

bei einer wohl definierten Verbindung anzunehmen ist; auch spricht die allerdings mit großer Vorsicht auszuwertende thermoanalytische Untersuchung gegen die Annahme einer Verbindung. Ein Entscheid zwischen beiden Möglichkeiten — Mischkrystalle oder Verbindung — sei ausgesetzt; wir bevorzugen die erste Auffassung.

Interessant ist die Steigerung der Löslichkeit, die bei den Gemischen, zumal bei der » α -Methyl-harnsäure« gegenüber den Löslichkeiten der reinen 3- und 9-Methyl-harnsäure zutage tritt. Solche Löslichkeitsbeeinflussungen sind bisher nur in wenigen Fällen näher untersucht worden. Wir verweisen auf die Erhöhung der Löslichkeit, die Salicylsäure¹⁾ durch Glucose, Äthylalkohol, Isobutylalkohol usw. erfährt, und ferner auf die β -Alkyl-zimtsäuren, die nach neueren Untersuchungen²⁾ sich paarweise je in den räumlich isomeren Formen zu schwer trennbaren Gemischen von geringerer Löslichkeit und eigener, einheitlich aussehender, bei verschiedenen Mischungsverhältnissen aber wechselnder Krystallform zusammentreten.

Hrn. Prof. Beutell sei für seine Hilfe bestens gedankt.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

94. Max Volmer: Eine einfache leistungsfähige Vakuumpumpe für Laboratorien.

(Eingegangen am 3. März 1919.)

Die Anforderungen, die man in chemischen Laboratorien an Hochvakuumpumpen stellen muß, werden von keiner der bisher bekannten Pumpen erfüllt. Die gläsernen Quecksilber-Luftpumpen arbeiten zu langsam. Die schnell schaffenden, rotierenden Quecksilber-Luftpumpen und die Ölpumpen haben einen ihre zahlreiche Anschaffung erschwerenden hohen Preis. Vor allem aber leiden sie an dem Übelstand, daß sie durch Dämpfe verunreinigt und unwirksam gemacht werden und einer umständlichen Reinigung bedürfen. Dazu kommt, daß die in Metall ausgeführten Modelle durch die im Laboratoriumsgebrauch schließlich unvermeidlichen Säuredämpfe und Halogene schnell abgenutzt werden.

Angeregt durch die geistreiche Gaedesche Erfindung³⁾ der Diffusionspumpe, ersann Langmuir⁴⁾ eine neue Art von Hochvakuum-

¹⁾ Fr. Hoffmann, K. Langbeck, Ph. Ch. 51, 400 [1905].

²⁾ R. Störmer, F. Grimm, E. Laage, B. 50, 959 [1917].

³⁾ Ann. Phys. 46, 357 [1915].

⁴⁾ Phys. Rev. 8, 48 [1916]; Journ. Franklin Inst. 182, 719—743 [1916].

pumpen, die gegenüber den bis dahin bekannten enorme Vorzüge besitzt.

Ihr Prinzip sei kurz an Fig. 1 erläutert:

In einem Siedegefäß wird Quecksilber bei einem Vorvakuumdruck von einigen Zehnteln Millimeter zum Sieden erhitzt. Der Dampf tritt aus dem Rohr a aus in ein weiteres Rohr b, welches nach unten zu den Rezipienten führt und oben in eine Kühlkammer übergeht,

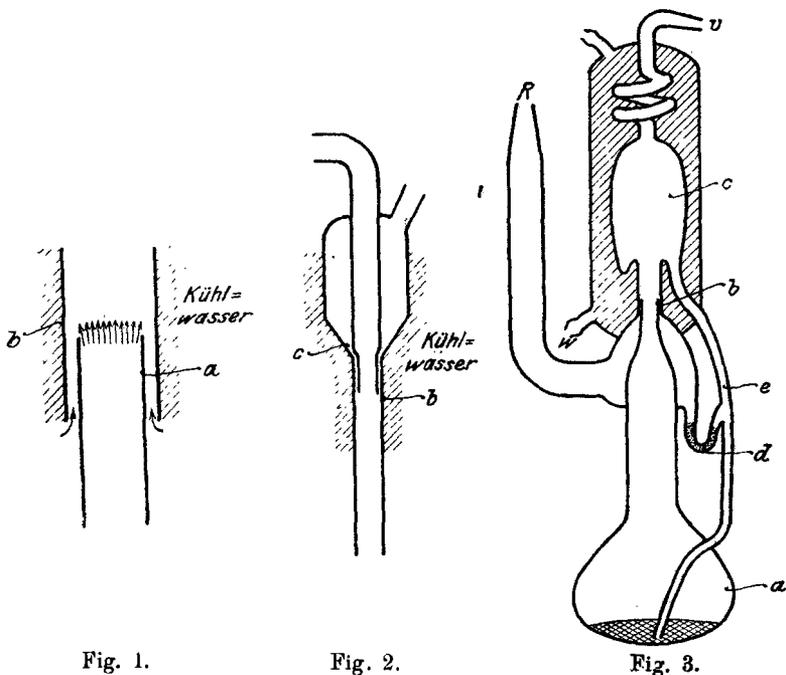


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

die mit dem Vorvakuum in Verbindung steht. Die Wirkung besteht darin, daß an der Mündung von a die Luft aus dem umgebenden Rohr b weniger durch freiwillige Diffusion in dem Quecksilberdampf, als durch einen Effekt, der kurz als »Mitreißen«¹⁾ bezeichnet werde mitgeführt wird bis in die Kühlkammer, wo das Quecksilber kondensiert wird und dabei die mitgeführte Luft an das Vorvakuum abgibt. Das Quecksilber fließt teils durch den Zwischenraum zwischen a und b, teils durch ein besonderes Rohr in das Siedegefäß zurück.

Das für das Arbeiten der Pumpe wichtigste Moment besteht nun darin, daß das Rohr b gut gekühlt wird. Der Grund ist nach

¹⁾ Eingehendere Erörterung des Vorgangs s. bei Langmuir, l. c.

Langmuir folgender: Die aus dem Rohr a austretenden Quecksilbermoleküle haben zwar eine Vorzugsrichtung nach oben, ein gewisser Bruchteil hat aber auch dazu senkrechte Richtungen bezw. Komponenten. Diese Moleküle treffen auch die — wie wir zunächst annehmen wollen — ungekühlte und infolgedessen bald heiß werdende Wandung des Rohres b. Sie werden hier zunächst adsorbiert, aber bald wieder verdampft und fliegen unregelmäßig nach allen Seiten, also zum Teil auch schräg nach unten. Diese zuletzt bezeichneten gelangen in den Zwischenraum zwischen den Rohren a und b, und nachdem das Rohr b auch hier allmählich warm geworden ist, bilden sie in dem Zwischenraum ein dauerndes, sich stets erneuerndes Polster aus Quecksilberdampf, welches der abzusaugenden Luft den Weg versperrt. Wird hingegen die Wandung von b gekühlt, so tritt keine Wiedervergasung der Moleküle ein, sie bleiben an der Wand kleben und sammeln sich zu Tröpfchen, die durch den Zwischenraum hinabfließen und dem Siedegefäß zugeführt werden. Es kommt dann also nicht zur Bildung eines hemmenden Quecksilberdampf-Polsters in dem Zwischenraum zwischen a und b, und die Luft kann abgesaugt werden. Wegen der ausschlaggebenden Bedeutung der Kühlung bezeichnet Langmuir seine Erfindung als Kondensationspumpe. Sie arbeitet nur bei Vakuumdrucken von weniger als 1 mm. Langmuir hat versucht, solche Pumpen auch bei höheren Drucken zu verwenden, aber ohne befriedigendes Ergebnis. Das ist nach seiner soeben wiedergegebenen Erklärung der Wirkungsweise nicht ohne weiteres verständlich.

Die Erklärung für das Versagen liegt darin, daß die Bildung des Quecksilberdampf-Polsters nicht nur durch solche Moleküle bewirkt wird, die von der Wand des Rohres b ausgehen, sondern auch durch den Bruchteil von Molekülen, die aus dem Dampfstrahl direkt mit einer nach rückwärts in den Zwischenraum hinein gerichteten Geschwindigkeit austreten und solchen, die diese Richtung beim Zusammenstoß mit Gasmolekülen erhalten. Bei niedrigen Drucken (< 1 mm) gelangen auch diese Moleküle infolge der großen freien Weglänge sehr schnell an die kühlende Wand und werden dadurch entfernt. Bei höherem Druck und entsprechend kleinen Weglängen geschieht dies nicht genügend schnell, das Dampfpolster bleibt vorhanden und zwar um so ausgeprägter, je weiter der Zwischenraum ist.

Durch starke Verengung kann man nun zwar erreichen, daß die Kondensation genügend schnell erfolgt. Dabei tritt aber eine technische Schwierigkeit auf. Bei der ursprünglichen Langmuirschen Pumpe wird damit gerechnet, daß die an der Rohrwandung b gebildeten Quecksilbertropfen durch den Zwischenraum nach unten ab-

fließen. Sie können dies nicht, wenn der Zwischenraum auf 0.5 mm oder weniger verengt wird. Es liegt nahe, diese Schwierigkeit so zu umgehen, daß man den Dampfstrahl nach unten statt nach oben ausströmen läßt, wie dies auch bereits bei einem späteren Modell von Langmuir der Fall ist. In dieser Art hat C. A. Kraus¹⁾ eine Quecksilber-Dampfstrahlpumpe zur Arbeit gegen höhere Drucke konstruiert, siehe Fig. 2. Dabei führt das Dampfrohr vom Siedekolben zunächst in die Höhe. Es biegt dann zweimal rechtwinklig um, worauf der Dampfstrahl senkrecht nach unten in das gekühlte Rohr b austritt. Abgesehen von der Unhandlichkeit und Zerbrechlichkeit solcher Pumpen zeigten meine ersten Versuche, die mit einem ganz ähnlichen, ohne Kenntnis obiger Arbeit ausgeführten Modell angestellt wurden, daß sie zwar anfangs leidlich arbeiten, bei längerem Pumpen aber schließlich unwirksam werden. Geringe Mengen von Quecksilberdampf gelangen nämlich trotz der Enge des Zwischenraums durch diesen hindurch bis in die darüber befindliche Erweiterung. Hier bilden sich allmählich Tropfen, die nach unten fließen, sich aber bei c sammeln und schließlich einen Quecksilberring bilden, der den Zwischenraum abschließt. Dann hört eine weitere Entlüftung auf. Um diesen Übelstand zu vermeiden, ordnete ich zunächst die entsprechenden Teile horizontal an und verhinderte damit das Verstopfen. Doch blieb das Modell unhandlich. Ich kehrte schließlich zu dem senkrecht nach oben gerichteten Dampfstrahl zurück und versuchte, ob durch geeignete Dimensionierung des Rohres b es sich erreichen ließe, daß trotz hinreichend starker Kühlung und Kondensation des Quecksilberdampfes keine Abscheidung vor der Mündung von a stattfindet, sondern das kondensierte Quecksilber von dem übrigen Strahl mit hinauf in den Abscheidungsraum gerissen wird. Der Versuch ergab, daß dies tatsächlich möglich war. Die Pumpe konnte dann die in Fig. 3 (ca. $\frac{1}{3}$ d. natürl. Größe) wiedergegebene einfache Form erhalten²⁾.

R führt zum Rezipienten V zum Vorvakuum (Wasserstrahl-Pumpe). In dem Siedegefäß a befinden sich etwa 30 ccm Quecksilber, die nachdem das Vorvakuum erreicht und die Wasserkühlung bei W angestellt ist, auf freier Flamme zum Sieden erhitzt werden. Nach 1—2 Minuten ist der Druck soweit gestiegen, daß der Quecksilberdampf in schnellem Strahl zu der Düse bei b austritt, wo er die

¹⁾ Am. Soc. 39, 2183—2186 [1917].

²⁾ In dieser Form wird die Pumpe als »D.-V.-Pumpe« (Dampfstrahl-Vakuumpumpe) D. R.-P. angemeldet, von der Firma H. Hanff, Berlin NW. 6, Schumannstr. 16, hergestellt.

Luft aus dem umgebenden Rohr mitreißt. Gleichzeitig tritt die Kondensation in dem weiten Kühlerteil c ein, wobei die Luft an das Vorvakuum abgegeben wird. Das verdichtete Quecksilber fließt durch das Rohr e zurück, wodurch sich das Rohr d mit Quecksilber füllt und der Abschluß des Haupt-Vorvakuums vom Vorvakuum hergestellt wird.

Die Leistung der Pumpe ist derart, daß im Durchschnitt ein 1-l-Kolben in 5 Minuten von etwa 15 mm auf $< \frac{1}{100}$ mm entleert wird. Zur Erzielung dieser Geschwindigkeit darf man den Zwischenraum zwischen Düse und Kühler nicht zu eng nehmen. Deshalb ist die Entfernung des Quecksilberdampf-Polsters nicht vollständig. Infolgedessen erreicht die Verdünnung zwischen 0.01—0.0005 mm eine obere Grenze. Da es sich bei den die Leistungsfähigkeit der Pumpe bestimmenden Teilen um sehr kleine Dimensionen handelt, so sind fast unmerkliche Unterschiede von großem Einfluß, und es ist unvermeidlich, daß trotz der allmählich gewonnenen Erfahrung Unterschiede bei den gefertigten Pumpen vorhanden sind.

Was die Haltbarkeit der Pumpe angeht, so sind die etwa einjährigen Erfahrungen durchaus günstig. Ein Springen des Siedekolbens ist bei keiner von zahlreichen, fast täglich betriebenen Pumpen beobachtet worden, wenn einige einfache Regeln, die in einer Gebrauchsanweisung zusammengestellt sind, beachtet wurden. Die Pumpe saugt Dämpfe ebenso ab wie Gase und ist unempfindlich gegen mäßige Mengen von Halogenen. Nach dem Gebrauch darf die Luft ohne Vorsichtsmaßregeln plötzlich und beliebig von beiden Seiten zugelassen werden. Die Reinigung ist nach Ausgießen des Quecksilbers durch Ausspülen mit geeigneten Flüssigkeiten, Nachspülen mit Alkohol und leidlicher Trocknung leicht in einigen Minuten ausführbar.

Die Pumpe wurde u. a. verwandt zur Trocknung von Substanzen und zur Vakuum-Destillation. Im ersten Fall ist ein Trockenmittel entbehrlich. Vergleichende Versuche ergaben, daß man durch einfaches Absaugen mit Hilfe der Pumpe in 30 Minuten eine schärfere Trocknung erzielt als mit der üblichen Methode bei 10 mm Druck über Ätzkali in 24 Stunden.

Die Hochvakuum-Destillation kommt in erster Linie für die Reindarstellung von geringen Substanzmengen zur analytischen Untersuchung in Frage. Bei einem Druck von $\frac{1}{100}$ — $\frac{4}{100}$ mm kann man die Destillation rund 200° unterhalb des Siedepunktes ausführen.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß man zur Erzeugung extremer Hochvakua (z. B. für Entladungsröhren) die Pumpe zweckmäßig als Vorpumpe zu einer Kondensationspumpe¹⁾ verwenden kann.

¹⁾ Als »K-Pumpe« zu beziehen von der genannten Firma.

Die zur Konstruktion der Pumpe führenden Versuche wurden im Phys.-chem. Institut der Universität Berlin ausgeführt. Hrn. Geheimrat Nernst möchte ich für die freundlichst erteilte Erlaubnis meinen besten Dank ausdrücken.

Berlin, März 1919.

95. Emil Fischer: Synthese von Depsiden, Flechtenstoffen und Gerbstoffen. II.¹⁾

(Eingegangen am 7. März 1919.)

Durch die teilweise Acylierung der Zucker und die kürzlich beschriebene Synthese der Penta-(digalloyl)-glucosen ist das in dem Vortrag²⁾ vom Jahre 1913 skizzierte Ziel für die Gerbstoffe der Tannin-Klasse im wesentlichen erreicht. Die anderen dort behandelten Probleme, d. h. die Synthese von Flechtenstoffen und hochmolekularen Substanzen, oder die angeregten pflanzenphysiologischen Fragen habe ich wegen der großen Schwierigkeiten, die der Experimentalforschung durch den Krieg entstanden sind, nicht weiter verfolgen können. Vielmehr bin ich genötigt, meine Arbeiten auf diesem Gebiete jetzt abzuschließen. Darum scheint es mir zweckmäßig, auch über die seit 1913 erhaltenen Resultate eine Übersicht zu geben, die in der Anordnung dem ersten Vortrag entspricht.

Depside.

Eine Variation der Synthese, die in vielen Fällen als wesentliche praktische Verbesserung gelten darf, besteht in der Anwendung der acetylierten Phenol-carbonsäuren³⁾ an Stelle der früher benutzten Carbomethoxyverbindungen. Diese Acetylkörper sind in der Regel leicht darzustellen, krystallisieren recht gut, und die Verwandlung in ihre Chloride, von denen manche schon bekannt sind, bietet auch keine Schwierigkeiten.

Die durch Kuppelung der Chloride mit weiteren Phenol-carbonsäuren entstehenden acetylierten Depside haben ebenfalls meist gute Eigenschaften. Endlich lassen sich daraus die Acetylgruppen ebenso leicht abspalten wie die Carbomethoxygruppen. Man hätte deshalb von vornherein an die Benutzung der Acetylkörper denken sollen, aber ich bin durch die älteren Literaturangaben irregeführt worden,

¹⁾ Diese Abhandlung ist eine stellenweise erweiterte Wiedergabe des Vortrags, den ich am 28. November 1918 in der Akademie der Wissenschaften zu Berlin hielt. Sitzungsber. XLVIII, 1100.

²⁾ B. 46, 3253 [1913]. ³⁾ B. 51, 46 [1918]