicylaldehyd auf Verbindungen mit der Gruppe  $\text{CH}_2\text{CO}$ , wodurch die Darstellung von in beinahe allen Stellungen substituierten Phenopyrylium-Derivaten ermöglicht wird.

Gleichzeitig ist damals auch gezeigt worden, daß die vielen Salze, die Bülow und v. Sicherer aus Resorcin und Verbindungen mit der Gruppe  $\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$  gewonnen hatten, abweichend von der Auffassung dieser Autoren ebenfalls Phenopyrylium-Salze sind.

Sämtliche nach letzterer Synthese dargestellten Körper enthielten aber in Stellung 7 die Oxygruppe, und ihre Anwendung schien auf Derivate des Resorcins beschränkt zu sein; Versuche, dies durch Phenol zu ersetzen, gaben kein Resultat; scheinbar war die zweite Oxygruppe Bedingung, um die zur Synthese notwendige Labilität des neben der ersten stehenden Wasserstoffs zu gewährleisten.

<sup>1)</sup> B. 40, 3815 [1907]; A. 356, 281 [1907].

<sup>2)</sup> Die geringen Ausbeuten hierbei erklären sich durch das Auftreten eines zweiten, ebenfalls Oxoniumsalze bildenden Reaktionsproduktes, das durch Eintritt von zwei Alkylgruppen entstanden ist. Wir werden darüber demnächst berichten.