

59 Atm., entsprechend 47,5 Atm. bei Zimmertemperatur, zum Stillstand. Die Druckverminderung um 22,5 Atm. entspricht der berechneten (22,4 Atm.).

Nach Entfernung des Katalysators ergab die Destillation im Vakuum 72% Ausbeute, bezogen auf das Gewicht des Ausgangsmaterials. Es liess sich durch wiederholte Fraktionierung zerlegen in

1. Fraktion: Benzo-hexamethylen-imin Ausbeute 45%
2. Fraktion: Gemisch Ausbeute 5%
3. Fraktion: o-Phenylen-di-äthylamin Ausbeute 20%

Das Benzo-hexamethylen-imin wurde zur Ergänzung der früheren Angaben noch durch sein Jodmethylat identifiziert. Körnige Krystalle vom Smp. 227° aus Alkohol, übereinstimmend mit den Angaben von *J. von Braun* und *H. Reich*.

Das o-Phenylen-di-äthylamin (III) ist ein gelbliches, leicht bewegliches Öl vom Sdp._{13 mm} 156—157°, löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol.

3,932 mg Subst. gaben 10,598 mg CO₂ und 3,526 mg H₂O
 4,149 mg Subst. gaben 0,601 cm³ N₂ (17,6°, 740 mm)
 $C_{10}H_{16}N_2$ Ber. C 73,17 H 9,75 N 17,07%
 Gef. „ 73,51 „ 10,03 „ 16,71%

Das Di-chlorhydrat, aus der alkoholischen Lösung der Base durch Einleiten von Chlorwasserstoff gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte den Smp. 253°; sehr leicht löslich in Wasser.

$C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2 HCl$ Ber. N 11,8 Gef. N 11,68%

Di-pikrat, mit überschüssiger Pikrinsäure in heissem Alkohol dargestellt, Smp. 235° unter Zersetzung.

Di-benzoylderivat durch Erwärmen mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge. Aus Alkohol umkrystallisiert Smp. 153°.

$C_{24}H_{24}O_2N_2$ Ber. N 7,53 Gef. N 7,77%

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

118. Ein Apparat zur Extraktion von Lösungen mit schweren Lösungsmitteln

von *S. Wehrli*.

(8. VII. 37.)

Einführung.

Für die Extraktion von Flüssigkeiten mit Lösungsmitteln, welche spezifisch schwerer sind als die gegebene Lösung, sind schon eine Reihe von Laboratoriumsgeräten beschrieben worden. Trotzdem möchte ich im folgenden eine Konstruktion empfehlen, weil sie sich in unserem Institut sehr bewährt hat. Das bietet gleichzeitig eine Gelegenheit, die recht weitläufige Literatur zusammenzu-

stellen, wobei eine allgemeine Charakterisierung in die Aufzählung eingeflochten ist. Es handelt sich ausschliesslich um Geräte zur Extraktion von Lösungen mit spezifisch schwereren Lösungsmitteln, wobei hier der Einfachheit halber kurz von wässriger Lösung und Chloroform geschrieben ist.

Konstruktion des Apparates.

Die Konstruktion des Apparates ist aus der Skizze Figur 1 ersichtlich. Die zu extrahierende Lösung befindet sich in dem lotrecht stehenden weiten Rohr *A*, und zwar steht sie auf einer Schicht Chloroform, welches vor der Beschickung eingefüllt wird und den Teil *B* einnimmt. Das Siedegefäss *S* enthält eine passende Menge Lösungsmittel. Dessen Dampf steigt durch das geneigte Rohr *C* nach oben und auf dem Weg *DEF* in den Rückflusskühler *E*. Hier verdichtet es sich und fliesst zurück, und zwar der Wandung von *F* nach, denn der Kühler besitzt kein Abtropfrohr. Auf der Wasseroberfläche bei *G* angekommen, löst sich das Chloroform von der Glaswand und gleitet, an der Wasseroberfläche hängend, gegen deren Mitte und fällt von da in Tropfen durch die wässrige Schicht herunter bis *B*. Dann wandert es durch das aufsteigende Rohr *H* schliesslich in das Siedegefäss.

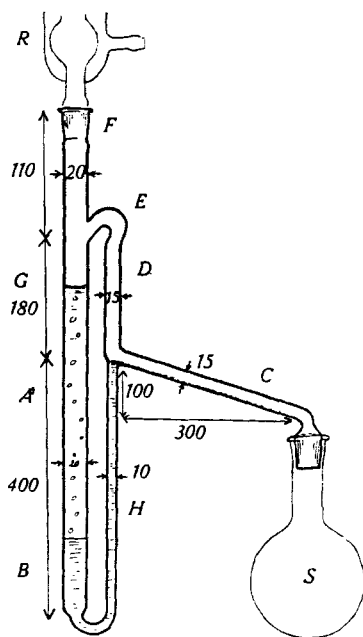


Fig. 1.

Die Dimensionen des Apparates können natürlich verschieden gewählt werden, je nach der zu extrahierenden Menge. Die hier eingetragenen Masse gelten für eine wässrige Schicht von etwa 100 cm³. Wenn sich das Chloroform leicht und rasch vom wässrigen Teil trennt, braucht die Chloroform-Menge bei *B* nicht gross zu sein. Trennen sich die beiden Flüssigkeiten aber schlecht, dann empfiehlt es sich, weniger Wasser einzufüllen, so dass der Teil *B* höher wird. Es dauert dann länger, bis die aus der Schicht *A* unten austretenden Tropfen die Biegung von *B* nach *H* durchlaufen und sie haben entsprechend lange Zeit, sich von den Wasserhüllen zu trennen, welche sie anfänglich mitschleppen. An den zellenartigen Flüssigkeitsgebilden, welche im oberen Teil von *B* entstehen, ist das genau verfolgbar.

Das Rohr *H* darf ziemlich eng gewählt werden. Der Durchmesser von *C*, *D* und *E* soll aber auch bei kleiner gebauten Apparaten nicht unter 15 mm betragen, weil sonst bei lebhaftem Sieden der aufwärtsströmende Dampf die ihm von *H* her entgegenlaufende Flüssigkeit zurückstösst und schliesslich schubweise durch *D* und *E* wirft. Aus dem gleichen Grunde sollten diese Rohre auch bei den Apparaten nach *Kutscher-Steudel*¹⁾ 15 mm nicht unterschreiten, wie das bei kleinen Modellen leider oft der Fall ist. Aus Gründen der Zeitersparnis ist ja ein lebhaftes Sieden erwünscht. Die Extraktion wird dadurch nicht schlechter, denn die Grösse der Tropfen und die Durchgangszeit wird ja nicht verändert, nur die Anzahl. Die Aufwärtsbiegung bei *E* hat den Zweck, zu verhindern, dass ein Teil des Chloroforms, welches von *R* zurückfliesst, seinen Weg direkt nach *DC* nimmt.

Der allgemeinen Verwendbarkeit wegen sind auch hier Normal-schliffe zu empfehlen, besonders für den Siedekolben. Es ist oft von Vorteil, wenn man ihn während des Arbeitsgangs durch einen zweiten Kolben mit frischem Lösungsmittel ersetzen kann, um zu prüfen, ob die Extraktion beendet ist. Wenn geeignete Kühler vorhanden sind, kann nach der Extraktion das Chloroform auch ohne Umfüllen im gleichen Gefäss noch abdestilliert werden.

Der Apparat arbeitet vorzüglich. Zur Probe wurden 5 g Antipyrin in 100 cm³ Wasser gelöst und 30 Minuten lang mit Chloroform extrahiert. Nach dieser Zeit enthielt die wässrige Lösung keine wägbare Menge Antipyrin mehr. Mit Hilfe einer zwischen *E* und *R* eingeschalteten Abzapfstelle wurde bestimmt, dass pro Minute 30 cm³ Chloroform durchdestillierten.

Literatur.

Eine einfache Tropfvorrichtung beschreibt *Duyk*²⁾, bei welcher das Chloroform aus einem Tropfrichter durch ein zylindrisches Gefäss mit der wässrigen Lösung fliesst und an dessen unterem Ende durch einen Syphon entnommen wird, ohne dass eine fortlaufende Destillation damit verbunden wäre.

Einen vollständigen Extraktionsapparat gibt dagegen *Wollny*³⁾ an, entweder für die Extraktion mit schweren Flüssigkeiten allein, oder nach einer andern Konstruktion wahlweise für Chloroform oder Äther, wobei im einen Fall lediglich ein Einsatzrohr zu entfernen ist. Der Lösungsmitteldampf ist so geführt, dass die beiden Flüssigkeiten im Extraktionsraum ständig gemischt werden.

*Baum*⁴⁾ und *Winter*⁵⁾ benützen für die wässrige Lösung ein Gefäss mit unten angesetztem Überlauf, welches ähnlich wie eine Extraktions-Hülse unter einem Rückflusskühler angebracht wird. In ähnlicher Weise arbeitet der Apparat von *Bremer*⁶⁾

¹⁾ *Kutscher* und *Steudel*, Z. physiol. Ch. **39**, 473 (1903).

²⁾ *Duyk*, Ann. Chim. anal. appl. **11**, 82—84 (1906).

³⁾ *R. Wollny*, Z. anal. Ch. **24**, 47—56, 202—216 (1885).

⁴⁾ *E. Baum*, Ch. Z. **28**, 1172 (1904).

⁵⁾ *H. Winter*, Ch. Z. **28**, 1271 (1904).

⁶⁾ *H. Bremer*, Forschungsber. über Lebensm. **1**, 20—22 (1894).

sowie derjenige von *Mameli*¹⁾. Nach dem Vorschlag von *Wagenaar*²⁾ befindet sich die zu extrahierende Lösung in einem zylindrischen Gefäss, durch dessen Mitte ein Rohr den Lösungsmitteldampf nach oben in den Rückflusskühler führt und in welches nach innen ein kleiner, unten angesetzter Überlauf mündet. Bei einzelnen Extraktionsgefässen wird der Dampf auf der Seite durch ein ausserhalb der Lösung geführtes Umwegrohr nach oben geleitet, wobei sich die wässrige Lösung in einem Einsatzgefäss (*Göckel*)³⁾ oder in einem einfachen weiten Rohr befindet, welches bei *Brauer* und *Ebert*⁴⁾, bei *Mameli*¹⁾ und bei *Greenwald*⁵⁾ genau über dem Siedekolben und bei *Baas*⁶⁾, *Zwicker*⁷⁾, *Jahoda*⁸⁾, *Schoorl*⁹⁾ und besonders bei *Pregel*¹⁰⁾ mehr seitlich gestellt wird. Nach *Parker*¹¹⁾ ist es durch eigentliche Zuleitungen von Siedegefäss und Kühler abgetrennt. *Schmalzfuss* und *Werner*¹²⁾ sowie *Berlin*¹³⁾ und *Fiske*¹⁴⁾ empfehlen als Extraktionsgefäss runde Kolben, entweder mit eingeschmolzenen Zu- und Ableitungsrohren, (*Berlin*)¹³⁾, einen einfachen Rundkolben (*Schmalzfuss* und *Werner*)¹²⁾ oder einen Destillierkolben (*Fiske*)¹⁴⁾ mit entsprechenden Ergänzungsteilen für die Dampf- und Extraktführung. *Gadamer*¹⁵⁾ verwendet ein gewundenes, ziemlich enges Rohr als Extraktionsgefäss, an welches von *Kippenberger*¹⁶⁾ nebst einigen Formveränderungen ein Kühler eingeschaltet wurde zur Kühlung des zurückfliessenden Extraktes. Dessen Bedeutung ist nicht ganz klar, denn dieser Extrakt fliesst ja in den Siedekolben, wo er ohnehin sofort Siedetemperatur annehmen muss.

Zur besseren Verteilung des Lösungsmittels wird dieses nach *Lentz*¹⁷⁾ sowie *Stephani* und *Böcker*¹⁸⁾ aus mehreren kleinen Löchern in Form kleiner Tropfen in die wässrige Lösung geführt, nach *von der Heide*¹⁹⁾ geschieht dies durch einen Einsatz mit vielen übereinander stehenden horizontalen, durchlochenden Blechscheiben, welche die in der wässrigen Lösung herunterfallenden Chloroformtropfen aufhalten und verteilen. Ebenfalls um die Extraktion zu begünstigen, fügt *Crismser*²⁰⁾ eine Spirale in das Extraktionsgefäss, wie das auch *Katz*²¹⁾ schon tat. *Francis*²²⁾ füllt es mit Glasperlen, und *Prausnitz*²³⁾ leitet durch eine poröse Glaspaste Luft ein, um die beiden Flüssigkeiten lebhaft zu mischen, wogegen das im Apparat von *Wollny*²⁴⁾ durch den Dampf des Lösungsmittels selbst geschieht. Im Apparat von *Pregel*¹⁰⁾ werden die herunterfallenden Chloroformtropfen durch eine Platinspirale zerteilt, welche in ihrem Weg steht.

- 1) *E. Mameli*, *G.* **36**, 123—25 (1906).
- 2) *M. Wagenaar*, *Ch. Z.* **51**, 528 (1927).
- 3) *H. Göckel*, *Z. angew. Ch.* **1897**, 683.
- 4) *K. Brauer* und *E. W. Ebert*, *Ch. Z.* **44**, 214 (1920).
- 5) *J. Greenwald*, *J. Ind. Engin. Chem.* **7**, 621 (1915).
- 6) *Baas*, *Pharm. Weekbl.* **1893**, Nr. 93; *Pharm. Z.* **38**, 426 (1893).
- 7) *J. J. L. Zwicker*, *Pharm. Weekblad* **51**, 21—23 (1914).
- 8) *R. Jahoda*, *Z. Österr. Apoth. V.* **51**, 889 (1898).
- 9) *N. Schoorl*, *Pharm. Weekblad* **42**, 234—39 (1905).
- 10) *F. Pregel*, *Z. anal. Ch.* **40**, 785—86 (1901).
- 11) *Ch. E. Parker*, *J. Soc. Chem. Ind.* **13**, 1177—78 (1894).
- 12) *H. Schmalzfuss* und *H. Werner*, *J. pr. [2]* **110**, 37—39 (1925).
- 13) *E. Berlin*, *Zentralbl. Physiolog.* **26**, 219—22 (1912).
- 14) *A. H. Fiske*, *Am.* **41**, 510—15 (1909).
- 15) *J. Gadamer*, *Arch. Pharm.* **237**, 68—70 (1899).
- 16) *C. Kippenberger*, *Z. angew. Ch.* **29**, 351—52 (1916).
- 17) *F. Lentz*, *Ch. Z.* **25**, 820 (1901).
- 18) *O. Stephani* und *Th. Böcker*, *B.* **35**, 2698—2700 (1902).
- 19) *C. von der Heide*, *Z. Untersuch. Nahrungs. Genussmittel* **17**, 315—320 (1909).
- 20) *L. Crismser*, *Bl. Soc. Chim. Belg.* **29**, 243—51 (1920).
- 21) *J. Katz*, *Pharm. Post* **35**, 603 (1902).
- 22) *A. W. Francis*, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.* **1**, 15 (1929).
- 23) *P. H. Prausnitz*, *Chem. Fabr.* **4**, 193—194 (1931).
- 24) *R. Wollny*, *Z. anal. Ch.* **24**, 47—56, 202—216 (1885).

Einzelne Konstruktionen sind so entworfen, dass der Lösungsmitteldampf die zu extrahierende Lösung erwärmt, so dass annähernd bei der Siedetemperatur gearbeitet wird (*Göckel*¹), *Bremer*²), *Wollny*³), *Baum*⁴). Im Apparat von *Lentz*⁵) wird der Lösungsmitteldampf direkt in die zu extrahierende Lösung geleitet, wo er sich kondensiert. Die Lösung ist durch einen von kaltem Wasser durchströmten Tauchkörper gekühlt. Die Vorrichtung von *Zwikker*⁶) arbeitet nach dem gleichen Prinzip, die Kühlung erfolgt aber von aussen. *Wollny*³) lässt den Dampf ohne Kühlung durch die Lösung strömen. Die Apparate von *Bremer*²), *Gadamer*⁷) und *Göckel*¹) (*Wollny*³)) sind so konstruiert, dass sie auch zur Extraktion mit spezifisch leichteren Lösungsmitteln gebraucht werden können. Derjenige von *Gadamer*⁷) muss dazu nur umgedreht werden, die andern beiden besitzen auswechselbare Einsätze. Das mag damals vorteilhaft gewesen sein. Heute, wo Glasbläserarbeiten leicht zu erhalten sind, sind wohl zwei getrennte Geräte zweckmässiger, weil man sie gleichzeitig verwenden kann. Die älteren Konstruktionen stammen denn auch aus den Jahren 1894 bis 1899. Im Gegensatz dazu empfiehlt *Zipf*⁸) sogar ein Gerät, welches zur Extraktion von schwereren wie leichteren Lösungen und auch von festen Stoffen dient. *Gauthier*⁹) und *Rossi* geben eine Konstruktion an, bei welcher die wässrige Lösung durch Umstellung von Hähnen abwechselnd mit leichteren und schwereren Lösungsmitteln extrahiert werden kann.

Gerichtlich medizinisches Institut der Universität
Zürich.

119. Zur Kenntnis der Hexa-metaphosphorsäure.

Vorläufige Mitteilung

von W. D. Treadwell und F. Leutwyler.

(20. VII. 37.)

Bekanntlich zeigen die polymeren Metaphosphorsäuren, je nach der Art ihrer Darstellung, deutliche Verschiedenheiten in ihren analytischen Reaktionen, die auf Unterschiede im Polymerisationsgrad zurückzuführen sind. Da die Isolierung von reinen, chemisch einheitlichen Produkten grosse Schwierigkeiten verursacht, konnten bis jetzt die analytischen Eigenschaften der verschiedenen Metaphosphorsäuren noch nicht genau beschrieben werden.

Durch die ausgedehnten Untersuchungen von *Pascal*¹⁰) ist gezeigt worden, dass bei der Entwässerung von Mononatriumphosphat unter

¹) *H. Göckel*, Z. angew. Ch. **1897**, 683 (1897).

²) *H. Bremer*, Forschungsber. über Lebensm. **1**, 20—22 (1894).

³) *R. Wollny*, Z. anal. Ch. **24**, 47—56, 202—216 (1885).

⁴) *E. Baum*, Ch. Z. **28**, 1172 (1904).

⁵) *F. Lentz*, Ch. Z. **25**, 820 (1901).

⁶) *J. J. L. Zwikker*, Pharm. Weekblad. **51**, 21—23 (1914).

⁷) *J. Gadamer*, Arch. Pharm. **237**, 68—70 (1899).

⁸) *K. Zipf*, Bioch. Z. **193**, 207—10 (1928).

⁹) *E. Armanda Gauthier* und *Bruno Rossi*, Annali Chim. appl. **24**, 257—259 (1934).

¹⁰) Bl. [4] **42**, 1611 (1923); **43**, 1119 und 1131 (1924).