

Biblioteka Główna i OINT  
Politechniki Wrocławskiej



100100143974

76 137  
m

Archiwum







# DIE METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE

## EIN HANDBUCH

für die Arbeiten im Laboratorium.

Bearbeitet

von

Prof. Dr. K. ARNDT in Charlottenburg, Dr. F. BAUM in Berlin, Prof. Dr. BERGELL in Berlin, Prof. Dr. BUCHERER in Dresden, Priv.-Doz. Dr. BYK in Charlottenburg, Prof. Dr. DENNSTEDT in Hamburg, Prof. Dr. FRANKE in Wien, Dr. Chr. HANSEN, Assist. am chemischen Institut der Universität Halle, Dr. J. HERZOG, Assistent am pharmaz. Institut der Universität Berlin, Dr. R. KEMPF in Berlin, Dr. R. KRAUSS, Assistent am organ. Labor. der Techn. Hochschule Berlin, Dr. K. LANGHELD in Kiel, Dr. S. LINDENBAUM, Assist. am org. Labor. der Techn. Hochschule Berlin, Oberstabsapotheker a. D. Dr. W. LENZ in Berlin, Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin, Prof. Dr. POSNER in Greifswald, Prof. Dr. J. SCHMIDT in Stuttgart, Dr. Br. SZELINSKI, Assist. am Staatslaborat. in München, Prof. Dr. H. SIMONIS in Charlottenburg, Prof. Dr. R. STOERMER in Rostock, Prof. Dr. Fr. WENZEL in Wien, Dr. TH. WEYL in Charlottenburg, u. A.

herausgegeben

von

TH. WEYL.



Erster Band / Allgemeiner Teil.

Mit 257 Abbildungen.

1913. 113.

---

LEIPZIG 1909.

Verlag von GEORG THIEME.



C.N. 20351.



100148N/1

## Vorwort.

Die Geschichte der organischen Chemie zerfällt in zwei Hauptperioden, in die analytische und die synthetische. Erstere, die ältere, war vollauf durch Versuche, die qualitative und quantitative Zusammensetzung der organischen Stoffe zu ermitteln, in Anspruch genommen. Es bedurfte einer fast dreißig-jährigen Arbeit, um an das gewünschte Ziel zu gelangen und die Namen Lavoisier, Gay-Lussac und Thénard, Berzelius, Dumas und endlich Liebig bedeuten ebensoviele Etappen auf dem dornenvollen Wege der Forschung.

Nebenher begann eine zweite Art der Forschung zu aussichtsvollen Ergebnissen zu führen. Durch Einwirkung der Hitze, namentlich aber anorganischer Stoffe auf organische Körper war man zu neuen chemischen Individuen gelangt, die bisweilen noch eine auffallende Familienähnlichkeit mit der Muttersubstanz zeigten. So führte Doebereiner (1822) den Alkohol durch Oxydation mittels Platinschwarz in Essigsäure über, und Liebig fand 1835 die Zwischensubstanz zwischen beiden, den Aldehyd, auf. Weiterhin erkannte man, daß die einzelnen Atome der organischen Körper durch äquivalente Atome vertreten werden können. Nach Faradays Arbeit (1821) über die Einwirkung von Chlor auf das Öl der holländischen Chemiker waren es hauptsächlich Liebig und Wöhler, die durch ihre Untersuchung über das Bittermandelöl (1832) das Gesetz der Substitution ahnen ließen, welches dann durch das Dreigestirn Dumas, Laurent, Gerhardt die Wege der Forschung erhellen sollte.

Diese Forschungen leiten allmählich in die synthetische Periode über. Ihr erster bewußter Vertreter war Marcellin Berthelot, dessen nach zehnjährigen Vorstudien im Jahre 1860 veröffentlichtes Werk: *Chimie organique fondée sur la synthèse* den ersten Meilenstein auf dem endlosen Wege der neuen Epoche darstellt.

Nun wurde das seit Wöhlers Entdeckung beinahe verstummte Feldgeschrei „Synthese“ in allen organischen Laboratorien wiederum aufgenommen, und was auf dem neuen Gebiete von Hofmann, Kolbe, Kekulé, Baeyer, Graebe, Liebermann, Viktor Meyer, Ladenburg, Fischer, Frankland, Perkin, Wurtz, Friedel und ihren Schulen geleistet wurde, bedarf an diesem Orte kaum näherer Erörterung.

Die neuen Aufgaben der Forschung erforderten neue Methoden. Denn wäre die Ausrüstung der Chemiker wie bisher nur auf „Urväter Hausrat“ beschränkt geblieben, sie hätten die Segel streichen müssen

wie die neuzeitigen Baumeister, die ohne Eisen und Glas, ohne Zement, Sprengmittel und Bohrmaschinen vielgeschössige Geschäfts- und Wohnhäuser, weite Bahnhofshallen, tief gegründete Brückenpfeiler und kilometerlange Gebirgstunnels hätten bauen wollen.

So sehen wir denn seit dem Beginn der synthetischen Periode die bis dahin kleine Zahl der chemischen Methoden sich allmählich zu einer fast unübersehbaren Reihe auswachsen. Teils werden neue Wirkungen längst bekannter Reagenzien entdeckt, teils neue Reagenzien der Ausrüstung zugefügt.

Ersteres gilt vor allem für die Erscheinungen der Kondensation, welche durch auch früher bekannte Stoffe, wie Kalziumchlorid, Eisenchlorid, Zinnchlorid, Eisessig, Salzsäure und Schwefelsäure — um nur die wichtigsten zu nennen — hervorgerufen werden.

Von Stoffen, die in der vorsynthetischen Zeit entweder niemals benutzt wurden oder doch eine untergeordnete Rolle spielten, seien die folgenden erwähnt: Salpétrige Säure, Jodwasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Zink und Zinn in ihren zahlreichen Anwendungsweisen. Hierzu kommen dann neben vielen anderen Phosgen, Thionylchlorid, Hydroxylamin, Natriumäthylat, Phenylcyanat und Phenylhydrazin, die selbst erst in der synthetischen Periode entdeckt wurden.

Aber besser noch als durch diese Aufzählung von Reagenzien werden wir ihre Bedeutung für die synthetische Chemie durch die Zahl der neuen Methoden messen können, welche zur Darstellung gewisser Körperklassen im Laufe der Jahre erdacht wurden.

Eine solche Übersicht gibt die vorstehende Tabelle. Sie beruht außer auf dem Studium der Originalarbeiten auf der Benutzung folgender Werke:

- Gmelin, Handbuch der Chemie, 4. Aufl. 4. Bd. (1848), 5. Bd. (1852).  
 Gerhardt, *Traité de Chimie organique*. 1. Bd. (1833), 2. u. 3. Bd. (1854), 4. Bd. (1856).  
 Kolbe, ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, 1. Aufl. 1. Bd. (1854), 2. Bd. (1860).  
 Limpricht, Lehrbuch d. org. Chemie (1862).  
 Naquet, *Principes de chimie*, übers. von Sell unter dem Titel: Grundzüge der modernen Chemie. 2. Bd. (1870).  
 Berthelot, *Chimie organique fondée sur la synthèse*. 2 Bde. (1860).  
 — *Leçons sur les méthodes générales de synthèse en chimie organique* (1864).  
 Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. 1. Aufl. 2 Bde. (1883).  
 — — 2. Aufl. 3 Bde. (1886 bis 1890).  
 — — 3. Aufl. 4 Bde. und 5 Ergänzungsbde. (1893 bis 1906).  
 Lellmann, *Prinzipien der organischen Synthese* (1887).  
 Elbs, *Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen*. 1. Bd. (1889), 2. Bd. (1891).  
 Posner, *Lehrbuch der synthetischen Methoden der organischen Chemie* (1903).  
 Schmidt, *Synthetisch-organische Chemie der Neuzeit*. (1908).

# Synthetische Methoden zur Darstellung einiger Körperklassen in chronologischer Reihenfolge.

Körperklasse	Gmelin 4. Bd. 1848 5. Bd. 1852	Gerhardt 1853/56	Kekulé 1. Bd. 1861 2. Bd. 1866	Lim- pricht 1862	Sell (Naquet) 1870	Beilstein			
						1. Auflage 1883	2. Auflage 1888/90	3. Auflage 1896/99	Ergänz.- bände 1901—06

## 1. Aliphatische Reihe.

Grenzkohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$ Methanreihe	1 $\frac{4}{212}$	2 $\frac{4}{785}$	2 $\frac{1}{381}$	2 $^{220}$	2 $^{79}$	9 $\frac{1}{84}$	13 $\frac{1}{129}$	13 $\frac{1}{99}$	13 $\frac{1}{70}$
Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$ Methylalkohol usw.	0 $\frac{4}{546}$	1 $\frac{4}{825}$	1 $\frac{1}{395}$	1 $^{113}$		4 $\frac{1}{90}$	5 $\frac{1}{230}$	5 $\frac{1}{213}$	5 $\frac{1}{70}$
Äther Reihe des Methyläthers	1)	1 $\frac{4}{885}$	2 $\frac{1}{531}$	3 $^{128}$		3 $\frac{1}{37}$	3 $\frac{1}{202}$	3 $\frac{1}{291}$	3 $\frac{1}{107}$
Ester einwertiger Alkohole mit anorga- nischen und organischen Säuren	1) $\frac{160, 181}{}$	2 $\frac{4}{885}$		4 $^{258}$		4 $\frac{1}{104}$	4 $\frac{1}{313}$	4 $\frac{1}{317}$	4 $\frac{1}{119}$
Aldehyde Reihe des Formaldehyds	1 $\frac{4}{612}$	1 $\frac{4}{832}$	2 $\frac{1}{535}$	3 $^{274}$	3 $^{405}$	3 $\frac{1}{220}$	3 $\frac{2}{741}$	4 $\frac{1}{930}$	5 $\frac{1}{464}$
Ketone Reihe des Acetons	1 $\frac{4}{782}$	1 $\frac{4}{837}$	2 $\frac{1}{528}$	1 $^{292}$	3 $^{426}$	4 $\frac{1}{241}$	9 $\frac{2}{791}$	13 $\frac{1}{973}$	14 $\frac{1}{491}$
Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$	3 $\frac{4}{818}$	2 $\frac{4}{849}$	2 $\frac{1}{517}$	2 $^{228f}$	4 $^{256}$	4 $\frac{1}{181}$	10 $\frac{2}{370}$	10 $\frac{1}{385}$	10 $\frac{1}{139}$
Säureanhydride	0	2 $\frac{4}{878}$	1 $\frac{1}{532}$	2 $^{253}$	(1 $^{289}$ )	2 $\frac{1}{215}$	4 $\frac{1}{430}$	4 $\frac{1}{461}$	6 $\frac{1}{185}$
Aminosäuren Reihe des Glykokolls	1 $\frac{5}{852}$	1 $\frac{4}{788}$	2 $\frac{1}{758}$	2 $\frac{340 u.}{238}$		2 $\frac{1}{290}$	4 $\frac{2}{949}$	4 $\frac{1}{1152}$	4 $\frac{1}{555}$

Körperklasse	Gmelin 4. Bd. 1848 5. Bd. 1852	Gerhardt 1853/56	Kekulé 1. Bd. 1861 2. Bd. 1866	Lim- pricht 1862	Sell (Naquet) 1870	Beilstein			
						1. Auflage 1883	2. Auflage 1888/90	3. Auflage 1896/99	Ergänz.- bände 1901—06

### Aliphatische Reihe. (Fortsetzung.)

Alkoholbasen $C_nH_{2n+1}NH_2$ Reihe des Methylamins	0	2 $\frac{4}{7381}$	2 $\frac{1}{452}$	2 174	3 199	4 $\frac{1}{162}$	7 $\frac{2}{803}$	9 $\frac{1}{1110}$	13 $\frac{1}{594}$
Säureamide Acetamid usw.	1 $\frac{5}{1}$	1 $\frac{1}{758}$	3 $\frac{1}{534}$	4 87	4 364f.		5 $\frac{1}{91}$	5 $\frac{1}{1231f.}$	6 $\frac{1}{606}$

### 2. Aromatische Reihe.

Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-6}$ Benzolreihe	1 $\frac{5}{821}$	1 $\frac{4}{796}$	5 $\frac{2}{526}$		5 72	3 $\frac{2}{803}$	12 $\frac{2}{14}$	12 $\frac{2}{20f.}$	13 $\frac{2}{15}$
Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-6}$	1 $\frac{5}{619}$	2 $\frac{3}{166}$	4 $\frac{2}{545}$			(1 $\frac{2}{812}$ )	4 $\frac{2}{29}$	4 $\frac{2}{41}$	5 $\frac{2}{24}$
Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-6}$	1 $\frac{5}{671}$	1 $\frac{3}{8}$	1 $\frac{2}{566}$			1 $\frac{2}{829}$	1 $\frac{2}{57}$	2 $\frac{2}{79}$	4 $\frac{2}{46}$
Nitrosobenzol	0	0	0	0	0	? 1 $\frac{2}{828}$	? 1 $\frac{2}{57}$	1 $\frac{2}{78}$	13 $\frac{2}{14}$
Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-6}$	1 $\frac{6}{40}$	1 $\frac{3}{72}$		1 798		3 $\frac{2}{844}$	3 $\frac{2}{81}$	4 $\frac{2}{112}$	4 $\frac{2}{67}$
Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe (Anilin usw.) $C_nH_{2n-6}$	6 $\frac{5}{703}$	4 $\frac{3}{86}$	1 $\frac{2}{377}$	1 730	1 201	4 $\frac{2}{873}$	6 $\frac{2}{225f.}$	6 $\frac{2}{307}$	6 $\frac{2}{136}$
Azoxyderivate der Kohlenwasserstoffe (Azoxybenzol)	0	0	1 $\frac{2}{855}$	1 787		3 $\frac{2}{867}$	3 $\frac{2}{1120}$	4 $\frac{1}{1334}$	10 $\frac{1}{905}$

Azoderivate der Kohlenwasserstoffe (Azobenzol)	0	0	1 $\frac{2}{688}$	1 788		3 $\frac{2}{970}$	4 $\frac{3}{1127}$	4 $\frac{4}{1316}$	5 $\frac{4}{1605}$		
Hydrazoderivate der Kohlenwasserstoffe (Hydrozobenzol)	0	0	1 $\frac{2}{655}$			2 $\frac{2}{951}$	2 $\frac{3}{1205}$	4 $\frac{4}{1495}$	4 $\frac{4}{1688}$		
Diazoderivate der Kohlenwasserstoffe	0	0	1 $\frac{2}{705}$			1 $\frac{2}{951}$	1 $\frac{3}{1214}$	1 $\frac{4}{1514}$	6 $\frac{4}{1102}$		
Diazoaminoderivate	0	0	1 $\frac{2}{705}$			1 $\frac{2}{992}$	1 $\frac{3}{1242}$	1 $\frac{4}{1560}$	2 $\frac{4}{1131}$		
Hydrazine (C <sub>n</sub> H <sub>2n-7</sub> )NH—NH <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	3 $\frac{2}{904f}$	4 $\frac{3}{934}$	4 $\frac{4}{645}$	8 $\frac{4}{419}$		
Phenole C <sub>n</sub> H <sub>2n-7</sub> OH (Karbolsäure)	0 $\frac{5}{625}$	0	0	0	1 389	4 $\frac{2}{1000f}$	5 $\frac{2}{411f}$	6 $\frac{2}{644}$	6 $\frac{2}{352}$		
Dioxyphenole C <sub>n</sub> H <sub>2n-8</sub> (OH) <sub>2</sub>	1 $\frac{5}{640}$	1 $\frac{3}{145}$	} Von Kekulé nicht bearbeitet.			1 684	1 $\frac{483,}{485}$	5 $\frac{2}{1316}$	5 $\frac{2}{579}$	6 $\frac{2}{906}$	7 $\frac{2}{545}$
Alkohole C <sub>n</sub> H <sub>2n-7</sub> (OH)	1 $\frac{4}{12}$	1 $\frac{4}{634}$				2 776	2 $\frac{603,}{609}$	3 $\frac{2}{1077}$	4 $\frac{2}{661f}$	5 $\frac{2}{1046}$	5 $\frac{2}{635}$
Aldehyde C <sub>n</sub> H <sub>2n-8</sub> O	0	1 $\frac{4}{632}$				1 844	3 406	5 $\frac{2}{1632}$	5 $\frac{3}{1}$	5 $\frac{3}{1f}$	11 $\frac{3}{1}$
Ketone (C <sub>n</sub> H <sub>2n-7</sub> ) <sub>2</sub> CO	1 $\frac{6}{67}$	1 $\frac{4}{639}$				1 872		5 $\frac{2}{1673}$	6 $\frac{3}{97}$	6 $\frac{3}{177}$	6 $\frac{3}{114}$
Säuren C <sub>n</sub> H <sub>2n-8</sub> O <sub>2</sub> (Benzoesäure usw.)	4 $\frac{6}{23}$	3 $\frac{4}{651}$				2 807	2 611f	6 $\frac{2}{1086f}$	7 $\frac{2}{721f}$	8 $\frac{2}{1132f}$	9 $\frac{2}{712}$
Oxysäuren C <sub>n</sub> H <sub>2n-8</sub> O <sub>3</sub> $\left[ \begin{array}{l} \text{R} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{array} \end{array} \right]$ (Phenolsäuren)	0	0				1 902	1 329	5 $\frac{2}{1128f}$	5 $\frac{2}{947}$	5 $\frac{2}{1485}$	6 $\frac{2}{854}$
Chinone C <sub>n</sub> H <sub>2n-8</sub> O <sub>2</sub>	1 $\frac{5}{639}$	2 $\frac{3}{139}$				1 677	1 483	2 $\frac{2}{1702}$	3 $\frac{3}{154}$	4 $\frac{2}{326}$	4 $\frac{3}{254}$

In der Tabelle bedeuten die großen Ziffern<sup>1)</sup> die Zahl der zu einer bestimmten Zeit bekannten Methoden für die Herstellung einer bestimmten Körperklasse.

Wie die Tabelle (S. V) ergibt, ist diese Zahl für die meisten Körperklassen im Laufe der Zeit gewachsen und nur für sehr wenige nahezu konstant geblieben. Eine besonders deutliche Zunahme der Methoden trat zumeist erst nach dem Jahre 1870 ein. Bedenkt man nun, daß in der Tabelle nur eine kleine Auswahl<sup>2)</sup> der organischen Körperklassen Berücksichtigung gefunden hat und wichtige Körperklassen, wie z. B. metallorganische Verbindungen, Alkaloide, Zyanverbindungen, Kohlehydrate und Zuckerarten, Terpene, schwefelhaltige Körper aller Art mit Ausnahme der Sulfonsäuren keine Aufnahme fanden, so läßt sich ungefähr ermessen, welche ungeheure Zahl von synthetischen Methoden dem organischen Chemiker zur Verfügung steht.

Wie soll er diese zu handhaben erlernen?

Durch die ausgezeichneten Werke von Lassar-Cohn, Gattermann und Hans Meyer wird diese Frage zum Teil beantwortet. Wenn sich aber trotzdem eine größere Zahl von Chemikern zur Herausgabe eines neuen Werkes über die Methoden der organischen Chemie vereinigt hat, so geschah dieses in der Überzeugung, daß ein einzelner Forscher kaum mehr die übergroße Zahl dieser Methoden zu übersehen vermag, weil er selbst nur auf einigen oder doch nur auf wenigen Gebieten eigene Erfahrungen zu sammeln vermochte. Und auf diesem Gebiete sind Literaturstudien nicht das allein Entscheidende! Soll ein für die Laboratoriumspraxis brauchbares Werk geschaffen werden, so mußte jeder der Herren Mitarbeiter die meisten der von ihm geschilderten Methoden selbst gehandhabt und geprüft haben, um über ihre Brauchbarkeit und ihre Grenzen ein beachtenswertes Urteil abgeben zu können.

Aus diesem Gedanken heraus ist das vorliegende Werk entstanden. Es behandelt in seinem ersten, durch zahlreiche Abbildungen unterstützten Teile vor allem die Methoden der Elementaranalyse und der Dampfdichtebestimmung. Daß in diesen Abschnitten die im Liebermannschen Laboratorium seit Jahren gemachten Erfahrungen benutzt werden konnten, dürfte dem Werke zu besonderem Nutzen gereichen. Dann waren alle die zahlreichen Manipulationen zu schildern, welche sich täglich im Laboratorium wiederholen wie die Stunden der Uhr. Einige Kapitel dienen den physikalischen Untersuchungsmethoden, z. B. der Polarisation, der Fluoreszenz und Bestimmung des Brechungsindex, der Elektrolyse und Bestimmung der Leitfähigkeit. Ganz besonders eingehend ist die Lehre von der Destillation behandelt worden.

Die schwierigeren Aufgaben stellt der zweite Teil des Werkes. Er wird die Erkennung, Bestimmung, Einführung und Eliminierung der einzelnen Atomgruppen beschreiben und in einer solchen Form abgefaßt werden, daß weniger die Theorie als die praktische Ausführung der dort angeführten Reaktionen den Leitstern der Darstellung bilden.

<sup>1)</sup> Die Petit gesetzten Ziffern verweisen auf die Seite des im Kopf der Tabelle genannten Werkes. Hat das Werk mehrere Bände, so steht im Zähler des Bruches die Bandzahl, im Nenner die Seitenzahl.

<sup>2)</sup> Es fehlt meines Wissens durchaus an Vorarbeiten für eine Geschichte der organischen Reagenzienlehre. Und doch müßte eine solche Studie die interessantesten Aufschlüsse für die Geschichte der Wissenschaft ergeben!

Er wird aber außerdem zusammenfassende Übersichten über wichtige Körperklassen enthalten. In Aussicht genommen sind hier die Alkaloide, die Eiweißstoffe, die Purinkörper, die Zuckerarten usw.

Daß einige Aussicht dafür vorhanden ist, das Werk dem angeführten Programme gemäß zu vollenden, dafür bürgt die Zahl ausgezeichneten Mitarbeiter, welche der Herausgeber gefunden hat.

Charlottenburg, August 1908.

Carmerstr. 5.

Th. Weyl.



# Inhaltsverzeichnis.

Seite

<b>Organische Elementaranalyse</b> , bearbeitet von Prof. Dr. H. Simonis, Privatdozent an der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin. Mit 51 Abbildungen.....	3
<b>A. Qualitative organische Analyse</b> .....	3
I. Feststellung der vorhandenen Elemente .....	4
1. Prüfung auf gebundenen Kohlenstoff, Wasserstoff und Asche (anorganische Bestandteile) .....	4
2. Prüfung auf Halogen durch Verbrennen am Kupferdraht .....	5
3. Prüfung auf gebundenen Stickstoff, Schwefel und Halogene .....	6
a) durch Erhitzen mit Kalium oder Natrium .....	6
b) durch Erhitzen mit Natronkalk .....	7
c) durch Schmelzen mit Soda und Salpeter (gleichzeitig Prüfung auf Phos- phor und Arsen) .....	8
d) durch Erhitzen im Schießrohr mit rauchender Salpetersäure .....	8
4. Prüfung auf Metalle, besonders die flüchtigen. a) mit Salpetersäure, b) mit Salzsäure und Kaliumchlorat.....	8
II. Anleitung zum Identitätsnachweis einer (homogenen) organischen Substanz .....	9
1. Vorproben .....	9
2. Die Substanz ist fest .....	10
3. Die Substanz ist flüssig .....	10
4. Verhalten beim Verbrennen auf dem Platinblech .....	10
5. Prüfung auf Löslichkeit .....	10
a) in indifferenten .....	10
b) in typischen Lösungsmitteln .....	11
6. Prüfung auf Atomgruppen und den Charakter der Verbindung im Anschluß an die gefundenen Elementarbestandteile .....	12
7. Vergleich der Substanz mit der vermuteten .....	12
8. Die Substanz ist gasförmig .....	13
III. Anleitung zur Identifizierung der Bestandteile eines Substanz- gemisches .....	13
1. Untersuchung des anorganischen Bestandteils .....	13
2. Untersuchung des organischen Bestandteils und Trennungsmethoden .....	14
<b>B. Quantitative organische Elementaranalyse</b> .....	16
I. Vorbereitung der Substanz zur Analyse.....	16
1. Reinigung der Substanz .....	16
2. Trocknen derselben .....	17

	Seite
II. Quantitative Bestimmungsmethoden .....	17
1. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nach Liebig durch die „Verbrennung“ der Substanz .....	17
a) Erforderliche Apparate und Materialien .....	18
b) Vorbereitungen zur Verbrennung .....	23
c) Die Verbrennung im Bajonettrohr .....	25
1. Verbrennung von Stoffen, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten .....	25
2. Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen .....	27
3. Verbrennung halogenhaltiger Substanzen .....	27
5. Verbrennung schwefelhaltiger oder alkalihaltiger Substanzen .....	28
5. Verbrennung von Flüssigkeiten .....	30
d) Verbrennung im offenen Rohr .....	31
2. Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege .....	33
3. Methoden zur Bestimmung des Stickstoffs .....	33
a) nach Dumas .....	34
b) nach Kjeldahl .....	40
c) nach Will-Varentrapp .....	43
d) Weitere Methoden .....	44
4. Eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff .....	44
5. Methoden der Halogenbestimmung .....	45
a) nach Carius .....	45
b) nach Liebig .....	50
c) Aufschließung durch Salpeter und Soda oder Ätzkali im Tiegel .....	51
d) Aufschließung durch Natriumsuperoxyd nach Pringsheim .....	52
e) Gleichzeitige Bestimmung von Chlor und Platin nach Wallach .....	52
f) Weitere Methoden .....	53
g) Anwesenheit mehrerer Halogene. Bestimmung des Fluors .....	54
6. Bestimmung des Schwefels .....	54
a) Aufschließen auf nassem Wege. 1. Methode von Carius, 2. Messinger, 3. Edinger .....	54
b) Aufschließen auf trockenem Wege. 1. Methode von Liebig, 2. v. Koenek, 3. v. Asboth .....	56
c) Aufschließen im Sauerstoffstrome. 1. Methode von Brügelmann, 2. Zulkowsky und Lepéz, 3. Weidel und Schmidt, u. a. ....	57
7. Bestimmung des Phosphors und Arsens .....	58
a) nach Carius im Rohr .....	58
b) nach Marie .....	58
c) nach Messinger .....	59
8. Bestimmung von Metallen .....	59
a) Allgemeines .....	59
b) Spezielles .....	60
1. Kalzium, Strontium, Barium .....	60
2. Blei .....	60
3. Kalium, Natrium, Ammonium .....	61
4. Silber .....	61
5. Quecksilber .....	62
6. Kupfer .....	63
7. Edelmetalle .....	63
9. Bestimmung des Sauerstoffs .....	64
10. Bestimmung der Asche .....	64
11. Bestimmung von Kristallflüssigkeiten .....	65
III. Berechnung der Rohformel einer Verbindung aus den gefundenen Analysenzahlen der Elementarbestandteile .....	66

	Seite
<b>Vereinfachte Elementaranalyse</b> , bearbeitet von Prof. Dr. M. Dennstedt, Hamburg. Mit 8 Abbildungen .....	70
Der Verbrennungsapparat .....	71
1. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff .....	74
2. Bestimmung von Schwefel .....	79
3. Bestimmung von Halogen .....	80
4. Bestimmung des Stickstoffes .....	80
<b>Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes</b> , bearbeitet von Prof. Dr. H. Simonis, Privatdozent an der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin. Mit 28 Abbildungen.....	82
A. Chemische Methoden .....	82
1. Säuren .....	82
2. Basen .....	83
3. Indifferente Stoffe .....	84
B. Physikalische Methoden.....	84
I. Die Substanz ist ein Gas.....	85
II. Die Substanz ist flüssig oder fest, aber unzersetzt vergasbar .....	85
Methoden der Dampfdichtebestimmung.....	85
a) Methode von Dumas .....	86
b) " " Hofmann .....	88
c) " " V. Meyer .....	92
III. Die Substanz ist in einem einfachen Lösungsmittel unverändert löslich.....	96
1. Bestimmung des Molekulargewichtes durch die Siedepunktserhöhung (Ebul- lioskopische Methoden) .....	97
a) Verfahren von Beckmann .....	97
b) Verfahren von Landsberger.....	101
c) Verfahren von Riiber .....	105
d) Verfahren von Erdmann und v. Unruh .....	106
2. Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung (Kryosko- pische Methoden).....	108
a) Verfahren von Beckmann.....	108
b) Depressimeter von Eykman .....	111
<b>Lösungsmittel</b> , bearbeitet von Prof. Dr. Peter Bergell und Dr. Fritz Quade in Berlin .....	113
Die gebräuchlichsten Lösungsmittel.....	113
Indifferenz der Lösungsmittel .....	115
Lösung und Katalyse .....	117
Aussalzen .....	118
<b>Kristallisation</b> , bearbeitet von Prof. Dr. Peter Bergell und Dr. Fritz Quade in Berlin .....	119
Auswahl des Lösungsmittels .....	119
Spezielle Maßnahmen zur Erzielung der Kristallisation .....	120
Brauchbarkeit der einzelnen Lösungsmittel für Kristallisationszwecke ..	120
Prinzip der gemischten Lösungsmittel.....	121
Chemische Einflüsse des Lösungsmittels .....	122
Leitung des Kristallisationsvorganges .....	122
Behandlung ausgeschiedener Kristalle.....	123
Fraktionierte Kristallisation .....	123

	Seite
<b>Extrahieren und Ausschütteln</b> , bearbeitet von Dr. J. Herzog, Assistenten am Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin zu Dahlem	125
1. Extraktion fester Stoffe durch Flüssigkeiten	125
2. Extraktion von Flüssigkeiten (Ausschütteln)	128
<b>Entfärben</b> , bearbeitet von Dr. J. Herzog, Assistenten am Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin zu Dahlem	135
1. Entfärben durch Kohle	135
2.   "       "    schweflige Säure	138
3.   "       "    Kaliumpermanganat	138
4.   "       "    Fällungsmittel	138
<b>Klären</b> , bearbeitet von Dr. J. Herzog, Assistenten am Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin zu Dahlem	140
<b>Rühren und Schütteln</b> , bearbeitet von Dr. J. Herzog, Assistenten am Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin zu Dahlem	143
<b>Dialysieren</b> , bearbeitet von Dr. Th. Weyl in Charlottenburg	147
<b>Filtrieren</b> , bearbeitet von Dr. Th. Weyl in Charlottenburg	149
<b>Bäder</b> , bearbeitet von Dr. Th. Weyl in Charlottenburg	154
<b>Eindampfen im Vakuum</b> , bearbeitet von Dr. Th. Weyl in Charlottenburg	157
1. Kolben	157
2. Schalen	160
<b>Behandlung organischer Niederschläge</b> , bearbeitet von Dr. Th. Weyl in Charlottenburg	161
1. Erzeugung der Niederschläge	161
2. Isolierung       "       "	162
3. Trocknen       "       "	163
Exsikkatoren	163
Trockenschränke	165
Vakuumtrockenschränke	166
<b>Druckgefäße, Autoklaven, Schießröhren</b> , bearbeitet von Dr. Wilhelm Lenz, Oberstabsapotheker im Kriegsministerium a. D.	167
1. Druckflaschen	167
2. Autoklaven	168
3. Schießöfen und Schießröhren	171
Thermoregulatoren	174
Gasdruckregulatoren	175
<b>Darstellung und Reinigung einiger Gase</b> , bearbeitet von Dr. Wilhelm Lenz, Oberstabsapotheker im Kriegsministerium a. D.	176
1. Komprimierte Gase	176
2. Nicht komprimierte Gase	177
<b>Sublimation</b> , bearbeitet von Dr. S. Lindenbaum, Assistenten am organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Charlottenburg	183
<b>Allgemeines</b>	183
1. Sublimation unter gewöhnlichem Druck	184
Die einfachsten Apparate	184
a) Sublimation unter Durchleiten eines indifferenten Gasstromes	184
b)   "       mit Kühlung	185
c)   "       bei erhöhtem Druck	185

	Seite
2. Sublimation im luftverdünnten Raum .....	186
Apparate von Sommaruga, Volhard, Arctowsky, Riiber .....	186
"      "      Skworzow .....	187
"      "      Kempf .....	188
3. Sublimation im absoluten Vakuum .....	189
<b>Bestimmung des Schmelzpunktes, bearbeitet von Dr. S. Lindenbaum,</b> Assistenten am organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Charlottenburg .....	191
Allgemeines .....	191
1. Methoden der Schmelzpunktsbestimmung .....	193
2. Apparate .....	195
a) Die einfachsten Schmelzpunktsapparate (Apparate ohne Luftbad) ....	195
b) Apparate mit Luftbad .....	196
1. Apparate von R. Anschütz und G. Schultz .....	196
<i>Die korrigierten Schmelzpunkte</i> .....	197
2. Apparat von C. F. Roth .....	198
3.      "      "      Houben .....	198
4.      "      "      Landsiedl .....	199
c) Schmelzpunktsbestimmung von leicht sublimierenden oder zersetzlichen Substanzen .....	200
d) Schmelzpunktsbestimmung von bei hoher Temperatur luftempfindlichen Substanzen .....	201
e) Schmelzpunktsbestimmung von gefärbten Substanzen .....	201
Methode von Piccard .....	201
f) Schmelzpunktsbestimmung explosiver Substanzen .....	202
Methoden von Kopp, Cook .....	202
"      "      Hodkinson, Kutscher und Otori .....	203
g) Schmelzpunktsbestimmung von Fetten und von klebrigen Substanzen. Methoden von Kopp, Kratschmer, Sarnow, Jachzel .....	203
"      "      Le Sueur und Crossley, Kubara und Chikashigé Weitere Methoden von Cross und Bevan, Ebert, Pohl, Vanden- vyver .....	204
h) Schmelzpunktsbestimmung von Leim nach Chercheffsky .....	204
i)      "      "      ohne Flüssigkeitsbad .....	204
1. Der „Bloc Maquenne“ .....	204
2. Apparat von Thiele .....	205
k) Schmelzpunktsbestimmung mit Hilfe des elektrischen Stromes .....	205
l)      "      "      von bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Körpern .....	206
3. Schmelzpunktsregelmäßigkeiten .....	207
<b>Polarisation, bearbeitet von Dr. R. Krauss, Baumschulenweg bei Berlin.</b> Mit 19 Abbildungen .....	209
Einleitung .....	209
Herstellung von polarisiertem Licht .....	209
Verhalten zweier Nicols .....	210
Drehung der Polarisationschene .....	210
Abhängigkeit der Größe des Drehungsmittels .....	211
Multirofation .....	211
Spezifisches Drehungsvermögen .....	211
Molekulares      "      " .....	212
Apparate und Methoden zur Bestimmung der spezifischen Drehung ....	212
1. Polarisationsapparate .....	213
Beobachtung des Drehungswinkels .....	213
Bestimmung der Drehungsrichtung .....	213

	Seite
<i>Beschreibung der wichtigsten Polarisationsapparate und ihrer Anwendung</i> ..	214
1. Apparat von Biot-Mitscherlich .....	214
Ableseung des Nonius .....	215
2. Halbschattenapparate .....	215
a) Halbschattenapparat von Lippich .....	217
b)         "         "         Laurent .....	218
c)         "         "         Landolt .....	218
d) Weitere Apparate .....	219
Beleuchtung der Polarisationsapparate .....	219
Natriumfilter nach Lippich .....	220
Beobachtungsgefäße (Röhren) .....	220
2. Saccharimeter .....	221
1. Apparat nach Robiquet .....	221
2.         "         "         Soleil-Ventzke .....	222
3.         "         "         Schmidt und Haensch .....	223
Zuckerbestimmung mittels Polarisation .....	223
<b>Siedepunkt</b> , bearbeitet von Chr. Hansen, cand. chem. in Heidelberg. Mit 2 Abbildungen .....	224
1. Definition des Siedepunktes. Seine Eigenschaften und Bedeutung .....	224
2. Bestimmung des Siedepunktes bei gewöhnlichem Druck .....	225
Auswahl der Gefäße .....	225
Fehlerquellen .....	226
3. Bestimmung des Siedepunktes unter vermindertem Druck .....	227
Schutz gegen Überhitzung .....	228
4. Bestimmung des Siedepunktes bei absolutem Vakuum (Vakuum des Kathodenlichtes) .....	229
Methode von Krafft .....	230
5. Über Beziehungen zwischen Siedepunkt und Druck und ihre Verwertung ..	233
Versuche von Ramsay und Young .....	233
"         "         Schumann .....	234
Korrektur von Siedepunkten nach Crafts .....	235
6. Beziehungen zwischen Siedepunkt und Konstitution .....	236
7. Bestimmung des Siedepunktes kleiner Substanzmengen .....	238
Methode von Pawlewsky, Siwoloboff .....	238
"         "         Schleiermacher .....	239
8. Allgemeines über Thermometer .....	240
Nachwirkungsdilatation .....	240
Jenenser Glassorten .....	240
Zinckes Thermometer .....	241
9. Thermometerprüfung und Korrektur wegen des heraushängenden Fadens <sup>1)</sup>	241
Kaliberfehler .....	241
Fixpunkte .....	242
Vergleichsstoffe für die Kontrolle von Thermometern .....	243
Korrektionsthermometer von Mahlke .....	244
Korrektionsmethode von Baeger .....	244
<b>Destillation</b> , bearbeitet von Chr. Hansen, cand. chem. in Heidelberg. Mit 26 Abbildungen .....	245
1. Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck .....	245
Langhalsige Kolben .....	245
"         "         nach Emery .....	246
"         "         mit Kragen .....	246
Kühler .....	247

<sup>1)</sup> Korrektionstabellen nach Rimbach S. 344.

	Seite
Vorlagen.....	249
Wasserbäder .....	250
2. Fraktionierte Destillation unter gewöhnlichem Druck .....	250
Anwendung in der Technik .....	251
Fraktionierung .....	251
Rektifikation .....	251
Schwierige Trennung durch Fraktionierung .....	252
Dampfspannung von Gemischen zweier Körper.....	254
Prinzip der partiellen Kondensation.....	255
Siederohre nach Hempel, Kahlbaum, Linnemann, Würtz, Le Bel-Henninger.....	256
Siederohre nach Hantzsch .....	257
3. Destillation unter vermindertem Druck und im absoluten Vakuum.....	257
a) Über Vorrichtungen zur Erzeugung luftverdünnten oder luftleeren Raumes .....	257
Wasserluftpumpen .....	257
Metallpumpen .....	257
Sicherheitsflasche .....	258
Manometer .....	258,
Vakuumreservoir .....	259
Dichtung der Schläuche und Schliffe .....	261
Wirkung der Wasserstrahlpumpen .....	262
Quecksilberpumpen .....	262
"        nach v. Babo .....	262
"        "        Krafft.....	262
"        "        Hansen .....	265
Vakuumdestillation nach E. Fischer und C. Harries .....	268
Vakuumdestillation nach Erdmann.....	269
"        "        Wohl und Dewar.....	270
"        "        F. Krafft und C. Hansen .....	270
b) Über Gefäße zur Destillation bei vermindertem Druck .....	271
Dichtung der Gefäße .....	271
Anfertigung der Luftkapillare .....	271
Destillation im indifferenten Gasstrom .....	272
"        von leicht erstarrenden Substanzen.....	272
Kolben von Claisen .....	272
"        "        Hansen .....	273
Vorlagen.....	274
"        nach Brühl.....	274
"        "        Schulz .....	274
"        "        v. Wechmar.....	274
"        "        Bredt.....	275
"        "        Thorne, Lederer .....	275
"        "        Hansen .....	276
4. Allgemeine Bemerkungen zur Trennung von Substanzen durch fraktionierte Destillation im luftverdünnten oder luftleeren Raum .....	276
5. Über Benutzung der Vorlagen für fraktionierte Vakuumdestillation bei ge- wöhnlichem Luftdruck .....	276
6. Sublimation beim Vakuum des Kathodenlichtes .....	277
Sublimationsrohr mit Heizmantel .....	277
7. Bäder .....	278
Wasserbäder .....	278
Metallbäder .....	279
Luftbäder .....	279
8. Wasserdampfdestillation.....	280
Destillation mit überhitztem Wasserdampf.....	282
Kolben nach Ziegler.....	282

	Seite
Dampfentwickler nach Hofmann .....	283
"          "  Landolt .....	283
"          "  Pozzi .....	284
9. Trockne Destillation .....	284
Beispiele .....	284
<b>Spezifisches Gewicht</b> , bearbeitet von Dr. A. Byk, Privatdozenten der Technischen Hochschule und der Universität Berlin. Mit 6 Abbildungen ..	289
Einleitung .....	289
Methoden .....	290
1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Flüssigkeiten .....	290
a) Direkte Bestimmung .....	291
1. Mittels Pyknometer .....	291
2. "    Pipette .....	292
b) Bestimmung aus dem Auftriebe .....	292
1. Mohrsche Waage .....	292
2. Skalenanometer .....	293
2. Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper .....	295
<b>Brechungs-Index</b> , bearbeitet von Dr. A. Byk, Privatdozenten der Technischen Hochschule und der Universität Berlin. Mit 5 Abbildungen	297
Bedeutung für die Konstitutionsbestimmung .....	297
1. Bestimmung mit dem Spektrometer aus dem Minimum der Ablenkung...	298
2. Bestimmung mit dem Refraktometer von Pulfrich .....	300
3. Das Eintauchrefraktometer .....	302
<b>Erkennung und Bestimmung der Fluoreszenz organischer Verbindungen</b> , bearbeitet von Dr. A. Byk, Privatdozenten der Technischen Hochschule und der Universität Berlin. Mit 5 Abbildungen.....	305
Beobachtung der Fluoreszenz am Oberflächenschimmer .....	305
Fluoreszierende Flüssigkeitskegel nach Brewster .....	306
Beobachtung der Fluoreszenz nach Stokes .....	307
Die Natur des Fluoreszenzlichtes.....	307
1. Benutzung des Spektrographen nach Stark.....	307
2. Anwendung von erregendem Licht bestimmter Wellenlänge.....	308
3. Methode der gekreuzten Prismen .....	309
<b>Einwirkung des Lichtes auf organische Stoffe</b> , bearbeitet von Dr. A. Byk, Privatdozenten an der Technischen Hochschule und der Universität Berlin. Mit 1 Abbildung .....	311
Lichtquellen .....	311
Sonnenlicht, Kohlenbogenlicht .....	311
Quecksilberlampe usw. ....	312
Spektralanalytische Zerlegung des Lichtes .....	312
Lichtfilter.....	313
Lösungsmittel .....	314
Einfluß der Temperatur.....	314
Photometer, Bolometer und Thermosäule .....	315
<b>Elektrochemische Methoden</b> , bearbeitet von Prof. Dr. K. Arndt, Charlottenburg. Mit 2 Abbildungen .....	317
Stromquelle .....	317
Widerstände .....	318

	Seite
Messung der Stromstärke mittels Amperemeter .....	318
"    "    "    "    Knallgascoulometer .....	318
"    "    Strommenge .....	319
"    "    Spannung .....	319
Leitungsdrähte .....	319
Polreagenzpapier .....	319
Elektroden .....	319
Verarmungserscheinungen .....	320
Diaphragmen .....	320
Stromdichte .....	320
Stromausbeute .....	321
Zersetzungsspannung — Überspannung .....	322
Reaktionsgeschwindigkeit .....	324
Nebenvorgänge .....	325
Anwendung der Elektrolyse auf einzelne Fälle .....	325
a) <i>Reduktionen</i> .....	325
1. Reduktion von aromatischen Nitrokörpern .....	326
Darstellung von Anilin .....	326
"    "    Azoxybenzol .....	326
"    "    Azobenzol .....	327
"    "    p-Aminophenol .....	327
Schema der Reduktion von Nitrobenzol nach Huber .....	328
2. Reduktion von Carbonylverbindungen .....	328
a) in alkalischer Lösung .....	329
b) „ saurer Lösung .....	329
3. Reduktion von Harnsäure, Säureamiden, Oximen und Hydrazonen .....	329
4. Hydrierung ungesättigter Verbindungen .....	329
b) <i>Oxydationen</i> .....	329
Darstellung von Anthrachinon .....	330
"    "    Jodoform .....	331
c) <i>Elektrolyse von Salzen organischer Säuren</i> .....	331
<b>Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, bearbeitet von Prof. Dr.</b>	
<b>K. Arndt, Charlottenburg. Mit 2 Abbildungen .....</b>	<b>333</b>
Wheatstonesche Brücke .....	333
Leitfähigkeitsgefäß von Arrhenius .....	336
Spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit .....	337
Eichung mittels wäßriger Chlorkaliumlösung .....	337
Einfluß der Temperatur .....	337
Beispiele .....	338, 339
Äquivalentleitfähigkeit .....	339
Dissoziationsgrad eines Elektrolyten .....	340
Dissoziationskonstante .....	341
Ostwalds Verdünnungsgesetz .....	342
<b>Tabellen nach Rimbach zur Korrektur des herausragenden Fadens .....</b>	<b>344</b>
<b>Nachweis der Abbildungen und Bezugsquellen .....</b>	<b>347</b>
<b>Namen- und Sachregister .....</b>	<b>349</b>
<b>Notizblätter.</b>	



# Allgemeiner Teil.

---



# Organische Elementaranalyse

bearbeitet von

**Prof. Dr. H. Simonis,**

Privatdozenten an der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

(Mit 51 Abbildungen.)

## A. Qualitative organische Analyse.

Die qualitative Analyse organischer Stoffe ist von derjenigen anorganischer Substanzen durchaus verschieden. Die Anwendung des bekannten „Ganges der chemischen Analyse“, also das Operieren mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium usw. wäre bei organischen Substanzen zwecklos. Gelingt es doch nicht einmal, in stark chlorhaltigen organischen Verbindungen das Chlor ohne weiteres durch die gewohnte Silberreaktion nachzuweisen.

Diese Tatsache erklärt sich daraus, daß die meisten organischen Verbindungen (mit Ausnahme der Säuren und Salze) Nichtelektrolyte sind, d. h. daß die Lösungen derselben keine freien Ionen enthalten, wie dies bei den anorganischen Verbindungen der Fall ist.

Da die organischen Verbindungen den anorganischen an Zahl weit überlegen sind, ferner meistens mangels einer charakteristischen Reaktion der einzelnen Glieder der Körperklasse nur durch die quantitative Elementaranalyse die Identifizierung der Substanz mit voller Sicherheit ermöglicht wird, so kann eine Anordnung der organischen Verbindungen nach ihrem Verhalten gegen Gruppenreagentien im Sinne eines systematischen Ganges der Analyse nicht erfolgen.

Während die anorganische Analyse meist nur bezweckt, die Anzahl und die Art der zahlreich möglichen Elemente bzw. Kationen und Anionen festzustellen, ist die Zahl der möglichen Elemente bei organischen Substanzen im allgemeinen eine so beschränkte, daß die Feststellung ihrer An- oder Abwesenheit in kurzer Zeit zu erledigen ist. Dann aber beginnt der hauptsächlichste, bei weitem schwierigere Teil, nämlich die Erforschung, in welcher Form die gefundenen Elemente vorhanden sind, d. h. welche Verbindungen vorliegen.

Durch die zahlreichen Isomeriefälle gleich zusammengesetzter organischer Verbindungen wird die Erkennung derselben oft recht schwierig und sie ist, falls es sich nicht um die Identifizierung ganz einfacher Verbindungen handelt, ohne gleichzeitige quantitative Bestimmungen nicht durchzuführen.

Die qualitative organische Analyse einer homogenen Substanz zerfällt demnach in folgende Kapitel:

- I. Die Feststellung der vorhandenen Elemente,
- II. die Ermittlung der Konstitutionsformel.

Bei Gemischen ist eventuell noch

III. die Trennung derselben in die einzelnen Bestandteile vorzunehmen und diese sind dann nach I und II zu behandeln.

Die Identifizierung einer Verbindung geschieht hauptsächlich:

- a) durch ihre physikalischen Eigenschaften,
- b) durch ihre chemischen Reaktionen.

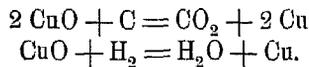
## I. Feststellung der vorhandenen Elemente.

*Der Nachweis der Elementarbestandteile organischer Stoffe kann meistens erst nach Zerstörung der Verbindung erfolgen.*

### 1. Prüfung auf gebundenen Kohlenstoff, Wasserstoff und Asche (anorganische, nicht flüchtige Bestandteile).

Eine organische Verbindung ist dadurch als solche charakterisiert, daß sie Kohlenstoff in brennbarer Form enthält. Der Nachweis des Kohlenstoffes geschieht am einfachsten durch Erhitzen einer Probe der Substanz auf dem Platinblech oder, falls die Substanz leicht schmelzbar oder flüssig ist, in der Wölbung eines Platintiegeldeckels. Man erhitzt vom Rande aus vorsichtig und beobachtet, ob die Substanz verkohlt oder verbrennt. In letzterem Falle ist das Aussehen, die Farbe und die Natur der Flamme zu beobachten, da dies zur Ermittlung der Art der Verbindung von Wert ist. Aus dem gleichen Grunde ist festzustellen, ob die Substanz etwa verpufft oder gar explodiert. Die entstandene Kohle wird, eventuell unter Zuhilfenahme des Gebläses, vollkommen verbrannt und dadurch auf einen eventuellen Rückstand geprüft (vgl. S. 5). Leicht flüchtige organische Substanzen können im unten zugeschmolzenen Glasrohr verkohlt werden, indem man mit dem Erhitzen des Rohres oberhalb der Substanz beginnt; zuweilen auch durch Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure und Erhitzen derselben. Die zersetzte Substanz verursacht durch Ausscheidung von Kohlenstoff eine braune bis schwarze Färbung.

Läßt sich der Gehalt an Kohlenstoff durch diese Methoden nicht mit Sicherheit feststellen, so hat man ein nie versagendes Mittel zum Nachweis desselben in seiner Überführung in Kohlendioxyd. Dieses Verfahren erlaubt gleichzeitig den Nachweis von vorhandenem Wasserstoff und gründet sich auf die Fähigkeit des Kupferoxyds, beim Erhitzen mit kohlenstoffhaltigen Substanzen seinen Sauerstoff an den Kohlenstoff und Wasserstoff abzugeben und dadurch Kohlendioxyd zu bilden, während der Wasserstoff zu Wasser oxydiert wird.



Zu dem Zwecke mischt man eine Probe der zu untersuchenden Substanz in einem trockenen Reagensglas mit etwa dem zehnfachen Volumen gepulvertem Kupferoxyd, das man vorher durch Ausglühen von jeder Spur Kohlenstoff befreit hat und verschließt dieses Glas durch einen Korken, der mit einem zweimal gebogenen

Glasrohr versehen ist. Das Rohr mündet in einen Behälter mit klarem Barytwasser. Beim Erhitzen über freier Flamme verursacht das sich bildende Kohlendioxyd nach dem Verdrängen der Luft eine Trübung der Barytlösung, das Wasser setzt sich als Beschlag in den kälteren Teilen des Reagensglases an.

Um bei dem Nachweis von Wasserstoff Fehlerquellen auszuschließen, muß die Substanz vorher bei 100° völlig getrocknet und auch das Kupferoxyd frisch ausgeglüht werden.

Bei der Prüfung auf Asche durch Verbrennen der Substanz auf dem Platinblech kommt es oft vor, daß vorhandenes Alkali als glasige, durchsichtige Masse das Platin überzieht und dadurch übersehen wird. Es ist deswegen empfehlenswert, das Platinblech nach der Veraschung mit einem angefeuchteten roten Lackmuspapier zu bedecken. Jede Spur Alkali wird an der Blaufärbung erkannt.

Bleiben größere Mengen eines unverbrennbaren<sup>1)</sup> Rückstandes zurück, so ist dieser nach dem üblichen Gang einer qualitativen anorganischen Analyse zu untersuchen.

Flüchtige Metalle — Arsen, Quecksilber, Cadmium, Zink — hinterlassen oft keinen Rückstand, und wenn solche vermutet werden, muß ihre An- oder Abwesenheit nach der auf S. 8 angegebenen Methode festgestellt werden.

## 2. Prüfung auf Halogen durch Verbrennen am Kupferdraht.

Beilstein hat zuerst gezeigt, daß, wenn halogenhaltige Substanzen mit Kupferoxyd erhitzt werden, das Halogen mit dem Kupfer sich zu flüchtigem Halogenkupfer verbindet und die Bunsenflamme grün bis blau färbt. Statt des „Körnchens Kupferoxyd am Platindraht“ tut ein ausgeglühter und dadurch mit Oxyd überschichteter Kupferdraht die gleichen Dienste (Abb. 2).

Er wird zweckmäßig zum Aufschaufeln der Substanz an einem Ende etwas breit geklopft und am andern Ende in einen Korken gesteckt, der die Wärme abhält und auch das Aufbewahren in einem Glasrohr erlaubt.

Man glüht den Draht so lange aus, bis die Bunsenflamme nicht mehr gefärbt wird, schaufelt nach dem Abkühlen einige Körnchen der Substanz auf und erhitzt wiederum bis zum völligen Verbrennen der Substanz. Bei Anwesenheit von Chlor zeigt sich bald eine anhaltende grüne, bei Brom und Jod eine mehr bläuliche Flammenfärbung. Die Probe hat jedoch im allgemeinen nur negativen Wert, d. h. wenn sie versagt, ist Halogen unbedingt abwesend. Eine vorübergehende Grünfärbung tritt dagegen oft auch bei halogenfreien Substanzen auf oder bei solchen, die nur geringe Spuren von Halogen enthalten, z. B. in einer salzsäurehaltigen Atmosphäre gelegen haben. In diesem Falle ist die Substanz nach den folgenden Methoden auf den Gehalt an Halogen weiter zu untersuchen.

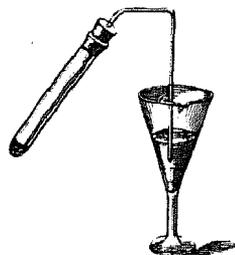


Abbildung 1.  
Nachweis von Kohlenstoff  
und Wasserstoff.



Abbildung 2.  
Kupferdraht zur  
Prüfung auf Ha-  
logen.

<sup>1)</sup> Ein solcher kann unter Umständen auch schwarz sein und zur Verwechslung mit Kohle Anlaß geben, z. B. bei Anwesenheit von Kupferoxyd.

### 3. Prüfung auf gebundenen Stickstoff, Schwefel und Halogene.

#### a) durch Erhitzen mit Kalium oder Natrium. Prüfung auf Stickstoff, Schwefel und Halogen.

Wird eine organische Substanz mit metallischem Kalium verglüht, so bildet sich bei Anwesenheit von

Stickstoff — Cyankalium,  
Schwefel — Schwefelkalium,  
Halogen — Halogenkalium.

Beim Ablöschen der Schmelze in Wasser können die entstandenen Salze durch typische Reaktionen erkannt, bzw. durch Fällungsmittel niedergeschlagen werden. Der mehr oder minder starke Niederschlag erlaubt hierbei, die vorhandene Menge des Elementes in der Substanz zu schätzen. Die Substanz kann sowohl flüssig wie fest sein, darf aber keine Feuchtigkeit enthalten, da sonst das Kalium unter Feuererscheinung verpufft. Bei explosiblen Verbindungen ist die Methode nicht ungefährlich und auch wenig zuverlässig.

Durch die Anwendung von Natrium an Stelle des Kaliums<sup>1)</sup> ist das Ergebnis nicht immer einwandfrei. Der um 33° niedrigere Schmelzpunkt des Kaliums begünstigt die Reaktion bei leicht zersetzlichen Substanzen. Andererseits ist Natrium aber erheblich billiger.

**Vorschrift:** In ein trockenes Reagensglas bringt man einige Körnchen der trockenen Substanz. Dann schneidet man ein erbsengroßes Stück metallisches Kalium so zurecht, daß es völlig blank und frei von Kruste ist, trocknet es vorsichtig zwischen Filtrierpapier und bringt es zur Substanz im Reagensrohr. Nun erhitzt man über freier Flamme erst vorsichtig, dann kräftig, bis das glühende Reagensglas deformiert ist.

Wegsiedende Flüssigkeiten läßt man immer wieder auf das Kalium zurückfließen. Bei Substanzen, welche schon unterhalb des Schmelzpunktes des Kaliums sich verflüchtigen, bzw. durch Zersetzung ihre elementaren Bestandteile abgeben und aus diesem Grunde zu geringe Mengen der betreffenden Kaliumverbindung liefern, bringt man die Substanz in die Spitze eines einseitig ausgezogenen Glasrohres. Das darüber befindliche Kalium wird zunächst zum Schmelzen gebracht und dann erst die Substanz in der Spitze erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile derselben müssen dann das geschmolzene Kalium durchstreichen<sup>2)</sup>.

Das noch heiße Rohr wird in 12—15 cm kaltem Wasser abgelöscht, am besten in einem Spitzglas<sup>3)</sup> oder weiten Reagensglas. (Da hierbei meist Spritzen, Feuererscheinung und Rauchentwicklung stattfindet, ist die Operation mit Vorsicht und unter dem Abzug vorzunehmen). Die wässrige Lösung wird dann filtriert und das Filtrat in drei Teile geteilt.

I. Den ersten Teil prüft man auf Stickstoff (bzw. Cyankalium), indem man ihn mit drei bis vier Tropfen einer Ferroferrillösung versetzt<sup>4)</sup>. Es darf nur so wenig zugesetzt werden, daß die Flüssigkeit noch alkalisch reagiert, worauf stets zu prüfen ist. Man erhitzt dann die noch alkalische Suspension zum

<sup>1)</sup> Castellana (G. 34, 2, 357 [1904]) benutzt Kalium in statu nascendi, indem er ein Gemisch von Kaliumcarbonat und Magnesiumpulver verwendet.

<sup>2)</sup> Kehler B. 35, 2523 (1902).

<sup>3)</sup> Abbildung I S. 5.

<sup>4)</sup> Lassaigne C. r. 16, 387 (1843).

Sieden, kühlt unter der Wasserleitung völlig ab und übersättigt mit Salzsäure. Sind reichliche Mengen Stickstoff vorhanden, so erhält man eine blaue Lösung, in welcher blaue Flocken von Berlinerblau schwimmen. Spuren von Stickstoff ergeben nur eine schwachgrüne Lösung. Man muß letztere einige Stunden stehen lassen, wodurch sich auch die geringste Spur Berlinerblau als Bodensatz bemerkbar macht. Ist die Lösung dagegen rein gelb, so enthält sie voraussichtlich keinen Stickstoff<sup>1)</sup>.

II. Den zweiten Teil prüft man auf Schwefel (bzw. Schwefelkalium), indem man a) einen Tropfen auf eine blanke Silbermünze bringt: Schwärzung des Silbers zeigt Schwefel an, b) einen Tropfen in eine frisch bereitete Nitroprussidnatriumlösung gießt: vorübergehende Violettfärbung derselben zeigt Schwefel an, c) den Rest mit Bleiacetatlösung versetzt und mit Essigsäure ansäuert: am schwarzen Niederschlag ist das Vorhandensein und die Menge des Schwefels erkennbar.

Die Anwesenheit von Schwefel erschwert den Nachweis von Stickstoff in Form von Berlinerblau (s. o.) sehr, da der Schwefel zur Bildung von Rhodankali Anlaß gibt. Man könnte letzteres durch die blutrote Färbung mit Ferrilösung nachweisen, zieht jedoch vor — falls die Stickstoffprüfung negativ verlaufen ist — diese zur Sicherheit nochmals mit einem doppelt so großen Stückchen Kalium zu wiederholen. Bei sorgfältigem Innehalten der angegebenen Bedingungen tritt die Berlinerblaureaktion, falls Stickstoff zugegen ist, auch stets ein. Ein Zusatz von Eisenpulver ist durchaus zu vermeiden und führt zu falschen Schlüssen<sup>2)</sup>.

III. Hat man keinen Stickstoff gefunden, so prüft man den dritten Teil auf Halogen, indem man mit Salpetersäure ansäuert, bei Anwesenheit von Schwefel den Schwefelwasserstoff wegkocht und dann mit Silbernitrat versetzt. Ein weißer bis gelber Niederschlag mit den Eigenschaften, welche dem Halogensilber eigentümlich sind, beweist die Anwesenheit von Halogen. Es ist dann zu prüfen, ob Chlor, Brom oder Jod vorliegt. War in der Substanz Stickstoff nachgewiesen worden, so ist die Probe auf Halogen im Rest deshalb nicht zugänglich, weil man dann beim Ansäuern und Versetzen mit Silbernitrat stets einen weißen, käsigen Niederschlag von Cyansilber erhält. Unter diesen Umständen ist dann mit einer neuen Substanzprobe der folgende Versuch anzustellen:

b) durch Erhitzen mit Natronkalk. Prüfung auf gebundenen Stickstoff und Halogene.

Wird eine organische Substanz mit halogenfreiem Kalk oder Natronkalk geglüht, so bildet sich im allgemeinen bei Anwesenheit von

Stickstoff — Ammoniak, welches entweicht,

Halogen — Halogenkalzium, das nach dem Ablöschen und Ansäuern mittels Silbernitrat nachweisbar ist.

Man mischt die möglichst fein gepulverte Substanz mit etwa 6 Teilen des Kalkes und erhitzt im Reagensglas. Entweichendes Ammoniakgas wird durch den Geruch sowie durch Blaufärbung von feuchtem, rotem Lackmuspapier oder durch die Nebelbildung an einem mit Salzsäure befeuchteten Glasstab, den man der Gefäßöffnung nähert, erkannt. Die Reaktion ist aber als Prüfung auf Stickstoff deshalb nicht einwandfrei, weil sie

<sup>1)</sup> Vgl. S. 9 (Bemerkungen). — Gräbe, B. 17, 1178 (1884).

<sup>2)</sup> Täuber B. 32, 3150 (1899). Ch. J. 26, 26 (1903).

bei Nitro-, Azo- und Diazoverbindungen versagt. Der geglühte Rückstand wird mit Wasser abgelöscht und durch Zusatz von Salpetersäure gelöst. Nach dem Abfiltrieren der Kohle wird mit Silbernitrat versetzt. Ein entstehender Niederschlag beweist die Anwesenheit von Halogen, und an seiner Stärke ist die Menge des letzteren erkennbar.

c) durch Schmelzen mit Soda und Salpeter<sup>1)</sup>. Prüfung auf Halogene, Schwefel, Phosphor und Arsen.

Hierbei wird die organische Substanz vollkommen oxydiert. Vorhandenes Halogen geht an das Alkali und läßt sich durch Silbernitrat in der üblichen Weise erkennen. Die verwendeten Materialien müssen vorher auf etwaigen Halogengehalt geprüft werden. Vorhandener Schwefel oxydiert sich zu Schwefelsäure, Phosphor zu Phosphorsäure, Arsen zu Arsensäure u. a. m.

Man schmilzt in einem Porzellantiegel etwas reinen Salpeter und trägt die innige Mischung der zu untersuchenden Substanz mit je 2 Teilen Soda und Salpeter allmählich in die Schmelze ein. Die erkaltete Masse löst man in Wasser und prüft Anteile der Lösung:

1. mit Salzsäure und Chlorbaryum auf Schwefelsäure,
2. mit Salpetersäure und Silbernitrat auf Halogen,
3. mit Salpetersäure und Ammoniummolybdat auf Phosphorsäure und in der Hitze auf Arsensäure.

d) durch Erhitzen im Schießrohr mit rauchender Salpetersäure.

Leicht flüchtige Substanzen und solche, bei denen Schwefel oder Halogen sehr lose gebunden ist, geben nach den bisherigen Methoden nicht immer zuverlässige Resultate. Man benutzt dann ein Verfahren, wie es von Carius zur quantitativen Bestimmung von Schwefel oder Halogen ausgearbeitet worden ist, nämlich die völlige Oxydation der Substanz mittels rauchender Salpetersäure in einem Schießrohr bei 250—300°. Das Verfahren wird bei der quantitativen Bestimmung genauer beschrieben werden (s. S. 45).

#### 4. Prüfung auf Metalle, besonders die flüchtigen, auf Bor, Silizium und andere seltenere Bestandteile.

a) Die nach 3d erhaltene salpetersaure Lösung kann dann auch zur Prüfung auf vorhandene Metalle, besonders auf flüchtige, wie Quecksilber, Zink, Cadmium, Arsen<sup>2)</sup>, dann aber auch zum Nachweis von Bor, Silizium und anderen ungewöhnlichen Elementarbestandteilen in organischen Verbindungen verwendet werden.

Die Metalle sind meistens als Nitrate der höchsten Oxydationsstufe<sup>3)</sup>, die Metalloide als ihre Säuren vorhanden.

Die Anwesenheit des einen oder des anderen dieser Bestandteile ist an der Hand einer Tabelle zur qualitativen anorganischen Analyse unschwer zu mitteln.

b) Eine andere Methode zum Nachweis anorganischer flüchtiger Stoffe beruht auf dem Aufschließen des Analysenmaterials durch Salzsäure und Kaliumat im Porzellantiegel auf dem Wasserbad. Sie wird mit Vorteil bei organischen Sub-

<sup>1)</sup> Nach Fringsheim (B. 37, 2156 [1904]) ist Natriumsuperoxyd vorzuziehen.

<sup>2)</sup> Über Verfahren zum Nachweis sehr kleiner Mengen Arsen s. umfangreiche Literatur im Meyer-Jacobson Lehrbuch I, 1, S. 33 (1907).

<sup>3)</sup> Zinn bildet unlösliches SnO<sub>2</sub>, Eisen z. T. unlösliches Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. a. m.

stanzen pflanzlichen oder tierischen Ursprungs angewendet. Die Lösung wird stark eingengt und dann mit Wasser verdünnt. Sie enthält Arsen als Arsensäure, die anderen Metalle als Chloride.

### *Bemerkungen.*

Bei Diazoverbindungen und solchen Stickstoffhaltigen Substanzen, welche diesen schon bei mäßiger Temperatur abgeben, versagen oft die bisher angewandten Methoden zur Prüfung auf Stickstoff. Man wendet in derartigen Fällen dann eine Methode an, wie sie auf Seite 34 für die quantitative Bestimmung des Stickstoffs beschrieben ist.

In der Literatur ist noch eine Anzahl weiterer Methoden zum Nachweis der An- bzw. Abwesenheit von Stickstoff<sup>1)</sup>, Schwefel<sup>2)</sup>, Halogen<sup>3)</sup> usw. beschrieben worden; doch dürften sich diese, für spezielle Fälle bestimmten Methoden nicht allgemein verwenden lassen und sollen deshalb hier nicht näher beschrieben werden.

Da eine allgemeine Methode zum Nachweis von gebundenem Sauerstoff noch nicht bekannt ist, kann erst durch die quantitative Analyse die An- oder Abwesenheit desselben ermittelt werden.

## II. Anleitung zum Identitätsnachweis einer (homogenen) organischen Substanz.

Nachdem man durch die im I. Kapitel beschriebenen Methoden festgestellt hat, welche Elemente anwesend und welche abwesend sind — wobei man bezüglich des Sauerstoffs noch keine Entscheidung treffen kann, geht man entweder zur quantitativen Bestimmung der vorhandenen Elemente über, oder man sucht — falls es sich um den Identitätsnachweis einfacher Verbindungen handelt — diesen durch folgende Versuche zu erbringen:

1. Man stellt zunächst das Aussehen, den Aggregatzustand, die Farbe, den Geruch und mit größter Vorsicht auch den Geschmack der fraglichen Substanz fest. Dann führt man folgende Vorproben aus:

a) Man prüft die Reaktion des Körpers auf Lackmuspapier nach dem Erwärmen mit Wasser oder Alkohol, woraus seine eventuelle saure oder basische Natur erkennbar ist.

b) Man erhitzt eine Probe im Reagensglas und beobachtet, ob der Körper sublimiert oder ob sich bei stärkerem Erhitzen saure oder alkalische Zersetzungsprodukte verflüchtigen.

c) Erwärmen des Körpers auf Zusatz von Phosphorsäure oder verdünnter Schwefelsäure in einem Becherglase, über dessen Öffnung angefeuchtetes blaues Lackmuspapier gelegt ist, dient zum Nachweis einer flüchtigen Säure (Ameisensäure, Essigsäure usw.).

d) Erwärmen mit Alkali unter den gleichen Bedingungen läßt (durch rotes Lackmuspapier) das Vorhandensein einer flüchtigen Base erkennen.

e) Eine Probe der Substanz wird mit Fehling'scher Lösung auf ihre Reduzierfähigkeit untersucht.

<sup>1)</sup> v. Konek, Z. Ang. 17, 771 (1904).

<sup>2)</sup> Horbaczewski, H. 6, 331 (1882). Messinger, B. 21, 2915 (1888).

<sup>3)</sup> Kastle und Beathy, Am. 19, 412 (1897).

f) Eine Lösung der Substanz wird im Polarisationsapparat auf ihr optisches Drehungsvermögen geprüft.

2. Ist die Substanz fest, so untersucht man dann unter dem Mikroskop ob sie amorph oder kristallisiert oder etwa organisiert ist (Cellulose, Stärke). Die Kristallform erkennt man am besten bei durchscheinendem Licht, die Farbe bei auffallendem Licht. Zeigte das Verhalten der Substanz auf dem Platinblech, daß sie beim Erhitzen schmilzt oder sich plötzlich zersetzt, so ist nunmehr der Schmelzpunkt bzw. der Zersetzungspunkt festzustellen<sup>1)</sup>, der bei einer einheitlichen, reinen Substanz scharf innerhalb eines oder höchstens zweier Temperaturgrade liegen muß. Der Schmelzpunkt ist das gebräuchlichste Mittel zur Identifizierung einer schmelzbaren Substanz, und wenn man eine Anordnung der festen organischen Verbindungen nach ihrem Schmelzpunkt hätte, würde die qualitative organische Analyse sehr vereinfacht werden. Hat man die Zugehörigkeit der Verbindung zu einer bestimmten Körperklasse festgestellt, so gibt es zuweilen in den Lehrbüchern Schmelzpunktstabellen, die man sich dann zunutze machen kann. Unschmelzbar oder wenigstens sehr schwer schmelzbar sind im allgemeinen die Salze und Verbindungen von salzartigem Charakter, z. B. Aminosulfosäuren; ferner hochmolekulare Verbindungen wie die Biosen, Polyosen, Polyoxyanthrachinone usw.

3. Ist die Verbindung flüssig, so bestimmt man statt des Schmelzpunktes

- a) den Siedepunkt und
- b) das spezifische Gewicht<sup>1)</sup>.

Man kann auch versuchen, die Flüssigkeit in einem Kältegemisch zum Erstarren zu bringen, doch ist hierbei die Feststellung eines genauen Schmelzpunktes selten zu erreichen.

4. Verbrannte die Substanz auf dem Platinblech mit leuchtender, stark rauchender Flamme, so liegt vermutlich eine aromatische Verbindung vor. Eine Stütze dieser Annahme kann dadurch erbracht werden, daß die Substanz beim Vermischen und Erhitzen mit Kalk brennbare, aromatisch riechende Dämpfe entwickelt.

5. Weiterhin prüft man die Löslichkeit<sup>1)</sup> der Verbindung, und zwar unterscheidet man zwei Arten von Lösungsmitteln:

a) indifferente, welche die Substanz rein physikalisch lösen, d. h. ohne sie chemisch zu verändern,

b) typische Lösungsmittel, welche unter chemischer Veränderung lösen.

Bei den indifferenten Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Ligroin — hoch- und niedrigsiedendem) versucht man die Löslichkeit zunächst in der Kälte.

Zu dem Zwecke wird die Substanz vorher feinst pulverisiert, in ein Reagensglas gebracht, mit dem kalten Lösungsmittel übergossen und mit einem Glasstab zerrieben. Ob ein Teil gelöst ist, prüft man dadurch, daß man filtriert und das Filtrat auf einem Uhrglas verdampft, wobei das Gelöste als Rückstand hinterbleibt. Tritt in der Kälte keine oder unvollständige Lösung ein, dann erwärmt, bzw. kocht man. Beim Erkalten tritt bei derartig gelösten Verbindungen oft ein Wiederausscheiden in kristallisierter Form ein (Umkristallisieren!). Man beobachtet dann wiederum genau die Kristallform mittels der Lupe, denn es

<sup>1)</sup> Vgl. den betr. Abschnitt.

kann der Fall eintreten, daß die Verbindung in veränderter Form auskristallisiert, (z. B. mit Kristallflüssigkeit). Doch dürfte dies bei indifferenten Lösungsmitteln nur eine Ausnahme sein.

Wasser ist übrigens nicht immer indifferent und wirkt, zumal in der Hitze, oft spaltend (Verseifung!). In Wasser unlöslich sind die meisten organischen Verbindungen, solange sie nicht basischen, sauren oder salzartigen Charakter haben. Bei löslichen ist die Reaktion der Lösung auf Lackmus zu prüfen; Basen müssen Stickstoff oder Phosphor enthalten (Ausnahmen: Sulfonium-, Jodonium- und Oxoniumbasen). Das Gleiche gilt von den Salzen einer solchen Base. Salze sind allgemein in Äther unlöslich, während die meisten übrigen organischen Körperklassen sich in genügenden Mengen Äther lösen. Sie sind dann zur weiteren Untersuchung stets in ihre Komponenten zu spalten und diese getrennt zu behandeln. Wie Salze verhalten sich auch die Zucker: sie sind in Wasser löslich, in Äther unlöslich (vgl. Vorproben e und f, S. 9 und 10). Alkoholische Lösungen können oft durch Wasser oder Äther, Benzol-lösungen durch Ligroin, Acetonlösungen durch Wasser oder Ligroin wieder ausgefällt werden.

Weit wertvoller als die mechanischen Lösungsmittel zur Ermittlung der Natur eines Körpers aber sind die chemischen. Bemerkt man z. B., daß die Substanz zwar nicht in Wasser, wohl aber in verdünnter kalter Soda löslich ist, so liegt vermutlich eine Carbonsäure vor! Die wichtigsten charakteristischen Lösungsmittel sind folgende:

verdünnte Sodalösung,  
verdünnte Schwefelsäure,  
Natronlauge.

Verdünnte Sodalösung ist ein Reagens auf Säuren. Diese werden in der Kälte unter Salzbildung gelöst. Die chemische Lösung läßt sich daran erkennen, daß die Verbindung mit Äther nicht mehr extrahiert werden kann. Vermutet man das Vorliegen einer einfachen bekannten Carbonsäure, so lassen sich zur Ermittlung derselben die in den anorganisch-analytischen Werken hierüber gemachten Angaben verwerten<sup>1)</sup>.

Verdünnte Schwefelsäure (d. h. Mineralsäure) ist ein charakteristisches Reagens auf organische Basen. Auch hier tritt wieder Lösung unter Salzbildung ein, und die Base läßt sich mit Äther nicht mehr extrahieren. Mit Natronlauge dagegen wird die Base wieder in Freiheit gesetzt und fällt aus, falls sie unlöslich ist, oder läßt sich andernfalls mit Äther aufnehmen. Sollte die Substanz etwa ein Alkaloid sein (Vorprobe f), sei zur Ermittlung derselben auf die analytischen Werke verwiesen.

Kalte Natronlauge ist ein Reagens auf Phenole<sup>2)</sup>, welche sich in dieser als Phenolate chemisch lösen. Ist die Substanz nur in heißer Natronlauge löslich, so hat vermutlich eine Verseifung stattgefunden, und die Verbindung kann dann einer der verseifbaren Körperklassen — Ester, Säureamide, -chloride, -anhydride, Nitrile, Laktone usw. — angehören. Die Substanz ist dann auf diese

<sup>1)</sup> Ausführlicheres über die allgemeinen Eigenschaften und speziellen Reaktionen der Karboxylgruppe ist in dem Abschnitt: Karboxylgruppe gesagt.

<sup>2)</sup> Phenole werden am einfachsten durch die mit Eisenchlorid auftretende Färbung identifiziert.

Körperklassen hin durch Ausführung von typischen Reaktionen zu untersuchen<sup>1)</sup>. Auch sind die bei der Verseifung entstehenden Produkte zu ermitteln.

6. Wenn die bisherigen Ermittlungen noch keinen sicheren Schluß auf die Natur der zu untersuchenden Substanz erlaubten, muß man weiterhin zur Prüfung auf die einzelnen Atomgruppen übergehen, d. h. auf solche, welche der Verbindung den Charakter als Alkohol<sup>2)</sup>, Äther, Ester, Aldehyd, Keton usw. aufprägen. Hierzu sei noch im Anschluß an die Ergebnisse der Elementarprüfung folgendes bemerkt: Enthält die Substanz Stickstoff, so kommen folgende Körperklassen in Frage: Nitro- oder Nitrosoverbindungen (diese sind reduzierbar!) Nitrate oder Nitrite — sie sind als Ester verseifbar, als Salze spaltbar — Ammoniakderivate, Verbindungen aus der Diazoreihe, Cyanverbindungen, Pyridinderivate, Eiweißkörper usw. Bei Aminbasen ist zu untersuchen, ob eine primäre, sekundäre, tertiäre oder quarternäre Base vorliegt<sup>3)</sup>.

Enthält die Substanz Schwefel, ist auf Sulfosäuren, Schwefelsäure- oder Schwefligsäure-Ester und Salze (geruchlos), Sulfide, Merkaptane, Thioverbindungen, Senföle (am Geruch erkennbar) zu prüfen. Salze geben in wäßriger Lösung ohne weiteres die Reaktionen der Schwefelsäure, bzw. Schwefligensäure, Ester erst nach dem Verseifen, Thioverbindungen erst nach der völligen Oxydation.

Die Formen, in welchen Halogen in organischen Verbindungen enthalten sein kann, sind äußerst mannigfaltig. Es gibt wohl kaum eine Körperklasse, bei der nicht ein Wasserstoff oder Hydroxyl durch Halogen ersetzt werden könnte.

Es ist zu untersuchen, ob die fragliche Substanz etwa direkt nach Ansäuern mittels Salpetersäure mit Silbernitrat reagiert. In diesem Falle liegt das Halogen als Ion, d. h. also ein halogenwasserstoffsäures Salz vor — oder auch ein Jodalkyl. Wertvolle Dienste leistet hierbei auch das alkoholische Kali als halogenwasserstoffabspaltendes Agens.

Die Anzahl der vorhandenen Halogenatome kann nur durch die quantitative Bestimmung derselben sicher ermittelt werden.

Die Anwesenheit von Metall ist entweder durch Vorliegen einer metallorganischen Verbindung oder eines Körpers mit ersetzbarem Wasserstoffatom bedingt. In letzterem Falle zersetzt man die Substanz mit Mineralsäuren und sucht die metallfreie Verbindung zwecks weiterer Untersuchung z. B. durch Abfiltrieren oder Ausäthern zu isolieren.

7. Glaubt man die Körperklasse gefunden zu haben, welcher die zu analysierende Substanz angehört, so sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften der letzteren mit jedem Gliede der betreffenden Klasse zu vergleichen. Der endgiltige Nachweis der Identität ist dann durch Ausführung aller bekannten Reaktionen der Verbindung zu kontrollieren.

Hat man die Vergleichssubstanz zur Hand und besitzt sie einen Schmelzpunkt, so muß dieser in einem Gemisch der beiden vermutlich identischen Substanzen den gleichen Wert behalten.

<sup>1)</sup> S. das Kapitel: Erkennung der Atomgruppen.

<sup>2)</sup> Bei Alkoholen ist mittels der V. Meyer'schen Diagnose zu untersuchen, ob ein primärer, sekundärer oder tertiärer vorliegt.

<sup>3)</sup> Primäre Basen geben mit Chloroform und Kali erwärmt Isonitrilgeruch.

Sekundäre Basen geben mit Salpetersäure Nitrosamine, welche die Liebermann'sche Reaktion zeigen.

8. Die Zahl der gasförmigen organischen Verbindungen ist eine beschränkte. Die Anfangsglieder einiger aliphatischer Körperklassen sind gasförmig und durch charakteristische Reaktionen, Geruch, Brennbarkeit und Absorption unschwer erkennbar. Die sogenannten „schweren Kohlenwasserstoffe“ Äthylen usw. lassen sich von den leichten durch ihre Fähigkeit, von konzentrierter Schwefelsäure absorbiert zu werden, unterscheiden. Auch ist das Verhalten gegen Brom zu untersuchen<sup>1)</sup>. In zweifelhaften Fällen kann nur die quantitative Analyse eine Entscheidung herbeiführen.

### III. Anleitung zur Identifizierung der Bestandteile eines Substanzgemisches.

Bevor man zur quantitativen Elementarbestimmung eines Analysenmaterials übergeht, muß man sich überzeugen, ob die Substanz auch vollkommen homogen und analysenrein ist. Quantitative Bestimmungen in Gemischen auszuführen, ist im allgemeinen zwecklos. Man sucht vielmehr durch qualitative Reaktionen die Bestandteile des Gemisches zunächst zu erkennen, um sie dann zur quantitativen Analyse zu trennen und zu reinigen. Diese Ermittlung und Abscheidung der einzelnen Komponenten eines Gemisches ist eine wichtige und häufig erforderliche Aufgabe bei wissenschaftlichen und technischen Arbeiten auf dem organisch-chemischen Gebiete. Die Untersuchungen bereiten oft erhebliche Schwierigkeiten, da ein Vorgehen nach einem „systematischen Gange“ hier ebensowenig wie bei einer homogenen Substanz möglich ist. Zuweilen ergeben die auf S. 9 angegebenen Vorproben einige Anhaltspunkte für den einzuschlagenden Weg, oder es gelingt auch, in dem Gemisch erkannte und vermutete Bestandteile direkt nachzuweisen.

1. Hat man die Elementarbestandteile ermittelt<sup>2)</sup> und anorganische Beimengungen nachgewiesen<sup>3)</sup>, so kann man diese in einem Teile nach dem Zerstören der organischen Anteile für sich untersuchen. Sind selbständige anorganische Verbindungen vorhanden, gelingt es oft, aus trocknen Gemischen den organischen Anteil durch absoluten Alkohol und Äther vollkommen zu extrahieren, so daß der anorganische Rückstand beim Erhitzen auf dem Platinblech nicht mehr verkohlt.

Freie Ätzalkalien erteilen der Substanz alkalische Reaktion. Zu ihrem Nachweis digeriert man zunächst mit Wasser, verdampft letzteres und extrahiert den Rückstand mit absolutem Alkohol. Beim Verdunsten des Alkohols bleiben die Alkalihydroxyde zurück.

Freie Mineralsäuren erteilen der Substanz saure Reaktion. Man kann sie oft dadurch nachweisen, daß man die feste oder die bei höchstens 60° eingeeengte flüssige Substanz mit absolutem Alkohol digeriert. Entwickelt der alkoholische Auszug beim Erhitzen mit Braunstein Chlor, so ist freie Salzsäure vor-

<sup>1)</sup> Vgl. H e m p e l, Gasanalytische Methoden. (Braunschweig 1890.) C l. W i n k l e r, Gasanalyse. (Freiberg 1901.)

<sup>2)</sup> Kapitel I. (S. 4 ff.).

<sup>3)</sup> S. 3, 5 und 8.

handen; bilden sich beim Eindampfen mit Kupferspänen braune  $\text{NO}_2$ -Dämpfe, so ist Salpetersäure anwesend; wird ein Pröbchen Zucker beim Eindampfen zur Trockne verkohlt, so ist freie Schwefelsäure zugegen.

2. Zur Ermittlung der organischen Bestandteile verfährt man im allgemeinen in der in Kapitel II (S. 9 ff.) beschriebenen Weise unter Berücksichtigung, daß das Auffinden einer Substanz die Anwesenheit weiterer nicht ausschließt, also auch dann noch sämtliche Möglichkeiten in Betracht gezogen werden müssen.

Eine Trennung der Substanzen ist zu ihrer Ermittlung nicht unbedingt und immer erforderlich — zumal wenn es sich um ein Gemisch von zwei oder drei einfachen Körpern handelt — da die charakteristischen Gruppen sich meist gegenseitig nicht beeinflussen und ihre Reaktionen unabhängig voneinander verlaufen können.

Dennoch ist es zur Vereinfachung der Analyse oft zweckmäßig, zunächst einige Versuche zur Trennung der Komponenten mittels einfacher, indifferenten Lösungsmittel — Wasser, Alkohol, Äther — anzustellen.

Ist das zu analysierende Material flüssig, verfährt man wie folgt: Man dampft eine Probe im Uhrglase auf dem Wasserbade ein und beobachtet, ob sie sich völlig verflüchtigt oder einen Rückstand hinterläßt. Im letzteren Falle ist dann mittels Destillation die Möglichkeit einer einfachen Trennung in flüchtige und fixe Anteile, z. B. in Lösungsmittel und gelöste Substanz gegeben.

Ergaben die Vorproben<sup>1)</sup> die Anwesenheit freier, flüchtiger Säuren, so neutralisiert man eine zweite Probe mit Soda und dampft wieder ein. Im Rückstand ist das Anion der Säuren zu ermitteln.

Reagierte die Substanz basisch, neutralisiert man vor dem Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure; auch flüchtige Basen bleiben dann als Sulfate zurück.

Bei Lösungen destilliert man das Lösungsmittel ab und ermittelt es durch seinen Siedepunkt, (falls dieser scharf ist, auch durch das spezifische Gewicht) und typische Reaktionen.

Bei der Analyse des gelösten Bestandteiles ist dann nur auf solche Verbindungen Rücksicht zu nehmen, die in dem gefundenen Lösungsmittel löslich sein können.

Besteht der Rückstand offenbar aus mehreren Substanzen, kann eine Trennung letzterer durch ein anderes Lösungsmittel versucht werden.

Die verschiedene Löslichkeit der Komponenten in indifferenten Lösungsmitteln ist ein Hauptmittel zur Trennung fester Gemische. Man unterwirft das Gemisch der erschöpfenden Behandlung mit der geeigneten Flüssigkeit, die man durch Vorversuche ermittelt hat. Hat man hierbei keinen Erfolg, geht man zu den chemischen Lösungsmitteln über.

So können die Säuren den Gemischen durch Extrahieren mit Soda<sup>2)</sup>, Phenole mit Ätzkali, Basen mit verdünnter Schwefelsäure<sup>3)</sup>, Aldehyde mit Bisulfit entzogen werden.

Falls möglich, kann man hierbei die Trennung vom Ungelösten durch Filtration bewerkstelligen oder durch Ausschütteln des zuvor in Äther gelösten Gemisches, bzw. Gemischanteils durch das charakteristische Reagens. Neben

<sup>1)</sup> Vorproben a) und c) Seite 9.

<sup>2)</sup> Säuren werden meist auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten ihrer Salze getrennt.

<sup>3)</sup> Über die Trennung eines Gemisches von primären, sekundären und tertiären Basen siehe Hinsberg B. 23, 2963 (1890) und 33, 8526 (1900). Duden B. 33, 477 (1900).

der verschiedenen Löslichkeit der Bestandteile eines Gemisches benutzt man oft auch zu ihrer Isolierung die Fähigkeit des einen Bestandteiles, schneller und reichlicher als der andere aus demselben Lösungsmittel auszukristallisieren. Es ist häufig nicht schwierig, ein Lösungsmittel zu finden, welches wesentlich nur den einen Anteil wieder ausscheidet. Wiederholt man die Kristallisation der Fraktionen noch mehrmals, so kann dadurch eine völlige Trennung herbeigeführt werden. (Reinigung einer Substanz durch mehrfaches Umkristallisieren.)

Kristallisieren die Bestandteile gleichzeitig aus, so kann man oft so verfahren, daß man den feineren absiebt oder die größeren Kristalle mit der Pinzette oder Federpöse rein mechanisch von den andern trennt. (Mechanische Trennung.)

In dem Falle, daß ein Körper spezifisch schwerer ist als andere, kann man eine Trennung dadurch ermöglichen, daß man die Kristalle durch lebhaftes Umrühren mit einem Glasstab in der Flüssigkeit aufwirbelt. Die schweren setzen sich hierbei zunächst zu Boden und man kann die Flüssigkeit samt den noch darin schwimmenden leichten schnell abgießen.

Ist weiterhin in einem Substanzgemisch ein Bestandteil sublimierbar, kann man sich dies zunutze machen und ihn bei möglichst niedriger Temperatur heraussublimieren.

Auch die Destillation im Wasserdampfstrom ist zuweilen ein geeignetes Trennungsmittel und dient gleichzeitig zur Rektifizierung des flüchtigen Bestandteiles.

Flüssigkeiten von verschiedenem spezifischen Gewicht, welche sich nicht mischen, können einfach im Scheidetrichter getrennt werden.

Die weitaus beste und meist angewandte Methode zur Trennung von flüssigen oder leicht schmelzenden Gemischen aber ist die fraktionierte Destillation<sup>1)</sup>. Sie muß, falls erforderlich, im Vakuum ausgeführt werden. Man destilliert aus einem Fraktionierkolben und fängt einzelne Fraktionen innerhalb gewisser konstanter Grade auf. Diese werden nochmals durchfraktioniert und später die Anteile gleichen Siedepunktes vereinigt. Auf diese Weise lassen sich Flüssigkeiten von einigermaßen differierendem Siedepunkte vollkommen trennen.

Die Trennung von gasförmigen Gemischen ist Aufgabe der Gasanalyse und wird am zweckmäßigsten an der Hand eines Spezialbuches<sup>2)</sup> ausgeführt.

Um zu erkennen, ob in einem Gemisch auch alle Bestandteile gefunden wurden, versucht man, in einer Portion die Trennung der Ermittelten möglichst quantitativ durchzuführen. Man geht von einer genau gewogenen Substanzmenge aus und wägt die getrennten Bestandteile ebenfalls genau. Die Summe der letzteren muß dann gleich dem Gewicht des Ausgangsmaterials sein, falls nicht weitere Substanzen in erheblichen Mengen bei der Analyse entgangen waren.

Es ist deswegen stets darauf Rücksicht zu nehmen, daß man nicht das ganze Material zur Analyse verbraucht, sondern zum Schluß eine hinreichende Menge „ursprünglicher Substanz“ zur Verfügung hat.

<sup>1)</sup> Vgl. den betr. Abschnitt.

<sup>2)</sup> S. 13 Anm. 1.

## B. Quantitative organische Elementaranalyse.

### I. Vorbereitung der Substanz zur Analyse.

1. Zur Erzielung zuverlässiger und brauchbarer Analysenzahlen ist die vollkommene Reinheit der zu analysierenden Substanz unbedingt erforderlich. Die letztere muß nicht nur frei von mechanischen Verunreinigungen sein, wie: Staub, Filterfasern, Tonpartikelchen usw., sondern auch absolut chemisch rein sein.

*Die Kriterien für die chemische Reinheit der Substanz sind:*

Die Abwesenheit auch von Spuren fremder Elementarbestandteile, von Spuren Asche, dann die Gewichtskonstanz und ferner bei festen Körpern der scharfe Schmelzpunkt und die einheitliche Zusammensetzung bei der Prüfung unter dem Mikroskop, bei flüssigen Körpern der scharfe Siedepunkt.

Diese Kriterien sind bei jeder Analysesubstanz festzustellen, da ihre Unterlassung nicht nur zu unzuverlässigen, beziehungsweise falschen Ergebnissen führt, sondern auch zu Trugschlüssen und zeitraubenden Untersuchungen Anlaß geben kann.

Mechanische Verunreinigungen lassen sich beim Lösen der Substanz in einem ihrer Lösungsmittel erkennen.

Flüssige Substanzen von hohem Siedepunkte können nach dem Fraktionieren in eine saubere, trockne Vorlage ohne weiteres als analyserein angesehen werden.

Feste Substanzen werden zur Analyse nochmals umkristallisiert. Etwa 1 g wird in einem Lösungsmittel in der Wärme gelöst, filtriert und aus der klaren Lösung durch Abkühlen auskristallisieren gelassen. Die Kristalle werden auf einem glatten, faserfreien Filter gesammelt und ausgewaschen.

Das Filter wird mit der Substanz aus dem Trichter herausgenommen und auf Fließpapierunterlagen getrocknet. Letztere werden so lange erneuert, als sie noch Mutterlauge aufnehmen. Hierbei kann das Filter durch einen Trichter von etwas kleinerem Kreisumfang auf die Unterlage aufgedrückt und auch die Substanz mit einem Platinspatel ausgebreitet werden. Dann wird das Ganze mit einem größeren Trichter bedeckt und derart auf den Tisch hingestellt, daß der Trichter etwas am Tischrande übersteht (Abb. 3). Dadurch entsteht ein andauernder, wenn auch schwacher Luftzug durch den Trichterbals hindurch. Nach einigen Stunden (über Nacht) ist die Substanz lufttrocken<sup>1)</sup> und kann von

<sup>1)</sup> Das Trocknen der Analysesubstanz auf Ton bietet für die Reinheit derselben keine Gewähr mehr.

dem trocknen Filter auf ein Uhrglas geschüttet werden. Ein Abkratzen der am Papier haftenden Substanz ist zu vermeiden.

2. Die Substanz wird nun in der Wärme etwa  $20^{\circ}$  unterhalb ihres Schmelzpunktes — jedoch im allgemeinen nicht über  $120^{\circ}$  — im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Verträgt sie aber infolge Sublimierens oder Zersetzung das Trocknen in der Wärme nicht (Vorversuch!), so wird sie im Vakuumexsikkator — bei lichtempfindlichen in einem solchen aus braunem Glase <sup>1)</sup> — bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Lassar-Cohn <sup>2)</sup> trocknet die Substanz im Vakuum in der Wärme, indem er die zur Analyse erforderliche Menge in ein gewogenes Schiffchen einwägt. Dieses kommt in ein Glasrohr, welches in einen mit zwei seitlichen Öffnungen versehenen Trockenschrank gesteckt und auf die erforderliche Temperatur erwärmt werden kann. Es steht mit der Luftpumpe in Verbindung. Die angesaugte Luft wird durch Passieren einer Waschflasche mit Schwefelsäure getrocknet. Ein Quetschhahn ermöglicht das Herstellen eines Vakuums und dadurch intensiveres Trocknen. Ergeben zwei Wägungen innerhalb einer Viertelstunde keine Gewichtsdivergenz, so ist die Substanz zur Analyse vorbereitet.

3. Enthält eine Substanz außer Kohlen- und Wasserstoff auch noch Stickstoff, Chlor, Schwefel oder andere Elemente, so ist es zweckmäßig, eine so große Menge derselben zur Analyse vorzubereiten, daß alle Bestimmungen möglichst in demselben Material ausgeführt werden können.

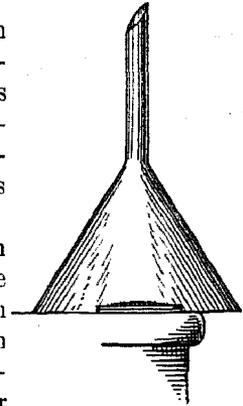


Abbildung 3.  
Trocknen der Analysesubstanz an der Luft.

## II. Quantitative Bestimmungsmethoden.

### 1. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nach Liebig durch die „Verbrennung“ der Substanz.

*Das Wesen einer „Verbrennung“ besteht darin, daß eine bestimmte Menge der Substanz mit Hilfe von Sauerstoffüberträgern vollkommen oxydiert wird und in den Verbrennungsprodukten das Kohlendioxyd (zur Bestimmung des Kohlenstoffs) und das Wasser (zur Bestimmung des Wasserstoffs) absorbiert und zur Wägung gebracht werden.*

Als Sauerstoffüberträger wird im allgemeinen Kupferoxyd, seltener Bleichromat, verwendet.

Die Methode erheischt nämlich gewisse Modifikationen <sup>3)</sup>, falls die Verbindung außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch andere Elemente enthält. Die Anwesenheit solcher muß daher vor der Verbrennung festgestellt werden. (Qualitative Analyse S. 4—9.) Gleichzeitig beobachtet man dabei, ob die Substanz beim Erhitzen auf dem Platinblech leicht oder schwer verbrennt, ob sie verpufft, ferner ob sie schwer verbrennbare Kohle hinterläßt. Diese Beobachtungen sind bei dem späteren Gange der Verbrennung zu berücksichtigen.

<sup>1)</sup> Liebermann, B. 21, 2529 (1888).

<sup>2)</sup> Arbeitsmethoden IV. Auflage S. 273. Zeichnung des Apparates s. S. 66.

<sup>3)</sup> Siehe S. 27 ff.

## a) Erforderliche Apparate und Materialien.

1. Die Verbrennung geschieht entweder in einem beiderseits offenen Rohre aus schwer schmelzbarem Glase oder in einem sog. Bajonettrohre. Wenn man nicht häufiger in die Lage versetzt wird, Verbrennungen ausführen zu müssen, ist die Verwendung eines Bajonettrohres vorzuziehen<sup>1)</sup>.

Zur Herstellung eines Bajonettrohres wird das Verbrennungsrohr in der Gebläseflamme zunächst zu einer starken Spitze von 10—12 cm Länge ausgezogen (Abb. 4).



Abbildung 4. Ausziehen der Spitze.

dann dicht hinter der Spitze geblüht (X) und unter paralleler Verschiebung um 5 cm wieder ausgezogen (Abb. 5).



Abbildung 5. Bajonettrohr.

Die Länge des Rohres einschließlich des Bajonettes soll gleich derjenigen des Verbrennungsofens sein (80 cm). Das offene Ende wird rund abgeschmolzen, während die Spitze zu einer Kapillare von 3—4 cm ausgezogen wird. Diese wird zunächst noch nicht zugeschmolzen.

Zur Verbrennung sind ferner erforderlich:

2. Etwa 400 g granuliertes Kupferoxyd<sup>2)</sup> (in Drahtform käuflich) das in einem Kolben mit verengtem Halse aufbewahrt wird. Die Verengung soll eine geringere lichte Weite haben, als der Durchmesser des Bajonettrohres beträgt, so daß dieses nicht hindurch zu schieben ist. (Abb. 6).

Falls das Kupferoxyd noch nicht zu einer Analyse benutzt war, wird es in einem (gebrauchten) Bajonettrohr auf dem Verbrennungsofen zum Glühen er-



Abbildung 6.  
Kölbchen für Kupferoxyd mit verengtem Halse.



Abbildung 7.  
Gerades Chloralkaliumrohr.

hitzt und im Sauerstoffstrom etwa eine halbe Stunde ausgeglüht. Dieses Ausglühen im Sauerstoffstrom hat den Zweck, die organischen Verunreinigungen des käuflichen Kupferoxyds (Papierteilchen usw.) zu entfernen und ist bei späteren Verbrennungen nicht mehr erforderlich. Desgleichen halte man sich eine kleinere Menge feinpulverigen Kupferoxyds, das auf die gleiche Weise vorbereitet und ebenso aufbewahrt wird, zur Hand.

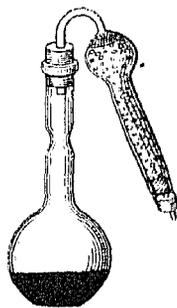


Abbildung 8.  
Kolben mit Chloralkaliumrohr.

3. Zwei gerade Chloralkaliumrohre, von denen das eine in einem Gummistopfen von der lichten Weite des Verbrennungsrohres steckt (Abb. 7), das andere in einem Gummistopfen, der auf obiges Kölbchen paßt (Abb. 8). Die Rohre

<sup>1)</sup> In dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin, in welchem Verfasser assistiert, werden fast ausschließlich Bajonettrohre verwendet.

Die im folgenden beschriebenen Apparate und Arbeitsweisen sind die in diesem Laboratorium gebräuchlichen.

<sup>2)</sup> Lippmann und Fleissner [M. 7, 12 (1886)] empfehlen, an Stelle des Kupferoxyds den energischer wirkenden Kupferoxydasbest zu verwenden.

sind mit gekörnten Chlorkalzium gefüllt und an den beiden Enden mit Wattepfropfen lose verschlossen, um das Herausfallen von Chlorkalziumteilchen zu verhüten.

4. Ein gebogenes Chlorkalziumrohr von untenstehender Form. (Abb. 9.) Die Füllung desselben geschieht, wie folgt: Man bringt zunächst einen Wattepfropfen in dasselbe, saugt an dem Kugelende mit der Vakuumpumpe an und verschließt das andere Ende kurze Zeit mit dem Daumen. Durch plötzliches Loslassen des Fingers schießt der Wattepfropfen in die kugelförmige Erweiterung des Rohres und bleibt zum Teil in dem Ansatzröhrchen stecken. Dadurch wird das Herausfallen des Pfropfens verhindert. Nunmehr füllt man das Rohr mit ausgesiebttem, granuliertem Chlorkalzium an, das durch Erwärmen in einem Luftbade auf etwa  $150^{\circ}$  wasserfrei gemacht worden war. Man hüte sich, das Chlorkalzium mit freier Flamme stark zu erhitzen, da es dadurch unbrauchbar wird. Auch ist es oft gut, das Chlorkalzium vor dem Trocknen einen Tag in einer Chlorwasserstoffatmosphäre stehen zu lassen. Das Chlorkalzium wird im Rohr gut zusammengeschüttelt, damit es das Rohr vollkommen ausfüllt, und dann wieder mit einem Wattebausch bedeckt. Man verschließt das Rohr mit einem einfach durchbohrten Korkstopfen, in dessen Bohrung ein kurzes, enges, rechtwinklig gebogenes Glasrohr sich befindet und überzieht den Stopfen mit einer dichtschießenden glatten Siegellackschicht. Die Enden des Glasröhrchens werden rund geschmolzen.

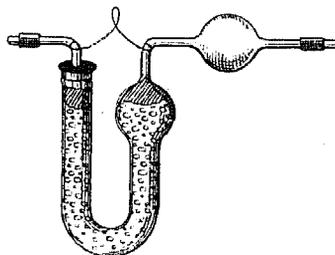


Abbildung 9.  
Gebogenes Chlorkalziumrohr.

Nach dieser Vorbereitung leitet man durch das Rohr einige Stunden trockenes Kohlendioxyd hindurch, um den Rohrinhalt gegen dieses Gas indifferent zu machen, verdrängt das Kohlendioxyd durch einen trockenen Luftstrom und wägt das Rohr (auf der analytischen Wage). Man wiederholt dann das Einleiten von trockenem Kohlendioxyd und Luft noch so oft, bis das Rohr keine erhebliche Gewichtszunahme mehr zeigt. Damit man das Rohr beim Wägen aufhängen kann, versieht man es mit einem Aluminiumdraht, der ein Öhr besitzt.

Die Rohrenden werden beim Aufbewahren mit zwei Gummikappen versehen. Das sind 3—4 cm lange Kautschukschläuche, welche auf einer Seite durch einen kurzen Glasstab verschlossen sind. Während des Wägens werden diese Verschlussstücke abgenommen.

Es ist zweckmäßig, noch ein oder mehrere solcher Chlorkalziumrohre zur Reserve in Bereitschaft zu halten, da dieselben, besonders in der Hand des Ungeübten, sehr zerbrechlich sind.

Neben dieser Form hat sich dann auch eine zweite, nebenstehende bewährt. Die beiderseits offenen Rohrenden erleichtern das Einfüllen des Chlorkalziums. Man bedeckt letzteres mit Glaswolle und schmilzt die Rohrenden im Gebläse zu. Der Vorteil besteht in der zuverlässigeren Dichtigkeit, doch hat diese Form den Nachteil, daß der Rohrinhalt nicht mehr als einmal erneuert werden kann (Abb. 10).

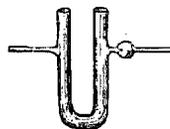


Abbildung 10.  
Gebogenes Chlorkalziumrohr ohne Korken.

Falls übrigens nicht durch fehlerhaftes Operieren fremde Substanzen in das Rohr hineinkommen, kann es so oft benutzt werden, bis das Chlorkalzium zu zerfließen beginnt.

Neben diesen Apparaten, welche zur Absorption des Wasserdampfes

dienen, ist in den verschiedenen Laboratorien noch eine große Anzahl anders gebauter im Gebrauch, deren Beschreibung aber zu weit führen würde<sup>1)</sup>.

5. Ein Kaliapparat zur Absorption des bei der Verbrennung gebildeten Kohlendioxydes

Von den zahlreichen Formen<sup>2)</sup>, welche man diesem Apparate im Laufe der Zeit gegeben hat, sei hier diejenige von Geißler (mit der überaus praktischen Modifikation von Wetzels) angeführt (Abb. 11). Dieser handliche und bequeme Apparat ist von den vorgeschlagenen nach den praktischen Erfahrungen des Verfassers der zweckmäßigste und erlaubt auch bei einem schnelleren Gang der Gasentwicklung die vollkommene Absorption des Kohlendioxydes. Die Verbesserung von Wetzels besteht darin, daß in

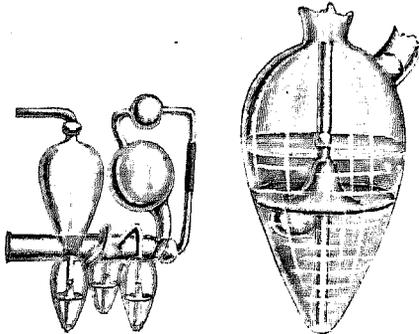


Abbildung 11. Kaliapparat nach Geißler-Wetzels.

den drei Absorptionsgefäßen drei bewegliche Trichter angebracht wurden, welche die Gasblasen zwingen, sich länger in der Kalilauge aufzuhalten.



Abbildung 12. Kaliröhrchen.

Das Beschieken des Apparates geschieht dadurch, daß man das sogenannte Kaliröhrchen abnimmt und durch einen Gummischlauch ersetzt (Abb. 12). Man taucht nun die andere Öffnung in Kalilauge von 30 % KOHgehalt und saugt am Schlauche soviel ein, daß von den Absorptionskugeln zwei ganz und die dritte halb gefüllt sind. Das eingetauchte Ende wird dann abgewischt und auch innen durch zusammengerolltes Fließpapier getrocknet.

Das Kaliröhrchen dient zum Zurückhalten der durch die Gasblasen fortgeführten Wasserdämpfe. Es wird mit etwa linsengroßen Stückchen Ätzkali gefüllt. Etwas Glaswolle verhindert das Herausfallen an beiden Enden. Verschllossen wird es durch einen Korkstopfen, in dessen Bohrung ein rund-

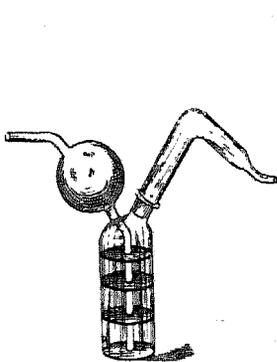


Abbildung 13. Kaliapparat nach Claassen.

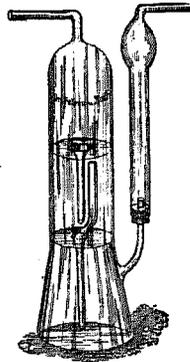


Abbildung 14. Kaliapparat nach Gomberg.

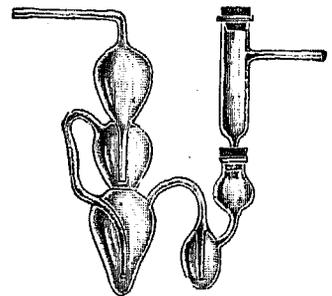


Abbildung 15. Kaliapparat nach Strohmeyer.

<sup>1)</sup> Neuere Apparate: Hill C. (1906) I. 1518. Carrasco C. (1907) I 1455.

<sup>2)</sup> Beispiele für Kaliapparate: Abbildungen 13–15.

Neuere Kaliapparate: Rupp Fr. 45, 558 (1906) Villiers C. (1906) II 654. Carrasco C. (1907) I 1454. Dettloff C. (1907) II 93. Malherbe C. (1907) II 1653.

geschmolzenes Glasröhrchen steckt. Der Korkstopfen wird am Rande des Röhrchens abgeschnitten und mit einer glatten, dünnen Schicht Siegelack versehen. (Abb. 12).

Die Befestigung des Röhrchens an dem Apparat geschieht durch ein Stückchen dichten Gummischlauch derart, daß Glas an Glas sitzt.

Beim Aufbewahren wird der Apparat durch zwei Gummikappen, ähnlich den bei dem Chlorkalziumrohr beschriebenen, verschlossen. Beim Wägen werden dieselben abge-

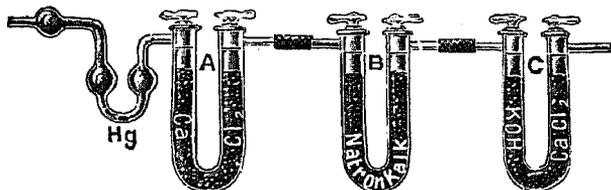


Abbildung 16. Natronkalkrohre.

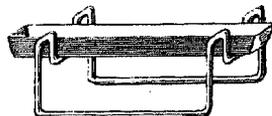


Abbildung 17.  
Glasstativ mit Platinschiffchen.



Abbildung 18.  
Wägeröhrchen für das Platinschiffchen.

nommen, der Apparat auf die Wagschale gestellt und stets mit dem Kaliröhrchen gewogen. Nur beim Umfüllen wird letzteres abgenommen. Die Kalilauge kann zwei- bis dreimal benutzt werden, je nach dem Kohlenstoffgehalte der verbrannten Substanzen. Das Röhrchen bleibt einige Monate brauchbar.

An Stelle des Kaliapparates werden häufig auch *Natronkalkrohre*<sup>1)</sup> zur Absorption des Kohlendioxyds verwendet. Die Natronkalkrohre sind mit eingeschlifenen Glasstöpseln versehen, die das Umfüllen des Inhalts erleichtern (Abb. 16).

Vorstehende Anordnung ist von Schaposchnikoff<sup>2)</sup>. Das mittlere Rohr B wird nach jeder Verbrennung mit neuem Natronkalk beschickt. Um den Gang der Analyse beobachten zu können, ist an dem Chlorkalziumrohr ein Blasenähler angebracht. Die Füllung der Rohre ergibt sich aus der Zeichnung.

Weiterhin sind zur Verbrennung noch folgende Utensilien erforderlich:

6. Einige neue Gummipfropfen mit enger Bohrung von der lichten Weite des Verbrennungsrohres. Dieselben werden mit verdünnter Natronlauge ausgekocht und dann mehrmals mit siedendem Wasser ausgelaut. Man trocknet sie bei mäßiger Wärme (höchstens 100°) bzw. im Exsikkator über Chlorkalzium<sup>3)</sup>.

7. Ein dickwandiger, nahtloser Schlauch von 30—50 cm Länge, von dem einige Stückchen (von 3—4 cm) zum Verbinden der Apparate abgeschnitten werden. Er wird ebenfalls im Chlorkalziumexsikkator aufbewahrt oder nach dem Trocknen in einer luftdicht schließenden Standflasche.

8. Ein Platinschiffchen; dasselbe wird mit Salzsäure im Reagensglas ausgekocht, gründlich mit Wasser gewaschen und dann ausgeglüht. Blindgewordene Stellen kann man mit Seesand blank scheuern.

Um das Umfallen des Schiffchens im Exsikkator zu verhindern, setzt man es auf ein kleines Glasstativ aus mehrfach gebogenem Glasstab (Abb. 17), oder — weniger empfehlenswert — auf einen mit Stanniol überzogenen Kork, der mit einer kahnförmigen Vertiefung versehen ist.

<sup>1)</sup> Bredt u. Posth A. 285, 385 (1895).

<sup>2)</sup> Ch. Z. 26, 607 (1902).

<sup>3)</sup> Nach Ditmar sind Gummistopfen für Verbrennungen überhaupt ungeeignet. Er empfiehlt deshalb solche aus Parakautschuk. C. (1906) I 1287; I. Marek dagegen empfiehlt, einen Quecksilberschluß am Verbrennungsrohre anzubringen. J. pr. [2] 76, 180 (1907).

Auch eignen sich Wägeröhrchen mit zwei Füßchen zum Aufbewahren des Schiffehens bis zur Verbrennung, zumal für hygroskopische Substanzen (Abb. 18).

Statt des Platinschiffehens kann auch ein Porzellanschiffehen verwendet werden.

Der gebräuchlichste **Verbrennungs-Ofen** ist der von Erlenmeyer angegebene, und zwar ist eine Länge desselben von 80—85 cm die zweckmäßigste (Abb. 19).

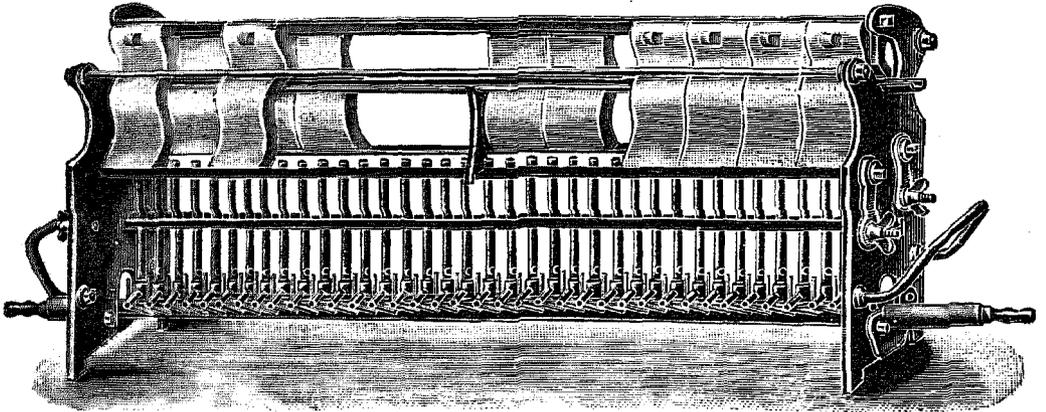


Abbildung 19. Verbrennungs-Ofen.

Durch die von Volhard<sup>1)</sup> angegebene zweckmäßigere Gestaltung der Kacheln läßt sich unter Verminderung des Gasverbrauchs die Heizwirkung des Ofens erhöhen.

Neuerdings kommt auch ein von Heraeus<sup>2)</sup> konstruierter elektrischer Verbrennungs-Ofen immer mehr in Gebrauch. Bei diesem dient ein mit dünner Platinfolie umwickeltes, durch den elektrischen Strom erhitztes Porzellanrohr als Wärmequelle (Abb. 20).

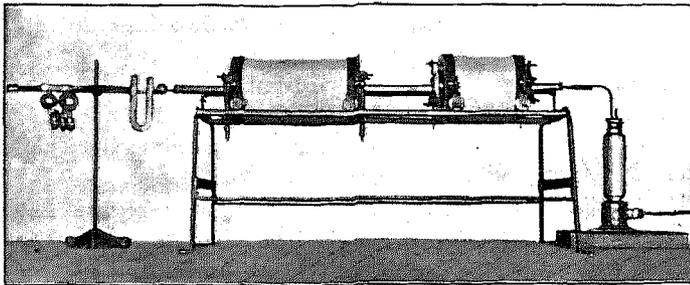


Abbildung 20. Elektrischer Verbrennungs-Ofen.

Wenn auch nicht zu bestreiten ist, daß diese Öfen den Gasöfen insofern überlegen sind<sup>3)</sup>, als sie nicht die belästigende Hitze ausstrahlen, empfindet

<sup>1)</sup> A. 284. 241 (1894).

<sup>2)</sup> C. (1905). I. 1289.

<sup>3)</sup> v. Konek Ch. Z. 28, 1126 (1904). C. (1906) II 626. Seibert Ch. Z. 30, 965 (1906). Loebe C. 1907 II 770.

Verfasser doch den Mangel an einer feineren Regulierung des Erwärmsens, wie es die einzelnen Brenner erlauben, als Nachteil<sup>1)</sup>.

Der zur Verbrennung nötige Sauerstoff muß durch vorgeschaltete, mit Kalilauge, Schwefelsäure, Chlorkalzium und Natronkalk beschickte Apparate gut getrocknet und von Kohlendioxyd befreit werden. (Abb. 21). Er kann entweder direkt aus der Bombe entnommen werden oder aus einem Gasometer. Für den Ungetübteren ist letzteres vorzuziehen.

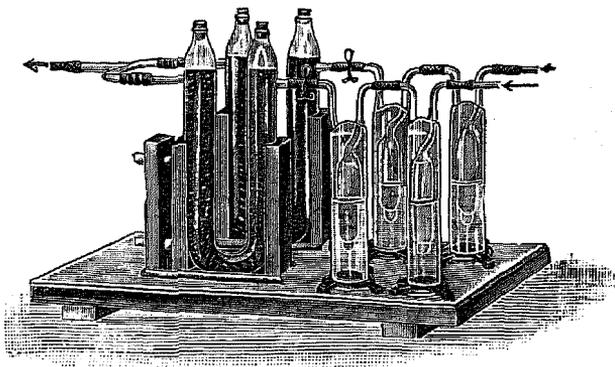


Abbildung 21.  
Trockenapparate für Sauerstoff und Luft.



Abbildung 22.  
Rohr mit Kupferoxyd zum Reinigen des Sauerstoffs.

Nachteilig ist oft ein geringer Gehalt des (künstlichen) Sauerstoffs an Wasserstoff, da die Zahlen des letzteren dann stets zu hoch ausfallen. Auch finden sich oft Spuren von Kohlenwasserstoffen im Sauerstoff. Bei Ansprüchen auf sehr genaue Analysenzahlen ist es dann zur Vermeidung von Fehlerquellen notwendig, den Sauerstoff durch Leiten über glühendes Kupferoxyd zu reinigen. Das Gleiche gilt von der zur Verbrennung nötigen Luft. Zu diesem Zweck kann man zwischen den Gasometern und Trockenapparaten ein Stück Verbrennungsrohr von etwa 25 cm Länge einschalten, das mit Kupferoxyd beschickt und an beiden Enden zwecks Anbringen der Gummischläuche verjüngt ist. Während des Durchleitens von Sauerstoff oder Luft wird das Rohr in der Mitte erhitzt (Abb. 22).

### b) Vorbereitungen für die Verbrennung.

Kurz vor der Ausführung der eigentlichen Verbrennung<sup>2)</sup> sind folgende Vorbereitungen zu treffen:

1. Das Kupferoxyd wird in einem eisernen Tiegel eine halbe Stunde lang ausgeglüht und dadurch von angezogener Feuchtigkeit befreit<sup>3)</sup>. Das noch warme Oxyd wird dann in den Kolben zurückgegeben und in diesem erkalten gelassen, wobei das aufgesetzte Chlorkalziumrohr das Anziehen von Wasser verhindert.

2. Das Verbrennungsrohr wird an der Kapillare zugeschmolzen und nacheinander mit Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther ausgespült. Dann wird die Spitze der Kapillare wieder abgeschnitten und das Rohr mit der freien Flamme erhitzt. Gleichzeitig wird das Bajonett mit der Saugpumpe verbunden und der heiße Rohrinhalt ausgesaugt. Schließlich schließt man die Kapillare durch Ausziehen derselben in der Stichflamme wieder zu und verschließt das obere Ende des Rohrs mit dem zugehörigen Chlorkalziumrohr.

<sup>1)</sup> Über eine andere elektrische Methode zur Verbrennung organischer Substanzen vgl. Morse u. Taylor Am. 33, 591 (1905) C. (1905) II 508. Morse u. Gray C. (1906) II 159. O. Carrasco C. (1906) I 699 u. Plancher, C. (1907) I 299. Lenz. Fr. 46 557 (1907).

<sup>2)</sup> Nicht etwa am Tage vorher!

<sup>3)</sup> Kupferoxyd ist hygroskopisch.

3. Die beiden Analysenapparate — Chlorkalziumrohr und Kaliapparat<sup>1)</sup> — werden gewogen und ferner etwa 0,2 g Substanz (auf Dezimilligramm genau) in das tarierte Platinschiffchen eingewogen.

4. Nunmehr wird das Verbrennungsrohr gefüllt. Man läßt eine handbreite Schicht Kupferoxyd aus dem übergestülpten Kolben in das Rohr hineingleiten, so, daß das Bajonett freibleibt, läßt dann das Schiffchen vorsichtig nachgleiten und gibt zunächst noch etwas Kupferoxyd hinzu.

Durch Klopfen kann man letzteres unter das Schiffchen bringen. Der noch verbleibende Rest des Rohres wird mit Kupferoxyd ausgefüllt. Dann verschließt man das Rohr durch die zugehörige Chlorkalziumröhre, klopft das Kupferoxyd so zusammen, daß es das Rohr vollkommen ausfüllt und bringt die in das Bajonett hineingeglittenen Teilchen wieder durch Aufklopfen in das Rohr zurück (Abb. 23).



Abbildung 23. Gefülltes Verbrennungsrohr.

Sollten einige Kupferoxydkörner in das Schiffchen gelangt oder Substanzteilchen aus diesem herausgefallen sein, ist dies nicht von Bedeutung.

5. Die Zusammenstellung der Apparate geschieht in der aus der Abbildung 24 ersichtlichen Weise. Man befestigt zunächst das gebogene Chlorkalziumrohr mit Hilfe eines Verbrennungspfropfens (s. S. 21) am Bajonettrohre, schließt mit Hilfe eines Stückchens Schlauch (s. S. 21) den Kaliapparat an und fügt an diesen das gerade Chlorkalziumrohr zum Schutz gegen Feuchtigkeit. Den Schluß bildet ein kurzer Schlauch<sup>2)</sup>, an dessen Ende ein Glasröhrchen steckt.

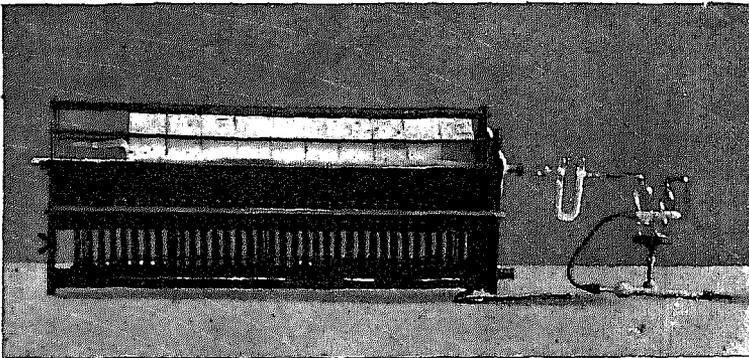


Abbildung 24. Verbrennungsrohr mit Ofen und Apparaten.

Man achte also besonders darauf, daß der Pfropfen sehr fest in das Bajonettrohr eingepreßt ist und daß die beiden Analysenapparate Glas an Glas miteinander verbunden sind. Durch Hineinhauchen in den Schlauch wird das Verbinden der Apparate mit demselben erleichtert. Um zu verhindern, daß der Kautschukpfropfen und auch das Chlorkalziumrohr zu stark erwärmt werden,

<sup>1)</sup> Sie werden im Wagezimmer aufbewahrt und vor jedesmaligem Wägen mit einem sauberen, nicht fasernden Tuch abgewischt.

<sup>2)</sup> Nicht der Verbrennungsschlauch (S. 21.)

schiebt man über das Bajonettrohr eine ausgeschnittene Asbestplatte bis dicht an den Ofen und läßt das Rohrende mit dem Pfropfen über den Ofen hinausragen.

6. Die Probe auf Dichtigkeit wird folgendermaßen ausgeführt: Man saugt am Ende des Apparates, d. h. am Glasröhrchen, eine reichliche Menge Luft mit dem Munde aus, preßt den Gummischlauch bei dem Aufhören des Saugens mit zwei Fingern fest zusammen und läßt durch ganz vorsichtiges Öffnen der letzteren langsam Luft eintreten. Die in den Absorptionskugeln des Kaliapparates befindliche Kalilauge steigt durch den Luftdruck größtenteils in die vordere Kugel hinein. Man beobachtet nun, ob innerhalb einiger Minuten die Kalilauge nicht wieder zurücksteigt (ob z. B. eine Luftblase in einem der Verbindungsröhrchen ihre Lage nicht ändert). In diesem Falle ist der Apparat dicht.

### c) Die Verbrennung im Bajonettrohr.

#### 1. Verbrennung von Stoffen, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten.

Man zündet zunächst an den beiden Enden des Rohres kleine Flammen an und vergrößert sie nach einiger Zeit derartig, daß das Kupferoxyd in schwaches Glühen gerät. Die Flammen unter dem Bajonett bleiben andauernd ganz klein und haben nur den Zweck, die Kondensation von Wasserdampf in demselben zu verhüten.

Man geht dann mit dem Anzünden der Flammen allmählich bis an die Substanz heran, schließt auch die Kacheln über den erhitzten Seiten des Rohres und wartet, bis das Kupferoxyd zu beiden Seiten des Schiffchens dunkle Rotglut zeigt. Die Substanz im Schiffchen erhitzt sich dann allmählich von selbst bis zur beginnenden Zersetzung. Später kann diese durch Anzünden von kleinen Flammen befördert werden. Die Regulierung der Verbrennung hat derart zu erfolgen, daß die den Kaliapparat passierenden Gasblasen in zählbarem Tempo einander folgen. Auch überzeuge man sich zuweilen, ob das Ende des Bajonettrohres am Kautschukpfropfen nicht so heiß ist, daß dieser anbrennt. Läßt die Gasentwicklung nach, so zündet man nacheinander alle Flammen an und deckt alle Kacheln zu — vermeide jedoch das Erhitzen des Rohres oder einzelner Stellen desselben über die dunkle Rotglut<sup>1)</sup>. Die Flammen unter dem Bajonett können nunmehr ausgedreht werden. Man läßt durch Wegnahme der Kacheln das Bajonett erkalten und vertreibt in der Kapillare etwa kondensiertes Wasser durch Erwärmen mit einem brennenden Zündholz.

Unterdessen befestigt man den Verbrennungsschlauch (S. 21) an den Sauerstofftrockenapparaten und läßt einen langsamen Sauerstoffstrom hindurchgehen, bis die Luft im Schlauch verdrängt ist.

Sobald nun die Blasenentwicklung im Kaliapparat ganz aufhört, schiebt man das freie Ende des Verbrennungsschlauches über das Bajonett<sup>2)</sup>, so daß er fest anliegt, und bricht die Kapillare im Schlauch ab. Durch diese Arbeitsweise wird ein Entweichen von Gasen aus dem Verbrennungsrohr verhindert.

Man leitet nunmehr einen Sauerstoffstrom in zählbarem Tempo ein und bewirkt dadurch die völlige Verbrennung der verkohlten Substanz. Da der Sauerstoff zur Oxydation der Kohle völlig verbraucht wird, hört das Durchstreichen von Gasblasen im Kaliapparat eine Zeitlang auf.

<sup>1)</sup> Die Flammen sollen die eiserne Rinne nur berühren — keineswegs über dem Rohre zusammenschlagen!

<sup>2)</sup> Zum Schutze gegen das Verbrennen der Hand am heißen Ofen wird dieser unterhalb des Bajonetts mit Asbestplatten belegt.

Die Verbrennung ist als beendet anzusehen, wenn reiner Sauerstoff den Kaliapparat verläßt, was man daran erkennt, daß ein in das Glasröhrchen (am Ende) gesteckter glimmender Holzspan aufflammt.

Diese Reaktion soll etwa zwei Stunden nach dem Anzünden der ersten Flammen eintreten.

Zuweilen sammelt sich im Rohre an dem Kautschukstopfen Wasser an. Dieses kann dann durch Aufschieben der heißen Asbestplatte vertrieben werden.

Man stellt nunmehr die Sauerstoffzufuhr ab und schaltet statt dessen den Luftstrom ein. Die Absorptionsapparate würden nämlich ein anderes Gewicht zeigen, falls sie mit dem spezifisch schwereren Sauerstoff gefüllt wären. Sämtliche Flammen können jetzt ausgedreht werden.

Nach einer Viertelstunde ist der Sauerstoff durch Luft verdrängt, was man an dem Auslösen eines glimmenden Spanes im Glasröhrchen erkennt.

Die Apparate werden dann auseinander genommen (wobei man beachte, daß das im Chlorkalziumrohr angesammelte Wasser nicht ausfließt), mit den Kappen verschlossen und im Wagezimmer erkalten gelassen.

Nach einer halben Stunde werden sie (ohne die Verschlüsse) gewogen. Die Gewichtszunahme des Kaliapparats entspricht dem gefundenen Kohlendioxyd, diejenige des Chlorkalziumrohres dem gefundenen Wasser.

#### Berechnung:

$$\begin{aligned} \% \text{ C} &= \text{gef. CO}_2 \cdot \frac{3}{11} \cdot \frac{100}{\text{Substanz}} & \log \text{ d. Faktors } \frac{\text{C}}{\text{CO}_2} &= 43573 \\ \% \text{ H} &= \text{gef. H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{9} \cdot \frac{100}{\text{Substanz}} & \log \text{ d. Faktors } \frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}} &= 04960. \end{aligned}$$

#### Beispiel:

Schiffchen und Subst.	3.3321
„ leer	3.1276
	0.2045 Subst.

Kaliapparat nachher	65.6364	Chlorkalziumrohr nachher	40.2976
„ vorher	65.3213	„ vorher	40.1765
	0.3151 CO <sub>2</sub>		0.1211 H <sub>2</sub> O
Gef. % C	42.03	Ber. f. C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> % C	42.11
% H	6.64	% H	6.43

Ein Plus von 0,2 % beim Wasserstoff ist normal: Eine blinde Verbrennung (ohne Substanz) ergibt stets eine Zunahme des Chlorkalziumrohres, welche einem Gehalt von etwa 0,2 % Wasserstoff entspricht<sup>1)</sup>.

Nach dem Wägen des Chlorkalziumrohres wird das in der Kugel desselben angesammelte Wasser auf seine Reaktion mit Lackmuspapier geprüft. (Reagiert es sauer, so ist die Analyse nicht einwandfrei.) Man entfernt dann dieses Wasser durch Ausschleudern aus dem Rohre und wischt das Innere des Röhrchens mit gedrehtem Fließpapier aus. Die Dauer der Brauchbarkeit des Chlorkalziumrohres wird dadurch fast unbegrenzt.

Das Kupferoxyd wird aus dem erkalteten Rohre in die zugehörige Flasche geschüttet und ist zur folgenden Analyse ohne weiteres brauchbar. (Nur Aus-

<sup>1)</sup> Über die genaue Bestimmung des Wasserstoffs allein in einer größeren Substanzmenge (0,8 g) s. B. 14, (1881) 1465; 27, 428 (1894). Über die genaue Bestimmung von Kohlenstoff in kleinsten Mengen s. Mc Farlane und Gregory C. 1906 II 1854.

glühen im Tiegel.) Schiffchen und Rohr werden mit Salzsäure und Wasser gereinigt. An letzterem ist eine neue Kapillare auszuziehen. Gummistopfen und Schlauch müssen vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden (s. S. 21).

## 2. Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen<sup>1)</sup>.

Enthält die zu verbrennende Substanz Stickstoff, so wird dieser beim Verbrennen teilweise in Stickstoffoxyde übergeführt. Da solche im Kaliapparate absorbiert und später als Kohlendioxyd gewogen würden, reduziert man sie vor Austritt aus dem Verbrennungsrohre mit Hilfe von zwei Kupferspiralen zu (indifferentem!) Stickstoff.

Die Kupferspiralen bestehen aus aufgerolltem Kupferdrahtnetz und sind mit einer Öse versehen. Sie sind etwa 10 cm lang und von etwas kleinerem Durchmesser als die lichte Weite des Verbrennungsrohres. Dieselben müssen zur Analyse wie folgt vorbereitet werden: Man gibt in ein kurzes, an einer Seite zugeschmolzenes Stück Verbrennungsrohr (15 cm lang) einige Tropfen Methylalkohol und stellt es in das Reagensglasgestell. Dann glüht man die Spiralen im Gebläse aus, wobei man durch Hin- und Herschieben derselben ein Schmelzen des Kupfers vermeiden muß. Die rotglühenden Spiralen werden dann in das Glasrohr gesteckt. Der siedende Methylalkohol reduziert die Spiralen zu reinem Kupfer. Es entweicht Formaldehyd, der mit den überschüssigen Methylalkoholdämpfen an der Rohröffnung angezündet wird.

Man verschließt nach Erlöschen der Flamme das Rohr mit einem Stanniolkorken und läßt erkalten.

Die blanken Spiralen werden dann in einem sauberen Trockenschrank eine halbe Stunde bei 120° vollkommen getrocknet, unbeschadet davon, daß sie hierbei wieder zum Teil beschlagen. Um diese teilweise Oxydation zu vermeiden, kann man die Spiralen auch in einem einerseits geschlossenen Glasrohr über freier Flamme erhitzen, indem man gleichzeitig das Rohr evakuiert. Anhaftende Feuchtigkeit und okkludierte Gase werden dadurch am schnellsten vertrieben<sup>2)</sup>.

Man benötigt zwei solcher Spiralen. Beim Füllen des Bajonettrohres gibt man zum Schluß nur so viel Kupferoxyd zu, daß eine Schicht von 20 cm bis zum Kantschukpfropfen für die beiden Spiralen frei bleibt.

Die Verbrennung selbst verläuft wie bei einer stickstofffreien Substanz. Die Spiralen werden zur mäßigen Rotglut erhitzt. Ein zu schnelles Tempo der Analyse ist zu vermeiden.

Gegen Ende der Verbrennung werden die Spiralen durch den freien Sauerstoff mit einer schwarzen Oxydschicht überzogen. Der Nachweis von Sauerstoff durch den glimmenden Span läßt dann nicht mehr lange auf sich warten.

## 3. Verbrennung halogenhaltiger Substanzen.

Beim Verbrennen einer halogenhaltigen Substanz benutzt man statt der beiden Kupferspiralen eine Silberspirale. Diese besteht aus aufgerolltem blankem Silberblech und hat den Zweck, das freigemachte Halogen zu binden.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu J. Muller Bl. [3] 33, 951 (1905).

<sup>2)</sup> Nach K. Heydenreich (Fr. 45 741 [1906]) ist es empfehlenswerter, die Spiralen im Wasserstoffstrom zu reduzieren.

Man trocknet sie vor der Analyse eine halbe Stunde bei 120°.

Die Spirale ist während der Verbrennung nur so weit zu erhitzen, daß sich in ihr kein Wasser ansammelt. (Bei zu großer Hitze schmilzt die Spirale!)

Sehr oft gebrauchte Silberspiralen werden durch Erhitzen im Wasserstoffstrom reduziert. Man muß eine so behandelte Spirale dann mehrmals durch eine nichtleuchtende Flamme ziehen, um den okkludierten Wasserstoff zu verbrennen.

Halogenhaltige Substanzen müssen sehr langsam verbrannt werden; bei sehr stark (70—80%) bromhaltigen Substanzen ist ein Plus an Kohlenstoff von 0,5—1,0% kaum zu vermeiden. Man verbrennt in diesem Falle besser mit Bleichromat<sup>1)</sup>.

Es sei übrigens bemerkt, daß auch die Kupferspiralen Halogen binden und an Stelle der Silberspiralen verwendet werden können.<sup>2)</sup>

Da das Halogen zum Teil in dem zur Analyse verwendeten Kupferoxyd bleibt, bewahrt man dieses getrennt auf und benutzt es nur für halogenhaltige Substanzen — oder legt stets eine Spirale vor.

#### 4. Verbrennung schwefelhaltiger oder alkalihaltiger Substanzen.

Schwefelhaltige Substanzen kann man nicht mit reinem Kupferoxyd verbrennen, da der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert wird und Kupfersulfat bildet. Dieses aber ist nicht glühbeständig und es liegt deshalb die Gefahr nahe, daß unter Umständen Dämpfe von Schwefeldioxyd im Kaliapparat absorbiert werden könnten, wodurch sich ein zu hoher Kohlenstoffgehalt ergäbe.

Man umgibt in diesem Falle die Substanz mit Bleichromat<sup>3)</sup>. Dieses bildet mit der Schwefelsäure glühbeständiges Bleisulfat und macht dadurch den Schwefel unschädlich.

Alkalihaltige Substanzen hinterlassen beim Verbrennen das Alkali als Karbonat, da dieses glühbeständig ist. Um diese gebundene Kohlensäure freizumachen, bedient man sich wieder des Bleichromats, welches sich mit dem Alkalikarbonat zu Bleikarbonat bzw. Bleioxyd und Kohlendioxyd umsetzt.

Das Bleichromat wird in Pulverform verwendet. Es wird zur Analyse vorbereitet durch nicht zu starkes Erhitzen im Sauerstoffstrom (in einem Bajonnetrohr). Keinesfalls darf es zum Glühen erhitzt werden, da es sonst zusammenbackt und am Glase anschmilzt.

Das Bleichromat wird in einem Kölbchen mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr aufbewahrt. Es ist sehr hygroskopisch und muß daher kurz vor der Analyse in einem Tiegel eine halbe Stunde erwärmt werden. Man läßt den Tiegel mit Inhalt dann im Exsikkator erkalten und füllt schnell in das Kölbchen um.

Die Füllung des Bajonnetrohres geschieht in diesem Falle in etwas anderer Weise: Man wägt die Substanz nicht im Platinschiffchen ab, sondern in einem geräumigen, tarierten Wägegläschen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Über die Verbrennung halogenhaltiger Substanzen s. Ch. Robinson Am. 35, 531 C. 1906 II 357.

<sup>2)</sup> Eine Silberspirale hat den Vorteil, daß sie keiner jedesmaligen Reduktion bedarf. Epstein und Doht empfehlen deshalb, auch bei stickstoffhaltiger Substanz eine solche zu verwenden (Fr. 46, 771 [1907]).

<sup>3)</sup> Warren empfiehlt (Chem. N. 71, 143) als energischer wirkend den Bleichromatasbest.

<sup>4)</sup> Grobkörnige oder grobkristallisierte Substanz ist vorher im Achatmörser zu pulvisieren.

Das Bajonettrohr wird zunächst wieder mit einer handbreiten Schicht Kupferoxyd beschiekt und dann in ein Stativ senkrecht eingeklemmt. Man setzt nun einen sauber ausgewischten Trichter aus Kupfer (Abb. 25) auf und gibt durch diesen etwas Bleichromat in das Rohr (3 cm Schicht).

Dann gibt man zu der Substanz im Wäagegläschen so viel Bleichromat, daß man den Inhalt nach dem Aufsetzen des Glasstöpsels gut durchschütteln kann. Die Mischung wird ebenfalls durch den Trichter in das Rohr gebracht und dann das Wäagegläschen drei- bis viermal mit wenig reinem Bleichromat ausgespült. Am Trichter oder am Rohr anhaftende Substanzteilchen werden durch Klopfen und Nachschütten von Bleichromat heruntergebracht.



Abb. 25.  
Kupfertrichter  
zum Füllen des  
Rohres.

Es gelingt auf diese Weise, die Substanz quantitativ in das Rohr einzufüllen.

Der im Rohr noch verbleibende Raum wird mit drahtförmigem Kupferoxyd angefüllt. Bei stickstoffhaltigen Substanzen werden noch die beiden Kupferspiralen, bei stark halogenhaltigen Substanzen die Silberspirale eingelegt. Durch Klopfen des Rohres am Bleichromat sorgt man nun dafür, daß dieses das Rohr nicht ganz ausfüllt, sondern daß eine Rinne freibleibt. Bei Substanzen, welche sich beim Verkohlen aufblähen (Vorversuch auf dem Platinblech!) muß diese Rinne recht groß sein, da sonst Verstopfung eintritt.

Das Erhitzen des Rohres zwecks Verbrennung der Substanz geschieht in gleicher Weise wie bei Verwendung eines Platinschiffchens, doch darf die Bleichromatschicht nur mit ganz kleinen Flammen erhitzt werden. Die Zersetzung der Substanz verläuft im allgemeinen beim Mischen derselben mit Bleichromat gleichmäßiger als im Schiffchen.

Das Bleisulfat ist übrigens nicht absolut glühbeständig, und bei sehr schwefelreichen Substanzen findet man leicht einen zu hohen Wert für Wasserstoff und Kohlenstoff infolge Absorption von Schwefeldi- und -trioxyd in dem Chlorkalziumrohr und Kaliapparat. Man beachte daher die Vorsichtsmaßregel, am offenen Ende des Verbrennungsrohres eine Schicht Kupferoxyd oder eine Spirale nur ganz schwach zu erwärmen.

Zum Schluß wird der Rohrinhalt wieder im Sauerstoffstrom erhitzt und im Luftstrom erkalten gelassen.

Zusammengebackene Stückchen des Bleichromats werden in einem sauberen Mörser zerrieben und von dem Kupferoxyd durch Absieben (in einem nur zu diesem Zweck benutzten Siebe) getrennt. Wenn das Bleichromat nicht zu stark erhitzt war, kann es mehrmals benutzt werden; harte, rötliche Stücke verwerfe man.

Die Anwendung des Bleichromats empfiehlt sich bei allen Substanzen, welche sehr schwer verbrennen, z. B. beim Verbrennen im Platinschiffchen einen zu geringen Gehalt an Kohlenstoff ergeben haben. Die Wirkung des Bleichromats läßt sich noch verstärken durch Zusatz von Kaliumbichromat<sup>1)</sup> (ein Teil auf zehn Teile Bleichromat). Man schmilzt einige Gramm Kaliumbichromat in einem Porzellantiegel bis zum Schmelzfluß, läßt erkalten und pulverisiert die Masse im Verbrennungsmörser. Die hierbei angezogene Feuchtigkeit wird durch Erwärmen im Trockenschrank auf 150° vertrieben. Es wird nur derjenige Anteil des Bleichromats, der mit der Substanz in Berührung kommt, mit Kaliumbichromat vermischt dadurch, daß die im Wäagegläschen abgewogene Substanz

<sup>1)</sup> Meyer A. 95, 201. (1855).

zunächst, wie beschrieben, mit Bleichromat und mit etwa  $\frac{1}{10}$  dieser Menge Kaliumbichromat überschichtet und gut durchgeschüttelt wird.

Die Methode liefert stets gute Kohlenstoffzahlen, hat aber den Nachteil, daß das Verbrennungsrohr nach dem Erkalten meist zerspringt.

### 5. Verbrennung von Flüssigkeiten.

Schwerflüssige Öle können wie feste Substanzen behandelt und im Platinschiffchen verbrannt werden. Ist die Verwendung von Bleichromat erforderlich, nimmt man besser ein Schiffchen aus Porzellan, da erhitztes Bleichromat das Platin angreift.

Leichtflüssige Substanzen, zumal solche, die sich beim Abwägen verflüchtigen würden, werden in ein kleines Glaskügelchen eingeschmolzen.

Dieses Glaskügelchen wird so hergestellt, daß man ein dünnes Glasrohr im Gebläse zu einem feinen Rührchen auszieht, dann dicht daneben nochmals auszieht und die eine Kapillare durchschneidet. Man erhält dann folgende Form:



Abbildung 26. Herstellung des Glaskügelchens.

Nun wird die andere Kapillare an der Verengung abgeschmolzen und der bleibende Teil zu einer Kugel aufgeblasen (Abb. 26 und 27).

Die Kugel muß in das Bajonettrohr hineinpassen.

Das Einfüllen der Flüssigkeit geschieht folgendermaßen: Die Kugel wird zunächst gewogen, dann über einer Flamme schwach erwärmt und nun mit der Spitze in die Analysensubstanz getaucht. Beim Abkühlen steigt die Flüssigkeit in die Kugel hinein. Beträgt der Inhalt weniger als 0,15 g, wird nochmals erwärmt und eingetaucht. Die Kapillare wird außen abgewischt und auch im Innern durch Erwärmen von anhaftender Substanz befreit. Dann wird zugeschmolzen und gewogen.



Abbildung 27. Fertiges Kügelchen.

Zum Füllen des Bajonettrohres verwendet man neben dem drahtförmigen Kupferoxyd auch pulveriges, das man in der gleichen Weise vorbereitet wie ersteres. Nachdem man wieder das Rohr mit einer handbreiten Schicht Kupferoxyd beschickt hat, klemmt man es vertikal ein und gibt eine Schicht (von 3—4 cm) pulveriges Kupferoxyd durch den Kupfertrichter hinein. Dann läßt man die Kugel mit der Kapillare nach unten eingleiten und wirft ein kleines Stückchen Glasstab nach. Dieses zertrümmert die Kugel. Die Flüssigkeit saugt sich in das pulverige Kupferoxyd ein. Dann gibt man schnell noch einiges Kupferoxydpulver nach und füllt wieder den Rest des Rohres mit drahtförmigem Kupferoxyd. Man vergesse nicht, das gefüllte Rohr gut zu klopfen, damit einerseits das grobe Kupferoxyd das Rohr gut ausfüllt und andererseits bei dem feinen Kupferoxyd eine Rinne entsteht.

Bei stickstoffhaltigen Substanzen sind wieder zwei Kupferspiralen, bei halogenhaltigen Substanzen eine Silberspirale vorzulegen.

Bei sehr leicht flüchtigen Substanzen schließe man dann schnell die Apparate an und beginne sofort mit dem Erhitzen des Rohres, ehe sich die Substanzdämpfe im Rohr verteilt haben, stelle auch zu beiden Seiten der Substanz quer über das Rohr je eine ausgeschnittene halbe Asbestplatte, bedecke eventuell

die Substanzstelle mit einem Eisbeutel, um die Substanz vor vorzeitiger Erwärmung zu schützen.

Nach Beendigung der Analyse und Erkalten des Rohres wird das pulverige Kupferoxyd im Mörser zerrieben und abgeseibt.

Hat man explosive Substanzen zu verbrennen, so wägt man sie in einem besonders großen Wägeglast ab, welches das Mischen mit einer reichlichen Menge pulverigen Kupferoxyds erlaubt. Die Substanzteilchen werden dadurch auf eine so große Fläche verteilt, daß ihre Explosion unschädlich ist.

#### d) Verbrennung im offenen Rohr.

Bei der Verbrennung im beiderseits offenen Rohr wird das Bajonett durch einen Kautschukpfropfen mit Hahnrohr ersetzt. Das Verbrennungsrohr soll 10 cm länger als der Ofen sein, also zu beiden Seiten desselben etwa 5 cm herausragen. Die Enden des Rohres werden rund geschmolzen.

Das Kupferoxyd braucht nicht vorher im Tiegel ausgeglüht zu werden, da dies im Rohr selbst geschieht.

Erforderlich sind neben den schon auf S. 18 ff. beschriebenen Gegenständen noch zwei kurze Kupferspiralen von 2 cm Länge, die genau in das Rohr passen und sich in diesem etwas festklemmen; dann noch eine etwas dünnere Kupferspirale von 12–15 cm Länge, die mit einer Öse versehen ist. Sämtliche Spiralen brauchen nicht reduziert zu werden. Ferner ist noch ein Glasrohr mit Hahn erforderlich, das in einem zweiten Kautschukpfropfen steckt. Die Füllung des Rohres geschieht in der aus der Abbildung 28 ersichtlichen Weise.

Eine Schicht von 45 cm drahtförmigen Kupferoxyds wird zwischen den



Abbildung 28. Verbrennung im offenen Rohr.

beiden kleinen Kupferspiralen festgeklemmt, daß sie 5 cm vom Ende des Rohres absteht.

In den übrigbleibenden Raum steckt man die Kupferspirale.

Man glüht nun unter Einleiten von Sauerstoff (in das Glashahnröhrchen) das Rohr auf dem Verbrennungssofen aus, indem man das hintere Ende des Rohres zum Entweichen der Wasserdämpfe offen läßt. Später verschließt man es mit einem geraden Chlorkalziumrohr. Wenn diesem reiner Sauerstoff entströmt, dreht man die Flamme unter der vorderen Hälfte des Rohres aus und läßt diese erkalten.

Unterdessen wägt man die Apparate sowie die Substanz im Platinschiffchen ab. Die Kupferspirale wird dann für kurze Zeit aus dem Verbrennungsrohre herausgezogen, um das Platinschiffchen einschieben zu können, und dann wieder hineingesetzt.

Nummehr werden die Analysenapparate, wie auf S. 24 beschrieben, angefügt. Eine Prüfung auf Dichtigkeit ist bei der Verbrennung im offenen Rohr nicht mit Sicherheit möglich.

Zu beiden Seiten des Rohres werden Asbestplatten zum Schutze der Kautschukpfropfen auf das Rohr geschoben.

Die Verbrennung selbst verläuft wie diejenige im Bajonettrohre: Man geht mit dem Erhitzen von beiden Seiten langsam an die Substanz heran. Wenn

diese verkohlt ist, erhitzt man stärker, zündet schließlich alle Flammen an und deckt alle Kacheln zu. Man kann die Verbrennung entweder im andauernden langsamen Sauerstoffstrom vor sich gehen lassen oder erst nach dem Verkohlen der Substanz (bei geschlossenem Hahn) den Sauerstoff einleiten. Der Einleitungsschlauch ist mit einem Schraubenquetschhahn versehen. Ist am Ende der Apparatur reiner Sauerstoff durch einen glimmenden Holzspan nachweisbar, ersetzt man den Sauerstoff durch einen Luftstrom und löscht alle Flammen aus. Nach dem völligen Verdrängen des Sauerstoffes nimmt man die Apparate behufs Wägung auseinander. — Das gefüllte Rohr kann nach Herausnahme des Platinschiffchens wieder ohne weitere Vorbereitung zur folgenden Analyse benutzt werden.

Bei stickstoffhaltigen Substanzen wird die Schicht des Kupferoxydes soweit verkürzt, daß noch eine ausgeglühte und getrocknete Kupferspirale Platz hat. Dieselbe wird erst nach dem Ausglühen — also kurz vor dem Ausschalten der Analysenapparate — eingeschoben. Auch muß zunächst der Sauerstoff im Rohr durch einen Luftstrom verdrängt werden. Die Verbrennung selbst kann nur bei geschlossenem Glashahn vor sich gehen.

Schwerverbrennliche Substanzen können im Schiffchen mit gepulvertem Kupferoxyd bedeckt, bzw. mittels eines Platindrahtes vermischt werden.

Bei schwefelhaltigen Substanzen ersetzt man das drahtförmige Kupferoxyd durch körniges Bleichromat und vermischt auch die Substanz in einem geräumigen Kupferschiffchen mit pulverigem Bleichromat.

Bei halogenhaltigen Verbindungen wird wieder eine Silberspirale eingelegt.

Flüssigkeiten werden in Kügelchen (s. S. 30) abgewogen. Das geöffnete Kügelchen wird mit der abgebrochenen Kapillare in ein Schiffchen gelegt, so daß der Rest der Kapillare auf dem Rande des Schiffchens aufliegt, und dieses wie üblich in das Rohr eingeschoben. Die Verbrennung muß dann äußerst langsam und vorsichtig geschehen.

Ist die Flüssigkeit so flüchtig, daß sie auch diese vorsichtige Arbeitsweise nicht verträgt, so wägt man sie in einem kleinen Blasenähler ab und schaltet diesen vor das Verbrennungsrohr. Der Dampf der Substanz wird dann durch einen Luft- oder Sauerstoffstrom in das Verbrennungsrohr geschickt.

Über einige Modifikationen der Verbrennung, welche hauptsächlich auf eine Abkürzung der Verbrennungsdauer gerichtet sind, vgl. Dudley<sup>1)</sup>, Blau<sup>2)</sup>, Thibault und Vournasos<sup>3)</sup>, Collie<sup>4)</sup>, Pregl<sup>5)</sup>, Breteau und Leroux<sup>6)</sup>, Marek<sup>7)</sup>, Hermann<sup>8)</sup>.

Ein Verfahren zur selbsttätigen Regulierung der Kohlensäureentwicklung bei Elementaranalysen hat Deiglmayer<sup>9)</sup> beschrieben.

Die Methode der Verbrennung nach Dennstedt wird von Herrn Prof. Dennstedt in einem besonderen Abschnitte beschrieben (S. 70).

<sup>1)</sup> B. 21, 3172 (1888).

<sup>2)</sup> M. 10, 357 (1889).

<sup>3)</sup> Bl. [3], 27, 895 (1902).

<sup>4)</sup> P. C. S. 20, 174 (1904).

<sup>5)</sup> B. 38, 1434 (1905).

<sup>6)</sup> Bl. [4] 3. 15. C. (1907) II. 1653.

<sup>7)</sup> C. (1906) II, 273.

<sup>8)</sup> Fr. 44, 686 (1905). 45, 236 (1906).

<sup>9)</sup> Ch. Z. 26, 520. 1902. B. 35, 1978 (1902).

## 2. Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege.

Die Oxydation organischer Substanzen auf nassem Wege zur Bestimmung des Kohlenstoffes hat nur Interesse für explosive, stark schwefel- oder arsen- und phosphorhaltige Verbindungen, indessen ist keins der diesbezüglichen bekannten Verfahren<sup>1)</sup> von allgemeiner Brauchbarkeit. Auf die gleichzeitige Bestimmung von Wasserstoff muß naturgemäß verzichtet werden.

Messinger<sup>2)</sup> erwärmt die abgewogene Substanz mit einem Gemisch von Chromsäure und konzentrierter Schwefelsäure und leitet das entstandene Kohlendioxyd in einen gewogenen Kaliapparat.

Da hierbei jedoch manche Substanzen ihren Kohlenstoff, zum Teil als Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoff abgeben, schaltete Messinger später ein kurzes Verbrennungsrohr ein, das mit Kupferoxyd und Bleichromat beschickt und auf einem Finkenerbrenner erhitzt wird<sup>3)</sup>. Die Methode gewinnt zwar dadurch an Zuverlässigkeit, büßt aber an Einfachheit der Ausführung ein. Statt der freien Chromsäure ist es empfehlenswerter, Kaliumbichromat zur Schwefelsäure zuzusetzen. Letztere muß übrigens nach Thiele und Marais<sup>4)</sup> zunächst einer Reinigung von Kohlenstoffgehalt unterworfen werden.

Küster und Stallberg haben später<sup>5)</sup> die Apparatur von Messinger vereinfacht. Die Verbrennung dauert nicht länger als 20—30 Minuten. Die Verfasser empfehlen die Methode als bequem und selbst bei den schwerst verbrennbaren Körpern brauchbar.

Auf anderer Grundlage beruht die Methode von v. Konek<sup>6)</sup>. Die Substanz wird hier mittels Natrium-superoxyd im Tiegel verbrannt<sup>7)</sup>. Das Natrium-superoxyd muß im Überschuß vorhanden und mit der Substanz innigst vermischt sein. Bei Verbindungen mit 60% Kohlenstoff wendet man 0,5 g Substanz und 12 g des Natrium-superoxyd an, bei solchen über 60% nur 0,25 g Substanz und 12 g des Superoxydes. Der verbrannte Kohlenstoff ist dann als Natriumkarbonat in der Masse gebunden. Das Superoxyd ist vorher auf seinen Gehalt an Kohlenstoff zu analysieren.

Die Masse wird nach der Verpuffung in ausgekochtem Wasser gelöst und mit überschüssiger Bariumchloridlösung von bekanntem Gehalt ausgefällt. Im Filtrat und Waschwasser bestimmt man den unverbrauchten Rest von Barium als Sulfat.

## 3. Methoden zur Bestimmung des Stickstoffes.

*Man bestimmt den Stickstoff quantitativ in organischen Substanzen entweder volumetrisch als Element (Methode von Dumas) oder durch Überführung in Ammoniak (Methode von Kjeldahl und von Will-Varrentrapp.)*

Die erste Methode kann in jedem Falle ausgeführt werden, während die letzteren bei gewissen stickstoffhaltigen Verbindungen versagen. Jene wird deswegen meist zur Ermittlung des Stickstoffgehaltes organischer Substanzen bei wissenschaftlichen Untersuchungen bevorzugt.

<sup>1)</sup> Brunner Pogg. 95, 379, (1855), Ladenburg A. 135, 1 (1865), Wanklyn und Cooper, Chem. N. 38, 133 (1878).

<sup>2)</sup> B. 21, 2910 (1888) B. 23, 2756 (1890). s. ferner Cross und Bevan Soc. 53, 889 (1888).

<sup>3)</sup> Nähere Angaben über dieses Rohr siehe Fritsch A. 294, 83 (1896).

<sup>4)</sup> A. 273, 151 (1893).

<sup>5)</sup> A. 278, 214 (1893).

<sup>6)</sup> Z. Ang. 17, 888 (1904).

<sup>7)</sup> Näheres siehe S. 50.

## a) Bestimmung des Stickstoffes nach Dumas.

Die Methode beruht auf der vollständigen Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd in einem Verbrennungsrohre, wobei wiederum — wie bei der Kohlen- und Wasserstoffbestimmung — die mit dem Stickstoff entweichenden Stickoxyde mit Hilfe glühender Kupferspiralen zu Stickstoff reduziert werden. Dieser wird in einer graduierten Röhre über Kalilauge aufgefangen und gemessen. Um die Luft aus dem Verbrennungsrohr vollkommen zu verdrängen, muß die Verbrennung in einer Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt werden.

Zu einer Stickstoffbestimmung sind erforderlichlich:

1. Ein Verbrennungsrohr aus Kaliglas von der Länge des Ofens — ohne Bajonett — an einer Seite zugeschmolzen, an der andern Seite rund geschmolzen.

2. Ein Trichter aus blankem Kupfer, der in das Rohr paßt (s. S. 29). Er wird zum Gebrauch mit einem sauberen Tuch ausgewischt, (nicht ausgeglüht!).

3. Etwa 500 g drahtförmiges Kupferoxyd, das in einem Kolben mit verengtem Halse aufbewahrt wird (s. S. 18). Derselbe wird durch einen Kautschukpfropfen oder einen mit Stauniol umwickelten Korken (ohne Chloralkaliumrohr) verschlossen<sup>1)</sup>.



Abbildung 29. Ableitungsrohr.

4. Zwei Kupferspiralen von je 10 cm Länge. Dieselben werden wie auf S. 27 angegeben reduziert, brauchen aber nicht besonders getrocknet zu werden<sup>2)</sup>.

5. Ein stumpfwinklig gebogenes Glasrohr von etwa 20 cm Länge, das an einem Ende in einem Gummistopfen steckt, der auf das Verbrennungsrohr paßt, am andern mehrfach ausgebaucht ist (Abb. 29).

6. Ein geräumiges Wäggläschen.

Die weiteren notwendigen Materialien können als im Laboratorium vorhanden angenommen werden.

Die beiden Kupferoxyde werden zwecks gründlicher Oxydation und Befreiung von Stickstoff in einem eisernen Tiegel eine Zeitlang ausgeglüht und nach dem Erkalten wieder in die zugehörigen Flaschen gefüllt. (Das Ausglühen kurz vor der Verbrennung ist dann nicht mehr erforderlich.)

Das Verbrennungsrohr wird mit Wasser ausgespült und die Hauptmenge desselben abtropfen gelassen. Dann wird ein dünnes Glasrohr eingeführt, das etwas länger ist als das Verbrennungsrohr und mit der Saugpumpe in Verbindung steht. Man klemmt das Rohr horizontal in ein Stativ ein und erhitzt es mit

<sup>1)</sup> Da das zu einer Stickstoffbestimmung einmal benutzte Kupferoxyd für die Kohlen- und Wasserstoffanalyse nicht mehr brauchbar ist, sind die Kupferoxydmengen voneinander getrennt zu halten. Zu einer vollständigen Ausrüstung für Verbrennungen benötigt man also 8 Flaschen mit folgendem Inhalt:

- |    |   |
|----|---|
| 1. | Drahtförmiges Kupferoxyd für C-H-bestimmungen halogenfreier Substanzen; |
| 2. | pulveriges " " " " "  |
| 3. | drahtförmiges " " " " halogenhaltiger Substanzen;                       |
| 4. | pulveriges " " " " " "  |
| 5. | drahtförmiges " " " " Stickstoffbestimmungen; " "                       |
| 6. | pulveriges " " " " " "  |
| 7. | Bleichromat (benutztes);  |
| 8. | Bleichromat (unbenutztes).  |

<sup>2)</sup> Hierzu können auch die bei der C-H-bestimmung benutzten Spiralen verwendet werden.

freier Flamme, während man gleichzeitig aussaugt. Durch Verschiebung des Rohres kann man es ermöglichen, daß immer da abgesaugt wird, wo man erhitzt.

Das Trocknen des Rohres hat nur den Zweck, zu verhüten, daß Substanzteilchen beim Einfüllen an den Wandungen haften bleiben.

Die vorher gut pulverisierte Substanz wird im Wägegläschen abgewogen.

Das Füllen des Rohres kann zu beliebiger Zeit vor Ausführung der Analyse geschehen z. B. am Tage vorher. Dieser Vorteil gegenüber der Kohlen- und Wasserstoffanalyse ist nicht zu unterschätzen und erlaubt die bequeme Ausführung beider Analysen nebeneinander, falls zwei Öfen zur Verfügung stehen.

Man bringt zunächst in das Rohr eine Schicht von 15 cm Natriumbikarbonat oder Magnesit<sup>1)</sup> indem man die Rohröffnung (in der Standflasche) in das Bikarbonat hineinbohrt.

Dann glüht man an einer Zange etwas faserigen Asbest aus, ballt ihn zu einem Pfropf zusammen und führt diesen in das Rohr ein. Mittels eines langen Glasstabes stößt man dann den Pfropf bis zum Bikarbonat, indem man gleichzeitig die an der Wandung haftenden Teile desselben mitnimmt.

Der Pfropf soll das Bikarbonat von der übrigen Füllung des Rohres trennen, darf aber nicht zu fest gedrückt werden.

Nun füllt man durch Aufstülpen des verengten Kölbchens eine handbreite Schicht drahtförmigen Kupferoxyds ein, befestigt dann das Rohr vertikal in einem Stativ und setzt den Kupfertrichter auf.

Das Einfüllen der Substanz geschieht in ähnlicher Weise, wie es auf S. 28 für die Verbrennung mit Bleichromat ausführlich beschrieben wurde, nur ist statt des Bleichromats pulveriges Kupferoxyd zu nehmen.

Man mischt also die Substanz im Wägegläschen mit einer reichlichen Menge des Kupferoxyds, gibt sie durch den Trichter in das schon mit etwas pulverisiertem Kupferoxyd versehene Rohr hinein und spült das Gläschen mehr-

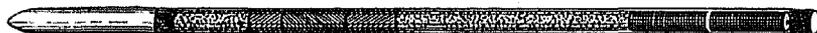


Abbildung 30. Füllung des Rohres zur Stickstoffbestimmung.

mals mit geringen Mengen reinem Kupferoxyd nach. Dann wird soviel drahtförmiges Kupferoxyd zugegeben, daß noch eine Schicht von 20 cm für die beiden Kupferspiralen übrig bleibt. Der Raum zwischen Spirale und Stopfen wird mit Asbestfasern ausgefüllt, da sich hier im Laufe der Verbrennung viel Wasser ansammelt und dieses oft das Springen des Rohres verursacht, falls es nicht aufgesaugt wird. Die Füllung des Rohres ist aus Abbildung 30 ersichtlich.

Man vergesse nicht, durch Aufklopfen des Rohres auf die (hölzerne) Tischplatte sowohl bei dem Bikarbonat, als auch bei dem pulverisierten Kupferoxyd einen Kanal herzustellen.

Der gebräuchlichste Apparat zur Aufnahme der Verbrennungsgase ist von H. Schiff konstruiert<sup>2)</sup> und besteht aus einem graduierten Rohre, das am oberen Ende einen Glashahn und am unteren Ende zwei Ansatzrohre hat. (Abb. 31).

<sup>1)</sup> Letzteres sondert beim Erhitzen weniger Wasser ab. Manche bevorzugen Manganarbonat.

<sup>2)</sup> B. 13, 885 (1880). Ein neueres Azotometer ist von Rupp Fr. 45, 558 (1906) beschrieben.

Das obere Ansatzrohr ist mittels eines Kautschukschlauches mit einer Glasbirne verbunden, das untere wird in ebensolcher Weise an das Verbrennungsrohr angeschlossen.

Man füllt den Apparat mit 30%iger Kalilauge und gibt in den unteren Teil soviel Quecksilber, daß dasselbe bis nahezu an das obere Ansatzrohr reicht.

Das Einfüllen geschieht durch Aufsetzen eines Trichters auf die Birne.

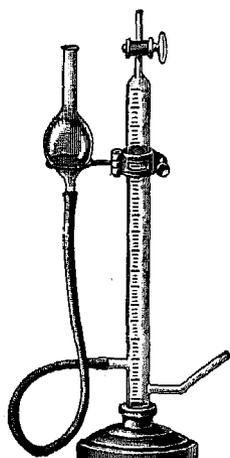


Abbildung 31.  
Azotometer von Schiff.

Durch Öffnen des Glashahnes und Hoch- oder Tiefstellen der Birne hat man das Füllen der Röhre in der Hand. Die Kalilauge soll die Röhre ganz füllen und die Birne soweit, daß die Lauge beim Tiefstellen der Birne aus dieser nicht überläuft. Man legt nun das Verbrennungsrohr auf den Ofen, läßt die Öffnung einige Zentimeter herausragen, verbindet das Ableitungsröhrchen mit obigem Apparat und öffnet den Quetschhahn (bei tiefstehender Birne).

Um den Kautschukpfropfen vor dem Anbrennen zu schützen, schiebt man eine ausgeschnittene Asbestplatte über das Verbrennungsrohr bis an den Ofen.

Bevor man mit der eigentlichen Verbrennung beginnt, muß zunächst die Luft aus den Rohren verdrängt werden. Zu dem Zweck zündet man unter der Kuppe des Verbrennungsrohres eine kleine Flamme an. Die durch Zersetzung des Bikarbonats freiwerdende Kohlensäure bewirkt das Aufsteigen von Gasblasen im Absorptionsapparat. Man wartet

nun etwa 15 Minuten, bis diese Gasblasen aus reinem Kohlendioxyd bestehen, was daran zu erkennen ist, daß sich in der völlig mit Kalilauge gefüllten Röhre kein Gasvolumen mehr ansammelt (Abb. 32).

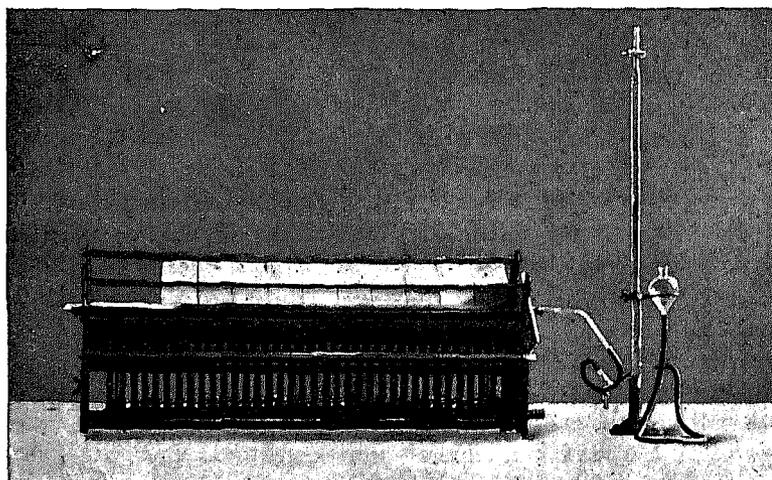


Abbildung 32. Stickstoffbestimmung nach Dumas.

Um die Kalilauge nicht zu sehr zu verbrauchen, ist es empfehlenswert, während dieser Zeit den Glashahn des Absorptionsapparates zu öffnen und die Birne möglichst tief zu stellen.

Zum Verdrängen der in den Spiralen okkludierten Luft erwärmt man diese mäßig.

Solange sich über der Kalilauge noch ein Luftvolumen bildet, wird dieses durch Höherheben der Birne und Öffnen des Glashahnes herausgelassen.

Nunmehr erhitzt man das drahtförmige Kupferoxyd und die Kupferspiralen in gleicher Weise wie bei der Kohlen- und Wasserstoffanalyse<sup>1)</sup>, rückt später — wenn die Schichten glühen — bis zur Substanz vor und verbrennt diese mit aller Vorsicht. Die Gasblasen sollen im Apparat stets im zählbaren Tempo hochsteigen. Die Flamme unter dem Bikarbonat kann ausgelöscht werden. Doch achte man darauf, daß die Kalilauge nicht etwa in das Verbrennungsrohr zurücksteige, widrigenfalls man sogleich wieder das Bikarbonat erhitzt.

Das Freiwerden von Stickstoff aus der Substanz ist daran zu erkennen, daß die aufsteigenden Gasblasen nicht mehr völlig absorbiert werden und sich ein Gasvolumen oberhalb der Lauge ansammelt.

Die Verbrennung ist beendet, wenn nach Anzünden aller Flammen<sup>2)</sup> und Zudecken aller Kacheln — ausschließlich derjenigen bei dem Bikarbonat — keine Gasblasen mehr hochsteigen.

Man zündet dann wieder eine Flamme unter dem Bikarbonat an und treibt dadurch allen Stickstoff aus den Röhren in den Absorptionsapparat.

Wenn sich bei mehrmaligem Ablesen des Stickstoffvolumens dieses nicht mehr ändert, wird der Quetschhahn zugeschraubt und der Schlauch sofort von dem Verbrennungsrohr abgezogen.

### Berechnung.

Man stellt noch die Birne so hoch ein, daß sie die Oberfläche der Kalilauge überragt, und läßt einige Zeit im Wagezimmer stehen. Dann liest man das Stickstoffvolumen unter Gleichstellen der Oberflächen in der Absorptionsröhre und der Birne direkt über der Kalilauge ab.

Man stellt die Temperatur des Wagezimmers und den Barometerstand in demselben fest und berechnet die Prozente Stickstoff nach der Formel

$$\%N = \frac{V \cdot (B - W)}{A \cdot \text{Substanz}}$$

wo V die abgelesenen cem,

B den abgelesenen Barometerstand,

W die der abgelesenen Temperatur entsprechende Tension der 30<sup>o</sup>/<sub>o</sub> igen Kalilauge,

A eine der abgelesenen Temperatur entsprechende Konstante bedeuten.

W und A können der Tabelle auf S. 38 entnommen werden:

### Beispiel:

Wägegläschen u. Subst.	8.6650
leer	8.4629
	0.2021 Subst.

erhaben 23.25 cem N bei 20,5<sup>o</sup> u. 761,3 mm

Gef. <sup>o</sup>/<sub>o</sub> N 13.21 Ber. f. C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N <sup>o</sup>/<sub>o</sub> N 13.07.

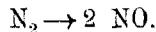
<sup>1)</sup> Nach dem Erhitzen darf kein Gas mehr aus dem Eudiometerrohr herausgelassen werden!

<sup>2)</sup> Die Glashähne werden nur soviel aufgedreht, daß die Flammen nicht über dem Rohr zusammenschlagen.

Werte von A und von W bei einer 30<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Kalilauge von 10—30<sup>0</sup> 1).

t	W	A	log. A	t	W	A	log. A
10	7,3	6269,8	79726	20	14,0	6491,5	81234
10,5	7,6	6280,9	79802	20,5	14,5	6502,6	81309
11	7,8	6292,0	79879	21	14,9	6513,7	81383
11,5	8,1	6303,1	79955	21,5	15,4	6524,7	81456
12	8,4	6314,2	80032	22	15,9	6535,8	81530
12,5	8,6	6325,2	80108	22,5	16,3	6546,9	81604
13	8,9	6336,3	80184	23	16,8	6558,0	81677
13,5	9,2	6347,4	80260	23,5	17,3	6569,1	81750
14	9,5	6358,5	80335	24	17,9	6580,2	81824
14,5	9,9	6369,6	80411	24,5	18,4	6591,2	81897
15	10,2	6380,7	80487	25	19,0	6602,3	81970
15,5	10,5	6391,7	80562	25,5	19,5	6613,4	82043
16	10,9	6402,8	80637	26	20,1	6624,5	82115
16,5	11,2	6413,9	80712	26,5	20,7	6635,6	82188
17	11,6	6425,0	80787	27	21,3	6646,7	82260
17,5	11,9	6436,1	80862	27,5	22,0	6657,7	82333
18	12,3	6447,2	80937	28	22,6	6668,8	82405
18,5	12,7	6458,2	81011	28,5	23,3	6679,9	82477
19	13,1	6469,3	81086	29	24,0	6691,0	82549
19,5	13,6	6480,4	81160	29,5	24,7	6702,1	82621
				30	25,4	6713,2	82693

Die Dauer der Gesamtanalyse soll etwa 2—2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden betragen. Bei zu schneller Zersetzung ist der Stickstoff durch Stickoxyd verunreinigt, wodurch sein Volumen vermehrt wird.



Hat man deshalb einen zu hohen Gehalt an Stickstoff gefunden, so untersucht man das Stickstoffvolumen auf Stickoxyd, indem man über den Glashahn ein trockenes Reagensglas stülpt und durch Hochheben der Birne und Öffnen des Glashahns einen Teil des Stickstoffes herausdrängt.

Färbt sich hierbei die Luft im Reagensrohr bräunlich, oder kann man durch den Geruch Stickoxyd erkennen, so ist dadurch die Anwesenheit von Stickoxyd im Stickstoff erwiesen und das Plus an demselben erklärlich.

Bei einer stark schwefelhaltigen Substanz beobachteten V. Meyer und Stadler<sup>2)</sup>, daß freiwerdendes Schwefeldioxyd einen Teil der Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduzierte, welches als solches nicht absorbiert wurde. In diesem Falle ist die Anwendung von Bleichromat an Stelle von Kupferoxyd erforderlich<sup>3)</sup>.

Ein Übertreiben des Stickstoffes in ein mit Wasser gefülltes Eudiometerrohr ist nicht erforderlich, so lange man mit genau 30<sup>0</sup>/<sub>0</sub>iger Kalilauge operiert, deren Tension bei den einzelnen Temperaturen bekannt ist.

Die Kalilauge soll nicht häufiger als zweimal benutzt werden.

<sup>1)</sup> Berechn. nach Wüllner Pogg. 110, 564 aus Tabellen von Wolff und Baumann (Berlin 1886).

<sup>2)</sup> B. 17, 1576 (1884).

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu Haas C. (1906) II 68.

Das Rohr wird ganz langsam erkalten gelassen und nunmehr der Inhalt desselben in eine Reibschale entleert.

Das pulverige Kupferoxyd wird zerdrückt und durch ein nur für diesen Zweck benutztes Sieb auf Glanzpapier durchgeseibt.

Beide Kupferoxyde werden in Tiegel ausgegüht und nach dem Erkalten in die zugehörigen Kolben gefüllt. Sie sind in diesem Zustande zur nächsten Stickstoffbestimmung ohne weiteres verwendbar.

Auch die Spiralen können jetzt schon zur nächsten Analyse reduziert werden.

Die Asbestpfropfen und das Bikarbonat werden verworfen. — Das Rohr wird mit roher Salzsäure gereinigt, mit Wasser ausgespült und zum Trocknen mit der Öffnung nach unten eingeklemmt.

Bei der nächsten Bestimmung kann man dann sogleich zur Füllung des Rohres (S. 35) übergehen.

Bei sehr zersetzlichen Substanzen kommt es zuweilen vor, daß diese infolge Durchströmens der warmen Wasserdämpfe des Bikarbonats einen Teil des Stickstoffes verlieren.

In diesem Falle ist es empfehlenswert, die Kohlendioxydentwicklung in einem gesonderten Rohre vorzunehmen und das Gas vor Eintritt in das Verbrennungsrohr abzukühlen und zu trocknen. Man bedient sich dazu folgenden Apparates (Abb. 33):

*R* ist ein kurzes Verbrennungsrohr von 25 cm Länge, das mit Drahtnetz umwickelt ist und Bikarbonat enthält.

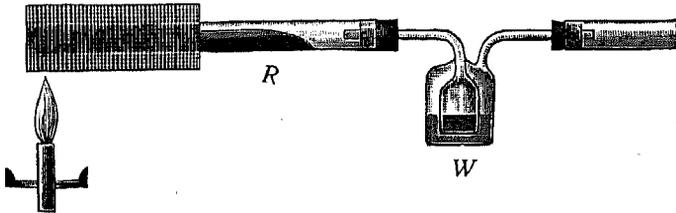


Abbildung 33. Entwickeln des  $\text{CO}_2$  im gesonderten Apparate.

Die Waschflasche *W* ist mit Schwefelsäure beschickt und einerseits mit der Röhre *R* andererseits mit dem Verbrennungsrohr durch Kautschukstopfen verbunden. Man füllt das Verbrennungsrohr so, daß man zunächst eine kurze, im Rohr festhaltende Kupferspirale einschiebt und im übrigen das Rohr wie früher angegeben beschickt.

Man kann dann bei leicht verbrennlichen Substanzen wie bei der Verbrennung im offenen Rohr im Schiffchen abwägen und dieses hinten einschieben. Dies ermöglicht, mehrere Bestimmungen hintereinander auszuführen, ohne das Rohr umfüllen zu müssen.

Die Kohlensäure mit Hilfe eines Kippsehen Apparates zu entwickeln, ist nicht empfehlenswert, da der Marmor, falls er nicht einer besonderen Behandlung unterworfen wird<sup>1)</sup> oft kleine Luftbläschen enthält, die beim Lösen desselben in der Salzsäure frei werden. Das (normale) Plus von 0,2% Stickstoff wird dann häufig überschritten.

Über ein modifiziertes Verfahren zur Stickstoffbestimmung mittels Kupferoxydasbest vgl. Bader und Stohmann, Ch. Z. 1903, 663.

<sup>1)</sup> Bernthsen Fr. 21, 63 (1882).

Hufschmidt B. 18, 1441 (1885).

## b) Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl.

Das Prinzip dieses Verfahrens ist, die stickstoffhaltige Substanz mit rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von sauerstoffübertragenden Mitteln zu zerstören und den gesamten Stickstoff in Ammoniumsulfat überzuführen. Nach beendigter Oxydation wird mit Alkali übersättigt und das Ammoniak in einer Vorlage in titrierter Säure aufgefangen.

Die Methode hat zu zahlreichen Modifikationen Anlaß gegeben, die sich sowohl auf die zur Verwendung gelangenden Materialien, als auch Apparaturen erstrecken.

Es kann hier nicht Aufgabe sein, auch nur einen Teil dieser verschiedenen Modifikationen eingehend zu behandeln. Folgende Arbeitsweise und Apparatur haben sich nach den Erfahrungen des Verfassers als praktisch und zuverlässig erwiesen.



Abbildung 34.  
Destillationsaufsatz.



Abbildung 35.  
Wäggläschen.

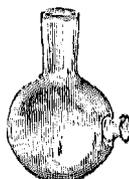


Abbildung 36.  
Kugelvorlage.

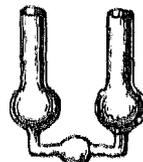


Abbildung 37.  
Röhre nach Pélignot.

Erforderlich sind:

1. Ein Wäggläschen mit engem Hals (Abb. 35).
2. Ein 500 cem Rundkolben aus schwereschmelzbarem Glase.
3. Ein 2 l Rundkolben mit Gummistopfen und Destillationsaufsatz<sup>1)</sup> (Abb. 34).
4. Eine zweifach tubulierte Kugelvorlage (Abb. 36).
5. Eine Pélignotsche Röhre (Abb. 37).
6. An Chemikalien: Rauchende Schwefelsäure nach Kjeldahl<sup>2)</sup>, Quecksilber, Phosphorpenoxyd, 30%ige Kalilauge, Schwefelkalium, zehntelnormale Schwefelsäure und zehntelnormale Kalilauge.

Die Substanzmenge richtet sich nach dem Gehalt an Stickstoff, bei 1% Stickstoff sind 1,5—2 g Substanz zu nehmen, erst oberhalb 5% genügt die normale Substanzmenge 0,2—0,3 g. Bei Materialien tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, die inhomogen sind, ist stets eine größere Durchschnittsprobe vorzuziehen.

Die Substanz wird im (ungefähr tarierten) Wäggläschen abgewogen und dann in den kleineren Rundkolben (500 cem) geschüttet. Das Gläschen wird wieder verschlossen und zurückgewogen.

Dann bringt man in den Kolben noch eine Spatelspitze voll Phosphorpenoxyd, ein kleines Tröpfchen Quecksilber und 20 cem Kjeldahlscher Schwefelsäure.

Man erhitzt dann über der ganz kleinen freien Flamme eines Schornsteinbrenners, indem man den Kolben schräg in ein Stativ einklemmt. Da bald große Mengen Schwefeldi- und trioxyd entweichen, ist die Operation unter einem

<sup>1)</sup> Vgl. G. Bloch G. (1907) I 781.

<sup>2)</sup> Bei Kahlbaum käuflich.

gut ziehenden Abzug auszuführen <sup>1)</sup>. Die verkohlende Substanz bildet dann mit der Schwefelsäure meist eine schlammartige schaumige Masse, die erst bei weiterem Erhitzen dünnflüssig und farblos wird. Man vergrößert nun die Flamme soweit, daß sie an den Kolben anschlägt und erhitzt unter Umschütteln und Drehen des Kolbens bis die Flüssigkeit vollkommen weiß und klar ist. Dies ist meist in 1—2 Stunden der Fall, oft auch früher. Ein Zusatz von Kaliumsulfat oder Permanganat begünstigt das Aufschließen mancher resistenten Substanzen.

Die erkaltete Lösung wird unter Kühlung mit fließendem Wasser etwas verdünnt und mit etwa 400 cem Wasser in den großen Rundkolben übergespült. In diesen bringt man noch einige Stückchen Ton (zur Vermeidung des Stoßens), übersättigt mit etwa 200 cem 30 <sup>0</sup>/<sub>10</sub> iger Kalilauge, gibt schnell noch etwas Schwefelkalium oder einige Gramm Zinkstaub <sup>2)</sup> zu und schließt sofort den Kolben an den vorbereiteten Destillierapparat an. Die Anordnung desselben ist aus der Abbildung 38 ersichtlich.

Die beiden Vorlagegefäße enthalten zusammen etwa 25 cem zehntelnormaler Schwefelsäure (aus der Burette). Die Péligotsche Röhre wird noch

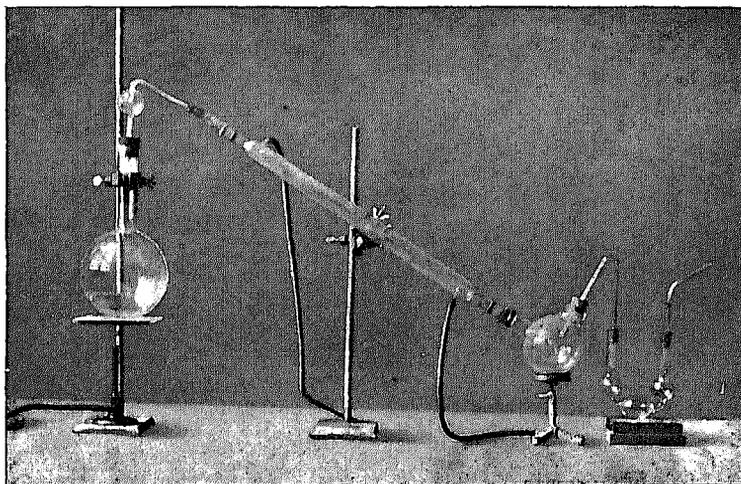


Abbildung 38. Apparat von Kjeldahl zur Stickstoffbestimmung.

mit Wasser auf das nötige Quantum Flüssigkeit gebracht, damit die Gasblasen durch die Säure streichen müssen.

Man destilliert nun solange, bis der Vorlagerundkolben nahezu gefüllt ist. Dann nimmt man die Vorlagen ab und spült ihren Inhalt quantitativ in ein großes Becherglas. Man titriert nun mit zehntelnormaler Lauge zurück unter Verwendung von Methylorange als Indikator.

#### Berechnung:

Die verbrauchten cem Säure entsprechen einem Atom Stickstoff.

$$\% \text{ N} = \frac{\text{verbr. cem} \times 14,01}{100 \times \text{Subst.}}$$

<sup>1)</sup> Ueber einen Apparat, der die Absorption der SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub>dämpfe — also das Arbeiten im Raume ohne Abzug ermöglicht s. Vogtherr Ch. Z. 27, 988 (1903).

<sup>2)</sup> Zur Zersetzung der Quecksilberaminverbindungen.

## Beispiel:

Wäagegläserchen + Subst.	6.4332	vorgel.	24,5 ccm	$\frac{n}{10}$	Säure
leer	6.2311	zurücktitr.	5.5 "	$\frac{n}{10}$	Lauge
	0.2021	Subst. verbr.	19.0 "	$\frac{n}{10}$	Säure
Gef. % N	13.2	Ber. f. $C_7H_5N$	% N	13.1.	

Durch einen blinden Vorversuch mit einer stickstofffreien Substanz z. B. Zucker prüft man die Abwesenheit von Stickstoff in den verwendeten Materialien <sup>1)</sup>.

Diese Methode ist für eine große Anzahl stickstoffhaltiger Substanzen, wie Nitroderivate, Pyridinderivate usw. nicht ohne weiteres verwendbar.

Sie findet vielmehr ihre Hauptanwendung bei landwirtschaftlichen und solchen technischen Produkten, die neben hohem Kohlenstoffgehalt relativ wenig Stickstoff enthalten (Kohle, Torf usw.)

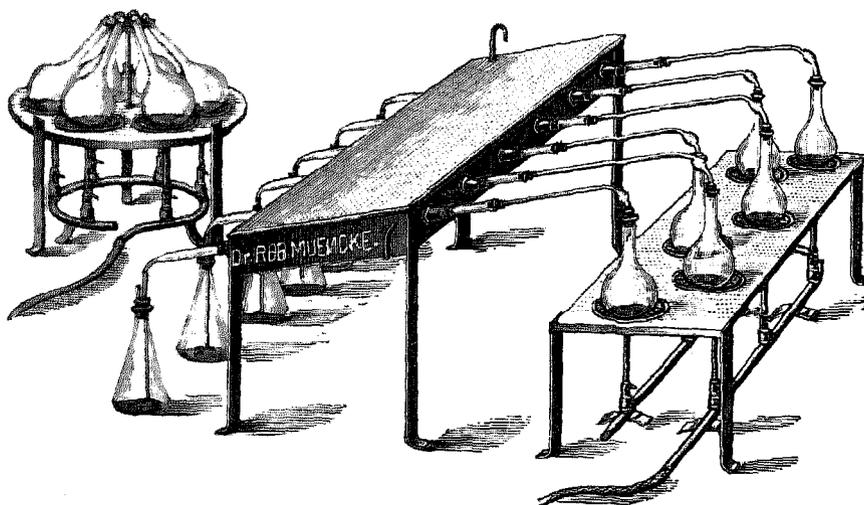


Abbildung 39. Kombiniertes Apparatur für mehrere Bestimmungen.

Für die Laboratorien, welche sich der Kjeldahlschen Methode häufig bedienen, sind verschiedene Zusammenstellungen im Gebrauch <sup>2)</sup>, die es ermöglichen, gleichzeitig eine ganze Reihe von Bestimmungen nebeneinander auszuführen. In Abbildung 39 ist einer der gebräuchlichsten Apparate abgebildet.

Körper mit O:N- oder -N:N-bindungen sind der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl meist erst nach vorausgehender Reduktion dieser Komplexe zu  $NH_3$  zugänglich.

Nach M. Krüger <sup>3)</sup> ist es empfehlenswert, Nitroso, Nitrokörper und ähnliche, mit Zinn und Salzsäure zu reduzieren.

Zuweilen gelingt es, durch Zusatz von Phenol, Salizylsäure und anderen leicht nitrierbaren Stoffen in Nitroverbindungen und Nitraten den Stickstoff in Ammoniak umzusetzen <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Auf Fehler, welche durch Alkalität des für die Kühler und Siederöhren benützten Glases in die Bestimmung hineingetragen werden können, haben Jalowetz C. (1904) II, 1068 sowie Schönwald und Bartelt C. (1905) I, 47 aufmerksam gemacht.

<sup>2)</sup> Ueber spezielle Destillierapparate für das Kjeldahlsche Verfahren vgl. Blanck Ch. Z. 28, 406 (1904). Jos. Schmidt Z. Ang. 20, 2027 (1908).

<sup>3)</sup> B. 27, 1633 (1894) vgl. auch Flamand und Prager B. 38, 559 (1905).

<sup>4)</sup> v. Asbóth C. 1886, 161.

Bei Platinchloriddoppelsalzen versagen alle Modifikationen der Kjeldahl'schen Methode, weil das Platinchlorid leicht Chlor abspaltet, welches einen Teil des Ammoniak in Stickstoff verwandelt.

Über neuere Modifikationen vgl. noch Sørensen und Pedersen, C. (1905) II, 271, Jacob, Z. f. App. 3, 122, Corradi, C. (1908) I, 672.

### c) Bestimmung des Stickstoffes nach Will-Varrentrapp.

*Beim Schmelzen stickstoffhaltiger Substanzen mit Alkali wird durch freiwerdenden Wasserstoff der Stickstoff in Ammoniak übergeführt.*

Will und Varrentrapp benutzen als Alkali den Natronkalk, mit welchem die Substanz gemischt und in einem kurzen Verbrennungsrohr erhitzt wird. Das entweichende Ammoniak wird titrimetrisch bestimmt.

Zur Ausführung benötigt man:

1. ein 55 cm langes an einem Ende zugeschmolzenes Verbrennungsrohr;
2. eine Péligotsche Röhre (s. Abb. 36) oder Will-Varrentrappsche Birne (Abb. 40) oder Absorptionsapparat nach Fresenius (Abb. 41);
3. gepulverten und grobkörnigen Natronkalk, Zucker<sup>1)</sup>, zehntelnormale Säure und Lauge.

Die im Achatmörser pulverisierte Substanz wird in einem geräumigen Wägegläschen abgewogen (0,2—0,3 g) und in diesem mit 0,3 g Zucker und gepulvertem Natronkalk gut durchgeschüttelt.

Man füllt in das Rohr mittels des Kupfertrichters (s. S. 29) zunächst eine Mischung von 0,3 g Zucker mit 6 g gepulvertem Natronkalk, dann eine 12 cm lange Schicht von grobkörnigem, hierauf 3 cm gepulvertem Natronkalk.

Nunmehr läßt man die Substanzmischung folgen, spült das Wägegläschen mit geringen Mengen Natronkalk aus und füllt schließlich das Rohr bis auf wenige Zentimeter vom offenen Ende mit körnigem Natronkalk an. Man verschließt lose mit einem ausgeglühten Asbestpfropf und verbindet das Rohr mittels eines gut schließenden Gummistopfens mit dem Absorptionsapparat.

Letzterer ist mit 25 ccm der zehntelnormalen Säure (aus der Bürette) und etwas Wasser beschickt.

Bei stickstoffreichen Substanzen nimmt man etwa 40 ccm der Säure, da diese immer in großem Überschuß vorhanden sein soll. Man legt das Rohr auf einen kleinen Verbrennungssofen, schiebt zum Schutze des Stopfens eine Asbestplatte über und erhitzt zunächst die vordere Schicht des reinen Natronkalkes zur dunklen Rotglut. Dann wird auch die hintere Schicht des körnigen Natronkalkes erhitzt und nunmehr vorsichtig die Substanz verbrannt. Es soll ein kontinuierlicher, aber nicht zu heftiger Gasstrom entweichen.

Sobald die Entwicklung aufhört, wird das geschlossene Ende des Rohres erhitzt, um durch das daraus entwickelte Kohlendioxyd den Rest des Ammoniaks aus der Röhre zu vertreiben. Die angewandte Menge des Zuckers genügt, um

<sup>1)</sup> Der Zucker liefert beim Verbrennen das zum Austreiben des Ammoniaks notwendige Kohlendioxyd.

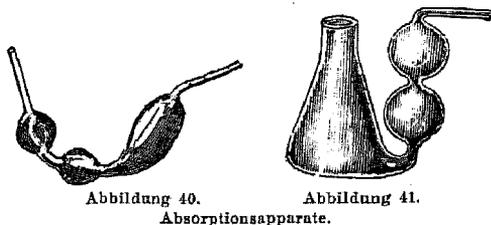


Abbildung 40.

Abbildung 41.

Absorptionsapparate.

15 Minuten lang eine kontinuierliche beliebig zu regulierende Gasentwicklung zu erhalten.

Die Bestimmung dauert etwa 30 Minuten. Man versetzt den Inhalt der Absorptionsröhre mit Methylorange und titriert die unverbrauchte Säure mit zehntelnormaler Lauge zurück.

**Berechnung** s. S. 41.

Die Methode ist für alle Körper brauchbar, welche nicht den Stickstoff an Sauerstoff gebunden haben. Sollten mit dem Ammoniak auch Spuren von alkylierten Ammoniakentweichen, ist dies nicht von Belang, da sie als einwertige Basen wie Ammoniak berechnet werden können.

Nach A. Goldberg<sup>1)</sup> ist die Methode auch für Nitro- und Azoverbindungen brauchbar, wenn man zu dem Natronkalk einen Zusatz von Zinnsulfür macht.

d) Die Methode zur Stickstoffbestimmung nach Dennstedt wird von Herrn Prof. Dennstedt in einem besonderen Abschnitte (S. 80) beschrieben.

Nach v. Konek<sup>2)</sup> läßt sich der Stickstoff in den verschiedensten Klassen organischer Verbindungen durch Verschmelzen mit Natriumsuperoxyd quantitativ zu Salpetersäure oxydieren, die man dann nach Devarda [C. (1897), II 64] bestimmen kann.

Über die Ermittlung des Stickstoffgehaltes in Amidon, Nitrilen, Harnstoffon, Aminosäuren und Biweißkörpern mittels alkalischer Hypochloritlösung vgl. Effront B. 37, 4290 (1904).

Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten und Salpetersäureestern: Wohl u. Poppenberg. B. 36, 676 (1903). Debourdeaux, Bl. [B] 31, 1, 8 (1901).

Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten mittels „Nitron“ vgl. Busch B. 38, 861 (1905).

#### 4. Eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff

ist von Hempel angegeben worden<sup>3)</sup> und beruht auf der Verbrennung der organischen Substanz mit Kupferoxyd in einem evakuierten Rohre. Sie eignet sich besonders zur Analyse von Sprengstoffen. Wasser- und Kohlendioxyd werden wie üblich absorbiert, der Stickstoff wird dagegen in ein Meßrohr gesaugt und über Quecksilber aufgefangen.

Nur Kohlenstoff und Stickstoff in derselben Substanzmenge lassen sich nach der Methode von Fritsch<sup>4)</sup> bestimmen, die eine Kombination der Bestimmung von Kohlenstoff nach Messinger auf nassem Wege (s. S. 33) und der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung darstellt. Die Substanz wird also mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat aufgeschlossen. Der als Dioxyd entweichende Kohlenstoff wird absorbiert und im Kolbenrückstand der Stickstoff, bzw. das Ammoniumsulfat wie auf S. 41 angegeben ist bestimmt.

Sollen dagegen Wasserstoff und Stickstoff gleichzeitig in derselben Portion bestimmt werden, so verfährt man nach Gehrenbeck<sup>5)</sup> so, daß man ein beiderseits offenes Verbrennungsrohr wie zu einer Stickstoffbestimmung, jedoch ohne CO<sub>2</sub>-entwicklungsmaterial<sup>6)</sup>, beschickt und das Rohr am sonst zugeschmolzenen Ende mit einem Gummistopfen verschließt, in dessen Bohrung ein Zweiweghahn steckt. Die eine Gabel desselben ist mit den Trocken-

<sup>1)</sup> B. 16, 2547 (1888).

<sup>2)</sup> Z. Ang. 17, 888 (1904).

<sup>3)</sup> Fr. 17, 409 (1878).

<sup>4)</sup> A. 294, 79 (1896).

<sup>5)</sup> B. 22, 1695 (1889).

<sup>6)</sup> Also in der auf S. 35 beschriebenen Weise.

flaschen eines Kohlensäureapparates (s. Abb. 32 S. 39) verbunden, die andere mit den Trockenflaschen eines Sauerstoff-, bzw. Luftgasometers (s. Abb. 18, S. 23). Am anderen Ende des Verbrennungsrohres steckt in dem Verschlussstopfen ein gewogenes Chlorkalzium-U-rohr, das mit Hilfe eines Sicherheitschlorkalziumrohres an den Stickstoff-sammler angeschlossen ist.

Man führt mit Hilfe der Kohlensäure die Stickstoffbestimmung wie üblich aus und nimmt, falls sich das Stickstoffvolumen im Eudiometerrohr nicht mehr vergrößert, das Azotometer ab. Nunmehr leitet man Sauerstoff bis zur völligen Verbrennung der Substanz, später Luft ein und wägt das Chlorkalziumrohr zurück.

Dauer der Analyse 2 bis 2 $\frac{1}{2}$  Stunden.

### 5. Methoden zur Halogenbestimmung.

Das Halogen läßt sich in organischen Verbindungen in den seltensten Fällen direkt bestimmen.

In wasserlöslichen halogenwasserstoffsäuren Salzen, deren Base mit Salpetersäure und Silbernitrat keine unlöslichen Verbindungen gibt, würde man die Halogenwasserstoffsäure durch Ausfällen mit Silbernitrat ohne weiteres bestimmen können. Säurechloride lassen sich durch verdünnte Laugen umsetzen und auf Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung mit zehntel normalem Silbernitrat titrieren<sup>1)</sup>.

Gewisse Halogenverbindungen haben ferner die Eigenschaft, bei der Behandlung mit alkoholischem Kali ihr Halogen quantitativ an dieses abzugeben, andere (z. B. substituierte Säuren) geben unter dem Einfluß von Wasser und Natriumamalgam das Halogen an das Natrium ab<sup>2)</sup>.

Wieder andere — die Jodalkyle — reagieren mit alkoholischer Silbernitratlösung unter Bildung eines Jodsilberdoppelsalzes, das beim Kochen mit Wasser reines Jodsilber zurückläßt (vgl. Zeisels Methoxybestimmung). Man kann sich dieser Reaktionen in speziellen Fällen zur Bestimmung des Halogens bedienen.

In der Regel ist es aber vorzuziehen bzw. erforderlich, die Substanz vorher aufzuschließen. Hierzu kann eine der im Folgenden beschriebenen Methoden gewählt werden.

#### a) Bestimmung der Halogene nach Carius.

*Die Methode beruht auf der völligen Oxydation der organischen Substanz beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im verschlossenen Glasrohr. Das freigewordene Halogen wird durch zugesetztes Silbernitrat als Halogensilber gebunden und dieses später zur Wägung gebracht.*

Zu dieser Methode sind folgende Gegenstände erforderlich:

1. Ein sogenanntes Bombenrohr aus schwer schmelzbarem Glase. Man stellt es in der Weise her, daß man ein (ungebrauchtes) Verbrennungsrohr von mindestens 1 m Länge in dem Gebläse genau in der Mitte stark erhitzt und nach dem Erweichen zu einem nicht zu dünnen Rohre auszieht. (Abb. 42). Man schneidet dieses in der Mitte durch und hat nunmehr zwei Rohre von 50 cm Länge, die wie folgt weiter bearbeitet werden:

<sup>1)</sup> H. Meyer. M. 22, 109, 415 (1901).

<sup>2)</sup> Kekulé. A. Supl. I, 340 (1861).

Man erhitzt das Rohr da, wo die Verengung beginnt (a) zur hellen Rotglut und läßt unter stetem Drehen des Rohres um sich selbst das Glas zusammenfallen.

Dadurch erhält man eine kräftige aus dickwandigem Glase bestehende Kuppe. Der Rest des Röhrechs wird abgeschmolzen.

Man kühle gut in der leuchtenden Flamme ab. Ist der so hergestellte Boden zum Teil entglast, kann er nicht verwendet werden. Man schmilzt in diesem Falle einen Glasstab an, erhitzt das Rohr ein wenig abseits, zieht von neuem aus und versucht wiederum, eine nicht entglaste Kuppe herzustellen. Die

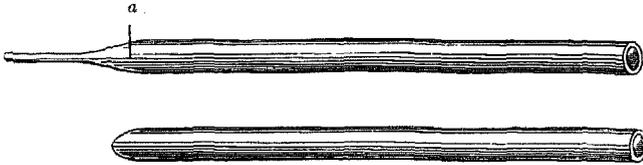


Abbildung 42.  
Herstellung eines Bombenrohres.



Abbildung 43.  
Substanzröhrchen.

Herstellung einer solchen erfordert einige Übung. Leichter gelingt sie bei Anwendung des (bläulichen) Jenenser Glases.

2. Ein Substanzröhrchen aus schwer schmelzbarem Glasrohr. Man zieht ein Glasrohr von 8 mm Durchmesser (käuflich) an einer Stelle im Gebläse aus, schmilzt zu, schneidet es in einer Länge von 7 cm ab und rundet den abgeschnittenen Rand durch Schmelzen ab (Abb. 43).

Hat man kein 8 mm Kaliglasrohr zur Verfügung, kann man sich das Röhrchen auch durch mehrfaches Ausziehen eines Verbrennungsrohres selbst herstellen.

3. Ein Einfülltrichter von etwa 35 cm Länge. Die Methode, zu diesem Zweck ein ausgezogenes Reagensglas zu nehmen, ist nicht empfehlenswert. Besser eignet sich ein mit einer Allonge versehenes Glasrohr mit Hahn. Die Allonge ist zweimal markiert und zwar da, wo sie 1,5 cem und 2 cem Flüssigkeit faßt<sup>1)</sup> (Abb. 44).



Abbildung 44.  
Einfülltrichter.



Abbildung 45.  
Goochtiiegel.

4. Ein Goochtiiegel mit Zubehör. Der Boden desselben wird mit langfaserigem aufgeschlemmten Asbest belegt, der vorher ausgeglüht und mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht worden war (Abb. 45).

5. Festes Silbernitrat und halogenfreie, rauchende Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,52. Eine Probe derselben darf bei starker Verdünnung auf Silbernitratzusatz sich nicht trüben.

6. Ein Bombenofen mit eingesetztem Thermometer und ein eiserner Mantel.

#### Ausführung der Analyse.

Man wägt das Substanzröhrchen leer, bringt mit Hilfe eines schmalen Spatels etwa 0,2 g Substanz hinein und wischt das Röhrchen ab. Dann wägt man wieder.

<sup>1)</sup> Nach den Angaben des Verfassers bei den Verein. Fabr. f. Laboratoriumsbedarf Berlin käuflich.

In das getrocknete Bombenrohr (Abb. 42) bringt man zunächst 0,5 g festes Silbernitrat (bei halogenreichen Substanzen bis 1 g), dann setzt man den Trichter ein und füllt — bei geschlossenem Hahn — rauchende Salpetersäure bis zur oberen Marke (2 ccm) ein<sup>1)</sup>. Nun läßt man durch Öffnen des Hahnes die Säure einfließen, schließt den Hahn wieder und läßt gut abtropfen. Der Trichter wird jetzt so herausgezogen, daß er die Wandungen des Bombenrohres nicht berührt, diese also nicht naß werden. Dann schiebt man das Substanzröhrchen in das geneigte Rohr hinein. Es gleitet bis zu der feucht gewordenen Stelle, wo es haften bleibt. Es ist zweckmäßig, das Röhrchen nicht in die Säure eintauchen zu lassen, da die Dämpfe derselben oft die Substanz angreifen. Man schmilzt vielmehr das schräg gehaltene Rohr im Gebläse zu einer starken Kapillare zu (Abb. 46).



Abb. 46.  
Bombenrohr.

Die Herstellung einer solchen Kapillare erfordert eine größere Geschicklichkeit und wird vor Anstellen des Versuchs an einem Stück Verbrennungsrohr eingeübt (Abb. 47).

Man wärmt das Rohrende zunächst in der leuchtenden Flamme vor und schmilzt ein Stück Glasstab an den Rand des Rohres an.

Nun erhitzt man letzteres etwas unterhalb zur Rotglut und zieht es zu einem nicht zu dünnen Rohre aus. Man bricht die Spitze dieses Rohres ab und verfährt nun weiter so, wie es bei der Herstellung des Bodens beschrieben wurde (S. 46), nur mit dem Unterschiede, daß man, bevor die Rohrwände ganz zusammenfallen, eine möglichst dickwandige Kapillare von 2—3 cm Länge auszieht.

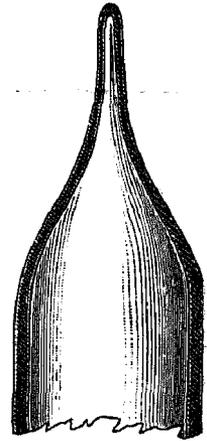


Abbildung 47.  
Dickwandige Kapillare.

Es ist besonders darauf zu achten, daß 1. das Glas an keiner Stelle, besonders nicht an der Kapillare entglast, da letztere dann unbrauchbar ist, 2. keine Glassplitter in das Rohr hineinfallen und 3. die Salpetersäure nicht bei dem Drehen des Rohres in das Substanzröhrchen einfließt.

Man bestreicht die fertige Kapillare mit der rußenden Flamme und läßt sie so langsam abkühlen. Flüssige Substanzen können in gleicher Weise in einem Röhrchen abgewogen werden. Ist die Substanz leicht flüchtig, so verschließt man das Röhrchen durch einen Glasstöpsel, den man sich aus einem Glasstab von der Stärke des inneren Röhrchens (durch Schmelzen und Aufdrücken auf eine Asbestplatte) herstellt (Abb. 48).

Das erkaltete Rohr wird vom Ruß befreit und mit dem Boden zuerst in den eisernen Schutzmantel gesteckt, soweit, daß es mit der Kapillare noch herausragt, dann das Ganze in den Bombenofen geschoben<sup>2)</sup>.

Man wärmt zunächst vorsichtig mit ganz kleinen Flammen an, vergrößert diese nach einiger Zeit und öffnet sie schließlich ganz, wenn man die Maximalleistung des Ofens kennt oder es in der Hand hat, diesen auf eine Maximaltemperatur einzustellen. Man erhitze im allgemeinen etwa drei Stunden auf 250°.



Abb. 48.  
Substanzröhrchen mit Stöpsel.

<sup>1)</sup> F. W. Küster nimmt 18—20 Tropfen. A. 285, 340 (1895).

<sup>2)</sup> Nach Küster (a. a. O.) sollen die Rohre weniger leicht springen, wenn sie vor dem Einlegen in den Ofen in Filtrierpapier gewickelt werden.

Bei schwererzsetzlichen aromatischen Körpern erhitze man fünf bis sechs Stunden auf  $300^{\circ}$ <sup>1)</sup>. Die Zeit des Erhitzens kann auch unterbrochen werden, z. B. über Nacht. Unter Umständen ist es dann vorteilhaft, aus dem erkalteten Rohre vor dem Weitererhitzen erst den Druck herauszulassen<sup>2)</sup>. In gleicher Weise verfährt man, wenn die Substanz so schwer zersetzlich ist, daß sie mehrere Tage erhitzt werden muß (z. B. bei halogenierten Antrachinonen).

Das Herausnehmen und Öffnen des erkalteten Rohres ist eine der gefährlichsten Operationen im Bereiche der organischen Arbeiten und hat schon zu zahlreichen Unglücksfällen Anlaß gegeben. Ein Ungeübter lasse sich den Vorgang stets erst von einem Sachverständigen zeigen!

Man zieht den völlig erkalteten eisernen Mantel aus dem Ofen heraus und sieht zu, ob sich in der Kapillare Flüssigkeit befindet. In diesem Falle zieht man sie zwei oder dreimal durch eine leuchtende Flamme, bis die Flüssigkeit verschwunden ist. Dann hält man die Spitze der Kapillare solange in die Flamme, bis sie sich aufbläht. Unter heftigem Zischen werden die im Rohr komprimierten Gase herausgeschleudert. Man wartet nun ab, bis die Flamme nicht mehr von den ausströmenden Gasen zur Seite geblasen wird. Dann nimmt man das Bombenrohr aus dem Mantel heraus und sieht zu, ob die Substanz auch vollkommen zersetzt ist, d. h. keine Öltröpfchen oder Kristalle, die offenbar organischer Natur sind, unzersetzt zurückgeblieben. In diesem Falle müßte wieder zugeschmolzen und weiter erhitzt werden<sup>3)</sup>.

Dann stellt man das Rohr in ein Wasserbad und läßt es im siedenden Wasser eine halbe Stunde stehen. Dies bezweckt, die Gase und nitrosen Dämpfe zu vertreiben.

Um den Rohrinhalt ausgießen zu können, muß nunmehr der obere Teil des Rohres abgesprengt werden: Man zieht an der betreffenden Stelle einen kräftigen Feilstrich, wischt denselben sauber aus, legt dann das Rohr unterhalb des Striches an die Tischkante an und drückt eine glühende Glasspitze auf den Feilstrich auf. Hierdurch zieht sich ein Sprung rund um das Rohr herum (eventuell wiederhole man die Prozedur), worauf man die Spitze abheben kann.

Jenenser Glas sprengt sich viel schwerer ab und es liegt hier oft die Gefahr nahe, daß Glassplitter in das Rohr gelangen könnten. In diesem Falle umgibt man das Rohr mit zwei mehrfach aufeinandergelegten Streifen feuchten Filtrierpapiers zu beiden Seiten des Feilstriches und erhitzt den zwischen den Streifen freigebliebenen Teil mit einer kleinen Stiehflamme. Das Abspringen tritt dann sicher ein.

Nunmehr spült man sowohl die im abgesprengten Teile befindliche Flüssigkeit, als auch den Rohrinhalt mit destilliertem Wasser in ein geräumiges Becherglas aus. Hierbei vermeide man das Aufschlagen des herausgleitenden Substanzröhrchens auf den Boden des Becherglases, da dieses dadurch zertrümmert wird.

Das Ausspülen des Rohres wird so oft wiederholt, bis alles Halogen-

<sup>1)</sup> Nach Küster (a. a. O.) kann man bei Anwendung von weniger Salpetersäure (20 Tropfen) auf  $320-340^{\circ}$  erhitzen, bedarf aber dann zur Temperaturmessung eines entsprechenden Thermometers.

<sup>2)</sup> Siehe den folgenden Absatz.

<sup>3)</sup> Bei eisenhaltigen Substanzen scheiden sich im Rohre braunrote Körner von  $Fe_2O_3$  aus, bei zinnhaltigen  $SnO_2$ , bei Kali- und Schwefelhaltigen  $K_2SO_4$  usw.

silber daraus entfernt ist. Bei fest ansitzenden Teilchen nehme man einen langen Glasstab mit Gummiring zu Hilfe.

Auch das Wägeröhrchen wird innen und außen gut vom Halogensilber abgespült und dann herausgenommen. Es ist zuweilen durch Bildung von Silbersilikat braun geworden.

Man erhitzt nun das Becherglas auf dem Sandbade eine halbe Stunde lang zum wallenden Sieden, um etwaige Doppelverbindungen von Halogensilber und Silbernitrat zu zersetzen und wägt unterdessen den Gooch tiegel (Abb. 45 S. 46). Dieser ist vorher bei  $120^{\circ}$  im Luftbade zu trocknen.

Die klare heiße Flüssigkeit wird durch den Tiegel gesaugt, wobei das Halogensilber zurückbleibt, dieses wird mehrfach ausgewaschen, und dann der Tiegel wieder bei  $120^{\circ}$  etwa eine Stunde (bis zur Gewichtskonstanz) getrocknet.

Sehr zu empfehlen ist ein Gooch tiegel aus Platin, denn abgesehen davon, daß er nicht zerbrechen kann, ist es auch immer ratsam, ihn vor dem Wägen mehrmals durch die nichtleuchtende Flamme zu ziehen. Beim vorzeitigen Einstellen in den Exsikkator sieht man dann gleich an einem Beschlag an der Innenseite des Deckels, daß der Tiegel noch nicht konstant ist.

Der Tiegel ist nach dem definitiven Wägen gleich wieder zur Aufnahme einer zweiten Menge Halogensilber bereit. Der Vorteil desselben bei mehreren Halogenbestimmungen gegenüber dem Filter liegt deshalb auf der Hand.

Allerdings ist die Möglichkeit genommen, das gewogene Halogensilber von etwaigen Glassplittern zu befreien. Bemerkt man solche beim Umrühren des Halogensilbers im Becherglas, so kann man Chlorsilber in Ammoniak lösen, von den Glassplittern quantitativ abfiltrieren und wieder mit Salpetersäure ausfällen.

Brom- oder Jodsilber können eventuell bei sehr kostbaren Substanzen auf ein Filter gebracht und nach dem Wägen durch verdünnte Schwefelsäure und chemisch reines Zink zu schwammigem Silber reduziert werden, welches letzteres dann abdekantiert und in Salpetersäure gelöst wird. Beim Filtrieren bleiben die Glassplitter zurück und können mit dem Filter verascht, gewogen und vom Gewicht des Halogensilbers abgezogen werden. Hat man jedoch genügend Substanz, so ist die Wiederholung der Analyse empfehlenswerter.

#### Berechnung:

$$\begin{array}{l} \% \text{ Cl} = \text{gef. Ag Cl} \cdot \frac{35.45}{143.38} \cdot \frac{100}{\text{Substanz}} \quad \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Cl}}{\text{Ag Cl}} = 39.313 \\ \% \text{ Br} = \text{gef. Ag Br} \cdot \frac{79.96}{187.89} \cdot \frac{100}{\text{Substanz}} \quad \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Br}}{\text{Ag Br}} = 62.897 \\ \% \text{ J} = \text{gef. Ag J} \cdot \frac{126.85}{234.78} \cdot \frac{100}{\text{Substanz}} \quad \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{J}}{\text{Ag J}} = 73.263 \end{array}$$

#### Beispiel:

Brombestimmung im Bibromanthrazen.

Röhrchen $a^1)$ + Subst.	5.4153	Gooch tiegel nachher	25.0140	
„	leer	5.2171	„ vorher	24.7926
	0.1982 Subst.		0.2214 Ag Br	
Gef. $\%$ Br	47.54	Ber. f. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2$	$\%$ Br 47.62.	

<sup>1)</sup> Es ist zweckmäßig, die Röhrchen mit einem Diamanten zu signieren, sowohl wegen der Kontrolle des Gewichtes, als auch zum Schutze gegen Verwechslungen bei gleichzeitiger Verarbeitung mehrerer Bestimmungen.

Das Bombenrohr kann, obwohl es bei jeder Analyse verkürzt wird, immer wieder benutzt werden, solange es nicht kürzer als 30 cm ist. Das Substanzröhrchen ist ohne weiteres wieder zu verwenden, auch wenn es sich braun gefärbt hat.

### b) Halogenbestimmung nach Liebig.

*Bei dem Aufschließen einer halogenhaltigen organischen Substanz mit gebranntem Marmor (Ätzkalk)<sup>1)</sup> geht das Halogen quantitativ in Halogenkalzium über. Auf diesem Prinzip beruht die Methode von Liebig. Das in Wasser gelöste Halogenkalzium wird durch Silbernitrat gefällt und als Halogensilber gewogen.*

Die Methode hat gegenüber der Cariusschen den Vorteil, daß sie einerseits schneller zum Ziele führt, und andererseits ein Platzen des Schießrohres und dadurch bedingter Verlust an (ev. kostbarer) Substanz ausgeschlossen ist, ebenso wie die Verunreinigung des Halogensilbers durch Glassplitter.

Diesem Vorteil stehen aber die Nachteile gegenüber, daß die Resultate infolge zwar geringer aber unvermeidlicher Fehlerquellen nicht so scharf wie die nach Carius erhaltenen ausfallen und ferner die Operationen die Tätigkeit des Experimentators während der ganzen Zeit vollkommen in Anspruch nehmen.

1. Den erforderlichen Ätzkalk stellt man sich am besten durch intensives Ausglühen von halogenfreiem Marmor (Kalziumkarbonat) in einer Platinschale dar. Steht absolut halogenfreier Marmor nicht zur Verfügung, so bestimmt man in einem aliquoten Teile des vorhandenen den Halogengehalt und verwendet eine genau abgewogene Menge desselben zur Analyse. Das Resultat muß dann entsprechend berechnet werden.

Weiter sind erforderlich:

2. Ein dünnes Glasrohr von etwa 10 mm Durchmesser und 35 cm Länge, das an einem Ende zugeschmolzen und am andern rundgeschmolzen ist.
3. Ein Einfülltrichter, der in obiges Glasrohr paßt.
4. Ein Wägegläschen.
5. Ein kurzer Verbrennungsofen von etwa 40 cm Länge.

Die Substanz wird fein pulverisiert und in das Wägegläschen eingewogen (0,15—0,20 g). Das Rohr wird gereinigt und gut getrocknet, dann senkrecht in ein Stativ eingeklemmt, so daß der aufgesetzte Trichter in gut erreichbarer Höhe liegt. Man füllt nun das Rohr, um sein Fassungsvermögen kennen zu lernen, zu drei Viertel mit dem Kalk an, gibt aber den größten Teil in das Wägegläschen zur Substanz zurück, so daß nur noch etwa 3—4 cm zurückbleiben. Man schüttelt die Mischung im Gläschen gut durch und füllt diese durch den Trichter wieder in das Rohr ein. (Abb. 49).

Das Gläschen wird mehrmals mit so geringen Mengen Kalk ausgespült, daß das Rohr nicht zu voll wird. Man stopft den Kalk gelinde mit einem ausgeglühten Asbestpfropfen fest und klopft eine Rinne durch den ganzen Inhalt hindurch; sodann legt man das Rohr auf den Ofen, unverschlossen mit der Rinne nach oben.

Man erhitzt zunächst den vorderen Teil des Rohres und schreitet mit dem Erhitzen langsam gegen das geschlossene Ende desselben vor.

<sup>1)</sup> Baeyer (B. 38, 1163 Ann. [1905]) zieht Soda dem gebrannten Marmor vor.

Die Substanz soll sich nur ganz langsam zersetzen; bei zu schnellem Erhitzen kommt es oft vor, daß die Substanz durch Verpuffen einen Teil des Kalkes mit dem Asbestpfropfen aus dem Rohre schleudert! Das Erhitzen dauert etwa eine Stunde und muß bis zur hellen Rotglut verstärkt werden. Dann läßt man völlig erkalten.

Der Rohrinhalt wird nun in ein großes, hohes Becherglas, das etwa 400 ccm Wasser enthält, durch vorsichtiges Beklopfen des Rohres ausgeschüttet. Zurückbleibende Reste werden in Wasser und verdünnter chlorfreier Salpetersäure aufgelöst und ausgespült.

Man setzt weiter zur Hauptmenge tropfenweise Salpetersäure zu, achte sorgfältig darauf, daß durch Verspritzung kein Verlust entsteht, vermeide auch einen Überschuß an Säure und filtriert nach völliger Lösung von der unverbrannten Kohle und dem Asbest ab. Das Filter wird quantitativ ausgewaschen, zweckmäßig gleich mit heißem Wasser. Nach Wegscheider<sup>1)</sup> nimmt man zum Auswaschen am besten zunächst eine verdünnte Silbernitratlösung, um die lösende Wirkung des Kalziumnitrats zu verringern.

Das Filtrat wird in der Hitze mit filtrierter Silbernitratlösung ausgefällt.

Man kocht, bis die Lösung klar geworden ist, und filtriert das Halogensilber durch den gewogenen Goochtiiegel (S. 46) ab.

Letzterer wird gründlich ausgewaschen, bei 120° bis zur Gewichtskonstanz (eine Stunde) getrocknet und gewogen.

**Berechnung** s. Seite 49.

Bei der Bestimmung von Jod in jodhaltigen Substanzen bilden sich geringe Mengen Kalziumjodat, und es scheidet sich dann beim Ansäuern zuweilen etwas Jod aus; man versetzt in diesem Falle vor dem Filtrieren mit etwas Natriumbisulfit, um das freie Jod wieder zu binden.

### c) Aufschließung durch Salpeter und Soda oder Ätzkali im Tiegel.

Diese von Volhard<sup>2)</sup> angegebene Methode gestattet, Halogen in nicht flüchtigen Substanzen schnell und sicher zu bestimmen. Man wägt die Substanz in einem geräumigen Porzellantiegel ab, mischt mit etwa der vierzigfachen Menge eines Gemisches von einem Teil wasserfreier Soda und zwei Teilen Salpeter und erhitzt allmählich bis zum ruhigen Schmelzen.

Bei Substanzen, welche durch konzentrierte Kalilauge in der Hitze gelöst oder zersetzt werden, ist es empfehlenswerter, sie im Nickeltiegel mit diesem Reagens unter Zusatz von Salpeter aufzuschließen. Man dampft die mit Kalilauge übergossene Substanz zur Trockne und trägt den Salpeter vorsichtig in kleinen Mengen ein.

Nach dem völligen Aufschließen löst man den erkalteten Tiegelinhalt in Wasser, säuert erst mit Essigsäure, dann mit Salpetersäure an und kocht zur Entfernung der salpetrigen Säure eine halbe Stunde.

Das Halogenalkali kann mit Silbernitratlösung entweder nach Volhard titrimetrisch oder, wie bei der Cariusschen Methode (S. 45) beschrieben wurde, gravimetrisch bestimmt werden.



Abbildung 49.  
Fällung des  
Rohres zur Ha-  
logenbestim-  
mung nach  
Liebig.

<sup>1)</sup> M. 18, 344 (1897).

<sup>2)</sup> A. 190, 40 (1878). Fr. 18, 278 (1879).

Da die Schmelzmethode nicht ohne weiteres und für alle Substanzen brauchbar ist, läßt sie sich nur für spezielle Fälle verwenden, z. B. in halogenarmen aber kohlenstoffreichen Materialien, die mindestens 2—3 g erfordern, also für die Cariussche Methode sich nicht eignen.

Die Methode dürfte aber als veraltet angesehen werden, denn sie wird von der folgenden in jeder Weise überholt.

d) Aufschließung durch Natriumsuperoxyd nach Pringsheim<sup>1)</sup>.

Erforderlich zu dieser Methode sind:

1. ein Stahltiegel mit durchlocthem Deckel und nebenstehender Form (Abb. 50) ( $\frac{2}{3}$  natürlicher Größe);
2. ein Eisendraht;
3. halogenfreies Natriumsuperoxyd.

Substanzen mit 75- und mehr Prozenten Kohlenstoff und Wasserstoff bedürfen der 18fachen, solche von 50—75 % Kohlenstoff und Wasserstoff der 16fachen Menge Natriumsuperoxyd. Substanzen mit 25 bis 50 % Kohlenstoff und Wasserstoff mischt man mit dem halben, solche mit weniger Kohlenstoff und Wasserstoff mit dem gleichen Gewicht einer Substanz, die viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, wie Zucker, Naphthalin usw. und verwendet dann wieder die 16- bzw. 18fache Menge Natriumsuperoxyd.

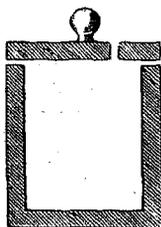


Abbildung 50.  
Stahltiegel mit durchlocthem Deckel.

Zur Bestimmung verfährt man in der folgenden Weise:

Die abgewogene Menge Substanz, etwa 0,2 g wird mit der nach den obigen Angaben berechneten Menge Natriumsuperoxyd in einem Stahltiegel (von der oben angegebenen Form und der eineinhalbfachen Größe) gemengt. Der Tiegel wird in eine Porzellanschale gestellt, die soviel kaltes Wasser enthält, daß er bis zur Marke bedeckt ist. Dann wird die Masse durch Einführen eines glühenden Eisendrahtes durch das im Deckel befindliche Loch entzündet. Darauf wird der Tiegel nebst Deckel in das Wasser gelegt, die Schale schnell mit einem Uhrglas bedeckt und so lange erwärmt, bis das Verbrennungsprodukt bis auf einige Kohlentelchen in Lösung gegangen ist, was sich dadurch zu erkennen gibt, daß keine Sauerstoffblasen mehr aufsteigen. Dann wird der Tiegel entfernt, gewaschen und die filtrierte Lösung in einen Überschuß von schwefliger Säure gegossen, welche die alkalische Flüssigkeit neutralisiert und die in Freiheit gesetzten Halogensäuren und Persäuren, welche durch zu starke Oxydation entstanden sind, ohne Schwierigkeit zu Halogenwasserstoffsäure reduziert. Darauf wird Salpetersäure zugegeben und die jetzt etwa 500 ccm betragende Flüssigkeitsmenge mit Silbernitrat gefällt. Die Salpetersäure hält das schwefligsaure Silber in Lösung. Nach dem Stehen auf dem Wasserbade wird der zusammengeballte Niederschlag abfiltriert, gewaschen und in der gewöhnlichen Weise gewogen.

e) Gleichzeitige Bestimmung von Chlor und Platin nach Wallach.

In Platindoppelsalzen läßt sich das Chlor nicht nach der Cariusschen Methode bestimmen, da die Platinchlorwasserstoffsäure mit dem Silbernitrat

<sup>1)</sup> B. 36, 4244 (1903) und B. 38, 2459 (1905).

reagieren würde. Wallach empfiehlt<sup>1)</sup> folgendes Verfahren, das gleichzeitig zur Bestimmung des Platins dient:

Man wägt die scharf getrocknete Substanz in einer Platinschale ab, löst 0,5—1,0 g Natrium in absolutem Alkohol auf und gibt die Lösung zur Substanz. Dann dampft man den Alkohol größtenteils ein und zündet den Rest in der Schale an. Die verbrannte Masse wird nun über freier Flamme verascht und nach dem Erkalten mit Wasser und verdünnter Salpetersäure extrahiert. Durch Filtrieren kann man das Platin (auf dem Filter) von dem Chlor (im Filtrat) trennen und beide quantitativ bestimmen.

f) Außer den beschriebenen Methoden ist noch eine ganze Reihe weiterer in der Literatur vorhanden, die zur Umgehung der üblichen Cariusschen Methode im Bombenrohr dienen sollen:

Brunner<sup>2)</sup> verwendet Permanganat und konzentrierte Persulfatlösung, um Chlor in Freiheit zu setzen. Letzteres wird jodometrisch bestimmt.

Baubigny und Chavanne<sup>3)</sup> erhitzen jodhaltige Substanzen mit konzentrierter Schwefelsäure, Silbernitrat und Kaliumbichromat auf 150—170°.

Dittrich<sup>4)</sup> kocht die Substanz mit angesäuerter Persulfatlösung.

Klobukowski<sup>5)</sup> verbrennt die Substanz mit Eisenoxyd unter Vorlegen von entwässerter Soda.

Brügelmann<sup>6)</sup> glüht im Sauerstoffstrom unter Vorlegen von gekörntem Kalk, während Dennstedt bei Chlor und Brom Bleisuperoxyd, bei Jod molekulares Silber vorlegt<sup>7)</sup>.

Vaubel und Scheuer<sup>8)</sup> zersetzen die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure und leiten die entweichende Halogenwasserstoffsäure in Silbernitratlösung.

Über andere Methoden vgl. Sauer<sup>9)</sup>, Claësson<sup>10)</sup>, Weidel und von Schmidt<sup>11)</sup>, Fahlberg und Iles<sup>12)</sup>, Zulkowsky und Lepez<sup>13)</sup>, Longi<sup>14)</sup>, Valeur<sup>15)</sup>, Petersen<sup>16)</sup> u. Pozzi-Escot<sup>17)</sup>, Moir<sup>18)</sup>, Stepanow<sup>19)</sup>. Einzelne dieser Methoden sind von Sherman<sup>20)</sup> einer kritischen Nachprüfung unterzogen worden. (Meyer-Jacobson, Lehrbuch I 1, S. 32.)

*Für besonders genaue Analysen oder bei Untersuchung von Stoffen,*

<sup>1)</sup> Fr. 22, 269 (1883). B. 14, 753 (1881).

<sup>2)</sup> Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 35, 280 (1897).

<sup>3)</sup> Compt. rend. 136, 1197 (1903).

<sup>4)</sup> B. 36, 3386 (1903).

<sup>5)</sup> B. 10, 290 (1877).

<sup>6)</sup> Fr. 15, I (1876) und 16, I (1877).

<sup>7)</sup> Näheres siehe S. 80.

<sup>8)</sup> Ch. Z. 30, 167 (1906). Vgl. hierzu Bianchi C. (1907) I 664.

<sup>9)</sup> Fr. 12, 32 und 178 (1873).

<sup>10)</sup> Fr. 22, 177 (1883). B. 19, 1910 (1886), 20, 3065 (1887).

<sup>11)</sup> B. 10, 1131 (1877).

<sup>12)</sup> B. 11, 1187 (1878).

<sup>13)</sup> M. 5, 537 (1884), 6, 447 (1885).

<sup>14)</sup> G. 28, II 247 (1898).

<sup>15)</sup> C. r. 129, 1265 (1899). Bl. [3] 23, 82 (1900).

<sup>16)</sup> Fr. 42, 406 (1903).

<sup>17)</sup> C. (1904), II. 62.

<sup>18)</sup> Fr. Ch. S. 22, 261. C. (1907) I, 299. C. (1908) I, 1210.

<sup>19)</sup> B. 39, 4056 (1907).

<sup>20)</sup> Am. Soc. 24, 1100 (1902).

welche nur wenig Halogen enthalten, ist zu beobachten, daß Chlorsilber in Wasser etwas löslich ist. Nach W. Roth<sup>1)</sup> löst

1 l Wasser bei 18° 1,5 mg  
 „ 34° 2,8 „ AgCl.

g) Enthält die Substanz Chlor und Brom, so fällt man beide als Silber-  
 salz und verdrängt in üblicher Weise das Brom durch einen Chlorstrom<sup>2)</sup>. Ebenso  
 verfährt man bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlor und Jod.

Ist Jod und Brom vorhanden, so löst man das gewogene Gemisch  
 AgBr + AgJ in wenig überschüssiger Natriumthiosulfatlösung, fällt das Silber  
 mit Schwefelammon und dampft das Filtrat mit Schwefelsäure ein, glüht schwach  
 und titriert dann das Jod in der in Wasser aufgelösten Schmelze mit viel über-  
 schüssiger Eisenchloridlösung und Thiosulfatlösung<sup>3)</sup>.

Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Chlor, Brom  
 und Jod in organischen Substanzen sind ebenfalls mehrfach<sup>4)</sup> beschrieben  
 worden.

Der Nachweis und die Bestimmung von Fluor kann nicht durch die  
 für die übrigen Halogene beschriebenen Methoden erfolgen, da diese meist auf  
 der Ausscheidung des unlöslichen Silbersalzes beruhen, das Fluorsilber aber  
 löslich ist<sup>5)</sup>.

## 6. Bestimmung des Schwefels.

*Der Schwefel wird in organischen Verbindungen stets in Form von  
 schwefelsaurem Barium bestimmt.* Liegt er schon als Schwefelsäure vor — z. B. in  
 Sulfaten organischer Basen — kann man in den meisten Fällen die wässrige Lösung  
 derselben direkt nach dem Ansäuern mit Chlorbarium fällen; in allen übrigen  
 Fällen muß die Substanz zunächst aufgeschlossen werden. Das Aufschließen kann  
 auf nassem oder trockenem Wege erfolgen, muß aber stets soweit geführt werden,  
 daß auch wirklich aller Schwefel vollkommen in Schwefelsäure verwandelt ist,  
 was in manchen Substanzen einige Schwierigkeiten bereitet. Von diesen beiden  
 Bestimmungsarten grundsätzlich verschieden ist eine dritte, welche sich auf die  
 Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom gründet.

Bei dem Schmelzen im offenen Tiegel usw. ist stets auf  
 den Schwefelgehalt des Leuchtgases Rücksicht zu nehmen  
 (blinder Versuch).

### a) Aufschließen auf nassem Wege.

#### 1. Methode von Carius.

Diese stets anwendbare Methode beruht auf der völligen Oxydation der  
 Substanz mittels rauchender Salpetersäure im Bombenrohr und erfordert also  
 die gleichen Materialien wie sie auf S. 46 für die Halogenbestimmung nach  
 Carius angeführt sind. Nur das Silbernitrat ist in diesem Falle überflüssig,

<sup>1)</sup> Z. Ang. 17, 716 (1904).

<sup>2)</sup> Fresenius Quant. Analyse, 6. Auflage I, 655.

<sup>3)</sup> Siehe Lehrbuch v. Miller-Kilian, 4. Auflage (1900) 468.

<sup>4)</sup> Jannasch, Koelitz, Z. a. Ch. 15, 66, 68 (1897). Baubigny, Chavanne G. r. 136  
 1197 (1903), 138, 85 (1904). Bl. [3] 31, 396 (1904).

<sup>5)</sup> Eingehendes über die Bestimmung von Fluorverbindungen siehe Vaubel: Phys.  
 u. chem. Methoden II, S. 34 ff.

falls man nicht eine gemeinsame Bestimmung von Halogen und Schwefel in derselben Substanzmenge ausführen will (siehe später S. 56).

Ein Bombenrohr wird mittels des Einfülltrichters mit 1,5 ccm rauchender Salpetersäure beschickt. Nach vorsichtigem Herausnehmen des Trichters wird das Substanzröhrchen mit der eingewogenen Substanz (etwa 0,2 g) hineingeschoben.

Das Rohr wird nun zu einer Kapillare zugeschmolzen (S. 47) und im Bombenofen mindestens drei Stunden auf annähernd 300° erhitzt.

Nach dem Erkalten wird wieder zunächst die Flüssigkeit aus der Kapillare durch Anwärmen herausgebracht und dann mit größter Vorsicht der Druck herausgelassen. Man überzeuge sich, ob die Substanz auch vollkommen zersetzt ist. Wenn die Substanz keine anorganischen, unlösliche Sulfate bildende Bestandteile enthält, muß der Rohrinhalt eine klare Lösung sein.

Man vertreibt nun zunächst wieder durch Einstellen des Rohres in ein siedendes Wasserbad die braunen Dämpfe, sprengt die Spitze, wie auf S. 48 beschrieben, ab und stellt die Röhre wieder in das Wasserbad zurück.

Da es notwendig ist, die Salpetersäure zu verjagen, um die Bildung von Bariumnitrat einzuschränken, läßt man das Rohr im siedenden Wasserbade, bis sein Inhalt fast verdampft ist.

Der Rest wird quantitativ in ein geräumiges Becherglas gespült. Auch vergesse man nicht, die abgesprengte Spitze auszuspülen.

Nachdem man von etwaigen Glassplittern zuvor abfiltriert hat, wird die mit wenig Salzsäure versetzte Lösung zum Sieden erhitzt und mit filtrierter siedender Chlorbariumlösung in nicht zu großem Überschuß ausgefällt. Man hält die Flüssigkeit noch so lange im Sieden, bis sich der Bariumsulfatniederschlag unterhalb der klaren Lösung vollkommen abgesetzt hat.

Wenn möglich lasse man noch über Nacht stehen. Dann dekantiert man durch ein Barytfilter ab, überzeuge sich, daß das Filtrat auch mit Chlorbarium keinen Niederschlag mehr gibt, wechselt dann das Becherglas unter dem Filter und spült das Bariumsulfat auf das Filter. Sollte das Filtrat trübe durchlaufen, wird es nochmals filtriert bis es klar ist. Man wäscht dann mit heißem Wasser so lange aus, bis eine Probe nicht mehr mit Schwefelsäure reagiert.

Das noch feuchte Filter wird herausgenommen, zusammengeklappt und in einem gewogenen Platintiegel bei möglichst niedriger Temperatur verascht.

Eine Reduktion des Bariumsulfats ist dabei nicht zu befürchten. Man glüht dann mit voller Flamme solange, bis der Tiegelinhalt vollkommen weiß ist, hält den Tiegel auch eine kurze Zeit über die Gebläseflamme und läßt ihn im Exsikkator erkalten.

#### Berechnung:

$$\% \text{ S} = \text{gef. BaSO}_4 \cdot \frac{32.06}{233.46} \cdot \frac{100}{\text{Substanz}}$$

$$\log \text{ des Faktors } \frac{\text{S}}{\text{BaSO}_4} = 13.775.$$

#### Beispiel:

Bestimmung von Schwefel in Sulfanilsäure:

Röhrchen a	+	Subst.	5.4241	Tiegel	+	BaSO <sub>4</sub>	12.4485
"		leer	5.2171	"		leer	12.1704
			0.2070 g Subst.				0.2781 g BaSO <sub>4</sub>
		Gef. % S	18.45	Ber. f. C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NSO <sub>3</sub>		% S	18.50

Sollte durch mitgerissenes Bariumchlorid der Gehalt an Schwefel zu hoch gefunden sein, kann man den Tiegelinhalt mit Wasser und Salzsäure digerieren und so das Chlorbarium extrahieren.

Bei zu niedrig gefundenem Gehalt versuche man das Abrauchen des Tiegelinhalts mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure.

Ist — bei Substanzmangel — die gleichzeitige Bestimmung von Schwefel und Halogen in derselben Substanzmenge erwünscht, verfährt man wie bei der Halogenbestimmung, d. h. erhitzt im Rohr mit Salpetersäure und Silbernitrat (S. 45). Das Halogensilber wird durch ein Filter filtriert und Filtrat und Waschwasser gesammelt. Sie enthalten die Schwefelsäure, die nunmehr mit halogenfreiem Bariumnitrat<sup>1)</sup> in ganz verdünnter Lösung gefällt wird.

Daß der Schwefel in organischen Substanzen nach Carius nicht vollständig in Schwefelsäure verwandelt wird, ist nur selten beobachtet worden<sup>2)</sup>. Gabriel hatte eine solche Substanz in Händen und mußte zur völligen Oxydation derselben so verfahren, daß er den Rohrinhalt mit Pottasche neutralisierte und verdampfte. Der Rückstand wurde mit Soda und Kaliumchlorat verschmolzen.

In ähnlicher Weise bestimmte Henriques<sup>3)</sup> den Schwefel in Materialien pflanzlichen Ursprungs, indem er die Substanz in einem kleinen Porzellanschälchen mit rauchender Salpetersäure zerstörte, dann zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Soda und Salpeter verschmolz.

2. Eine weitere Methode, den Schwefel auf nassem Wege zu oxydieren ist von Messinger<sup>4)</sup> angegeben und beruht auf der Zerstörung der Substanz durch Kali und Permanganat in wäßriger Lösung. Die Methode führt jedoch nicht bei allen Substanzen zum Ziel.

3. Schließlich sei noch die Methode von Edinger<sup>5)</sup> erwähnt, welche auf der Oxydation der (nicht flüchtigen) Substanz mittels wäßriger Natrium-superoxydlösung in Platingefäßen basiert.

## b) Aufschließen auf trockenem Wege.

### 1. Oxydation mit Kaliumhydroxyd und Salpeter nach Liebig.

0,2—0,3 g Substanz — bei schwefelarmen Verbindungen entsprechend mehr — werden in einem Silbertiegel mit einer Mischung von acht Teilen Kaliumhydroxyd und einem Teil Kaliumnitrat zusammengeschmolzen und unter Umrühren mit einem Platin oder Silberspatel allmählich stärker erhitzt, bis die Schmelze farblos geworden ist. Man läßt dann erkalten, löst die Schmelze in Wasser, filtriert und fällt im schwach angesäuerten Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbarium.

Flüssige Substanzen wägt man im Glaskügelchen ab, und nimmt die Oxydation in einem einerseits zugeschmolzenen Verbrennungsrohr vor.

Die Füllung des Rohres geschieht mit Hilfe des Kupfertrichters in der

<sup>1)</sup> Halogenhaltiges Bariumnitrat wird vorher mit Silbernitrat ausgefällt und filtriert.

<sup>2)</sup> Trzcziński. B. 16, 2837 (1888). Gabriel. B. 22, 1154 (1889).

<sup>3)</sup> Fr. 40, 48 (1901).

<sup>4)</sup> B. 21, 2914 (1888).

<sup>5)</sup> Fr. 34, 362 (1895) und Ch. Z. 19, 2041 (1895) siehe auch Modrakowski, H. 38, 564 (1908).

schon mehrfach beschriebenen Weise (S. 50). Man stellt sich ein Gemisch von entwässerter Soda und Salpeter her, füllt eine kurze Schicht desselben in das Rohr und läßt das Kügelchen mit der Spitze zuerst nachgleiten. Durch Einwerfen eines Glasstäbchens wird das Kügelchen zerbrochen. Dann füllt man das Rohr mit dem Alkaligemisch nahezu an, klopft eine Rinne und erhitzt in der auf S. 50 beschriebenen Weise, an dem vorderen Teil des Rohres beginnend. Erst wenn dieser Teil des Rohres glüht, schreitet man gegen die Substanz vor und verbrennt diese mit aller Vorsicht. Der Inhalt des Rohres wird nach dem Erkalten in Wasser und wenig Salzsäure gelöst und im Filtrat die Schwefelsäure gefällt.

Die Oxydation kann durch Zusatz von Kaliumchlorat zur Schmelze noch verstärkt werden.

Eine im Prinzip ähnliche Methode, die aber nur beschränkt brauchbar ist, besteht darin, daß man die Substanz zunächst mit reinem Alkali erhitzt, dann zwei Volumen Wasser zusetzt und Chlor einleitet. Man vertreibt dann den Überschuß von Chlor durch Erhitzen, säuert an, filtriert und fällt mit Chlorbarium.

Auch durch Glühen der Substanz mit Ätzkalk, welcher mit Kalziumnitratlösung abgelöscht wurde<sup>1)</sup>, kann der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert werden; ferner auch durch Quecksilberoxyd<sup>2)</sup>.

Neuere Methoden vgl. Sadtler, C. 1905 II, 1381; Schiff, C. 1906 II, 1519, Fr. 45, 571 (1906); Berry, Chem. N. 94, 188, C. 1906 II, 1870.

## 2. Oxydation mit Natriumsuperoxyd.

von Koneck hat gezeigt<sup>3)</sup>, daß man mit festem Natriumsuperoxyd den Schwefel quantitativ bestimmen kann. Er verpuffte das Gemisch der schwefelhaltigen Substanz mit Natriumsuperoxyd in der kalorimetrischen Bombe.

Bei vorsichtigem Operieren kann man die Oxydation auch im bedeckten Stahltiegel vornehmen in der Weise, wie sie für die Bestimmung von Halogen S. 52 beschrieben wurde.

3. Nach v. Asboth<sup>4)</sup> werden 0,2—0,5 g der Substanz mit genau 10 g kalzinierter Soda und 5 g Natriumsuperoxyd gemischt und die Mischung mittels einer kleinen Flamme erwärmt, so daß der Tiegel von derselben nicht berührt wird. Später erhitzt man stärker, bis die Schmelze dünnflüssig geworden ist. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen und das Filtrat mit bromhaltiger Salzsäure bis zum Verschwinden des Bromgeruchs gekocht. Die Lösung ist dann zur Fällung mit Chlorbarium geeignet.

## c) Methoden der Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrome.

In Verbindungen, welche sich nach der Carius'schen Methode nicht völlig oxydieren lassen und sich auch zu einer Schmelze nicht eignen, bestimmt man den Schwefel zweckmäßig durch Überführung in Kalziumsulfat, indem man die mit reinem Kalk gemischte Substanz in einem einerseits zu einer Spitze ausgezogenen Verbrennungsrohr unter Überleiten eines Sauerstoffstroms erhitzt.

<sup>1)</sup> de Koninck und Nihoul. B. 27, Ref. 804 (1894).

<sup>2)</sup> Russel. Soc. 7. 212 (1854).

<sup>3)</sup> Z. Ang. 16, 518 (1903).

<sup>4)</sup> Ch. Z. 19, 2040 (1895).

Der Rohrinhalt wird dann in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Chlorbarium gefällt.

1. Nach der Methode von Brügelmann<sup>1)</sup> wägt man die Substanz in einem Schiffchen ab und verbrennt im Sauerstoffstrom unter Vorlegung von gekörntem Kalk.

2. Zulkowsky und Lepéz<sup>2)</sup> verbrennen die Substanz in einem zur Hälfte mit platinierterm Quarz gefüllten Rohr im Sauerstoffstrom und absorbieren die Verbrennungsprodukte in einer mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung oder Bromlauge beschickten Vorlage.

3. Dieser Methode ähnlich ist die von Weidel und v. Schmidt angegebene<sup>3)</sup>, welche auf dem Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrom in einem zum Teil mit Platinschwamm oder platinierterm Asbest gefüllten Rohre beruht.

Dennstedt (S. 79) verbrennt die Substanz ebenfalls im Sauerstoffstrom mit Platin als Kontaksubstanz und fängt das entweichende Schwefeldi- und -trioxyd in mit Bleisuperoxyd oder auch kalzinierter Soda beschickten Schiffchen auf<sup>4)</sup>.

Neuere Methoden zur Bestimmung von Schwefel<sup>5)</sup> 1. in Brennstoffen und bituminösen Körpern: Reitlinger, C. (1902) II, 610; Nowicki, C. (1903) II, 1209; Schillbach, Z. Ang. 16, 1080 (1903); Pennoek u. Morton, Am. Soc. 25, 1205 (1903); Graefe, Z. Ang. 17, 616 (1904); 2. in Pflanzenmaterial, Eiweißstoffen u. dgl.; Barlow, C. (1904) I, 118; 3. in Leim: Krummacher, C. (1903) II, 1301; 4. in vulkanisiertem Kautschuk und ähnlichen Produkten: Alexander, C. (1904) II, 365; Esch, Ch. Z. 28, 200 (1904); C. (1904) II, 365; Bay, C. r. 146, 333; C. (1908) I, 1085.

## 7. Bestimmung des Phosphors und Arsens.

*Phosphor und Arsen werden durch die gleichen Methoden bestimmt, wie sie für die Schwefelbestimmung gebräuchlich sind.*

a) Man zersetzt die phosphor- oder arsenhaltigen Substanzen am sichersten im Bombenrohr nach Carius (siehe S. 46). Wenn die Substanz kein Erdalkali oder Schwermetall enthielt, übersättigt man ohne weiteres mit Ammoniak und Magnesianixtur. Im andern Falle behandelt man zunächst die verdünnte, salpetersaure Lösung mit Ammoniummolybdat.

Die Methode von Carius versagt zuweilen bei sehr resistenten Substanzen. Man neutralisiert in diesem Falle die salpetersaure Lösung mit Soda, verdampft und schmilzt den Rückstand mit Ätzkali (Methode Liebig, S. 56).

b) Ist die Substanz nicht flüchtig, erhitzt man sie in einem Erlenmeyerkolben mit etwa 5 cem konzentrierter Salpetersäure<sup>6)</sup> und fügt nach und nach 2—3 g gepulvertes Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Violettfärbung hinzu. Man erhitzt noch so lange, bis keine Stioxyde mehr entweichen. Dann läßt man erkalten und fügt zur Lösung des Braunsteins tropfenweise 10 % ige Kaliumnitritlösung hinzu, bis die Flüssigkeit vollkommen klar wird.

Man kocht noch einmal auf und versetzt mit Molybdänlösung. Der Molybdänniederschlag wird sehr sorgfältig ausgewaschen und dann wieder in Ammoniak gelöst. Man fällt nunmehr mit Magnesianixtur.

<sup>1)</sup> Fr. 15, 1 (1876) 16, 1 (1877).

<sup>2)</sup> M. 5, 537. Fr. 24, 613 (1885).

<sup>3)</sup> B. 10, 1131 (1877).

<sup>4)</sup> Näheres siehe S. 79.

<sup>5)</sup> Aus Meyer-Jacobson, Lehrbuch I 82.

<sup>6)</sup> Marie, C. r. 129, 766 (1899).

Das gefällte Magnesiumammoniumphosphat(arsenat) wird in beiden Fällen durch Glühen in Pyrophosphat(arsenat) verwandelt und als solches gewogen.

Statt dessen kann die Phosphorsäure (Arsensäure) auch durch Titration mit Uranylacetat in saurer Lösung bestimmt werden.

c) Eine seltener angewandte Methode ist die von Messinger<sup>1)</sup>. Sie beruht auf der Oxydation der Substanz mit Chromsäure und Schwefelsäure in einem Kölbchen mit Rückflußkühler. Diese Arbeitsweise eignet sich ebenfalls zur Bestimmung von Arsen und Antimon und liefert angeblich auch bei solchen Substanzen gute Resultate, welche nach der Carius'schen Methode allein nicht analysiert werden können.

#### Berechnung:

$$\% \text{ P} = \text{gef. Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \frac{62}{222.7} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} \quad \text{log. d. Fakt. } \frac{\text{P}_2}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 44.463.$$

$$\% \text{ As} = \text{gef. Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot \frac{150}{310.7} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} \quad \text{log. d. Fakt. } \frac{\text{As}_2}{\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7} = 68.372.$$

### 8. Bestimmung von Metallen.

Die quantitative Bestimmung von Metallen in organischen Verbindungen richtet sich bei unbekanntem Körper nach den Ergebnissen der qualitativen Analyse, bei bekannten, z. B. synthetisch dargestellten Salzen, nach der Natur des angewandten Metalles.

Zuweilen läßt sich bei löslichen Salzen das Metall durch ein quantitatives Fällungsmittel aus der Lösung niederschlagen, doch ist diese Arbeitsweise wegen der durch den organischen Rest meist hervorgerufenen Komplikationen nicht allgemein brauchbar und zuverlässig. Die Zerstörung dieses organischen Restes ist deshalb in den meisten Fällen vorzuziehen.

#### a) Allgemeines.

Bei Anwesenheit der flüchtigen Metalle Arsen, Antimon, Kadmium, Quecksilber, Zink, Zinn und anderen zerstört man die organische Verbindung durch Erhitzen derselben mit rauchender Salpetersäure im Bombenrohr. Da diese Methode ganz allgemein und für alle Metalle brauchbar ist, so wendet man sie stets dann an, wenn mehrere Metalle in der Substanz vorhanden sind. In dem mit Wasser verdünnten Rückstande trennt und bestimmt man dann die Metallbestandteile in der Weise, wie es die anorganische Analyse fordert. Arsen und Antimon sind als Säuren gelöst, Kadmium, Quecksilber und Zink als Nitrate. Zinn ist als unlösliche Metazinnssäure vorhanden. Ist Eisen vorhanden, bildet auch dieses z. T. unlösliches  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Ist das Oxyd des Metalls glühbeständig,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , so dampft man das abgewogene Salz im Tiegel mit rauchender Salpetersäure ein und glüht die zurückbleibende Masse anhaltend, eventuell auf dem Gebläse.

Einzelne nicht flüchtige Metalle, wie Eisen und Mangan, Kobalt und Nickel, Chrom und Aluminium, Kupfer, Magnesium und andere, deren Oxyde beim Glühen an der Luft beständig sind, bestimmt man dadurch, daß man die

<sup>1)</sup> B. 21, 2916 (1888).

abgewogene Substanz im Platintiegel vorsichtig verkohlt, einäschert, die Asche mit Salpetersäure durchfeuchtet, letztere abraucht und den Rückstand zuletzt auf dem Gebläse glüht. Die Operation muß mehrmals wiederholt werden.

Man wägt entweder das Oxyd als solches oder reduziert es im Wasserstoffstrom (Kobalt und Nickel) und wägt das Metall.

Enthält die Substanz Halogen, so beschränkt sich die Anwendung dieser Methode nur auf solche Metalle, deren Halogenide nicht zum Teil flüchtig sind<sup>1)</sup>.

Verbindungen der Metalle, deren Sulfate glühbeständig sind, werden auf Zusatz von reiner destillierter Schwefelsäure verascht und als Sulfate gewogen. Auf diese Weise lassen sich die Alkalien, alkalische Erden und Blei bestimmen.

Die Edelmetalle bleiben beim Veraschen ihrer Verbindungen und Glühen als solche zurück. Halogenhaltige Silbersalze verlangen jedoch eine besondere Bestimmungsmethode (s. S. 62).

## b) Spezielles.

### 1. Bestimmung von Kalzium, Strontium oder Barium.

0,2 bis 0,3 g der organischen Substanz, welche eines der drei obigen Metalle enthält, werden in einem Platintiegel oder auch Porzellantiegel (dessen Deckel dann aber zweckmäßig gesondert gewogen wird) eingewogen und mit drei bis fünf Tropfen reiner destillierter Schwefelsäure durchfeuchtet. Man raucht unter dem Abzug zunächst auf einer Asbestplatte ab, später über einer ganz kleinen, freien Flamme. Da die Masse zuweilen spritzt, ist der Deckel (lose) aufzusetzen.

Wenn keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen, wird der Tiegel und der Deckel bis zur Rotglut erhitzt und so lange geglüht, bis der Inhalt rein weiß ist.

#### Berechnung:

$$\begin{aligned} \% \text{Ca} &= \text{gef. CaSO}_4 \cdot \frac{40}{136.1} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} & \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Ca}}{\text{CaSO}_4} &= 46833, \\ \% \text{Sr} &= \text{gef. SrSO}_4 \cdot \frac{87.6}{183.7} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} & \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Sr}}{\text{SrSO}_4} &= 67849, \\ \% \text{Ba} &= \text{gef. BaSO}_4 \cdot \frac{137.4}{233.5} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} & \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Ba}}{\text{BaSO}_4} &= 76977. \end{aligned}$$

#### Beispiel:

Bestimmung von Kalzium in Kalziumformiat.			
Tiegel + Subst.	21.4757	Tiegel + CaSO <sub>4</sub>	21.4855
" leer	21.2136	" leer	21.2136
	0.2621 g Subst.		0.2719 g CaSO <sub>4</sub>
Gef. % Ca	30.51	Ber. f. C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ca % Ca	30.77.

### 2. Bestimmung von Blei.

Diese geschieht am bequemsten wie oben unter b) 1. für Kalzium angegeben wurde. Die Methode eignet sich auch für den Fall, daß es sich um die Analyse von komplizierten — halogen — schwefel- oder stickstoffhaltigen Bleisalzen handelt.

<sup>1)</sup> Siehe Bestimmung des Kupfers S. 63.

Das Bleisulfat darf nicht zu intensiv geglüht werden.

Die Methode von Polis<sup>1)</sup> zur Oxydation der in Vitriolöl gelösten oder suspendierten Substanz mittels Permanganat und Bestimmung des Bleis als Sulfat erweist sich im Vergleich mit der erstgenannten Methode zu kompliziert, als daß ihre praktische Anwendung befürwortet werden könnte<sup>2)</sup>.

In dem speziellen Falle, daß es sich um die Analyse solcher schwefelhaltiger Bleisalze handelt, welche mehr als ein Atom Schwefel auf ein Atom Blei enthalten, kann man mit Vorteil die Bleibestimmung mit derjenigen des Schwefels nach Carius vereinigen. Den eventuellen nicht an Blei gebundenen Rest von Schwefelsäure fällt man im Filtrat vom Bleisulfat mit Chlorbaryum.

### Berechnung:

$$\% \text{Pb} = \text{gef. PbSO}_4 \cdot \frac{206.9}{303} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} \quad \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Pb}}{\text{PbSO}_4} = 83438.$$

### 3. Kalium, Natrium und Ammonium.

werden ebenfalls in der Weise bestimmt, daß man die Verbindung in einem hohen Platintiegel mit drei bis fünf Tropfen Schwefelsäure befeuchtet, besonders vorsichtig und langsam abraucht (eine bis zwei Stunden) und den Rückstand glüht. Das zurückbleibende Pyrosulfat wird durch kurzes Glühen über dem Gebläse in Sulfat verwandelt.

Schmelzendes Alkalisalz umhüllt oft einzelne Kohleteilchen und schützt sie dadurch vor dem Verbrennen. Ist deshalb der Rückstand noch nicht rein weiß, setzt man noch einige Tropfen Schwefelsäure und zwei Tropfen konzentrierter Salpetersäure zu und wiederholt das Abrauchen.

Explosive Kalisalze zersetzt man durch Übergießen mit verdünnter Schwefelsäure; man dampft dann erst ein und erhitzt langsam zum Glühen<sup>3)</sup>.

### Berechnung:

$$\% \text{K} = \text{gef. K}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{78.3}{174.4} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} \quad \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{K}_2}{\text{K}_2\text{SO}_4} = 65231,$$

$$\% \text{Na} = \text{gef. Na}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{46.1}{142.2} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} \quad \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Na}_2}{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 51092.$$

Zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes eines Salzes destilliert man dasselbe mit Natronlauge und bestimmt im Destillat das Ammoniak titrimetrisch (s. S. 41 [bei Kjeldahl]), falls man nicht eine Stickstoffbestimmung durch Verbrennung nach Dumas vorzieht.

### 4. Bestimmung von Silber.

Halogenfreie, nicht explosive Silbersalze, auch solche, die Schwefel und Stickstoff enthalten, hinterlassen beim Glühen metallisches Silber ohne Verlust; die schwefelhaltigen erfordern jedoch, wie Salkowski<sup>4)</sup> gezeigt hat, Erhitzen bis zum Schmelzen.

<sup>1)</sup> B. 20, 718 (1887); vergleiche ebenda 19, 1024 (1886).

<sup>2)</sup> B. 41, 838 (1908).

<sup>3)</sup> E. Fischer, A. 199, 308 (1879).

<sup>4)</sup> B. 26, 2497 (1898), vgl. auch B. 35, 2050 (1902).

Man wägt also die Substanz in einen Porzellantiegel ein, setzt den gewogenen Deckel auf und verascht über ganz kleiner freier Flamme eine bis zwei Stunden lang. Später glüht man die Kohle weg, erhitzt bei Anwesenheit von schwarzem Schwefelsilber kurze Zeit auf dem Gebläse und wägt das zurtückbleibende Silber.

Die Bestimmung von Silber in halogenhaltigen Salzen wird am bequemsten durch Erhitzen mit Salpetersäure im Bombenrohr ausgeführt. Doch ist dafür zu sorgen, daß das Silber stets einen geringen Überschuß an Halogen im Rohr vorfindet, da sonst ein Teil des Silbers als Silikat — besonders beim Erhitzen auf hohe Temperatur — im Glas gebunden werden kann<sup>1)</sup>.

Man wägt die Silberverbindung in einem Substanzröhrchen (s. S. 46) ab und füllt in das Bombenrohr 2 cem rauchende Salpetersäure. Falls die Substanz auf je ein Atom Halogen ein Atom Silber enthält, gibt man in das Substanzröhrchen nur einige Körnchen reinen Halogenkaliums zu. Ist ein Überschuß von Silber vorhanden, so ist entsprechend mehr zu nehmen. Wenn die Substanz brom- (nicht chlor- und jod-) haltig ist, kann man auch einen Tropfen Brom der Salpetersäure zusetzen. Dieses befördert gleichzeitig die Zersetzung der Substanz.

Man erhitzt die kapillar zugeschmolzene Röhre drei Stunden auf etwa 280° und behandelt sie weiter, wie bei der Halogenbestimmung nach Carius (S. 48) angegeben ist.

Man überzeugt sich vor dem Abfiltrieren des Halogensilbers durch Zugabe eines Tropfens Halogenwasserstoffsäure zur überstehenden, klaren, wässrigen Lösung, ob auch kein Silbernitrat in derselben vorhanden ist. In diesem Falle ist die Analyse nicht einwandfrei. Dasselbe gilt für den Fall, daß etwa das Substanzröhrchen sich beim Erhitzen im Rohre braun gefärbt hatte.

Das Halogensilber muß im Gooch'schen Tiegel sehr lange und intensiv mit heißem Wasser ausgewaschen werden, da man sonst leicht einen zu hohen Gehalt an Silber findet.

Schneller führt die Methode von Dupont und Freundler<sup>2)</sup> durch Eindampfen der Substanz mit Salpetersäure plus Halogenwasserstoffsäure zum Ziele, da sie nicht länger wie eine bis zwei Stunden Zeit erfordert. Weiter ist noch von Vanino<sup>3)</sup> eine brauchbare Methode durch Reduktion mit Formaldehyd unter Zusatz von Ätzkali angegeben.

#### Berechnung:

$$\begin{aligned} \% \text{Ag} &= \text{gef. AgCl} \cdot \frac{107.9}{143.4} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} & \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Ag}}{\text{AgCl}} &= 87665, \\ \% \text{Ag} &= \text{gef. AgBr} \cdot \frac{107.9}{187.9} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} & \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Ag}}{\text{AgBr}} &= 75924. \end{aligned}$$

#### 5. Bestimmung von Quecksilber.

Man zerstört entweder die organische Substanz in der bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl beschriebenen Weise mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von Kaliumsulfat und Permanganat und titriert dann mit Rhodanlösung<sup>4)</sup>, oder man bestimmt das Quecksilber auf nassem Wege als Sulfid durch

<sup>1)</sup> F. W. Küster, A. 285, 340 (1895).

<sup>2)</sup> Manuel opératoire de chimie org. S. 80.

<sup>3)</sup> B. 31, 1763, 3136 (1898).

<sup>4)</sup> Rupp und Nöll, Ar. 243, 1 (1905).

Fällen in schwachsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und wägt den bei 100° getrockneten Niederschlag. Zu diesem Zwecke schließt man im Schießrohr auf (S. 46) oder man kocht die Substanz einige Zeit mit konzentrierter Salzsäure, verdünnt dann mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff<sup>1)</sup> ein.

**Berechnung:**

$$\% \text{Hg} = \text{gef. HgS} \cdot \frac{200.3}{232.4} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} \quad \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Hg}}{\text{HgS}} = 93552.$$

Zur Bestimmung des Quecksilbers in stickstoffhaltigen Verbindungen ist nach Schiff<sup>2)</sup> die völlige Zerstörung der organischen Substanz durch Königswasser erforderlich. Aus der Lösung fällt man das Quecksilber als Calomel durch Erwärmen mit phosphoriger Säure<sup>3)</sup>.

#### 6. Bestimmung von Kupfer.

Die Methode, Kupfer durch Glühen seiner Salze unter Zusatz von Ammoniumnitrat oder reinem Quecksilberoxyd als Oxyd zu bestimmen, ist wenig empfehlenswert, wenn es sich nicht um ganz einfache Verbindungen handelt. Bei halogenhaltigen Kupfersalzen sind Fehlerquellen durch Verflüchtigung von Halogenkupfer nicht ausgeschlossen. Auch verursacht das Ammoniumnitrat oft das Verpuffen des Tiegelinhalts. Empfehlenswert ist bei komplizierten Kupferverbindungen nur die Methode des Abrauchens derselben mit konzentrierter Schwefelsäure. Das Kupfer bleibt beim Glühen quantitativ als Oxyd zurück. Für nur schwefel- und stickstoffhaltige Kupfersalze läßt sich eine expeditiv Methode auf den Umstand gründen, daß solche beim bloßen Glühen quantitativ in Kupferoxyd übergehen.

Die Brauchbarkeit der Methode, die Substanz mit Schwefel im Wasserstoffstrome abzurauchen und das Kupfer als Sulfür zu wägen, wird von Uhl<sup>4)</sup> bestritten.

Walker<sup>5)</sup> verfährt bei flüchtigen Kupferverbindungen so, daß er sie zuerst im Roose'schen Tiegel durch gelindes Erwärmen im Schwefelwasserstoffstrome zersetzt und später das Kupfer als Sulfür wägt.

**Berechnung:**

$$\% \text{Cu} = \text{gef. CuO} \cdot \frac{63.6}{79.6} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} \quad \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Cu}}{\text{CuO}} = 90254,$$

$$\% \text{Cu} = \text{gef. Cu}_2\text{S} \cdot \frac{127.2}{159.3} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} \quad \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Cu}_2}{\text{Cu}_2\text{S}} = 90238.$$

7. Zur Bestimmung der Edelmetalle (Au, Pt, Pd) glüht man einfach eine abgewogene Menge der Substanz im Porzellantiegel und wägt den Rückstand. Bei Gold- und Platin doppelchloriden<sup>6)</sup> erhitzt man zunächst im bedeckten Tiegel

<sup>1)</sup> B. 21, 1501 (1888). G. 23 (2), 533 (1893).

<sup>2)</sup> A. 316, 247 (1901).

<sup>3)</sup> B. 30, 2808 (1897).

<sup>4)</sup> B. 23, 2153 (1890).

<sup>5)</sup> B. 22, 3246 (1889).

<sup>6)</sup> Ueber die Bestimmung von Chlor in den Platindoppelchloriden siehe S. 52. Platindoppelsalze müssen vor dem Wägen scharf getrocknet werden. (120—150°).

vorsichtig, damit nicht durch zu heftige Dampfentwicklung Substanzverlust entsteht, glüht dann bei Luftzutritt stärker und wägt das als solches zurückbleibende Edelmetall.

### 9. Bestimmung des Sauerstoffes.

Die zur Bestimmung des Sauerstoffes vorgeschlagenen Methoden sind leider so wenig brauchbar, daß auf ihre Ausführung bei der Elementarbestimmung organischer Verbindungen fast immer verzichtet wird. In den meisten Fällen ermittelt man den Sauerstoffgehalt durch Berechnung: Es wird der Wert, der nach der Bestimmung aller übrigen Elemente an 100% fehlt, als Sauerstoff in Rechnung gebracht.

Das Prinzip der vorgeschlagenen Methoden besteht darin, daß die zur völligen Oxydation der Substanz erforderliche Menge Sauerstoff bestimmt wird.

v. Baumhauer<sup>1)</sup> verbrennt die Substanz mit Kupferoxyd im Stickstoffstrom und entwickelt den zur völligen Oxydation notwendigen Sauerstoff aus einer gewogenen Menge Silberjodat. Der nach der Regenerierung des reduzierten Kupferoxyds noch übrigbleibende Sauerstoff wird von einer besonderen Kupferspirale absorbiert und dann die Menge Wasser bestimmt, welche die oxydierte Spirale im Wasserstoffstrom liefert.

Ladenburg<sup>2)</sup> erhitzt die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure und Silberjodat im Bombenrohr und berechnet aus dem Verbrauch an Silberjodat (Titration des entstandenen Jods) den Sauerstoffgehalt der Substanz.

Mitscherlich<sup>3)</sup> verbrennt die Substanz mit Quecksilberoxyd, wägt das entstehende Quecksilber und berechnet daraus unter Anrechnung der in den entstandenen Verbrennungsprodukten enthaltenen Sauerstoffmengen den Gehalt der untersuchten Substanz.

Weitere Methoden sind von Maumené<sup>4)</sup>, Strohmeyer<sup>5)</sup>, Wanklyn und Frank<sup>6)</sup> und anderen vorgeschlagen.

### 10. Bestimmung der Asche in organischen Substanzen, eventuell tierischen oder pflanzlichen Ursprungs.

Man wägt die Substanz in einer Platinschale oder einem Tiegel ab und erhitzt langsam bis zur Verkohlung. Bei dem Wegglühen der Kohle ist Vorsicht geboten. Je niedriger die Temperatur gewählt wird, um so zuverlässiger ist das Ergebnis. Oft gibt mehrstündiges Erhitzen trotz kleiner Flamme einen ganz kohlenreinen Rückstand. Bei hoher Temperatur kann eine Reduktion von Alkali und Verflüchtigen desselben eintreten. Auch sind die Alkalichloride bei zu starkem Erhitzen etwas flüchtig.

Das Verbrennen der Kohle wird durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd sehr erleichtert. Man durchfeuchtet die verkohlte Substanz mit 3% igem Wasserstoffsuperoxyd und dampft auf dem Sandbade ein. Beim direkten Er-

<sup>1)</sup> Fr. 5, 141 (1866).

<sup>2)</sup> A. 135, 1 (1865).

<sup>3)</sup> Fr. 15, 371 (1876).

<sup>4)</sup> J. pr. 84, 185, C. r. 55, 432 (1862).

<sup>5)</sup> A. 117, 247 (1861).

<sup>6)</sup> J. (1863) 700.

hitzen verglimmen dann auch die letzten Kohleteilchen, und es tritt sogleich Gewichtskonstanz ein.

Bei sehr schwer verbrennbarer Kohle empfiehlt es sich, die Asche mit Wasser zu extrahieren und die zurückbleibende Kohle zunächst für sich zu verbrennen. Dann wird der wäßrige Auszug wieder dazugegeben, die Masse eingedampft und wieder geglüht. Bei geräumigen Platinschalen kann man auch die durch einige Tropfen Wasser extrahierte Asche durch Neigung der Schale in Kohle und Salze trennen, das Wasser verjagen und die Stelle der Schale, an der sich die Kohle befindet, mit einer feinen Sticht Flamme erhitzen.

Tollens und Schuttlerworth<sup>1)</sup> empfehlen, der Substanz ein abgemessenes Quantum einer Lösung von Kalziumazetat von bekanntem Gehalt zuzusetzen, wodurch ein leichteres Veraschen bewirkt wird. Von einer Lösung, die in 20 ccm 0,2 g CaO enthält, verwenden die Angegebenen 5—6 g als Zusatz zu der zu veraschenden Substanz.

Sehr brauchbar ist auch die Methode, die Substanz in einem geräumigen Platinschiffchen<sup>2)</sup> abzuwägen, mit diesem in ein kurzes Bajonetrohr zu schieben und im langsamen Sauerstoffstrom bei niedriger Temperatur (bis 800 °) zu verglimmen. Man erhält eine reine Asche, die ohne weiteres gewogen werden kann.

Bei Aschebestimmungen in explosiven Substanzen ist es zweckmäßig, das im Platintiegel abgewogene Material mit einer gewogenen Menge geglühten Sandes zu vermischen und dann erst zu veraschen.

Über eine Apparatur zum exakten Veraschen<sup>3)</sup> vergleiche Tucker, B. 32, 2584 (1899) und Tollens, J. f. Landwirtschaft 47, 199<sup>4)</sup>.

## 11. Bestimmung von Kristallflüssigkeiten.

Als solche kommen hauptsächlich Kristallwasser, -alkohol, -eisessig und -benzol in Frage, natürlich in dem Falle, daß sich die zu analysierende Substanz aus dem betreffenden Lösungsmittel ausgeschieden hat.

Zur Bestimmung der Menge der Kristallflüssigkeit wird die Substanz zunächst an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Einlegen in den Exsikkator, besonders den Vakuumexsikkator, verursacht meistens schon geringe Verwitterung.

Die Bestimmung selbst erfolgt dann durch Erhitzen der Substanz bis zum Austreiben der Flüssigkeit im Trockenschrank. Die Höhe der Temperatur ist von dem Siedepunkt der Kristallflüssigkeit, ihrer Bindung und der Zersetzlichkeit der Substanz abhängig.

Kristallwasserhaltige Substanzen werden im allgemeinen bei 105—110 ° getrocknet. Bei beträchtlich höherer Temperatur liegt die Gefahr der Abspaltung von eventuellem Anhydridwasser vor. Man überzeugt sich durch mehrfache Wägungen von der Konstanz der Substanz. Ist eine solche bei gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht zu erreichen, so versucht man die Substanz im Vakuum zu trocknen, d. h. in geeigneten evakuierbaren Gefäßen, die sich erhitzen lassen.

<sup>1)</sup> Gh. Z. Repert. 23, 205 (1899). Journal für Landwirtschaft 47, 183.

<sup>2)</sup> Nach Seibert (Ch. Z. 30, 965 [1906]) ist ein Porzellanschiffchen vorzuziehen.

<sup>3)</sup> D. R. P. 105053.

<sup>4)</sup> Ferner nach Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, IV. Auflage, S. 336.

Ein sehr einfacher und wirksamer Apparat ist der von Lassar-Cohn<sup>1)</sup> empfohlene (Abb. 51).

Die Substanz wird hierbei in einem Schiffchen abgewogen und in ein Trockenrohr geschoben, welches seinerseits wiederum in einem Luftbade steckt. Man schließt das eine Ende an die Saugpumpe an und legt am andern Ende

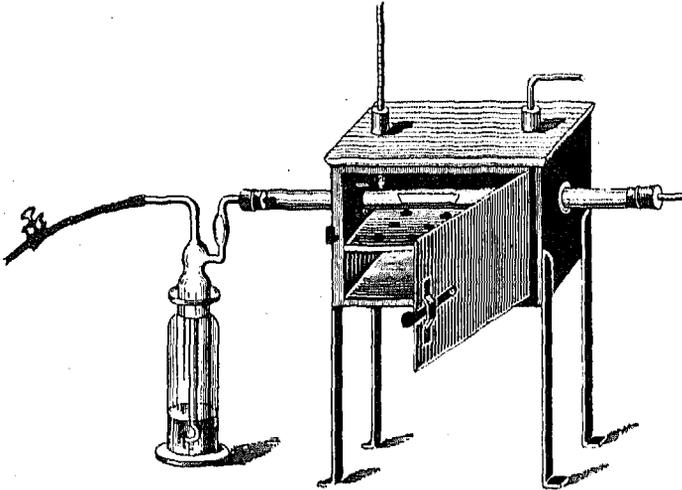


Abbildung 51. Trocknen im Vakuum in der Wärme.

eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure vor, die durch einen Druckschlauch mit Quetschbahn luftdicht verschlossen ist. Ein schwacher Luftstrom befördert das Trocknen sehr.

Läßt sich eine Gewichtskonstanz auch hierdurch ohne Zersetzung der Substanz nicht erreichen, so kann man den Gehalt an Kristallflüssigkeit nur aus den Ergebnissen der Elementaranalyse berechnen.

### III. Berechnung der Rohformel einer Verbindung aus den gefundenen Analysenzahlen der Elementarbestandteile.

Wie man den Prozentgehalt einer Verbindung an den in ihr vorhandenen Elementen berechnet, ist schon in dem vorhergehenden Kapitel über „quantitative Bestimmungsmethoden“ am Schlusse jeder gebräuchlichen Methode angegeben worden.

Es erübrigt nun noch, anzugeben, wie man aus diesen Prozentzahlen die Formel der Verbindung ermittelt. Dies ist naturgemäß nur zugänglich, wenn es sich um eine homogene Substanz handelt und die erhaltenen Zahlen einigermaßen Anspruch auf Genauigkeit haben.

Bei unbekanntem Verbindungen führt man die Bestimmungen einzelner Elemente doppelt aus und kann dann auf weitere verzichten, falls das Ergebnis der Kontrollanalyse mit der ersten übereinstimmt. Nur wenn ein hoher Grad von Genauigkeit erzielt und z. B. eine Entscheidung zwischen zwei ähnlich zu-

<sup>1)</sup> Arbeitsmethoden, IV. Auflage, S. 273.

sammengesetzten Formen getroffen werden soll, ist es notwendig, eine größere Anzahl gleicher Bestimmungen auszuführen und den Mittelwert der Resultate zu berechnen.

Enthält eine Substanz keinen Sauerstoff und hat man ihre sämtlichen Elementarbestandteile durchanalysiert, so muß die Summe der gefundenen Prozentzahlen gleich 100 sein. Da aber alle analytischen Bestimmungen mit gewissen Fehlern behaftet sind, so wird in den meisten Fällen dieser Wert um mehrere Zehntel Prozente überschritten oder auch die Zahl 100,0 nicht erreicht. Andererseits ist ein an 100,0 sehr nahe kommender Wert der Summe noch kein Beweis für die Richtigkeit der gefundenen Zahlen, da ein Fehler den andern aufheben kann. Der Wasserstoffgehalt wird fast immer etwas zu hoch gefunden (normales Plus 0,2%), da es nicht möglich ist, kleine Mengen von Feuchtigkeit fernzuhalten. Der Kohlenstoffgehalt ist oft um 0,2% zu niedrig, bei stickstoffhaltigen und schwefel- oder halogenhaltigen Verbindungen dagegen leicht etwas zu hoch; Werte, die innerhalb eines Spielraumes von 0,5% liegen, sind noch annehmbar. Auch die Stickstoffzahl fällt in der Regel um 0,2—0,3% zu hoch aus.

Sollten daher bei der Addition oder der späteren Berechnung der Formel sich einige unwesentliche Differenzen ergeben, so sind diese auf solche Fehlergrenzen zurückzuführen und die entsprechenden (normalen) Abweichungen zu berücksichtigen.

Enthält eine Substanz Sauerstoff, so ist ein Kriterium der erhaltenen Zahlen durch Addition nicht möglich, da der Sauerstoff in der Regel nicht quantitativ bestimmt wird. Man setzt dann die bei der Summierung an 100,0 fehlende Menge als Sauerstoffprozente in Rechnung, falls man sich durch die qualitative Analyse von der Abwesenheit sonstiger, nicht quantitativ bestimmter Bestandteile vergewissert hat.

Bei wissenschaftlichen Forschungen dienen die quantitativen Bestimmungen in den meisten Fällen nur als Belege für die vermutete Zusammensetzung oder auch als Beweis für die Reinheit der Verbindung. Man überzeugt sich, daß die durch Analyse gefundenen Werte mit den durch Berechnung erhaltenen, d. h. von der Theorie verlangten übereinstimmen.

Unter diesen Umständen wird dann von der Berechnung der Rohformel abgesehen.

Obige Berechnung des theoretischen Prozentgehaltes einer Verbindung geschieht nach der einfachen Gleichung:  $M:A = 100:p$ , oder:

$p = \frac{A}{M} \cdot 100$ , wenn  $M$  das Molekulargewicht der Verbindung,  $A$  die in  $M$  enthaltene Menge des Elementes und  $p$  der prozentische Gehalt an  $A$  ist. Für  $A$  kann man auch  $nA$  substituieren, wenn  $A$  das Atomgewicht des Elementes und  $n$  sein Index in der Formel der Verbindung ist.

Aus der Gleichung:  $M:n \cdot A = 100:p$  ließe sich nun auch umgekehrt, wenn  $p$  bekannt, d. h. durch Analyse gefunden ist, der Wert für  $n$  bestimmen, falls  $M$ , das Molekulargewicht, bekannt, z. B. durch eine Molekulargewichtsbestimmung (s. später) ermittelt wäre.

Ist  $M$  dagegen noch fraglich, so läßt sich wenigstens das Verhältnis der Indizes  $n, n_1, n_2$  usw. der Atome in der Verbindung berechnen, indem

$$n = \frac{M}{100} \cdot \frac{p}{A}, \quad n_1 = \frac{M}{100} \cdot \frac{p_1}{A_1}, \quad n_2 = \frac{M}{100} \cdot \frac{p_2}{A_2}, \quad \text{also: } n:n_1:n_2 = \frac{p}{A} : \frac{p_1}{A_1} : \frac{p_2}{A_2} \text{ ist.}$$

Wenn man also die gefundenen Prozentzahlen (p) durch die zugehörigen Atomgewichte (A) der Elemente dividiert, so erhält man den Indizes proportionale Werte.

Diese Werte — meist Brüche — können durch Multiplikation mit einem leicht zu ermittelnden Faktor auf annähernd ganze Zahlen gebracht werden. Ist dies nicht möglich, so entsprechen die gefundenen Prozentzahlen nicht den theoretischen, und es ist entweder die verwendete Substanz nicht rein genug gewesen oder ein Fehler in der Analyse begangen worden.

Der Faktor ist so zu wählen, daß er die kleinstmöglichen ganzen Zahlen ergibt. Man dividiert am einfachsten die Brüche durch den kleinsten derselben und bringt die so erhaltenen Werte, falls möglich, noch durch Multiplizieren mit einer möglichst kleinen Zahl auf ganze Zahlen.

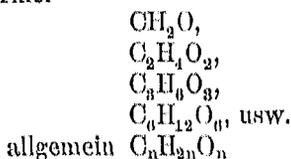
Hat man beispielsweise in einer homogenen organischen Substanz die Abwesenheit von Stickstoff, Halogen, Schwefel, Metallen usw. nachgewiesen und bei der Verbrennung 39,85% C und 6,85% H gefunden, so muß die Substanz  $100 - (39,85 + 6,85) = 53,30\%$  Sauerstoff enthalten.

Man dividiert also

$$\begin{array}{r} 39,85 \text{ durch } 12, \\ 6,85 \quad \text{ " } \quad 1^1), \\ 53,30 \quad \text{ " } \quad 16 \end{array}$$

und erhält die Werte 3,32 : 6,85 : 3,33, die mit  $\frac{1}{3,32}$  multipliziert 1,0 : 2,06 : 1,0 ergeben.

Die Indizes von C, H und O stehen also im Verhältnis 1 : 2 : 1, und die Verbindung kann die Formel



besitzen, könnte also in diesem Falle Formaldehyd, Essigsäure, Milchsäure, Glucose usw. sein.

Man nennt die Formel  $(\text{CH}_2\text{O})$  auch empirische oder Bruttoformel der Verbindung. Jedes beliebige Multiplum derselben erfordert einen gleichen Prozentgehalt an den einzelnen Elementen.

Bei komplizierten oder hochmolekularen Verbindungen ist übrigens die Ableitung der empirischen Formel keine zuverlässige, da sich aus den Prozentzahlen bei Berücksichtigung der möglichen Beobachtungsfehler verschiedene Formeln berechnen lassen. Die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe usw. haben beispielsweise annähernd die gleiche Zusammensetzung oder solche Differenzen in derselben, daß diese innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Widerspricht die empirische Formel dem Gesetze der paaren Atomzahl, so kann die wahre Molekularformel nur ein gerades

<sup>1)</sup> Die genaueren Zahlen sind nach den Vorschlägen der von der Deutschen chemischen Gesellschaft für die Festsetzung der Atomgewichte ernannten internationalen Kommission:

C = 12,00	S = 32,06	J = 126,97
H = 1,008	P = 31,0	Na = 23,05
O = 16,00	Cl = 35,45	K = 39,15
N = 14,01	Br = 79,96	Ag = 107,93 usw.

Vielfaches derselben sein. In manchen Fällen läßt sich diese Molekularformel dann ohne weiteres ableiten. So kann der empirischen Formel  $\text{CH}_3$  nur die Molekularformel  $\text{C}_2\text{H}_6$  entsprechen, da jedes andere Multiplum außerhalb der Grenzmöglichkeiten liegt.

Häufig ergibt sich die Molekularformel auch schon aus der Natur der analysierten Verbindung oder der Reaktion, nach welcher die Substanz erhalten wurde. So erklärt es sich, daß eine direkte Bestimmung der Molekulargröße auch bei neuen Verbindungen verhältnismäßig wenig ausgeführt zu werden braucht.

Um jedoch in unsicheren Fällen die wirkliche Anzahl der zum Molekül vereinigten Atome — also die wahre Größe des Atomindex  $n$  (vgl. S. 67) in der chemischen Formel — feststellen zu können, bedarf es nicht nur der Ermittlung des Quotienten  $\frac{p}{A}$  (vgl. S. 67), sondern auch der Molekulargröße  $M$ ; denn, wie dort ermittelt wurde, ist  $n$  zu finden aus der Gleichung:

$$n = \frac{M}{100} \cdot \frac{p}{A}$$

Die Methoden der Bestimmung des Molekulargewichtes werden im dritten Abschnitte dieses Werkes beschrieben werden (S. 82 ff.).

---

# Vereinfachte Elementaranalyse<sup>1)</sup>

bearbeitet von

Prof. Dr. M. Dennstedt, Hamburg.

(Mit 8 Abbildungen.)

Die Erfahrung lehrt, daß sich jeder, Mineralbestandteile nicht enthaltende, also aschefreie, organische Stoff an der Luft ohne Schwierigkeit vollständig verbrennen läßt. Die Endprodukte sind für stickstofffreie Stoffe schließlich immer Wasser und Kohlenstoffdioxid. Nimmt man die Verbrennung jedoch in einem geschlossenen Apparate, z. B. einem Glasrohre im Luft- oder selbst im Sauerstoffstrom vor, so ist die Verbrennung, auch wenn man die Temperatur bis zur hellen Rotglut steigert, in diesem Sinne niemals vollständig, indem ein mehr oder weniger großer Teil des Kohlenstoffs nur zu Kohlenoxyd verbrennt; man bedarf vielmehr, um die höhere Oxydationstufe sicher zu erreichen, eines Sauerstoffüberträgers (Katalysators).

Als Katalysator für diesen Zweck ist schon lange das Platin erkannt und in Gebrauch, nur war man bisher der Meinung, daß es in langer Schicht und in feinsten Verteilung als Schwamm oder Moor verwendet werden müsse. Beides ist nicht zutreffend, denn da immer nur ein sehr kleiner Teil des Kohlenstoffs der vollständigen Oxydation entgeht und außerdem der Gasstrom im Innern des Rohrs, selbst bei schneller Verbrennung, immer nur verhältnismäßig langsam vorwärtsschreitet, so genügt ein nur wenige Zentimeter langes, das Rohr einigermassen ausfüllendes Platinblech oder auch zusammengerollter Platindraht.

Hierauf ist die Methode der „vereinfachten Elementaranalyse“ aufgebaut. Zu ihrem Gelingen ist unbedingt nötig, daß die zu verbrennenden Dämpfe, wenn sie an die glühende Kontaksubstanz (Platin) herantreten, in jedem Augenblicke mit so viel Sauerstoff gemischt sind, wie zur völligen Verbrennung erforderlich ist, d. h. in praxi: es muß immer ein Überschuß von Sauerstoff vorhanden sein. Um selbst bei flüchtigen Stoffen Vergasung und Sauerstoffstrom in richtigem Verhältnis sicher aufeinander einstellen zu können, hat man den Sauerstoffstrom geteilt in einen schwachen Vergasungsstrom, der über die zu verbrennende Substanz streicht und in regulierbarer Weise deren Dämpfe mitnimmt, und in den Verbrennungsstrom, der erst unmittelbar vor dem glühenden Platin mit dem Vergasungsstrom zusammentrifft.

Die Verbrennungsprodukte, Wasser und Kohlenstoffdioxid, werden festgehalten in gewogenen Absorptionsapparaten — Chlorkalziumrohr und Natronkalk-

<sup>1)</sup> Nach: Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse von M. Dennstedt, Hamburg 1906, Otto Meißners Verlag, 2. Aufl.

apparat — die so eingerichtet sind, daß ihre Füllung für 20—30 Analysen ausreicht. Die Apparate werden schon vor der ersten Verbrennung mit Sauerstoff gefüllt, immer damit gefüllt gehalten und gewogen, so daß das lästige und zeitraubende Verdrängen durch Luft wegfällt.

Stickstoffhaltige Stoffe liefern bei der Verbrennung auch Stickstoffdioxyd, das natürlich nicht in die Absorptionsapparate gelangen darf; es wird durch vorgelegtes Bleisuperoxyd<sup>1)</sup> als Bleinitrat festgehalten. Hierzu genügt wenig kohlenstofffreies Bleisuperoxyd, das in Porzellanschiffchen in das Rohr eingeführt und angemessen erwärmt wird. Schwefel verbrennt zu Schwefeldi- und -trioxyd; beide hält das Bleisuperoxyd in Gestalt von Bleisulfat zurück, das sich quantitativ extrahieren läßt, so daß man gleichzeitig mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff auch den Schwefel bestimmen kann.

Ähnlich steht es mit den Halogenen. Chlor und Brom, die bei der Verbrennung entweder frei oder als Chlor- und Bromwasserstoff austreten, werden ebenfalls quantitativ vom Bleisuperoxyd festgehalten. Jod entweicht bei der Verbrennung immer in freiem Zustande; es wird zwar nicht von Bleisuperoxyd, wohl aber von molekularem Silber ebenfalls in Porzellanschiffchen absorbiert. Ist die betreffende Substanz stickstoff- und schwefelfrei, so gibt die Gewichtszunahme des Schiffchens unmittelbar die Menge des Jods an; auch Brom und Chlor lassen sich in stickstofffreien Stoffen am leichtesten auf diese Weise bestimmen. Ist jedoch gleichzeitig Stickstoff oder Schwefel oder beides vorhanden, so bildet sich neben dem Halogensilber auch salpetersaures und schwefelsaures Silber; man muß dann das Halogen für die quantitative Bestimmung in noch zu beschreibender Weise extrahieren.

Da die zu verbrennende Substanz mit keinerlei fremden Stoffen in Berührung kommt, so läßt sich mit jeder Analyse, wenn nötig, auch die Aschenbestimmung verbinden.

### Der Verbrennungsapparat.

Den für die vereinfachte Elementaranalyse nötigen Apparat zeigt die nachfolgende Abbildung 52<sup>2)</sup>.

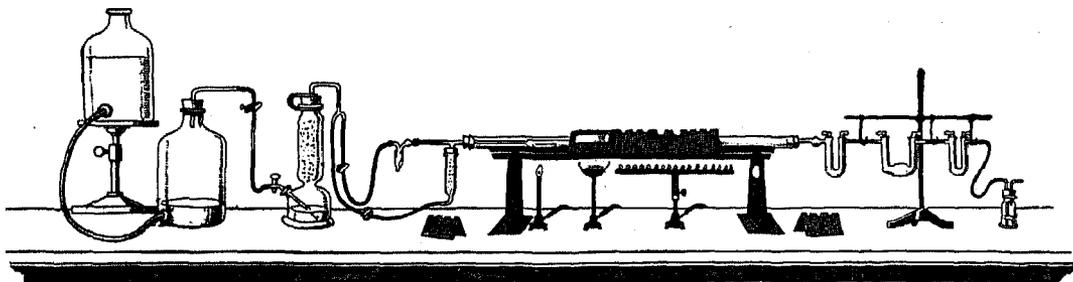


Abbildung 52. Vollständiger Verbrennungsapparat mit doppelter Sauerstoffzuführung.

Das für alle Fälle dienende 86 cm lange und 16—18 mm weite Verbrennungrohr liegt auf einem Streifen Asbestpapier in einem 5 cm kürzeren Winkeleisen, das auf zwei 20 cm hohen eisernen Stützen ruht. In seitlichen

<sup>1)</sup> M. Dennstedt u. F. Haßler, Fr. 41, 525 (1902).

<sup>2)</sup> Sämtliche Apparate für die vereinfachte Elementaranalyse sind von der Firma Emil Dittmar & Vierth in Hamburg, Spaldingstr. 148, zu beziehen.

Ausschnitten dieser Stützen liegen noch zwei kürzere und schmalere Winkel-eisen, die zur Aufnahme von eisernen, mit Asbest gefütterten Dächern dienen; mit einem großen (ganzen) Dach von 25 cm Länge und vier kleinen (halben), je etwa 12 cm langen Dächern, läßt sich das Rohr in seiner ganzen Länge genügend überdecken.

Etwa 35 cm vom hinteren Ende des Rohrs — hinten ist die Seite, wo der Sauerstoff eintritt, v o r n, wo die Absorptionsapparate angehängt sind — liegt der Katalysator, bestehend aus sechs dünnen, sternartig verschweißten Platinstreifen von ungefähr 6 cm Länge<sup>1)</sup>. Der Kontaktstern kann mit einem kräftigen, mit Spalt versehenen Bunsen- oder Teklubrenner zur hellen Rotglut erhitzt werden. Diese Flamme wird in folgendem als V e r b r e n n u n g s f l a m m e bezeichnet.

Der vordere Teil des Verbrennungsröhrs wird durch ein verstellbares Flammenrohr mit etwa 20 kaum leuchtenden Flämmchen erwärmt. Indem man in das Verbrennungsröhr ein Thermometer einschiebt, stellt man ein für allemal fest, wie hoch die Flämmchen zu stehen und zu brennen haben, um diesen Teil des Rohrs auf etwa 300—320° zu erwärmen.

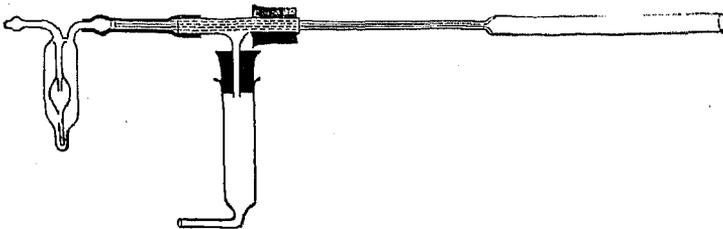


Abbildung 53. Vorrichtung für doppelte Sauerstoffzuführung.

In den hinteren Teil des Rohrs wird mit Hilfe eines gut schließenden Korks oder Gummistopfens die Vorrichtung für die doppelte Sauerstoffzuführung (Abb. 53) eingeschoben.

Sie besteht aus einem Kapillarrohr, das sich an einer Seite zu einem das Verbrennungsröhr fast ausfüllendem, etwa 14 mm weitem Rohr erweitert, das ganze aus schwer schmelzbarem Glase. Der weite Teil dient zur Aufnahme des Schiffchens mit der zu verbrennenden Substanz.

Über das Kapillarrohr wird ein etwas weiteres T-Röhr geschoben, das auf der einen Seite den Stopfen für das Verbrennungsröhr trägt, auf der anderen Seite wird mit einem kurzen Gummischlauch T-Röhr und Kapillarrohr zusammengehalten und gleichzeitig ein kleiner Blasen-zähler angehängt. Das abwärts gerichtete Ansatzstück des T-Röhrs trägt ein kurzes Chlorkalziumrohr. Der vordere Rand des Einsatzrohrs muß, wenn es in das Verbrennungsröhr luftdicht eingeführt ist, vorn eben den Kontaktstern berühren.

Blasen-zähler und Chlorkalziumrohr sind mit dünnen Gummischläuchen durch ein Gabelrohr an einen Trockenturm angeschlossen, wo der zur Verbrennung dienende Sauerstoff erst ein Gefäß mit konzentrierter Schwefelsäure, dann einen Zylinder mit Natronkalk und Chlorkalzium passiert und so von Kohlensäure befreit und getrocknet wird. Die Gummischläuche sind so lang gewählt, daß man das Einsatzrohr mit Blasen-zähler und Chlorkalziumrohr bequem in das Verbrennungsröhr ein- und wieder ausführen kann.

Aus Abbildung 54 ist ersichtlich, daß der durch den Blasen-zähler gehende Sauerstoff durch die Kapillare in den weiteren Teil des Einsatzrohrs über die

<sup>1)</sup> Diese „Kontaktsterne“ werden von der Firma W. C. Heraeus in Hanau angefertigt.

dort in einem Porzellanschiffchen befindliche Substanz streicht und deren Dämpfe mitnimmt — Vergasungsstrom —, während der durch das kleine Chlorkalziumrohr gehende Sauerstoff — Verbrennungsstrom — unmittelbar in das Verbrennungsrohr eintritt und sich erst kurz vor dem Kontaktstern mit dem Vergasungsstrom

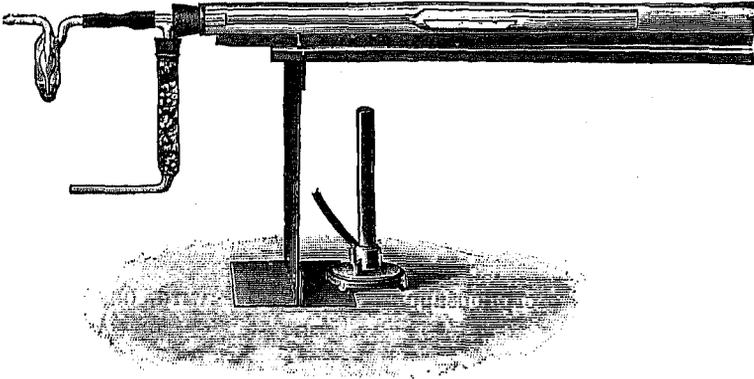


Abbildung 54. Hinterer Teil des Verbrennungsrohrs mit Einsatzrohr und Schiffchen.

vereinigt; beide Ströme lassen sich mit Hilfe fein geschnittener Schraubenquetschhähne auf den Schläuchen genau regeln. Die Vergasung wird durch einen dritten, unter dem hinteren Teile des Rohrs stehenden Teklu- oder Bunsenbrenner — die Vergasungsflamme — bewirkt.

Der für die Verbrennung nötige Sauerstoff, etwa 3—4 Liter für eine Verbrennung, befindet sich in einer, am Boden tubulierten Glasflasche, aus der er mit Hilfe einer gleichen mit Wasser gefüllten, höher zu stellenden Druckflasche herausgedrückt werden kann. An Stelle des zwischen Sauerstoffflasche und Trockenturm eingeschalteten Quetschhahns kann man auch das Knierohr mit Glashahn versehen. Elektrolytisch gewonnener Sauerstoff enthält Wasserstoff und ist ohne weiteres nicht verwendbar.

An das vordere Ende des Verbrennungsrohrs schließen sich die Absorptionsapparate an; zunächst mit gut sitzendem Stopfen das Chlorkalziumrohr, das bei Nichtgebrauch mit eingeriebenen Glasstopfen luftdicht verschließbar ist, damit

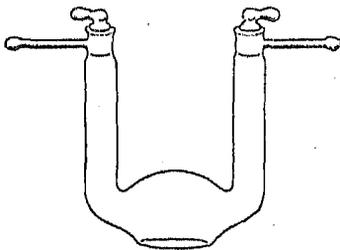


Abbildung 55.  
Natronkalkapparat.  
(Entenform.)

der einmal eingeleitete Sauerstoff auch bei langem Aufbewahren nicht hinausdiffundieren kann. Daran schließt sich der ebenfalls mit Glasstopfen verschließbare Natronkalkapparat, entweder die sog. „Ente“, wie in Abbildung 55, oder der sog. „Stempel“, wie in Abbildung 56 abgebildet ist. Auf den Natronkalkapparat folgt ein dem Chlorkalziumrohr ähnliches, zu  $\frac{2}{3}$  mit Natron-

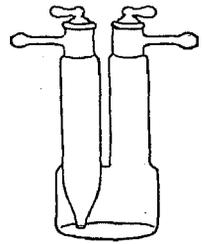


Abbildung 56.  
Natronkalkapparat.  
(Stempelform.)

kalk, zu  $\frac{1}{8}$  mit Chlorkalzium gefülltes U-Rohr. Dieses Rohr nimmt die letzten Spuren Kohlensäure und das bei der Absorption gebildete und etwa mit fortgeführte Wasser auf. Beträgt die Zunahme dieses Rohrs nach einer Verbrennung mehr als 1 Zentigramm, so ist das ein Zeichen, daß der Natronkalk in der „Ente“ oder dem „Stempel“ fast erschöpft ist und daß neu gefüllt werden muß. An das

U-Rohr wird ein mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Palladiumchlorürlösung gefülltes Waschfläschchen angeschlossen; eine Trübung dieser Lösung zeigt unvollständige Verbrennung — Kohlenoxyd od. dgl. — an. Die durch die Flüssigkeit tretenden Blasen dienen außerdem zur Beurteilung des Gasstroms.

Abbildung 57 zeigt nochmals den vollständigen, in sehr handlicher Form auf einem tragbaren Gestell aufgebauten Apparat.

### 1. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Enthält die zu verbrennende Substanz nur Kohlenstoff, Wasserstoff und etwa auch Sauerstoff, so bleibt der Raum des Rohrs vor dem Kontaktstern leer; ist die Substanz dagegen stickstoffhaltig, so wird ein etwa 14 cm langes, mit 8 bis 10 g Bleisuperoxyd beschicktes Porzellanschiffchen eingeführt und bis auf etwa 8 cm an den Kontaktstern herangeschoben.

Ehe man die Absorptionsapparate anhängt, wird das vorn offene Verbrennungsrohr samt dem eingeschobenen Bleisuperoxyd getrocknet, indem man sämtliche Dächer aufsetzt, das Flammenrohr und die beiden Brenner anzündet, so daß das ganze Rohr auf 200—300° erwärmt wird; erst wenn diese Temperatur erreicht ist, wird ein lebhafter Sauerstoff- oder Luftstrom durch das Rohr geleitet. Das getrocknete Rohr läßt man dann, nachdem man es vorn mit einem beiderseits

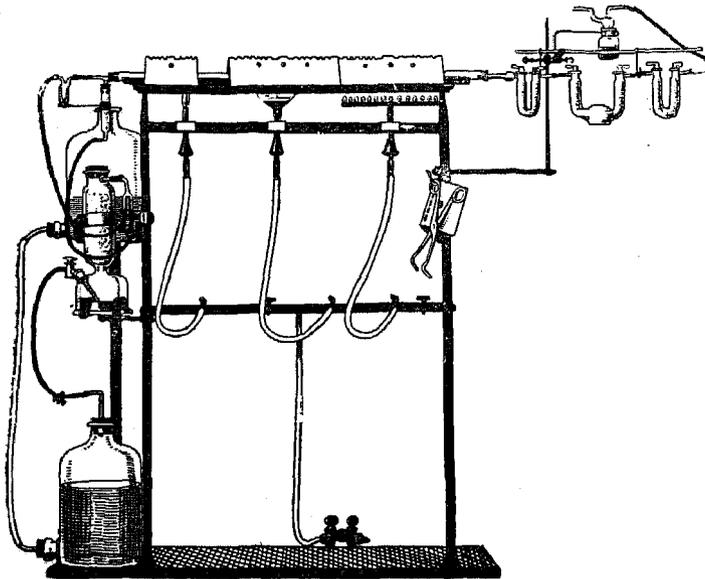


Abbildung 57. Tragbares Universalgestell.

offenen Chlorkalziumrohr verschlossen hat, im langsamen Sauerstoffstrom erkalten.

Für die Füllung der Absorptionsapparate ist folgendes zu beachten:

Das gekörnte Chlorkalzium des Handels enthält oft soviel Wasser, daß ein trockner Luftstrom Feuchtigkeit mit fortführt; das Chlorkalzium ist daher kurz vor dem Füllen der Apparate, am besten in einem weiten Reagenzglase, über freier Flamme bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen, zu trocknen und gleich hinterher mit Kohlensäure zu behandeln. Es ist besonders darauf zu achten und von Zeit zu Zeit zu prüfen, daß das an der Vorrichtung für doppelte Sauerstoffzuführung sitzende Chlorkalziumrohr nur ganz trocknes Chlorkalzium enthält. Damit es beim Stehen keine Feuchtigkeit anziehen kann, ist das Verbrennungsrohr immer gut verschlossen aufzubewahren. Umgekehrt ist der käufliche Natronkalk oft zu trocken; er muß beim Erhitzen im Reagenzrohre über freier Flamme reichlich Wasserdämpfe abgeben. Tut er das nicht, so gibt man in den gefüllten Natronkalkapparat mit einer Pipette 1—2 ccm Wasser.

Beim Füllen des Chlorkalziumrohrs und der Natronkalkapparate ist darauf zu achten, daß nichts von dem Inhalt in die Ansatzröhrchen stäubt, indem man von innen einen kleinen Wattepfropf einschiebt, der danach wieder entfernt wird. Der dem Verbrennungsrohr zugewendete Schenkel des Chlorkalziumrohrs wird nur zu drei Viertel gefüllt, man gibt darüber einen Wattepfropf und darauf einige grobe Stücke Chlorkalzium, darüber wieder einen Wattepfropf. Der größte Teil des dampfförmig mitgerissenen Wassers wird von diesen gesondert liegenden Stücken Chlorkalzium festgehalten. Sobald sie anfangen zu zerfließen, werden sie herausgenommen und erneuert, die übrige Füllung hält dann unendlich lange Zeit.

Eine wenig beachtete Fehlerquelle bei der Elementaranalyse liegt in der durch Temperaturschwankungen bewirkten Gewichtsänderung der Absorptionsapparate. Zwar hat die Erfahrung gelehrt, daß man meist dasselbe Gewicht wie nach vollständigem Abkühlen erhält, wenn man etwa eine Stunde nach der Verbrennung wägt, für genauere Analysen ist das Verfahren jedoch nicht zuverlässig genug. Am besten wägt man erst am nächsten Morgen zurück, vorausgesetzt, daß die Apparate über Nacht in einem gleichmäßig temperierten, also im Winter geheizten Zimmer gestanden haben. Vor jeder Wägung werden die Glasstopfen der Apparate zum Ausgleich des etwa verschiedenen Luftdrucks einen Augenblick geöffnet.

Die zu verbrennende Substanz wird in einem dreiteiligen Porzellanschiffchen, das sich in einem sog. „chemischen Schweinchen“ (Abb. 58) befindet, gewogen und darin auch bis zu konstantem Gewichte getrocknet. Flüchtige Flüssigkeiten werden in den üblichen Glaskügelchen, deren kapillarer Schwanz nicht unter 1 mm lichte Weite habe, ebenfalls im „Schweinchen“ abgewogen und am besten in einem gewöhnlichen Porzellanschiffchen in das Einsatzrohr gebracht. Sie müssen dabei schräg gelegt werden, so daß die Flüssigkeit nicht in die aufwärts gerichtete Kapillare treten kann. Die Kapillare braucht nur bei ganz niedrig (unter 40°) siedenden Flüssigkeiten zugeschmolzen zu werden; allerdings darf man sie nicht mit der warmen Hand berühren.

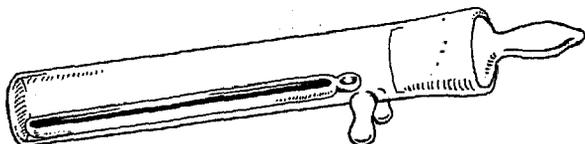


Abbildung 58. Chemisches Schweinchen.

Nachdem das Rohr in geschilderter Weise vorbereitet ist, die Apparate angehängt sind usw., wird die Substanz eingeführt, indem man das innere Rohr herauszieht, das Schiffchen mit der Substanz in das Einsatzrohr bis an den kapillaren Ansatz vorschiebt und die ganze Vorrichtung wieder luftdicht in das Verbrennungsrohr einsetzt. Um zu verhindern, daß sich in dem leeren Raum im Einsatzrohr vor dem Schiffchen ein explosives Gemisch von brennbaren Dämpfen mit Sauerstoff ansammelt, schiebt man vor das Schiffchen einen das Rohr nahezu ausfüllenden Glasstab aus schwer schmelzbarem Glase. Dieser Glasstab hat vorn eine Öse, an der man ihn fassen kann; an der Öse trägt er ein kurzes Bündel sehr dünnen Platindrahts, das sich dann an der Mündung des Einsatzrohrs befindet, also dort, wo während der Verbrennung etwas Sauerstoff aus dem Verbrennungsrohr hineindiffundiert, das Platinbüschel dient als Sauerstoffüberträger bei der hier schon einsetzenden Verbrennung.

Um das vordere Ende des Einsatzrohrs schlingt man einen Ring aus

mittelstarkem Platindraht, so daß sich Einsatzrohr und Verbrennungsrohr an dieser der starken Erhitzung ausgesetzten Stelle nicht unmittelbar berühren, dadurch wird ein Festschmelzen verhindert.

Bevor man mit der Verbrennung beginnt, ist das Rohr wie folgt auf dichten Schluß zu prüfen: alle Hähne sind geschlossen, man hebt die Druckflasche des Sauerstoffbehälters etwa 60 cm, öffnet die Hähne zwischen Sauerstoffflasche und Trockenturm, während die Quetschhähne zwischen diesem und dem Verbrennungsrohr noch geschlossen sind; der Gummistopfen des Trockenturms muß dem entstehenden Überdrucke widerstehen, er wird durch eine federnde Messingklammer festgehalten. Durch die Schwefelsäure des Trockenturms treten Gasblasen, hören diese nach kurzer Zeit nicht auf, so befindet sich im Trockenturm bis zu den Quetschhähnen hinter der Gabel eine undichte Stelle, die aufgesucht und beseitigt werden muß.

Hat sich dieser Teil des Apparats als dicht erwiesen, so öffnet man die Quetschhähne zwischen Turm und Verbrennungsrohr derart, daß durch den Schwefelsäurebehälter des Turms etwa eine Blase, durch den Blasenähler ein bis zwei Bläschen in der Sekunde treten.

Ist das Rohr bis zum Chlorkalziumrohr dicht, so müssen die Blasen allmählich spärlicher kommen und nach kurzer Zeit ganz aufhören. Ist das der Fall oder ist eine etwa undichte Stelle aufgefunden und beseitigt, so öffnet man den ersten d. h. dem Verbrennungsrohr zunächst liegenden Hahn des Chlorkalziumrohrs, nach Ausgleich des Drucks d. h. bis durch die Schwefelsäure des Turms keine Blasen mehr treten, den zweiten Hahn des Chlorkalziumrohrs usw. bis zum letzten Hahne des zweiten Natronkalkrohres und öffnet diesen erst, wenn sich der ganze Apparat als dicht erwiesen hat.

Ist die zu verbrennende Substanz sehr flüchtig, so wird die Prüfung auf dichten Schluß vor ihrer Einführung vorgenommen, so daß es später nur noch auf guten Schluß des hinteren Stopfens am Verbrennungsrohr ankommt.

Ehe man die Flammen entzündet, wird der Gasstrom eingestellt. Die Stärke des inneren, also des Vergasungsstromes, richtet sich nach der Flüchtigkeit der Substanz; bei sehr flüchtigen Stoffen 5—10 Bläschen im Blasenähler in zehn Sekunden, bei schwerer flüchtigen 10—30 in der gleichen Zeit. Der äußere Verbrennungsstrom wird nach den Blasen in dem Palladiumchlorürfläschchen eingestellt und zwar auf etwa 10—15 Blasen in zehn Sekunden, man seheue sich jedoch nicht, wenn es einmal nötig werden d. h. die Vergasung der Substanz zu stürmisch werden sollte, diesen Strom vortibergehend auf das Doppelte und noch mehr zu verstärken.

Man entzündet die Verbrennungsflamme zuerst niedrig, allmählich steigert man sie so weit, daß bei aufgelegtem kleinen Dach darüber der Kontaktstern zum Glühen kommt; die Flamme schneide zunächst mit dem vorderen Rande des Einsatzrohres ab, ebenso das darüber gestülpte halbe Dach. Dann wird das Flammenrohr entzündet, ein ganzes Dach darüber gelegt und dieser Teil des Rohrs, gleichgültig ob sich Bleisuperoxyd darin befindet oder nicht, auf 300 bis 320° erwärmt. Das vordere Ende des Rohrs bleibt erst noch kalt, um erkennen zu können, ob sich dort Wasser verdichtet. Sobald der Kontaktstern glüht, wird auch die hintere, die Vergasungsflamme entzündet, je nach der Flüchtigkeit der Substanz niedriger oder höher und mehr oder weniger weit nach hinten geschoben. Hat man es mit einem sehr niedrig siedenden Stoffe zu tun oder mit einem festen Stoffe von sehr hoher Dampfspannung wie etwa Naphthalin,

so wird die ganz kleine, höchsten 2 cm hohe Flamme bis nahe an den hinteren Stopfen zurückgerückt und einige Zeit beobachtet, ob sich in der Nähe des vorderen Stopfens Wasser kondensiert. Ist das nicht der Fall, so rückt man mit der Vergasungsflamme vorsichtig millimeterweise vor, bis endlich ein Wasseranflug erscheint, dann geht man mit der Vergasungsflamme wieder ein wenig zurück und überläßt die Verbrennung vorerst sich selbst, indem man nur darauf achtet, daß der äußere Sauerstoffstrom, der Verbrennungstrom, genügend stark bleibt. Das erkennt man, indem man die Blasen in Palladiumfläschchen und in der Schwefelsäure des Trockenturms miteinander vergleicht.

Bei lebhaft verlaufender Verbrennung ist der Strom in der Schwefelsäure entsprechend stärker als in der Palladiumlösung, auch in dieser darf er, selbst bei stickstofffreien Stoffen, niemals sehr langsam werden oder gar ganz aufhören. Ist die Substanz weniger leicht flüchtig, so rückt man die Vergasungsflamme vorwärts, immer nur millimeterweise und wartend, ob die Substanz durch Schmelzen, Sichbräunen usw. anzeigt, daß sie sich zersetzt. Ist das der Fall, so macht man mit der Vergasungsflamme halt, sonst rückt man sie vorsichtig weiter vor, aber höchstens bis unter die Stelle, wo Kapillare und Einsatzrohr zusammentreffen, dort läßt man sie stehen. Sieht man nach einiger Zeit, daß die Verbrennung nicht weiterschreitet, so geht man in gleich zu beschreibender Weise mit der Verbrennungsflamme und dem darüberstehenden halben Dach langsam rückwärts, indem man so die Substanz immer mehr einengt. Droht die Zersetzung oder Verflüchtigung der Substanz einmal zu heftig zu werden, so geht man im ersten Stadium mit der Vergasungsflamme, später mit der Verbrennungsflamme wieder zurück, man darf die Vergasungsflamme aber niemals ganz wegnehmen, weil sonst Substanz in die Kapillare zurückdestillieren könnte.

Ein zweites Kriterium, ob die Verbrennung einsetzt und weiterschreitet, hat man in dem Verhalten des Kontaktsterns. Meist glüht dieser bei gewöhnlicher Verbrennung hell auf, oft auch schon das Platindrahtbüschel an dem eingeschobenen Glasstabe; ist das der Fall, so suche man die Vergasung der Substanz so einzurichten, daß es bei diesem hellen Aufglühen bleibt. Erlahmt die Vergasung und damit die Verbrennung, so rückt man, angenommen, daß die Vergasungsflamme schon ihren festen Stand unter der Stelle, wo Kapillare und weiteres Rohr zusammentreffen, erreicht hat, zuerst das Dach über dem Kontaktstern etwas nach hinten und beobachtet, ob die Verbrennung wieder einsetzt; ist das nach einigen Minuten nicht der Fall, so rückt man auch die Verbrennungsflamme 1—2 mm nach hinten und fährt abwechselnd so fort, bis die Substanz schließlich vollständig verdampft oder verkohlt ist; immer bleibt dabei die Flamme 2—3 cm hinter dem hinteren Rande des Dachs und sie darf höchstens so weit zurückgeschoben werden, daß doch immer noch der hintere Teil des Kontaktsterns in heller Rotglut bleibt. Mit den Dächern kann man aber weiter rückwärts gehen, bis schließlich das ganze Einsatzrohr überdeckt ist. Natürlich hat man dafür zu sorgen, daß der vordere Teil des Verbrennungsröhrs durch neu aufgesetzte, halbe Dächer bedeckt bleibt, die man überhaupt aufzusetzen beginnt, sobald sich in der Nähe des Stopfens Wasser kondensiert.

Noch leichter ist der Gang der Verbrennung zu beobachten bei solchen Stoffen, die sich beim Erhitzen erst zersetzen, bräunen und schließlich verkohlen wie z. B. Zucker, Stärke, Weinsäure, Eiweiß u. a. Bei Stoffen, die bei ihrer Zersetzung viel Wasser abspalten, ist ein Aufglühen des Kontaktsterns meist nicht zu bemerken.

Wenn man, namentlich bei schwer flüchtigen hochmolekularen Stoffen, nicht weit genug mit Dach und Verbrennungsflamme zurückgegangen ist, während man von hinten mit der Vergasungsflamme zu stark erhitzt, so können sich im vorderen und oberen Teile des Einsatzrohrs über dem Glasstabe Dämpfe wieder zur Flüssigkeit verdichten, nach unten fließen und hier mit dem heißesten Teile des Rohrs in Berührung kommen. Dann können plötzlich viel brennbare Gase entwickelt werden und es kann zu kleinen Verpuffungen kommen, die an sich zwar ungefährlich sind, wobei aber unverbrannte Gase den Kontaktstern überschreiten; solche Verbrennung ist verloren.

Dieser Verlauf ist aber vollkommen ausgeschlossen und leicht zu vermeiden, wenn durch Verbrennungsflamme und Dach der vordere Teil des Einsatzrohres so hoch erhitzt wird, daß sich Dämpfe hier nicht verdichten können. Ist die Substanz erst vollständig verkohlt, dann setzt man auch auf die ganz aufgedrehte Vergasungsflamme einen Spalt auf, stülpt auch hinten ein halbes Dach über und glüht, indem man den inneren Gasstrom verstärkt, von hinten nach vorn stark durch; die abgeschiedene Kohle verbrennt mit großer Leichtigkeit. Eine sehr regelmäßige Vergasung namentlich hochsiedender Stoffe erzielt man, wenn man an Stelle der glasierten dreiteilige unglasierte, also poröse Schiffchen verwendet.

Bis zu diesem Augenblicke darf an dem einmal eingestellten inneren Gasstrom nichts geändert werden. Der äußere Gasstrom ist während der ganzen Verbrennung so zu regulieren, daß er im Palladiumfläschchen niemals ins Stocken gerät, man hat immer dafür zu sorgen, daß hier ungefähr 10—15 Blasen in 10 Sekunden durch die Flüssigkeit treten.

Hat man erst einige Übung und Erfahrung, so braucht man, wenn man am Apparate stehen bleibt, nicht mehr als 20—30 Minuten für die eigentliche Verbrennung, der Anfänger wird gut tun, bis er das Verfahren beherrscht, langsamer vorzugehen. Aber auch der Geübte wird meist mehr Zeit brauchen, weil es vorteilhafter ist, die Verbrennung zeitweise sich selbst zu überlassen und anderen Laboratoriumsarbeiten nachzugehen, als die an sich schon kurze Zeit noch weiter abzukürzen.

Ist die letzte Spur Kohle verbrannt, so dreht man die Flammen erst etwas niedriger, dann ganz aus, und läßt im Sauerstoffstrom erkalten. Hat man die Absorptionsapparate abgenommen, so ist das Rohr für eine neue Verbrennung fertig. Behandelt man das Rohr vorsichtig, so kann es über 100 Verbrennungen aushalten.

Man gewöhne sich daran, nach jeder Verbrennung das Schiffchen in seinem „Schweinchen“ zurückzuwägen, denn oft findet man zu seiner Überraschung in den angeblich reinsten „Körpern“ Aschenbestandteile.

Wird bei den Analysen wiederholt zuviel Wasser gefunden, so liegt das gewöhnlich an dem hinteren kleinen Chlorkalziumrohre, dessen Chlorkalzium zu feucht geworden ist; man entleert es, entwässert das Chlorkalzium durch Erhitzen im Reagenzglas über freier Flamme und füllt es von neuem ein. Oft findet man zuviel Wasser, wenn das Verbrennungsrohr und namentlich das vorgelegte Bleisuperoxyd nicht sorgfältig und lange genug getrocknet wurde.

Zeigen sich sonst in den Analysen Fehler und liegen diese in der Verbrennung, so kann man sie durch systematisch fortgesetzte blinde Versuche, d. h. Ausführung aller Operationen, aber ohne Substanz, meist leicht auffinden.

## 2. Bestimmung von Schwefel.

Die Bestimmung des Schwefels in organischen Stoffen läßt sich in allen Fällen mit der des Wasserstoffs und Kohlenstoffs verbinden, gleichgültig, ob die Substanz stickstoffhaltig ist oder nicht. Der Schwefel verbrennt unter den angegebenen Bedingungen zu Schwefeldi- und -trioxyd. Das erste wird schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig von Bleisuperoxyd in Porzellanschiffchen zurückerhalten. Das Trioxyd bildet dagegen unterhalb  $325^{\circ}$  mit dem stets vorhandenen Wasser Schwefelsäure und kommt, weil diese an den inneren Wänden des Verbrennungsrohres entlang kriecht, nur dann mit dem Bleisuperoxyd genügend in Berührung, wenn der hintere Teil des Bleisuperoxyds so hoch, d. h. über  $325^{\circ}$  erhitzt wird, daß das Trioxyd bereits absorbiert ist, ehe es mit dem Wasser Schwefelsäure bilden konnte. Wenn das Bleisuperoxyd bei dieser Temperatur auch schon etwas Sauerstoff abzugeben beginnt, so schadet das nichts, weil das Trioxyd auch mit dem Bleioxyd zu Sulfat zusammentritt.

Ist also Schwefel in der zu verbrennenden Substanz vorhanden, so muß das 14 cm lange Schiffchen mit etwa 6 g Bleisuperoxyd dem Kontaktstern etwas näher gerückt werden, nämlich 6—7 statt 8—10 cm. Der Sicherheit wegen fügt man ihm noch ein zweites gewöhnliches Porzellanschiffchen mit etwa 2 g Bleisuperoxyd an.

Das Bleisuperoxyd muß in diesem Falle frei von Sulfat sein, oder man muß, was weniger zu empfehlen ist, in einem blinden Versuche ein für allemal den Gehalt daran feststellen und bei der Berechnung berücksichtigen.

Die Verbrennung wird im übrigen genau so vorgenommen wie bei schwefelfreien Stoffen. Nachdem die Absorptionsapparate abgenommen sind, zieht man die Porzellanschiffchen mit einem vorn zu einem Haken umgebogenen Kupferdrahte vorsichtig heraus, so daß kein Bleisuperoxyd verloren geht, und entleert in ein kleines Becherglas. Die leeren Schiffchen werden dann in entsprechend lange Reagenzgläser getan, mit etwa 5% iger reiner Sodälösung übergossen und einige Zeit im Wasserbade erwärmt. Man gießt die Sodälösung auf das Bleisuperoxyd in dem Becherglas und spült das Schiffchen in gleicher Weise noch zweimal mit wenig Sodälösung nach, die man ebenfalls in das Becherglas gibt. Man stellt dann das Reagenzglas mindestens eine Stunde auf das siedende Wasserbad, wobei man von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe umrührt und die kleinen Klumpchen zerdrückt. Die ganze Flüssigkeit wird mit saurem dem Bleisuperoxyd in ein Meßgefäß gegossen und nach dem Abkühlen auf 100 cm aufgefüllt. Da das in der Flüssigkeit suspendierte Bleisuperoxyd, etwa 7—8 g, spezifisches Gewicht etwas über 7, ungefähr den Raum von 1 cm einnimmt, so läßt man, um genau 100 cm Flüssigkeit zu haben, aus einer Pipette noch 1 cm Wasser nachfließen. Man filtriert einen aliquoten Teil, z. B. 95 cm, ab, indem man die anfangs trübe durchlaufende Flüssigkeit auf das Filter zurücker gibt, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und bestimmt in bekannter Weise die Schwefelsäure; das Resultat wird auf 100 cm umgerechnet.

Kontaktstern und Verbrennungsrohr können Spuren von Schwefelsäure zurückerhalten, es empfiehlt sich daher, beide mit möglichst wenig Wasser zweibis dreimal ab- und auszuspülen und das Spülwasser zu der Hauptflüssigkeit hinzuzugeben. Auch an dem vorderen Ende des Einsatzrohres findet sich meist ein feiner Anflug von Alkalisulfat; es genügt, die Spitze des Einsatzrohres in einem Reagenzglas einige Male in je einige Kubikzentimeter Wasser zu tauchen, das man danach ebenfalls zu der übrigen Flüssigkeit gießt.

### 3. Bestimmung von Halogenen.

Ist die Substanz stickstofffrei, so kann das von molekularem Silber quantitativ zurückgehaltene Chlor, Brom oder Jod unmittelbar gewogen werden.

Einige Gramm molekulares Silber werden auf zwei gewöhnliche Porzellanschiffchen verteilt, bei 100—110° in den schon Seite 75 abgebildeten Wägegläschen bis zu konstantem Gewichte getrocknet und dann gewogen. Man schiebt die Porzellanschiffchen in den vorderen Teil des Verbrennungrohrs, erhitzt, wie früher das Bleisuperoxyd, mit dem Flammenrohr auf etwa 300° und gibt die Schiffchen nach der Verbrennung in ihre Wägegläschen zurück. Die Gewichtszunahme gibt unmittelbar die Menge des Halogens.

Sind Chlor, Brom und Jod nebeneinander vorhanden, so können sie nach den Regeln der quantitativen Analyse getrennt und bestimmt werden.

Ist die Substanz stickstoffhaltig gewesen, so findet man in dem Silber einen Teil des Stickstoffs als salpetersaures und salpetrigsaures Silber, war sie schwefelhaltig, auch schwefelsaures Silber. In diesen Fällen extrahiert man das vorher nicht gewogene molekulare Silber mit verdünnter Cyankaliumlösung, filtriert, wäscht mit heißem Wasser nach und fällt aus dem Filtrate das Halogensilber unter dem Abzuge mit verdünnter Salpetersäure.

Handelt es sich nur um Chlor oder Brom ev. bei Gegenwart von Schwefel, so wird die Absorption besser mit Bleisuperoxyd vorgenommen, man hat dann nach der Verbrennung den Schwefel als Sulfat, Chlor als Bleichlorid oder Oxychlorid, Brom nur als Oxybromid.<sup>1)</sup>

Man extrahiert jedoch das Bleisuperoxyd in der schon beschriebenen Weise auf dem Wasserbade dann nicht mit Sodalösung, sondern mit 20%iger natürlich halogen- und schwefelfreier Natronlauge, worin auch Bleioxychlorid und -bromid leicht löslich sind, bringt die Flüssigkeit samt den 8 g Bleisuperoxyd in einen Meßzylinder, füllt nach dem Erkalten auf bestimmtes Volumen auf, filtriert und fällt aus einem aliquoten Teile des Filtrats, nachdem man mit Salpetersäure angesäuert hat, Chlor und Brom mit Silbernitrat aus und rechnet das erhaltene Halogensilber auf die ganze Menge um.

Ist neben Chlor oder Brom auch Schwefel vorhanden gewesen, so wird das alkalische Extrakt in zwei Teile geteilt und in dem einen Chlor und Brom, in dem andern die Schwefelsäure bestimmt.

### 4. Bestimmung des Stickstoffs.

Für die Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas bedarf es ebenso wenig eines eigentlichen Verbrennungsofens, wie für die Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenstoff, denn man erreicht in dem beschriebenen Gestell mit Hilfe von vier guten Bunsen- oder Teclubrennern genügend hohe Temperatur für die ganze Länge des Verbrennungrohrs.

Abbildung 58 zeigt das schon auf Seite 74 beschriebene tragbare Universalgestell für die Stickstoffbestimmung eingerichtet. Der sonst für die Aufnahme der Absorptionsapparate dienende rechtwinklige Eisenstab trägt jetzt eine Klammer zur Aufnahme des Glasrohrs, aus dem mit Hilfe eines locker daranhängenden verschiebbaren Brenners Kohlensäure zur Verdrängung der Luft aus Natriumbikarbonat entwickelt wird. Die drei vordersten Brenner mit Spalt ge-

<sup>1)</sup> Siehe M. Dennstedt u. F. Haßler, Über das Bleisuperoxyd als Absorptionsmittel für die Halogene. Fr. 42, 421 (1903).

nügen, um zwei Drittel des Rohrs zur Rotglut zu erhitzen, der vierte Brenner, zunächst ohne Spalt, dient zur allmählichen Zersetzung und Vergasung der entweder in einem Kupferschiffchen mit feinem Kupferoxyd versetzten oder mit einem Mischdraht unmittelbar im Rohr selbst mit Kupferoxyd gemischten Substanz.

Indem man mit dieser Flamme mit ihrem Dach allmählich vorwärts schreitet, wird die Substanz verflüchtigt oder zersetzt und ihre über das glühende Kupferoxyd streichenden Dämpfe oder Zersetzungsprodukte verbrannt. Die voll-

ständige Verbrennung der etwa ab-  
geschiedenen Kohle geschieht, indem man die vorderen Brenner etwas rückwärts und auseinander schiebt,

bis an den schließlich ganz aufgedrehten und ebenfalls mit Spalt versehenen vierten Brenner heran, so daß auch der ganze hintere Teil des Rohrs ins Glühen kommt. Der entwickelte Stickstoff wird in einem Schiffchen Azotometer, dessen kapillares Zuleitungsrohr in besonderer Weise gebogen ist, über Kalilauge aufgesammelt und gemessen. Damit man auch hier nicht dauernd neben dem Apparate zu stehen braucht, ist zwischen Azotometer und Verbrennungsrohr ein Rückschlagventil eingeschaltet, das, selbst wenn die Gasentwicklung einmal erlahmt, ein Zurücksteigen der Kalilauge in das Rohr verhindert.

Nach Beendigung der Operation, d. h. nachdem man das Azotometer abgespannt hat, leitet man durch das noch glühende Rohr noch einige Zeit Luft oder Sauerstoff, bis das reduzierte Kupfer wieder oxydiert ist, das Rohr ist dann, nachdem man den hinteren Teil von Kupferoxyd entleert hat, für eine neue Analyse fertig.

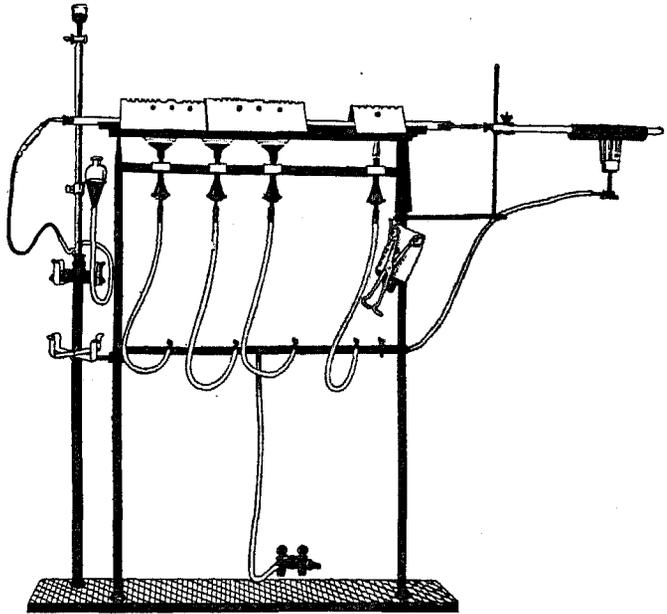


Abbildung 59. Tragbares Universalgestell für Stickstoffbestimmung.

# Bestimmung des Molekulargewichtes

bearbeitet von

**Prof. Dr. H. Simonis,**

Privatdozent an der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

(Mit 28 Abbildungen).

*Nachdem man bei einer chemischen Verbindung ermittelt hat, aus welchen Elementen sie besteht (qualitative Elementaranalyse) und in welchem Atomverhältnis diese miteinander vereinigt sind (quantitative Elementaranalyse), bedarf es noch der Feststellung, wie groß die Anzahl der im Molekül enthaltenen Atome ist.*

*Falls sich demnach nicht schon aus der Art der Darstellung der Substanz die Molekulargröße ergibt, ist auf einem der beiden zu Gebote stehenden Wege — dem chemischen oder physikalischen — die Bestimmung des Molekulargewichtes auszuführen.*

## A. Chemische Methoden.

Bei der Wahl des chemischen Weges beschränkt man sich darauf, Umwandlungsprodukte der fraglichen Verbindung darzustellen und zu analysieren.

Die Art dieser Umwandlung richtet sich ganz nach der Natur der vorliegenden Verbindung.

1. Ist dieselbe beispielsweise eine Säure und hat man berechtigten Grund, ihre Basizität als bekannt anzunehmen, kann die Analyse eines einfachen Salzes über die Molekulargröße der Säure Aufschluß geben.

Man bevorzugt meist das Silbersalz, weil die Silbersalze einerseits meist schwerlösliche Fällungen darstellen, ferner auch ohne Kristallwasser sich ausscheiden und weil andererseits bei ihnen die Bildung von übersauren oder basischen Salzen nicht zu befürchten ist. Man wägt im allgemeinen etwa 2—3 g der Säure in einem Kölbchen ab, fügt etwa 20 ccm Wasser und einen Überschuß von Ammoniak hinzu. Dann kocht man die klare Lösung, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist und die Lösung nahezu neutral reagiert. Man kühlt ab, fügt Silbernitrat im Überschuß hinzu und filtriert den Niederschlag möglichst schnell ab. Er wird entweder auf dem Filter im braunen Vakuumexsikkator getrocknet oder bei leicht zersetzlichen Salzen auf eine gesäuberte glatte Tonplatte gestrichen und vom Ton für die Analyse vorsichtig abgelöst.

Die Methoden zur Bestimmung des Silbers in organischen Silbersalzen sind S. 61 beschrieben worden.

Berechnung: Ist  $M$  das Molekulargewicht einer einbasischen Säure

und hat man bei der Analyse ihres Silbersalzes  $p$  % Silber gefunden, läßt sich  $M$  berechnen nach der Formel:

$$\frac{M - 1 + 108}{108} = \frac{100}{p}$$

Bei zweibasischen Säuren würde die Gleichung lauten:

$$\frac{M - 2 + 216}{216} = \frac{100}{p}, \text{ und allgemein } \frac{M - n + n \cdot 108}{n \cdot 108} = \frac{100}{p},$$

wenn die Säure  $n$ -basisch ist und es sich um die neutralen Silbersalze handelt, welche beispielsweise mittels überschüssigem Silbernitrat oder aus der freien Säure mit überschüssigem Silberoxyd bzw. Silbercarbonat dargestellt wurden.

In zweifelhaften Fällen muß die Basizität der Säure durch geeignete Methoden — Titration, Bestimmung der Leitfähigkeit u. a.<sup>1)</sup> — festgestellt werden.

Beispiel: Phthalsäure (zweibasisch).

Die Silberbestimmung im phthalsauren Silber ergab: 56.61 % Ag.

Das Mol. Gew. der Säure ist demnach

$$M = \frac{100 \cdot 2 \cdot 108}{56.61} + 2 - 2 \cdot 108 = 168.$$

Gef. Mol. Gew. 168      Ber. f.  $C_8H_6O_4$  166.

2. Ist die Verbindung eine Base, so kann man sich in ähnlicher Weise der Salzbildung bedienen, um die wahrscheinliche Molekulargröße zu erkennen.

Am gebräuchlichsten ist die Darstellung des Chlorhydrates, dessen Chlorgehalt ( $p$ ) dann bestimmt wird. Auch hier muß in zweifelhaften Fällen die Acidität der Base, d. h. die Anzahl der eingetretenen Salzsäuremoleküle, ermittelt werden.

Im einfachsten Falle würde sich das Molekulargewicht  $M$  nach der Formel

$$\frac{M + 36,5}{35,5} = \frac{100}{p}$$

berechnen lassen.

Da die Chlorhydrate sich infolge ihrer großen Löslichkeit oft schlecht isolieren lassen, eignen sich ihre schwerlöslichen Platinchloriddoppelverbindungen, die nach dem Typus des Platinsalmiaks zusammengesetzt sind, im allgemeinen besser.

Man löst die Base in einer geringen Menge Wasser und konzentrierter Salzsäure (1:1) auf, so daß eben Lösung eintritt, erhitzt und fügt Platinchloridlösung im geringen Überschuß zu. Dann läßt man erkalten und filtriert den gelben Niederschlag ab, wäscht ihn mit wenig angesäuertem Wasser aus und streicht ihn auf gesäuberten Ton oder trocknet über Ätzkali im Exsikkator.

Man bestimmt in diesem Falle den Gehalt  $p$  an Platin durch Veraschen.

$$\frac{(M + 36,5) 2 + 336,8}{194,8} = \frac{100}{p},$$

oder den Gehalt an Platin und Chlor nach Wallach (S. 52).

<sup>1)</sup> S. das betr. Kap.

Beispiel: Anilin.

Die Platinbestimmung im Platindoppelsalz ergab: 32,9 % Pt.

Das Mol. Gew. der Base ist demnach

$$M = \frac{100 \cdot 194,8}{2 \cdot 32,9} - \frac{336,8}{2} = 36,5 \text{ d. i. 91.}$$

Gef. Mol. Gew. 91      Ber. f.  $C_6H_7N$  93.

3. Ist die Substanz indifferent, also zur Salzbildung nicht befähigt, so kann man versuchen, sie derart zu halogenieren oder zu nitrieren, daß möglichst nur ein Wasserstoff durch Halogen oder die Nitrogruppe ersetzt wird. Ob der erhaltene Körper wirklich ein Monosubstitutionsprodukt ist, läßt sich mit Bestimmtheit jedoch nicht feststellen. Die Berechnung des Chlorids nach der Gleichung

$$M = 1 + \frac{35,5}{p} \cdot 100$$

hat also nur bedingten Wert und es läßt sich aus ihr nur ein Minimalwert der Molekulargröße ableiten. Das Gleiche gilt für den Fall, daß die Substanz schon vor der eventuellen Substitution halogen- oder stickstoff- oder schwefel- usw. haltig war und man Grund hatte anzunehmen, daß von diesen nur eine ganz bestimmte Anzahl (1 oder 2 usw.) Atome vorhanden sein können. In diesem Falle läßt sich wiederum aus der gefundenen Prozentzahl  $p$  und dem Atomgewicht  $A$  des anwesenden Elementes die wahrscheinliche Molekularformel

$$M = \frac{A}{p} \cdot 100 \text{ bzw. } \frac{n \cdot A \cdot 100}{p} \text{ usw.}$$

berechnen.

Bei Ketonen und Aldehyden kann man deren Oxime auf den Stickstoffgehalt untersuchen und aus den gefundenen Prozenten die Molekulargröße berechnen, falls die Anzahl der Carbonylgruppen bekannt war; bei Alkoholen analysiert man einen Mineralsäure-Ester oder auch ein Urethan; bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen das Chlorjodadditionsprodukt u. a. m. Allgemein wird man sich also im gegebenen Falle eines solchen Derivates der Verbindung bedienen, welches ein bisher nicht vorhandenes Element aufweist.

Zuweilen leistet statt des Elementes auch ein bestimmbares Radikal (Acyl, Alkyl usw.) den gleichen Dienst.

## B. Physikalische Methoden.

Während durch die bisher beschriebenen chemischen Methoden eine einwandfreie Bestimmung der Molekulargröße nicht geliefert werden kann, da sie bisweilen die Wahl zwischen der gefundenen Zahl und einem Multiplum derselben lassen, ergeben die physikalischen Methoden den betreffenden Wert direkt, wenn auch meist weniger genau. Letztere gründen sich auf die Beziehungen, welche zwischen dem Molekulargewicht der Verbindung einerseits und gewissen physikalischen Eigenschaften derselben andererseits bestehen.

Man kann die Bestimmung systematisch in drei Kapiteln anordnen:

- I. Die Substanz ist ein Gas;  
 II. die Substanz ist flüssig oder fest, aber unzersetzt vergasbar, oder sie ist  
 III. unverändert in einem einfachen Lösungsmittel löslich.

Ist die Substanz weder vergasbar, noch löslich, so ist die Bestimmung des Molekulargewichtes auf physikalischem Wege nicht ausführbar. (Beispiele: Polyosen, Eiweiß u. a.)

### I. Die Substanz ist ein Gas.

In diesem Falle hat man nur nötig, das spezifische Gewicht des Gases zu ermitteln, z. B. ein gewisses Quantum desselben zu wägen und Druck und Temperatur desselben festzustellen.

Da nach der Avogadro'schen Regel in gleichen Räumen von Gasen unter den gleichen Bedingungen gleichviele Moleküle vorhanden sind, so müssen sich die Volumgewichte bei 0° und 760 mm wie die Molekulargewichte verhalten, also das Gewicht eines gewissen reduzierten Volumens des Gases zu dessen Molekulargewicht wie das Gewicht des gleichen (reduzierten) Volumens eines bekannten Einheitsgases zu dessen Molekulargewicht.

Die Reduktion des abgelesenen Volumens auf normale Bedingungen geschieht mittels der Formel

$$V_r = V_n \cdot \frac{273}{(273 + t)} \cdot \frac{(b-w)}{760}$$

wo  $t$  die Temperatur des Gases,  $b$  der herrschende Barometerdruck und  $w$  die Tension der Absperflüssigkeit bei  $t^\circ$  bedeutet.

Wägt dieses Quantum  $g$  gramm, so ist das Molekulargewicht  $x$  des Gases zu berechnen nach der Gleichung:

$$g : \frac{0,0896 \cdot V_r}{1000} = x : 2,02.$$

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Gasen wird in den organischen Laboratorien nur selten erfordert und kann daher übergangen werden. Falls dasselbe auf Wasserstoff bezogen ist ( $D_H$ ), hat das Molekulargewicht  $M$  den Wert  $D_H \cdot 2,02$ ; wird es auf Luft bezogen ( $D_L$ ), so ist  $M = D_L \cdot 28,95$ .

### II. Die Substanz ist flüssig oder fest, aber unzersetzt vergasbar.

#### Methoden der Dampfdichtebestimmung.

Bei diesen sogenannten vaporimetrischen Molekulargewichtsbestimmungen ist es erforderlich, die Substanz auf eine solche Temperatur zu bringen, daß sie sich im vollkommenen Gaszustand befindet. Im allgemeinen genügen hierzu 20–30 Grade über ihrem Siedepunkt.

Von den zahlreichen vorgeschlagenen Methoden der Dampfdichtebestimmung gelangen heute für die Zwecke organisch-chemischer Untersuchungen nur wenige noch zur Anwendung.

Im folgenden sollen die klassischen Methoden von Dumas und von Gay-Lussac — letztere in der von A. W. Hofmann abgeänderten Form — sowie das jetzt meist angewandte Luftverdrängungsverfahren von V. und C. Meyer eingehender beschrieben werden.

Man bestimmt bei diesen entweder das Volumen einer abgewogenen Menge der Substanz in Gasform, sowie dessen Druck und Temperatur (Methode von Hofmann, V. Meyer u. a.) oder das Gewicht eines bestimmbaren Volumens des Dampfes bei bekannten Bedingungen (Methode von Dumas).

Es ist dann nur noch erforderlich, das Gewicht des gleichen Volumens Luft unter den gleichen Umständen zu berechnen, um aus dem Quotienten  $\frac{\text{Gew. d. Subst.}}{\text{Gew. d. Luft}}$  die Dampfdichte und aus dieser durch Multiplizieren mit 28,95 das Molekulargewicht zu finden.

Voraussetzung ist hierbei stets, daß die Substanz beim Verdampfen nicht dissoziiert oder sich sonst wie zersetzt. In solchem Falle hat man in der Methode von Hofmann ein Mittel, den Siedepunkt so weit herabzudrücken, daß die Zersetzung vermieden wird, nämlich dadurch, daß die Vergasung im Vakuum erfolgt.

#### a) Methode von Dumas.

Die Methode von Dumas<sup>1)</sup> beruht darauf, daß eine überschüssige Menge der Substanz in einem offenen Kolben von geeigneter Form völlig verdampft wird. Dann stellt man einerseits das Gewicht des zurückbleibenden Dampfes, andererseits das Volumen desselben durch Anfüllung des Kolbens mit Wasser oder Quecksilber und Wägen der dazu nötigen Menge fest.

Die Methode wird in den organischen Laboratorien seltener ausgeführt, da sie eine größere Menge Substanz erfordert. Auch darf letztere nicht einmal durch Spuren höher siedender Beimengungen verunreinigt sein, da diese sich im Kolben anreichern und das Resultat unbrauchbar machen würden.

Erforderlich sind nur folgende Gegenstände:

1. Ein Siedekolben aus nicht zu dünnem, widerstandsfähigem Glase.

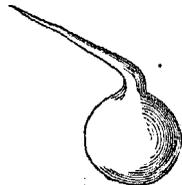


Abbildung 60.  
Siedekölbchen nach Dumas.

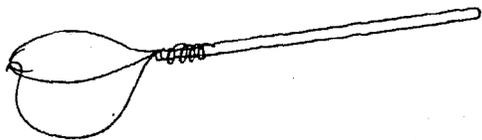


Abbildung 61.  
Halter für das Kölbchen.

Derselbe hat vorstehende Form (Abb. 60) und soll etwa 100 ccm fassen. Er muß sorgfältig gereinigt und vollkommen getrocknet werden.

2. Ein Bad zum Erhitzen des Kolbens. Letzterer wird in demselben durch einen passenden Halter aus gebogenem Draht (Abb. 61) oder ein geeignetes Gestell festgehalten.

Die Heizflüssigkeit muß auch am Schluß der Beobachtung noch eine mindestens 10° höhere Temperatur besitzen, als der Siedepunkt der zu untersuchenden Substanz beträgt. Reicht Wasser nicht aus, verwendet man Chlorkalziumlösung oder auch Wood'sches Metall, seltener ein Luftbad mit Thermoregulator. (Abb. 62 S. 87).

3. Eine Wanne mit ausgekochtem Wasser oder reinem Quecksilber.

<sup>1)</sup> A. ch. [2] 33, 342 (1826).

## Ausführung der Bestimmung:

Der Ballon wird zunächst leer gewogen und die Temperatur  $t$  und Barometerhöhe  $b$  des Raumes abgelesen. Dann erwärmt man den Kolben im Heizbade, trocknet ihn schnell ab und taucht die Spitze in die zu untersuchende Flüssigkeit. Beim Abkühlen wird ein Teil der letzteren in den Kolben eingesaugt. Im allgemeinen genügen 4–5 g der Substanz. Steht mehr derselben zur Verfügung, so verwendet man zweckmäßiger die doppelte Menge.

Nun befestigt man den Kolben im Halter und taucht ihn in das heiße Bad. Der Inhalt beginnt zu sieden und strömt als Dampf aus der Spitze aus, indem die Luft verdrängt wird. Sobald keine Flüssigkeit mehr im Ballon vorhanden ist, was man daran erkennt, daß ein Sperrtröpfchen kondensierter Flüssigkeit in der Kapillare sich nicht mehr bewegt, wird die Spitze mit Hilfe einer Stichtlampe (Lötrohr) etwas unterhalb der Öffnung zugeschmolzen. Man stellt die Temperatur  $t_1$  des Wasserbades, ferner den Barometerstand  $b_1$  fest, trocknet den Kolben ab und wägt ihn nach dem Erkalten auf Milligramme, unbeschadet darum, daß der Dampf sich mittlerweile wieder kondensiert hat.

Nummehr ritzt man die Kapillare möglichst nahe am Ende mit einer scharfkantigen Feile an, taucht sie in die Wanne mit Wasser ein und bricht die Spitze unter Wasser ab. Für exaktere Bestimmungen zieht man Quecksilber vor.

Der luftleere Ballon saugt sich dann mit Wasser voll. Bleibt eine größere Menge Luft im Kolben zurück, senkt man ihn so weit in das Wasser ein, bis dasselbe innen und außen gleich hoch steht, schließt die Öffnung des Ballons mit dem Finger und hebt ihn aus dem Wasser, indem man die Öffnung nach oben dreht. Bei sachgemäßem Operieren läßt sich diese Komplikation vermeiden.

Man wägt den mit Wasser angefüllten Kolben samt der abgebrochenen Spitze auf Zentigramme und stellt die Temperatur  $t_2$  des Wassers fest.

Es können nach Dumas auch feste, unzersetzbar vergasbare Substanzen bestimmt werden. Man verwendet dann einen Kolben mit Ansatzrohr ohne Kapillare, füllt etwa 5 g Substanz ein und zieht nun erst eine Kapillare aus. Das abgetrennte Stück Glasrohr wird gewogen und sein Gewicht von demjenigen des Kolbens abgezogen. Der Versuch verläuft im übrigen ebenso wie bei der Flüssigkeit.

Berechnung:<sup>1)</sup>

Um aus den gefundenen Werten die Dichte des Dampfes zu erhalten, muß man zunächst das Volumen des Ballons und das Gewicht der Luft in demselben bei  $t^0$  und  $b$  mm bzw.  $t_1^0$  und  $b_1$  mm berechnen.

A sei das Gewicht des Kolbens + Luft bei  $t^0$  und  $b$  mm,  
 B " " " " " " " Wasser bzw. Quecksilber bei  $t_2^0$ ,  
 C " " " " " " " Dampf bei  $t_1^0$  und  $b_1$  mm.

Als Volumeninhalt  $V$  des Ballons kann der Quotient  $\frac{B-A}{d}$  gesetzt werden<sup>2)</sup>, wenn  $d$  das spezifische Gewicht des Wassers bzw. Quecksilbers bei  $t_2^0$  ist<sup>3)</sup>.

Das Gewicht ( $G$ ) der Luft bei  $t^0$  und  $b$  mm beträgt dann

$$G = \frac{V \cdot b \cdot 0,001293}{760(1 + 0,00367 \cdot t)} \text{ Gramm,}$$

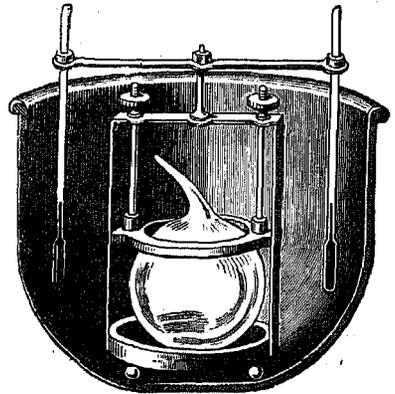


Abbildung 62.  
Erhitzen im Thermostaten.

<sup>1)</sup> Vgl. hierüber F. Wibel: Prinzipielle Irrtümer in der Erklärung, Ausführung und Berechnung der Dampfdichtebestimmung nach Dumas. Hamburg 1890.

<sup>2)</sup> Unter Vernachlässigung des Gewichtes der Luft im Kolben.

<sup>3)</sup> S. Tabellen im Landolt-Börnstein, Physik. chem. Tabellen, Chemiker-Kalender usw. Ersterem Werke sind die auf S. 88 folgenden Zahlen entnommen:

das Gewicht der Glashölle des Kolbens  $A-G$  und  
 " " des Dampfes bei  $t_1^\circ$  und  $b_1$  mm  $C-(A-G)$  Gramm.  
 " " der Luft bei  $t_1^\circ$  und  $b_1$  mm beträgt

$$G_1 = \frac{V \cdot b_1 \cdot 0,001293}{760(1 + 0,00367 t_1)} \text{ Gramm.}$$

Hieraus folgt, da die Dampfdichte gleich dem Quotienten aus den Gewichten gleich großer Volumina unter den gleichen Bedingungen (hier  $t_1$  und  $b_1$ ) ist, das spezifische Gewicht des Dampfes auf Luft = 1 bezogen

$$D = \frac{B-(A-G)}{G_1} \text{ und das Mol. Gew. } M = 28,95 \cdot \frac{B-(A-G)}{G_1}.$$

Diese vereinfachte Berechnungsart genügt für die meisten Fälle der Dampfdichtebestimmung organischer Körper. Für sehr exakte Untersuchungen, welche die Berücksichtigung aller Genauigkeiten in der Berechnung erheischen, sei auf die kompliziertere Formel in den physikalischen Werken verwiesen.

Zuweilen läßt sich die im Kolben enthaltene Substanzmenge auch auf chemisch-analytischem Wege, z. B. durch Titrieren bestimmen, wodurch manche Fehlerquellen umgangen werden können.

Einige Modifikationen des Dumaschen Verfahrens sind von Ostwald<sup>1)</sup>, Pettersson und Ekstrand<sup>2)</sup>, Biltz<sup>3)</sup>, Habermann<sup>4)</sup> angegeben worden.

#### b) Methode von Hofmann.

*Das Prinzip dieser von Gay-Lussac aufgefundenen und von A. W. Hofmann in handliche Form gebrachten<sup>5)</sup> Methode ist, eine abgewogene Menge der Substanz in der Barometerleere zu verdampfen und dann das Volumen dieses Dampfes unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur festzustellen.*

Der Vorteil der Methode beruht auf dem Operieren im Vakuum: es

Dichte  $d$  des Wassers und Quecksilbers von 10—25°.  
(Einheit Wasser bei 4°)

$t_2^\circ$	$d$ (Wasser)	$d$ (Quecksilber)
10	0,999 71	18,571
11	61	568
12	54	566
13	42	563
14	29	561
15	14	559
16	998 99	556
17	82	554
18	64	551
19	45	549
20	25	546
21	04	544
22	997 82	541
23	59	539
24	35	536
25	10	534

<sup>1)</sup> Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen 1893, S. 125.

<sup>2)</sup> B. 13, 1191 (1880).

<sup>3)</sup> Ph. Ch. 2, 934 (1888), 19, 415 (1896).

<sup>4)</sup> A. 187, 341 (1877).

<sup>5)</sup> B. 1, 198 (1868). 9, 1304 (1876).

lassen sich in diesem auch solche Verbindungen vergasen, die bei gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht unzersetzt siedend. Der Siedepunkt der Substanz wird stets beträchtlich erniedrigt, so daß sich ein Erhitzen der Substanz zum Zwecke ihrer Verdampfung sogar oft erübrigt.

Ferner erfordert das Verfahren im Gegensatz zu demjenigen von Dumas nur sehr wenig Substanz.

Die Apparatur ist aus der untenstehenden Abbildung 63 ersichtlich; als Heizmaterial diente in diesem Falle Wasserdampf.

Ein starkes, dickwandiges Glasrohr von 1 m Länge und gleichmäßiger

lichter Weite (etwa 15 mm), das an dem einen Ende durch eine kräftige Kuppe verschlossen ist, dient als Barometerrohr. Dasselbe ist zweckmäßig nicht kalibriert, da erfahrungsgemäß seine Widerstandsfähigkeit durch das Anbringen der Teilstrieche leidet und der Apparat auch dadurch verteuert wird. Das Rohr ist von einem Dampfmantel aus Glas umgeben, und zwar wird es an dem offenen Ende des letzteren durch einen dicht schließenden Korken befestigt. Um ein Schwanken des Rohres im Mantel zu verhindern, wird über dasselbe ein sternförmig aus-

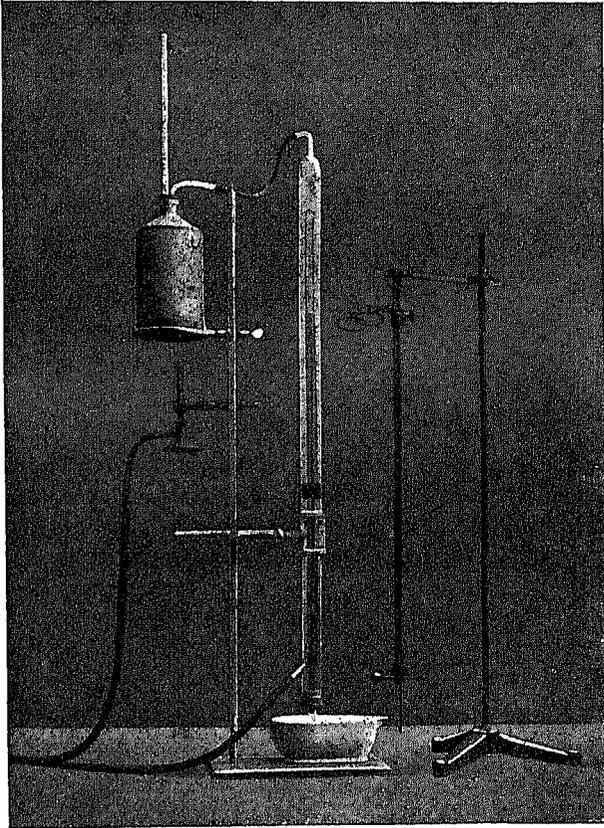


Abbildung 63. Dampflichtbestimmung nach Hofmann.  
(Bei Ausführung des Versuchs befindet sich die untere Spitze des Kathetometers in der Wanne.)

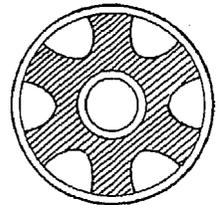


Abbildung 64. Korken zum Festhalten des Rohres im Mantel.

geschnittener Korken (Abb. 64) geschoben, der genau in den Dampfmantel paßt, jedoch so niedrig eingesetzt wird, daß er das Ablesen nicht erschwert. Das gleiche gilt von der Klammer des Stativs. Der Mantel endet am oberen Ende in ein Röhrchen, das mittels eines Schlauches mit dem Dampfentwickler verbunden ist; ebenso ist am unteren Ende des Mantels ein Abflußrohr für den Dampf angebracht, das eventuell mit einem Schlangenkühler zwecks Kondensierens des austretenden Dampfes verbunden ist. Anstatt durch Wasserdampf kann der Mantel durch beliebige andere siedende Dämpfe (Anilin usw.) — natürlich nur unterhalb des Siedepunktes des Quecksilbers — auf konstante Temperatur erwärmt werden. Letztere soll mindestens 10 Grad höher liegen als der Siedepunkt der Substanz im Vakuum beträgt.

## Ausführung des Versuchs.

Man füllt das gereinigte Rohr vollkommen mit destilliertem Quecksilber, verschließt die Öffnung mit dem Daumen, dreht das Rohr unter Eintauchen des Daumens in einer geeigneten Wanne mit Quecksilber um und lüftet den Daumen unter Quecksilber. Das Quecksilber fällt im Rohr bis zur Höhe des herrschenden Barometerstandes. Sollten beim Neigen des Rohres an den Wänden desselben haftende Luftblasen in das Vakuum emporsteigen, so neigt man das Rohr, bis es mit Quecksilber gefüllt ist, verschließt es mit dem Daumen, hebt es und kehrt es um. Die Luftblase wandert nach oben. Man füllt von neuem mit Quecksilber auf und setzt das Rohr wieder ein. Man stellt das so hergestellte Barometer auf den Spalt in der Wanne und legt zweckmäßig noch einen ausgeschnittenen

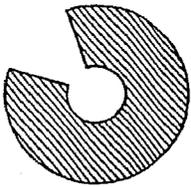


Abbildung 65. Korkunterlage für das Rohr.



Abbildung 66. Substanzfläschchen.

Korken nebenstehender Form (Abb. 65) unter, der ein bequemes Aufsteigenlassen des Substanzfläschchens erlaubt. Man markiert dann den Stand (h) des Quecksilbermeniskusses im Rohr durch einen Papierstreifen auf dem Mantel. Die Ablesung geschieht mit Hilfe eines Kathetometers oder ähnlich konstruierten Apparates, dessen Spitze genau ihr Spiegelbild im Quecksilber der Wanne berührt.

Das Substanzfläschchen besitzt nebenstehende Form (Abb. 66) und wird völlig mit der Substanz angefüllt. Den Überschuß der letzteren drückt man mit dem Stöpsel heraus, trocknet ab, sieht zu, daß keine Luftblase im Gläschchen ist und wägt es unter Einstellen in ein kleines tariertes Glaszylinderchen.

Man lernt dadurch den Substanzinhalt des völlig angefüllten Fläschchens kennen und braucht das Fläschchen kurz vor seiner Einführung in das Barometerrohr nur von neuem völlig aufzufüllen, aber nicht zu wägen. Der Stopfen wird nur lose aufgesetzt. Bei dem Einschieben des Fläschchens neigt man das Barometerrohr so weit, daß das Quecksilber bis an die Kuppe kommt, da diese sonst von dem hinaufschießenden Fläschchen leicht zerschlagen wird.

Man läßt dann den Dampf möglichst langsam einströmen, um ein Springen des Rohres zu vermeiden, markiert den Stand ( $h_1$ ) des Quecksilbers im Rohre, nachdem der Meniskus konstant geworden ist, durch einen Papierstreifen auf dem Mantel und liest die Höhe des Streifens über dem Quecksilberniveau der Wanne wieder mit Hilfe des Kathetometers (oder einer Ersatzvorrichtung) ab. Dann nimmt man den Apparat wieder auseinander, indem man darauf achtet, daß das innere Rohr im Mantel nicht verschoben wird.

Um das Volumen des Dampfes in Kubikzentimetern kennen zu lernen, hat man die Röhre bis zu dieser letzteren Marke mit Quecksilber anzufüllen, die Menge dieses Quecksilbers zu wägen und durch das spezifische Gewicht desselben zu dividieren. Zu diesem Zwecke ist die Temperatur des Quecksilbers festzustellen. Das spezifische Gewicht ergibt sich dann aus der Tabelle Seite 88.

## Berechnung:

Die Dampfdichte  $D$  (auf Luft bezogen) ist zu ermitteln mit Hilfe folgender Formel

$$D = \frac{p \cdot 760 (1 + 0,00367 \cdot t_1)}{V_1 \cdot H \cdot 0,001293}$$

wo

 $p$  = Gewicht der Substanz $V_1$  = ermitteltes Volumen des Dampfes der Substanz in Kubikzentimetern bei  $t_1^0$  und dem Druck  $H$  ist. $t_1$  = Temperatur des Dampfbades, und  $H$  ist zu berechnen nach der Formel:

$$H = \frac{h}{1 + 0,0001815 t} - \left[ \frac{h_1}{1 + 0,0001815 t_1} + S \right], \text{ wo}$$

 $h$  = beobachteter Barometerstand d. h. ursprüngliche Höhe der Quecksilbersäule bei  $t^0$  (der Temperatur des Raumes), $h_1$  = Höhe der Quecksilbersäule am Schlusse des Versuchs bei  $t_1^0$  und $S$  = Spannkraft des Quecksilberdampfes bei  $t_1^0$  ist.Einige Werte für  $S$  (nach Regnault).

Temp.	S.	Temp.	S.
20°	0,04	200°	19,90
100°	0,75	220°	34,70
120°	1,53	240°	56,82
140°	3,06	260°	96,73
160°	5,90	280°	155,17
180°	11,00	300°	242,15

Gasförmige Substanzen können durch starke Kälte verflüssigt, in einem geeigneten Wägeröhrchen<sup>2)</sup> abgewogen und dann in der Quecksilberröhre bei gewöhnlicher Temperatur wieder vergast werden. In diesem Falle ist  $t=t_1$ , wodurch sich obige Gleichung (in bezug auf  $H$ ) vereinfacht.

Beispiel:

0.1549 g Subst. gaben 118.7 ccm Dampf bei 17° über einer Quecksilbersäule von 429.5 mm. Barometerstand 775.5 mm.

Gef.  $D = 2.355$  also Mol. Gew. 68.18

Ber. f.  $C_3O_2$  " " 68.0.

Über eine Verbesserung dieses Verfahrens durch Ausführung der Bestimmung unter zwei verschiedenen Drucken, vergleiche Reinganum C. (1905) I. 914.

Im Anschluß an das Verfahren von Hofmann sei hier das *Metallverdrängungsverfahren* von V. Meyer<sup>3)</sup> erwähnt, bei welchem die verdampfende Substanz ein als Sperrflüssigkeit benutztes, flüssiges Metall (Quecksilber oder Woodsche Legierung) verdrängt und das Gewicht der verdrängten Metallmenge zur Berechnung des Dampfvolomens benutzt wird.

S. ferner Blackman B. 41. 768, 881 u. 1588 (1908), (Modification des Hofmannschen Apparates).

<sup>1)</sup> Wenn der Dampfmantel ziemlich dicht oberhalb des Quecksilberniveaus in der Wanne beginnt, kann die abweichende Temperatur dieses Quecksilbers außerhalb des Mantels für gewöhnliche Fälle unberücksichtigt bleiben.

<sup>2)</sup> Diels und Wolf B. 39, 695 (1906).

<sup>3)</sup> B. 9, 1216 (1876). 10, 2068 (1877).

## c) Methode von V. Meyer.

Die Methode von V. und C. Meyer<sup>1)</sup> wird in der Laboratoriumspraxis deswegen am meisten bevorzugt, weil sie schnell und ohne große Vorbereitungen zum Ziel führt und nur eine geringe Substanzmenge beansprucht. Die Resultate fallen zwar weniger genau aus, genügen aber zur Erkennung des Molekulargewichts im Verein mit der berechneten empirischen Formel vollkommen, da es sich in der Regel nur um eine Auswahl zwischen gewissen vorher bekannten und weit auseinanderliegenden Werten handelt.

Das Verfahren beruht auf der Vergasung einer abgewogenen Menge Substanz in einem geeigneten Apparat und Messen der durch den Dampf aus dem Apparat verdrängten Menge Luft.

Da die Versuchsdauer sehr kurz ist und man während derselben unter den gleichen Bedingungen — Temperatur und Druck — operiert, ist die Kenntnis der Temperatur und des Barometerstandes unnötig.

Die Apparatur ist aus der Abbildung 67 ersichtlich und in dieser Form käuflich.

Der Dampfmantel ist an seinem unteren Ende zu einer Kugel erweitert, welche die Heizflüssigkeit enthält.

Als solche dienen gewöhnlich folgende Substanzen:

	für Temperaturen unterhalb
Wasser	100°
Xylol	139°
Anilin	183°
Benzoesäuresäthylester	213°
„ amylester	260°
Diphenylamin	302°
Schwefel	445°
Phosphorpentasulfid	520°

Das innere Rohr dient zur Aufnahme der Substanz. In die birnenförmige ca. 200 Kubikzentimeter fassende Erweiterung bringt man etwas ausgeglühten Sand, nachdem man das Rohr mit Säure, Wasser, Alkohol und Äther gereinigt und vollkommen unter Aussaugen der Luft in der Hitze getrocknet hat. Am oberen Ende ist unterhalb der Allonge ein kapilläres Gasableitungsrohr ange-

<sup>1)</sup> B. 11, 1867 und 2253 (1878). Fr. 19, 214 (1880).

schmolzen. Es muß nun eine Vorrichtung angebracht werden, welche erlaubt, die in einem Fläschchen untenstehender Form (Abb. 68) abgewogene Substanz im oberen Teil des Rohres festzuhalten und diese im gegebenen Augenblick fallen zu lassen. Es sind mehrere solcher Fallvorrichtungen konstruiert worden. Zweckmäßig ist beispielsweise ein Gummistopfen, in dessen Bohrung ein einerseits geschlossenes Glasröhrchen steckt (Abb. 69). In letzteres bringt man das Substanzfläschchen hinein und schützt es vor dem Herunterfallen durch einen gebogenen starken Draht. Dieser geht durch den Pfropfen luftdicht hindurch, kann aber so gedreht werden, daß hierbei das Fläschchen herunterfällt<sup>1)</sup>.

Man bringt den Draht in den Stopfen dadurch hinein, daß man ihn zunächst gerade biegt, zum Glühen erhitzt und heiß durch den Pfropfen hindurchsticht. Dann erst wird er zu einer Schleife umgebogen.

Eine andere Fallvorrichtung ist angegeben<sup>2)</sup> und aus Abbildung 70 zu sehen. Sie besteht aus einem Glasstab gehendes Zurückziehen

Ferner kann man hahnes mit weiter Boh- Vor Beginn des man sich, ob auch das durch das Rohr bis zum

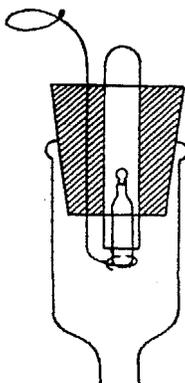


Abbildung 69.  
Gummistopfen mit Fall-  
vorrichtung.

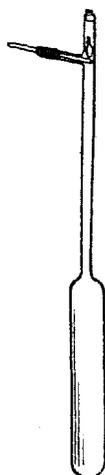


Abbildung 70.  
Fallvorrichtung nach  
Biltz und Meyer.

von Biltz und Meyer  
ersehen: Das Fläschchen  
und fällt durch vorüber-  
desselben herunter.  
sich auch eines Glas-  
rung bedienen<sup>3)</sup> (Abb. 71).  
Versuches überzeuge  
Substanzfläschchen gut  
Boden hindurchgleiten

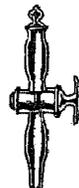


Abbildung 71.  
Fallvorrichtung nach  
Mahlmann.



Abbildung 68.  
Substanzfläschchen.

kann. Es wird zunächst leer gewogen, dann vollkommen mit Substanz gefüllt, der Überschub mit dem Stöpsel herausgedrückt, das Fläschchen abgewischt und wieder gewogen.

Kurz vor dem Einfüllen in das Rohr wird es dann von neuem in der gleichen Weise beschickt.

Feste Substanzen werden in einem Eimerchen abgewogen oder in Form eines Stäbchens geschmolzen.

Man bringt nun zunächst die Heizflüssigkeit zum Sieden und reguliert das Erhitzen durch einen Brenner mit Schornstein so, daß der Mantel bis über die Birne des Vergasungsgefäßes hinaus mit Dämpfen erfüllt ist. Dann füllt man das Eudiometerrohr mit ausgekochtem Wasser und bringt es in die mit Wasser versehene Schale. Die Kapillarröhre darf vorläufig noch nicht in das Eudiometerrohr einmünden.

Nun setzt man den Stopfen mit darin befindlicher Substanz auf und wartet ab, bis keine Luftblase mehr aus dem Ansatzrohr entweicht. Man schiebt

<sup>1)</sup> L. Meyer, B. 13, 991 (1880).

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 2, 189 (1888).

<sup>3)</sup> B. 18, 1624 (1885). Eine weitere Fallvorrichtung siehe Patterson Chem. N. 97, 73 und C. (1908) I. 1239.

dann das Eudiometerrohr über die Öffnung und läßt durch Drehung des Drahtes das Fläschchen herunterfallen. Der Sand verhindert das Zertrümmern des Gefäßbodens. Das Fläschchen öffnet sich durch die Erwärmung seines Inhalts von selbst. In dem Maße, wie die Substanz verdampft, wird eine äquivalente Menge Luft ausgetrieben und sammelt sich in der Meßröhre an. Sobald keine Blasen mehr aufsteigen, ist der Versuch beendet. Man hebt die Meßröhre vorsichtig ab, verschließt sie mit dem Daumen und bringt sie in einen Zylinder mit ausgekochtem Wasser, der so hoch ist, daß die Röhre nicht herausragt. Man wartet ab, bis die Luftmenge die Temperatur des Wassers angenommen hat und stellt diese sowie auch den Barometerstand fest. Dann hebt man die Röhre so weit, daß das Wasserniveau in derselben mit der Oberfläche im Zylinder gleichsteht und liest die Kubikzentimeter ab.

Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$\text{Dampfdichte } D = \frac{\text{Gew. d. Subst. (S)}}{\text{Gew. d. Luft (L)}}, \text{ wo}$$

$$L = V \cdot \frac{(b-w)}{760} \cdot \frac{0,001293}{(1 + 0,00367 t)} \text{ ist.}$$

Hierbei ist

$V$  das abgelesene Volumen Luft,  
 $b$  der Barometerstand,  
 $t$  die Temperatur des Wassers,  
 $w$  die Tension des Wasserdampfes bei  $t^\circ$ .

Diese kann aus folgender Tabelle ermittelt werden:

$t$	$w$	$t$	$w$
10 <sup>0</sup>	9,2	18 <sup>0</sup>	15,5
11 <sup>0</sup>	9,8	19 <sup>0</sup>	16,3
12 <sup>0</sup>	10,5	20 <sup>0</sup>	17,4
13 <sup>0</sup>	11,2	21 <sup>0</sup>	18,5
14 <sup>0</sup>	11,9	22 <sup>0</sup>	19,7
15 <sup>0</sup>	12,7	23 <sup>0</sup>	20,9
16 <sup>0</sup>	13,5	24 <sup>0</sup>	22,2
17 <sup>0</sup>	14,4	25 <sup>0</sup>	23,6

Beispiel:

Bestimmung v. Chloroform (Heizmittel: Wasserdampf)

Fläschchen +  $\text{CHCl}_3$  1.0284

„ leer 0.9276

0.1008 Subst.

gaben 22 cem Luft ( $V$ ) bei 16,5<sup>0</sup> ( $t$ ) u. 770,5 mm ( $b$ ).

Gef.  $D = 4.12$  oder Mol.-Gew. = 119.3

Ber. f.  $\text{CHCl}_3$   $D = 4.13$  „ „ = 119.4.

Das Resultat ist nicht zuverlässig, wenn das Volumen der Luft mehr als die Hälfte des Inhalts des birnenförmigen Ansatzes des mittleren Rohres beträgt, da dann erfahrungsgemäß eine Diffusion des Dampfes in den oberen kälteren Teil des Apparates stattfindet. Bei sehr schneller Verdampfung bedingt diese Diffusion erfahrungsgemäß nur unerhebliche Fehler.

Es ist häufig versucht worden, den Vorteil der Hofmannschen

Methode auf das V. Meyersche Verfahren zu übertragen<sup>1)</sup>, indem man auch bei dieser die Substanz ins Vakuum verdampfte und hierdurch ihren Siedepunkt herabdrückte.

Die so überaus einfache und bequeme Apparatur wird dadurch aber viel verwickelter. Als einfach und bequem empfohlen wird das Verfahren von Bleier und Kohn<sup>2)</sup>.

Man bedarf hierzu einer Quecksilberluftpumpe, eines Differentialmanometers und eines Vakuumreservoirs, bestehend aus einer dickwandigen Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel, der einerseits ein Manometer und zwei seitliche Hahnrohrsansätze mit schiefer Bohrung trägt. Statt das Volumen der verdrängten Luft zu messen, liest man am Manometer den Druck derselben ab.

Für hochsiedende Flüssigkeiten vertauscht man den Glasmantel mit einem kleinen gußeisernen Tiegel, welcher mit einer Rinne versehen ist<sup>3)</sup> (Abb. 72). In letztere setzt man einen Glaszylinder unter Dichtung mit Quecksilber ein. Bei Temperaturen über 300° zieht man einen ganz aus Eisen gefertigten Mantel vor und füllt das Dampflichtegefaß mit reinem Stickstoff, um eine oxydierende Wirkung der Luft zu verhindern.

Allgemein untersucht man luftempfindliche Substanzen in einer indiffe-

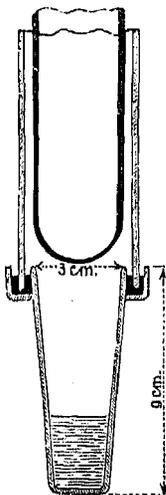


Abbildung 72.  
Rinnelegel zum Erhitzen hochsiedender Heizflüssigkeiten.

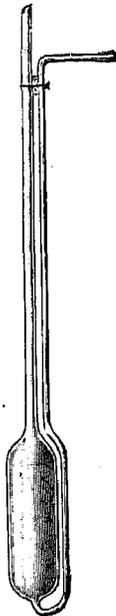


Abbildung 73.  
Birne mit Einleitungsrohr für indifferente Gase.

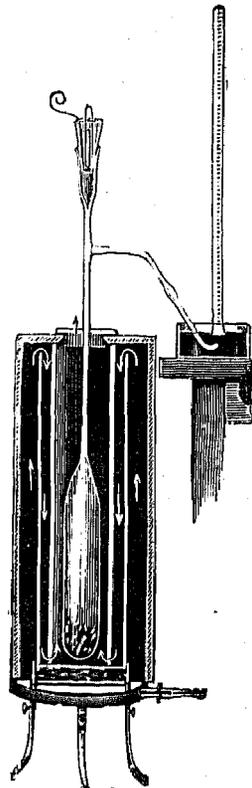


Abbildung 74.  
Erhitzen im Luftbad.

renten Atmosphäre, z. B. in Stickstoff, und gibt dann der Birne die nebenstehend Form. (Abb. 73). Das indifferente Gas wird durch das seitliche Ansatzrohr eingeleitet (der obere Teil mit Fallvorrichtung ist bei der Abbildung weggelassen). Man unterbricht das Einleiten, sobald die Substanz in die Fallvorrichtung eingeführt ist.

<sup>1)</sup> Lunge und Neuberg B 24, 729 (1891).

Ferner Apparat von W. La Coste, verbessert von Anschütz B. 18, 2122 (1885).

<sup>2)</sup> M. 20, 505 u. 909 (1899). 21, 599 (1900).

<sup>3)</sup> B. 19, 1861 (1886).

Sehr zweckmäßig ist auch bei hohen Temperaturen ein Lothar Meyersches Luftbad<sup>1)</sup> (Abb. 74).

Eine sehr ausführliche Beschreibung der V. Meyerschen Methode unter Berücksichtigung aller Einzelheiten findet sich im Biltz, Praxis der Molekulargewichtsbestimmung (Berlin 1898).

### III. Die Substanz ist in einem einfachen Lösungsmittel unverändert löslich.

Wenn auch die im vorigen Kapitel beschriebenen Methoden der Dampfdichtebestimmungen im allgemeinen an Bequemlichkeit der Ausführung und Brauchbarkeit der Resultate nichts zu wünschen übrig lassen, genügt diese Art der Molekulargewichtsbestimmungen für organisch-chemische Untersuchungen nicht, da ihre Anwendbarkeit insofern eine sehr beschränkte ist, als die Mehrzahl der organischen Verbindungen nicht ohne Zersetzung in den Gaszustand übergeführt werden kann.

Diese Lücke hat die Erkenntnis des Zusammenhanges zwischen den physikalischen Eigenschaften verdünnter Lösungen und dem Molekulargewicht der darin enthaltenen Stoffe zum Teil ausgefüllt.

Von den fünf Methoden, welche auf Grund dieser Kenntnis zur Bestimmung des Molekulargewichts gelöster Substanzen dienen — Messung des osmotischen Druckes, der Abnahme der Löslichkeit, der Gefrierpunktserniedrigung, der Dampfdruckerniedrigung<sup>2)</sup> und der Siedepunktserhöhung —, sind nur zwei, die Siede- und Gefriermethode, zu praktischer Bedeutung gelangt.

*Sie beruhen auf der durch Raoult und durch van t'Hoff erweiterten Avogadro'schen Regel, daß „verdünnte äquimolekulare Lösungen verschiedener Körper in derselben Flüssigkeit isotonisch sind und gleichen Siedepunkt und Gefrierpunkt zeigen“. Aus der Differenz der Werte der letzteren gegenüber dem reinen Lösungsmittel ist die Molekulargröße leicht zu berechnen.*

Diese beiden Methoden stehen zwar hinsichtlich der Schärfe der Resultate den Dampfdichtmethoden zuweilen nach, haben letztere jedoch infolge ihrer bequemen Ausführung und der Weite der Anwendung auf organischem Gebiet so ziemlich verdrängt.

Als Nachteil derselben ist folgendes zu erwähnen:

Bei hydroxylhaltigen Substanzen und einigen anderen beobachtet man in hydroxylfreien Lösungsmitteln bei höheren Konzentrationen zuweilen Assoziationen, d. h. man erhält zu hohe Molekulargewichtszahlen. Bei genügender Verdünnung sinken diese Werte jedoch auf die normalen herab. Es ist deshalb meist zweckmäßig — im obigen Falle sogar unerläßlich, — mehrere Versuche bei verschiedenen Konzentrationen auszuführen.

Ferner darf Wasser niemals als Lösungsmittel für solche Substanzen genommen werden, deren wäßrige Lösungen die Elektrizität leiten, wie Säuren, Basen, Salze; denn diese sind als Elektrolyte zum Teil in Ionen gespalten.

<sup>1)</sup> B. 13, 991 (1880).

<sup>2)</sup> Walker, Ph. Ch. 2, 602 (1888). Will und Bredig, B. 22, 1084 (1889).

## I. Bestimmung des Molekulargewichtes durch Siedepunktserhöhung. (Ebullioskopische Methoden.)

Für den praktischen Gebrauch kommen hier hauptsächlich zwei Methoden in Frage:

Die erste ist von Beckmann ausgearbeitet worden<sup>1)</sup>: Das Siedegefaß wird direkt durch eine Heizquelle erhitzt, wobei durch Anwendung von Glasperlen, Platinschnitzeln usw. für ein gleichmäßiges Sieden zu sorgen ist.

Bei der zweiten Methode dient als Heizmittel der strömende Dampf der Flüssigkeit, der, in die Lösung eingeleitet, diese zum Sieden bringt. Die Methode wurde zuerst von Sakurai<sup>2)</sup> angewandt und von Landsberger<sup>3)</sup> zu einer praktisch brauchbaren ausgebildet.

### a) Verfahren von Beckmann.

Von den zahlreichen Apparaten, welche Beckmann in immer größerer Vervollkommnung zur Ausführung seiner Methode konstruiert hat, soll hier nur das neuere, modifizierte Modell (mit Luftmantel) beschrieben werden, das in der Zeitschrift für physikalische Chemie 21, 246 (1896)<sup>4)</sup> publiziert ist. Von der Beschreibung der älteren Apparate (mit Dampfmantel)<sup>5)</sup> soll abgesehen werden. Gegenüber letzteren ist der vorliegende sehr vereinfacht und bietet zudem die Bequemlichkeit, daß beim Arbeiten auch mit hochsiedenden Lösungen eine Bunsenflamme ausreicht, nur ein Kühler erforderlich ist und alle Apparateile, ausgenommen das Thermometer, mit den Hilfsmitteln des Laboratoriums sich ergänzen lassen.

Abbildung des Apparates während der Benutzung siehe Abbildung 75.

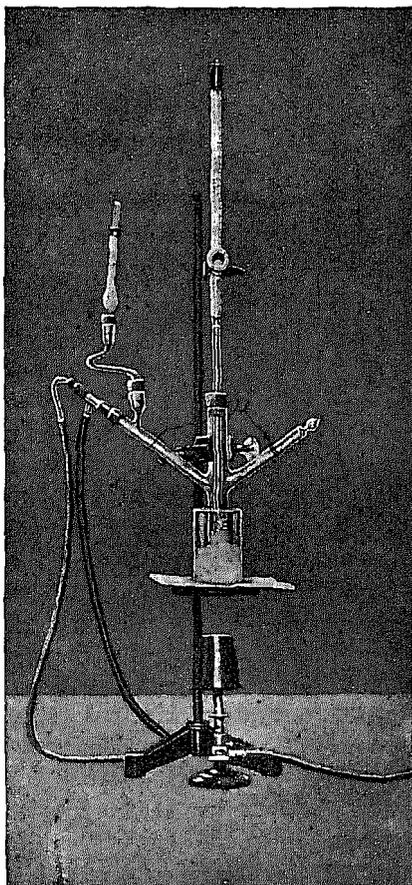


Abbildung 75.  
Apparat von Beckmann zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung.

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 4, 592 (1889); 6, 437 (1890); 8, 223 (1891); 15, 656 (1894); 21, 245 (1896); 40, 129 (1902). — Vergleiche auch Lespieau Bl. [3] 3, 855 (1890).

Über Modifikationen vgl.: Schall, Ph. Ch. 12, 147 (1893) — Hite, Am. 17, 507 (1895). Orndorff, Cameron, Am. 17, 517 (1895). Ph. Ch. 17, 638 (1895). Vandenberghe Ch. Z. 19, 878 (1895). Wiley, Am. Soc. 18, 1063 (1896). Jones, Am. 19, 581 (1897). Fuchs Ph. Ch. 22, 72 (1897). Bigelow, Am. 22, 280 (1899). Oddo, G. 31 II 224 (1901); 32. II 123 (1902) (aus Meyer-Jacobson I<sup>1</sup> S. 55).

<sup>2)</sup> Soc. 61, 989 (1892).

<sup>3)</sup> B. 31, 458 (1898). Z. a. Ch. 17, 424 (1898).

<sup>4)</sup> Vgl. auch Ph. Ch. 40, 130 (1902).

<sup>5)</sup> Ph. Ch. 4, 544 (1889) und 8, 224 (1891); vgl. auch Biltz; Praxis der Molekulargewichtsbestimmung, Berlin (1898).

Als Siedegefäß wird ein Glasrohr mit zwei seitlichen Ansätzen benutzt. Der eine derselben ist durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen und dient zur Einführung des Materials, der andere enthält einen Innenkühler zwecks Kondensierens und Rückfluß der Dämpfe. Zum Schutze gegen Abkühlung nach außen — also als Luftmantel — dient ein Umhüllungs- zylinder aus Glas, der zum Teil noch mit Glaswolle ausgestopft ist und oben

von einer Glimmerplatte, unten von einer Asbest- unterlage abgeschlossen wird.

Das Siedegefäß setzt sich durch einen Aus- schnitt in der Asbest- platte fort und ruht auf einem darunterliegenden Asbestdrahtnetz.

Um den Siedeapparat nicht luftdicht abzuschlie- ßen, ist am Kühlerrohr ein Tubus angeschmolzen.

Auf diesen steckt man ein Chlorkalziumrohr, welches das Eindringen von Feuchtigkeit ver- hindern soll. Der Gesamtapparat ist mittels Ring und Klemme in einem Stativ befestigt. Das Erwärmen erfolgt durch einen Mikro- brenner mit Hahn und aufgesetztem Schornstein bzw. Glimmerzylinder. In dem Siedegefäß befinden sich als Füllmaterial Glasperlen oder Granatperlen.

Das Ablesen der Temperatur erfolgt an einem in  $\frac{1}{100}$  Grade geteilten Thermometer mit Hilfe einer am Thermometer verschieb- baren Ableselupe.

Ein solches „Beckmannsches Thermometer“ (Abb. 76) umfaßt nur wenige Grade und dient nur zum Feststellen von Temperaturdiffe- renzen. Es muß für jedes Lösungsmittel ein- gestellt werden, zu wel- chem Zweck am oberen Ende ein Quecksilber- reservoir vorhanden ist. Die Skala umfaßt etwa sechs Grade und ist mit einer willkürlichen Bezif- ferung versehen. Das Re-

servegefäß schließt sich an die Kapillare an (Abb. 76). Der gesamte Quecksilber- vorrat ist so groß, daß bei  $0^{\circ}$  die Kapillare bis zum oberen Teil der Skala ange- füllt ist. Will man Bestimmungen bei einer höheren Temperatur machen, so er- wärmt man das Instrument etwa zwei Grad höher als diese betragen soll: ein Teil des Quecksilbers tritt nun in das Reservegefäß und kann durch einen kurzen



Abb. 76.  
Thermometer  
nach  
Beckmann.

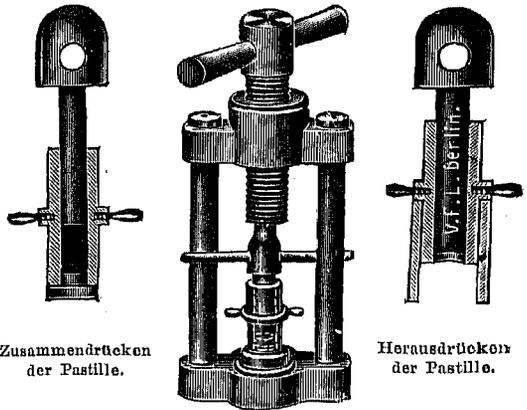


Abbildung 77. Pastillenpresse.

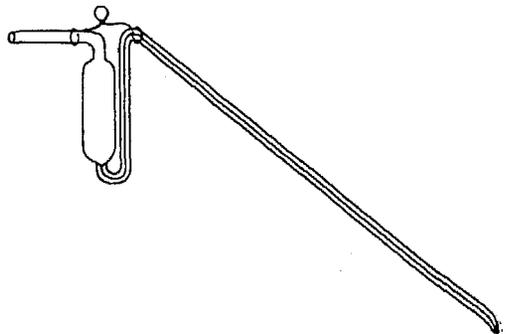


Abbildung 78. Pipette zum Abwägen flüssiger  
Substanzen.

Stoß auf dessen Boden geschleudert, d. h. von dem Faden in der Kapillare abgetrennt werden. Beim Einstellen auf eine niedrigere Temperatur muß Quecksilber aus dem Reservoir in das Thermometer zurückgebracht werden, und zwar umfaßt man das Thermometer an seinem unteren Teile, etwa da, wo die Skala aufhört, und schlägt mit dem oberen Teile einen Bogen durch die Luft. Dadurch wird ein Quecksilbertröpfchen vom Boden des Reservoirs an die Spitze geschleudert und kann sich hier mit der übrigen, durch Erwärmen des Thermometers hochgetriebenen Quecksilbermasse vereinigen. Beim Abkühlen tritt dann Quecksilber in die Kapillare und sobald genügend darin ist, schleudert man den Rest des Tröpfchens wieder herunter in das Reservoir.

Ist die zu untersuchende Substanz fest, so wird sie im Achatmörser pulverisiert und mittels einer Presse<sup>1)</sup> zu einer oder mehreren Pastillen, insgesamt 0,3—2,0 g geformt (Abb. 77).

Ist die Substanz flüssig, so wägt man dieselbe in einer Flüssigkeitspipette mit langem Schnabel ab; letzterer ermöglicht das Einbringen der Substanz durch das betreffende Ansatzrohr des Apparates (Abb. 78).

#### Ausführung des Versuches.

Man reinigt und trocknet das Siederohr, trägt die Füllmasse ein und wägt das Rohr, welches zu diesem Zweck mit einer Drahtschlinge versehen ist, auf Dezigramm genau. Dann gibt man von dem absolut reinen Lösungsmittel eine solche Menge hinzu, daß beim späteren Eintauchen des Thermometers die Quecksilberkugel desselben völlig bedeckt ist (etwa 20 g). Man wägt wieder und erkennt aus der Differenz der Gewichte die Menge des Lösungsmittels. Man setzt nun den Apparat zusammen und heizt langsam an, vergrößert später die Flamme bis zum lebhaften Sieden der Flüssigkeit. Der entweichende Dampf wird im Innenkühler kondensiert. Man muß nun Sorge tragen, daß die Flüssigkeit sich nicht überhitzt. Hat man Platintetraeder oder Granatperlen zur Verfügung, so gibt man dieselben in rascher Folge durch das Ansatzrohr hinzu und beobachtet die Temperatur des Thermometers durch die Lupe; ist diese konstant geworden — wozu in der Regel etwa fünf Minuten erforderlich sind, so wird sie als Siedepunkt des reinen Lösungsmittels notiert. Das Thermometer muß eventuell so weit herausgezogen werden, daß es nicht von Glas oder Platin berührt wird. Auch ist es gut, das Thermometer leise zu beklopfen, um ein Anhaften des Quecksilbers zu verhüten.

Nunmehr trägt man eine abgewogene Pastille ein und beobachtet wiederum den erhöhten Siedepunkt. Sobald er konstant ist, wird er notiert. Durch fortgesetztes Eintragen abgewogener Substanzmengen und Ablesen der zugehörigen konstanten Siedepunkte kann man eine Serie von Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen erzielen.

Damit aus dem Kühler nicht Tropfen in die siedende Flüssigkeit fallen, was erhebliche Temperaturschwankungen zur Folge haben kann, legt man die Spitze desselben an die Wandung des Ansatzrohres an.

Da die eigentlichen Bestimmungen bei rasch löslichen Körpern insgesamt nur 15 bis 20 Minuten in Anspruch nehmen, lassen sich auch bei etwas veränderlichem Barometerstand fast immer brauchbare Resultate erzielen. Bei hoch-

<sup>1)</sup> Gemhardt, vgl. Ph. Ch. 15, 671 (1894).

siedenden Substanzen kann der Kühler entfernt werden, bei leicht erstarrenden wird er mit heißem Wasser gespeist.

Für Bestimmungen, die es wünschenswert machen, den Luftmantel durch einen Siedemantel zu ersetzen, ist eine entsprechende Modifikation des Apparates erforderlich.

### Berechnung:

Das gesuchte Molekulargewicht  $M$  findet man durch Einsetzen der betreffenden Werte in die Formel:

$$M = c \cdot \frac{100p}{D \cdot g}$$

Hierbei ist

$p$  = Gewicht der Substanz,  
 $g$  = Gewicht des Lösungsmittels<sup>1)</sup>,  
 $D$  = Siedepunktdifferenz.

$c$  ist eine Konstante des Lösungsmittels und heißt molekulare Siedepunktserhöhung. Sie wird am einfachsten bestimmt durch Ausführung des Versuches mit einer Substanz von bekanntem Molekulargewicht.

Der Wert von  $c$  für einige gebräuchliche Lösungsmittel ist aus folgender Tabelle ersichtlich<sup>2)</sup>:

	Sdp.	c
Aceton	56 <sup>0</sup>	17,1
Äthylacetat	77 <sup>0</sup>	26,8
Amylacetat	142 <sup>0</sup>	48,3
Äther	35 <sup>0</sup>	21,6
Alkohol	78 <sup>0</sup>	11,7
Anilin	184 <sup>0</sup>	32,2
Benzol	79 <sup>0</sup>	26,7
Chloroform	61 <sup>0</sup>	35,9
Cymol	173 <sup>0</sup>	55,2
Eisessig	118 <sup>0</sup>	25,3
Methylalkohol	66 <sup>0</sup>	8,4
Nitrobenzol	209 <sup>0</sup>	50,1
Propylalkohol	95 <sup>0</sup>	15,9
Pyridin	115 <sup>0</sup>	29,5
Phenol	183 <sup>0</sup>	30,4
Schwefelkohlenstoff	46 <sup>0</sup>	23,5
Wasser	100 <sup>0</sup>	5,1

<sup>1)</sup> Von der abgewogenen Menge desselben sind 0,15—0,2 g (bei Wasser 0,35 g) in Abzug zu bringen, da diese Menge erfahrungsgemäß sich während des Siedens im Kühler und an den Wandungen des Gefäßes befindet.

<sup>2)</sup> Weitere Werte siehe Meyer-Jacobson Lehrb. d. org. Chem. I<sup>1</sup>, S. 58.

## Beispiel:

Molekulargewichtsbestimmung von Phenantren in Benzollösung

Uhrglas + Substanz	3,8843	
a)    dto.	3,6721	
	0,2122	g Subst. (Versuch a),
b)    dto.	3,3122	
	0,5721	g Subst. (Versuch b),
Siederohr + Benzol	80,03	
ohne „	60,11	
	19,92	g Benzol ( $c = 26,7$ ), <sup>1)</sup>
		davon in Rechnung gezogen 19,72 g.
Konstant. Sdp. der Lösung bei a	80,510°	
des reinen Benzols	80,352°	
	0,158°	Diff.
	bei b	80,771°
des reinen Benzols	80,352°	
	0,419°	Diff.

Mol.-Gew.

Ber. f.  $C_{14}H_{10}$ 

Gef. a) 185 b) 182

178.

Ist das Resultat unbefriedigend, so kann dies zuweilen eine Folge der Einwirkung des Lösungsmittels auf die Substanz sein (vgl. beispielsweise S. 96). Man wiederhole dann den Versuch mit andern Lösungsmitteln.

Die zum Versuche verbrauchte Substanz kann aus der Lösung durch Abdampfen des Lösungsmittels, Ausfällen oder andere Arbeitsweisen wiedergewonnen werden.

## b) Methode von Landsberger.

Die Methode von Landsberger<sup>2)</sup> hat gegentber derjenigen von Beckmann den Vorteil einer kurzen Dauer des Versuchs, wodurch einige Fehlerquellen vermieden werden. Auch ist die Apparatur einfacher und billiger. Ferner ist ein Überhitzen des Lösungsmittels nicht zu befürchten, da eine Flüssigkeit durch ihren Dampf nur auf ihren Siedepunkt erwärmt werden kann.

Zur Ausföhrung einer Bestimmung nach Landsberger bedarf man eines geeigneten Thermometers und eines Siedeapparates von folgender Form (Abb. 79): Das innere Gefäß ist ein Reagenzglas von 3 cm Durchmesser und 18 cm Höhe, das 4 cm vom oberen Rande eine Lochöffnung hat. Es ist mittels eines Korkstopfens in einem größeren Reagenzglas von 4,5 cm lichter Weite befestigt. An letzterem ist ein seitliches, nach unten gerichtetes Ansatzrohr angebracht.

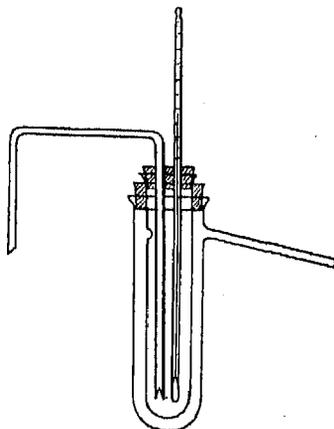


Abbildung 79.  
Siedeapparat nach Landsberger.

<sup>1)</sup> Vgl. Anmerk. 1 auf S. 100.

<sup>2)</sup> B. 31, 458 (1898).

Das innere Reagenzglas ist mit einem doppelt durchbohrten Korken verschlossen, in dessen einer Bohrung ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr steckt. Die Enden desselben sind schräg abgeschliffen, damit der Dampf beim Austritt nicht behindert wird.

In der andern Bohrung befindet sich das Thermometer. Es ist dies kein Beckmannsches, sondern ein für die Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger besonders hergestelltes Thermometer, das in  $\frac{1}{20}$  Grade eingeteilt ist und ein Intervall von  $10^{\circ}$  umfaßt. Die Skalengrade desselben richten sich nach dem Siedepunkte des zu verwendenden Lösungsmittels, und zwar muß dieser Siedepunkt auf der Skala möglichst oberhalb des Verschlußstopfens liegen, da das Ablesen sonst erschwert, beziehungsweise unmöglich

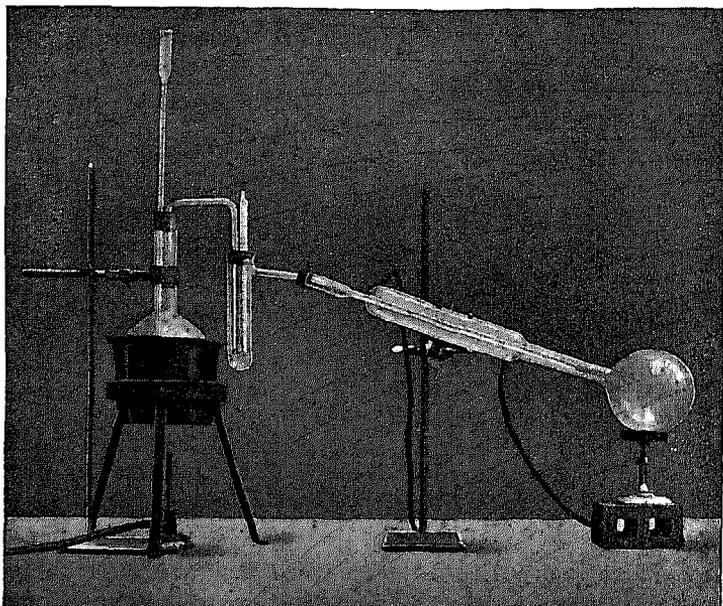


Abbildung 80.  
Apparat nach Landsberger zur Bestimmung der Siedepunkterhöhung.

wird. Besonders empfehlenswert sind deshalb solche Thermometer, bei welchen die Skala erst außerhalb des Apparates beginnt.

Das gebogene Rohr wird mit einem Siedekolben, das ist ein Rundkolben von 1 l Inhalt, mit Steigrohr verbunden und das Ansatzrohr mit einem abfließenden Kühler, dessen Länge sich nach der Flüchtigkeit des Lösungsmittels richtet. Dient Wasser als Lösungsmittel, so ist ein Kühler nicht erforderlich<sup>1)</sup>.

Die Anordnung des Gesamtapparates ist aus Abbildung 80 ersichtlich. Der Rundkolben wird mit 300—500 ccm der Siedeflüssigkeit beschießt, das innere Reagenzglas mit etwa 10 ccm derselben<sup>2)</sup>.

Wird die im Rundkolben befindliche Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so bringen die durch das Knierohr entweichenden Dämpfe die Flüssigkeit im inneren Rohre ebenfalls zum Sieden; die Dämpfe ziehen dann weiter durch das Loch in

<sup>1)</sup> siehe S. 104.

<sup>2)</sup> B. 31, 464 (1898) und B. 36, 1555 (1903).

das äußere Rohr hinein und bilden dort einen schützenden Dampfmantel. Es tritt teilweise Kondensation ein — die größere Menge geht jedoch in den Kühler, wo sie vollkommen kondensiert wird.

Das Thermometer erlaubt nun das Ablesen des Siedepunktes. Man klemmt eine Lupe vor das Thermometer und liest auf  $\frac{1}{100}$  Grade alle 15 Sekunden ab <sup>1)</sup>. Stimmen zwei oder drei Ablesungen überein, so kann die betreffende Ablesung als Siedepunkt des Lösungsmittels angesehen werden. Dies tritt im allgemeinen nach etwa 3—4 Minuten ein. Man notiert auch die Temperatur des Wasserbades in den gleichen Zeiträumen.

Ein sehr geeignetes Lösungsmittel ist der Äther, und zwar möglichst reiner, wasserfreier.

Man gibt entweder einige Tonstückchen in den Siedekolben, um ein gleichmäßiges Sieden zu erzielen, oder auch gekörntes Chlorkalzium oder ein anderes wasserentziehendes Mittel <sup>2)</sup>.

Sobald also nach dem Eintauchen des Kolbens in das Wasserbad der Äther im Reagenzglas zu sieden beginnt und das Thermometer nicht mehr sichtbar steigt, notiert man die Ablesungen etwa wie folgt:

Zeit in Minuten	Sdp. des Äthers	Temp. des Wassers
1	34,02	68°
1,15	34,03	67°
1,30	04	66°
1,45	05	66°
2	05	65°
usw.	usw.	usw.

bis in der zweiten Rubrik zwei oder drei Ablesungen übereinstimmen.

Dann wird sogleich aller Äther wieder im Siedekolben vereinigt, das Tonstückchen erneuert und der Siedepunkt unter genau den gleichen Bedingungen, wie Temperatur des Wasserbades usw. ein zweites Mal bestimmt.

Stimmen die erhaltenen konstanten Siedepunkte nicht genau überein, ist der Versuch noch ein drittes Mal zu wiederholen.

Ergibt sich auch hierbei wiederum eine Erhöhung des Siedepunktes um die gleiche Differenz wie zwischen dem ersten und zweiten Versuche, so kann diese Differenz bei dem vierten Versuche (mit Substanz) in Anrechnung gebracht werden.

Die Feststellung des Luftdruckes ertübrigt sich, falls die Versuche zeitlich dicht hintereinander erfolgen; doch ist es nicht empfehlenswert, die Versuche bei veränderlichem Wetter auszuführen, da dann eine Konstanz des Siedepunktes selten erreicht wird. Eventuell tut man gut, vorher und nachher den Barometerstand abzulesen, um sich von der Konstanz desselben zu überzeugen.

Die Substanz wird in einem Wägeröhrchen abgewogen. Die Menge derselben richtet sich nach der Löslichkeit. Letztere ist daher vorher festzustellen und eine in etwa 10 g Lösungsmittel lösliche Menge abzuwägen (etwa 0,2—0,5 g). Die Menge darf nicht zu gering sein, da das Resultat sonst unzuverlässig wird. In diesem Falle ist ein geeigneteres Lösungsmittel zu suchen.

<sup>1)</sup> Die Differenz zwischen zwei Teilstrichen beträgt 0,05°. Dieses Intervall kann schätzungsweise bei Ablesung mittels der Lupe in fünf Teile geteilt werden, so daß jeder Teil dann den Wert von 0,01° hat.

<sup>2)</sup> Bumcke und Wolfenstein, B. 32, 2506 (1899).

Die Substanz wird zum Äther im inneren Siederohr geschüttet und das Röhrechen samt anhaftenden Teilchen zurückgewogen. Bei der Bestimmung des Siedepunktes erhält man nunmehr einen höheren Wert.

Nach der Beendigung des letzten Versuchs wird der Apparat auseinander genommen und das innere Reagenzglas herausgezogen. Damit kein Äther entweichen kann, verschließt man das Loch sowohl wie das Ende des Knierohrs mit kleinen Korken und wägt das Rohr einschließlich Inhalt, Knierohr, Thermometer und den vier Korkstopfen — also den kompletten Siedeapparat ohne das äußere Reagenzglas — auf Zentigramm genau (analytische Wage).

Um den Apparat an den Wagebalken hängen zu können, bringt man am Siederohr einen Draht mit Öse an.

Der Inhalt wird dann ausgegossen <sup>1)</sup>, das innere Rohr gereinigt und das leere trockne Rohr gewogen.

Die Berechnung ist die gleiche, wie beim Beckmannschen Verfahren (s. S. 100).

Beispiel:

$$\begin{array}{r} \text{Wägegläschen} + \text{Subst. } 5,210 \\ \text{''} \quad \text{leer} \quad \quad \quad 4,712 \\ \hline \quad \quad \quad \quad \quad \quad 0,498 \text{ g Subst. (Naphthalin).} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{Apparat} + \text{Lösungsmittel} + \text{Subst. } 83,663 \text{ g} \\ \text{''} \quad \text{leer} \quad \quad \quad \quad \quad \quad 69,773 \text{ ''} \\ \hline \quad \quad \quad \text{Lösungsmittel} + \text{Subst. } 13,890 \text{ g} \\ \quad \text{Subst. } 0,498 \text{ ''} \\ \hline \quad \quad \quad \text{Lösungsmittel } 13,392 \text{ g} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{Siedep. des Äthers} + \text{Subst. } 34,65^{\circ} \\ \text{''} \quad \text{''} \quad \text{''} \quad \text{ohne} \quad \quad \quad 34,02^{\circ} \\ \hline \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{Differenz } 0,63^{\circ} \end{array}$$

$$M = \frac{\text{Subst.} \cdot 100 \cdot \text{Const}}{\text{Lösungsm.} \cdot \text{Diff}} \text{ also } \frac{0,498 \cdot 100 \cdot 21,6}{13,392 \cdot 0,63} = 127. \quad (\text{Ber. f. } C_{10}H_8 \quad M = 128).$$

Erweist es sich als wünschenswert, Versuche bei verschiedenen Konzentrationen auszuführen (s. S. 96) so tut man gut, anstatt weitere Substanzmengen in die ursprüngliche Menge Lösungsmittel zuzuführen (s. Beckmannsches Verfahren) den Versuch in der gewünschten erhöhten Konzentration unabhängig vom ersten auszuführen.

Soll Wasser als Lösungsmittel verwendet werden <sup>2)</sup>, nimmt man an Stelle des Rundkolbens einen kupfernen Kessel von 3 l Inhalt. Der Kühler kann dann weggelassen werden <sup>3)</sup>.

Die Methode von Landsberger versagt, wenn die Substanz mit den Dämpfen des Lösungsmittels flüchtig ist. Dies ist im allgemeinen ausgeschlossen, wenn der gelöste Stoff mindestens 150° höher siedet als das Lösungsmittel.

Neuerdings hat Rupp ein Verfahren zur Bestimmung der Siedepunkterhöhung veröffentlicht, welches das Beckmannsche und Landsbergersche Verfahren vereinigt <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Substanz kann durch Verdunsten des Lösungsmittels wiedergewonnen werden.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu S. 96.

<sup>3)</sup> Abbildung s. B. 31, 462 (1898).

<sup>4)</sup> Ph. Ch. 53, 693 (1905) C. (1906) I 726.

Von weiteren Modifikationen der Methode von Landsberger seien noch diejenigen von Riiber sowie Erdmann und von Unruh beschrieben.

### c) Verfahren von Riiber.

Riiber<sup>1)</sup> hat die Unannehmlichkeit des Landsbergerschen Verfahrens, sehr viel Lösungsmittel zu erfordern, dadurch beseitigt, daß er die kondensierten Dämpfe des Lösungsmittels immer wieder in den Kolben zurückfließen läßt.

Durch den in dieser Weise bewirkten stetigen Kreislauf wird erzielt, daß man nicht nur weit weniger Lösungsmittel braucht, sondern daß auch eine Verunreinigung desselben nur einen sehr geringen Einfluß ausübt, weil die in dem Siedekölbchen befindliche Flüssigkeit immer dieselbe Zusammensetzung zeigt. Daher besitzen auch die von ihr entwickelten Dämpfe immer dieselbe Zusammensetzung und Temperatur. Auch fällt bei dieser Anordnung das Zurückgießen der kondensierten Flüssigkeit in den Siedekolben und das dadurch bewirkte Unterbrechen des Siedens fort.

Die nebenstehende Abbildung 81 zeigt des näheren, wie der ganz aus Glas gefertigte Apparat eingerichtet ist. Unten befindet sich ein Siedekölbchen aus Jenaer Glas von 200 ccm Inhalt, in welchem die Dämpfe des Lösungsmittels durch direktes Erhitzen mit einem Bunsenbrenner entwickelt werden; sie dringen durch das vertikale seitlich angebrachte Dampfrohr in das obere Siedegefäß hinein, in welchem sie die Lösung durchströmen, deren Siedetemperatur man bestimmen will, und gehen von diesem in den äußeren Mantel hinaus und weiter in den Kugelkühler, von welchem das verdichtete Lösungsmittel durch ein Rohr in das Siedekölbchen zurückkehrt. Durch ein seitliches Abflußrohr kommuniziert das Innere des Apparates mit der Atmosphäre; es wird zweckmäßig mit einem Schlauch verbunden, dessen anderes Ende weit von der Flamme entfernt ist. Das Siedegefäß kann mittels eines Schlifffes nach Belieben in den Mantel eingesetzt oder herausgenommen werden und besteht aus zwei konzentrisch ineinander angebrachten weiten Röhren; das äußere Rohr ist oberhalb der Schlifffstelle dem inneren angeschmolzen und endet unten in einem runden Boden; das innere Rohr ist oben und unten offen. In der Schlifffstelle des äußeren Rohres ist ein Loch so angebracht, das es beim Einsetzen des Gefäßes in den Mantel in Verbindung

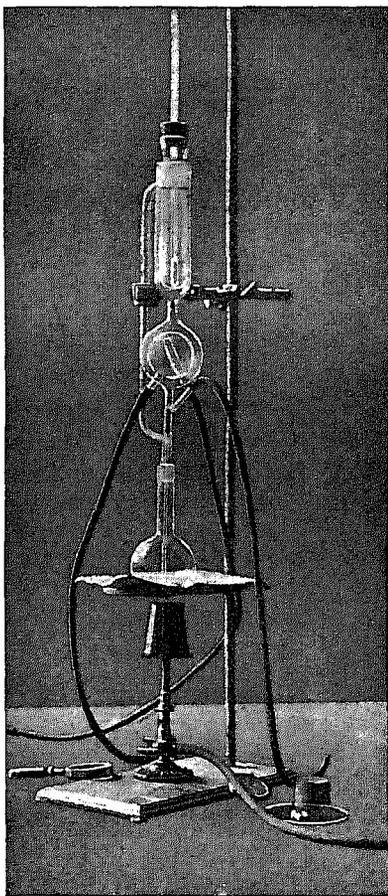


Abbildung 81. Apparat von Riiber zur Bestimmung der Siedepunkterhöhung.

<sup>1)</sup> B. 34, 1060 (1901).

mit dem Dampfrohre kommt, wodurch die Dämpfe in den Zwischenraum der beiden Röhren dringen und unten durch die eingefüllte Lösung in das innere Rohr strömen, aus dem sie durch das Loch in den Mantel entweichen.

In das Siedekölbchen werden etwa 70 ccm Lösungsmittel eingefüllt (im Notfalle kann man mit etwa 30 ccm auskommen); das Siedegeßäß wird aus dem Mantel genommen und durch einen Korkstopfen ersetzt und nun das Lösungsmittel in mäßiges Sieden gebracht, so daß die Dämpfe den Mantel füllen. In dieser Weise bleibt das Lösungsmittel während der ganzen Untersuchung ohne Unterbrechung im Sieden bei unveränderter Flamme. Die Bestimmung des Siedepunktes des reinen Lösungsmittels oder der Lösung wird nun in der Weise ausgeführt, daß man eine bestimmte Menge Lösungsmittel, respektive Substanz und Lösungsmittel in das Gefäß bringt, das Thermometer nebst Korkstopfen einsetzt und es in den Dampfmantel bringt, ohne es zu fest an den Schriff zu drücken. Bezüglich der Menge des eingefüllten Lösungsmittels, der Beobachtung der Temperatur usw. gilt das gleiche, wie bei dem Landsberger'schen Verfahren (S. 103) angegeben wurde. Bei solchen Flüssigkeiten jedoch, bei denen eine starke Kondensation auftritt (z. B. Benzol oder Chloroform), ist es zweckmäßig, die Flüssigkeit im Gefäß bis zum Sieden zu erhitzen, bevor dieses in den Mantel eingesetzt wird. Die Siedetemperatur der Lösung wird nach der Zeit abgelesen, welche gemäß dem Versuche mit dem reinen Lösungsmittel für das Durchwärmen des Thermometers als erforderlich gefunden war. Ist also z. B. bei Benzol fünf Minuten für die konstante Einstellung des Thermometers nötig, so ist auch bei dem Versuche mit der gelösten Substanz die Temperatur nach fünf Minuten abzulesen und das Gefäß herauszunehmen.

Die Bestimmung einer Siedepunkterhöhung, bei welcher drei einzelne Versuche ausgeführt werden, nämlich erst ein Versuch mit dem reinen Lösungsmittel, dann mit der Lösung und wieder mit dem Lösungsmittel, dauert dreiviertel Stunde; bei Versuchsreihen, bei denen man abwechselnd Lösungsmittel und Lösungen untersucht, erfordert jede Bestimmung eine halbe Stunde.

#### Beispiel:

Bestimmung des Mol.-Gew. von Anthracen.

Lösungsmittel: Benzol (Constante 26.7).

0.2895 g Subst. gaben in

8.285 g Benzol gelöst eine Siedepunkterhöhung von  
0.515°

Daraus berechnet sich (S. 100)

$$M = \frac{100 \cdot 26,7 \cdot 0,2895}{0,515 \cdot 8,285} = 181$$

Gef. Mol.-Gew. 181      Ber. f.  $C_{14}H_{10}$  178.

Der Apparat von Riiber ist von Ludlam und Young<sup>1)</sup> und von Lehner<sup>2)</sup> wiederum modifiziert worden.

#### d) Verfahren von Erdmann und v. Unruh.

Erdmann und v. Unruh<sup>3)</sup> benutzen als Siedegeßäß ein mehrwandiges graduiertes Weinhold-(Dewar)sches Gefäß, wie es zum Arbeiten mit flüssiger Luft benutzt wird. Dieses ist zwecks Durchsichtigkeit nicht ver-

<sup>1)</sup> Soc. 81, 1193 (1902). C. (1902). II. 722.

<sup>2)</sup> B. 36, 1105 (1903).

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. 32, 413 (1902).

spiegelt, aber durch drei oder vier evakuierte Zwischenräume vollkommen nach außen isoliert. Diese Modifikation vermeidet dann den prinzipiellen Fehler der Methoden von Sakurai und Landsberger, daß nämlich das Siedegefaß, in welchem wechselnde Temperaturen beobachtet werden sollen, mit einem Heizmantel von konstanter Temperatur umgeben wird. Das Vakuumgefäß bietet eine vortreffliche, für Wärme jedes beliebigen Temperaturgrades undurchlässige Schutzschicht dar (Abb. 82).

Die Isolierung ist eine so vollkommene, daß der Siedepunkt auch nach Abstellen des Dampfes mehrere Sekunden auf  $\frac{1}{100}$  Grad konstant bleibt.

Weitere Modifikationen des Landsbergerschen Verfahrens, bzw. Apparates sind angegeben von McCoy<sup>1)</sup>, Smits<sup>2)</sup>, R. Meyer und Jäger<sup>3)</sup> (speziell für Eisessig als Lösungsmittel).

Beckmann<sup>4)</sup> hat ebenfalls seinen auf S. 97 beschriebenen Apparat derart umgeändert, daß er eine Heizung mit strömendem Dampf ermöglicht. Das Siederohr ist entsprechend geändert und besitzt Teilstriche zum Ablesen der Menge

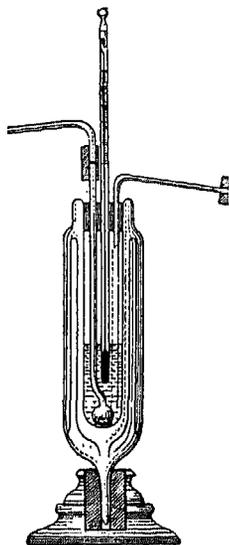


Abbildung 82. Apparat mit Vakuummantel zur Bestimmung der Siedepunkterhöhung.

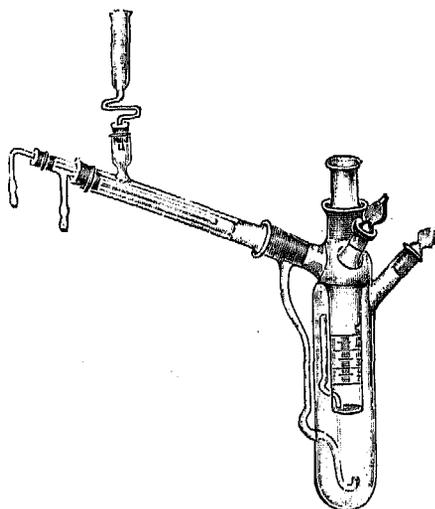


Abbildung 83. Apparat von Beckmann zur Siedepunktbestimmung in strömendem Dampf.

des Lösungsmittels. Er kann ebenfalls mit oder ohne Siedemantel benutzt werden. Dieser Apparat hat den Vorteil, daß er unter nur einmaliger Abwägung von Substanz Serienbestimmungen bei allmählich abnehmender Konzentration zuläßt (Abb. 83).

Vorschriften zur Reinigung und zum Aufbewahren der Lösungsmittel gaben Beckmann, Fuchs und Gernhardt (Ph. Ch. 18. 496 [1895]). Über die Siedepunktbestimmung wäßriger Lösungen im Beckmannschen Apparat s. Markwald, Chwolles B. 31. 791 (1898). Über den Einfluß der Barometerschwankungen auf die Resultate der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen vgl. Baroni, G. 23. I 263. II. 249 (1893)<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Am. 23, 353 (1900).

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 39, 415 (1902).

<sup>3)</sup> B. 36, 1555 (1903).

<sup>4)</sup> Ph. Ch. 40, 144 (1902); 44, 164 (1903).

<sup>5)</sup> Aus Meyer-Jacobson I 1, S. 58.

## 2. Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung. (Kryoskopische Methoden.)

Da nach dem Satz von Raoult *aequimolekulare Lösungen desselben Lösungsmittels gleiche Gefrierpunktserniedrigung zeigen, und dieser Wert mittels Substanzen bekannter Molekulargröße leicht zu ermitteln ist, kann aus der Erniedrigung des Gefrierpunkts einer Flüssigkeit, nach Aufnahme einer zu untersuchenden Substanz, das Molekulargewicht der letzteren berechnet werden.*

Voraussetzung ist hierbei, daß sich beim Gefrieren nur das reine Lösungsmittel abscheidet und nicht zugleich gelöste Substanz. Letzteres ist der Fall bei isomorphen Verbindungen und anderen, die mit dem erstarrten Lösungsmittel „feste Lösungen“ einzugehen vermögen. Im übrigen gilt bezüglich der Beziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz das gleiche, wie bei der ebullioskopischen Methode S. 96 angegeben wurde.

Zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung ist eine Anzahl von Apparaten konstruiert worden, von denen hier zwei der gebräuchlichsten, der von Beckmann und der Depressimeter von Eykman, genauer beschrieben werden sollen.

### a) Verfahren von Beckmann<sup>1)</sup>.

Man bedarf hierzu eines — komplett käuflichen — Apparates, z. B. von nebenstehender Form (Abb. 84), der im wesentlichen aus zwei ineinandergesteckten größeren Reagenzgläsern besteht, von denen das innere ein seitliches Ansatzrohr besitzt und aus dem äußeren herausragt. Es ist durch einen Korken mit zweifacher Bohrung verschlossen.

In der einen Bohrung steckt ein Beckmannsches oder in 0,05 Grade eingeteiltes Thermometer und in der andern ein Glasröhrchen, das zur Führung eines dicken Platindrahtes von der Form eines Rührers dient. Das Ganze befindet sich in einem Standglase und ist am Deckel desselben befestigt. Auch in letzterem ist ein Rührer aus starkem Metalldraht. Der Deckel sitzt mittels Federn aus Metall am Glase fest. Dieser Stutzen dient zur Auf-

nahme der Kühlmischung, deren Temperatur nur einige Grade unterhalb des Erstarrungspunktes der zu prüfenden Flüssigkeit betragen soll. Der Glaszylinder, in welchem der Gefrierapparat durch einen Korken befestigt ist, bleibt

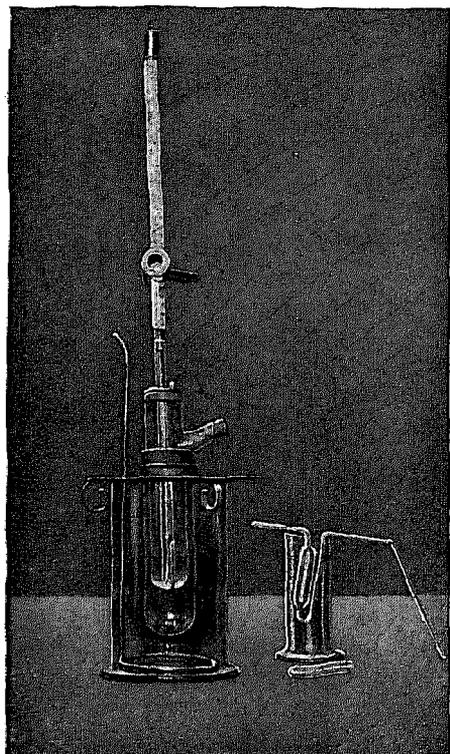


Abbildung 84. Apparat von Beckmann zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung.

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 2, 688 (1888); 7, 32<sup>A</sup> (1891); 15, 656 (1894); 21, 239 (1896); 22, 617 (1897). Vgl. hierzu Biltz: Praxis d. Molekelgew.-Best. Berlin (1898); Fuchs, Anleitung zur Molekulargew.-Best. nach der Beckmannschen Methode, Leipzig, Engelmann (1895).

leer und dient nur als Luftmantel, um eine direkte Berührung der Kühlmischung mit dem Gefriergefäß zu verhüten.

Bei wässerigen Lösungen benutzt man als Kältgemisch Eis und Salzwasser, beim Arbeiten mit Benzol Eis und Wassergemisch, bei Eisessig Wasser mit einigen Eisstückchen.

Die Lösungsmittel sind nur in reinstem Zustande zu verwenden.

Zur Ausführung des Versuches wägt man das innere Rohr auf Zentigramm ab, beschickt es mit etwa 15 g der Gefrierflüssigkeit, trocknet etwa am oberen Rande anhaftende Flüssigkeit mit Filtrierpapier ab und wägt wieder.

Die Differenz ist dann das Gewicht des Lösungsmittels ( $g$ ). Als solche sind in besonderem Maße geeignet Eisessig und Benzol.

Man füllt nun in das Standgefäß Wasser und Eis ein, setzt den ganzen Apparat zusammen und wartet unter Betätigung beider Rührer, bis die Flüssigkeit im inneren Rohre zu erstarren beginnt. Die vorher stets gesunkene Temperatur steigt in diesem Moment wieder an bis zu einem Maximum, das mittels der Lupe auf  $\frac{1}{100}$  Grad schätzungsweise abgelesen und notiert wird.

Diesen Versuch wiederholt man mehrere Male, bis man eine konstante Zahl erhalten hat. Man bringt jedesmal vorher durch Herausnahme des Rohres und Erwärmen die Flüssigkeit zum Schmelzen.

Die Unterkühlung vor Eintritt des Erstarrens soll nicht größer als  $0,2^{\circ}$  sein. Zur leichteren Kristallisation ist es zweckmäßig, in das Gefriergefäß einige scharfkantige Platinschnitzel einzugeben. Zuweilen bewirkt man diese auch durch Impfen mit kleinen Partikelchen des gefrorenen Lösungsmittels. Jedenfalls ist das Resultat nur zuverlässig, wenn die Abscheidung von Kristallen allmählich im Innern der Flüssigkeit beobachtet wurde.

Nun gibt man die in einem Substanzzöhrchen abgewogene Substanz durch das seitliche Ansatzrohr hinzu und wiederholt den Versuch unter gleichen Bedingungen wie vorher ohne Substanz. Zöhrchen plus anhaftenden Substanzteilchen werden zurückgewogen. Pulverisierte Substanz haftet leicht beim Einfüllen am Thermometer ab. In diesem Falle zieht man vor, die Substanz zu einer Pastille zu pressen (s. S. 98).

Flüssigkeiten werden durch die zugehörige Pipette (s. Abb. 78 und 84) eingefüllt.

Die Differenz der beiden Wägungen ergibt die eingeführte Menge Substanz  $p$  und die Differenz der abgelesenen Temperaturen die Gefrierpunktsdepression  $d$ .

Das Molekulargewicht  $M$  berechnet sich dann nach der Formel

$$M = \frac{100 \cdot p}{d \cdot g} \cdot C,$$

wobei  $C$  eine Konstante des angewandten Lösungsmittels ist, nämlich die Erniedrigung, die ein Molekül einer Substanz in 100 g eines Lösungsmittels verursacht (Molekulardepression) und folgende Werte hat:

Lösungsmittel	Wert für C	Smp.
Anilin . . .	58,7	6°
Benzol . . .	50,0	5,4°
Eisessig . . .	39,0	17°
Naphthalin . .	69,0	80°
Nitrobenzol . .	70,0	5,3°
Phenol . . .	72	40°
p-Toluidin . .	51,0	42,5°
Wasser . . .	18,5	0°

Beispiel:

Naphthalin in Benzollösung:

0,5507 g Naphthalin in 18,65 g Benzol gaben eine Gefrierpunktsdifferenz 1,170°.

$$M = \frac{100 \times 0,5507 \times 50,0}{1,170 \times 18,65} = 129. \text{ Ber. f. } C_{10}H_8 \text{ 128.}$$

Fehlergrenzen der Methode  $\pm 5\%$ .

Bei manchen Lösungsmitteln tritt bei größeren Konzentrationen Assoziation der Substanz ein, so daß (bei konzentrierten Lösungen) oft der doppelte Wert gefunden wird<sup>1)</sup>. Deshalb gilt auch hier das auf S. 96 Gesagte, daß man nämlich zweckmäßig die Werte für verschiedene Konzentrationen ermittelt, und zwar dadurch, daß man nach vollendetem Versuch eine weitere Menge abgewogener Substanz zuführt und nochmals den Gefrierpunkt bestimmt, eventuell noch ein drittes oder viertes Mal, so daß man möglicherweise eine Versuchsreihe mit Erniedrigungen von 0,2—2° erhält.

Zur Erzielung scharfer Resultate ist das Abhalten von Feuchtigkeit — besonders bei Anwendung hygroskopischer Lösungsmittel wie Eisessig und Phenol — unbedingt erforderlich. In solchen Fällen ist der auf S. 111 abgebildete Apparat von Auwers<sup>2)</sup> empfehlenswert (Abb. 85). Der Rührer wird durch einen Kautschukball gegen den Stopfen abgedichtet. Die Luftzirkulation wird durch ein Chlorkalziumrohr ermöglicht. Statt dessen kann der Rührer auch durch gewisse andere Vorrichtungen luftdicht in den Korken eingesetzt werden<sup>3)</sup>.

Ist das Lösungsmittel gegen Luft empfindlich, so verdrängt man diese durch ein indifferentes Gas, wie Kohlendioxyd oder Stickstoff.

Über ein elektromagnetisches Rührwerk, von Beckmann, das ebenfalls die Luftfeuchtigkeit abhält, siehe Ph. Ch. 21, 240 (1896); 44, 169 (1903).

Eine weitere Modifikation des Beckmannschen Apparates ist von McConnell Sanders neuerdings beschrieben worden<sup>4)</sup>.

Für Lösungsmittel, die zum Erstarren einer sehr großen Abkühlung bedürfen, hat Beckmann<sup>5)</sup> einen Apparat konstruiert, welcher flüssige Luft als Kühlmittel benutzt. Er besteht aus einem Dewarschen Gefäß mit Holzfuß, einem Hohlmantel mit Glashahn und dem Gefrierrohr. Der Rührer besteht aus einem Glasstab mit angeschmolzenem Platindrahting (Abb. 86).

<sup>1)</sup> Auwers, Ph. Ch. 18, 595 (1895) 32, 39 (1900).

<sup>2)</sup> B. 21, 536 (1888).

<sup>3)</sup> Ph. Ch. 22, 617 u. 618 (1897).

<sup>4)</sup> C. (1906), II, 391.

<sup>5)</sup> Ph. Ch. 44, 185 (1903).

b) Depressimeter von E y k m a n <sup>1)</sup>.

Der Apparat (Abb. 87) ist speziell für Phenol als Lösungsmittel konstruiert und besteht aus einem Kölbchen von etwa 10 ccm Inhalt, in welchem ein kleines Thermometer mit  $\frac{1}{20}$  Gradeinteilung eingeschliffen ist. Er befindet sich in einem Standzylinder, und zwar ist er unten durch eine Metallspirale und oben im Korken befestigt.

Das Phenol besitzt eine große Lösungsfähigkeit und eignet sich auch insofern zur kryoskopischen Methode, als sein Schmelzpunkt wenig über Zimmertemperatur liegt. Auch begünstigt die hohe Molekulardepression  $C=72$  die Schärfe des Resultates.

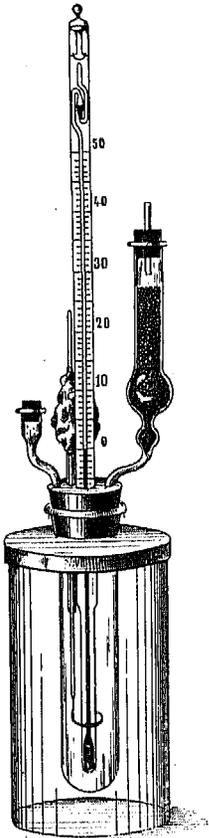


Abbildung 86. Apparat von Auwers zur Gefrierpunktbestimmung für hygroskopische Lösungsmittel.

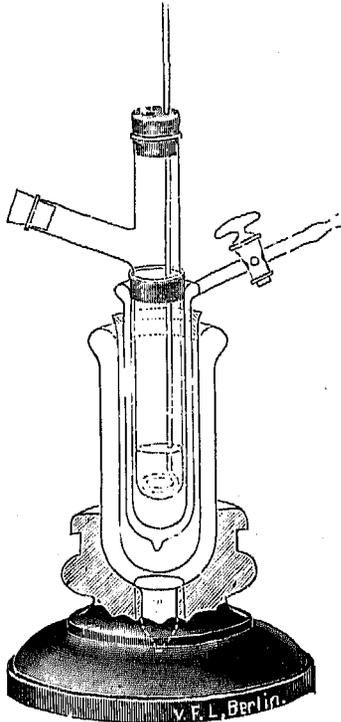


Abbildung 88. Gefrierapparat zur Kühlung mit flüssiger Luft.

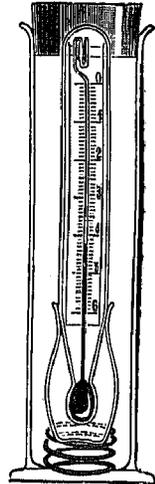


Abbildung 87. Depressimeter von E y k m a n.

Man wägt zunächst das leere Kölbchen und bringt etwa 6 g Phenol in dasselbe, wägt wieder und erwärmt das Phenol bis zum Schmelzen. Dann setzt man den Apparat zusammen und schüttelt sanft bis zum Erstarren des Phenols. Man liest die entsprechende Temperatur ab und wiederholt den Versuch mehrmals. Dann setzt man die in einem Röhrchen abgewogene Substanz hinzu (ca. 0,02 Mol.), löst die letztere durch ganz schwaches Erwärmen und Schütteln.

Man bringt nunmehr die Substanz teilweise zur Kristallisation und erwärmt, bis nur noch wenige Nadeln ungeschmolzen sind, setzt den Apparat wieder zusammen und liest das Thermometer ab. Die  $\frac{1}{100}$  Grade werden mittels der Lupe geschätzt. Die definitive Zahl muß einige Zeit konstant sein.

Man zieht aus mehreren solcher Bestimmungen den Mittelwert.

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 2, 964 (1888); 3, 113 u. 205 (1889); 4, 497 (1889).

Weitere Methoden zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung siehe Baumann und Fromm <sup>1)</sup>, Richards <sup>2)</sup>, Young und Sloan <sup>3)</sup>, Raoult <sup>4)</sup>. Livingston, Morgan und Owen benutzen geschmolzene kristallwasserhaltige Salze als Lösungsmittel für die kryoskopische Methode <sup>5)</sup>.

---

<sup>1)</sup> B. 24, 1482 (1891).

<sup>2)</sup> Am. Soc. 25, 291 (1903).

<sup>3)</sup> Am. Soc. 26, 913 (1904).

<sup>4)</sup> Beschreibung siehe Traube, Phys.-chem. Methoden (1893).

<sup>5)</sup> Z. a. Ch. 56, 168 (1907).

---

# Lösungsmittel<sup>1)</sup>

bearbeitet von

**Prof. Dr. Peter Bergell und Dr. Fritz Quade** in Berlin.

**Zweck des LöSENS.** Chemische Körper reagieren am besten miteinander, wenn sie sich vollständig mischen können, wobei sich die größte Berührungsfläche und damit die vollkommenste Gelegenheit zum Umsatz bietet. Gasförmige Körper mischen sich naturgemäß ohne weiteres miteinander, und zwar, wenn die Unterschiede ihrer spezifischen Gewichte nicht groß sind, mit außerordentlicher Schnelligkeit. Bei Laboratoriumsversuchen in der organischen Chemie haben aber solche direkten Umsetzungen zwischen zwei Gasen keine besondere Bedeutung. Sollen zwei Flüssigkeiten miteinander in Reaktion treten, so wird, wenn sie sich miteinander mischen, ohne weiteres innige Durchdringung erreicht und dadurch die Möglichkeit zu Umsetzungen gegeben. Mischen sich die Flüssigkeiten nicht miteinander, so können sie durch Schütteln oder Erwärmen so vermennt werden, daß eine Reaktion eintreten kann. Meistenteils aber wird es sich darum handeln, daß feste Körper mit einem oder mehreren anderen festen, flüssigen oder gasförmigen in Reaktion treten sollen. Dazu ist es häufig nötig, sie in einen Zustand überzuführen, der ähnlich wie der gasförmige die gegenseitige Durchmischung der Komponenten erleichtert. Dies gelingt am besten durch Lösen des Körpers in irgendeinem sogenannten Lösungsmittel, das sich selbst nicht an der Reaktion beteiligt, den gelösten Körper aber nach van t'Hoffs Theorie in einer dem gasförmigen Zustande vergleichbaren Form enthält.

Zuweilen werden die reagierenden Stoffe nur gelöst, um ihre Konzentration modifizieren und dadurch Geschwindigkeit und Endzustand der Reaktion so beeinflussen zu können, wie es für die Bildung des gewünschten Produktes am zweckmäßigsten erscheint.

**Die gebräuchlichsten Lösungsmittel.** Das meistangewandte aller Lösungsmittel ist das Wasser, das hauptsächlich zur Lösung vieler niedrig-molekularer aliphatischer Verbindungen sowie zum Lösen der Salze organischer Säuren und Basen dient. Die ringförmigen Verbindungen, soweit sie nicht Salze bilden, wie auch die höher molekularen aliphatischen, sind mit Ausnahme gewisser Kohlehydrate und Eiweißstoffe gewöhnlich schwer löslich in Wasser. Die Salze der organischen Basen und Säuren sind, wie auch die Basen und Säuren selbst, in wässriger Lösung teilweise ionisiert, wodurch Ionenreaktionen, welche im Gebiete der organischen Chemie gegenüber der anorganischen

<sup>1)</sup> Vgl. auch den Abschnitt über Kristallisation S. 119.

nur eine untergeordnete Rolle spielen, zustande kommen können. Man wird Wasser, wie die zur Salzbildung verwandten verdünnten Säuren oder Laugen als Lösungsmittel vermeiden müssen, wo solche Ionenreaktionen nicht erwünscht sind oder die hydrolysierende und verseifende Wirkung des Wassers ausgeschaltet werden soll.

Nächst dem Wasser ist der Alkohol, der sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischt, das gebräuchlichste Solvens. Der absolute Alkohol des Handels enthält oft noch geringe Spuren Wassers, die ihm durch Destillation über Kalziumoxyd entzogen werden können. Da er bei  $78,4^{\circ}$  siedet, ist er leichter und ohne Gefahr sekundärer Zersetzung zu entfernen als Wasser. Er hat vor anderen organischen Lösungsmitteln den Vorzug, größere Mengen anorganischer und organischer Salze, wie Natriumbromid und -jodid, Kupferchlorid, Bariumrhodanat und Bleiacetat, zu lösen und kann da, wo Wasser sich nicht mit den anderen Komponenten mischt oder wegen seiner verseifenden Wirkung vermieden werden muß, benutzt werden, anorganische Stoffe mit organischen in Reaktion zu bringen. Als Beispiel hierfür diene einerseits die Verseifung der Fette mit alkoholischer Kalilauge, andererseits die Ausfällung des Lezithins mit alkoholischer Chlorkadmiumlösung. Alkohol löst unter Wasserstoffentwicklung metallisches Natrium, wobei sich Natriumäthylat bildet; daß er auch diesen bei vielen organischen Synthesen verwandten Stoff zu lösen imstande ist, erweitert sein Anwendungsgebiet beträchtlich.

Sein nächstniederes Homologes, der bei  $66^{\circ}$  siedende Methylalkohol, steht bezüglich seines Lösungsvermögens etwa zwischen Äthylalkohol und Wasser und ist, zumal er auch Verbindungen wie Ammoniak, wasserfreies Kupfersulfat, Cyankalium und Natriummethylat reichlich zu lösen vermag, bei seiner größeren Beständigkeit gegenüber dem Luftsauerstoff oft recht geeignet, den Äthylalkohol zu vertreten.

Als Lösungs- und Verdünnungsmittel bei chemischen Umsetzungen spielt der Amylalkohol — hauptsächlich enthält das technische Produkt, wie es bei der Gärung gewonnen wird, Iso-Amylalkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  — nur eine untergeordnete Rolle. Sein hoher Siedepunkt ( $131,6^{\circ}$ ) läßt ihn für Reaktionen, die sich erst bei höheren Temperaturen vollziehen, als brauchbar erscheinen. Störend wirken können dagegen oft die mannigfachen Verunreinigungen des technischen, sich erst in 39 Teilen Wassers lösenden Produktes.

Der viel gebrauchte, mit Äthylalkohol in allen Verhältnissen mischbare Äthyläther wird von zwölf Teilen Wassers gelöst. Sein Anwendungsgebiet ist häufig verschieden von dem des Wassers und Alkohols; denn viele Stoffe, die in diesen beiden gar nicht oder nur schwer löslich sind, lösen sich sehr leicht in Äther. Besonders geeignet ist er wegen seines niedrigen Siedepunktes ( $35^{\circ}$ ) für das Lösen labiler und hitzeempfindlicher Körper; seine spaltende Wirkung ist geringer als die des Alkohols. Mit Natriumdraht vollkommen getrockneter Äther hat neuerdings für Synthesen mit Magnesiumalkyl nach Grignard ausgedehnte Verwendung gefunden.

Das sich in Alkohol und Äther leicht lösende, bei  $56,5^{\circ}$  siedende Aceton hat vor dem Äther den Vorzug, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar zu sein, dagegen den Nachteil der Unbeständigkeit gegenüber vielen bei Operationen in der organischen Chemie benutzten Reagenzien. Aceton kann als Lösungsmittel bei Oxydationen mit Kaliumpermanganat hier und da gebraucht werden, da es Kaliumpermanganat löst, ohne selbst oxydiert zu werden.

Recht beständig gegenüber oxydierenden und reduzierenden Einflüssen, dabei von großer lösender Kraft ist der mit Wasser, Alkohol und Äther in allen Verhältnissen mischbare, bei 118° siedende Eisessig. Wegen seiner Doppelfunktion als Säure und Lösungsmittel ist er besonders geeignet für Oxydationen und Reduktionen in saurer Lösung.

Bei manchen Umsetzungen bewährt sich das bei 61,5° siedende Chloroform (spez. Gew. 1,526). Es mischt sich nicht mit Wasser, löst von ihm auch nur geringe Mengen, die leicht mit Chlorkalzium zu entfernen sind. Es ist besonders durch seine Indifferenz und sein Lösungsvermögen gegenüber den Halogenen ausgezeichnet. An Stelle von Chloroform ist oft der billigere Tetrachlorkohlenstoff anwendbar (S. 118).

Das der aromatischen Reihe angehörende Benzol (Siedepunkt 80,36°) und das bei 111° kochende Toluol sind zwar den Halogenen gegenüber recht different, zeigen aber gegenüber anderen stark reaktiven Verbindungen, so z. B. den Säurechloriden, große Beständigkeit. Toluol wird häufig zur Verdünnung oder Lösung dieser Stoffe angewandt. Viel benutzt ist besonders seine Eigenschaft, das gasförmige Phosgen in reichlicher Menge aufzunehmen, wodurch eine Lösung erhalten wird, die bequem zu handhaben ist und die die für den arbeitenden Chemiker unangenehmen und gesundheitsschädlichen Eigenschaften dieses Reagens in weniger ausgesprochenem Maße zeigt. Einen gewissen Nachteil hat die Unmischbarkeit dieses Solvens mit Wasser da, wo Umsetzungen mit Stoffen in wässriger Lösung bezweckt sind. So trat eine wässrige Lösung von Glykokoll beim Schütteln mit einer Lösung von Naphthalinsulfochlorid in Toluol nicht in Reaktion mit dem Säurechlorid, wohl aber, als dies in Äther gelöst wurde, der eine gewisse, wenn auch, wie oben erwähnt, nur geringe Löslichkeit in Wasser besitzt.

Als letztes unter den gebräuchlicheren Lösungsmitteln sei der bei 46° siedende Schwefelkohlenstoff (spez. Gew. 1,29) genannt. Durch Schütteln mit reichlichen Mengen Quecksilber kann er von seinem schlechten Geruch befreit werden. Weil er sich schon an 150° heißen Metallflächen entzündet, wird man ihn nicht gebrauchen, wo weniger feuergefährliche Lösungsmittel benutzbar sind; und doch wird man sich zuweilen, beispielsweise bei Bromierungen, gezwungen sehen, ihn anzuwenden, weil er sich durch seine Indifferenz starken Reagenzien gegenüber vorteilhaft von anderen Lösungsmitteln unterscheidet.

*Indifferenz der Lösungsmittel.* Die Frage, ob ein Lösungsmittel indifferent genug ist, um für eine chemische Reaktion als Vehikulum — oder, wenn man will, als Milieu — mehrerer aufeinander reagierender Stoffe zu dienen, spielt in der Praxis des organischen Chemikers seit jeher eine große Rolle. Der umgekehrte Fall, ob ein Stoff durch eine gewisse Differenz oder sagen wir besser Reaktivität, die man geradezu unter Umständen eine spezifische nennen kann, besonders geeignet ist, als Lösungsmittel bei einer bestimmten Reaktion zu fungieren, wird erst neuerdings mehr gewürdigt, seit man die Erfolge, welche die geschickte empirische Auswahl der Lösungsmittel brachte, theoretisch aufzuklären versuchte.

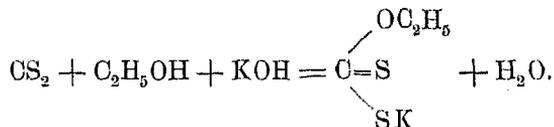
Von Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure und Salpetersäure<sup>1)</sup>, kann Alkohol bei stärkeren Konzentrationen verestert, Benzol und Toluol in die Nitro- und Sulfokörper übergeführt werden.

<sup>1)</sup> Beim Mischen von Alkohol und Salpetersäure führt bei unzureichender Kühlung Stickoxydentwicklung zu explosionsartigen Erscheinungen.

Durch Laugen wird Aceton kondensiert, Chloroform, besonders bei Einwirkung alkoholischen Kalis nach der Formel:



in ameisensaures Kali und Kaliumchlorid gespalten, Schwefelkohlenstoff in xanthogensaures Kali übergeführt nach der Formel:



Durch starke Oxydantien, wie Chromsäure, wird Alkohol in Acetaldehyd, Aceton in Essigsäure, Chloroform in Phosgen übergeführt. Eisessig, Äther, Benzol und Toluol sind gegenüber oxydierenden und reduzierenden Agenzien, wie auch schon erwähnt, recht beständig.

Die Halogene wirken teilweise substituierend, z. B. bei Toluol (auf Benzol wirken Halogene nur bei Gegenwart von Halogenüberträgern) und Aceton, auch unter gewissen Verhältnissen bei Eisessig und Äther, teilweise oxydierend, z. B. auf Alkohol, während Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen beständig sind.

Wasser, in gewissem Maße auch Alkohol, muß von der Reaktion ausgeschlossen werden, wo es sich um leicht verseifbare oder veresternde Verbindungen aus der Gruppe der Säureanhydride, Säurechloride und Metallalkyle handelt, die in dieser reaktiven Form zur Synthese benutzt werden sollen.

Als der Typus indifferenten Lösungsmittel kann in solchen Fällen das Benzol gelten. Es ist indifferent, da es an sich nicht an der Reaktion teilnimmt, und kann leicht von differenten Beimengungen, wie vor allem Wasser, befreit werden. Auch einfach zugängige und billige Homologe des Benzols tragen den Charakter solch eines indifferenten Lösungsmittels, so vor allem Toluol und Xylol. Aus diesem Grunde auch ist, wie erwähnt, Toluol das übliche Vehikulum für anorganische und organische Säurechloride, wie Phosphoroxychlorid oder Phosgen.

Unter den aliphatischen Verbindungen können wir die zugängigen Gemische der gesättigten Paraffinkohlenwasserstoffe vom Pentan bis zum Oktan als indifferente Lösungsmittel bezeichnen, denen überhaupt in jeder Beziehung das Charakteristikum parum affinis zukommt. Der Petroleumäther, mit dem spezifischen Gewicht 0,665 bis 0,67, destilliert gegen 50–60° und besteht hauptsächlich aus Pentan und Hexan; das Petroleumbenzin, nicht mit dem Benzol des Steinkohlenteers zu verwechseln, hat ein spezifisches Gewicht von 0,68–0,72, destilliert gegen 70–90° und besteht hauptsächlich aus Hexan und Heptan; das Ligroin, von 90–120° siedend, besteht wesentlich aus Heptan und Oktan. Diese erwähnten sechs Lösungsmittel, drei aliphatische und drei aromatische, sind für viele Reaktionen brauchbar und angewandt, bei denen die Gegenwart von H- und OH-Jonen stört. Bezüglich der Temperatur bieten sie die gemeinhin ausreichende Latitüde von 50–138°. Hervorgehoben soll aber noch werden, daß gerade der tief siedende Petroläther in manchen Fällen besonders zu schätzen ist. Deshalb

pfelegen erfahrene Organiker sich aus den käuflichen Produkten einen unterhalb 50° siedenden Petroläther für Laboratoriumszwecke selbst zu bereiten<sup>1)</sup>.

Erwähnt sei endlich, daß der Alkohol nach Maßgabe seiner leichten Oxydierbarkeit besonders in alkalischer Lösung reduzierend wirken kann. So geben die Diazoverbindungen, mit Alkohol gekocht, unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Aldehyd den entsprechenden Kohlenwasserstoff, z. B.:



Die Bräunung alkoholischer Kalilösungen ist eine Folge der Verharzung von gebildetem Aldehyd. Da der Methylalkohol bzw. das Natriummethylat sich weniger leicht oxydiert und diese Erscheinung nicht zeigt, so sind methylalkoholische Lösungen des Natriummethylates denen des Natriumäthylates in Äthylalkohol oft vorzuziehen.

**Lösung und Katalyse.** Im allgemeinen wird vom Lösungsmittel die Eigenschaft möglicher Indifferenz verlangt. Es soll rein mechanisch den Reaktionsverlauf modifizieren, d. h. fördern oder, wenn es sich um Verdünnungen handelt, auch verlangsamen; selten nur wird man einen spezifischen Einfluß desselben konstatieren können, wenn es sich nicht gerade um indirekte Einwirkungen (Azidität des Eisessigs, Lösungsvermögen des Alkohols für metallisches Kalium und Natrium usw.) handelt. Wo dergleichen beobachtet ist, z. B. bei der Bromierung des Phenanthrens, die in Chloroformlösung zu anderen Substitutionsprodukten führt als in Schwefelkohlenstofflösung, steht eine Erklärung noch aus. In letzter Zeit ist von Bredig und seinen Schülern im Anschluß an seine Arbeiten über Katalyse der Einfluß des Lösungsmittels auf Schnelligkeit und Art des Reaktionsverlaufes mit besonderer Berücksichtigung der Asymmetrie untersucht worden, wobei gewisse Anhaltspunkte dafür gefunden wurden, daß auch hier katalytische Erscheinungen vorliegen können<sup>2)</sup>. Beim Zerfall der optisch-aktiven Champhocarbonsäuren in Kampfer und Kohlensäure tritt bei Verwendung eines optisch-aktiven Mediums, des Nikotins, ein Unterschied zwischen den Zersetzungsgeschwindigkeiten der beiden Substrat-Antipoden auf.

**Lösen zum Zwecke der Trennung verschiedener Produkte.** Die Überführung in Lösung hat nicht immer zum Ziele, den gelösten Körper mit einem anderen in Reaktion zu bringen, sie dient häufig nur dazu, ihn von einem andern zu trennen. Viele Produkte der Technik und der organischen Natur werden durch die erwähnten Lösungsmittel in ihre verschiedenen Kom-

<sup>1)</sup> Es mag hier überhaupt darauf hingewiesen werden, daß bezüglich der Reinheit und Qualifikation der Lösungsmittel gegenüber früheren Zeiten Ähnliches gilt wie für die Reinheit der Reagenzien. Anfertigung und Prüfung der chemischen Reagenzien bildete in den älteren organischen Laboratorien eine wichtige und verantwortliche Aufgabe. Dieselbe war in manchen Instituten direkt die berufliche Tätigkeit eines besonderen Assistenten. Dieser Zustand ist infolge der Entwicklung der deutschen Technik verschwunden, und die Lehrbücher, die in ihren älteren Auflagen manchen Druckbogen diesen Dingen widmen mußten, konnten dieselben in späterer Zeit verschwinden lassen, da der Handel die Reinheit der Präparate garantierte (vgl. z. B. Hoppe-Seylers Handbuch der physiologisch und pathologisch-chemischen Analyse). Natürlich ist der heutige Zustand ein Fortschritt. Mühe, Arbeit und Zeit und ein Gefühl der Unsicherheit werden erspart. Andererseits ist aber auch manch ein spezielles Lösungsmittel und Reagens nicht mehr in der Weise zu verwenden oder kommt seine präparative Reinigung im Laboratorium in Vergessenheit (z. B. Säurechloride, Phosphorwolframsäure usw.).

<sup>2)</sup> B. 41, 752 (1908).

ponenten gesondert. Als Extraktionsmittel dient neuerdings häufig der Tetrachlorkohlenstoff, der bei  $78,1^{\circ}$  siedet und wegen seiner Indifferenz und geringeren Flüchtigkeit bei manchen Gelegenheiten dem Chloroform vorgezogen zu werden verdient. Viel verwandt werden die gesättigten niederen Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe.

Über die für Extraktionen benutzten Apparate vgl. S. 125 ff., über das Ausschütteln von Lösungen S. 128.

Aussalzen: Das Lösungsvermögen des Wassers kann durch Zusatz von Salzen modifiziert werden. In einigen seltenen Fällen — wahrscheinlich wird es sich hier um sekundäre Reaktionen handeln — sind Stoffe in Salzlösungen leichter löslich als in Wasser, so z. B. die Gruppe der Globuline unter den Eiweißstoffen; in der Mehrzahl der Fälle dagegen verdrängt das Salz den gelösten Stoff aus der wässrigen Lösung. In der Technik werden bekanntlich die Seifen wie auch viele Farbstoffe durch das „Aussalzen“ genannte Verfahren aus wässriger Lösung abgeschieden. Hierfür dienen namentlich  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Die leicht lösliche Pottasche ist sogar imstande, aus alkoholisch-wässrigen Lösungen den Alkohol zu verdrängen.

Um die physikalischen Eigenschaften, die optische Drehung und insbesondere das Molekulargewicht durch Bestimmung der Gefrierpunktniedrigung oder Siedepunkterhöhung festzustellen, ist Überführung in Lösung nötig. Einige der dafür vorgeschlagenen Lösungsmittel haben sonst nur eine untergeordnete Bedeutung, weswegen sie zweckmäßig erst an betreffender Stelle Erwähnung finden.

---

# Kristallisation<sup>1)</sup>

bearbeitet von

Prof. Dr. Peter Bergell und Dr. Fritz Quade in Berlin.

**Zweck der Kristallisation.** Da die Natur fast immer Gemische von Stoffen liefert und auch bei den vielfach mit Nebenreaktionen einhergehenden organischen Umsetzungen die Endprodukte verunreinigt sind, ist die Reindarstellung einheitlicher und wohldefinierter chemischer Körper für den organischen Chemiker eine besonders wichtige Aufgabe. Nun wird die Reinheit eines Körpers am besten dadurch gewährleistet, daß er zu kristallisieren vermag, weshalb bei Körpern, die bei Zimmertemperatur fest sind, Reinigung fast immer gleichbedeutend mit Kristallisation ist.

Während flüssige Produkte durch fraktionierte Destillation gereinigt werden können, müssen feste durch Behandlung mit Lösungsmitteln, aus denen sie sich selbst kristallinisch abscheiden, während die Verunreinigungen entweder überhaupt nicht in Lösung gehen oder in der Mutterlauge verbleiben, in analysenreine Produkte übergeführt werden.

**Auswahl des Lösungsmittels.** In einer „Über die Beziehungen zwischen Lösungsmittel und dem zu lösenden Stoff“ betitelten Arbeit gibt J. Ostromysslensky<sup>2)</sup> an, daß sich jede Verbindung in ihren Homologen auflöst, z. B. Paraffin in Ligroin, Cetylalkohol in Propylalkohol, Palmitinsäure in Essigsäure, Stearinsäureester in Essigester, Lävulinsäure in Brenztraubensäure, Anthrazen in Naphthalin. Er weist ferner darauf hin, daß sich Stellungsisomere, z. B. die drei Nitrophenole, ineinander lösen, was bei der Reindarstellung dieser Körper berücksichtigt werden muß. Schließlich findet er die Beziehung, daß Gleichartigkeit der wasserstoffsubstituierenden Gruppe die Löslichkeit einer Verbindung

in der anderen zur Folge hat. So wird Essigsäure  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$  durch Malonsäure

$\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{COOH} \\ \diagdown \end{matrix}$  Phenol durch Resorzin, Hydrochinon, Phlorogluzin und Pyrogallol, Propylalkohol durch Glycerin gelöst. Auch die Mischbarkeit von Alkohol

$\text{O} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \end{matrix}$  und Äther  $\text{O} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \end{matrix}$  ordnet sich dieser Gesetzmäßigkeit unter. Es

<sup>1)</sup> Vgl. auch den Abschnitt Lösungsmittel S. 113.

<sup>2)</sup> J. pr. Bd. 76, 264 (1907).

ist als Fortschritt zu begrüßen, daß auf diese Weise immerhin einige Lösungserscheinungen unter einheitliche Gesichtspunkte gestellt werden. Meist ist man jedoch heute noch wie vor hundert Jahren darauf angewiesen, rein empirisch das zum Lösen und Umkristallisieren geeignetste Solvens herauszufinden.

Man übergieße zu dem Zwecke geringe Mengen der zu reinigenden Verbindung nacheinander mit den in dem vorhergehenden Abschnitt (S. 113 ff.) besprochenen Lösungsmitteln und wähle das, welches den Stoff in der Kälte nur schwach, in der Wärme aber ausgiebig löst und beim Abkühlen die reichlichsten Kristallmengen ausscheidet, für das Umkristallisieren der Gesamtmenge.

Spezielle Maßnahmen zur Erzielung der Kristallisation. Nicht immer wird beim Abkühlen des gelösten Rohproduktes sofort ein kristalliner Körper gewonnen. Zeigt die Substanz Neigung, sich ölig auszuscheiden, so reibe man die Wände des Kristallisationsgefäßes (Becherglas, Erlenmeyer, Reagenzglas) vorsichtig mit dem Glasstabe, wodurch häufig die Kristallisation angeregt wird. Oft sind Verbindungen, die aus heißen gesättigten Lösungen ölig ausfallen, aus verdünnteren Lösungen, die erst bei niedrigeren Temperaturen ihren Sättigungspunkt erreichen, kristallinisch zu gewinnen. Produkte, die trotz aller Vorsicht und aller Kunstgriffe, wie z. B. eines sehr allmählichen Abkühlens, bei den ersten Umlösungsversuchen ölig bleiben, sind oft durch wiederholtes Lösen und Ausscheiden so weit von kristallisationshemmenden Verunreinigungen zu befreien, daß schließlich ein kristallisierender Körper erhalten wird.

Schneller als wiederholtes Umlösen führt manchmal die Behandlung mit Tierkohle zum Ziel. Die Entfernung von Farbstoffen und Harzen aus Lösungen der Rohprodukte durch Tierkohle ist in der Technik, z. B. bei der Zuckerraffinerie, durch andere Maßnahmen verdrängt, wird aber im Laboratorium noch in ausgedehntem Maße angewandt. Die nötigenfalls auf dem Wasserbade getrocknete Tierkohle wird der warmen Lösung des Rohproduktes vorsichtig, um plötzliches Aufsieden und Übersäumen zu vermeiden, in kleiner Menge beigegeben, sodann gekocht und heiß filtriert. Die aus dem Filtrat ausgeschiedene Kristallmasse enthält oft kleine Kohlenpartikelehen und muß besonders für die Zwecke der Elementaranalyse noch einmal ohne Anwendung von Tierkohle gelöst und durch Filtration von den Kohleteilchen befreit werden. Die Tierkohle reißt, ebenso wie die Kieselgur, welche sie vertreten kann, neben den färbenden und harzartigen Verunreinigungen oft auch erhebliche Mengen des Hauptproduktes mit nieder, die ihr durch geeignete Extraktionsmittel wieder entzogen werden können (Vgl. S. 137).

Manche Substanzen, die träge kristallisieren, neigen nicht so sehr zu öliger Ausscheidung wie zur Bildung übersättigter Lösungen. Häufig wird man, wenn Reiben mit dem Glasstabe nichts hilft, durch Abkühlen in Kältemischung oder durch Impfen mit einem Kriställchen, das man vom Rohprodukt oder von einem im kleinen geglückten Kristallisationsversuch übrigbehalten hat, Kristallisation erzielen.

Brauchbarkeit der einzelnen Lösungsmittel für Kristallisationszwecke: Was in dem vorigen Abschnitte (S. 113 ff.) über physikalische und chemische Eigenschaften der dort besprochenen Lösungsmittel gesagt ist, hat auch vielfach für den vorliegenden Gegenstand Bedeutung, weswegen auf die dort gemachten Ausführungen verwiesen sei.

Mehr noch als für den dort verfolgten Zweck kommt bei der Kristallisation die Reinheit der Solventien in Frage. Daß man stets destilliertes Wasser

verwenden wird, ist selbstverständlich. Alkohol und Eisessig des Handels zeigen genügende Reinheit, Äther muß, weil er häufig sauer reagiert, mit Natronlauge geschüttelt und destilliert werden. Erwähnt sei, daß Äther leicht oxydativ wirkt. Er enthält nämlich Superoxyde, deren Natur nicht völlig bekannt ist, und manche andere, mit seinen Dämpfen flüchtige Verunreinigungen, die schwer zu entfernen sind und sich zuweilen, wenn man z. B. die ätherische Lösung einer Substanz zur Trockne abdampft, im Rückstand unangenehm bemerkbar machen. Unangenehmer noch sind die Verunreinigungen des Methyl- und Amylalkohols sowie des Acetons. Da hier die einfache Destillation im kleinen häufig nicht eine völlige Reinigung des Produktes garantiert, beziehe man für Kristallisationszwecke stets nur die reinsten, wenn auch oft erheblich teureren Handelsprodukte.

Von der Reinigung des Schwefelkohlenstoffs, der Trocknung des Chloroforms, der fraktionierten Destillation des Petroläthers war schon die Rede (S. 115 f.). Steinkohlenteerbenzol enthält geringe Mengen Schwefelkohlenstoff und Thiophen. Das erste kann durch Kochen mit alkoholischem Kali in das nicht flüchtige xanthogensaure Kali übergeführt werden, das Thiophen, wenn nötig, durch Kochen mit Aluminiumchlorid zerstört werden, worauf das mit Wasser gewaschene Benzol abdestilliert wird. Verunreinigungen des technischen Toluols wie Pyrrol werden durch Schütteln mit starker Schwefelsäure zerstört, worauf das Toluol mit Wasser gewaschen und destilliert wird.

Die Zahl der zum Umkristallisieren benutzten Solventien übertrifft bei weitem die, welche zum Lösen bei chemischen Umsetzungen oder zum Extrahieren benutzt werden. Es würde zu weit führen, auch nur diejenigen aufzuführen, welche in der Technik eine ausgedehntere Verwendung gefunden haben. Im Laboratorium wird der Essigester, der bei 77° siedet und mit Wasser, Alkohol und Äther unbegrenzt mischbar ist, wegen seiner leichten Zugänglichkeit, Flüchtigkeit und seinem oft auffallenden Lösungsvermögen häufig verwandt.

Einige Glieder der aromatischen Reihe, so das Nitrobenzol, das bei 207°, das Anilin, das bei 182°, das Phenol, das bei 180° und der Benzoesäureäthylester, der bei 213,4° siedet, sind wegen ihres hohen Siedepunktes zum Umkristallisieren von Substanzen, die sich erst bei hohen Temperaturen reichlicher lösen, geeignet.

Prinzip der gemischten Lösungsmittel. Ähnliche Schwierigkeiten wie die sehr schwer löslichen Substanzen machen die sehr leicht löslichen Verbindungen bei der Kristallisation. Hier kann man oft durch Mischen zweier Lösungsmittel zu Resultaten kommen. So können Stoffe, die in heißem Wasser unlöslich sind, sich aber in siedendem Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, Essigester oder Aceton lösen, durch Versetzen der kochenden Lösungen besagter Solventien mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung und allmähliches Abkühlen dieser Mischung zur Ausscheidung gebracht werden.

Viele Verbindungen die von Solventien, wie Äther, Chloroform, Benzol, spielend leicht gelöst werden, sind in Petroläther unlöslich. Da sich Petroläther mit ihnen mischt, kann er dazu dienen, die gelösten Substanzen zum Auskristallisieren zu veranlassen.

Selbstverständlich sind mit den angegebenen Mischungen nicht alle Kombinationen erschöpft. Durch Zusatz von Äther zur alkoholischen Lösung von

Tauro- und Glykocholsäure hat z. B. Platner die sogenannte kristallisierte Galle gewonnen. Aus diesem Grunde auch ist im vorhergehenden die Mischbarkeit des einen Lösungsmittels mit dem andern besonders hervorgehoben.

**Chemische Einflüsse des Lösungsmittels.** Wasser hydrolysiert bekanntlich. Handelt es sich um die Darstellung dissoziierender Salze, z. B. solcher der Purinbasen mit Mineralsäuren, aus wässrigem Alkohol, so kann durch Zusatz der entsprechenden Mineralsäure die Dissoziation zurückgedrängt werden. Das gleiche wird bei Salzen schwacher Säuren durch Zusatz von Ammoniak erreicht.

Alkohol kann nicht zum Umkristallisieren stärkerer organischer Säuren dienen, da er sie zum Teil verestert. Chloroform ist nicht ganz indifferent.

Als Veränderung der Substanz durch das Lösungsmittel ist auch der Vorgang, daß dasselbe mit in die Kristalle „hineingeht“, anzusehen. Am bekanntesten ist diese Erscheinung beim Wasser, sie wurde aber auch bei fast allen andern Solventien beobachtet. Zuweilen entweicht das Kristallwasser beim Erhitzen der Substanz auf 100° nicht völlig; Bariumglyzerophosphat z. B. enthielt nach Willstätter und Lüdecke<sup>1)</sup> bei 105° noch  $\frac{1}{3}$  Mol. Kristallwasser. Nicht immer verbindet sich 1 Mol. oder ganze Vielfache mit der Substanz, auch  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$  Mol. Kristallwasser sind beobachtet. Mit 4 Mol. Alkohol kristallisiert das Chlorkalzium, weswegen es nicht zu seiner Trocknung benutzt werden kann. Bekannt ist, daß Triphenylmethan aus Benzol mit 1 Mol. Kristallbenzol gewonnen wird. Phenol bildet mit Hexamethylentetramin eine Verbindung, die drei Moleküle Phenol enthält.

**Leitung des Kristallisationsvorganges.** Das als brauchbar befundene Lösungsmittel wird, wenn es sich um leicht brennbare Substanzen, insbesondere Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Äther oder um größere Mengen von Aceton, Alkohol und Benzol handelt, zusammen mit der Substanz auf dem Wasserbade im Kolben am Rückflußkühler erwärmt. Von ungelöst zurückgebliebenen Verunreinigungen, wie Filterfasern, anorganischen Salzen, Harzen usw., wird in der Hitze durch ein Faltenfilter abfiltriert, wobei besonders darauf zu achten ist, daß nicht die Dämpfe durch das Sparflämmchen eines in der Nähe befindlichen Bunsenbrenners oder auch durch eine glimmende Zigarre entzündet werden. Weniger feuergefährliche Lösungsmittel, wie besonders Eisessig und wässriger Alkohol, können über freier Flamme auf dem Asbestnetz unter Schütteln erhitzt werden. Kühlt man sehr allmählich ab, werden die Kristalle größer, schließen aber auch leichter Mutterlauge ein, weswegen man sich für analytische Zwecke besser durch Störung der Kristallisation (Rühren, Schütteln) ein feinkristallines Produkt herstellt. Längeres Stehen, besonders bei tiefen Temperaturen, vermehrt im allgemeinen die Menge der ausgeschiedenen Substanz. Erweist es sich als nötig, weit unter 0° abzukühlen, so müssen schwer erstarrende Solventien, wie Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Petroläther gewählt werden. Substanzen, die durch bloßes Abkühlen zur Auscheidung gelangen, wird man am einfachsten in Bechergläsern, Erlenmeyerkolben oder bei kleinen Mengen in Reagenzgläsern der Kristallisation überlassen.

Nicht selten ist es notwendig, das Lösungsmittel zu verdunsten.

<sup>1)</sup> B. 37, 3755 (1904).

Dies kann im Exsikkator über bestimmten Trockenmitteln, nötigenfalls mit Zuhilfenahme des Vakuums (S. 163 ff.) erfolgen, auch an freier Luft bei Zimmertemperatur oder in Trockenschränken (S. 165), bz. auf dem Wasserbad bei etwas höheren Temperaturen. Durch übergestellte Trichter oder Rahmen, die mit Filtrierpapier bezogen sind, sind die Lösungen vor Staub zu schützen. Man wähle beim Verdunsten stets Kolben mit weiter Öffnung oder nach oben sich verengende Gefäße, damit stets ein Rückströmen des verdampfenden Lösungsmittels stattfindet und die Lösung nicht über die Wände kriechen kann; auch gebrauche man nie die mit diesem Übelstand behafteten flachen Abdampfschalen oder die halbgewölbten sog. Kristallisierschalen, welche ihren Namen sehr zu Unrecht tragen. Bei langsam kristallisierenden Sirupen Sorge man stets dafür, daß eine möglichst kleine Fläche Glas berührt wird und kristallisiere nicht in dünner flacher Schicht. Damit nirgends totale Verdunstung und Trocknung stattfindet, zieht oder preßt man ab, solange noch die Mutterlauge die Kristalle bedeckt.

Behandlung der ausgeschiedenen Kristalle. Über Filtration und Trocknung der ausgeschiedenen Niederschläge wird an anderer Stelle (S. 149) in extenso berichtet. Erwähnt seien hier nur einige Einzelheiten, die sich den allgemeinen Betrachtungen über die Lösungsmittel anschließen. Eisessig, Toluol und andere hochsiedende aromatische Körper, die durch Verdunsten schwer entfernbar sind, können beim Filtrieren durch Äther oder auch, soweit sie sich darin lösen, durch Alkohol oder Wasser verdrängt werden. Dabei muß man aber zunächst mit einem Gemisch des Lösungsmittels und des verdrängenden, leicht flüchtigen Körpers auswaschen, ehe man mit letzterem allein auswäscht. Sonst scheiden sich, beispielsweise wenn man zu einer aus Eisessig unkristallisierten Substanz direkt auf dem Filter reines Wasser fügt, die in Wasser unlöslichen Stoffe der noch nicht abgetropften Mutterlauge aus, wodurch das Hauptprodukt verunreinigt wird und, ist die Ausscheidung ölig, verschmiert.

Beim Trocknen ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß manche Substanzen, denen noch ein wenig Lösungsmittel anhaftet, beim Erwärmen schon bei einer Temperatur verflüssigt werden, die weit unter ihrem Schmelzpunkte in reinem Zustande liegt. Man wird in solchen Fällen bei niederen Temperaturen trocknen oder, wenn angängig, das Lösungsmittel mit Äther verdrängen, der wegen seiner außerordentlichen Flüchtigkeit am schnellsten trockne Produkte zu erhalten ermöglicht.

Fraktionierte Kristallisation. Fast jede Kristallisation ist schon eine Fraktionierung, insofern ja die verunreinigenden Nebenprodukte ungelöst zurückbleiben oder in die Mutterlauge übergehen, während das Hauptprodukt auskristallisiert. Oft aber ist die Aufgabe, Körper, die in annähernd gleichen Mengen vorhanden sind, aus einem Rohmaterial zu isolieren, wie es die Natur oder eine chemische Reaktion liefert. Man wird nach einem geeigneten Lösungsmittel suchen, in dem der eine Stoff weit löslicher ist als der andere. Finden sich solche Solventien nicht, so muß man darauf achten, ob die zu trennenden Körper wenigstens beim Abkühlen der Lösung zu verschiedenen Zeiten sich ausscheiden, wovon man sich durch den Augenschein überzeugen kann; denn meist wird es sich um Stoffe handeln, die voneinander verschiedene Kristallformen zeigen. Von gleichlöslichen Körpern kristallisiert naturgemäß der in reichlicherer Menge vorhandene zuerst aus. Manchmal ge-

lingt es, trockne Kristallgemische durch mechanische Mittel, z. B. durch Sedi-  
mentieren, zu sondern. Auch die Anwendung von Sieben führt bis-  
weilen zum Ziel, wenn es sich um Trennung verschiedener Stoffe handelt, von  
denen der eine in großen, der andere in kleineren Kristallen anschießt. All-  
gemeine Regeln über die Methoden der Fraktionierung lassen sich nicht auf-  
stellen. Zuweilen findet sich, ähnlich wie es in neuerer Zeit auch in der an-  
organischen Chemie bei Gewinnung der Radiumverbindungen geschehen ist, kein  
anderes Mittel zur Reindarstellung und Trennung einer Substanz von ihren  
Homologen, wie 20, 30 und mehrmal wiederholtes Umkristallisieren.

---

# Extrahieren und Ausschütteln

bearbeitet von

**Dr. J. Herzog,**

Assistenten am Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin in Dahlem.

(Mit 11 Abbildungen).

Unter Extrahieren versteht man die Verrichtung, gewissen Gemischen bzw. Drogen usw. mit einem bestimmten Lösungsmittel einen oder mehrere Bestandteile zu entziehen. Diesem Zwecke dienen eine stattliche Anzahl von Apparaten, die teils zur Darstellung im großen, teils zur Bearbeitung kleiner Mengen bestimmt sind. Die ersteren Apparate sollen zunächst besprochen werden.

## 1. Extraktion fester Stoffe durch Flüssigkeiten.

Eine meist recht umständliche Vorarbeit mit größeren Hilfsmitteln ist dann erforderlich, wenn der zu bearbeitende Stoff nicht fertig vorliegt, sondern erst aus Drogen, etwa Blättern, Samen, Wurzeln usw., dargestellt werden muß. Meistenteils enthalten die Drogen den begehrten Inhaltsstoff nur in geringer Menge. Es sei z. B. darauf hingewiesen, daß die Wurzeln von *Atropa Belladonna* nur etwa 0,5% Atropin besitzen, die Gewürznelken nur ca. 2% Karyophyllin. Es muß also eine große Menge der Droge in Arbeit genommen werden, damit der zu bearbeitende Stoff in nennenswerter Ausbeute gewonnen wird. Dementsprechend sind wieder größere Mengen des Lösungsmittels notwendig. Und diese größeren Mengen an Alkohol, Äther usw. erfordern nicht nur einen großen Kostenaufwand, sondern bergen ohne geeignete Hilfsmittel auch wegen ihrer Feuergefährlichkeit eine bedeutende Gefahr in sich. Es sei deshalb in folgendem ein Apparat beschrieben, der bei vollständiger Extraktion eine möglichst geringe Menge des Lösungsmittels erfordert, den Hauptteil dieses Lösungsmittels wieder zurückzugewinnen läßt und zugleich jede Feuergefahr im Betriebe ausschließt. Wegen dieser Vorzüge sollte der Apparat (oder ein ähnlicher) überall da eingeführt werden, wo häufiger die Bearbeitung von Drogen stattfindet.

Zunächst ist die ganze Einrichtung (Abb. 88) zum Anschluß an eine vorhandene Dampfleitung bestimmt. Die Destillierblase und der Extraktor sind mit Dampfmanteln umgeben, durch die sie erhitzt werden können. Der Extraktor ist zur Aufnahme der Droge bestimmt, die Destillierblase zur Füllung mit dem Lösungsmittel. — Der auszuziehende Stoff wird zerkleinert und womöglich als grobes Pulver in den Extraktor auf das darin befindliche Metallsieb getan; über dieses Sieb ist gewöhnlich ein Flanelltuch gebreitet, das die feinen Drogenteilchen vor dem Übergang in die Destillierblase zurückhält. Nachdem man am besten den auszuziehenden Stoff 24 Stunden lang mit dem Lösungsmittel im Extraktor hat quellen lassen, kann die Extraktion beginnen. Zu diesem Zwecke heizt man vorsichtig den Dampfmantel der Destillierblase an, wodurch die Dämpfe des Lösungsmittels durch das vordere Rohr an der entsprechend gestellten Kreuzung *a* vorbei nach dem Kühler strömen, von dort verdichtet wieder als Flüssigkeit in das Sammelgefäß, dann in den Extraktor gelangen und

schließlich mit Extraktionsstoff beladen in die Destillierblase zurückfließen. Auf diese Weise ist das Lösungsmittel (ähnlich wie beim Soxhlet-Apparat) beständig auf einem Kreislauf begriffen, den man so lange fortsetzt, bis die Droge erschöpft ist. — Doch hat diese Anwendung des Apparates den Nachteil, daß die Flüssigkeit nicht bei sehr hoher Temperatur die Droge durchfließt. Zur Abwendung dieses Mißstandes kann man so verfahren, daß man das gesamte Lösungsmittel in den Extraktor gibt und den Hahn bei *a* so einstellt, daß bei nunmehrigen Kochen der Flüssigkeit die Dämpfe vom Extraktor in den Kühlapparat, dann verdichtet in das Sammelgefäß und schließlich in den Extraktor zurückgelangen. Nach kräftigem Kochen wird der Auszug durch das gläserne  $\Omega$ -Rohr in die Destillierblase abgelassen,

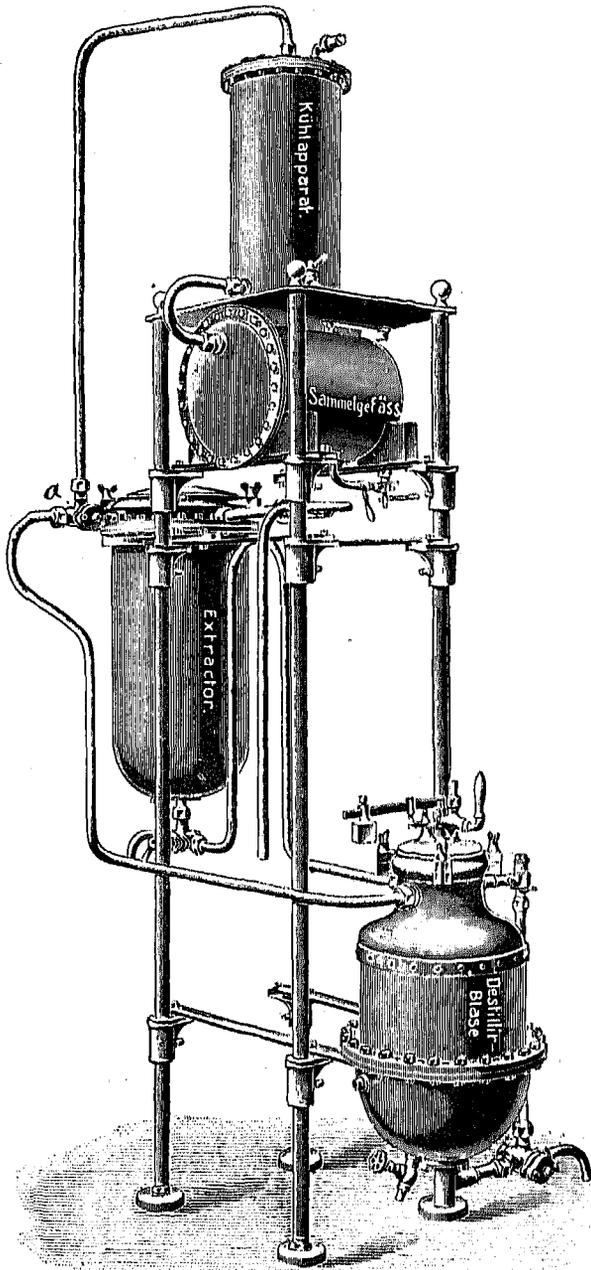


Abbildung 88. Großer Extraktionsapparat.

worauf die Flüssigkeit von hier aus wieder in den Kühlapparat verdampft wird, zum zweiten Male in den Extraktor gelangt und dort zum wiederholten Auskochen dient. Dieses Auskochen wird so lange fortgesetzt, bis die Droge erschöpft ist, d. h. bis die Flüssigkeit farblos durch das  $\Omega$ -Rohr fließt. Hierauf wird das Lösungsmittel aus der Destillierblase zum letzten Male verdampft und das Destillat im Sammelgefäß aufgefangen. Endlich kann man noch das in der Droge zurückgehaltene Lösungsmittel ebenfalls in das Sammelgefäß überdestillieren.

Wie man auch die Destillation einrichtet, das Endresultat muß darin bestehen, daß das Extrakt sich in der Destillierblase befindet, der größte Teil des Lösungsmittels im Sammelgefäß, die gänzlich erschöpfte Droge im Extraktor.

Steht ein solcher immerhin kostspieliger Apparat nicht zur Verfügung, so wird man sich in vielen Fällen, zumal bei kleineren Drogenmengen, mit der sogenannten „Perkolation“ behelfen können. Zu diesem Zwecke wird die grob zerkleinerte Droge (oder der zu extrahierende Rohstoff) mit dem dritten Teil des Gewichtes an Lösungsmittel innig gemischt, drei Stunden beiseite gesetzt und ziemlich fest, Itckenlos in den (Abb. 89) abgebildeten Perkulator ge-

stopft. Dann gießt man von demselben Lösungsmittel so lange herauf, bis die ersten Tropfen Flüssigkeit, stark gefärbt, den Perkolator verlassen, und das Lösungsmittel über der Droge steht. Hierauf schließt man wieder die untere Öffnung, läßt 24 Stunden stehen und beginnt dann mit der Perkolation, d. h. man läßt langsam mit Hilfe eines Quetschhahnes die Flüssigkeit abtropfen (etwa drei Tropfen in zwei Sekunden), während man zugleich dafür sorgt, daß ungefähr so viel Lösungsmittel oben hinzu kommt, als unten abfließt. Am besten sammelt man den Hauptteil besonders, indem man zunächst so viel abfließen läßt, als das Gewicht der Droge beträgt. Hat man z. B. 1 Kilo Droge in Arbeit genommen, so sind bei richtiger Perkolation im ersten Kilo des Auszuges über

$\frac{9}{10}$  des Gesamtextraktivstoffes vorhanden. Den weiteren Nachlauf bereitet man, bis die Droge erschöpft ist, verdampft ihn besonders und vereinigt den Rückstand mit dem Hauptteil. Man erhält so einen höchst konzentrierten Auszug, den man dann in geeigneter Weise zur Gewinnung des begehrten Inhaltsstoffes weiter verarbeiten kann. — Das gute Gelingen der Perkolation hängt davon ab, daß man die Droge innig mit dem Lösungsmittel am Anfange mischt, sorgsam und nicht zu lose in den Perkolator stopft und endlich die Flüssigkeit nur langsam, tropfenweise aus dem Perkolator fließen läßt.

Zur Extraktionsarbeit im kleinen, etwa zur Trennung eines Gemisches durch ein bestimmtes Lösungsmittels oder zur Bereitung eines Stoffes aus Rohmaterial, wird sich der organische Chemiker am besten des Soxhlet-Apparates bedienen. Es findet hier in derselben Weise ein Kreislauf des Lösungsmittels statt, wie wir ihn oben bei dem großen Destillationsapparate kennen gelernt haben.

Das beifolgende Bild (Abb. 90) zeigt unten ein Külbchen, das einen Soxhlet-Apparat (in der Mitte) trägt, der seinerseits oben mit einem Rückflußkühler verbunden ist. Der eigentliche Soxhletapparat ist so konstruiert, daß von seinem tiefsten Punkte ein enges, erst nach oben, dann nach unten gebogenes, durch die Wandung des weiten Aufsatzrohres geführtes Heberrohr nach dem Inneren des Extraktionskülbchens führt. Ebenso führt ein weites Dampfleitungsrohr vom Aufsatzrohr bis gegen die Höhe der Glashülse. Nach beistehender Abbildung sind sämtliche Teile durch Schliff verbunden. Gewöhnlich geschieht die Verbindung durch Korke, deren Abdichtung in der am Schluß dieses Artikels beschriebenen

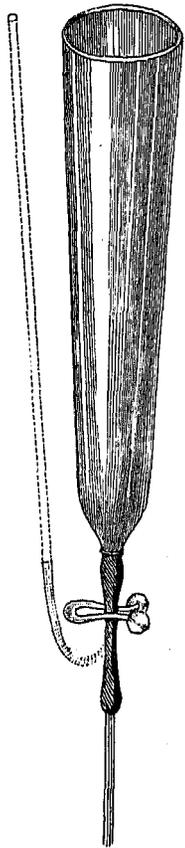


Abbildung 89.  
Perkolator.

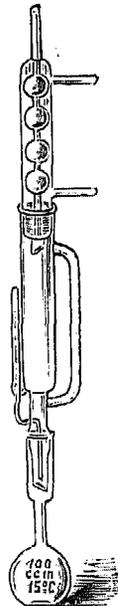


Abbildung 90.  
Extraktionsapparat  
nach Soxhlet.

Weise erfolgt. Zum Gebrauch wird der Kolben mit dem Lösungsmittel beschickt, während in den „Soxhlet“ das zu extrahierende Material gebracht wird. Dieses Material füllt man meist in eine Hülse von Filtrierpapier, wobei man, zunal bei leichten Pulvern, darauf zu achten hat, daß diese Hülse von allen Seiten, auch von oben, schließt und ein Hinüberschwemmen des Pulvers in den Kolben verhindert.

Seit einiger Zeit kommen für diesen Zweck fertige Hülsen in den Handel, die, teils aus besonders dichtem Filtrierpapier, teils aus Aluminium und Glas verfertigt, ihren Zweck trefflich erfüllen. — Es muß darauf geachtet werden, daß der obere Rand der Hülse nicht über die Höhe der Heberkrümmung reicht.

Nach richtiger Beschickung des Apparates wird der Kühler in Tätigkeit gesetzt,

worauf die dem Lösungsmittel entsprechende Erhitzung des Kölbchens stattfindet. Als bald treten die aus dem K lbchen entweichenden Dämpfe durch das Aufsatzrohr in das seitlich angeschmolzene weite Dampfleitungsrohr und werden im K hler verdichtet, so daß die Flüssigkeit auf den Inhalt der Papierh ule tropft. Sobald die so entstehende Lösung die Höhe des Heberrohres erreicht, wird sie durch diese nach dem Inneren des Kölbchens abgesaugt. Durch die weiter aufsteigenden Dämpfe wiederholt sich dieses Spiel, bis das Material in der Papierh ule erschöpft und die gesamte Lösung im K lbchen ist.

Der soeben beschriebene Apparat ist insofern einer Verbesserung fähig, als hier die Extraktionsflüssigkeit relativ k hl auf das Material fließt. Es sei deshalb noch die Modifikation nach Clausnitzer hinzugefügt, bei der (s. Abb. 91) das eigentliche Extraktionsgefäß mit Heber als Einsatz in einem Dampfmantel steht, so daß die aufsteigenden Dämpfe zugleich das Lösungsmittel erwärmen.

Die anderen für diesen Zweck konstruierten Apparate sind im Prinzip meist ähnlich zusammengesetzt, so daß sich ihre Beschreibung erübrigt.

## 2. Extraktion von Flüssigkeiten (Ausschütteln).

Bisher war die Rede von der Extraktion fester Stoffe durch Flüssigkeiten. Sehr häufig tritt auch die Notwendigkeit hervor, flüssigen Stoffen einen oder mehrere Bestandteile zu entziehen, die sie gelöst oder suspendiert enthalten.

Derartiges tritt ein bei der Fettbestimmung der Milch, beim Nachweis von Farbstoffen oder Salizylsäure im Wein, bei der Gewinnung von Alkaloiden, Glykosiden, ätherischen  len, Estern usw. In diesen F llen findet das Ausschütteln statt, das darin besteht, daß man die erste Flüssigkeit mit einer zweiten schüttelt, die die gewünschten Bestandteile löst, ohne sich mit der ersten Flüssigkeit zu mischen.

Diesem Zweck dienen die Scheidetrichter, von denen zwei Konstruktionen, eine kugelförmige und eine zylindrische (Abb. 92 u. 93) hier wiedergegeben sind.

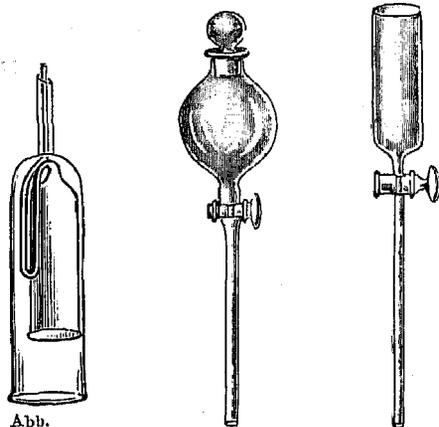


Abb.  
Extraktionsapparat  
nach Clausnitzer.

Abbildung 92.  
Scheidetrichter.

Abbildung 93.  
Scheidetrichter.

Für die Benutzung der Scheidetrichter sei eine wichtige Regel hier gleich vorweggenommen: Wird eine wässerige Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt, so sammelt sich das schwerere Chloroform, beladen mit dem erwünschten Stoff, unten an und kann nach einigem Absetzen direkt abgelassen werden. Schüttelt man dagegen eine wässerige Flüssigkeit mit Äther aus, so sammelt sich der Äther oben, worauf die vom Inhaltsstoff befreite wässerige Lösung unten abgelassen, der Äther dagegen wieder nach längerem Absetzen aus der oberen Öffnung herausgegossen wird. Läßt man nämlich die ätherische Lösung ebenfalls durch das untere Rohr fließen, so mischt sie sich zum Teil mit den an den Wandungen des Rohres haftenden Wasserteilchen und nimmt leicht Salz auf, das im Wasser gelöst ist.

Als Aussch ttelungsfl ssigkeiten gebraucht man hauptsächlich Äther, Essigäther, Chloroform, Petroleumäther, Benzin, Benzol, Toluol, seltener Alkohol. Was die Wahl dieser Mittel anbetrifft, so hat man, wie schon angedeutet, in erster Reihe darauf zu achten, daß diese Lösungsmittel reichlich den

gewünschten Stoff aufnehmen, sich aber möglichst wenig mit den auszuschüttelnden Flüssigkeiten mischen. Der in diesen Fällen am meisten gebrauchte Äther besitzt die Eigenschaft, daß er sich selbst in etwa 10 Teilen Wasser löst, daß sich ferner viele Stoffe, hauptsächlich organische Säuren, in ihm nicht viel reichlicher lösen als in Wasser und sich somit sehr schwer durch Ätherausschüttelung extrahieren lassen. In diesen Fällen wird zunächst der Kunstgriff gebraucht, daß man nicht die Flüssigkeit einmal mit größeren Mengen Äther ausschüttelt, sondern zu oft wiederholten Malen mit kleineren Mengen des Äthers. Ferner tritt hier mit Vorteil das „Aussalzen“ ein, das darin besteht, daß man die auszuschüttelnde Flüssigkeit mit Kochsalz sättigt, worauf der Äther in weit reichlicherer Weise die organischen Stoffe aufnimmt. — Hierbei ist aber sorgsam darauf zu achten, daß der Äther nicht zugleich Salzlösung aufnimmt. Hat man die wässrige Lösung unten abgelassen, so muß man mehrere Male schütteln, eine geraume Zeit warten, die unten gesammelte Salzlösung wieder ablassen, bevor man den Äther oben abgießt. Aber selbst bei dieser Vorsicht wird der Anfänger leicht geringe Spuren von Salz in den Äther herübernehmen. Am zweckmäßigsten ist deshalb ein Trocknen der ätherischen Lösung durch gegluhtes Natriumsulfat oder mindestens ein Filtrieren des Äthers nach langem Absetzen durch ein trockenes Filter.

Weit häufiger, als es tatsächlich geschieht, sollte statt des Äthers der Essigäther genommen werden. Wohl steht er im Preise höher. Aber erstens löst er reichlicher fast alle organischen Stoffe, zweitens löst er sich selbst fast gar nicht in salzhaltigem Wasser, so daß er durch Destillation ohne große Verluste wiedergewonnen werden kann und auf diese Weise reichlich den höheren Preis ausgleicht.

Daß bei dem Abdestillieren des Äthers bzw. Essigäthers die größte Vorsicht wegen der Feuergefahr geboten ist, erscheint selbstverständlich. Um dieses Abdestillieren möglichst zu vermeiden, wird man bei der Extraktion des gleichen Alkaloides nicht jedesmal den Äther abdestillieren, sondern diesem durch verdünnte Säure das Alkaloid entziehen und dann den Äther zu weiteren Extraktionen verwenden. Die sauren Alkaloidlösungen wird man schließlich alkalisch machen, aus ihnen durch frischen Äther das freigewordene Alkaloid ausschütteln und nach letztmaligem Abdestillieren des Äthers das Alkaloid relativ rein gewinnen.

Ein in vielen Fällen sehr brauchbares Ausschüttelungsmittel ist der Amylalkohol. Nur muß man sich vor den Verunreinigungen hüten, welche dieses Produkt als rohe Handelsware oft enthält. Zu diesen störenden Verunreinigungen gehören Pyridin und Furfurol. — Im übrigen eignet sich der Amylalkohol hauptsächlich zur Gewinnung von Alkaloiden (bei Vergiftungsfällen usw.), die er reichlichst löst, besonders wenn er heiß zur Verwendung kommt. Da dieser Alkohol erst bei 132° siedet, kann er ohne Gefahr zur Behandlung heißer wässriger Lösungen verwendet werden.

Bei dem Ausschütteln von Flüssigkeiten tritt sehr häufig die ungemein störende Erscheinung ein, daß die beiden Flüssigkeitsschichten sich nicht rasch trennen, sondern eine sogenannte „Emulsion“ bilden, bei der sich entweder stundenlang nichts abscheidet oder sich zwischen den beiden klaren Schichten eine schleimige, blasige Masse abscheidet. An diesem Zustande tragen schleimige, fettige Stoffe, Zucker, Glycerin usw., die Schuld. Zur Verhinderung bzw. Abhilfe dieser Schwierigkeit werden die verschiedensten Mittel angewendet und empfohlen.

Oft aber hilft nichts als geduldiges Warten. Zunächst darf man bei Flüssigkeiten, bei denen die Gefahr einer Emulsionsbildung vorliegt, z. B. bei Auszügen von alkaloidhaltigen Drogen, die Flüssigkeiten nicht stark durcheinanderschütteln, sondern nur lebhaft schwenken. — Um schon bestehende Emulsionen zu zerteilen, empfiehlt es sich, das betreffende Gefäß um seine Längsachse zu drehen, so daß die Flüssigkeit dieselbe Bewegung erhält, oder durch vorsichtiges Aufstoßen des Gefäßes auf eine weiche Unterlage die Flüssigkeit zu erschüttern. Bei Äther- und Chloroformemulsionen empfiehlt sich oft der Zusatz von etwa fünf bis zehn Tropfen Alkohol, die häufig nach nunmehr wiederholtem schwachen Schütteln eine glatte Trennung herbeiführen. Ebenso hilft bisweilen der Zusatz einer der beiden Flüssigkeiten, also der weitere Zusatz entweder von Wasser oder von Äther. Welchen der beiden Stoffe man im Einzelfalle wählt, muß eine Probe im Reagenzglas erweisen. Beim Ausschütteln mit Essigester erleichtert häufig der Zusatz von Kochsalz, Ammonsulfat oder Chlorkalzium die Trennung der beiden Schichten. Bisweilen hilft auch gelindes Erwärmen auf 50° oder das Evakuieren, indem das die Emulsion enthaltende Gefäß mit einer Bunsenschen Wasserluftpumpe in Verbindung gebracht wird. Das beste Mittel, Emulsionen zu trennen, besteht in dem Zentrifugieren, wobei die Zentrifugalkraft sehr rasch die Trennung der Flüssigkeiten, entsprechend ihrem spezifischen Gewichte, bewirkt. Leider ist die nötige Vorrichtung nicht in jedem Laboratorium vorhanden.

In solchen Fällen, in denen der zu isolierende Körper erst durch Zusatz von Reagenzien aus einer Verbindung freigemacht werden muß, ehe er beim Ausschütteln in die zweite Flüssigkeit übergehen kann (wie bei der Zersetzung von Aldehydnatriumbisulfidverbindung durch Soda oder von Alkaloidsalzen durch stärkere Basen), empfiehlt es sich, deren wässrige Lösungen zuerst mit der Ausschüttelflüssigkeit zu durchschütteln und hierauf, bevor noch Scheidung eintritt, das abscheidende Reagens zuzusetzen und nochmals zu schütteln. Man vermeidet hierdurch eine längere Einwirkung jener Reagenzien auf die zu isolierenden Stoffe, da diese von der in feinen Tröpfchen in der Lösung verteilten Ausschüttelflüssigkeit beim Freiwerden rasch gelöst werden. In der soeben beschriebenen Weise behandelt, sind gewisse Stoffe, z. B. Alkaloide, viel leichter in Äther usw. löslich, als wenn sie in fester Form vorliegen; es tritt daher der Fall ein, daß sie zum Teil auskristallisieren, ehe noch eine Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten stattgefunden hat. In diesem Falle muß Abhilfe durch Änderung der Mengenverhältnisse geschaffen werden. Entweder man setzt mehr Ausschüttelflüssigkeit hinzu, oder man fügt das entscheidende Reagens allmählich in kleineren Mengen hinzu, indem man nach jedesmaligem Zusatze den freigewordenen Stoff ausschüttelt. Nach letzterem Verfahren wird auch der eventuelle schädliche Einfluß der Reagenzien vermindert.

Die übliche Form der Scheidetrichter zeigen die beiden Abbildungen 92 u. 93 (S. 128). Gebraucht man die Geräte nicht als Tropf-, sondern als Scheidetrichter, so muß man darauf achten, daß das Abflußrohr weit genug ist; andernfalls bleibt leicht die Flüssigkeit im Rohre stehen, sobald der Glashahn geschlossen ist. Glasstopfen und Glashahn sind vor dem Gebrauche stets ganz leicht einzufetten. Sonst tritt während der Arbeit zuweilen der fatale Mißstand ein, daß Hahn oder Stopfen sich nicht öffnen lassen. Sobald man eine Flüssigkeit aus dem Scheidetrichter auslaufen lassen will, muß man natürlich den Stopfen entfernen, dann den Hahn nur wenig öffnen und den Abfluß noch

mehr verringern, je tiefer die Scheidegrenze der beiden Flüssigkeiten sinkt. Bei raschem Ablauf findet gar zu leicht ein Ausfließen auch der oberen Flüssigkeit zum Teil statt; auch entstehen bei lebhaftem Abfluß Strömungen, die in den Strudel leicht Teile der oberen Flüssigkeit hineinreißen können.

In Fällen, in denen es wünschenswert ist, keinen Hahn am Scheidetrichter zu haben, wird man sich des Kahlbaumschen Tropftrichters (Abb. 94) bedienen können. Bei diesem Trichter ist an Stelle des Hahnes auf das Ablaufrohr C, welches bei  $c^2$  zu einem massiven Stab ausgebildet ist, ein Gehäuse D aufgeschliffen. Der massive Teil des Ablaufrohres hat zwei rechtwinklig gebogene Kanäle  $c^3$  und  $c^4$ . Das aufgeschliffene Gehäuse D hat oben eine becherförmige Erweiterung  $d$  und in seinem konischen Teil eine Längsrinne  $d_1$ . Wenn die Rinne  $d_1$  mit den Kanälen  $c^3$  und  $c^4$  in Verbindung steht, so entleert sich der Trichter. Ist dagegen diese Verbindung unterbrochen, so ist der Trichter verschlossen. Um das Abfallen des Gehäuses D vom Ablaufrohr zu verhindern, befindet sich unter dem Gehäuse ein kurzes Stück Gummischlauch. Der Becher  $d$  dient einestheils als Handhabe beim Drehen des Gehäuses D,

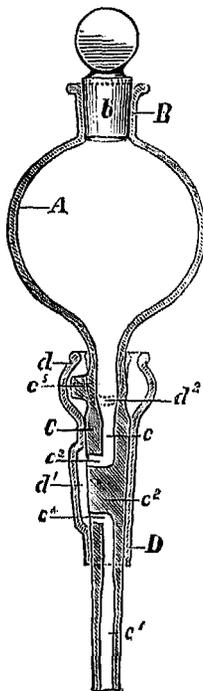


Abbildung 94.  
Tropftrichter nach  
Kahlbaum.

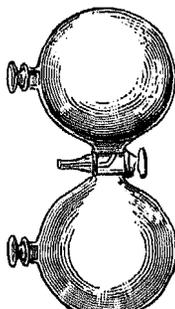


Abbildung 95.  
Extraktionsapparat nach R. Schütze.

andernteils soll er ein Lösungsmittel aufnehmen für den Fall, daß sich das Gehäuse an der Schliffstelle festgesetzt hat.

Ein Apparat, der die beim wiederholten Ausschütteln und darauffolgenden Scheiden von Flüssigkeiten eintretenden Verluste auf ihr geringstes Maß herabmindern soll, unter gleichzeitiger Vermeidung größerer Mengen Nachspülflüssigkeit, ist von R. Schütze<sup>1)</sup> (Abb. 96) empfohlen. Ein Zweiweghahn verbindet die Kugeln so, daß drei Stellungen möglich sind: 1. beide Gefäße kommunizieren miteinander; 2. beide Gefäße sind geschlossen; 3. jedes Gefäß kann mit der Luft in Verbindung gesetzt werden, während das andere geschlossen ist. Soll in diesem Apparate etwa eine Flüssigkeit durch Chloroform erschöpft werden, so füllt man unter Stellung 2 das Gemisch in eine der beiden Kugeln und schüttelt. Nach erfolgter Schichtung wird das Chloroform in die andere Kugel abgelassen. Die Operation kann beliebig oft wiederholt werden, und ist dann das Chloroform in dem einen, die erschöpfte Flüssigkeit in dem andern Gefäße zu weiteren Operationen angesammelt. Dieser Apparat kommt hauptsächlich bei analytischen, organischen und forensischen Arbeiten in Betracht, für welche nur wenig Material vorliegt.

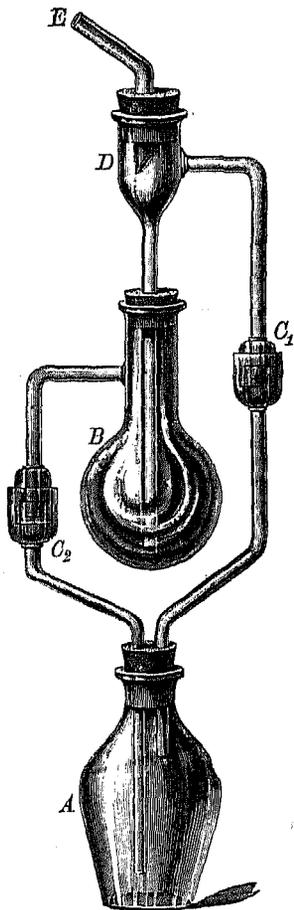


Abbildung 96.  
Perforator nach Schwarz.

<sup>1)</sup> Ch. Z. (1887), 1159.

Vorrichtungen, die speziell zum Extrahieren von Flüssigkeiten dienen, und diese Extraktion durch ein selbsttätiges, andauernd wirkendes Ausschütteln erreichen, sind die Perforatoren. Da diese „Perforationsmethode“ eine immer häufigere Anwendung in den Laboratorien findet, seien die betreffenden Apparate hier beschrieben.

Einen Perforator nach Schwarz<sup>1)</sup>, der zur Extraktion von schwereren Flüssigkeiten durch leichtere (z. B. Äther) dient, zeigt Abbildung 96. Hier wird die auszuschüttelnde Flüssigkeit in den Kolben *B* gefüllt, während die Kochflasche *A* den Äther enthält. Durch Erhitzen des Äthers auf dem Dampfbade gelangen die entstehenden Dämpfe durch *C* in den Kühler *E*, so daß der wieder verdichtete Äther auf den Boden des Kolbens *B* gelangt, in Tropfen die zu extrahierende Flüssigkeit durchstreicht, sich beladen mit der gewünschten Substanz oben ansammelt und bei genügendem Stande durch *C*<sub>2</sub> wieder nach *A* abfließt. Die Verbindungen von *C*<sub>1</sub> und *C*<sub>2</sub> sind durch Quecksilberverschlässe hergestellt.

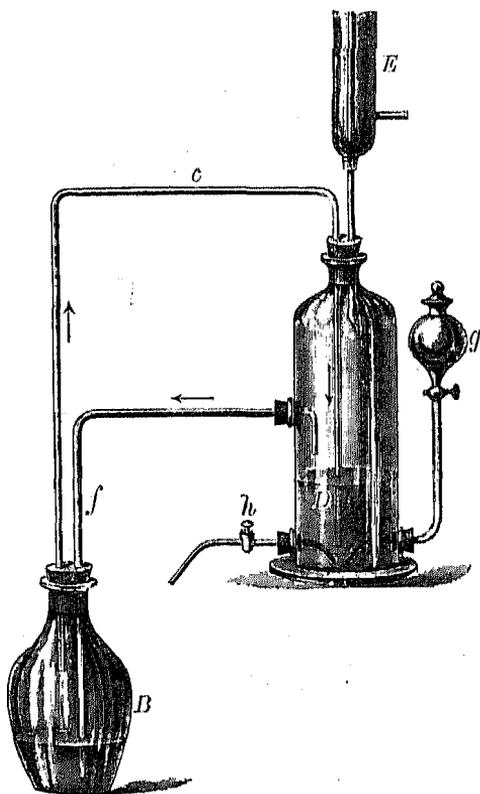


Abbildung 97. Perforator nach Neumann.

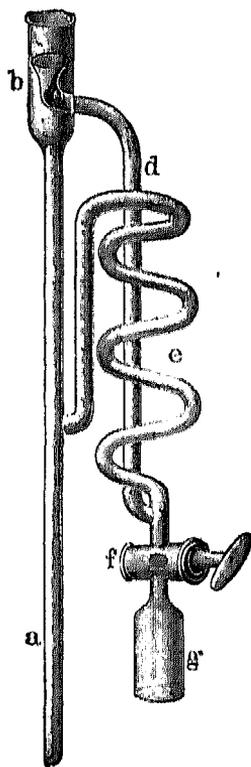


Abb. 98. Universalperforator nach Gadamer.

Eine Abänderung des Schwarzsehen Apparates, der die wenig stabilen Quecksilberverschlässe vermeidet, hat Neumann<sup>2)</sup> konstruiert.

Bei diesem Perforator (Abb. 97) gelangen die Ätherdämpfe aus Kolben *B* durch *c* auf den Boden der auszuschüttelnden Flüssigkeit, worauf der gesättigte Äther sich oben ansammelt und zeitweise durch das Rohr *f* zurückgehebert wird. Der Kühler *E* dient zum Verdichten des verdampfenden Äthers, der Hahn *h* zum Ablassen der extrahierenden Flüssigkeit, der Scheidetrichter *g* zum Einfüllen neuer, noch nicht ausgeschüttelter Flüssigkeitsmengen.

<sup>1)</sup> B. 17, R. 402 (1884).

<sup>2)</sup> B. 18, 3062 (1885).

Ferner sei ein Perforator („Universalperforator“) nach Gadamer<sup>1)</sup> (Abb. 98, S. 192) beschrieben, der nur das Arbeiten mit kleineren Flüssigkeitsmengen gestattet, aber die Extraktion dieser Menge sowohl mit spezifisch leichteren wie schwereren Lösungsmitteln vorsieht.

Zur Ausschüttelung mit leichteren Flüssigkeiten, z. B. Äther, wird der Hahn *f* geschlossen, das Rohr *b* mit einem Kühler verbunden, das Rohr *a* mit dem (Äther enthaltenden) Kochkölbchen. Nach Erhitzen des Kölbchens im Wasserbade gelangt der den Kühler verlassende Äther durch Rohr *d* an die untere Mündung des zickzackgebogenen Rohres, durchstreicht diese, die mit der zu extrahierenden Flüssigkeit gefüllt ist und gelangt nach erfolgter Sättigung in das Kochkölbchen zurück. Der tote Raum über *f* wird durch Quecksilber unschädlich gemacht.

Zur Erschöpfung mit schwereren Flüssigkeiten, z. B. Chloroform, hat man nur nötig, den Apparat umzukehren, das Rohr *a* zu schließen, den Hahn *f* zu öffnen, das Kochkölbchen mit *b* und den Kühler mit *g* zu verbinden. Die im Kühler verdichteten Chloroformtropfen fallen dann einzeln durch die im Zickzackrohr vorhandene Flüssigkeit, wobei sie sich hinreichend mit dem zu extrahierenden Stoff sättigen können. Dieser Perforator ist von Paul Altmann, Berlin N.W. zu beziehen.

Einen Apparat, der ähnlichen Zwecken wie der Gadamersche dient, also sowohl zur Äther- wie Chloroformextraktion geeignet, aber zugleich für größere Flüssigkeitsmengen bestimmt ist, hat Hagemann<sup>2)</sup> beschrieben.

Hier gelangen die Ätherdämpfe in eine aus Glas gefertigte, oben und seitlich mit vielen feinen Öffnungen versehene Spirale, aus der sie in sehr feiner Verteilung in die zu extrahierende Flüssigkeit eintreten; sie kondensieren sich und steigen in Gestalt unzähliger kleiner Tröpfchen langsam in die Höhe. Oben sammelt sich dann die gesättigte Ätherschicht an, die ähnlich wie bei den vorher beschriebenen Apparaten in das Siedegeßäß selbsttätig zurückfließt. — Durch geeignete Umstellung kann man für Chloroformextraktion denselben Apparat benutzen, der von der Glasbläserei F. O. R. Götze, Leipzig, Liebigstraße 11 geliefert wird.

Über einen Extraktionsapparat von van Rijn<sup>3)</sup>, der bei einer Temperatur, welche dem Siedepunkte der extrahierenden Flüssigkeit (Äther, Benzol usw.) sehr nahe liegt, die Extraktion vorzunehmen gestattet und bei quantitativen Bestimmungen die Wägung umgeht, an deren Stelle einfache Messung tritt, siehe Genaueres an der angegebenen Literaturstelle.

Auf zwei Schwierigkeiten sei noch hingewiesen, die sowohl bei der Handhabung der Perforatoren wie der Soxhletapparate eintreten können. Zunächst tritt im Siedekolben leicht ein Siedeverzug ein, der den regelmäßigen Verlauf der Extraktion stören und durch plötzliches Stoßen den ganzen Aufbau gefährden kann. Deshalb gebe man stets zu der Siedeflüssigkeit ein Stückchen Ton oder am besten ein Stückchen Bimsstein, das hinreichend für regelmäßiges Sieden sorgt und später leicht entfernt werden kann. Ferner bietet das Dichten der Verbindungen eine gewisse Schwierigkeit. Gummistopfen dürfen zu diesem Zwecke als leicht angreifbar nicht genommen werden, während die Korkstopfen durch ihre Poren den flüchtigen Dämpfen, resp. dünnflüssigen Lösungsmitteln leicht Ausgang gestatten. Es sei deshalb auf ein Abdichten der Korkstopfen mit belichteter Chromgelatine hingewiesen,

<sup>1)</sup> A. 237, 68.

<sup>2)</sup> B. 26, 1975 (1893).

<sup>3)</sup> B. 28, 2387 (1896).

das G. Neumann<sup>1)</sup> mit folgenden Worten empfiehlt: „Chromgelatine wird bekanntlich, wenn sie dem Lichte ausgesetzt wird, gegerbt d. h. in Wasser und den obengenannten Lösungsmitteln unlöslich. Man bestreiche deshalb die zu dichtenden Stellen der beschriebenen Apparate mit Hilfe eines Pinsels mit Chromgelatine und setze sie zwei Tage dem Lichte aus. Solche Chromgelatine bereitet man durch Lösen von 4 Teilen Gelatine in 52 Teilen kochenden Wassers, Filtrieren und Zusatz von 1 Teil Ammoniumdichromat. Die hiermit gedichteten Stellen schließen absolut.“ In vielen Fällen kann man auch Wasserglas allein oder geschlämmten Asbest, den man in Wasserglas eintaucht, zum Dichten von Korkverbindungen benutzen. Das Dichtungsmittel trocknet in wenigen Minuten.

---

<sup>1)</sup> B. 18, 3061 (1885).



# Entfärben

bearbeitet von

**Dr. J. Herzog,**

Assistenten am Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin in Dahlem.

Von allen Entfärbungsmitteln ist das wichtigste die Kohle. Auch finden die verschiedenen Bleisalze eine weitverbreitete Anwendung, während schweflige Säure, Kaliumpermanganat, Zinnchlorür nur in einzelnen Fällen für diesen Zweck brauchbar sind.

Das Bleiacetat bzw. das basische Bleiacetat fällt teils direkt die zu entfernenden Farbstoffe, Verunreinigungen usw. aus, teils wirkt es auf diese mit einer Art von Flächenanziehung. In dieser Flächenanziehung muß man auch die Erklärung für die Wirksamkeit der Kohle suchen. Daraus erhellt, daß diese Entfärbungsmittel nicht nur gewisse Stoffe entfernen, sondern auch, indem sie dieselben niederschlagen, zu ihrer Darstellung unter Umständen geeignet sind. Deshalb wird an dieser Stelle zugleich mit dem „Entfärben“ auch die daraus eventuell resultierende Darstellung gewisser Körper besprochen werden, da der Chemiker, der mit Kohle bzw. Bleiverbindungen als Reinigungsmitteln arbeitet, zugleich wissen muß, welche Stoffe bei dieser Behandlung zugleich mit den Verunreinigungen niedergeschlagen werden können.

## 1. Entfärben durch Kohle.

Bei diesem sehr häufig ausgeführten Verfahren ist eine schwierige Frage die Wahl der Kohle, ebenso die Wahl des Lösungsmittels und die Dauer der Einwirkung. In jüngster Zeit sind diesbezüglich eingehende Versuche von L. Rosenthaler und Türk<sup>1)</sup> vorgenommen worden. Die von den Autoren erhaltenen Resultate seien hier wiedergegeben, da sie sich auf eine große Reihe gewissenhaft ausgeführter Versuche stützen und somit eine Richtschnur zu geben geeignet sind:

1. Die Kohlensorten zerfallen bezüglich ihres Adsorptionsvermögens in zwei Gruppen, in eine stark und eine wenig oder gar nicht adsorbierende. In die erste gehören Tier-, Fleisch- und Pflanzenblutkohle, in die zweite Blutlinden- und Schwammkohle. Am stärksten adsorbiert die Tierkohle, etwas weniger die Fleischkohle, beträchtlich weniger die Pflanzenblutkohle.

2. Die Adsorption ist für eine und dieselbe Kohle abhängig von dem Lösungsmittel der zu adsorbierenden Substanz. Sie ist am stärksten für die wässrige Lösung, geringer für Weingeist, Methylalkohol, Essigäther, Aceton, am geringsten für Chloroform.

3. Die Geschwindigkeit, mit der die Adsorption vor sich geht, ist ab-

<sup>1)</sup> Arch. (1906) 517.

hängig von den Umständen, welche die Größe der Adsorption nach 1. und 2. beeinflussen. Sie ist demgemäß am größten für Tierkohle und die wässrige Lösung der zu adsorbierenden Substanz. Sie ist wenig abhängig von der Temperatur.

4. Aus konzentrierten Lösungen wird relativ weniger adsorbiert als aus verdünnten.

5. Alle Umstände, welche die Adsorption begünstigen, wirken in demselben Maße hindernd, wenn man versucht, die adsorbierten Substanzen wieder in Lösung zu bringen. (Als Beweis für diese Behauptung führen die Verfasser folgenden Fall an: 2,5 g Tierkohle, die aus einer wässrigen Lösung 0,504 g Kodein adsorbiert hatten, wurden mit 100 g einer 1%igen wässrigen Salzsäure ausgekocht. In Lösung gingen 0,015 g Kodein. Eine zweite Auskochung mit 100 g 1%iger alkoholischer Salzsäure entzog 0,267 g, so daß mit diesen zwei Auskochungen erst 55,95 % des festgehaltenen Kodeins gewonnen wurden.)

6. Das Entfärbungsvermögen der Kohlen ist abhängig von ihrem Adsorptionsvermögen.

Aus diesen und anderen Tatsachen ziehen die Verfasser für die Anwendung der Kohlen als Entfärbungsmittel folgende Schlüsse:

I. Die Kohlen müssen vor ihrer Verwendung sorgfältig gereinigt werden, und zwar entweder durch wiederholtes Auskochen mit dem zu benutzenden Lösungsmittel oder durch Ausglühen und darauffolgenden Auswaschen mit Säuren und Wasser.

II. Man wende möglichst wenig Kohle an.

III. Zur Erzielung einer Entfärbung ist es nicht notwendig, die zu entfärbende Flüssigkeit mit Kohle zusammen zu erwärmen; es genügt, mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen.

IV. Die Entfärbung ist am besten nicht in wässriger Lösung vorzunehmen, weil in dieser die Verluste am größten sind. Die Lösung sei möglichst konzentriert (s. 4.).

V. Leichtoxydable Stoffe sollen nicht mit Tierkohle entfärbt werden, weil sie dadurch gleichzeitig teilweise oxydiert werden können. (Auf diese schon früher erwähnte oxydierende Wirkung der Kohle wurden die Verfasser durch das Aussehen der Rückstände aufmerksam, die bei den meist gewichtsanalytisch durchgeführten Versuchen zur Wägung gelangten. Diese Rückstände waren, obgleich immer reine Substanzen angewendet wurden und die Kohlen keine färbenden Substanzen ergaben, häufig stark gefärbt. Die Verfasser haben darauf die Wirkung der Kohlen auf Guajakonsäure, Aloin, Jodkalium, Brenzkatechin, Pyrogallol usw. geprüft. Am stärksten oxydiert Blutkohle, die selbst Jodkalium oxydiert. Freie Basen befördern auch hier die Oxydation. Kodein z. B. war stets mehr gefärbt als Kodeinphosphat. Bei oxydablen Alkaloiden wendet man deshalb zur Entfärbung besser die Salze als die freien Basen an.)

VI. Bei quantitativen Bestimmungen, z. B. der des Zuckers in Wein und andern Flüssigkeiten, darf eine Entfärbung mit Kohle nicht stattfinden, außer wenn nachgewiesen ist, daß eine Adsorption der zu bestimmenden Substanz unter den Versuchsbedingungen nicht stattfindet.

Zum Schluß wird von Rosenthaler und Türk die Behauptung aufgestellt, es bestehe ein Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht der Körper und ihrer Adsorbierbarkeit in dem Sinne, daß, je größer das Molekulargewicht, je größer auch das Maß der Adsorption.

Diesen allgemeinen Sätzen über den Gebrauch der Kohle sei im einzelnen folgendes hinzugefügt: Gerade ätherische Lösungen werden schon in der Kälte entfärbt, wenn man sie unter bisweiligem Schütteln 24 Stunden mit Kohle stehen läßt. Andererseits ist oft ein langes Kochen zu diesem Zwecke notwendig. Verfasser hat eine Reihe von Urethanen, die bisher als gelblich in der Literatur angegeben waren, schneeweiß hergestellt. Dieses Resultat wurde nur dadurch erreicht, daß das Rohmaterial in Ligroin gelöst, mit Kohle versetzt, bis zur Trockne eingedampft wurde, worauf eine Aufnahme des Rückstandes in frischem, siedendem Ligroin erfolgte.

Es muß sorgsam darauf geachtet werden, das die so gereinigte Substanz nicht etwa eine Verunreinigung von Kohle enthält, die bei ihrer feinen Verteilung leicht durch das Filter hindurchgeht und so die Lösung bzw. die daraus resultierenden Kristalle verunreinigt. Fehlerhafte Elementaranalysen können die Folge sein, wie eine sehr interessante diesbezügliche Notiz Liebigs<sup>1)</sup> lehrt. Man verwende deshalb zur Verbrennung niemals die Kristalle, die aus der ersten durch Kohle gereinigten Lösung resultieren, sondern kristallisiere das so gewonnene Produkt noch einmal um und filtriere die Lösung, wodurch fast immer eine Befreiung von Kohle erfolgt. Ist die Substanz sehr kostbar, so kocht man zur Gewinnung der letzten Reste die auf dem Filter zurückgebliebene Kohle mit demselben Lösungsmittel noch einmal aus.

Verfasser hat stets die besten Resultate erzielt, wenn die schon gereinigte Kohle vor dem Gebrauch noch einmal scharf im trockenen Reagenzglas ausgeglüht und dann im Vakuumexsikkator abgekühlt bzw. noch heiß zu der zu reinigenden Flüssigkeit zugegeben wurde.

Es war schon vorher kurz erwähnt worden, daß die Kohle in Einzelfällen geradezu zur Darstellung solcher Körper herangezogen werden kann, die sie beim Kochen ihren Lösungsmitteln entzieht. So eignet sich nach Kromayer<sup>2)</sup> die Knochenkohle am besten zur Entbitterung von Pflanzenauszügen, und zwar in feingekörntem Zustande, weil nur dann ein leichtes und rasches Auswaschen möglich, während die gepulverte Tierkohle nach dieser Richtung hin manche Übelstände zeigt. Nach dieser Methode hat H. Thoms<sup>3)</sup> den Bitterstoff „Acorin“ auf folgende Weise aus der Kalmuswurzel isoliert: Die durch Auskochen resp. durch Digerieren erhaltenen wässerigen Auszüge der Kalmuswurzel wurden mit frisch ausgeglühter Knochenkohle unter häufigem Umschütteln zwei Tage lang digeriert, nach welcher Zeit eine vollständige Entbitterung der Flüssigkeit erfolgt war. Die Kohle wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser so lange ausgewaschen, als noch eine Trübung des Filtrats sich zeigte. Nach dem Austrocknen der Kohle im Wasserbade und Kochen derselben mit 90% Alkohol wurde vom alkoholischen Filtrat der Alkohol abdestilliert, bis ein von ausgeschiedenem Bitterstoff trübe gefärbter, wässriger Rückstand hinterblieb. Nach Entfernung der letzten Anteile des ätherischen Öles, Aufnahme des Ganzen in Äther und Verdunsten dieser Lösung blieb das Acorin als honiggelber Balsam zurück.

Auch andere Substanzen werden in weitgehendem Maße von Kohle zurückgehalten, so z. B. nach Liebermann<sup>4)</sup> harnsaurer Kalium. Ferner

<sup>1)</sup> B. 23, R. 819.

<sup>2)</sup> „Die Bitterstoffe“, Erlangen (1861), 18.

<sup>3)</sup> Arch. (1886), 467.

<sup>4)</sup> Sitzungsberichte der Wiener Akad. 1877.

wirkt die Kohle dissozierend auf gewisse Substanzen, z. B. auf fettsaure Salze und die Salze von Alkaloiden (essigsäures Morphium, zitronensaures Koffein usw.). Letzteren Mißstand kann man aufheben, wenn man als Lösungsmittel statt Wasser absoluten Alkohol wählt, der keine Dissoziation herbeiführt.

## 2. Schweflige Säure.

Dieses Entfärbungsmittel kommt in Laboratorien nur selten zur Anwendung. Gute Dienste hat es freilich bei der so wichtigen Synthese des Antipyrins geleistet. Knorr<sup>1)</sup> beschreibt die Darstellung: „Man gewinnt das Dimethyloxychinizin beim Erhitzen eines Gemenges gleicher Teile Methyloxychinizin, Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr auf 100°. Die Reaktionsmasse wird durch Kochen mit schwefliger Säure entfärbt, der Alkohol abdestilliert und durch Zusatz von konzentrierter Natronlauge das Dimethyloxychinizin als schweres Öl abgeschieden.“

Eine wichtige Rolle als Entfärbungsmittel spielt die schweflige Säure in der Großtechnik. Zur Entfärbung der Säfte in der Zuckerfabrikation wurde früher Kohle verwendet, die sich sehr wirksam zeigte, aber zur wiederholten Benutzung der sehr mühevollen „Wiederbelebung“ unterworfen werden mußte. Jetzt ist dieses Entfärbungsmittel durch die bequemere schweflige Säure verdrängt worden.

## 3. Kaliumpermanganat

ist von Merz und Mühlhäuser<sup>2)</sup> in einem Spezialfall mit gutem Erfolge angewendet worden. Die Autoren berichten: „Um die Naphtoesäure zu kristallisieren, dient am besten verdünnter Weingeist usw. Bemerkenswerterweise stechen die Kristalle oft ins Rötliche oder Bräunliche, wenn auch die ausgefällte oder getrocknete Säure ganz weiß war; löst man jedoch in Soda, wendet Permanganat an usw., so gelingt es leicht, fast oder ganz farblose Kristalle zu erhalten.“

## 4. Entfärben durch Fällungsmittel.

Die äußerst störenden Farbstoffe und Harze werden in vielen Fällen von Bleisalzen niedergeschlagen, und zwar sowohl von neutralem wie von einfach und zweifach basischem Acetat. Die Arbeit kann in wässriger oder alkoholischer Lösung ausgeführt werden; man setzt jedenfalls der zu entfärbenden Flüssigkeit so lange von der Bleisalzlösung zu, bis das Filtrat hell erscheint. Hierauf wird das Blei durch Schwefelwasserstoff oder durch eine genau berechnete Menge Schwefelsäure entfernt. Oft reißt erst der durch H<sub>2</sub>S entstehende Niederschlag den Farbstoff mit sich. So berichten Emil Fischer<sup>3)</sup> und O. Piloty zur Darstellung der Ribonsäure: „Da die Behandlung mit Tierkohle nicht zum Ziele führt, so verfährt man zweckmäßig in folgender Weise: Die Flüssigkeit wird mit wenig angeschlammtem reinen Bleikarbonat behandelt, wobei der kleine Überschuß von Schwefelsäure gefällt wird und der übrige Teil des Karbonats als Bleisalz der organischen Säuren in Lösung geht. Wird nun die vom Baryumsulfat und Bleisulfat heiß abfiltrierte Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so reißt das ausfallende Schwefelblei den braunen Farbstoff mit nieder, und das Filtrat ist völlig farblos.“

<sup>1)</sup> B. 17, 549 (1884).

<sup>2)</sup> B. 3, 713 (1870).

<sup>3)</sup> B. 24, 4216 (1891).

Will man mit basischem Bleiacetat in alkoholischer Lösung arbeiten, so muß man auch mit alkoholischer Bleilösung operieren, die man dadurch klar erhält, daß man dem basischen Bleiacetat das fünf- bis sechsfache Gewicht an alkoholischem Ammoniak zufügt.

Schon bei der Kohle als Entfärbungsmittel war (S. 135) erwähnt, daß dieser Stoff nicht nur entfärbt, sondern dadurch, daß er gewisse Körper mit sich reißt, direkt zur Darstellung der letzteren verwendet werden kann. In erhöhtem Maße trifft diese Tatsache bei der Verwendung der Bleisalze zu. Und zwar unterscheiden sich diesbezüglich die verschiedenen Salze in ihrer Wirksamkeit. Emil Fischer <sup>1)</sup> rühmt für diesen Zweck das zweifach basische Salz: „Manchmal leisten auch die unlöslichen basischen Bleisalze für die erste Reinigung (einbasischer Säuren) gute Dienste. Für ihre Bereitung benutze ich an Stelle des gewöhnlichen basischen Bleiacetates, welches manche Säuren gar nicht ausfällt, das viel wirksamere, reine zweifach basische Salz.“ — Die Darstellung dieses zweifach basischen Bleiacetates erfolgt in folgender Weise: 500 ccm einer bei mittlerer Temperatur gesättigten Lösung von Bleiacetat werden mit 100 ccm Ammoniak (0,96 spez. Gew.) in einem Kolben mit gutem Verschluss kalt gemischt. Nach einigen Tagen hat sich das basische Salz in Kristallen reichlich abgeschieden. Es wird abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen; zum Gebrauch löst es sich in kaltem Wasser.

Das Verhalten der verschiedenen Bleisalze ev. mit Zusätzen dient bisweilen als Trennungsmittel. So berichtet Schmiedeberg <sup>2)</sup>: „Gummi- und Pflanzenschleim werden in der Regel schon durch das neutrale essigsäure Blei, sicher durch Bleiessig gefällt, während die löslichen Kohlehydrate in wässriger Lösung weder mit dem einen, noch mit dem anderen dieser Bleisalze Niederschläge geben; erst nach Zusatz von Ammoniak entstehen schwerlösliche Bleiverbindungen derselben.“ — Statt des Zusatzes von Ammoniak wenden Emil Fischer und O. Piloty <sup>3)</sup> Barytwasser bei der Reinigung von Ribose an: „Die völlige Reinigung des Zuckers bietet große Schwierigkeiten. Die verdünnte wässrige kalte Lösung des Rohproduktes wird zunächst mit einer kalten 20% igen Lösung von zweibasisch essigsäurem Blei versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht; dadurch werden organische Säuren, aber kein Zucker gefällt. Fügt man nun zum Filtrat einen Überschuß des basischen Bleisalzes und dann so viel ziemlich konzentrierte Barytlösung, als zur Fällung gerade nötig ist, so enthält der Niederschlag den größten Teil des Zuckers.“ — Ein nicht unbeträchtlicher Materialverlust ist also mit diesem Verfahren verbunden.

Endlich sei noch kurz auf eine Darstellung der Alkaloide hingewiesen, die sich dann anwenden läßt, wenn diese Basen sich mit heißem oder kaltem Wasser aus der betreffenden Droge abscheiden lassen: Die erhaltenen wässrigen Auszüge werden zunächst mit neutralem Bleiacetat oder Bleiessig versetzt, wodurch die mit den Alkaloiden verbundenen Säuren nebst anderen Stoffen niedergeschlagen werden, während die Alkaloide selbst als Acetate in Lösung bleiben. Nachdem das Blei aus dem Filtrat durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff entfernt ist, werden entweder die essigsäuren Salze der Reinigung unterworfen, oder es werden die Alkaloide durch stärkere Basen in Freiheit gesetzt und dann gereinigt.

<sup>1)</sup> B. 27, 3195 (1894).

<sup>2)</sup> H. 3, 114.

<sup>3)</sup> B. 24, 4220 (1891).

# · Klären

bearbeitet von

**Dr. J. Herzog,**

Assistenten am Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin in Dahlem.

Das Klären von Flüssigkeiten besteht darin, daß man die in der betreffenden Flüssigkeit suspendierten festen Körperteilchen so zum Zusammenballen unter sich oder zum Anhängen an andere zugesetzte feste Körper bringt, daß sie sich nunmehr, was vorher nicht der Fall war, durch Filtrieren abscheiden lassen, so daß die Flüssigkeit klar wird. Selbstverständlich führt diese Klärung auch oft eine Entfärbung (und umgekehrt) herbei, so daß häufig beide Verrichtungen in einem Prozeß, d. h. durch ein Mittel stattfinden.

In vielen Fällen leistet diesbezüglich der weiße Ton (Bolus alba) vortreffliche Dienste. Er wird nach Heintz<sup>1)</sup> mit verdünnter chemisch reiner Salzsäure vorher wiederholt ausgekocht und dann säurefrei gemacht. Sodann reibt man diesen gereinigten Ton mit der zu klärenden Flüssigkeit an, setzt am besten noch feingerissene Filtrierpapierschnitzel zu und kocht dann kurze Zeit. Nachdem man sodann möglichst lange hat absetzen lassen, versucht man die Filtration.

Es sei darauf hingewiesen, daß ein Absetzenlassen bei trüben Flüssigkeiten in jedem Falle sehr wichtig ist und oft schon allein eine vollständige Klärung herbeiführt. Frisch durch Kochen erhaltene oder frisch abgepreßte Pflanzenauszüge erhält man zunächst überhaupt nicht klar, weil die feinen Partikelchen (Drogenteilchen) anfangs durch das Filter gehen, dann das Filter verstopfen und somit ein weiteres Filtrieren gänzlich verhindern. Bringt man denselben Auszug nach 1–2 Tagen auf das Filter, so haben sich die feinen Partikelchen zusammengeballt, so daß man meist sofort ein nicht nur klares, sondern „blankes“ Filtrat erhält.

Neben dem weißen Ton wendet man mit Erfolg kolloidale Tonerde an<sup>2)</sup>. — In vielen Fällen bringt man auch Bleiacetat oder Baryumchlorid zur Anwendung, setzt sodann der Lösung Natriumkarbonat hinzu, so daß sich Blei- bzw. Baryumkarbonat niederschlagen und mit diesem Niederschlag die fein verteilten, trübenden Bestandteile mitreißen. So berichtet Salkowski<sup>3)</sup> zu der schwierigen Klärung von Flüssigkeiten, die er aus dem Fäulnisgemisch verschiedener Eiweißkörper erhielt: „War diese Flüssigkeit durch Filtrieren allein nicht vollständig zu klären, so wurde die Klärung durch Zusatz einer kleinen Quantität Chlorbaryum und etwas Natriumkarbonat bewirkt.“

<sup>1)</sup> Fr. 17, 167.

<sup>2)</sup> D. R. P. 6713.

<sup>3)</sup> H. 9, 403.

Durch diese Methode bringt man aber fremde Salze in die Lösung, eine Zugabe, die in einzelnen Fällen durchaus nicht erwünscht ist. Man ist deshalb bemüht gewesen (ähnlich wie bei der Entfernung des Bleiacetats durch  $H_2S$  oder  $SO_4H_2$ ) zwei Salze, die zur Klärung dienen, so zu kombinieren, daß sie sich gegenseitig ausfällen. Eine solche Kombination besteht z. B. nach Schenk<sup>1)</sup> aus Tonerdesulfat und Barythydrat. Die durch doppelte Umsetzung gebildeten Stoffe Baryumsulfat und Tonerde schlagen sich dann schwer nieder und bleiben nach erfolgter Klärung auf dem Filter zurück. Schenk hat diese Methode zum Klären gerbstoffhaltiger Flüssigkeiten in folgender Weise angewendet: Die heißen gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten wurden je nach dem Gehalt der Lösung an Extrakt mit einer Lösung von Tonerdesulfat versetzt. Nach gutem Durchmischen wurden die entsprechenden Barythydratmengen zugegeben, worauf unter weiterem anhaltenden Umrühren eine Abkühlung bis auf  $20^0$  erfolgt.

Leim- und Schleimteile entfernt man in einer Flüssigkeit unter Umständen durch vorsichtiges Ausfällen mit Tannin. Die Vorsicht bei dem Ausfällen ist hier geboten, weil Tannin nach der Klärung nicht mehr im Filtrat vorhanden sein soll, was sich durch die bekannte Eisenreaktion ev. zeigt. Es sei deshalb bemerkt, daß ganz außerordentlich kleine Mengen des Gerbstoffes zu diesem Zwecke genügen. Durch kurzes Aufkochen erhöht man auch hier die Wirkung.

Viel einfacher kann man oft behufs Entfernung schleimiger Substanzen verfahren, indem man Alkohol zusetzt und wieder aufkocht. Es entstehen dadurch größere oder kleinere Flocken, die sich zusammenballen und nach einiger Zeit abfiltrieren lassen. Die hierzu erforderlichen Mengen Weingeist sind sehr verschieden; sie betragen von ein Viertel bis zum Dreifachen vom Gewicht der zu klärenden Flüssigkeit. — Sehr häufig kommt man zum Ziele durch Anwendung des Talkums, das sich durch seine Schwere und seine Verteilung besonders für diesen Zweck eignet. Trübe Flüssigkeiten, die sich auf andere Weise nicht verändern lassen, klärt man oft, indem man sie mit Talkum und feingerissem Filtrierpapier etwa fünf Minuten kräftig durchschüttelt und dann absetzen läßt.

Eine Klärungsmethode, die, früher schon empfohlen, jetzt wieder häufiger in Anwendung tritt, ist die mit Kieselgur. Sie ist für verschiedene Stoffe und auf verschiedene Weise angewendet worden.<sup>2)</sup> Als Beispiel sei hier nur die Art erwähnt, in der Jolles<sup>3)</sup> die schwierige Klärung trüben Harnes zur Untersuchung auf Eiweiß bewirkte. Jolles berichtet darüber: „Diese zum Nachweise geringer Albumenspuren notwendige Manipulation läßt sich gar nicht oder nur schwer mit Bakterienharnen anstellen, indem dieselben durch ein gewöhnliches Filter, dessen Maschen und Lücken groß genug sind, um die Schizomyzeten durchzulassen, vollständig trübe durchgehen. Wir empfehlen daher zu diesem Zwecke, den Harn mit Kieselgur zu schütteln und zu filtrieren, wobei ein klares Filtrat erhalten wird. Allerdings hat man bei diesem Verfahren zu berücksichtigen, daß durch Schütteln schleimig-eitriger Harnes, welche reich an Leukozyten sind, mit Kieselgur Spuren von Albumen auf dem Niederschlag haften bleiben. In diesem Falle genügt es aber, den Niederschlag mit warmer Kalilauge auszuwaschen, das Filtrat mit Essigsäure im Überschuß zu versetzen und die Probe in oben angegebener Weise auszuführen. Man kann auf diese Weise

<sup>1)</sup> D. R. P. 71309.

<sup>2)</sup> Kral, Ch. Z. 17, 1487; Leppmann ebenda S. 1551.

<sup>3)</sup> Fr. 29, S. 408.

die geringsten Eiweißmengen in Bakterienharnen nachweisen.“ — Zum Schluß sei bemerkt, daß Kieselgur eine allgemeine Anwendung zum Klären von Trinkwasser findet, bzw. zum Befreien des Trinkwassers von Bakterien. Für diesen Zweck sind die Berkefeld-Filter konstruiert. Der Hauptteil dieser Vorrichtung besteht aus einem Hohlzylinder (Filterkerze), der aus gebrannter Infusorienerde hergestellt ist. Durch diesen Zylinder wird Wasserleitungswasser mit zwei bis drei Atmosphären Druck hindurchgetrieben und liefert nach dem Filtrieren eine nicht nur klare, sondern auch hygienisch verbesserte Flüssigkeit; die Anzahl der Bakterienkeime ist wesentlich verringert. Diese sterilisierende Wirkung der Filter nimmt aber allmählich ab. Dann muß das Filter von neuem sterilisiert werden.

---

# Rühren und Schütteln

bearbeitet von

**Dr. J. Herzog,**

Assistenten am Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin in Dablen.

(Mit 10 Abbildungen).

Lange andauerndes Rühren oder Schütteln geschieht in den Laboratorien jetzt zumeist durch maschinelle Vorrichtungen, deren Betrieb durch Turbinen oder Elektromotoren erfolgt. Es wird so nicht nur eine bedeutende Erleichterung der Arbeit herbeigeführt, sondern auch ein Effekt erzielt, wie er durch bloßes Schütteln oder Rühren mit der Hand meist nicht erreicht werden kann.

Für die Rührwerke eignet sich am besten die Bewegung durch Wasserturbinen, welche bei nur geringem Wasserverbrauch einen außerordentlich guten Effekt erzielen.

Den im Laboratorium gebräuchlichsten Rührapparat zeigt Abbildung 99. Hier gerät der Zapfen der rechts angebrachten Raabeschen Turbine durch Wasserkraft in drehende Bewegung und überträgt diese Drehung durch die Schnur auf die Schnurscheibe und den daran angebrachten Glasstab. — Eine besonders stabile Konstruktion zeigt Abbildung 100, während der in Abbildung 101 dargestellte Rührapparat zum gleichzeitigen Rühren in sechs Bechergläsern dient und durch Handbetrieb, besser freilich durch Motorbetrieb in Bewegung gesetzt wird.

Für die Handhabung dieser Apparate dient die Regel, daß das Lager stets mit gutem Schmiermittel versehen wird (am besten einer Mischung aus Vaseline und wasserfreiem Lanolin), damit kein Heißlaufen oder Ausschleifen des Lagers stattfindet. Ferner muß der starke Schlauch, der den Wasserleitungshahn mit der Turbine verbindet, selbstverständlich gut mit Kupferdraht an den Endstellen gesichert sein, damit nicht während des Betriebes durch Losreißen des Schlauches eine Gefährdung des Präparates durch Verspritzen von Wasser stattfindet.

Sehr wichtig für die Wirkung des Apparates ist die Form des Rührers. Mit den einfachen Hilfsmitteln des Laboratoriums sucht man den Effekt möglichst groß zu gestalten, indem man den als Rührer

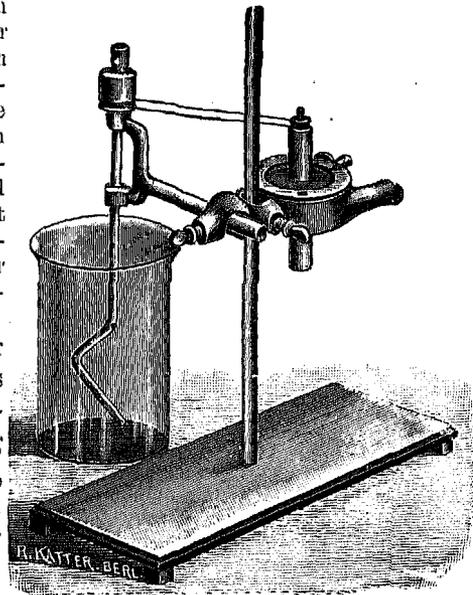


Abbildung 99.

Rührer durch die Raabesche Turbine angetrieben.

verwendeten Glasstab in Zickzack- oder Schlangenlinienform bringt. Jedoch verwendet man mit weit besserem Erfolge für diesen Zweck Formen, die von verschiedenen Autoren in Vorschlag gebracht sind.

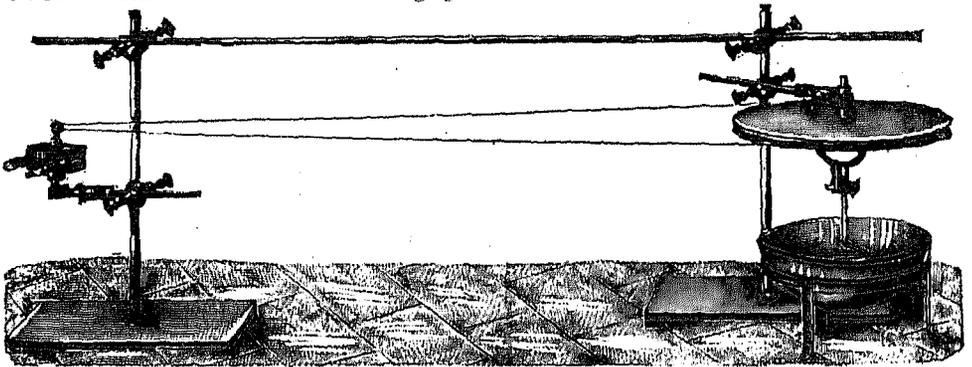


Abbildung 100. Rührerichtung durch Raabes Turbine angetrieben.

So beschreibt Witt <sup>1)</sup> einen birnförmigen Rührer (Abb. 102), dessen Wirkung von dem Autor folgendermaßen gerühmt wird: „Läßt man den Apparat im Inneren einer Flüssigkeit rotieren, so wird zunächst durch die Zentrifugalwirkung die Flüssigkeit aus dem Inneren der Birne durch die seitlichen Löcher herausgeschleudert; es entsteht ein Vakuum in der Birne, welches die Flüssigkeit aus den unteren Teilen des Gefäßes veranlaßt, in die Birne hineinzusteigen; sie wird aber sogleich wieder herausgeschleudert und zur Hebung neuer Flüssigkeitsmengen verwendet. Dieses Spiel der Kräfte läßt sich namentlich dann gut beobachten, wenn man eine sehr schwere dunkelgefärbte Flüssigkeit, wie z. B. eine Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, in einer leichteren, wie z. B. Wasser, durch den Apparat verrühren läßt. Die Wirkung des Apparates ist ungemein rasch und kräftig, eine Rotation der ganzen Flüssigkeitsmasse tritt bei richtiger Aufstellung

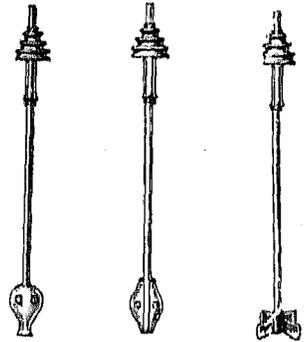


Abb. 102. Rührer nach Witt.

Abb. 103. Zentrifugalrührer nach Witt.

Abb. 104. Vierflügl. Rührer nach Gattermann.

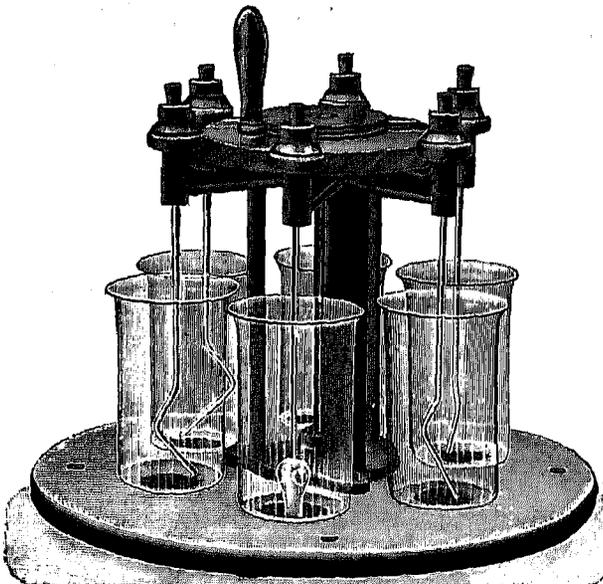


Abbildung 101. Rührerichtung für 6 Gefäße.

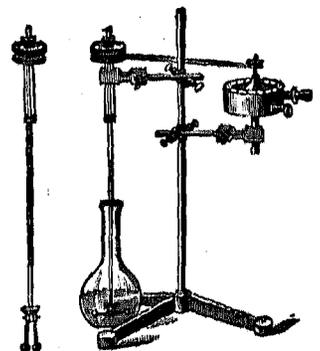


Abb. 105a.

Abb. 105b.

Rührer nach H. Schultze. a) in Ruhe. b) in Thätigkeit.

<sup>1)</sup> B. 26, 1696.

nie ein, und man kann daher die verwendeten Gefäße bis fast an den Rand füllen, ohne ein Überlaufen befürchten zu müssen.“ — Der Autor wählt die Holzrolle so groß, daß bei direkter Übertragung der Kraft von der Raabeschen Turbine eine Geschwindigkeit von etwa 5000 Touren per Minute erzielt wird, und konnte so in kleinem Maßstabe Produkte herstellen, die von der Technik nur mit sehr vollkommenen Apparaten erzielt waren.

Die Abbildung 103 zeigt einen Zentrifugalrührer nach Witt<sup>1)</sup> in neuer Form, die Birne nach oben geöffnet; Abbildung 104 stellt einen Rührer nach Gattermann dar, mit vier Flügeln von 2 cm Länge. — Endlich sei ein Rührer nach H. Schultze<sup>2)</sup> beschrieben, der intensive Rührwirkung mit der Möglichkeit vereinigt, ihn durch die engsten Kolbenhalse einzuführen. Abbildung 105 a zeigt den Rührer im Ruhezustand, Abbildung 105 b in Tätigkeit. Die Klöppel sind von Glas und mittels eines starken Platin-Iridiumdrahtes an dem Glasstabe befestigt. Nach Mitteilung des Antors erweist sich die Anwendung des Rührers von besonderem Vorteil, wenn das Flüssigkeitsniveau ein niedriges ist, wenn durch ausgeschiedenen Niederschlag die Flüssigkeit breig wird, wenn es, wie beim Zutropfen, auf eine lebhaftere Bewegung der Oberfläche ankommt, oder wenn ein auf Wasser schwimmendes Öl zur Emulsion gebracht werden soll.

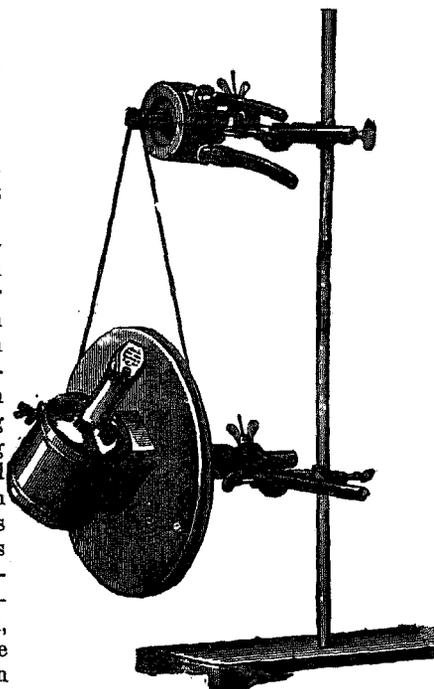


Abbildung 106. Schüttelmaschine durch Raabesche Turbine angetrieben.

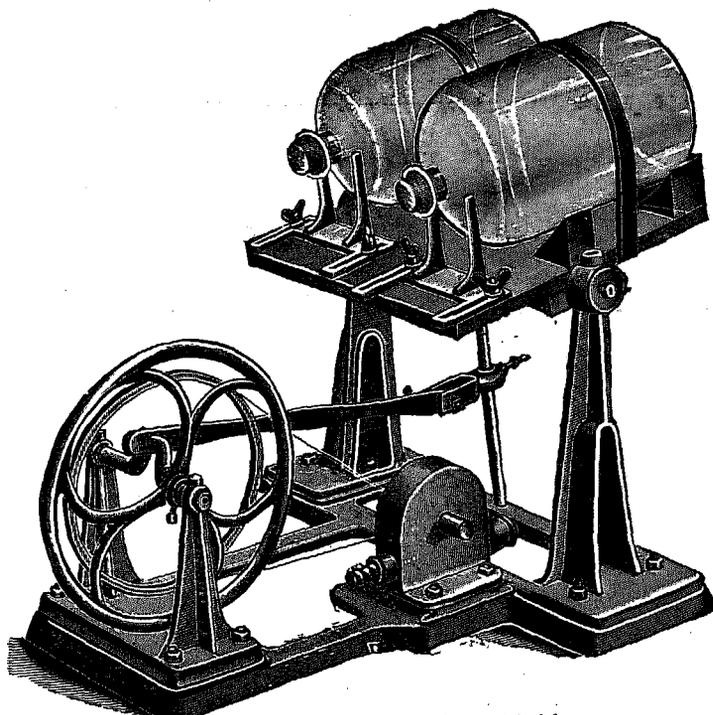


Abbildung 107. Schüttelmaschine für zwei Gefäße.

<sup>1)</sup> Ch. I. 1899, S. 509.

<sup>2)</sup> B. 29, 2883.

Für Schüttelmaschinen kommt, sobald die Menge der zu schüttelnden Flüssigkeit bis etwa 1 Liter beträgt, der Antrieb durch Wasserkraft in Betracht. Abbildung 106 zeigt eine derartige Schüttelmaschine, die, durch eine Raabesche Turbine getrieben, vielfacher Modifikationen fähig ist.

Wo freilich ein elektrischer Antrieb möglich, ist dieser vorzuziehen, weil die so eingerichteten Apparate von ganz anderer Leistungsfähigkeit sind.

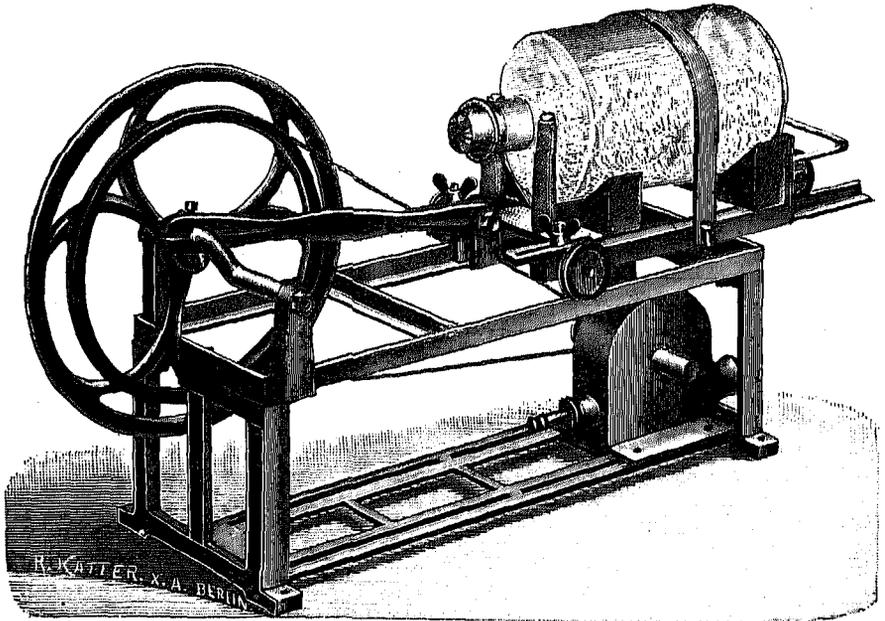


Abbildung 108. Schüttelmaschine für eine große Flasche.

Abbildungen 107 und 108 zeigen derartige Geräte. Das erste Modell ist für Schaukelbewegung, das zweite für horizontales Schütteln eingerichtet. Nach des Verfassers Erfahrung ist letztere Art vorzuziehen. — Neuerdings kommen auch Schüttelapparate in den Handel, die zu gleicher Zeit vertikale und horizontale Bewegungen (Zickzack-Bewegung) ausführen, wodurch ein außerordentlich wirksames Schütteln erreicht wird.

# Dialysieren

bearbeitet von

Dr. Th. Weyl in Charlottenburg.

(Mit 1 Abbildung.)

Durch Dialyse vermag man kristalloide und kolloide Körper voneinander zu trennen, da nur erstere durch die dialysierende Membran hindurchtreten. So gelingt es, durch Dialyse z. B. Eiweißstoffe und Gummiarten von den sie begleitenden Salzen fast vollkommen zu befreien, wenn die kristalloiden Körper an die kolloiden nicht durch allzu starke chemische Affinitäten gebunden sind. Die früher für Zwecke der Dialyse benutzte tierische Membran ist durch das künstliche Pergament ersetzt worden.

Viel angewandt werden die Pergamentschläuche. Man prüft sie vor der Dialyse dadurch auf Dichtigkeit, daß man sie mit der zu dialysierenden Flüssigkeit einige Zeit gefüllt stehen läßt. Der Schlauch darf keine Flüssigkeit austreten lassen. Mittels eines Glasstabes, den man durch die beiden offenen Ende des Schlauches hindurchzieht, hängt man den Dialysator in mit Wasser

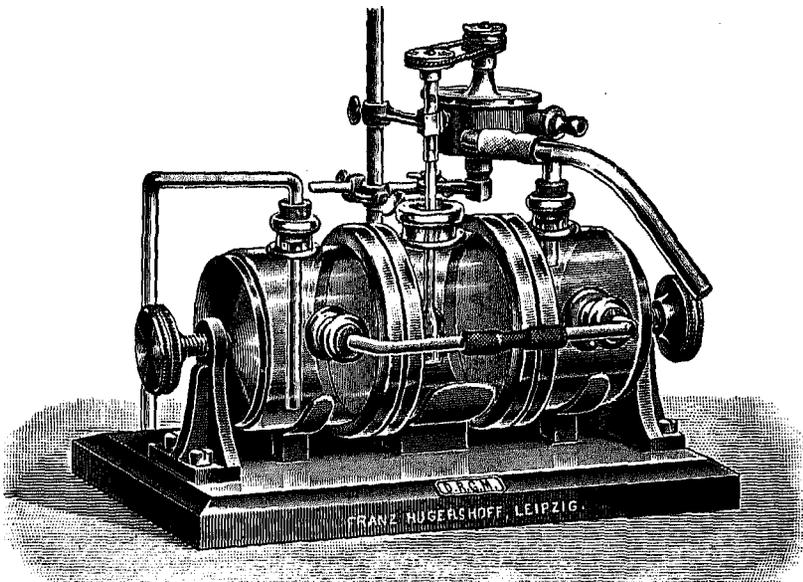


Abbildung 100. Dialysierapparat nach Siegfried.

gefüllte Zylinder ein. Auch Akkumulatoren gläser sind für diesen Zweck geeignet. Das Außenwasser wechselt man von Zeit zu Zeit, wenn man nicht dieses, sondern nur den Schlauchinhalt zu gewinnen wünscht. Man kann auch, namentlich geschieht dieses, wenn man die Dialyse zu beschleunigen wünscht, in fließendem Wasser dialysieren. Zu diesem Zwecke taucht man in das Außenwasser eine gebogene Glasröhre ein, die als Heber und Überlauf dient und zur Absaugung der spezifisch schwereren Bodenschichten bis auf den Boden des Gefäßes reicht und läßt aus der Wasserleitung Wasser dauernd zuströmen. Der außerhalb des Dialysiergefäßes befindliche Schenkel des Hebers wird mit Gummischlauch und Schraubenquetschhahn versehen, um die abfließende Wassermenge nach Bedarf einstellen zu können.

Bequemer als die beschriebene Hebervorrichtung sind Zylinder, die nahe dem Boden einen Tubulus tragen. In diesen führt man mittels eines Stopfens ein Abflußrohr ein, das mit Schlauch und Schraubenquetschhahn versehen ist.

Nach Beendigung der Dialyse wird man häufig genötigt sein den Schlauchinhalt im Vakuum einzudampfen, da sich sein Volumen bei der Dialyse vermehrt hat. (Vgl. S. 157 ff.)

Der Dialysierapparat von Siegfried<sup>1)</sup> ist mit einem im Dialysiererraum befindlichen Rührer versehen, der die zu dialysierende Flüssigkeit in fortwährender Bewegung erhält und hierdurch die Dialyse beschleunigt. (Abbildung 109.) Der Rührer wird durch eine Wasserturbine (S. 143) angetrieben, deren Wasser als Dialysierwasser benutzt wird und dauernd abfließt.

Über den Dialysator von Jordis, bei welchem die Anwendung von Glas- und Porzellanteilen vermieden wurde, vgl. C, 02. II, 869.

<sup>1)</sup> B. 31, 1825 [1898]. Bezugsquelle: Franz Hegershoff in Leipzig.

# Filtrieren

bearbeitet von

Dr. Th. Weyl in Charlottenburg.

(Mit 17 Abbildungen.)

Durch Filtration trennt man Niederschlag und Lösung.

Als Träger der Filter benutzt man Trichter aus Glas, Porzellan, Steingut oder Metall. Bei schlecht filtrierenden Flüssigkeiten kommt man bisweilen durch Anwendung von Rippentrichtern (Abb. 110) zum Ziel.

Handelt es sich um die Filtration von heißen Lösungen, so wendet man Trichter ohne Hals an oder nimmt die Filtration im entsprechend angeheizten Trockenschranke vor. Dieses ist namentlich bei Flüssigkeiten zu empfehlen, die langsam filtrieren. Statt der geheizten Trockenschranke sind für wäßrige Flüssigkeiten auch die in bakteriologischen Laboratorien benutzten Dampfkochtöpfe (Abb. 111)

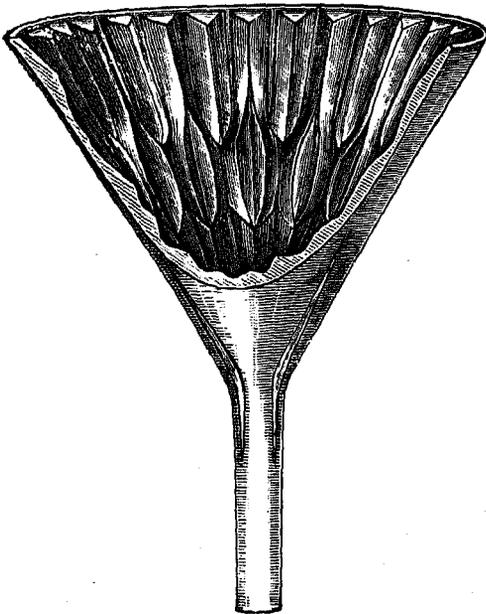


Abbildung 110. Rippentrichter.

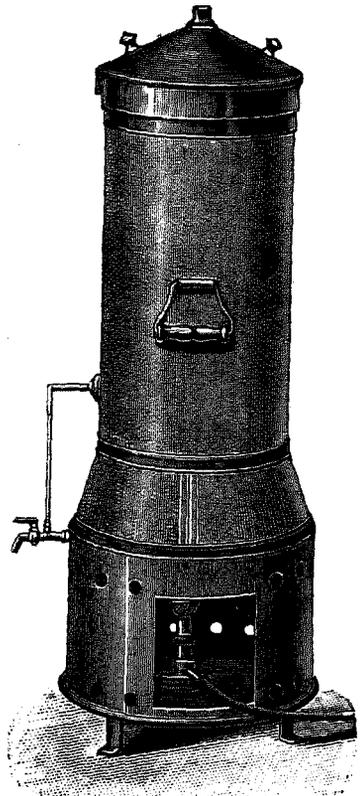


Abbildung 111. Dampfkochtopf.

empfehlenswert. Die zu filtrierende Flüssigkeit stellt man in den Eimer (Abb. 112), der in den Dampfkochtopf hineinpaßt. Zumeist wird man aber zur Anwendung sogenannter Heißwassertrichter seine Zuzucht nehmen müssen, die in Abbildung 113 und 114 dargestellt sind.

Der Dampftrichter nach Diels (Abb. 115) wird durch Wasserdampf geheizt und ist sehr empfehlenswert.

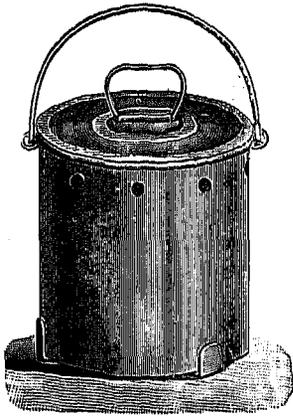


Abbildung 112.  
Eimer zum Dampfkochtopf.

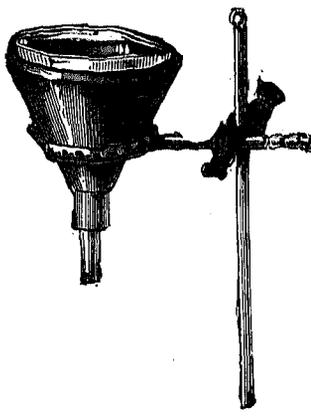


Abbildung 113.  
Heißwassertrichter mit Ringbrenner.

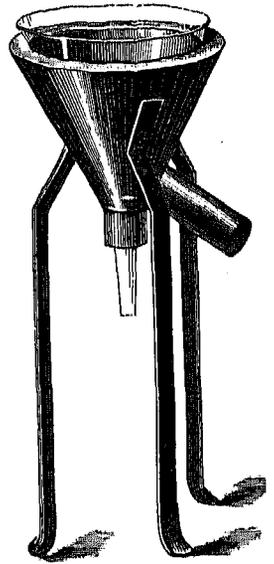


Abbildung 114.  
Heißwassertrichter mit Sporn.

Einen Heißlufttrichter zeigt Abbildung 116.

Leicht zersetzbare Flüssigkeiten filtriert man bei niedriger Temperatur unter Anwendung des Eistrichters (Abb. 117).

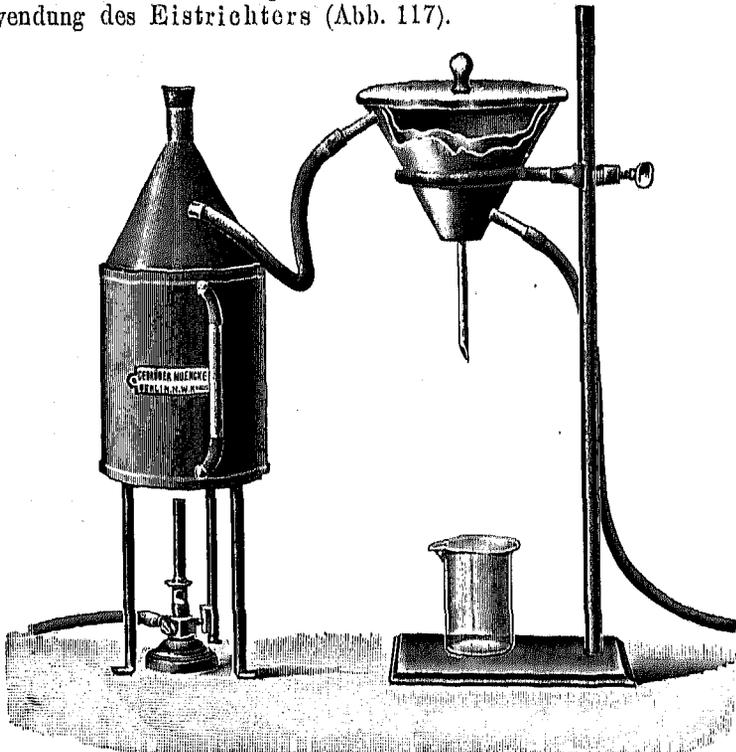


Abbildung 116. Dampftrichter nach Diels.

Der Zwischenraum zwischen Trichter und Glocke wird mit Eis oder einer Kältemischung ausgefüllt.

Soll bei der Filtration die Feuchtigkeit der Luft ausgeschaltet oder unter dem Drucke bestimmter Gase filtriert werden, so benutzt man den in Abbildung 118 dargestellten Apparat, der von Pips<sup>1)</sup> angegeben ist.

Der Glockentrichter nimmt das Faltenfilter auf. Über ihm befindet sich der mit der zu filtrierenden Lösung gefüllte Tropf- oder Scheidetrichter. Letzterer trägt ein mit Chlorkalzium u. dgl. gefülltes Rohr, durch welches auch das schützende Gas, z. B. Kohlensäure oder Wasserstoff, zugeleitet werden kann.

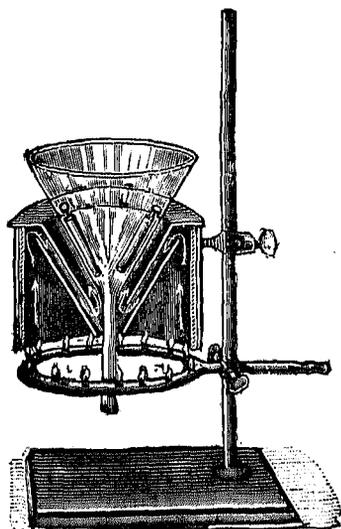


Abbildung 116. Holzlufttrichter.

Faltenfiltern auf Schwierigkeiten stößt. Faltenfilter sind im Handel zu haben und beschleunigen die Filtration in vielen Fällen bedeutend. Um das Reißen großer Filter zu verhindern, stellt man in die Spitze des Trichters ein kleines Filter als Stütze für das größere.

Für quantitative Bestimmungen dienen Filter von bekanntem Aschengehalt. Äußerst feine Niederschläge wurden durch sehr dichte Filter (Barytfilter!) zurückgehalten.

Filter aus Asbest und Glaswolle werden bei schwer filtrierenden Flüssigkeiten angewandt; außerdem, wenn die zu filtrierenden Flüssigkeiten das Papierfilter zerstören würden. Der zu Filterzwecken anzuwendende Asbest muß vorher mit heißem Wasser mehrfach ausgewaschen werden, um ihm alle löslichen Bestandteile zu entziehen.

Durch Leinewand filtriert man namentlich schleimige Niederschläge. Man gibt der Leinewand die Form von Spitzbeuteln, die man an Holzrahmen durch am Bentel angenähte Bänder befestigt.

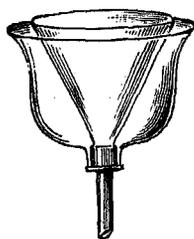


Abbildung 117. Eistrichter.

Filter werden aus Papier, Asbest, Glaswolle oder Leinewand hergestellt. Glatte Filter aus Papier werden namentlich benutzt, wenn Niederschlag und Lösung gewonnen werden sollen, während die quantitative Gewinnung der Niederschläge bei Anwendung von Fal-

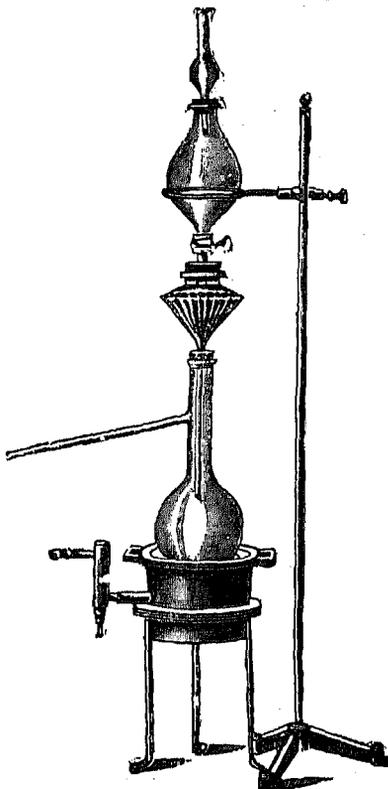


Abbildung 118. Apparat zum Filterieren in trockner Luft nach Pips.

<sup>1)</sup> Ch. Z. (1904), 818.

Solche Beutel lassen sich auch mit der Hand oder unter der Presse<sup>1)</sup> ausdrücken. In letzterem Falle umgibt man den Beutel vorher mit einem geeigneten Preßstuch.

Die in der Technik vielfach benutzten Filterpressen werden in den wissenschaftlichen Laboratorien noch sehr selten angewandt.

### Filtration unter Druckverminderung.

Durch Verminderung des Druckes unterhalb des Filters wird die Filtration beschleunigt.

Als Träger des Filters ist der früher benutzte Platinkonus durch die aus Porzellan hergestellte und mit zahlreichen Löchern versehene Wittsche Filterplatte (Abb. 119) verdrängt worden. Nachdem die Filterplatte in einen pas-

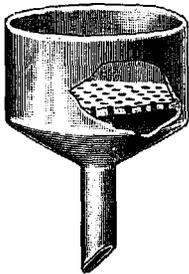


Abbildung 120.  
Nutsche nach Büchner.

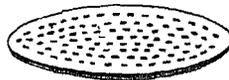


Abbildung 119.  
Filterplatte nach Witt.

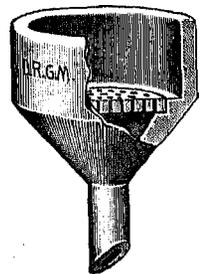


Abbildung 121.  
Nutsche nach Kutz mit  
bewegl. Filterplatte.

senden Trichter gelegt ist, bringt man auf diese eine kleine Filterscheibe aus Papier und darauf eine zweite, wenig größere. Der Trichter wird mittels eines Stopfens<sup>2)</sup> in einem geeigneten Filtrierstutzen befestigt. Der so hergerichtete Apparat wird an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen, nachdem man vorher einige Tropfen



Abbildung 122.

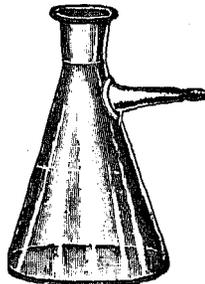


Abbildung 123.  
Filtrierstutzen verschiedener Größe und Form.

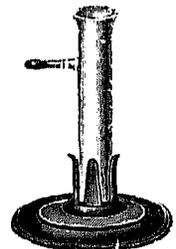


Abbildung 124.

einer geeigneten Flüssigkeit, z. B. des Filtrates auf das Papierfilter gebracht hat. Dieses ist nötig, damit sich das Filter an die Filterplatte gut anlegt.

Bequemer sind die Büchnerschen Porzellantrichter (Nutschen), deren Boden aus einer Wittschen Filterplatte besteht. Für diese genügt eine einzige Scheibe aus Filtrierpapier (Abb. 120).

<sup>1)</sup> Witt, B. 26, 1694 (1893), hat Pressen angegeben, deren Backen aus glasierter Porzellanmasse bestehen. Sie sind sehr reinlich und namentlich für Filtrate zu empfehlen, die Metall angreifen.

<sup>2)</sup> An Stelle des Stopfens kann auch ein Kautschukschlauch von passenden Dimensionen treten. Wenn er richtig gewählt ist, legt er sich beim Saugen luftdicht an den Rand des Filtrierstutzens an.

Die von Katz angegebenen Nutschen (Abb. 121) besitzen eine bewegliche Filterplatte und haben sich dem Verfasser gut bewährt. Das Papierfilter wird durch einen beweglichen Porzellanring in seiner Lage gehalten. Der Apparat ist in allen seinen Teilen bequemer Reinigung zugänglich <sup>1)</sup>.

Filterierkolben verschiedener Größe und Form sind in den Abbildungen 122, 123 dargestellt. Der Stutzen in Abbildung 124 ist für kleine Flüssigkeitsmengen bestimmt. Er besitzt die Größe eines Reagensglases und wird in seinem metallenen Fuße durch Federn festgehalten.

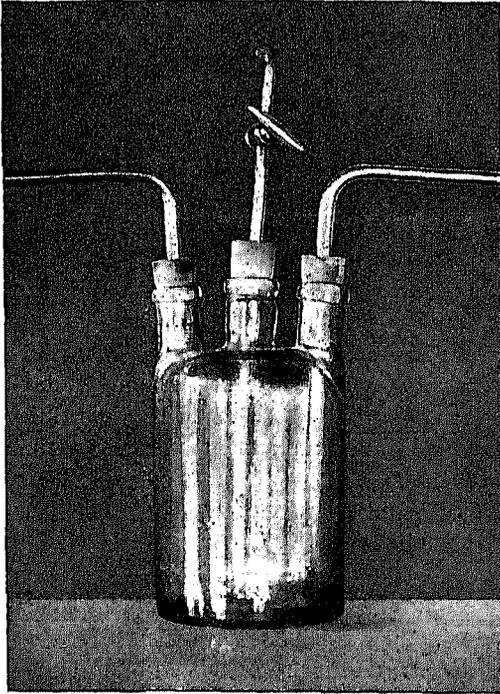


Abbildung 125. Sicherheitsflasche für Filtration unter Druckverminderung.

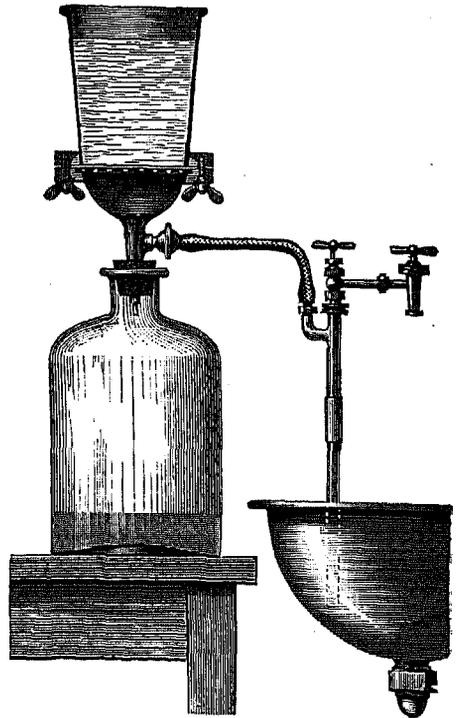


Abbildung 126. Vakuumfilter nebst Pumpe.

Da beim plötzlichen Abstellen der Filterpumpe Wasser in das im Filtrierstutzen herrschende Vakuum einströmen kann, ist es dringend nötig, zwischen Filtrierstutzen und Pumpe eine Vorrichtung einzuschalten, die dieses unangenehme Ereignis verhindert oder unschädlich macht. Hierzu dient ein Rückschlagventil oder besser eine Wulfsche Flasche mit drei Tubulaturen (Abb. 125). Der eine Tubulus trägt ein bis auf den Boden reichendes, mit der Pumpe zu verbindendes Rohr, der mittlere einen Glashahn, der letzte ein gekrümmtes Rohr, das dicht unter dem Stopfen endet und an den Filtrierstutzen angeschlossen wird.

Eine größere Vakuumfilter-Anlage zeigt die Abbildung 126. Der Trichter wird auf der Filterplatte durch Schrauben befestigt.

<sup>1)</sup> Bezugsquelle: Franz Hegershoff, Leipzig.



# Bäder

bearbeitet von

Dr. Th. Weyl, Charlottenburg.

(Mit 5 Abbildungen.)

Um chemische Körper gleichmäßig zu erhitzen, sie vor dem Anbrennen zu bewahren und ein Zerplatzen der benutzten Gefäße zu verhindern, wendet man sogenannte Bäder an.

Als **Luftbad** kann jeder Kessel, jede Schale dienen, in die man den zu erhaltenden Körper derartig hineinhängt, daß er, beziehungsweise das ihn enthaltende Gefäß die Wand des Luftbades nicht berührt. Kommt es darauf an, daß die Temperatur des Luftbades überall die gleiche ist, so benutzt man das Luftbad von Lothar Meyer<sup>1)</sup>, dessen Konstruktion aus Abbildung 127 hervorgeht.

Sehr bequem für Destillationen aller Art, namentlich leicht entzündlicher Stoffe (Äther usw.), sind die elektrisch geheizten Luftbäder (Abb. 128). Im Innern des kupfernen

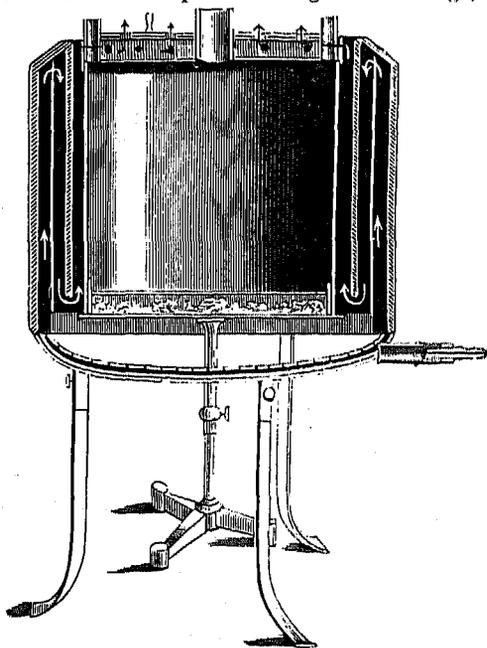


Abbildung 127.  
Luftbad nach Lothar Meyer.

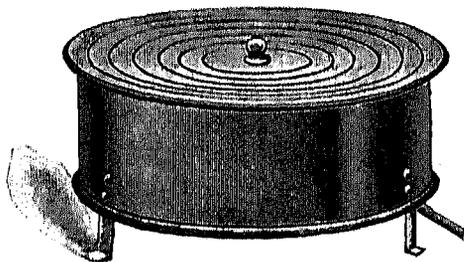


Abbildung 128.  
Elektrisch geheiztes Luftbad.

Gehäuses liegt der Heizkörper. Dieser ist durch eine sehr einfache Vorrichtung dreifach regulierbar<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 16, 1087 (1883).

<sup>2)</sup> Amerikanisches Fabrikat. Bezugsquelle: Allgem. Elektr. Ges. (Heizabteilung), Berlin, Taubenstr. 21. Der dargestellte Apparat besitzt 215 mm Durchmesser und verbraucht 500 Watt. Preis M. 50.

**Wasserbäder** (Abb. 129—131) sollten stets mit Zulauf und Überlauf versehen werden, um Verluste und Unglücksfälle zu vermeiden. Leicht entflammare Flüssigkeiten erhitzt man in elektrisch geheiztem Wasserbade (Abb. 130) oder umgibt die Bunsenflamme mit einem Sicherheitsnetz (Abb. 131), das nach dem Prinzip von Davys Sicherheitslampe konstruiert ist.

Sollen höhere Temperaturen ( $105\text{--}115^\circ$ ) angewendet werden, so ersetzt man das Wasser durch Salzlösungen. Als solche sind namentlich kalt gesättigte Lösungen von Kochsalz, Salpeter und Chlorkalzium im Gebrauch.

Diese Lösungen greifen aber die kupfernen Wasserbäder mit der Zeit an und dürfen daher nur in emaillierten Kesseln benutzt werden.

**Dampfbäder** sind beim Erhitzen, Abdampfen und Destillieren niedrig siedender und dabei feuer-

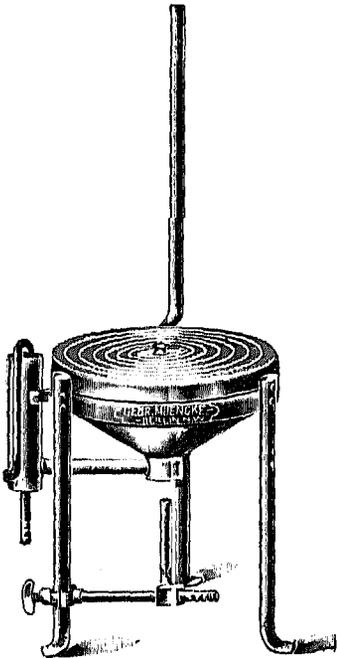


Abb. 129. Wasserbad mit konstantem Niveau. Die senkrechte Stange dient zum Anbringen von Filterringen, Klammern oder Röhren.

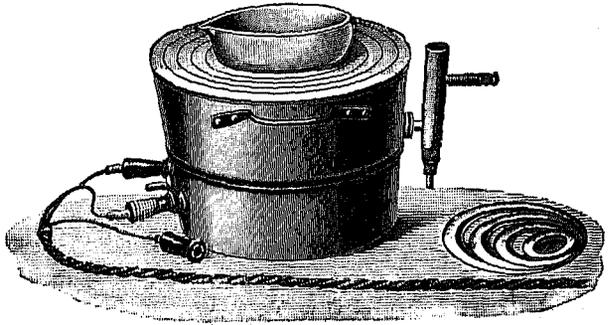


Abbildung 130. Elektrisch geheiztes Wasserbad.

gefährlicher Stoffe, z. B. für Äther und Schwefelkohlenstoff, sehr empfehlenswert.

**Ölbäder** kann man bis etwa  $250^\circ$  erhitzen, Paraffinbäder<sup>1)</sup> bis gegen  $380^\circ$ , Glycerinbäder bis  $130^\circ$ , Schwefelsäurebäder bis etwa  $250^\circ$ , Diphenylaminbäder bis  $290^\circ$ .

**Metallbäder** bestehen aus Metallegierungen, z. B. aus Woodschem Metall (1 bis 2 Teile Kadmium, 2 Teile Zinn, 7 bis 8 Teile Wismut, Schmelzp.  $71^\circ$ ) oder Roseschem Metall (2 Teile Wismut, 1 Teil Blei und 1 Teil Zinn, Schmelzp.  $95^\circ$ ). Diese Legierungen sind im Handel. Weitere Metallbäder stellt man aus 1 Teil Blei und 1 Teil Zinn her. Dieses Gemisch schmilzt bei  $200^\circ$ . Auch reines Blei, das etwa bei  $300^\circ$  schmilzt, läßt sich als Bad anwenden. Alle bleihaltigen Bäder entwickeln Bleidämpfe und sind daher in hohem Grade gesundheitsgefährlich. Sie dürfen nur unter gut ziehenden Abzügen benutzt werden.

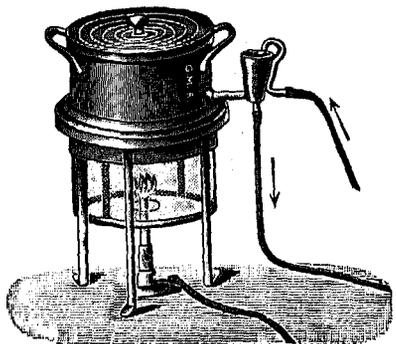


Abbildung 131. Wasserbad mit Sicherheitsnetz.

<sup>1)</sup> Wenn man die niedriger siedenden Anteile abdestilliert hat.

Damit das Metall an den erhitzten Gefäßen (Kolben, Retorten) beim Herausnehmen nicht hängen bleibt, bedeckt man sie vorher mit Graphit oder Lampenruß.

Zur Verkleinerung der Bäder dienen zumeist kupferne Ringe verschiedenen Durchmessers. Für feinere, namentlich quantitative Arbeiten befinden sich Porzellanringe im Handel.

Deckel mit Arbeitsöffnungen kann man für den jedesmaligen Gebrauch aus Eisenblech oder aus Asbestpappe herstellen. Letztere sind sehr empfehlenswert.

Um in größeren Bädern eine gleichmäßige Verteilung der Wärme zu erzielen, wendet man mechanisch angetriebene Rührer an. Solche werden vorteilhaft aus Glas hergestellt. (Vgl. S. 144.)

---

# Eindampfen im Vakuum

bearbeitet von

Dr. Th. Weyl, Charlottenburg.

(Mit 6 Abbildungen.)

Viele organischen Stoffe, die sich beim Eindampfen unter gewöhnlichem Druck verändern, lassen sich bei Druckverminderung unverändert eindampfen. Die zum Eindampfen benutzten Apparate sind entweder Kolben oder Schalen.

## 1. Kolben.

Der einfachste Apparat zum Eindampfen im Vakuum ist in Abbildung 132 dargestellt. Er besteht aus zwei ineinander gesteckten und durch Stopfen gedichteten Fraktionierkolben, von denen Kolben *a* die abzdampfende Flüssigkeit aufnimmt, während Kolben *b* mit der Pumpe und dem Manometer (Abb. 133) verbunden wird und als Vorlage dient. Kolben *a* enthält eine Kapillare zum Durchsaugen von Luft während des Abdampfens. Hierdurch wird das Stoßen der Flüssigkeit und der Siedeverzug aufgehoben.

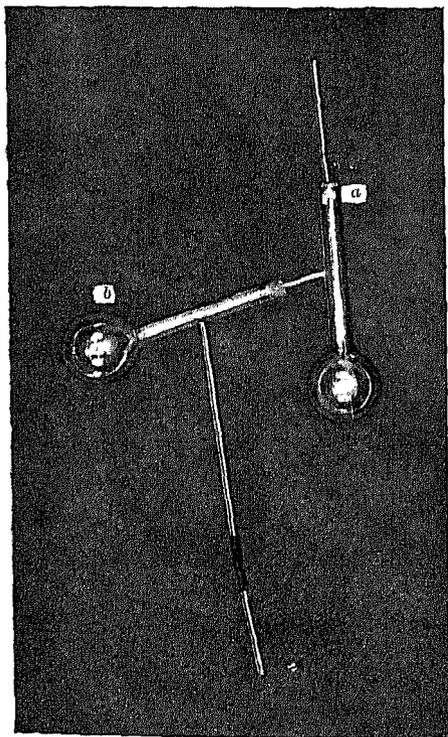


Abbildung 132.  
Einrichtung zum Abdampfen im Vakuum.

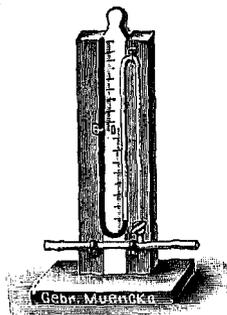


Abbildung 133.  
Manometer.

Zwischen Kolben *a* und *b* kann nach Bedarf ein Kühler eingeschaltet und der Kolben *b* durch Wasser oder dgl. gekühlt werden.

Sehr brauchbar sind die von Claisen-Wolffenstein angegebenen

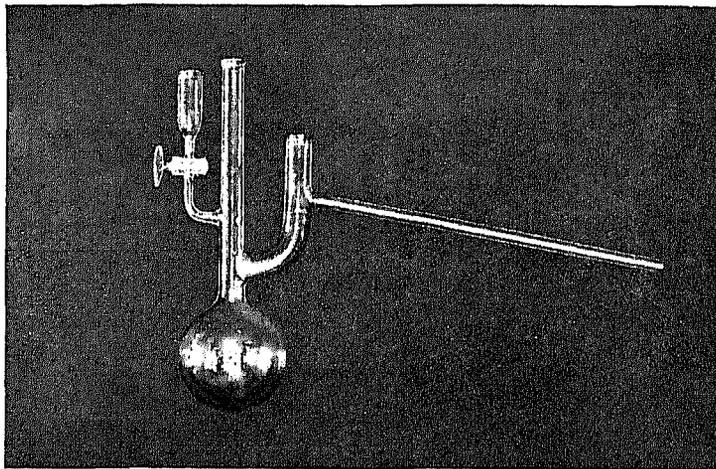


Abbildung 134. Destillierkolben nach Claisen-Wolffenstein.

Kolben. Sie besitzen zwei Tubulaturen für die Aufnahme der Luftkapillare und des Thermometers und einen dritten Tubulus mit Glashahn zum Nachfüllen (Abb. 134).

Zum Auffangen des Destillates benutzt man am besten den von Skraup<sup>1)</sup> angegebenen Vorstoß, der eine bequeme und sichere Auswechslung der Vorlagen ohne Unterbrechung der Destillation gestattet (Abb. 135). Bei *A* ist der Kühler luftdicht befestigt. Der Hahn *E* ist bei *B* durch ein T-Stück mit der Saugepumpe und dem

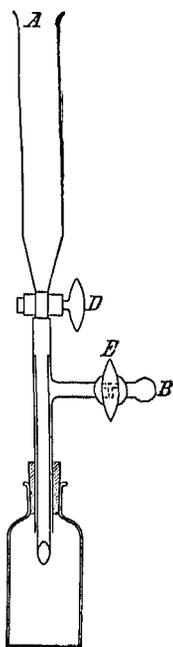


Abb. 135. Vorstoß nach Skraup.

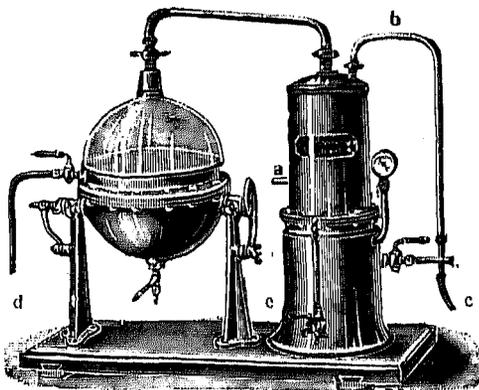


Abbildung 136. Kleines Vakuum.

Bei *a* tritt das Kühlwasser für die Vorlage ein. *b* stellt die Verbindung mit der Luftpumpe her. *e* schließt sich an einen Drehwechslan an, der zur Verbindung mit der Pumpe und zur Aufhebung des Vakuums dient. Das Destillat sammelt sich in der Vorlage und kann bei *e* abgelassen werden.

<sup>1)</sup> M. 23 1162 (1902). Ähnliche, aber weniger praktische Vorstöße sind beschrieben von: Thorne, B. 16, 1328 (1883); Lothar Meyer, B. 20, 1834 (1887) u. a.

Manometer verbunden. Soll die Vorlage gewechselt werden, so schließt man den Hahn *D* und läßt durch den Dreiwegehahn *E* Luft in die Vorlage treten. Ist eine neue Vorlage vorgelegt, so wird nach Umschaltung des Dreiwegehahns das Vakuum in der Vorlage hergestellt und dann Hahn *D* wieder geöffnet.

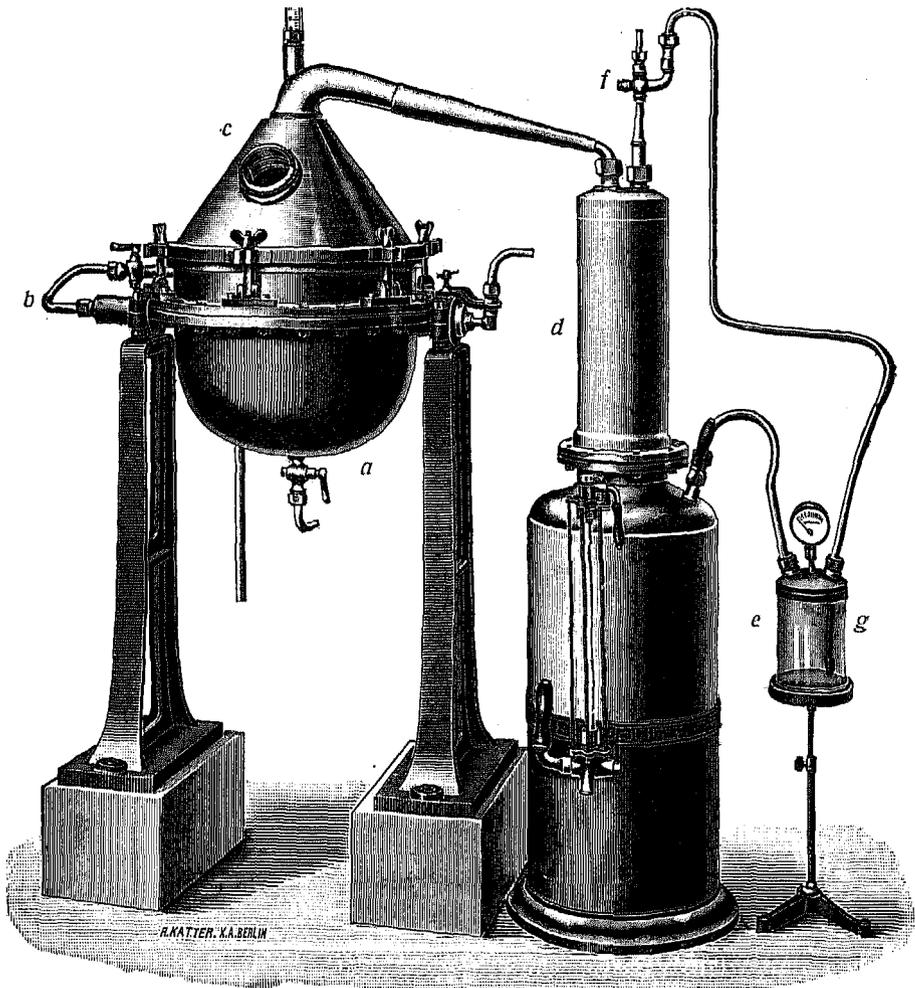


Abbildung 137. Größeres Vakuum<sup>1)</sup>.

Die Schale *a* besitzt am Grunde einen Abfluß für den eingedampften Rückstand, bei *b* eine Zufuhrleitung für die einzudampfende Flüssigkeit. Die Schale *a* ist um eine horizontale Achse drehbar gelagert. Sie ist von einem Helm *c* mit Schauloch bedeckt, der auf der Schale durch Verschraubungen festgehalten wird. *d* ist die Vorlage mit Wasserkühlung. Sie steht mit dem Vakuummeter *g* in Verbindung und ist bei *f* an die Pumpe (nicht gezeichnet) angeschlossen. Bei *e* sammelt sich das Destillat. Mit Hilfe von *f* oder *b* kann auch das Vakuum aufgehoben werden.

Zwischen Hahn *B* und Saugpumpe schaltet man ein Rückschlagventil oder besser eine dreifach tubulierte Wulfsche Flasche (Abb. 125) ein, um ein Rückfließen des Wassers aus der Pumpe zu verhindern. Der Vorstoß wird je nach Bedarf durch Wasser, Eis oder flüssige Luft gekühlt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Bezugsquelle: E. A. Lentz, Berlin N., Gr. Hamburgerstr. 2.

<sup>2)</sup> Über Vorlagen, die bei der fraktionierten Destillation benutzt werden, siehe den von Herrn Hansen bearbeiteten Abschnitt.

Der Kolben *a* der Abbildung 132 (S. 157) wird auf dem Drahtnetz oder im Wasserbade, Oelbade, Luftbade erhitzt. Retorten statt des Kolbens *a* anzuwenden, ist weniger vorteilhaft, weil diese beim Auspumpen und Erhitzen leicht platzen.

## 2. Schalen.

Die eben beschriebene Anwendung der Kolben beim Eindampfen im luftverdünnten Raume bietet den Nachteil, daß sich kleine Mengen schwer flüssiger Rückstände aus ihnen nur mit Verlust gewinnen lassen.

Diesen Übelstand vermeidet man bei Anwendung von Schalen.

In Abbildung 136 ist die Abdampfschale in einen Metallmantel eingesetzt und wird mit Wasserdampf geheizt. Sie ist von einer Glocke mit Zufußleitung *d* bedeckt. Die Glocke wird auf den Rand des Metallmantels aufgesetzt, der einen Gummi- oder Asbestring trägt. Sie schließt ohne Anwendung von Schrauben u. dgl. luftdicht, wenn die Pumpe arbeitet.

Mit der Glocke steht die Vorlage zur Sammlung des Destillates in Verbindung, welche das Manometer trägt und zugleich auch die Kühlvorrichtung einschließt. Kleinere Vakuua werden mit der Wasserstrahlpumpe betrieben, während die größere Anlage (Abb. 137) eine Luftpumpe benötigt.

Es kommen auch elektrisch geheizte Luftbäder in den Handel, die sich als Vakuua benutzen lassen.



# Behandlung organischer Niederschläge

bearbeitet von

Dr. Th. Weyl in Charlottenburg.

(Mit 7 Abbildungen.)

Die Niederschläge organischer Körper pflegen gegen Licht, Wärme und Feuchtigkeit, bisweilen auch gegen Stoß und Schlag eine ausgesprochene Empfindlichkeit zu besitzen. Von der richtigen Behandlung der Niederschläge hängt daher sehr häufig das Schicksal einer mühsamen Untersuchung ab.

*Im allgemeinen besteht die Aufgabe des organischen Chemikers darin, die Niederschläge in eine solche Form zu bringen, daß sie für die Analyse oder für weitere Reaktionen geeignet sind.*

## 1. Erzeugung der Niederschläge.

Über die beste Art, Niederschläge organischer Körper zu erzeugen, lassen sich allgemeingültige Regeln nicht aufstellen. Bisweilen gelingt dieses in der Wärme besser als in der Kälte, während letztere wiederum in sehr vielen Fällen allein zum Ziele führt. Die in der Wärme erzeugten Niederschläge besitzen in manchen Körperklassen durchaus andere Eigenschaften als die in der Kälte erhaltenen. Dieses gilt z. B. für die Eiweißkörper. Das durch Hitze erzeugte Eiweißkoagulum ist gegen die Ausgangssubstanz molekular verändert und zeigt andere Löslichkeitsverhältnisse als diese, während der durch Aussalzen hervorgerufene Eiweißniederschlag, wenigstens wenn er schnell nach seiner Entstehung untersucht wird, die typischen Kennzeichen der gelösten Eiweißsubstanz sich erhalten hat.

Vielfach angewandt wird die Verdünnung einer Lösung mit einem Lösungsmittel, in welchem der gesuchte Stoff unlöslich ist. So kann man z. B. viele Acetylverbindungen in Eisessig lösen und durch Wasser ausfällen. Bisweilen erwärmt man zu diesem Zwecke die Lösung und setzt ihr allmählich gerade soviel warmes Wasser hinzu, bis sich die ersten Spuren eines in der heißen Lösung entstehenden Niederschlages zeigen, der sich bei weiterem kurzen Erwärmen nicht wieder löst. Aus der erkalteten Lösung schießt dann die gesuchte Substanz in Kristallen an.

In anderen Fällen versetzt man die Lösung des Körpers in Alkohol oder Aceton mit Wasser oder Äther oder Ligroin und scheidet den gesuchten Körper dadurch ab. Ist der Körper in Benzol oder Chloroform gelöst, so ist Ligroin in vielen Fällen gleichfalls ein geeignetes Abscheidungsmittel. Die löslichen Salze

organischer Säuren geben bisweilen auf Zusatz von Essigsäure oder Salzsäure einen kristallinen Niederschlag der gesuchten freien organischen Säure. Umgekehrt werden organische Basen aus ihren Salzen durch Zusatz von Alkali bisweilen kristallinisch abgeschieden.

Die Sulfonsäuren lassen sich nicht selten durch Eingießen der schwefelsauren Lösung in Wasser und Aussalzen (S. 129) mittels Chlornatrium als Natriumsalze in fester Form abscheiden. Unter Umständen ersetzt man das Wasser durch Eis, und zwar namentlich dann, wenn man den eben entstandenen Körper der weiteren Einwirkung des zu seiner Entstehung angewandten Reagens entziehen will. Dieses gilt z. B. für die in salpetersaurer Lösung befindlichen Nitrokörper.

Sollen sich Niederschläge aus warmer Lösung langsam abscheiden, etwa, wenn es sich darum handelt, große Kristalle zu erzielen, so schützt man die Lösung vor schneller Abkühlung. Am besten erreicht man seinen Zweck durch Umhüllung des betreffenden Gefäßes mit einem Wollstoff oder durch Anwendung einer sogenannten norwegischen Kiste, die in einem mit Fries ausgeschlagenen und umhüllten Kasten besteht.

Im Gegensatz hierzu erzielt man in manchen Fällen die Abscheidung eines fein kristallinen Niederschlages durch schnelle Abkühlung unter gleichzeitigem Schütteln und Rühren (S. 143 ff.) der Lösung.

## 2. Isolierung der Niederschläge.

In den meisten Fällen erfolgt die Isolierung der Niederschläge durch Filtration (S. 149 ff.), seltener durch Zentrifugieren. Zur Beschleunigung der Filtration benutzt man gern die Filtration unter Druckverminderung (S. 152). Doch muß im einzelnen Falle festgestellt werden, ob diese angängig ist, da viele Niederschläge, namentlich schleimige, das Saugfilter schnell verstopfen.

Man muß danach trachten, den Niederschlag von seiner Mutterlauge zu befreien. Durch bloßes Abtropfenlassen des Filters oder durch ein Saugfilter gelingt dieses fast niemals in ausreichendem Maße. Es ist vielmehr stets ein Auswaschen des Niederschlages nötig. Hierzu benutzt man eine Flüssigkeit, die den Niederschlag weder löst noch verändert, zu gleicher Zeit aber die Mutterlauge aufnimmt. Welche Flüssigkeit hierzu geeignet ist, muß von Fall zu Fall festgestellt werden.

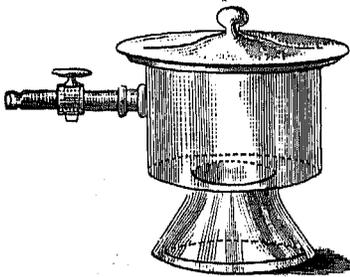


Abbildung 188.  
Vakuumexsikkator.

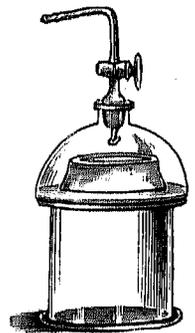


Abbildung 139.  
Vakuumexsikkator  
nach Hempel.

Der ausgewaschene und abgesaugte Niederschlag wird nun in den meisten Fällen von der ihm anhaftenden Waschflüssigkeit oder von den letzten Spuren der Mutterlauge zu befreien sein. Zu diesem Zwecke bringt man den Niederschlag, wenn es sich um größere Mengen handelt, in eine Presse, nachdem man Niederschlag und Filter mit trockenem Filtrierpapier bedeckt und, wenn es sich um ein starkes Auspressen handelt, außerdem noch in ein Preßtuch eingeschlagen hat.

Bei kleineren Mengen von Niederschlägen muß man unterscheiden, ob der Niederschlag für die Analyse vorbereitet werden oder für andere chemische Operationen benutzt werden soll. Im ersteren Falle darf er niemals durch Abkratzen des Filters isoliert werden. Es ist vielmehr genau so zu verfahren, wie dieses S. 16 f. geschildert wurde. Im zweiten Falle wird der ausgepreßte oder nicht ausgepreßte Niederschlag auf ausgeglühtes Porzellan gestrichen. Er wird dann vom Porzellan vorsichtig heruntergenommen und jetzt sofort oder nach vorherigem Trocknen (s. u.) weiterverarbeitet.

Silberhaltige Niederschläge müssen vor Licht geschützt werden. Hierzu dienen Glocken und Exsikkatoren (s. u.) von braunem Glase.

### 3. Trocknen der Niederschläge.

*Da das Wasser namentlich bei höherer Temperatur in vielen Fällen verändernd auf organische Stoffe einwirkt, muß es als feste Regel gelten, organische Niederschläge nicht früher bei erhöhter Temperatur zu trocknen, bevor diese bei gewöhnlicher Temperatur vorgetrocknet sind.*

Man macht sie daher zuerst lufttrocken (S. 16 f.) und bringt sie dann in sogenannte

#### Exsikkatoren.

Diese Apparate bestehen zumeist aus Glas<sup>1)</sup> und sind mit solchen Stoffen zu füllen, welche die aus dem Niederschlag zu entfernende Flüssigkeit binden.

Zur Bindung von Wasser dienen Chlorkalzium, konzentrierte Schwefelsäure, Natronkalk, Ätzkalk und Phosphorsäure-Anhydrid.

Zur Bindung von Essigsäure und anderen flüchtigen Säuren dient Natronkalk oder Ätzkalk. Alkohol wird gleichfalls von konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen. Paraffin in Stücken, seltener flüssiges Paraffin wird zur Absorption von Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol usw. benutzt.

Die in den Abbildungen 138 und 139 wiedergegebenen Exsikkatoren sind sog. Vakuumexsikkatoren und werden mit der Wasserstrahlpumpe luftleer gepumpt. Abbildung 139 zeigt einen Exsikkator nach Hempel. Dieser

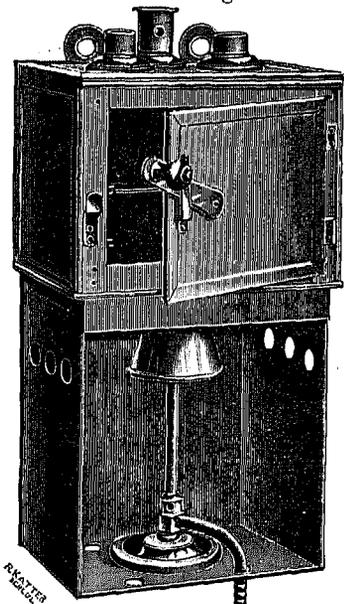


Abbildung 140.  
Trockenschrank für Gasfeuerung.

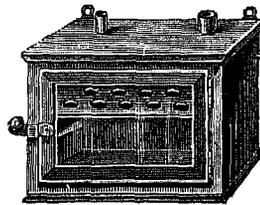


Abbildung 141.  
Trockenschrank für Gasfeuerung.

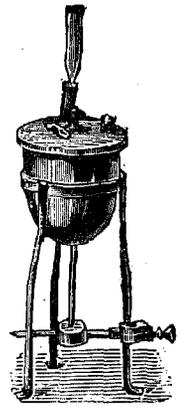


Abbildung 142.  
Trockenkasten nach  
Viktor Meyer.

<sup>1)</sup> Für lichtempfindliche Stoffe aus braunem Glas.

besteht aus einem Gefäß, das die zu trocknende Substanz aufnimmt, und einem Deckel, dessen innerer Rand nach innen umgebogen ist. Hierdurch entsteht ein zur Aufnahme des Absorptionsmittels z. B. der konzentrierten Schwefelsäure, geeigneter Raum.

Zwischen Pumpe und Exsikkator ist ein Rückschlagventil oder die in Abbildung 125 (S. 153) gezeichnete Sicherheitsflasche einzuschalten, damit das Wasser beim Abstellen der Pumpe nicht in den Exsikkator tritt (S. 153).

Durch das Auspumpen der Exsikkatoren wird der Trocknungsprozeß wesentlich beschleunigt.

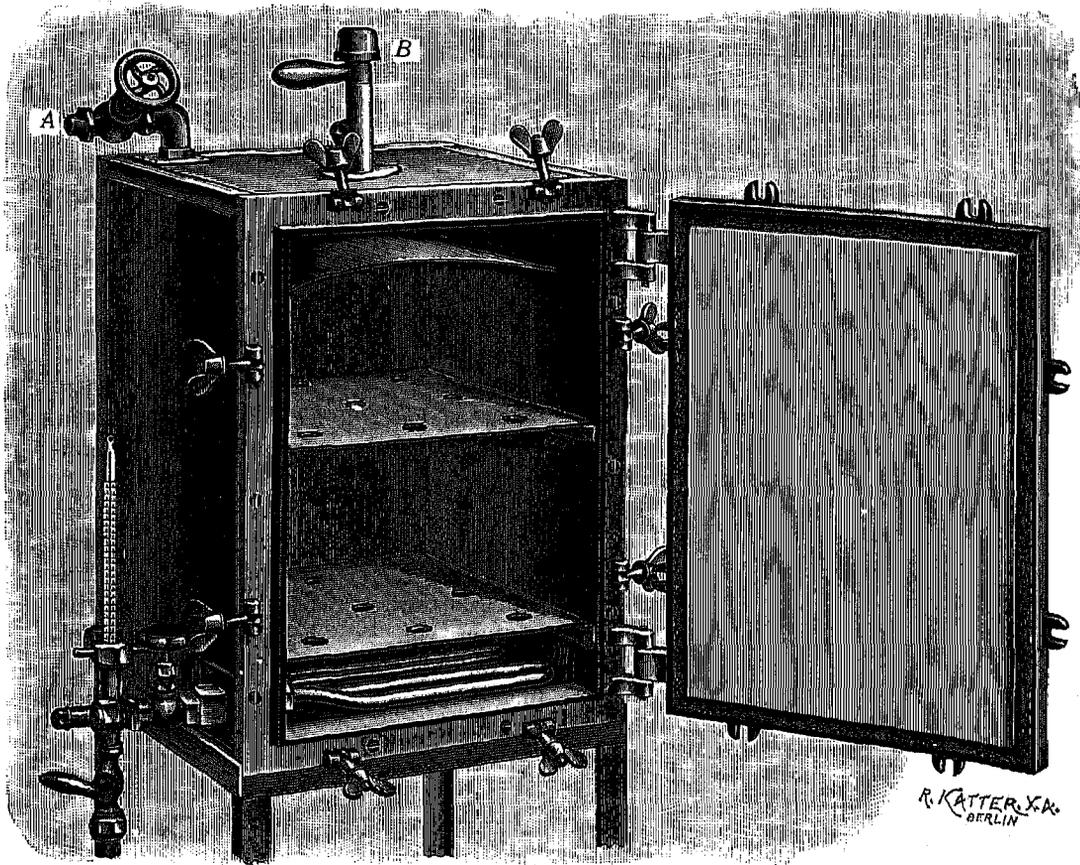


Abbildung 143. Vakuumentrockenschrank. Das Rohr A wird mit der Dampfleitung, der Statzen B mit der Luftpumpe verbunden.

Damit der Vakuumentrockenschrank schließt, werden Hahn und Schließflächen zunächst mit einem sauberen Tuche unter Zuhilfenahme von Alkohol gereinigt und dann leicht eingefettet. Als „Fett“ benutzt man je nach der herrschenden Temperatur entweder Talg oder eine durch Zusammenschmelzen gleicher Teile Wachs und Vaseline erzielte Mischung.

Das Einlassen von Luft in den ausgepumpten Exsikkator muß sehr langsam geschehen, damit die eintretende Luft nicht Teilchen der Trockensubstanz fortführt. Um dieses namentlich bei gewogenen Substanzen höchst unliebsame Ereignis zu verhindern, steckt man in die innere

Hahnbohrung mit Hilfe eines Gummischlauches ein fein ausgezogenes Glasrohr, welches sich an die Wandung des Deckels anlegt<sup>1)</sup>).

Die zu trocknenden Gegenstände, welche sich in Schalen, Tiegeln, in Wägegläsern (Abb. 35 S. 40), Uhrgläsern usw. befinden, stellt man auf Drahtnetze oder Holzplatten, die mit passend ausgeschnittenen Löchern versehen sind. Viel sauberer sind Porzellaneinsätze.

### Trockenschränke.

Um bei erhöhter Temperatur zu trocknen, bedient man sich der Trockenkästen oder Trockenschränke. Daß derartige Apparate erst nach genügender Vortrocknung der Niederschläge angewandt werden dürfen, ist S. 163 auseinandergesetzt.

Die Trockenschränke werden entweder durch direktes Feuer oder durch die Dämpfe gewisser Chemikalien geheizt.

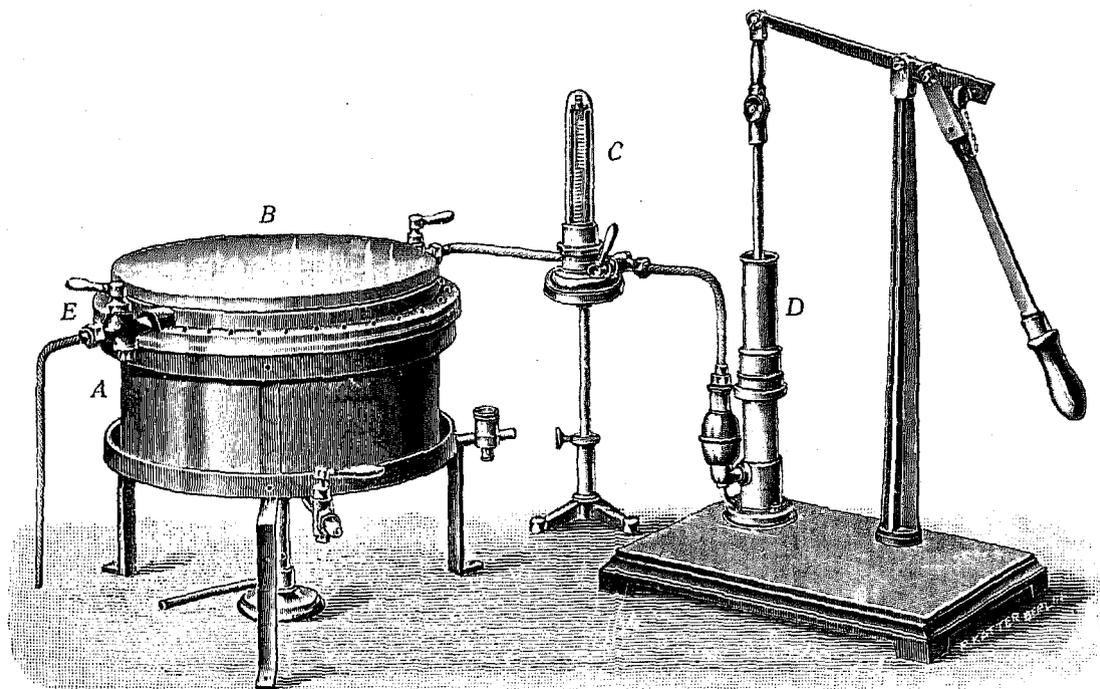


Abbildung 144. Vakuumtrockenapparat mit Manometer C und Luftpumpe D. In dem Wasserbade A mit konstantem Niveau befindet sich eine Schale von emailliertem Gußeisen zur Aufnahme des Trockengutes. B ist der aus einer dicken Glasplatte bestehende Deckel. Mit Hilfe von E kann Luft oder Flüssigkeit in den ausgepumpten Apparat eingelassen werden.

Bei Anwendung der Gasfeuerung muß die Temperatur konstant erhalten werden. Dieses geschieht durch die auf S. 174 abgebildeten und beschriebenen Regulatoren.

Ohne Regulator sollte niemals ein mit direktem Feuer geheizter Trockenschrank benutzt werden. Trockenschränke in verschiedener Ausführung zeigen die Abbildungen 140 und 141.

In größeren Laboratorien sind die durch Wasserdampf ge-

<sup>1)</sup> Bzw. an den Körper des Exsikkators, wenn der Hahn an diesem sitzt.

heizten Trockenschränke weit verbreitet. In ihnen herrscht eine Temperatur von etwa 96 bis 98°.

Um kleine Substanzmengen, die sich in Tiegeln, Schalen und dergleichen befinden, bei höheren Temperaturen zu trocknen, hat V. Meyer<sup>1)</sup> die in Abbildung 142 gezeichneten Trockenkästen konstruiert, welche aus einem doppelwandigen kupfernen Kessel bestehen (S. 163). Das Trockengut wird durch Erhitzung chemischer Substanzen, die sich im Raume zwischen äußerem und innerem Mantel befinden, auf konstanter Temperatur erhalten.

Als Heizmaterial dienen

Wasser	Temp. d. Innenraums . . .	97°
Toluol	„ „ „ . . .	107°
Xylol	„ „ „ . . .	136°
Anisol	„ „ „ . . .	150°
Teer-Cumol	„ „ „ .	161—162°

Der abnehmbare Deckel ist mit einer regulierbaren Öffnung versehen, durch welche das beim Trocknen verdampfende Wasser entweicht. Ein Kühlrohr bewirkt den Rückfluß des verdampfenden Heizmaterials in den inneren Mantelraum.

Sehr empfehlenswert, aber leider wegen ihres noch immer hohen Preises wenig verbreitet sind die Vakuumtrockenschränke<sup>2)</sup> (Abb. 143 und 144), in welchen bei Druckerniedrigung und erhöhter Temperatur getrocknet werden kann.

Elektrische Trockenschränke beginnen sich auch in den europäischen Laboratorien zu verbreiten, nachdem sie in Amerika beinahe Gemeingut geworden sind. Falls diese Apparate mit guten Regulierwiderständen versehen sind, verdienen sie jede Empfehlung; doch sind sie nicht ganz unabhängig von der sie umgebenden Temperatur.

<sup>1)</sup> B. 18, 2999 (1885).

<sup>2)</sup> Bezugsquelle: E. A. Lentz, Berlin N., Gr. Hamburger Str. 2.

# Druckgefäße, Autoklaven, Schießröhren

bearbeitet von

**Dr. Wilhelm Lenz,**

Oberstabsapotheker im Kriegsministerium a. D.

(Mit 14 Abbildungen.)

Druckgefäße dienen zum verlustlosen Erhitzen von Stoffen und Stoffgemischen über ihren eigenen oder den Siedepunkt der Reaktionsprodukte im geschlossenen Raume. Das älteste wissenschaftlich bekannte Druckgefäß ist der von Denis Papin 1680 angegebene Dampfkochkessel, der als Papinscher Topf noch heut mannigfache wirtschaftliche Verwendung findet und als Vorbild für unsere Autoklaven betrachtet werden kann.

## 1. Druckflaschen.

Für chemische Versuche unter niedrigem Drucke schließt man die zu gegenseitiger Einwirkung bestimmten Stoffe in starkwandige Arzneiflaschen, sogenannte Rollgläser von bestem Glase mit eingeschliffenen Stopfen oder auch nur mit Korkstopfen oder Gummistopfen ein, befestigt die Stopfen durch Festbinden



Abbildung 145.  
Druckflasche nach  
Lintner.



Abbildung 146.  
Druckflasche mit Bügel-  
verschluss.



Abbildung 147.  
Druckflasche nach  
Allihn.

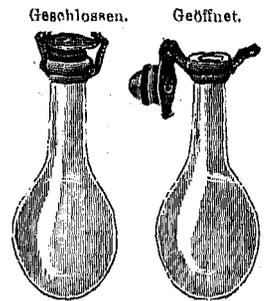


Abbildung 148.  
Druckflasche aus widerstands-  
fähigem Glase.

mit verzinnem Kupferdraht, minder gut mit Bindfaden, hängt die Flasche in ein geeignetes Wasser-, Glycerin- oder Ölbad und erwärmt dann auf die gewünschte Temperatur. Bei Benutzung von Kork- oder Gummistopfen ist ein Manometer oder auch ein Ventil leicht anzubringen. An Stelle des Stöpselverschlusses besitzt Lintner eine auf die Öffnung der Druckflasche aufgeschliffene ebene Glasplatte; die Flasche wird in ein Metallgestell gesetzt und die Glasplatte

durch Anziehen einer Schraube festgehalten (Abb. 145). Das Ganze wird an einem Haken in das Heizbad eingehängt. Der Übelstand, daß etwas Heizflüssigkeit an dem Metallgestell hängen bleibt und daß dieses durch bestimmte Heizflüssigkeiten angegriffen werden kann, hat zur Verwendung des in Abbildung 146 dargestellten Bügelverschlusses geführt, der außerhalb der Heizflüssigkeit belassen wird. Eine Vereinigung von Bügelverschluß und Lintnerscher Vorrichtung bieten die Druckflaschen nach Allihn<sup>1)</sup> [Salomon], (Abb. 147) und nach Rempel<sup>2)</sup>. Die Dichtung der hier angewendeten Verschlüsse durch eben aufgeschliffene Glasplatten geschieht erforderlichenfalls mit Dichtungsscheibchen, wenn möglich aus 1 mm dickem Kautschuk. Gattermann<sup>3)</sup> empfiehlt als Druckflaschen einfache Sodawasserflaschen mit Patent-Bügelverschluß, Porzellanstopfen und Kautschukdichtung. A. Wolfrum<sup>4)</sup> vermeidet jedes Erhitzen von Substanzen in Bier- oder Sodawasserflaschen. Allerdings verwendet man besser die in Abbildung 148 geöffnet und verschlossen dargestellten Druckflaschen aus widerstandsfähigem Glase, die nach Art der Rundkolben gebaut und daher besonders geeignet sind. Handelt es sich darum, einen Bruchteile einer Atmosphäre nicht überschreitenden Druck inne zu halten, so verzichtet man am besten auf einen völligen Verschluß und wendet Rundkolben an, deren Stöpsel ein erst wagerecht, dann senkrecht abwärts gebogenes Glasrohr trägt, dessen abwärts gebogener freier Schenkel in ein hohes, mit Quecksilber beschicktes Rohr so weit eintaucht, daß der erforderliche Druck erzielt wird.

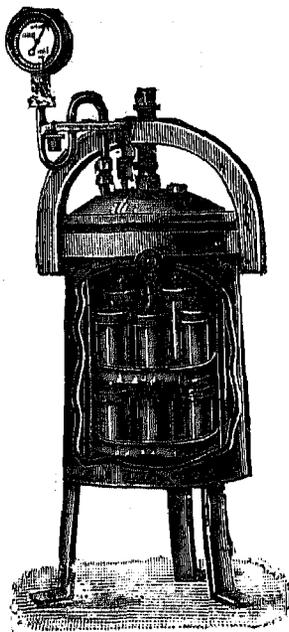


Abbildung 149.  
Dampftopf nach Soxhlet, die  
äußere Beschickung sichtbar  
gemacht.

## 2. Autoklaven.

Für Arbeiten mit größeren Stoffmengen oder für zahlreiche Proben, die gleichzeitig bewältigt werden sollen, oder höheren Druck erfordern, verwendet man größere, dicht verschließbare Metallgefäße, sogenannte Autoklaven. In analytischen Laboratorien ist von diesen der Soxhletsche Dampftopf wohl am bekanntesten. Er ist aus starkem Kupfer getrieben, innen verzinkt, mit gedrehter und aufgenieteter Flansche. Der aus Messing oder Phosphorbronze bestehende Deckel wird durch Bügelverschluß mit Zentralschraube befestigt; er trägt ein Sicherheitsventil mit Laufgewicht und einen Druckmesser, meist auch eine Vorrichtung zum Einführen eines Thermometers. Die Abbildung 149 zeigt diesen Dampftopf erbrochen, so daß man im Innern das eine Anzahl Becher von Metall (Zinn) tragende Gestell erblicken kann. Die Heizung geschieht durch Gasbrenner, durch deren Regulierung die Temperatur und damit der

Druck im Innern leicht geregelt werden kann. Die Apparate werden in den verschiedensten Größen und für Drucke von 5—15 Atmosphären geliefert; sie

<sup>1)</sup> Allihn, Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzuckerindustrie (1883) 791; Fr. 23, 406 (1884).

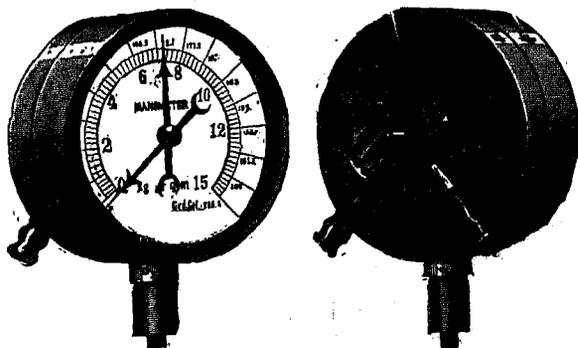
<sup>2)</sup> Rempel, B. 18, 622 (1885).

<sup>3)</sup> Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers. 7. Aufl. S. 64 (1905).  
Vgl. auch Th. Weyl, B. 39, 4340 (1906).

<sup>4)</sup> Wolfrum, Chemisches Praktikum, II. 45 (1903).

dienen meist zur Auflösung von Stärke unter Druck und ermöglichen die Anwendung von beliebig dünnen Glasgefäßen für Reaktionen unter Druck. Ähnlich gebaut sind die Druckkessel oder Digestoren, die für Drucke von 8—160 (200) Atmosphären aus Kupfer, Phosphorbronze, Gußeisen, Gußstahl usw. für die verschiedensten Zwecke gebaut werden; sie sind meist zylindrisch, die für hohen Druck bestimmten eiförmig. Der eigentliche Kessel besitzt an seiner Öffnung eine abgedrehte und mit konzentrischen kreisförmigen Rinnen versehene Dichtungsfläche für den entsprechend gearbeiteten, durch Schrauben aufzupressenden Deckel, der außer Druckmesser und Sicherheitsventil einen geschlossenen, erforderlichenfalls bis zum Grunde des Kessels reichenden Rohrstutzen zur Aufnahme des Thermometers trägt. Will man einen Autoklaven für höheren Druck verschließen, so reinigt man die Rinnen der Verschlussflächen mit einem spitzen Holzstäbchen und Öl sorgfältig, legt einen schwach geölten Ring aus Bleiblech zwischen Kessel und Deckel und zieht allmählich die Verschlusschraube an; ist ein Kranz von Deckelschrauben vorhanden, so zieht man stets zwei einander gegenüberliegende Schrauben kurz mit- oder nacheinander an, um dann auf die zu den ersten kreuzförmig stehenden, schließlich auf die dazwischen befindlichen Schrauben überzugehen; sind auch diese fest, so zieht man wieder die ersten Schrauben an und so fort, bis alle Schrauben gleichmäßig und genügend fest sitzen.

Die Autoklaven werden in Luft- oder Ölbädern geheizt, der Druck im Innern wird meist mit der Heizwärme geregelt. Sie sollten stets mit der in Abbildung 150 dargestellten Reguliervorrichtung (Gasregulator am Manometer) versehen sein. Sie wird auf dem Deckel



Vorderseite.

Rückseite.

Abbildung 150.  
Gasregulator am Manometer.

befestigt und gestattet durch Drehung des links unten befindlichen Zeigers den Zufluß des Gases und damit gleichzeitig auch den Druck im Autoklaven recht konstant zu erhalten. Von Zeit zu Zeit muß der Regulator auseinandergenommen und gereinigt werden. Die Autoklaven werden innen verzinkt, verbleit, versilbert, emailliert oder mit Einsätzen aus Glas, Porzellan, oder dergl. geliefert. Abbildung 151 zeigt einen Autoklaven-Digestor nach H. Schiff<sup>1)</sup>, der durch einen Luftzirkulationsofen nach Lothar Meyer<sup>2)</sup> erhitzt wird. Die Bombe besteht aus Phosphorbronze, der Verschlussbügel mit Zentralschraube ist aus gestähltem Schmiedeeisen. Das Einsatzrohr aus Glas soll so genau in die Bombe passen, daß es beim Einsetzen nur langsam niedergleitet. An der verengten Stelle ist es so abgeschliffen, daß zwischen Glasrohr und Deckel nur 3—4 mm Raum bleibt; dieser wird durch eine Asbestscheibe derart ausgefüllt, daß der Deckel bei geschlossener Bombe eben gerade ohne starken Druck aufsitzt. Die Bombe wird durch HCl, HBr, NH<sub>3</sub> nur wenig, durch HJ etwas mehr angegriffen; doch

<sup>1)</sup> H. Schiff, Ch. Z. (1890) Nr. 83; C. (1890) II, 898.

<sup>2)</sup> Lothar Meyer, B. 16, 1087 (1883).

können Arbeiten mit Jodalkylen darin ausgeführt werden. Schwefelwasserstoff und Schwefelammon greifen die Bombe stärker an. Schiff benützt zugeschmolzene Glasröhren und Kanonenöfen nur noch zu Vorversuchen; zur Darstellung größerer Mengen sowie zur Vermeidung des Rückflußkühlers bei stoßenden Flüssigkeiten jedoch ausschließlich diese Bombe.

Erheblich vervollkommnet sind die Metallbomben durch Arthur Pfungst<sup>1)</sup>. Seine Bombe besteht aus der Metallröhre (Aluminiumbronze, emailliertes oder verbleites Eisen) und dem patentierten, aus säurefester Aluminiumbronze gefertigten Verschlusse. Dieser wird mit drei Muttern auf die Röhre geschraubt, wie aus Abbildung 152 zu ersehen ist. Die Abbildung 153 zeigt die Einrichtung des Ver-

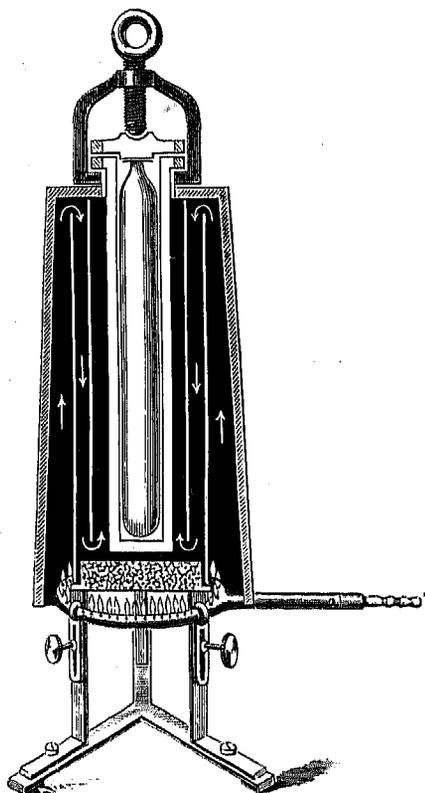


Abbildung 161.  
Autoklav-Digestor nach H. Schiff.

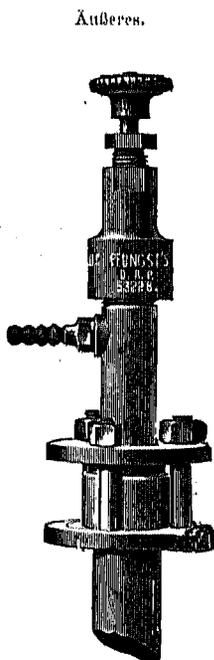


Abbildung 152.  
Patentierter Verschluss für Autoklaven nach A. Pfungst.

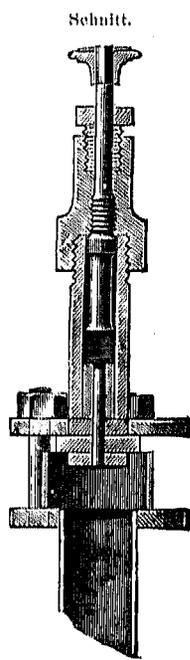


Abbildung 153.  
Schnitt.

schlusses. Durch Drehung eines kleinen Hebels wird der Röhreninhalt luftdicht abgeschlossen. Die Erhitzung geschieht im kupfernen Ölbad. Der Pfungst'sche Autoklav gestattet das Erhitzen von Stoffen im Vakuum, in einem beliebigen Gase und unter einem Drucke bis zu 200 Atmosphären; die gasförmigen Reaktionsprodukte können langsam entlassen, die sonst flüchtigen unmittelbar abdestilliert werden. Seine Sondereinrichtung gestattet eine bequeme fraktionierte Destillation des Inhaltes, bei der die Arbeit in jedem Augenblicke ohne Verlust unterbrochen werden kann. Bei Anwendung der Pfungst'schen Röhren hat man darauf zu achten, daß die reagierenden Stoffe das Metall nicht angreifen;

<sup>1)</sup> Pfungst, D.R.P. 58228 und 56816; C. (1890) II, 482.

erforderlichenfalls füllt man die Reagenzien, wie bei der Schiffschenschen Bombe, in einseitig geschlossene Einsatzröhren aus Glas oder anderem geeignetem Material. Als solches werden in neuester Zeit gewisse Wolframlegierungen empfohlen, die den gewöhnlichen Reaktionen tadellos widerstehen sollen.

### 3. Schießöfen und Schießröhren.

Zu Versuchen im kleinen und für analytische Zwecke schließt man die zur Reaktion bestimmten Stoffe in Glasröhren ein und erhitzt diese in geeigneten Bädern, meist im Luftbade, mit einem sogenannten Bombenofen oder Schießofen. Das Einschließen geschieht durch Einschmelzen in einseitig geschlossene Glasröhren, wobei sorgfältig auf Erhaltung einer dicken, gleichmäßigen Wandung zu achten, das zu schließende Ende zum Haarrohr zu bilden und dann erst abzuschmelzen ist (vgl. S. 47). Dabei sind Biegeröhren für höhere Temperaturen nicht zu empfehlen, weil sie wenig widerstandsfähig sind; man benutzt

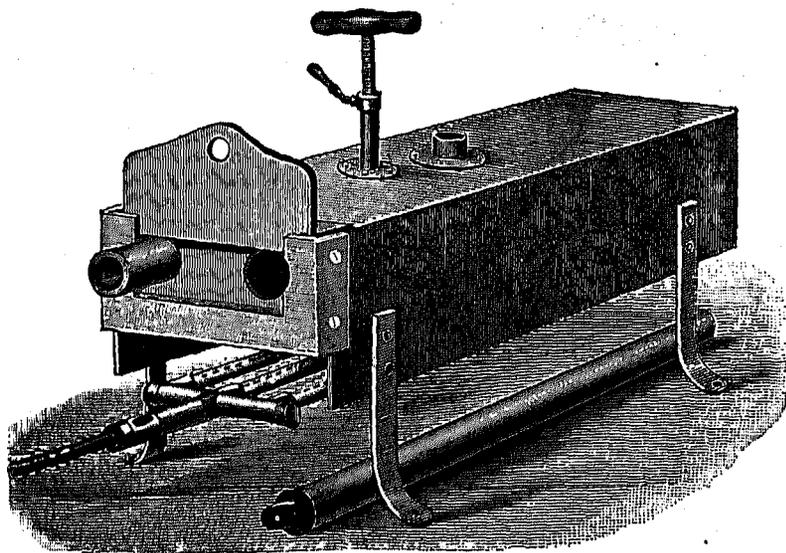


Abbildung 154. Bombenofen nach Gattermann.

vielmehr Röhren von besonders geeignetem Glase, die als Einschmelzröhren oder Schießröhren schlechtweg oder als solche aus Resistenzglas, Jenaer Duraxglas, Verbundglas (Schott & Gen in Jena) in den Handel kommen. Das Jenaer Glas ist bei weitem das zuverlässigste, schmilzt sich aber schwer zu. In Frankreich benutzt man sehr starkwandige Rundkolben, die in ein dickwandiges enges Rohr übergehen, das an der Spitze durch kapillares Abschmelzen geschlossen wird. Das Erhitzen der gefüllten Röhren geschieht am einfachsten im Wasserbade, das durch einen röhrenförmigen Aufsatz erhöht werden kann, so daß die Dämpfe das aufrechtstehende Bombenrohr ganz umspülen; doch genügt diese Einrichtung natürlich nur für Temperaturen unter  $100^{\circ}$ . Für höhere Temperaturen haben die langgestreckten horizontalen Öl- und Wasserbäder (Öl- und Wasserbadkanonen) zum Erhitzen der Schießröhren wenig Verbreitung gefunden; am meisten benutzt wird wohl der in Abbildung 154 dargestellte Bombenofen nach

Gattermann<sup>1)</sup> für zwei Röhren. Die Erhitzung geschieht bei diesem durch die kleinen Flammen einer dreiröhri gen Heizschlange, die mit dem über dem Ofen gezeichneten Handgriffe höher oder niedriger eingestellt werden kann. Die gehörig zugeschmolzenen Röhren werden in Asbestpapier gewickelt und mit der Spitze nach der Öffnung in die einseitig geschlossenen eisernen Bombenröhren, deren eine offen im Ofen liegend gezeichnet ist, eingeschoben. Der oben in der Mitte des Bombenofens befindliche Statzen ist zur Aufnahme eines Thermometers bestimmt. Bei dem Abbildung 155 dargestellten Bombenofen nach Lothar Meyer<sup>2)</sup> für

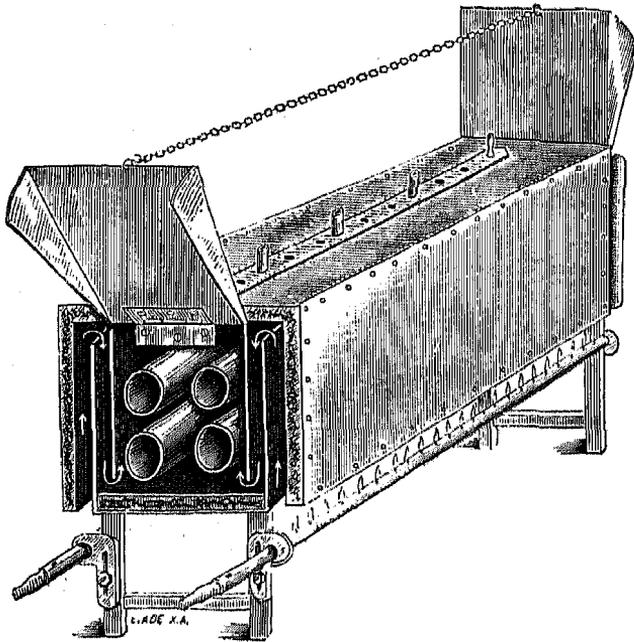


Abbildung 155. Bombenofen nach Lothar Meyer.

4—8 Röhren findet eine Zirkulationsheizung mit den Flämmchen der beiden geraden Heizröhren durch 1 cm weite Kanäle statt; die Heizgase entweichen durch die auf der Oberfläche in der

Mitte gezeichneten Löcher, deren Öffnung durch einen Schieber geregelt werden kann. Thermometer und Thermo-regulator<sup>3)</sup> nach v. Babo (nicht gezeichnet) ermöglichen genaue Regelung des Wärmegrades. Die im Ofen liegenden Eisenrohre durchsetzen die kurzen Wände desselben; diese sind mit je einer nach oben aufzuschlagenden schweren Klappe aus

Eisenblech überdeckt, die mit ihren Rändern der Wand möglichst nahe anliegt, von den offenen Enden der Rohre jedoch etwas absteht. Explodiert ein Glasrohr, so werden seine Trümmer von der lose hängenden Klappe aufgefangen. Auch für andere Bombenöfen benutzt man zur besseren Sicherung Splitterfänger und Schutzschirme; der Ofen selbst wird zweckmäßig mit einer lose hängenden Kette in der Wand befestigt, damit er bei Explosionen nicht unter Zerrei ßung der Gaszuleitung vom Arbeitstische geschleudert werden kann.

Um dem inneren Drucke entgegenzuwirken, legt Ullmann<sup>4)</sup> das Glasrohr in eine einseitig geschlossene, auf 600 Atmosphären geprüfte Mannesmannsche Stahlröhre, die mit 40—70 cem Äther, trockenem Benzin oder einer ähnlichen, Glas und Metall nicht angreifenden Flüssigkeit (Wasser würde bei dem hohen Drucke das Silikat angreifen) beschickt ist und schließt das Rohr mit der dazu bestimmten Verschraubung. Der aufgeschraubte Kopf ist am Grunde mit Blei ausgegossen, so daß beim Festziehen der Verschraubung ein

<sup>1)</sup> Gattermann, B. 27, 1944 (1894).

<sup>2)</sup> Lothar Meyer, B. 16, 1092 (1888).

<sup>3)</sup> Vgl. S. 175.

<sup>4)</sup> C. Ullmann, B. 27, 879 (1894).

völlig dichter Verschuß entsteht. Da Blei bei  $334^{\circ}$  schmilzt, so ist der Rohrkopf für Temperaturen über  $300^{\circ}$  mit einer Kühlvorrichtung versehen. Die Einrichtung ist durch D. R. P. 68 536 geschützt und wird mit dem zugehörigen Bombenofen von Dr. Rob. Muencke-Berlin in den Handel gebracht.

Zum gleichzeitigen Erhitzen und Bewegen geschlossener Glasröhren hat Emil Fischer<sup>1)</sup> die in Abbildung 156 dargestellte Einrichtung konstruiert.

An dem großen kupfernen Heizbade sind seitlich die zur Aufnahme der Bewegungs- vorrichtung bestimmten Lager angebracht; die Einrichtung dieser Lager gestattet jederzeitiges Öffnen und Herausnehmen der Röhren, auch während des Erhitzens. Die Röhren sind in ihrer Mitte mit korkgefütterten Klemmschrauben an dem auf den Lagern ruhenden Achseustabe befestigt und werden durch den außen sichtbaren, auf die Handhabe wirkenden Antrieb in schaukelnde Bewegung versetzt. Als Motor genügt eine Warmluftmaschine, zu deren Erhitzung eine helle Bunsenflamme ausreicht. Man regelt die Bewegung so, daß höchstens 10—15 Schwingungen in der Minute stattfinden und füllt die Röhren nicht über dreiviertel, da sonst das Hin- und Herfließen nicht genügend stattfindet. Ist eine Explosion der Glasröhren zu befürchten, so müssen sie in starke Metallröhren mit Schraubenverschluß eingelegt und durch Füllmittel (Baumwolle, Papier, Asbest, Kork) darin so befestigt werden, daß eine Verletzung des Glases, besonders der Kapillare, nicht stattfinden kann.

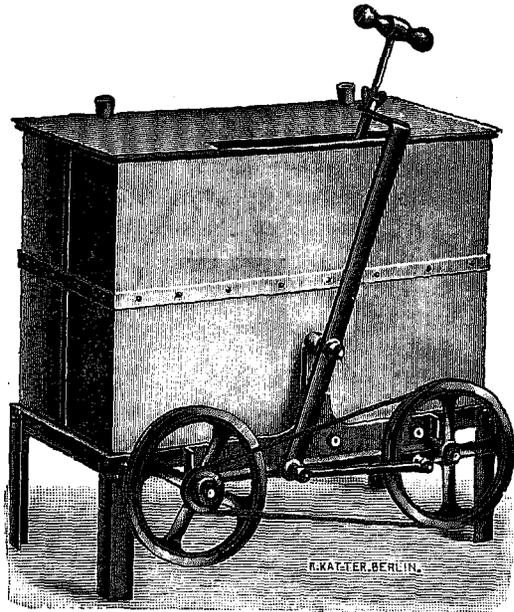


Abbildung 156.  
Röhrenbad mit Schüttelwerk nach E. Fischer.

H. Thoms<sup>2)</sup> versetzt einen ganzen Bombenofen mit Heizschlange durch Kurbel in wiegende Bewegung um eine senkrecht zur Längsseite angebrachte horizontale Achse; die Glasröhren werden in verschraubten Mannesmann-Hülsen durch Federn festgehalten.

Ist die Erhitzung ohne Unfall verlaufen, so wartet man, bis Ofen und Rohr vollständig erkaltet sind und schreitet dann erst zur Öffnung des Rohres. In besonderen Fällen kann man dieses oder die das Glasrohr enthaltende Metallbombe erst noch in Eis, mit flüssiger Luft oder auf andere Weise stark abkühlen. Die Ullmannschen Bombenröhren werden senkrecht in einen festen Schraubstock gespannt, das Verschlußstück vorsichtig gelockert, dann abgeschraubt und die angewendete Gegendruck-Flüssigkeit vollständig beseitigt, namentlich wenn sie entzündlich war.

Über die Öffnung des zugeschmolzenen Glasrohres vgl. S. 48. Das vollständig abgeblasene oder dasjenige Rohr, dessen Kapillare nicht aufgeblasen wurde, weil sich kein Druck darin befand, öffnet man nach An-

<sup>1)</sup> E. Fischer, B. 30, 1485 (1897).

<sup>2)</sup> H. Thoms, B. 37, 3957 (1904).

bringung eines Feilstriches, indem man diesen mit Sprengkohle oder einer winzigen Gasflamme in der Richtung des Feilstriches erhitzt und nötigenfalls einen Tropfen Wasser auf die erhitzte Stelle bringt, oder indem man den Feilstrich mit dem in der Gebläseflamme glühend gemachten Ende eines zu dünner Spitze ausgezogenen Glasstabes fest betupft. Letzteres Verfahren ist das bewährteste.

Fürchtet man explosive Gasgemische im Rohr, so schützt man beim Öffnen die Hände durch Lederhandschuhe, die Augen aber dadurch, daß man zwischen Rohr und Auge ein kräftiges Drahtnetz oder eine dicke Glasscheibe bringt. Drahtnetz und Glasscheibe sind in einen mit Füßen versehenen Rahmen gefaßt.

Autoklaven wie Schießöfen dürfen wegen der Explosionsgefahr nicht auf den gewöhnlichen Arbeitstischen, sondern müssen in besonderen Arbeitszimmern — Bombenzimmern — oder doch in besonders eingerichteten und geschützten Nischen untergebracht werden.

Zur Erhaltung gleichmäßiger Hitzegrade dienen **Thermoregulatoren**, die an jedem Schießofen angebracht werden können. Ihre Wirkung beruht darauf, daß ein sich bei der Erwärmung ausdehnender Körper die Ausströmungsöffnung des Heizgases verkleinert und hierdurch eine Verminderung der Gaszufuhr und ein Sinken der Temperatur bewirkt. Jetzt tritt durch die vergrößerte Ausströmungsöffnung reichlicher Gas hinzu usw. Für niedrigere Wärmegrade, wie sie z. B. auch für Trockenkästen in Betracht kommen, hat sich der ursprünglich

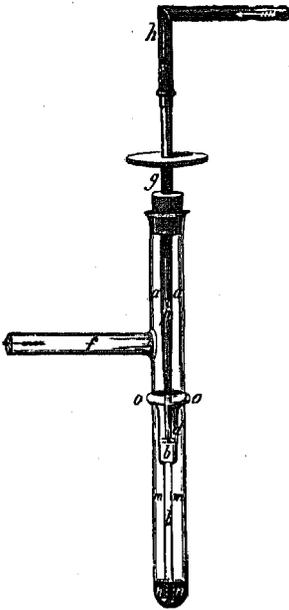


Abbildung 157. Thermoregulator nach Bunsen, abgeändert von R. Muencke.

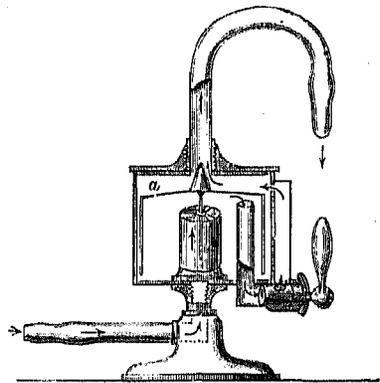


Abbildung 158. Rheometer nach Giroud.

von Bunsen angegebene, von Muencke<sup>1)</sup> abgeänderte Thermoregulator (Abb. 157) bewährt. Er wird in die Gaszuleitung eingeschaltet und mit Kork od. dergl. bis zum Wulste *O* in den zu erheizenden Raum eingesetzt, so daß das luftgefüllte und am Boden mit Quecksilber abgeschlossene Expansionsgefäß *m* gleichmäßig mit den zu erheizenden Gegenständen erwärmt wird. Dabei steigt das Quecksilber in dem Rohr *b* in die Höhe, bis es die Mündung *d* des Gaszuleitungsrohres *h* absperrt, so daß nur noch ein schmaler Schlitz bei *b* und das kleine Loch *p* Gas durch *F* nach dem Brenner führen, durch den der Ofen geheizt wird. Steigt das Quecksilber so hoch, daß der Schlitz abgesperret ist, so tritt durch *p* noch gerade so viel Gas, daß die Heizflamme nicht erlischt. Durch

<sup>1)</sup> R. Muencke, Dinglers pol. Journ. 219, 72; Fr. 15, 821.

Regelung der Stellung von *h*, die durch die Schraube *g* leicht ausführbar ist, kann auf jeden gewünschten Wärmegrad eingestellt werden.

Für Temperaturen, bei denen Quecksilber schon merklich flüchtig ist, hat v. Babo<sup>1)</sup> einen Regulator angegeben, der jedoch kaum benutzt wird. Man kennt auch elektrische Gasregulatoren. Doch sind diese, wie es scheint, noch wenig verbreitet.

Solche Thermoregulatoren arbeiten sehr gut und gleichmäßig, besonders wenn der Gasdruck nicht erheblich wechselt. Ist letzteres, z. B. bei Tag und Nacht dauernden Versuchen, der Fall, so kann man auch in die Zuleitung des Heizgases noch einen Gasdruckregulator einschalten. Von den zahlreichen Regulatoren dieser Art ist einer der einfachsten und bewährtesten der in Abbildung 158 veranschaulichte, von Schiff<sup>2)</sup> empfohlene Rheometer nach Giroud.

---

<sup>1)</sup> Fr. 20, 104 (1881). Mit Abbildung.

<sup>2)</sup> H. Schiff, B. 18, 2833 (1885); H. Giroud, De la pression du gas d'éclairage et des moyens à employer pour la régulariser, Paris 1867/72.



# Darstellung und Reinigung einiger Gase

bearbeitet von

**Dr. Wilh. Lenz,**

Oberstabsapotheker im Krongenieurkorps u. D.

(Mit 9 Abbildungen.)

## 1. Komprimierte Gase.

Die meisten Gase, besonders solche, die in der Industrie gebraucht werden, wie  $H$ ,  $Cl$ ,  $O$ ,  $SO_2$ ,  $N$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ , kommen zurzeit komprimiert in den Handel. Als Behälter dienen in der Regel die älteren schmiedeeisernen Flaschen oder neuerdings die leichteren und mechanisch widerstandsfähigeren Stahlflaschen; sie müssen in bestimmten Zeiträumen einer Druckprobe unterworfen werden.



Abbildung 159.  
Stahlflasche für  
komprimierte Gase  
(Längsschnitt).

Die Abbildung 159 zeigt eine solche Flasche im Durchschnitte. Chlorbomben sind bei jedesmaliger Füllung zu prüfen; auch ist bei ihnen das unten beschriebene Druck- und Reserveventil nicht anwendbar, weil es durch Chlor schnell zerstört wird. Sie dürfen nur in gut ventilierten Abzügen benutzt werden. Abbildung 160 zeigt ein zum Verschlusse geeignetes Ventil, dessen Stopfbüchse durch die Mutter  $a$  und durch eine Gegenmutter  $p$  so gesichert ist, daß sie sich nicht durch die Erschütterungen auf dem Transport aufdrehen kann. Die Spindel  $z$  ist mit Führungsleisten versehen, die das Drehen um die Achse verhindern; sie bewegt sich in der Hölhlung der Schraube  $t$  mit Gewinde auf- und abwärts, je nach der Drehungsrichtung des Handrädchens  $r$ . Die eigentliche Dichtung bewirkt der Hartgummistopfen  $v$ , der auf der seitlichen Zylinderfläche von einer starken Hülse eingeschlossen ist. Der Ventilsitz bildet einen Vorsprung, so daß seine Dichtungsfläche kleiner ist als die kreisförmige Dichtungs-

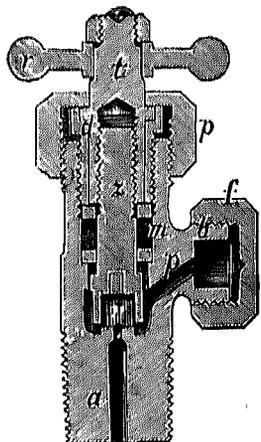


Abbildung 160.  
Verschlussventil einer Flasche  
für komprimierte Gase.

fläche des Hartgummistopfens. Durch Pressen des Hartgummistopfens gegen den Ventilsitz wird das Ventil geschlossen. Das Metall der Flaschenventile muß porrenfrei sein, weil die Poren Gas durchlassen.

Beim Öffnen des Ventils entströmt das Gas unter dem seiner Verdichtung entsprechenden hohen Drucke. Um diesen Druck auf einen für den Gebrauch geeigneten Betrag zurückzuführen, benutzt man ein Druckreduzierventil, wie es in Abbildung 161 dargestellt ist. Die Mutter *A* dient zur gasdichten Befestigung an der Ausströmungsöffnung der Stahlflasche. Der konische Ventil-sitz bei *v* besitzt nur eine schmale Verdichtungsfläche, die durch den Ventilkörper aus Hartgummi geschlossen werden kann. Der Ventilkörper ist auf einer Metallplatte (sog. Membran) an dem einen Ende des Hebels *H* befestigt, dessen Stützpunkt bei *x* liegt. Der Hebel wird durch die beiden Spiralfedern bei *c* und bei *E* so gegen seinen Stützpunkt gedrückt, daß das Ventil geschlossen ist. Die Feder bei *E* kann durch die Schraube *R* fester oder loser gespannt werden, so daß eine Regelung des Druckes im Raume hinter dem Ventil, bei dem dieses sich schließt, möglich ist. Der Druck in diesem Raume wird durch das Manometer *M* angezeigt. *S* ist ein Sicherheits-Federventil, das bei einem bestimmten Drucke das Gas pfeifend entweichen läßt; es ist ebenfalls auf verschiedenen Druck einstellbar. Die Ausströmungsöffnung *p* kann durch den Ventilhahn *N* geschlossen werden.

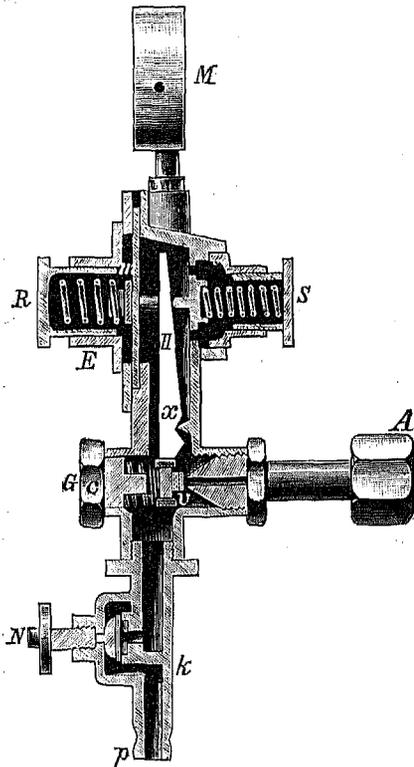


Abbildung 161.  
Druckreduzierventil.

Bei Arbeiten mit Gasen, die unter hohem Druck stehen, sollten in chemischen Laboratorien stets Druckreduzierventile verwendet werden. Zwischen das komprimierte Gas und die mit diesem zu behandelnde Substanz ist stets eine Waschflasche einzuschalten, damit man die Schnelligkeit des Gasstroms kontrollieren kann. Falls nötig, ist das Gas zu trocknen; komprimierte Gase enthalten meist keine Feuchtigkeit.

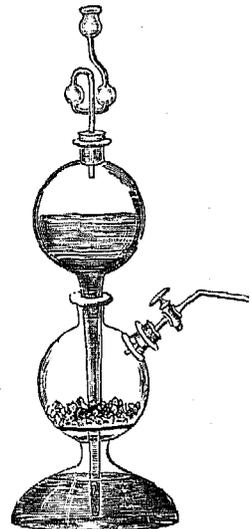


Abbildung 162.  
Gasentwicklungsapparat  
nach Kipp.

2. Nicht komprimierte Gase.

Zur Entwicklung von Gasen, die nicht fertig in komprimiertem Zustande zur Verfügung stehen, sind Vorrichtungen in unabsehbarer Menge angegeben worden. Am allgemeinsten bewährt hat sich der in Abbildung 162 gezeigte Gasentwicklungsapparat nach Kipp; er ist zur Darstellung einer ganzen Anzahl von Gasen geeignet. Die Abbildung ist leicht verständlich. Die oberste Trichterkerugel ist mit dem oberen Teile ihres Stielrohres in den Hals des unteren

Doppelgefäßes gasdicht eingeschliffen; der Stiel ragt frei bis an den Boden des untersten, als Fuß dienenden Gefäßes. Dieses wird von der mittelsten Kugel durch eine siebartig durchlöchernte Gummi- oder Bleiplatte abgeschlossen, durch welche die Stielröhre so hindurchgeführt ist, daß keine größeren Stückchen des zur Gasentwicklung dienenden festen Stoffes in das unterste Gefäß gelangen können. Handelt es sich z. B. um die Entwicklung von Kohlendioxyd, so bringt man durch den Tubulus der mittelsten Kugel Marmorstückchen in genügender Menge ein — man kann die ganze Kugel vollfüllen —, verschließt den Tubulus mit dem geschlossenen Hahnrohre und füllt nun, nachdem man den mit Wasser zu beschickenden Abschlußtrichter von der obersten Kugel entfernt hat, verdünnte Salzsäure in den Apparat. Diese wird einen kleinen Teil der untersten Kugel und die oberste ganz füllen. Durch Öffnen des Glashahnes am Tubulus bewirkt man, daß die Säure bis zum Marmor steigt und aus diesem Kohlendioxyd entwickelt, das schnell alle Luft aus der mittelsten Kugel treibt. Ist dies geschehen, so schließt man den Hahn. Das Gas entwickelt sich zunächst weiter und treibt das Säuregemisch nach der obersten Kugel zurück. Man muß sich daher vorsehen, von Anfang an nicht zuviel Säure anzuwenden, damit nicht ein Teil aus der obersten Kugel herausgetrieben wird; bei richtiger Regelung ist die oberste Kugel beim höchsten Stande der Säure etwa so weit gefüllt, wie es die Zeichnung andeutet. In diesem Zustande stellt der Kippische Apparat ein Gasometer vor, das sich bei Entnahme von Gas selbsttätig in dem Maße wieder füllt, in dem die Entnahme stattfindet.

Die Reinigung und Trocknung der Gase geschieht mit geeigneten Chemikalien, die man in den Gasstrom einschaltet. Dazu benutzt man Waschflaschen und Trockentürme oder U-Röhren, die mit Kalziumchlorid, Schwefelsäure-Bimsstein usw. gefüllt sind. Abbildung 163 zeigt eine Waschflasche nach Drechsel; sie ist ganz aus Glas, ihre eingeschliffene Kappe ist gasdicht von dem bis fast auf den Boden reichenden Gaszuleitungsrohr durchsetzt und trägt seitlich das in der Mitte kugelig erweiterte Gasableitungsrohr. Eine bessere Verteilung des zu waschenden Gases in der Waschflüssigkeit bewirkt die in Abbildung 164 gezeigte Gaswaschflasche nach M u e n c k e, deren Gaszuleitungsrohr unten erweitert und am Grunde mit einem Kranze feiner Löcher versehen ist. Beide Gaswaschflaschen werden in der Regel zur Vermeidung unnötigen Druckes bis wenige Zentimeter über die Aus-



Abbildung 163.  
Gaswaschflasche nach Drechsel.

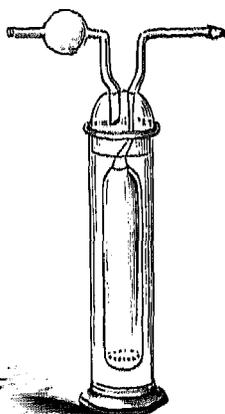


Abbildung 164.  
Gaswaschflasche nach Muencke.

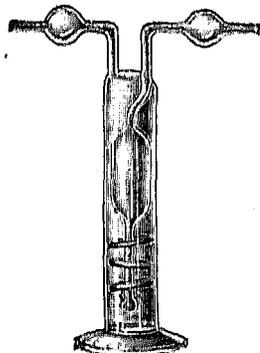


Abbildung 165.  
Gaswaschflasche nach Wetzel.

trittsöffnungen des Gases in den Flaschen mit Waschflüssigkeit gefüllt. Wo viel Waschflüssigkeit erforderlich ist, z. B. zur Entfernung größerer Mengen Kohlendioxyd bei Darstellung von Kohlenoxyd aus Oxalsäure und Schwefelsäure, verwendet man eine Anzahl dieser Gaswaschflaschen, oder man wendet Gaswaschflaschen nach Wetzels (Abb. 165) an, bei denen das Gas durch lose eingeschaltete Tellerchen und durch eine den Innenraum stark verengende Erweiterung des Zuleitungsrohres gezwungen wird, etwas in der Waschflüssigkeit zu verweilen, um diese besser einwirken zu lassen. Soll der Druck der Flüssigkeitssäule vermieden werden, so greift man zu dem in Abbildung 166 gezeichneten Trockenturm nach Fresenius (mit eingeschlifftem Hahnstopfen). Verbindet man zwei solche Türme mit den beiden unteren Öffnungen, so hat man einen dem U-Rohr ähnlichen, aber größeren Apparat. Ein Loch in der Schliffwandung des hohlen Glasstopfens entspricht dem oberen Ansatzrohre, das durch Andrehen des Loches geöffnet, durch Abdrehen geschlossen werden kann.

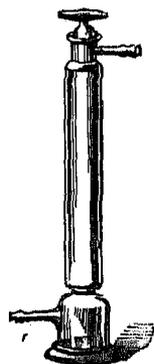


Abbildung 166.  
Trockenturm nach  
Fresenius.

In ähnlicher Weise wirken die Hahnstopfen des in Abbildung 167 gezeichneten Trockenrohres nach Reischauer. Der untere, durch ein Siebchen oder durch Glaswolle abzuschließende Raum dieser beiden Trockenapparate ist zur Aufnahme abtropfender Flüssigkeit bestimmt. Die Apparate dienen nämlich nicht allein für feste gekörnte Absorptionsmittel, wie Kalziumchlorid, Natronkalk, Kupfervitriol-Bimstein usw., sondern auch für Flüssigkeiten. Diese werden auf Glasperlen, Bimstein, unglasiertem Porzellan, Ton, Asbest oder sonst geeignetem aufsaugfähigen gekörnten Material verteilt in die Türme gebracht.

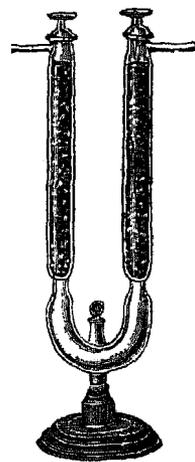


Abbildung 167.  
Trockenrohr nach  
Reischauer.

Der in den unteren Raum abtropfende Teil der Flüssigkeit — z. B. Schwefelsäure — kann, wenn er noch nicht genügend ausgenützt ist, durch Neigen und Umdrehen des Gefäßes vor jedem Versuche leicht wieder über das aufsaugende Material verteilt und so versuchsfertig gewonnen werden.

Wasserstoff wird gewöhnlich im Kippschen Apparat aus granuliertem Zink und verdünnter Salz- oder Schwefelsäure hergestellt. Die Säure enthält am besten 15—20% HCl oder  $H_2SO_4$ . Arbeitet man mit reinen Stoffen, so erfolgt die Gasentwicklung nur träge, und man tut gut, das Zink zu verkupfern. Das geschieht durch Übergießen von 500 g Zinkstückchen mit einer Lösung von 5 g kristallisiertem reinem Kupfervitriol in einem Liter destillierten Wasser. Man läßt das Gemenge unter bisweiligem Umrühren etwa eine halbe Stunde stehen, gießt die Flüssigkeit ab, wäscht die Zinkstücke mit destilliertem Wasser und läßt sie zwischen Filtrierpapier an der Luft trocknen. Das so erhaltene verkupferte Zink entwickelt mit verdünnten Mineralsäuren lebhaft Wasserstoffgas. Habermann<sup>1)</sup> benutzt zur Wasserstoffentwicklung eine Legierung, die er durch Eintragen von Zinkstückchen in geschmolzenes Zinn, solange erstere gelöst werden, erhält. Die Schmelze wird mit einem Eisenstabe ungerührt und granuliert. Bei Anwendung dieser Legierung bleibt das Zinn ungelöst, die

<sup>1)</sup> J. Habermann, Verhandl. d. naturforschenden Vereins in Brünn; Fr. (1889), 88.

Metallstückchen behalten ihre Form, werden also nicht kleiner und fallen daher nicht durch die den Säurezutritt vermittelnden kleinen Öffnungen in den unteren Teil des Säurereservoirs; die dadurch bei Anwendung des gewöhnlichen Zinks stattfindende Nachentwicklung von Wasserstoff wird also vermieden. Das so hergestellte oder das einer käuflichen Bombe entnommene Wasserstoffgas kann Kohlenwasserstoffe, Antimon-, Arsen-, Phosphorwasserstoff usw. enthalten. Man reinigt und trocknet es durch eine Batterie von drei Waschflaschen, deren erste mit gesättigter wäßriger Kaliumpermanganatlösung beschickt ist, während die zweite Kalilauge, die dritte reine Schwefelsäure enthält. Von geringen Mengen beigemengten Sauerstoffs wird Wasserstoff durch Leiten über glühende Kupferspäne befreit.

Reiner, aber umständlicher erhält man Wasserstoff durch Glühen eines Gemisches gleicher Moleküle Kaliumformiat und Kaliumhydroxyd oder durch Erhitzen von Zinkstaub mit gelöschtem Kalk. Ganz reinen Wasserstoff entwickelt M. Berthelot<sup>1)</sup> elektrolytisch, wäscht das Gas mit Kaliumpermanganat und trocknet es durch geschmolzenes Kaliumhydroxyd. Das so erhaltene Gas ist völlig frei von Kohlenwasserstoffen.

Neuerdings bringen die „Elektrochemischen Werke“ in Bitterfeld Kalizumhydrür ( $\text{CaH}_2$ ) in den Handel<sup>2)</sup>, das mit Wasser überaus heftig Wasserstoff entwickelt; die Heftigkeit der Reaktion kann durch Zusatz von Glycerin zum Wasser gemäßigt werden, doch bewirkt man die Wasserstoffentwicklung am besten durch Auftropfenlassen der Flüssigkeit auf Stücke des Hydrürs. Kleinere Mengen sehr reinen Wasserstoffs erhält man aus metallischem Kalzium und Wasser.

Um das Zurückschlagen einer Wasserstoffflamme und die dabei zu befürchtenden Zerstörungen durch Knallgasexplosionen zu vermeiden, schaltet man in die Wasserstoffleitung an geeigneten Orte, also vor der Flamme, ein etwa 10 cm langes, 1 cm weites Glasrohr ein, das auf etwa 5 cm Länge mit runden Scheibchen aus engmaschigem Messingdrahtnetz gefüllt ist, deren Durchmesser dem des Rohres gleich sind und die durch Asbest oder Glaswolle in ihrer Stellung erhalten werden. Die Scheibchen verhindern das Durchschlagen der Wasserstoffflamme nach Art der Davy'schen Sicherheitslampe.

Chlor wird in kleinen Mengen am besten bereitet durch Einwirkung einer völlig erkalteten Mischung von 45 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 21 Teilen Wasser auf eine Mischung von 18 Teilen grobem Kochsalz und 15 Teilen fein gepulvertem, von Kalziumkarbonat freiem gutem Braunstein. Die Mischung von Schwefelsäure und Wasser muß wegen der dabei stattfindenden heftigen Erhitzung mit größter Vorsicht hergestellt werden. Die Braunstein-Kochsalzmischung wird in einem Glaskolben mit der Schwefelsäuremischung versetzt; nach dem Umschütteln beginnt alsbald eine gleichmäßige und anhaltende Entwicklung von Chlorgas, die durch gelindes Erwärmen verstärkt werden kann. Auch durch Erwärmen von 1000 cem roher Salzsäure mit 180—200 g gepulvertem Kaliumdichromat auf dem Wasserbade erhält man einen sehr gleichmäßigen Chlorstrom. Von anhängendem Chlorwasserstoff wird das Chlor durch Waschen mit gesättigter Lösung von Kaliumpermanganat befreit; durch Kalziumchlorid oder durch Schwefelsäure kann es getrocknet werden.

<sup>1)</sup> M. Berthelot Bl. [3 sér] 5, 576.

<sup>2)</sup> H. Erdmann und H. v. d. Smissen A. 361, 87. 1 kg Hydrür kostet 8 M. 50 Pf. und entwickelt 1037 l Wasserstoff.

Zur Entwicklung im Kippischen Apparat verwendet man Würfel, die man aus einem Teile gebranntem Gips, drei Teilen bestem Chlorkalk und so viel Wasser erhält, daß beim Durcharbeiten eine feuchte Masse entsteht. Die Masse wird zu Würfeln geformt, mit denen der Apparat beschiekt werden kann. Zur Entwicklung verwendet man ein Gemisch gleicher Teile roher Salzsäure und Wasser. Das so dargestellte Chlorgas enthält Kohlenoxyd (Erdmann).

Sauerstoff bereitet man durch Erhitzen eines Gemenges aus 100 g Kaliumchlorat und 5 g fein gepulvertem, vorher ausgeglühtem Braunstein in einer Retorte, die davon höchstens zur Hälfte gefüllt sein darf, mit einer großen Gaslampe. Sobald die Luft aus der Retorte getrieben ist, sammelt man das der Ableitungsröhre entströmende Gas in einem mit Wasser gefüllten Gasometer. Das Gas kann Spuren Kohlendioxyd, auch Chlor enthalten. Zur Reinigung wird es mit Kalilauge von 1,27 spezifischem Gewicht gewaschen, dann über Natronkalk, Schwefelsäure und zuletzt über Kalziumchlorid geleitet.

Das den käuflichen Bomben entnommene Gas soll nach Lassar-Cohn frei von Kohlenstoffverbindungen sein.

Über Ozon siehe den von Dr. Langheld bearbeiteten Abschnitt.

Kohlenoxyd, CO, stellt man dar durch anfangs stärkeres, später gemäßigtes Erhitzen von 100 g kristallisierter Oxalsäure mit 600 g konzentrierter Schwefelsäure in einem Rundkolben. Das sich entwickelnde Gas befreit man von dem mitgebildeten Kohlendioxyd durch zwei mit 33-prozentiger Kalilauge gefüllte Waschflaschen und sammelt es dann in einem Gasometer über Wasser. Das Gas wird erst dann gesammelt, wenn es luftfrei ist, d. h. wenn eine im Reagierglase über Wasser gesammelte Probe beim Anzünden nicht verpufft, sondern ruhig verbrennt.

Oder man erhitzt 500 g bei 150° geschmolzen gewesene Zitronensäure (erbsengroße Stücke) in einem 5 l-Kolben mit 550 ccm reiner Schwefelsäure auf dem Wasserbade und mäßigt das Aufschäumen der Mischung durch öfteres Umschwenken. Das so erhaltene Gas enthält, wenn nicht zu lange oder zu stark erhitzt wird, nur Spuren Kohlendioxyd, die durch Kali leicht entfernt werden können. Getrocknet wird das Gas durch Kalziumchlorid oder durch Schwefelsäure.

Kohlenoxyd wirkt stark giftig, es ist daher bei allen Arbeiten damit vorsichtig jedes Einatmen des Gases sorgfältig zu vermeiden.

Kohlendioxyd, CO<sub>2</sub>, wird in der Regel im Kippischen Apparat aus Marmor und einem Gemische gleicher Teile roher Salzsäure und Wasser entwickelt. Soll das Gas luftfrei sein, so kocht man die Marmorstücke mit Wasser aus, bevor man sie in den Apparat tut, oder man entwickelt das Gas aus Stücken eines geschmolzenen Gemenges gleicher Moleküle Kalium- und Natriumkarbonat im Kippischen Apparat mit verdünnter Schwefelsäure. Zum Waschen des Kohlendioxyds benutzt man Wasser, zum Trocknen Schwefelsäure oder Phosphorperoxyd.

Chlorwasserstoff, HCl, entwickelt man am besten in einem Kippischen Apparat aus Stücken von sublimiertem Ammoniumchlorid mit konzentrierter Schwefelsäure. Das Gas kann mit wenig Wasser gewaschen und dann wieder mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet werden. Auch beim Erwärmen von zehn Teilen Kochsalz mit einer erkalteten Mischung von drei Teilen Wasser mit 18 Teilen konzentrierter Schwefelsäure entweicht ein gleichmäßiger Strom von Chlorwasserstoffgas.

Salpetrige Säure,  $\text{HNO}_2$ , entsteht durch Einleiten von Stickstoffsesquioxyd,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , in Wasser; man nennt das Sesquioxyd daher auch salpetrig-saures Gas. Es wird erhalten durch Erwärmen beliebig großer Mengen etwa haselnußgroßer Stücke Arsensäure mit Salpetersäure von 1,31 spezifischem Gewichte in einem Rundkolben. Die Gase greifen Kork oder Kautschuk stark an, man vermeidet daher längere Leitungen durch Gummischläuche und läßt erforderlichenfalls die durch Kautschuk zu verbindenden Glasrohre dicht aneinanderstoßen. Von mitgerissener Salpetersäure werden sie durch Waschen mit möglichst wenig konzentrierter Natriumnitritlösung befreit; zum Trocknen dient ein Rohr mit Kalziumnitrat, an das sich ein solches mit Phosphorpentoxyd anschließt. Meist wird das Gas ungetrocknet und sogar ungewaschen verwendet.

Schwefeldioxyd,  $\text{SO}_2$ , bildet, in Wasser geleitet, schweflige Säure. Das Gas wird meist käuflich in Druckflaschen bezogen. Man kann es im Kippschen Apparat aus Natriumbisulfit (in Stücken) und Schwefelsäure gewinnen. Am besten stellt man es her durch Erhitzen eines Überschusses von Kupferspänen mit konzentrierter Schwefelsäure in einem Rundkolben über der Gaslampe. Es wird mit wenig Wasser oder konzentrierter Bisulfitlauge gewaschen und kann durch Schwefelsäure getrocknet werden.

Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , gewinnt man in kleinen Mengen am besten durch schwaches Erwärmen der käuflichen etwa 30prozentigen Lösung. Das entwickelte Gas kann durch Ätzkalk in Stücken getrocknet werden. Zur Darstellung größerer Mengen Ammoniak mischt man in einem Glaskolben vier Teile gepulvertes Ammoniumchlorid mit dem trocknen Kalkhydrat, das aus fünf Teilen Ätzkalk bereitet ist, fügt dann dem Gemische noch so viel Wasser zu, daß Klumpen gebildet werden und erhitzt den Kolben im Sandbade. Das sich entwickelnde Ammoniakgas wird zuerst mit wenig Kalkmilch, dann mit etwas Wasser gewaschen. Bei starkem Gebrauche von Ammoniakgas empfiehlt sich die Beschaffung des Gases in Stahlflaschen.

---

# Sublimation

bearbeitet von

**Dr. S. Lindenbaum,**

Assistenten am organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Charlottenburg.

(Mit 6 Abbildungen.)

## Allgemeines.

Das Wesen der Sublimation besteht darin, daß man eine feste Substanz durch Erhitzen vergast und die Dämpfe sich wieder zu kristallinischer Form verdichten läßt. Die Sublimation wird weit seltener zur Reinigung fester organischer Körper herangezogen als andere Methoden, besonders die Umkristallisation, jedoch mit Unrecht. Denn sie ist in vielen Fällen die eleganteste aller Reinigungsmethoden; ohne Verwendung eines Lösungsmittels und daher mit dem geringsten Substanzverlust erhält man den gewünschten Stoff trocken und kristallisiert sowie von unsublimierbaren Substanzen getrennt. Von großem Werte ist sie besonders da, wo große Schwerlöslichkeit der Substanz oder ihr über der Zersetzungstemperatur liegender Siedepunkt andere Methoden ausschließen. Der Grund für die seltene Benutzung der Sublimation dürfte wohl darin zu suchen sein, daß zu ihrer Ausführung immer ein mehr oder weniger komplizierter Apparat benötigt wird, der nicht stets gleich zur Hand ist. Nach Kempf<sup>1)</sup> sind folgende Anforderungen an einen guten Sublimationsapparat zu stellen:

1. Er muß so konstruiert sein, daß ein Zurückfallen der sublimierten Substanz in den Heizraum völlig ausgeschlossen ist;
2. er muß es ermöglichen, im Vakuum, gegebenenfalls sogar im Vakuum des Kathodenlichts zu arbeiten;
3. er muß bequem in seine einzelnen Teile zerlegt werden können.

Daß die Sublimation organischer Stoffe auch nach anderer Richtung von großer Bedeutung sein kann, zeigen die Arbeiten von Nestler<sup>2)</sup> und Frank<sup>3)</sup>, welche sie zur Untersuchung bestimmter Nahrungs- und Genußmittel, z. B. von Tee, mit Erfolg heranzogen.

<sup>1)</sup> Ch. Z. 30, 1250 (1906).

<sup>2)</sup> Z. Unters. Nabr.-Genußm. 4, 289; 6, 408; C. (1903) I, 1431.

<sup>3)</sup> Ebenda 6, 880; C. (1903), II, 1138.

## 1. Sublimation unter gewöhnlichem Druck.

### Die einfachsten Apparate.

Eine der ältesten und einfachsten Vorrichtungen beschreibt Goup-Besanez<sup>1)</sup>, welche fast identisch mit einem von Kolbe<sup>2)</sup> zum Trocknen vorgeschlagenen Apparat ist. Zwei gleich große Uhrgläser werden aufeinander abgeschliffen und durch eine Messingklammer zusammengehalten; zwischen beide legt man eine passend geschnittene Scheibe Filtrierpapier. Beim Erhitzen in einem Luft- oder Sandbad werden die Dämpfe der im unteren Uhrglase befindlichen Substanz gewissermaßen durch die Papierscheidewand filtriert und verdichten sich an dem oberen Uhrglas zu Kristallen; dabei kann das obere Uhrglas mit einem Kühlnetz bedeckt und durch Auftropfen von Äther gekühlt werden. Man kann den ganzen Vorgang gut verfolgen, und etwa zurückfallende sublimierte Substanz fällt auf die Papierscheibe.

Das obere Uhrglas läßt sich auch durch einen Trichter ersetzen, der einen etwas geringeren Durchmesser als das Glas hat; das Trichterrohr verschließt man mit Watte.

Kleine Mengen Substanz lassen sich nach Schützenberger<sup>3)</sup> oft zweckmäßig aus einem breiten, 5—6 cm hohen Porzellantiegel sublimieren, den man mit einer Scheibe Filtrierpapier und dann mit seinem Deckel verschließt und im Sandbad erhitzt.

#### a) Sublimation unter Durchleiten eines indifferenten Gasstroms.

Da viele Substanzen sich bei höherer Temperatur leicht zersetzen, so ist es bei solchen vorteilhaft, das Sublimat möglichst schnell dem Bereich der hohen Temperatur zu entziehen.

Dies erreichte schon Liebig<sup>4)</sup> bei der Darstellung von Pyrogallol durch Sublimation von Gallussäure dadurch, daß er ein Gemenge von letzterer mit Bimsstein in eine tubulierte Retorte brachte und während des Erhitzens auf einem Sandbade durch ein in den Tubus eingesetztes Rohr Kohlensäure leitete. Er erzielte dabei eine recht hohe Ausbeute.

Eine andere Vorrichtung benutzte B a e y e r<sup>5)</sup> zur Reinigung des Methyl-oxyanthrachinons. Er brachte die Substanz auf den Boden eines kleinen weiten Becherglases und setzte in das letztere einen mit niedrigen Füßen versehenen Glasdreifuß ein, auf dem eine die Wand des Glases berührende Filtrierpapierscheibe ruhte. Das Becherglas wurde mit einer gleichen mit einem Trichter bedeckten Scheibe verschlossen. Durch den Trichterhals und die Filterscheiben wurde ein Glasrohr bis fast zum Boden des Gefäßes geführt und, während letzteres auf dem Sandbad stark und rasch erhitzt wurde, ein starker Kohlensäurestrom durch das Rohr geleitet. Das Sublimat befand sich zwischen den Filterscheiben und im Innern der Trichterwandung.

<sup>1)</sup> A. 93, 265 (1855).

<sup>2)</sup> Handw. der reinen u. angew. Ch., Sppl., 425.

<sup>3)</sup> Traité de chimie générale I, 44 (1880).

<sup>4)</sup> A. 101, 49 (1857).

<sup>5)</sup> A. 202, 164 (1880).

## b) Sublimation mit Kühlung.

Die erste Sublimationsvorrichtung mit Wasserkühlung gibt Landolt<sup>1)</sup> an. Sie besteht aus einer ca. 150 mm langen und 18 mm weiten, unten geschlossenen Röhre aus dünnem Platinblech, welche oben einen von zwei Glasröhren durchsetzten Stopfen trägt. Durch die längere, tief hineinragende wird kaltes Wasser ein-, und durch die andere ausfließen gelassen. Beim Eintauchen des Apparates in einen weithalsigen Kolben, in welchem die zu sublimierende Substanz erhitzt wird, setzt sich diese an das Platinrohr an und kann nach dem Herausziehen leicht abgelöst werden.

Einen dem Landoltschen ähnlichen Apparat benutzte Hertkorn<sup>2)</sup> zum Sublimieren größerer Mengen von Jod. Das Kühlgefäß bestand aber hier aus Glas, ebenso wie bei dem von Nicolaysen<sup>3)</sup> beschriebenen, der im übrigen auch dem Landoltschen analog ist.

Einen wesentlich anders gebauten, sehr zweckmäßigen Apparat, der besonders für leicht schmelzbare Substanzen geeignet ist, empfiehlt Brühl<sup>4)</sup>. Er besteht aus einer kreisförmigen, flachen Dose (Abb. 168) aus vernickeltem Messingblech, welche in der Mitte einen zur Aufnahme eines Tiegels aus gut leitendem Metall (Kupfer oder Platin) bestimmten Ausschnitt von der Gestalt eines abgestumpften Kegels, dessen Basis nach unten gerichtet ist, und an der Peripherie, gegentüber liegend, zwei

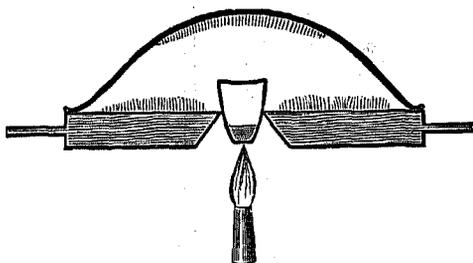


Abbildung 168.  
Sublimationsapparat von Brühl.

angelötete Schlauchspitzen besitzt, um kaltes Wasser durch das Kästchen leiten zu können. Letzteres wird mit einer am Rande abgeschliffenen Glasschale bedeckt. Der ganze Apparat ruht auf einem Dreifuß. Der Tiegel, in dem sich die Substanz befindet, wird mit einer kleinen Flamme erhitzt. Wählt man die Glasschale ziemlich flach, so kondensiert sich nur wenig an derselben, und fast das ganze Sublimat setzt sich auf den gekühlten Boden, den man übrigens, um die direkte Berührung der Substanz mit Metall zu vermeiden, noch mit einer dünnen, passend durchlochten Glasplatte bedecken kann. Bei der Raschheit der Operation kann selbst mit einem kleinen Apparat, dessen Durchmesser ca. 15 cm und Höhe 1,5 cm beträgt, und dessen oberer Tiegelausschnitt ca. 3 cm weit ist, eine bedeutende Menge Substanz in kurzer Zeit verarbeitet werden. Auch zu fraktionierter Sublimation ist der Apparat geeignet.

## c) Sublimation bei erhöhtem Druck.

Daß auch ein Sublimieren unter Druck möglich ist, zeigte Tollens<sup>5)</sup>. Er sublimierte Trimethylenoxyd in zugeschmolzenen Röhren, welche mittels Asbest so in die eisernen Röhren des Erhitzungsapparates gepackt wurden, daß der Inhalt sich innerhalb, das leere Ende der Röhre außerhalb befanden, worauf er langsam auf 180—185° erhitzte.

<sup>1)</sup> B. 18, 57 (1885).

<sup>2)</sup> Ch. Z. 16, 795 (1892).

<sup>3)</sup> Ch. Z. 25, 1031 (1901); C. (1902), I, 1.

<sup>4)</sup> B. 22, 238 (1889).

<sup>5)</sup> B. 15, 1830, (1882).

## 2. Sublimation im luftverdünnten Raum.

Die Sublimation bei gewöhnlichem Druck ist oft von tiefgehender Zerstörung der Substanz begleitet und daher nur unter großen Verlusten ausführbar. Die Schuld daran trägt die hohe Temperatur, und es ist daher äußerst wertvoll, daß wir durch Verminderung des Druckes instande sind, ähnlich wie den Siedepunkt auch die Sublimationstemperatur herabzusetzen.

Die erste Mitteilung über Sublimation im Vakuum rührt wohl von Sommaruga<sup>1)</sup> her. Da es ihm nicht gelang, Indigo nach einer der bis dahin bekannten Methoden gut und ohne viel Verlust zu reinigen, so brachte er gut vorgereinigtes Indigo in langhalsige und ziemlich dickwandige Glasballons von ca. 70—80 cm Inhalt, evakuierte dieselben auf ca. 30—40 mm und erhitzte sie hoch in einem Bade aus Wood'schem Metall. So gelang es ihm, beliebige Quantitäten von Indigo zu sublimieren.

Volhard<sup>2)</sup> reinigte Brenzschleimsäure durch Sublimation, indem er die rohe Säure einfach zwischen Asbestpfropfen in ein Glasrohr brachte, welches

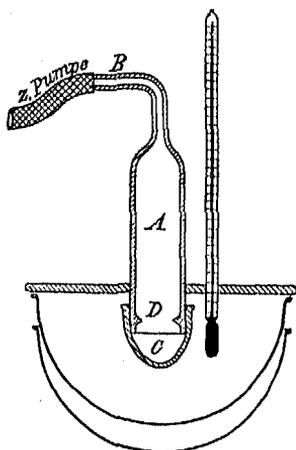


Abbildung 169.  
Sublimationsapparat von Riiber.

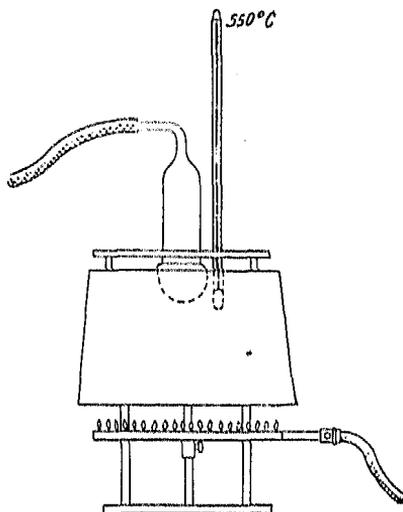


Abbildung 170.  
Sublimationsapparat von Riiber mit dem Lother Meyer'schen Luftbad.

in einem Luftbade erhitzt wurde. Das eine Ende des Rohres stand mit einer Vorlage und der Pumpe in Verbindung, während das andere Ende ein mit Quetschhahn versehenes Röhrchen trug, durch welches trockene Luft eintrat.

Einen komplizierten Apparat für die Vakuumsublimation beschreibt Aretowsky<sup>3)</sup>. Er benutzte ihn zur Bestimmung der Flüchtigkeit des roten Phosphors, doch ist derselbe vielleicht auch für organische Substanzen anwendbar.

Sehr brauchbar und einfach ist der Sublimationsapparat von Riiber<sup>4)</sup>. Er ist ganz aus Glas gefertigt und besteht aus einem vertikalen Glaszylinder A (Abb. 169), welcher oben durch das Rohr B mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht und unten mittels eines angeschliffenen gläsernen Töpfchens C

<sup>1)</sup> A. 195, 305 (1879).

<sup>2)</sup> A. 261, 380 (1891).

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. 12, 225 (1896).

<sup>4)</sup> B. 33, 1655 (1900).

verschlossen werden kann. Behufs Sublimation füllt man die Substanz in das Töpfchen, legt eine Asbestplatte *D* in den unteren Teil des Zylinders *A* lose ein, verschließt den Zylinder mittels des Töpfchens und erhitzt das Ganze unter Evakuieren entweder in zwei eisernen Schalen (Abb. 169), deren obere mit einer Asbestplatte bedeckt ist, oder zweckmäßiger in dem vortrefflichen *Lothar Meyerschen*<sup>1)</sup> Luftbad (Abb. 170).

Steigert man nun allmählich die Hitze, so entwickeln sich bei einer bestimmten Temperatur Dämpfe, die in dem kälteren Zylinder *A* sich meist zu Kristallen verdichten.

Ein Kunstgriff, der darin besteht, daß der Schliff des Töpfchens an den Zylinder nicht ganz dicht gemacht ist, befördert die Sublimation, indem durch den Schliff eine kleine Menge heißer, stark verdünnter Luft dauernd über die Substanz gesaugt wird, sich mit den Dämpfen derselben sättigt und die Substanz wieder in den kälteren Teilen des Apparates abgibt, wodurch die Sublimation ermöglicht wird, auch wenn die Spannung der Dämpfe des benutzten Stoffes weit unter dem angewandten Druck liegt.

In diesem Apparat gelingt nicht nur mit Leichtigkeit die Sublimation solcher Substanzen, wie Indigo, Monobrom- und Dibrom-Chinizarin<sup>2)</sup> usw., die bei den gewöhnlichen Sublimationsverfahren sich nur schwer und unter großen Verlusten sublimieren lassen, sondern auch die Trennung zweier Substanzen von verschiedener Flüchtigkeit, indem man die Temperatur so wählt, daß schon die eine, dagegen noch nicht die andere sublimiert, was sich in dem Glasapparat sehr gut sehen läßt. Ferner läßt sich die Sublimationstemperatur gut bestimmen. Bei geeigneter Anordnung kann man nicht allein die Farbe der Dämpfe, sondern auch spektroskopisch deren Absorption untersuchen.

Auch kann man durch Wägen des ganzen Apparates und des unteren Töpfchens vor und nach der Sublimation die weggeführten flüchtigen Produkte, den unsublimierbaren Rückstand und die sublimierte Menge bestimmen.

Der Apparat hat sich auch zum Trocknen und zum Bestimmen von Kristallisationswasser, -alkohol, -benzol, -Schwefelkohlenstoff und Brom<sup>3)</sup> gut bewährt. Sollte die oxydierende Wirkung des Luftstroms die Anwendung eines indifferenten Gases wünschenswert machen, so läßt sich das durch eine kleine Änderung leicht erreichen.

Der am meisten benutzte Sublimationsapparat hat einen inneren Durchmesser von 25 mm, wiegt ca. 80 g und genügt für 1—4 g Substanz; mit einem größeren Apparat von ca. 60 mm Weite wurden 13 g Indigo in drei Stunden sublimiert.

Nach *Sekworzow*<sup>3)</sup> hat der Apparat von Riiber den Nachteil, daß das Sublimat bei kleinen Mengen schwer zu sammeln ist. Ein von ihm angegebener Sublimationsapparat soll diesen Übelstand beseitigen. Er besteht aus

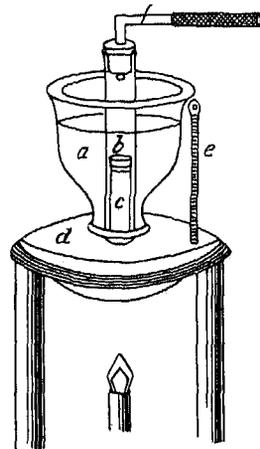


Abbildung 171.  
Sublimationsapparat v. Sekworzow.

<sup>1)</sup> B. 16, 1087 (1888); 22, 879 (1889).

<sup>2)</sup> B. 33, 1658 (1900).

<sup>3)</sup> Z. Ang. 20, 109 (1907). — C. (1907), I, 1005.

einer Glasglocke mit Tubus *a* (Abb. 171), in deren Öffnung ein Reagenzrohr *b* befestigt wird; die Glocke selbst dient, nach oben gekehrt, als Kühler. Das Ende des Reagenszylinders geht durch einen Kork und wird in ein Bad *d* gebracht. Auf den Boden des Reagenzrohrs kommt ein Röhrchen *c*, welches die zu sublimierende Substanz enthält; dasselbe wird mit einem porösen Kork *e* (Kreide, ungebranntes Tonplättchen) oder Pergamentpapier verschlossen. Der äußere Reagenszylinder wird mit einem Kork, durch den eine gebogene Glasröhre geht, verschlossen; durch letztere wird der Apparat evakuiert. Je nach der gewünschten Temperatur, welche durch das Thermometer *f* kontrolliert wird, wird das Bad *d* mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt. In die Glasglocke wird zur Kühlung Wasser, Eis oder eine Kältemischung gebracht.

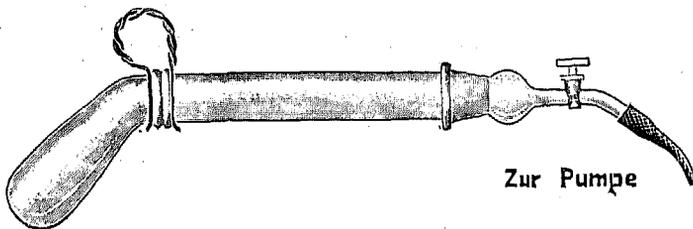


Abbildung 172. Sublimationsapparat von Kempf.

Der Apparat kann auch zur Sublimation unter gewöhnlichem Druck gebraucht werden; in diesem Falle wird an die zum Evakuieren dienende Glasröhre ein Chlorkalziumrohr angeschlossen.

Einen dem Riiberschen ähnlichen und auch äußerst handlichen Sublimationsapparat hat Kempf<sup>1)</sup> empfohlen und in jüngster Zeit<sup>2)</sup> noch etwas verbessert. Der verbesserte Apparat sei hier wiedergegeben. Er ist ganz aus Jenaer Geräteglas gefertigt und besteht aus drei Teilen (Abb. 173), die durch zwei gut schließende Glasschliffe miteinander verbunden sind, nämlich einem birnförmigen, schräg nach unten gerichteten Gefäß zur Beschickung mit dem

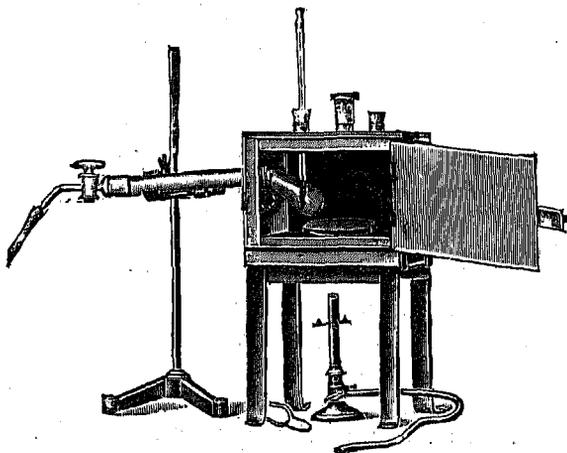


Abbildung 173. Sublimationsapparat von Kempf mit Luftbad.

<sup>1)</sup> B. 39, 3722 (1907). — Ch. Z. 30, 1250 (1906). — C. (1907) I, 33.

<sup>2)</sup> Bezugsquelle: Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin.

Sublimationsgut, einem weiten, horizontalen Rohr zur Aufnahme des Sublimats und einer abschließenden Haube mit Hahnrohr. Eine zopfartig geflochtene Klammer aus Messingdraht hält die Birne am Apparat fest, auch wenn dieser nicht evakuiert ist.

Zum Gebrauch wird der birnförmige Teil bis einschließlich zum Schliff in die passend geschnittene seitliche Öffnung eines gewöhnlichen Luftbades eingesetzt und das letztere nach dem Evakuieren des Apparates erhitzt. Um bei einer höheren Temperatur sublimieren zu können, als sie sich in einem gewöhnlichen Luftbade erreichen läßt, empfiehlt es sich, einen Trockenschrank zu verwenden, der an seiner Bodenfläche eine Öffnung und über dieser in einiger Entfernung ein Eisenblech besitzt (Abb. 173) eine Einrichtung, die im Prinzip den Siedblechen nach v. Babo und den Luftbädern nach Jung h a h n analog ist. Ohne daß die Flamme direkt den Sublimationsapparat trifft, kann man auf diese Weise leicht eine Temperatur von ca. 500° erreichen.

Der Schliff an der Birne wird, da er mit erhitzt wird und also nicht eingefettet werden kann, mit Graphit eingerieben, was einfach durch Bestreichen mit einem mittelharten Bleistift geschieht.

Der birnförmige Teil des Apparates kann auch zugleich als Reaktionsraum bei chemischen Prozessen dienen, bei denen aus schwer flüchtigen Ausgangsstoffen ein leicht sublimierbares Reaktionsprodukt entsteht, z. B. bei der Darstellung mancher Säureanhydride durch Erhitzen der zugehörigen Säuren mit Phosphorpentoxyd. So gelang es K e m p f, in dem Apparat mit Leichtigkeit Maleinsäureanhydrid aus Maleinsäure darzustellen<sup>1)</sup>.

### 3. Sublimation im absoluten Vakuum.

Die umfassenden Versuche, welche K r a f f t<sup>2)</sup> über Siedetemperaturen beim Vakuum des Kathodenlichts mit Hilfe der v. Baboschen Wasserquecksilberluftpumpe ausgeführt hat, zeigten, daß im absoluten Vakuum ein nochmaliges starkes und scharfes Sinken der Siedepunkte erreicht wurde im Vergleich mit den Zahlen, welche bisher meist unter Drucken von 10—15 mm an der Wasserluftpumpe erhalten wurden.

Es war vorauszusehen, daß zahlreiche hochschmelzende Körper in einem fast vollständigen Vakuum nicht mehr schmelzen, sondern unmittelbar sublimieren würden; und Versuche mit einer Anzahl aromatischer und heterozyklischer Verbindungen<sup>3)</sup> bestätigten diese Vermutung auch. So gelang es K r a f f t, die Sublimationspunkte im absoluten Vakuum für mehrere schwer flüchtige Kohlenwasserstoffe wie Anthrazen, Phenantren, Reten und Chrysen, sowie für Alizarin, einige Säuren und Phenole, ferner für heterozyklische Verbindungen wie Kaffein, Theobromin, Antipyrin leicht und scharf zu bestimmen. Dabei erwies es sich als empfehlenswert, zwischen dem Siedepapparat nebst Vorlage und der Luftpumpe ein Absorptionsgefäß einzuschalten. Ist nämlich eine Substanz nicht ganz trocken und rein, so ist es oft schwierig oder unmöglich, das große Vakuum des Kathodenlichts zu erreichen. — Sehr wertvoll ist die Sublimation im großen Vakuum zur Untersuchung von Alkaloiden. Namentlich langsame Sublimation,

<sup>1)</sup> B. 39, 3722 (1907).

<sup>2)</sup> B. 28, 2588 (1895). — B. 29, 1816 (1896).

<sup>3)</sup> B. 29, 2240 (1896).

die oft schon bei tiefer Temperatur beginnt, dürfte in Fällen, wo normale rapide Verdampfung wegen Zersetzlichkeit der reinen oder unreinen Substanz nicht mehr eintreten kann, häufig von Wert sein, wie Krafft dies am Chinin zeigte.

Die Ermittlung von Sublimationstemperaturen im absoluten Vakuum ist nicht immer mit derselben Sicherheit auszuführen wie diejenige von Siedepunkten. Denn nur bei letzterer bleibt die Kugel des Thermometers stets frei, während sie sich bei Sublimationen leicht mit einer Kruste des Sublimats bedeckt, was die Erkennung der Sublimationstemperatur erschwert. Ferner läßt sich der Gang des Versuchs bei Destillationen durch Beobachtung der Destillatmenge mit voller Sicherheit regulieren, was bei Sublimationen schwieriger ist, bei einiger Übung aber ebenfalls erreicht werden kann. (Vgl. auch den von Herrn Hansen bearbeiteten Abschnitt über den Siedepunkt bei absolutem Vakuum.)

---

# Bestimmung des Schmelzpunktes <sup>1)</sup>

bearbeitet von

**Dr. S. Lindenbaum,**

Assistenten am organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Charlottenburg.

(Mit 14 Abbildungen.)

## Allgemeines.

Obwohl jede organische Substanz im allgemeinen bei einer bestimmten Temperatur aus dem festen in den flüssigen bzw. aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand übergeht, so wird es sich in diesem Kapitel doch wesentlich nur um bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper handeln. Bei letzteren ist die Bestimmung des Schmelzpunktes die am häufigsten ausgeführte Operation, um einen Körper zu charakterisieren, ihn hinsichtlich seiner Reinheit oder Identität mit bereits bekanntem oder auf andere Weise dargestelltem Material zu prüfen.

Hinsichtlich des Schmelzens organischer Substanzen ist zu unterscheiden zwischen solchen, welche einen wirklichen Schmelzpunkt zeigen, d. h. bei Erniedrigung der Temperatur wieder, ohne sich zersetzt zu haben, fest werden, und solchen, welche sich beim Schmelzen vollständig zersetzen und meist in harzige oder teerige Bestandteile übergehen. Die Substanzen der ersten Art zeigen in der Regel den schärfsten Schmelzpunkt, der bei den üblichen Bestimmungsmethoden innerhalb eines halben oder ganzen Grades liegt; doch können auch die Substanzen der zweiten Art einen recht charakteristischen „Zersetzungspunkt“ zeigen. Schließlich gibt es auch eine große Anzahl von Körpern, deren Zersetzung beim Schmelzen nicht vollständig und unkontrollierbar ist, sondern in einer ganz bestimmten Richtung verläuft, sei es durch Abspaltung von Wasser (Kristallwasser oder Anhydridbildung), von anderen Kristallflüssigkeiten wie Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform usw., oder von Kohlensäure, Ammoniak, Hydrazin usw. Solche Verbindungen schmelzen häufig bei einer bestimmten Temperatur, um gleich darauf wieder zu erstarren und bei einer höheren Temperatur noch einmal zu schmelzen. Entweder müssen dieselben (bei Kristallflüssigkeiten) vor der Schmelzpunktsbestimmung getrocknet werden, oder die Zersetzungserscheinung bedarf eines besonderen Studiums.

Da der Schmelzpunkt bei reinen Substanzen meist scharf ist, so kann man eine Substanz dadurch auf Rein-

<sup>1)</sup> Vgl. im Anhang die Tabellen von Rimbach, B. 22, 3072 (1889).

heit untersuchen, daß man eine Probe derselben einer nochmaligen Reinigung unterzieht, wobei dann der Schmelzpunkt konstant bleiben muß. Geschieht dies durch Umkristallisieren, so ist es häufig von Vorteil, das Lösungsmittel zu wechseln, doch darf letzteres natürlich keine chemische Veränderung der betreffenden Substanz verursachen. So kommt es vor, daß bei wiederholtem Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittel der Schmelzpunkt immer weiter herabgedrückt wird, welche Erscheinung wohl auf eine fortschreitende minimale Zersetzung zurückzuführen ist; in solchem Falle muß man nach anderen Kristallisationsmitteln suchen. Bei Chlorhydraten von Amidosäuren ist durch einfaches Umkristallisieren aus Alkohol eine partielle Veresterung beobachtet worden<sup>1)</sup>.

Andererseits gibt es auch Fälle von Dimorphie, indem ein Körper nach dem Kristallisieren aus einem gewissen Lösungsmittel einen bestimmten Schmelzpunkt, bei weiterem Umkristallisieren aus einem anderen Lösungsmittel einen um einige Grade verschiedenen Schmelzpunkt und bei wiederholtem Umkristallisieren aus dem ersten Mittel auch wieder den ersten Schmelzpunkt zeigt.

Guth<sup>2)</sup> beobachtete einen doppelten Schmelzpunkt beim Tristearin. Dasselbe zeigte kristallisiert nur einen Schmelzpunkt (71,5°), geschmolzen und wieder erstarrt schmolz es erst bei 55° und dann bei 71,5°. Der Verfasser ist der Ansicht, daß die geschmolzene und rasch erstarrte Substanz noch nicht kristallisiert, sondern in einem metastabilen Zustand ist. Bei Wärmezufuhr geht dieselbe in den stabilen Zustand über, wobei so viel Wärme frei wird, daß kleine Substanzmengen dadurch vollständig zum Schmelzen gebracht werden, die dann wieder erstarren, um beim abermaligen Erreichen der Schmelztemperatur neuerdings zu schmelzen.

Geringe Verunreinigungen drücken im allgemeinen den Schmelzpunkt herab, ohne daß letzterer unscharf zu sein braucht; die Verunreinigungen können dabei so minimal sein, daß sie beispielsweise keinen Einfluß auf die Analyse der Substanz ausüben. Es gelingt auch häufig sehr schwer, diese Verunreinigungen durch weitere Reinigung, etwa durch Umkristallisieren, zu entfernen, und man kann gezwungen sein, zu ihrer Beseitigung einen großen Umweg einzuschlagen, beispielsweise bei einer Säure durch Reinigung über ein Salz oder einen Ester, bei einem Phenol über das Acetylprodukt, bei einer Base über die Jodmethylatdoppelverbindung usw.

Liegen dagegen größere Mengen von Verunreinigungen, wie bei einem Substanzgemisch, vor, so wird der Schmelzpunkt nicht nur herabgedrückt, sondern er ist auch unscharf, er erstreckt sich über ein großes Schmelzintervall, indem die Substanz erst zusammensintert, dann zu einer trüben Flüssigkeit schmilzt, welche sich erst bei weiterem Erhitzen klärt.

Daß Verunreinigungen den Schmelzpunkt erhöhten, ist seltener beobachtet worden<sup>3)</sup>.

Über den Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt ist nicht viel bekannt, doch scheint demselben keine große Bedeutung zuzukommen. Negreanu<sup>4)</sup> hat empirisch folgendes Gesetz gefunden: Das Ver-

<sup>1)</sup> Salkowski, B. 28, 1922 (1895).

<sup>2)</sup> Z. B. 44, 78 (1903). — C. (1903) I, 134.

<sup>3)</sup> Wallach, B. 25, 919 (1892).

<sup>4)</sup> Bulet, 14, 457. — C. 1906, I, 116.

hältnis der absoluten Schmelztemperaturen eines festen Stoffes bei zwei verschiedenen Drucken ist konstant und unabhängig von der Natur des Stoffes. Danach kann man die Abhängigkeit des Schmelzpunktes jedes Stoffes vom Druck berechnen, wenn man sie für einen einzigen kennt.

Über Identitätsbestimmung mittels des Schmelzpunktes s. S. 12.

### 1. Die Methoden der Schmelzpunktsbestimmung.

Die idealste Methode der Schmelzpunktsbestimmung wäre jedenfalls die von Landolt<sup>1)</sup> angewandte, welche in der Beobachtung des Schmelz- und Erstarrungspunktes durch direktes Eintauchen des Thermometers in die halb geschmolzene, halb feste Masse des zu untersuchenden Körpers besteht. Diese Methode, welche nach Landolt die einzig genauen Resultate liefert, ist nicht allgemein anwendbar, da zu ihrer Ausführung mindestens 20 g Substanz erforderlich sind und dem Organiker nur in den seltensten Fällen derartige Mengen Materials zur Verfügung stehen.

Die gebräuchlichste Methode ist die der Schmelzpunktsbestimmung im Kapillarröhrchen (Schmelzpunktsröhrchen) und besitzt im direkten Gegensatze zu der Landolt'schen Methode den Vorteil, daß sie schon mit minimalen Mengen von Substanz ausführbar ist. Solche Röhrchen werden hergestellt, indem man ein ca. 5 mm weites Glasrohr zu einem 1 mm weiten Röhrchen auszieht, letzteres in der Mitte abschmilzt und den dem engen Röhrchen benachbarten Teil des nicht ausgezogenen Rohres wieder auszieht usw. (Abb. 174). An den mit Strichen bezeichneten Stellen werden die Röhrchen abgebrochen oder abgeschnitten und am engeren Ende zugeschmolzen. Zum Einfüllen der trockenen, fein pulverisierten Substanz taucht man das offene Ende des Röhrchens in das Pulver, läßt die dadurch aufgenommene Substanz durch Aufklopfen auf den Boden fallen und stampft sie mit Hilfe eines Glasfadens oder besser eines Platindrabtes zu einer ca. 2 mm hohen Schicht fest.

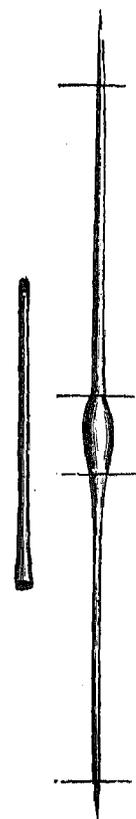


Abb. 174.  
Schmelzpunkts-  
röhrchen.

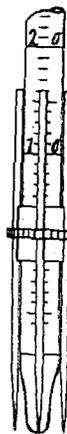


Abb. 176.  
Schmelzröhr-  
chenhalter von  
Lenz.

Zur Befestigung dieser Röhrchen am Thermometer kann man sich verschiedener Methoden bedienen. So kann man sie in primitivster Weise an ihrem oberen Teile mit einem Tropfen Schwefelsäure betupfen und an das Thermometer anlegen, an dem es durch Adhäsion haften bleibt. Besser ist schon die Befestigung mittels eines schmalen Kautschukringes, welche aber wieder den Nachteil hat, daß der Kautschuk von den Schwefelsäuredämpfen angegriffen wird und die Zersetzungsprodukte die Schwefelsäure des Bades bald dunkel färben. Am sichersten ist die Befestigung mit einem passend gebogenen Platinblechstreifen oder auch einfach mit einem Platin-

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 4, 357 (1889).

draht, wobei, um ein Herabrutschen des Drahtes zu verhüten, an das Thermometer nach Michael<sup>1)</sup> zweckmäßig 20–30 mm oberhalb der Kugel ein Glaspünktchen angeschmolzen wird, um welches der Draht geschlungen wird.

In neuerer Zeit hat Lenz<sup>2)</sup> einen Schmelzröhrchenhalter angegeben, bestehend aus einer federnden Metallspirale, welche über ein dünnes, zu einem Ring gebogenes Blech von ca. 30 mm Länge und 10 mm Höhe gespannt ist (Abb. 175, S. 193). Dieser Ring kann je nach der Dicke des Thermometers zusammengedrückt oder erweitert werden. Um den Röhrchen eine senkrechte Stellung zu geben, sind in das Blech drei Rillen gedrückt, die zur Aufnahme der Röhrchen dienen. Das Gerät ist zur Benutzung im Luftbad aus Neusilber, im Schwefelsäurebad aus Platiniridium hergestellt.

Hinsichtlich des Punktes, der beim Schmelzen einer Substanz in solchen Kapillarröhrchen als der eigentliche Schmelzpunkt zu betrachten ist, gehen die Ansichten auseinander. Die meisten Chemiker dürften wohl nach den Angaben von Hans Meyer<sup>3)</sup> den Moment beobachten, wo die Substanz nach der Meniskusbildung vollkommen klar und durchsichtig erscheint. Reissert<sup>4)</sup> dagegen hält den so gewonnenen Schmelzpunkt für zu hoch und beobachtet stets den Punkt des beginnenden Schmelzens; da die Temperatur im Innern der Kapillarröhre stets etwas niedriger ist als an den Wänden, so schmelzen die an der Glaswand haftenden Teilchen etwas früher als die im Innern befindlichen Anteile, und die Verflüssigung der ersten Anteile liegt eben der wahren Schmelztemperatur am nächsten. Reissert empfiehlt daher in schwierigen Fällen, die Kapillare nach dem Füllen durch Aufklopfen wieder zu entleeren und nur die an der Glaswand haftenden Teilchen zum Schmelzen zu bringen.

Interessant sind die Ausführungen Wegscheiders<sup>5)</sup> über diesen Punkt, welche in den Hauptzügen hier wiedergegeben seien. Er hält weder die eine noch die andere Ansicht über den eigentlichen Schmelzpunkt für ganz berechtigt, da die Bestimmung im Kapillarröhrchen überhaupt nicht zu einem Schmelzpunkt, sondern höchstens zu einem „Schmelzintervall“ führen könne, und zwar aus zwei Gründen. Erstens bestehen seiner Meinung nach Temperaturdifferenzen zwischen Thermometer und Substanz im Röhrchen, indem ersteres in der Regel wärmer sei als letztere, da ja die Schmelzpunkte im Kapillarröhrchen meist etwas zu hoch gefunden werden. Dieser Fehler kann dadurch möglichst vermieden werden, daß man bei Anwendung dünnwandiger Röhrchen 10–20° unterhalb des Schmelzpunktes langsam zu erhitzen beginnt und in der Gegend des Schmelzpunktes das Thermometer nur um wenige Zehntelgrade in einer Minute steigen läßt. So erhält man bei reinen Substanzen gut übereinstimmende Ergebnisse. — Eine zweite Ursache der Schmelzintervalle sei die, daß nur in den seltensten Fällen absolut reine Substanzen vorliegen. Solche „praktisch“ reinen, in Wirklichkeit aber unreinen Substanzen müssen immer Schmelzintervalle liefern, und zwar liegt der Schmelzpunkt der reinen Substanz meist unterhalb oder innerhalb, manchmal aber auch oberhalb des beobachteten Schmelzintervalls, so daß in manchen Fällen die Definition von Hans Meyer, in

<sup>1)</sup> B. 28, 1629 (1895).

<sup>2)</sup> Ber. deutsch. pharm. Ges. 15, 358. — C. (1906), I, 169.

<sup>3)</sup> Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen (1903), S. 44.

<sup>4)</sup> B. 23, 2241 (1890).

<sup>5)</sup> Ch. Z. 29, 1224 (1905). — C. (1906), I, 173.

anderen wiederum die von Reissert vorzuziehen ist; jedenfalls ist es notwendig, das beobachtete Schmelzintervall stets anzugeben.

Auch die Schnelligkeit des Erhitzens spielt eine gewisse Rolle. Bei unzersetzt schmelzenden Körpern erhält man jedenfalls dann am besten übereinstimmende Resultate, wenn man, wie schon oben bemerkt, in der Nähe des Schmelzpunktes recht langsam erhitzt. Anders aber ist es bei Substanzen, die unterhalb der Schmelztemperatur sich zu zersetzen beginnen, weil bei ihnen der beobachtete Schmelzpunkt der eines Gemisches der Substanz mit ihren Zersetzungsprodukten ist. Daher ist es hier ratsam, die Zersetzung durch rasches Erhitzen einzuschränken oder noch besser die Substanz in ein bereits auf wenige Grade unter dem Schmelzpunkt vorgewärmtes Bad einzusenken; jedenfalls sind in solchen Fällen genauere Angaben über die Schnelligkeit des Erhitzens und die Temperatur des Bades, bei der die Substanz eingeführt wurde, wünschenswert. Typische Beispiele für solche Substanzen sind die Hydrazone und Osazone<sup>1)</sup>.

Schließlich ist auch die Beschaffenheit der Kapillarröhrchen mitbestimmend für den Ausfall des Schmelzpunktes, da, wie Landolt<sup>2)</sup> festgestellt hat, in engen Röhrchen der Schmelzpunkt stets etwas höher als in weiten Röhrchen gefunden wird.

## 2. Apparate.

### a) Die einfachsten Schmelzpunktsapparate. (Apparate ohne Luftbad.)

Gewöhnlich nimmt man die Schmelzpunktsbestimmung in einem Schwefelsäurebade vor<sup>3)</sup>. Der einfachste Apparat, der auch wohl am häufigsten Verwendung findet und für die Arbeiten des organischen Chemikers in der Regel ausreicht, besteht aus einem langhalsigen Kolben (Schmelzpunktskolben), in den mit Hilfe eines durchbohrten Korkes, welcher zum Entweichen der beim Erwärmen sich ausdehnenden Luft einen seitlichen Einschnitt besitzt, das Thermometer mit dem daran befestigten Kapillarröhrchen eingesenkt wird. Die Substanz befinde sich an der Mitte des möglichst kurzen Quecksilbergefäßes. Der Kolben wird zu etwa drei Vierteln mit reiner konzentrierter Schwefelsäure gefüllt und das Thermometer so weit eingetaucht, daß das Gefäß bis in die Mitte der Schwefelsäure reicht. Der Kolben wird an einem Stativ befestigt und mit freier Flamme erhitzt (Abb. 176 und 177, S. 196).

Ist die Schwefelsäure nach längerem Gebrauch durch Spuren organischer Substanz dunkel gefärbt, so hat man zur Entfärbung nur nötig, ein Körnchen Salpeter hineinzuworfen.

Anstatt dieses Apparates bedient man sich auch wohl des in Abb. 178, S. 196 dargestellten. Die Flüssigkeit befindet sich in einem Becherglase, welches auf einem Drahtnetz steht. Um in allen Schichten der Flüssigkeit die gleiche

<sup>1)</sup> E. Fischer, B. 23, 1583 (1890). — Beytlen u. Tollens, A. 255, 217 (1890). — Franke u. Gohn, M. 20, 888 Anm. (1899). — M. 6, 987 (1885). — A. 231, 32 (1885).

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 4, 364 (1889).

<sup>3)</sup> Bei Schmelzpunkten über 280° setzt man der Schwefelsäure 10% an Kaliumsulfat zu. Nachdem das Gemisch zur Austreibung des Kristallwassers etwa 30 Minuten auf 150° erwärmt wurde, kann man die Schwefelsäure bis auf 350° erhitzen, ohne befürchten zu müssen, daß sie verdampft.

Temperatur zu haben, rührt man von Zeit zu Zeit durch Hoch- und Niederbewegen des aus einem Glasstabe hergestellten Rührers *a* um.

Bei diesen einfachen Apparaten werden also Thermometer und Substanz unmittelbar im Flüssigkeitsbade erwärmt, was den Nachteil hat, daß in den verschiedenen Schichten des

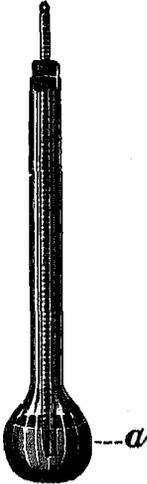


Abbildung 176.  
Schmelzpunktkolben mit Thermometer  
im Schwefelsäurebade.

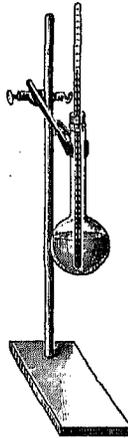


Abbildung 177.  
Derselbe Kolben  
um Stütze.

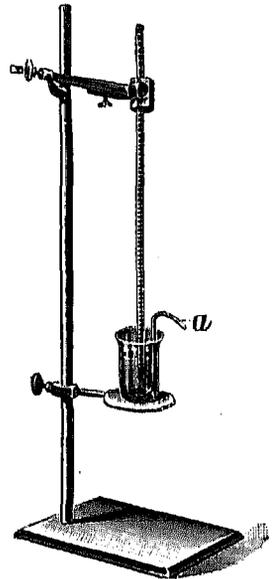


Abbildung 178.  
Recherglas mit Rührer zur Bestimmung  
des Schmelzpunktes.

Bades verschieden hohe Temperaturen herrschen, so daß bei genauen Bestimmungen Rühren unerlässlich ist.

### b) Apparate mit Luftbad.

Bei den im folgenden beschriebenen Apparaten wird das Thermometer mit der Substanz in einem Luftbade erhitzt, wobei sich die Lufttemperatur durch Strömungen viel rascher ausgleicht, so daß jedes Rühren entbehrlich wird.

#### 1. Schmelzpunktsapparat von R. Anschütz und G. Schultz.<sup>1)</sup>

Der Apparat (Abb. 179) besteht im wesentlichen aus einer Kochflasche oder einem Rundkolben von ca. 250 ccm Inhalt, in dessen Hals ein ca. 10 cm langes und ca. 15 mm weites Reagenzrohr eingeschmolzen ist. Letzteres muß mit seinem unteren Ende so weit vom Boden des Kolbens abstehen, daß es beim seitlichen Durchsehen durch die Badflüssigkeit vollkommen gesehen wird. Der Kolben ist mit einer Tubulatur *a* versehen, in die sowohl die Röhre *b* als die Chlorkalziumröhre *c* eingeschliffen wird. Durch die Tubulatur füllt man den Kolben zur Hälfte mit konzentrierter Schwefelsäure.

Das Thermometer mit dem Kapillarröhrchen kann einfach in das Reagenzrohr eingestellt oder mittels eines eingekerbten Korkes so tief eingehängt werden, daß sich das Quecksilbergefäß vollständig unterhalb des Schwefelsäureniveaus befindet. Während des Gebrauchs trägt der Apparat die Röhre *b*, die den Raum

<sup>1)</sup> B. 10, 1800 (1877).

über der Schwefelsäure mit der Luft kommunizieren läßt; nach der Abkühlung vertauscht man *b* mit *c*, um zu verhüten, daß die Schwefelsäure Wasser anzieht. Durch diese Vorrichtung hält sich die Schwefelsäure lange Zeit unverändert und gestattet Schmelzpunkte bis ca. 300° auszuführen.

Kent und Tollens<sup>1)</sup> sowie Graebe<sup>2)</sup> benutzen einen dem Apparat von Anschütz und Schultz analogen, aber einfacheren Apparat, indem sie in einen Kolben ein passendes Reagenzglas ohne weitere Befestigung mit seinem Ringe einhängen. Sie füllen aber im Gegensatz zu Anschütz und Schultz auch das Reagenzglas mit Schwefelsäure und bringen in letztere das Thermometer mit dem Schmelzpunktsröhrchen. Mit dieser Vorrichtung sollen recht übereinstimmende Resultate erhalten werden.

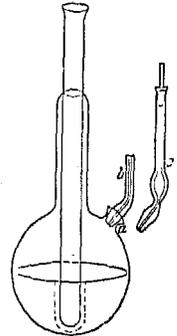


Abbildung 179.  
Schmelzpunktsapparat  
von Anschütz und  
Schultz.

### Der korrigierte Schmelzpunkt.

Bei den bisher beschriebenen Apparaten befindet sich nur das Quecksilbergefäß des Thermometers und ein geringer Teil des Quecksilberfadens in dem Flüssigkeits- bzw. Luftbade, infolgedessen die so beobachteten Schmelzpunkte ungenau, und zwar zu niedrig ausfallen. Bei vollkommenen Bestimmungen muß dagegen das gesamte Quecksilber des Thermometers derselben Badtemperatur ausgesetzt werden. Der so gewonnene Schmelzpunkt ist der „korrigierte“. Die häufigen Abweichungen in der chemischen Literatur bei den Schmelzpunkten dürften darauf zurückzuführen sein, daß ohne besonderen Hinweis bald der unkorrigierte, bald der korrigierte Schmelzpunkt angegeben ist; dazu kommt noch, daß die Bestimmungen nach verschiedenen Methoden ausgeführt werden, was immer geringe Differenzen verursacht, und auch die Thermometer mehr oder weniger erhebliche Fehler aufweisen. Es wäre deshalb wünschenswert, wenn die Schmelzpunktangaben durchweg auf den korrigierten als den allein richtigen Schmelzpunkt bezogen würden, ein Wunsch, der um so berechtigter ist, als es leicht möglich ist, aus dem beobachteten unkorrigierten den korrigierten Schmelzpunkt zu berechnen. Man bedient sich dabei zweckmäßig der vortrefflichen Tabellen von Rimbach<sup>3)</sup>, welche nach der Formel  $0,000156 a(t-t_0)$  aufgestellt sind, in der *t* die abgelesene Temperatur, *t*<sub>0</sub> die Temperatur der umgebenden Luft und *a* die Anzahl der herausragenden Fadengrade bedeuten. (Vgl. die Tabelle im Anhang.)

Einen annähernd richtigen korrigierten Schmelzpunkt erhält man auch bei Anwendung von abgekürzten Thermometern, bei denen der tiefste Punkt bei 80–100° oder noch höher liegt, so daß höchstens ein geringer Teil des Quecksilberfadens herausragt. Nach Graebe<sup>4)</sup> kann man übrigens mit jedem beliebigen Thermometer korrigierte Schmelzpunkte erhalten, wenn man es mit drei genau kontrollierten Thermometern vergleicht, von denen bei dem einen der tiefste Punkt bei 100°, bei dem anderen bei 216–218° und beim dritten bei 304–306° liegt, und zwar, wenn man die Vergleichung

<sup>1)</sup> A. 227, 229 (1884).

<sup>2)</sup> A. 238, 820 (1887).

<sup>3)</sup> B. 22, 8072 (1889).

<sup>4)</sup> A. 238, 820 (1887).

in demselben Bad vornimmt, welches zur Schmelzpunktsbestimmung dient. Man kann sich so eine Tabelle entwerfen, welche direkt die richtigen Schmelzpunkte, entsprechend einem Thermometer, dessen Faden ganz ins Bad taucht, liefert.

Eine direkte Bestimmung des nahezu korrigierten Schmelzpunktes gestattet der

## 2. Schmelzpunktsapparat von C. F. Roth.<sup>1)</sup>

In einen Rundkolben *a* (Abb. 180) von 65 mm Durchmesser und 200 mm langem, 28 mm weitem Halse *b* ist ein 15 mm weites Glasrohr *c* bis 17 mm vom Boden des Rundkolbens eingelassen. Dieses Rohr ist unten geschlossen, oben bei *g* mit dem Kolbenhalse *b* verschmolzen. Bei *d* ist ein 11 mm weiter Tubus eingelassen, welcher seitlich eine runde Öffnung besitzt. In diesen Tubus paßt ein eingeschliffener, hohler Glasstöpsel *e*, an welchem sich gleichfalls eine seitliche Öffnung befindet.

Vor dem Gebrauche wird der Kolben *a* durch den Tubus mit konzentrierter farbloser Schwefelsäure bis zur Marke *f* etwa gefüllt, dann wird der Stopfen *e* so eingefügt, daß die beiden seitlichen Öffnungen von *e* und *d* korrespondieren. Wird nun die Schwefelsäure erhitzt, so steigt sie in *b* in die Höhe, und so befindet sich ein in *c* eingeführtes Thermometer bis nahezu 280° in einem von heißer Schwefelsäure umschlossenen Luftbade.

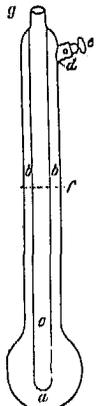


Abb. 180.  
Schmelzpunkts-  
Apparat von  
Roth.

Da die Temperaturdifferenzen in verschiedener Höhe des Luftbades nur sehr geringe sind, und die dadurch hervorgerufene Korrektur nur etwa 0,16° beträgt, so sind die in dem Apparate abgelesenen Schmelzpunkte in der Tat nahezu korrigierte. Vor allem aber ist hervorzuheben, daß sich in ihm die Schmelzpunktsbestimmungen sehr scharf ausführen lassen, weil bei der großen Schwefelsäuremenge so leicht keine Überhitzung eintritt, ob- schon zur Erreichung höherer Temperaturen mit lebhafter Flamme erhitzt werden muß. Der einzige Übelstand des Apparates ist der, daß sich in ihm Temperaturen über 250° schwierig erreichen lassen.

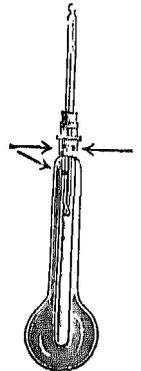


Abb. 181.  
Schmelzpunkts-  
Apparat von  
Houben.

Hesse<sup>2)</sup> bespricht die Vorzüge des Roth'schen Apparates und die Differenzen zwischen den in ihm gefundenen Schmelzpunkten und denjenigen, welche durch direktes Eintauchen von Thermometer und Substanz in das Schwefelsäurebad erhalten werden. Bei letzterer Methode befindet sich die Substanz in einem Luftbade, das Quecksilbergefäß des Thermometers in Schwefelsäure, also einem ganz anderen Medium, während sich beim Roth'schen Apparat Substanz und Thermometer in demselben Medium Luft befinden, was zu genaueren Resultaten führe.

## 3. Schmelzpunktsapparat von Houben.

Houben<sup>3)</sup> hat dem Roth'schen Apparat eine etwas andere Form gegeben, um auch das innere Rohr mit Schwefelsäure füllen zu können, die vor der Feuchtigkeit der Luft geschützt ist. Das zur Aufnahme des Thermometers dienende Rohr (Abb. 181) ist nicht mit

<sup>1)</sup> B. 19, 1970 (1886).

<sup>2)</sup> A. 276, 342 (1893).

<sup>3)</sup> Ch. Z. 24, 538 (1900).

dem Kolbenhalse verschmolzen, sondern in denselben eingeschliffen. Der Schliff hat eine Öffnung, die mit einer gleich großen und in gleicher Höhe befindlichen in der Schlifffläche des Kolbenhalses korrespondiert; eine zweite Durchbohrung trägt das Rohr unterhalb der Schliffstelle und korrespondiert hierdurch mit dem Kolben. Das Thermometer ist durch einen fest schließenden Korken geführt, und der Apparat bei entsprechender Stellung des inneren Rohres also vollständig nach außen abgeschlossen. Will man eine Schmelzpunktsbestimmung ausführen, so dreht man das Zylinderrohr, dessen Schliff mit Vaseline bestrichen ist, im Kolbenhalse, oder besser, damit das Thermometer von vorn abgelesen werden kann, den Kolben um das Rohr, bis die beiden Öffnungen im Schliff aufeinanderfallen. Durch diese Drehung treten sowohl der Kolben wie das innere Rohr mit der Luft in Verbindung; ebenso lassen sich beide Abteilungen des Apparates nach Benutzung durch eine Drehung gleichzeitig absperrn.

#### 4. Schmelzpunktsapparat von Landsiedl.

Da sich, wie schon bemerkt, im Rothschen und auch im Houbenschen Apparat Schmelzpunkte über  $250^{\circ}$  nicht bestimmen lassen, weil wegen der hohen Säule der Heizflüssigkeit die Wärmeabgabe an die Luft zu groß ist, und da dieser Umstand auch auf den Stand des Thermometers und damit die Genauigkeit der Schmelzpunktsbestimmung von Einfluß sein dürfte, so hat Landsiedl<sup>1)</sup> einen Apparat angegeben, der ebenfalls die unmittelbare Bestimmung korrigierter Schmelzpunkte gestattet und sich bis zu Temperaturen von etwa  $310^{\circ}$  benutzen läßt. Den Apparat veranschaulicht Abbildung 182.

Die zur Aufnahme des Thermometers *T* (Fig. A) und des Kapillarröhrchens dienende, etwa 25 cm lange und 15 mm weite, unten geschlossene Glasröhre *a* ist mittels Schliffs in den bis zu zwei Drittel seiner Höhe mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Kolben *b* eingesetzt, dessen Körper zur Erzielung einer möglichst großen Heizfläche eine linsenförmige Gestalt hat. Die Verbindung des Kolbeninnern mit der äußeren Luft wird entweder durch einen kleinen mit einer Kappe oder mit angeschliffener Chlorkalziumröhre (Fig. B) versehenen Tubus (Fig. A) oder durch eine am Schliffe der Röhre *a* angebrachte und mit einem kleinen Loche *l* (Fig. A und C) im Halse des Kolbens *b* korrespondierende Einkerbung vermittelt. Hierdurch läßt sich die Schwefelsäure, wenn der Apparat nicht benutzt wird, von der äußeren Luft abschließen, doch darf das Öffnen des Verschlusses beim Anwärmen des Apparates nicht übersehen werden. Der Körper des Kolbens ist etwa bis zur Hälfte in ein engmaschiges, stärkeres Drahtnetz eingebettet und in seiner oberen Hälfte zur möglichststen Vermeidung von Wärmeverlust mit einer Hülle *d* aus Asbestpappe bedeckt, auf welcher der dem gleichen Zwecke dienende, oben durch einen Deckel verschlossene Glaszylinder *c* ruht. Auf diese Weise tritt ein Schwanken des Thermometerstandes nicht ein, und selbst bei langsamster Erhitzung findet ein konstantes Steigen desselben statt. Zur Einführung und zum Festhalten der Schmelzpunktsröhrchen, welche die in Figur D veranschaulichte, oben scharf trichterförmig erweiterte Form haben, dient die ungefähr 4 mm weite Glas-

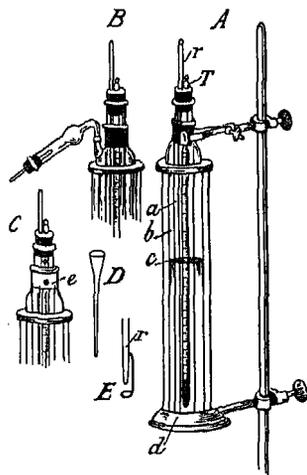


Abbildung 182.  
Schmelzpunktsapparat von Landsiedl.

<sup>1)</sup> Ch. Z. 29, 765 (1905). — C. (1905), II, 530.

röhre *r* (Fig. A). Diese liegt knapp an dem Thermometer an und reicht bis zum Quecksilbergefaß des letzteren. Ihr unteres Ende ist etwas abgeschrägt und bis auf eine Öffnung von etwa 2 mm zugeschmolzen, so daß das Röhrchen, welches man von oben her in sie gleiten läßt, mit seinem erweiterten Ende darin hängen bleibt, wobei es infolge der schrägen Stellung der Öffnung eine dem Thermometergefaß zustrebende Lage einnimmt. Die Entfernung des Röhrchens erfolgt einfach mit einem langen Holzspan, welchen man in die Kapillare einführt, so daß diese daran haften bleibt und herausgezogen werden kann. Mittels des aus Figur *E* ersichtlichen Näpfchens lassen sich auch die gewöhnlichen Kapillarröhrchen benutzen. Diese Trennung von Thermometer und Röhrchen erlaubt es, die Substanz erst bei höherer Temperatur, ev. kurz unterhalb des Schmelzpunkts, einzuführen. Zur besseren Beobachtung dient noch eine seitliche Beleuchtung, ferner zweckmäßig eine Lupe.

### c) Schmelzpunktsbestimmung von leicht sublimierenden oder zersetzlichen Substanzen.

Bei Substanzen, die unterhalb des Schmelzpunktes sublimieren oder sich unter Abspaltung gewisser Stücke ( $H_2O$ ,  $HCl$  usw.) zersetzen, versagt die Schmelzpunktsbestimmung im offenen Kapillarröhrchen, es müssen vielmehr beiderseits zugeschmolzene Röhrchen verwendet werden.

Graebe<sup>1)</sup> bestimmte so im gewöhnlichen Schmelzpunktsapparat den Schmelzpunkt des sonst vor dem Schmelzen sublimierenden Chloranils zu  $290^{\circ}$ . — Chlorhydrate, die leicht  $HCl$  abspalten, kann man in ein mit  $HCl$ -Gas gefülltes, beiderseits geschlossenes Kapillarrohr einschließen<sup>2)</sup>.

Eingehend hat sich Michael<sup>3)</sup> mit derartigen Substanzen beschäftigt. Er bestimmt den Schmelzpunkt nicht nur im zugeschmolzenen Röhrchen, sondern vermeidet die Zersetzung bzw. Verflüchtigung der Substanz noch dadurch möglichst, daß er sie in das bis fast auf den Schmelzpunkt erhitzte Bad bringt. Übrigens glaubt er dies bemerkenswerte Verhalten gewisser Substanzen im zugeschmolzenen Röhrchen nicht allein auf die dadurch veranlaßte Druckzunahme zurückführen zu können, und weist auf die nicht unbeträchtlichen Differenzen hin, welche viele organische Substanzen hinsichtlich ihrer Schmelzpunkte im offenen bzw. geschlossenen Röhrchen zeigen.

Als Schmelzpunktsapparat benutzt Michael den schon früher<sup>4)</sup> von ihm angegebenen, der aus einem Erhitzungsrohr von schwer schmelzbarem Glase besteht, in welchem sich ein Glasrührer befindet (Abb. 183); derselbe enthält noch die kleine Abänderung, daß ein enges, unten zugeschmolzenes und oben rechtwinklig gebogenes Glasrohr durch ein zweites Loch, neben dem Thermometer, sich leicht auf und nieder bewegen läßt. Etwa 30—40 mm über dem unteren Ende dieses Schiebers wurde das schon S. 194 erwähnte Glaspünktchen angeschmolzen und das Schmelzpunktsröhrchen mittels um den Schieber und das

<sup>1)</sup> A. 263, 19 (1891).

<sup>2)</sup> Riban, Bl. (2) 24, 14 (1875).

<sup>3)</sup> B. 28, 1629 (1895).

<sup>4)</sup> J. pr. 47, 199 (1893).

Glaspünktchen gewundenen Platindrahtes befestigt. Die Röhren sollen einen Durchmesser von mindestens 1 mm haben, da der Einfluß der Kapillarität bei Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren im allgemeinen größer ist als der, den Landolt<sup>1)</sup> bei gewöhnlichen Bestimmungen beobachtet hat. Außerdem ist es zweckmäßig, gleich von Beginn an ein Röhren mit der nämlichen Substanz am Thermometer zu befestigen, um den Zeitpunkt zum Eintauchen des Schiebers mit dem Röhren zu erkennen. Um Überhitzung zu vermeiden, ist es nötig, eine mit kreisförmigem Ausschnitt versehene Asbestplatte über das Erhitzungsrohr fast bis auf die Höhe der Thermometerkugel zu schieben.

Bei Schmelzpunkten von 300 bis 400° benutzt Michael Paraffin, bei solchen von 400 bis 450° ein Metallbad, in welches der Apparat so weit eingetaucht wird, daß das Röhren sich wenig unter dem Niveau des Metalls befindet; dabei muß man aber für gute Verteilung der Wärme in dem Luftbad sorgen, was erreicht wird, wenn das untere Ende des Rührers aus drei Windungen besteht. Da unter diesen Umständen der Moment des Schmelzens schwierig zu beobachten ist, so empfiehlt es sich, einen Sonnenstrahl auf die Thermometerkugel zu reflektieren.

#### d) Schmelzpunktsbestimmung von bei hoher Temperatur luftempfindlichen Substanzen.

Solche Bestimmungen werden im Vakuum ausgeführt. Goldschmidt<sup>2)</sup> bestimmte in einem evakuierten Schmelzpunktsröhren den Schmelzpunkt der Hemipinsäure.

Tafel<sup>3)</sup> fand, daß fast alle Strychninderivate bei hoher Temperatur luftempfindlich sind und keine scharfen Schmelzpunkte geben. Daher empfiehlt er, ein dünnwandiges, 10 cm langes Glasrohr von ca. 5 mm äußerer Weite in der Mitte zu einer Kapillare gewöhnlicher Weite auszuziehen und in der Mitte abzuschmelzen, wodurch zwei Bestimmungsröhren erhalten werden. Nach dem Einfüllen der Substanz wird das offene weite Ende mit der Luftpumpe verbunden und nach erzieltm Vakuum die Kapillare möglichst nahe dem weiten Ende abgeschmolzen. Das Röhren wird dann am Thermometer befestigt.

#### e) Schmelzpunktsbestimmung von gefärbten Substanzen.

Für solche Substanzen, die vor dem Schmelzen eine durchschimmernde Beschaffenheit oder dunkle Farbe annehmen, so daß das gewöhnliche Kriterium des Schmelzens, das Durchsichtigwerden, schwer zu beobachten ist, empfiehlt Piccard<sup>4)</sup> folgende Methode:

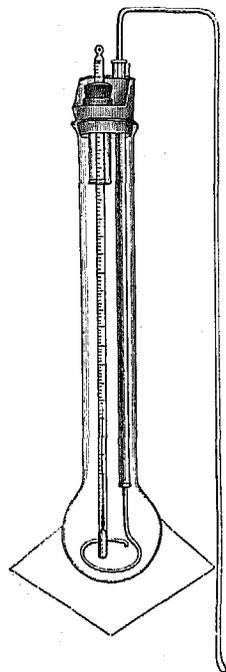


Abbildung 183.  
Schmelzpunktsapparat von Michael.

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 4, 371 (1889).

<sup>2)</sup> M. 9, 769 (1888).

<sup>3)</sup> A. 301, 305 (1898).

<sup>4)</sup> B. 8, 687 (1875).

Eine gewöhnliche Glasröhre (Abb. 184) wird 2—3 cm vor ihrem Ende trichterförmig verengt, weiter unten kapillarisch ausgezogen und an dieser Stelle U-förmig gebogen. Man bringt etwas von der Substanz durch den weiten Schenkel hinein, erhitzt sie zum Schmelzen, sodaß sich unten an der Biegung, wo die Röhre anfängt kapillar zu werden, ein kleiner Pfropfen (*a*) bildet; dann schmilzt man den weiten Schenkel an der vorher verengten Stelle zu und läßt den dünnen langen Schenkel offen. Über der Substanz befindet sich nun ein großer Luftbehälter (*b*). Man befestigt mit einem Kautschukringe die Kapillarröhre am Thermometer, so daß die Substanz in der Mitte der Thermometerkugel, der Luftbehälter unter das Niveau des Bades zu stehen kommt, und erhitzt letzteres im Becherglas unter Umrühren. In dem Augenblick, wenn die Substanz schmilzt, wird sie durch die zusammengedrückte Luft des Behälters mit Kraft in die Kapillarröhre hinaufgeschnell.

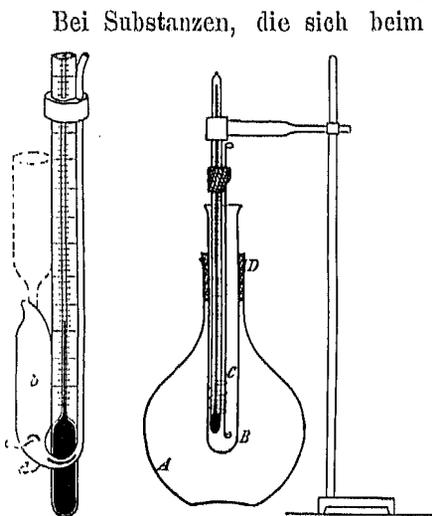


Abbildung 184.  
Schmelzröhrchen für  
gefärbte Substanzen.

Abbildung 186.  
Schmelzpunktsapparat von  
Hodgkinson.

Bei Substanzen, die sich beim Erstarren stark zusammenziehen, so daß der Verschluß der Kapillarröhre dadurch undicht wird, wird ein Tröpfchen Quecksilber (*c*) in den weiten Schenkel gebracht.

Die Methode ist allerdings nur bei unzersetzt schmelzenden Verbindungen benutzbar.

#### f) Schmelzpunktsbestimmung explosiver Substanzen.

Da es schon mehrfach vorgekommen ist, daß durch Explosion der im Schmelzpunktsröhrchen befindlichen winzigen Substanzmenge der Schmelzpunktsapparat zertrümmert wurde, wobei durch die heiße Schwefelsäure schwere Verletzungen hervorgerufen wurden, so sollte man bei einer unbekanntem Substanz stets zuvor ein damit beschicktes Röhrchen in der Flamme zum Schmelzen bringen, um die Substanz auf eine etwaige Explosionsfähigkeit zu prüfen.

Bei explodierenden Substanzen läßt sich ganz gut das von Kopp<sup>1)</sup> angegebene Verfahren anwenden, bei der die Substanz einfach auf in einer Schale befindliches Quecksilber gebracht und zur Verhütung des Luftwechsels und der Abkühlung von außen mit einem Trichterchen aus dünnem Glase bedeckt wird. Das Thermometer wird in das Quecksilber getaucht und dient gleichzeitig als Rührer.

Bei der Methode von Cook<sup>2)</sup> befindet sich ein kleines Becherglas mit Quecksilber und Thermometer in einem größeren mit Wasser, welches auf einem Sand- oder Wasserbad unter Umrühren erhitzt wird. Die Substanz bringt man auf drei oder vier kleine Metallplättchen oder Deckgläschen und legt diese auf die Oberfläche des Quecksilbers.

<sup>1)</sup> B. 5, 645 (1872).

<sup>2)</sup> P. Ch. S. 13, 74 (1896).

Hodgkinson<sup>1)</sup> füllt die explosive Substanz in ein kleines, etwa 2 mm weites und ebenso tiefes Platinblechnäpfchen *B* (Abb. 185, S. 202), welches an einen Platindraht *C* angelötet und, freischwebend in der Mitte eines Reagenzglases, dicht am Thermometer aufgehängt ist. Der äußere Kolben *A* steht auf einer doppelten Lage Drahtnetz und wird durch eine kleine Flamme vorsichtig erhitzt. — Mit diesem Apparat ließ sich z. B. der Explosionspunkt des Nitroglyzerins bestimmen.

Kutscher und Otori<sup>2)</sup> benutzen einen Quarzkolben mit eingehängtem Reagenzglas; letzteres enthält das Thermometer mit dem für explosive Substanzen weiten konischen Schmelzpunktsröhrchen.

### g) Schmelzpunktsbestimmung von Fetten und von klebrigen Substanzen.

Da solche Substanzen sich nicht wie gewöhnlich in Schmelzpunktsröhrchen hineinbringen lassen, so bedarf es besonderer Methoden.

So läßt sich das Koppsehe Verfahren (s. S. 202) benutzen, wenn man die geschmolzene Substanz in ein kleines konisches, beiderseits offenes Kapillarröhrchen bringt und darin erstarren läßt. Das Röhrchen wird  $\frac{1}{2}$ —1 cm unter die Oberfläche des Quecksilbers gebracht und das Bad langsam erhitzt. Schmilzt die Substanz, so treibt sie der Druck des Quecksilbers in die Höhe, sie erhebt sich hoch über das Niveau des Metalls und wird sichtbar.

Auch die Methode von Cook (s. S. 202) ist ohne weiteres anwendbar; man kann hier den Schmelzpunkt oder auch den Wiedererstarrungspunkt beobachten; für Temperaturen über 100° wird das größere Becherglas mit Schwefelsäure oder Paraffin gefüllt.

Kratschmer<sup>3)</sup> füllt die geschmolzene Substanz in ein enges, nahezu kapillares, unten zugeschmolzenes Glasröhrchen, bringt nach erfolgter Erstarrung ein Tröpfchen Quecksilber darauf und schmilzt dann auch das andere Ende des Röhrchens zu. Wenn die Substanz schmilzt, sinkt das Quecksilbertröpfchen.

Auf demselben Prinzip beruht das Verfahren von Kraemer und Sarnow<sup>4)</sup> zur Schmelzpunktsbestimmung von Pech und Asphalt. In eine bei ca. 150° geschmolzene Pechschicht von ca. 10 mm Höhe taucht man das eine Ende eines 10 cm langen, an beiden Seiten offenen Glasröhrchens von 6—7 mm Weite, schließt beim Herausnehmen des Röhrchens die obere Öffnung mit dem Finger und läßt das mit Pech gefüllte Ende durch Drehen an der Luft in wagerechter Lage erkalten. Auf die Pechschicht gibt man dann 5 g Quecksilber und hängt das Röhrchen in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, das sich in einem zweiten ebenfalls mit Wasser gefüllten Becherglase befindet. Das Thermometer kommt in das innere Becherglas. Der Schmelz- bzw. Erweichungspunkt ist der, bei dem das Quecksilber die Pechschicht durchbricht. — Bei höheren Temperaturen gibt man in das äußere Glas Paraffin, in das innere gesättigte Kochsalzlösung.

Nach Jachzel<sup>5)</sup> überzieht man eine Schrotkugel mit dem Fett oder

<sup>1)</sup> Chem. N. 71, 76 (1894).

<sup>2)</sup> H. 42, 193. — C. (1904), II, 929.

<sup>3)</sup> Fr. 21, 899 (1882).

<sup>4)</sup> C. (1903), I, 599.

<sup>5)</sup> Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 9, 150. — C. (1902), II, 472.

Wachs und läßt sie im Moment des Schmelzens durch ein enges Röhrchen hindurchfallen.

Auf ein ganz anderes Phänomen, nämlich das der Kapillarität der Flüssigkeiten, gründet sich ein Schmelzpunktsverfahren für Fette von Le Sueur und Crossley<sup>1)</sup>. In ein kleines dünnwandiges Glas von etwa 75 mm Länge und 7 mm Weite ist eine feine, an beiden Enden offene Kapillare gebracht, deren Durchmesser nicht mehr als  $\frac{3}{4}$  mm betragen darf. Von der Substanz wird so viel eingefüllt, daß das untere Ende der Kapillare davon umgeben ist. Das Ganze wird mit zwei Gummibändern an ein Thermometer befestigt und in einem Wasserbade unter Umrühren langsam erwärmt. Als Schmelzpunkt wird derjenige Punkt notiert, bei dem man Flüssigkeit in der Kapillare aufsteigen sieht.

Klebrige Substanzen kann man nach Kuhara und Chikashigô<sup>2)</sup> zwischen den beiden Hälften eines Deckgläschens zerdrücken, die man in ein passend geschnittenes und umgebogenes Platinblech klemmt. Letzteres wird an das Thermometer angehängt und in einem Bechergläschen als Luftbad, das sich in einem größeren, mit Schwefelsäure gefüllten Becherglas befindet, erwärmt. Im Momente des Schmelzens wird das Deckgläschen durchsichtig.

Weitere Verfahren sind die von Cross und Bevan<sup>3)</sup>, Ebert<sup>4)</sup>, Pohl<sup>5)</sup>, Vandenvyver<sup>6)</sup>.

Zur

h) Schmelzpunktsbestimmung von Leim dient das Verfahren von Chercheffsky<sup>7)</sup>.

### i) Schmelzpunktsbestimmung ohne Flüssigkeitsbad.

#### 1. Der „Bloc Maquenne“.

Dieser von Maquenne<sup>8)</sup> angegebene Apparat (Abb. 186) besteht aus einem Parallelepipiped aus Messing, das durch eine Reihe kleiner Flämmchen erhitzt wird. Das Thermometer T

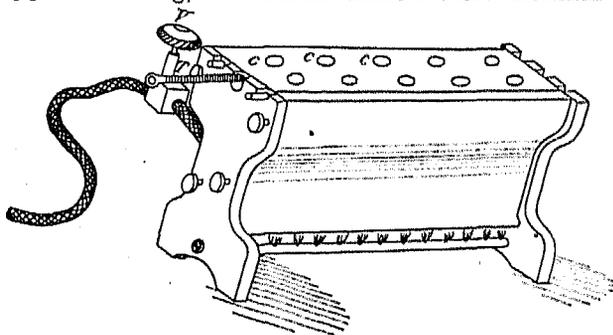


Abbildung 186. Der „Bloc Maquenne“.

ruht horizontal in einem Kanal, der 8 mm unter der Oberfläche des Messingblocks denselben der Länge nach durchsetzt. In der Oberfläche des Blocks befindet sich eine Anzahl kleiner Aushöhlungen c, in die man die Versuchssubstanz bringt. Man macht zuerst eine ungefähre Schmelzpunktsbestimmung und bringt hierauf das Thermometer so an, daß die Stelle der Skala, die dem zu erwartenden Schmelzpunkte entspricht, oben aus dem Block

herausragt. Die Substanz gibt man dann in das der Thermometerkugel zunächst liegende Grübchen. Man erhält direkt korrigierte Schmelzpunkte.

<sup>1)</sup> Soc. chem. Ind. 17, 988 (1898). — C. (1899), I, 243.

<sup>2)</sup> Am. 23, 280 (1900).

<sup>3)</sup> Soc. 41, 111 (1882).

<sup>4)</sup> Ch. Z. 15, 76 (1891).

<sup>5)</sup> Wien. Akad. Sitzb. 6, 587.

<sup>6)</sup> Ann. chim. anal. appl. 13, 397 (1899).

<sup>7)</sup> Ch. Z. 25, 413 (1901).

<sup>8)</sup> Bl. (2) 48, 771 (1887); (3) 31, 471. — C. (1904), II, 8.

Müther und Tollens<sup>1)</sup> beobachteten stets kleine Differenzen zwischen den im „Bloc Maquenne“ und den nach gewöhnlichen Methoden im Schmelzpunktskolben erhaltenen Schmelzpunkten und halten überhaupt das Arbeiten mit dem Block für wenig angenehm, da trotz der praktischen Heizvorrichtung das Warmwerden und Wiedererkalten des Apparates recht lange dauert und die Regelung der Temperatur zu wünschen übrig läßt. Auch eignet sich der Apparat wegen der flachen Gruben schlecht für Substanzen, die zur Sublimation neigen.

## 2. Apparat von Thiele<sup>2)</sup>.

In einem mit dem Befestigungsstab *b* versehenen Kupferklotz *a* (Abb. 187, Fig. A u. B) sind dicht nebeneinander zwei Löcher *c* und *d* gebohrt, von denen eins zur Aufnahme eines Thermometers, das andere zur Aufnahme des Schmelzpunktsröhrchens dient. Die Beobachtung

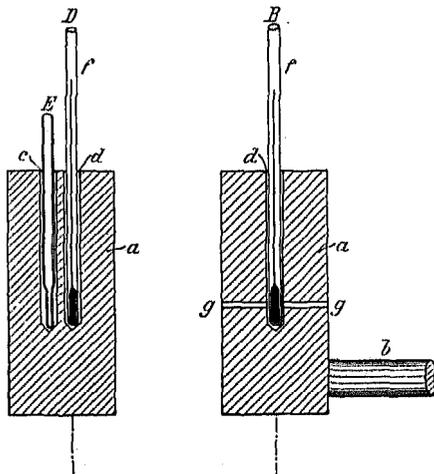


Abbildung 187, Fig. A.  
Apparat von Thiele.

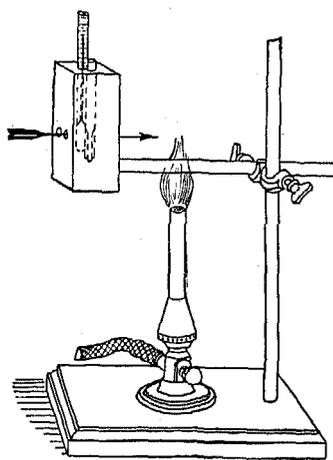


Abbildung 187, Fig. B.  
Apparat von Thiele.

des Schmelzens geschieht durch eine der Öffnungen *gg*. Der Apparat wird mit dem Kupferstab *b* an einem Stativ befestigt und mit einer Flamme unter *b* oder *a* erhitzt.

Die Substanz im Röhrchen erscheint vor dem Schmelzen dunkel, im Moment des Schmelzens hellt sich der Röhrcheninhalt auf.

## k) Schmelzpunktsbestimmung mit Hilfe des elektrischen Stroms.

Obwohl zahlreiche Apparate konstruiert worden sind, bei denen zur Schmelzpunktsbestimmung ein elektrischer Strom verwendet wird, so scheint doch keiner zu einer allgemeineren Anwendung gelangt zu sein. Bei fast allen wird im Moment des Schmelzens ein Strom geschlossen, der ein Läutewerk zum Ertönen bringt.

Die erste Vorrichtung dieser Art gibt Löwe<sup>3)</sup> an. Er überzieht einen Platindraht mit der den Strom nicht leitenden Substanz, taucht denselben in ein Quecksilberbad und schaltet in das Ganze eine elektrische Klingel ein, die beim Schmelzen der Substanz ertönt.

Dieser Apparat ist vielfach modifiziert worden. So beschreibt Christo-

<sup>1)</sup> B. 37, 313 (1904). — C. (1904), I, 650.

<sup>2)</sup> Z. Ang. 15, 780 (1902).

<sup>3)</sup> D. 201, 250 (1871).

manos<sup>1)</sup> einen Apparat, bei dem sich die Substanz in der Spitze eines unten kapillar ausgezogenen Glasrohrs befindet; auf die Substanz gießt man etwas Quecksilber und steckt den einen Poldraht hinein. Das Ganze befindet sich in einem Quecksilberbad, das mit dem anderen Pol verbunden ist. Beim Schmelzen durchbricht das Quecksilber die Substanz, so daß Kontakt eintritt.

Elektrische Vorrichtungen zur Bestimmung des Schmelzpunkts von Fetten und Wachsen beschreiben Chereheffsky<sup>2)</sup> und Dowzard<sup>3)</sup>.

Letzterer überzieht zwei mit dem Lötwerk verbundene Platindrähte mit der Substanz und taucht sie in Quecksilber, welches sich in dem inneren Gefäß des Schmelzpunktsapparats von Anschütz und Schultz (s. S. 197) befindet. Auch hier wird im Moment des Schmelzens der Strom geschlossen.

Bei der Methode von Thierry<sup>4)</sup> werden zwei Pole aus Kupfer oder Quecksilber durch die Substanz getrennt und gelangen beim Schmelzen der letzteren zur Berührung.

### 1) Schmelzpunktsbestimmung von bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Körpern.

Da es vorkommen kann, daß von einer Flüssigkeit die Kenntnis des Schmelz- bzw. Erstarrungspunktes erwünscht ist, so sei kurz auf die Methoden zu dessen Bestimmung hingewiesen.

Nach Krafft<sup>5)</sup> setzt man in die eine Durchbohrung des Stopfens eines starkwandigen, 3—6 cm weiten, 15—30 cm hohen Zylinders, dessen Boden in einer kugelförmigen Erweiterung besteht, ein Weingeistthermometer mit aus Gefäß geheftetem, zugeschmolzenem Kapillarröhrchen, welches die Substanz enthält, und in eine zweite Durchbohrung ein weites gebogenes Glasrohr. Dieses kommuniziert zunächst mit einem (daselbst beschriebenen) besonderen Druckregulator und letzterer mit einer Pumpe. Beim Gebrauch giebt man in den Zylinder einige Kubikzentimeter flüssige schweflige Säure, in welche die Thermometerkugel eintaucht, und evakuiert. Das Thermometer sinkt schnell auf  $-40$  bis  $-50^{\circ}$  und darunter, so daß die Substanz meist kristallinisch erstarrt. Nun befestigt man den Zylinder mit Hilfe eines großen durchbohrten Stopfens in einem entsprechend weiteren Stehzyylinder, so daß er in diesem frei schwebt, und giebt in den abgeschlossenen Zwischenraum einen Tropfen Alkohol. Durch allmähliches Öffnen der Regulierhähne läßt man den Druck im Apparate und somit auch den Siedepunkt und die Temperatur der schwefligen Säure nach und nach steigen und beobachtet den Schmelzpunkt der Substanz. — Die schweflige Säure läßt sich auch durch andere Abkühlungsmittel ersetzen.

Bei der Methode von Haase<sup>6)</sup> wird die Substanz in ein dünnwandiges Glasröhrchen eingeschmolzen und in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Äther zum Erstarren gebracht. Letztere befindet sich in einem zylindrischen Glas, das mit Watte umgeben in ein passendes Becherglas eingestellt wird. In

<sup>1)</sup> B. 23, 1098 (1890).

<sup>2)</sup> Ch. Z. 23, 597 (1899).

<sup>3)</sup> Chem. N. 79, 150 (1899) — Ch. Z. 23, Rep. 122.

<sup>4)</sup> C. (1905), II, 733.

<sup>5)</sup> B. 15, 1694 (1882).

<sup>6)</sup> B. 26, 1052 (1893).

dies Bad wird obiges Röhrechen mit der Substanz und ein besonders dazu konstruiertes Luftthermometer<sup>1)</sup> gebracht.

Carrara und Coppadero<sup>2)</sup> benutzten flüssige Luft in Dewarschen Flaschen und maßen die Temperatur mit thermoelektrischen Säulen.

### 3. Schmelzpunktsregelmäßigkeiten.

Das reiche Beobachtungsmaterial, welches in bezug auf Schmelzpunktsregelmäßigkeiten organischer Körper vorliegt, ist bisher wenig benutzt worden, um dieselben in systematischer Weise zu ergründen. Von Marckwald<sup>3)</sup> rührt eine ausgezeichnete Arbeit über dieses Gebiet her, deren Inhalt in großen Zügen wiedergegeben sei.

1. Von zwei isomeren Verbindungen schmilzt im allgemeinen diejenige höher, welche die symmetrischere Struktur besitzt, d. h. der Schmelzpunkt steigt mit der Zunahme der Methylgruppen, wie Markownikoff<sup>4)</sup> zuerst gefunden hat. — Von den Disubstitutionsprodukten des Benzols schmelzen daher die Paraverbindungen, von den Trisubstitutionsprodukten die 1. 3. 5.-Verbindungen am höchsten. Ähnlich ist es bei Naphthalinderivaten, wobei zu bemerken ist, daß bei Eintritt eines Substituenten in die  $\beta$ -Stellung die Schmelzbarkeit in höherem Grade vermindert wird als bei der Substitution der  $\alpha$ -Stellung.  $\alpha$ -Monosubstitutionsprodukte schmelzen daher immer niedriger als die entsprechenden  $\beta$ -Verbindungen. — Auf die Störung der Symmetrie ist es auch zurückzuführen, daß z. B. durch Eintritt eines Halogenatoms oder einer Nitrogruppe in das Benzol oder Naphthalin der Schmelzpunkt erniedrigt wird, obwohl im allgemeinen beim Ersatz eines Wasserstoffatoms durch dieselben Substituenten das Umgekehrte stattfindet.

2. In homologen Reihen steigen die Schmelzpunkte mit wachsendem Molekulargewicht. Dabei läßt sich häufig beobachten, daß der Schmelzpunkt der aufeinanderfolgenden Glieder derartig abwechselnd steigt und fällt, daß die Glieder der Reihe mit unpaarer Kohlenstoffatomzahl einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen als die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Glieder, während die Schmelzpunkte der Verbindungen sowohl mit unpaarer wie mit paarer Kohlenstoffzahl, für sich betrachtet, entweder ansteigen (aliphatische Monokarbonsäuren), oder auch zum Teil fallen (aliphatische Dikarbonsäuren), wie Baeyer<sup>5)</sup> zuerst festgestellt hat. — Dagegen fand Blau<sup>6)</sup>, daß die Schmelzpunkte der höheren normalprimären Alkohole regelmäßig ansteigen.

3. Durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch andere Atome oder Atomgruppen wie Halogene, die Hydroxyl-, Karboxyl-, Nitro-, Amidogruppe usw. wird im allgemeinen die Schmelzbarkeit eines Körpers vermindert; bei Halogenen steigt der Schmelzpunkt mit dem Atomgewicht des Halogens<sup>7)</sup>; außerdem erhöhen Halogene nur den Schmelzpunkt, wenn das Kohlenstoffatom, an dem die

<sup>1)</sup> B. 26, 1047.

<sup>2)</sup> G. 33, I, 329. — C. (1903), II, 615.

<sup>3)</sup> Graham-Otto I, 3, 505 (1898).

<sup>4)</sup> A. 182, 340 (1876).

<sup>5)</sup> B. 10, 1286 (1877).

<sup>6)</sup> M. 26, 89 (1905). — C. (1905), I, 505.

<sup>7)</sup> Linz, B. 12, 582 (1879).

Substitution erfolgt, noch nicht mit Halogen verbunden ist; Nitroverbindungen pflegen höher zu schmelzen wie die entsprechenden Halogenverbindungen <sup>1)</sup>.

4. Durch Ersatz eines Wasserstoffatoms der Hydroxyl-, Karboxyl- oder Amidogruppe durch Alkyl sinkt in der Regel der Schmelzpunkt. Je schwerer das eintretende Alkyl, um so niedriger der Schmelzpunkt, die Methylverbindungen schmelzen daher am höchsten.

5. Gesättigte Verbindungen schmelzen gewöhnlich niedriger als die entsprechenden ungesättigten.

6. Säureanhydride schmelzen meist niedriger als die ihnen zugrunde liegenden Säuren.

7. Eine merkwürdige Regel fand Schultz <sup>2)</sup> bei den Nitrokörpern und ihren Reduktionsprodukten: Mit der Sauerstoffziehung steigt der Schmelzpunkt bis zu den Azoverbindungen, die Hydrazoverbindungen schmelzen jedoch wieder niedriger als die Azo- und selbst die Azoxyverbindungen (ausgenommen Hydrazobenzol), und die Amidoderivate selbst niedriger als die entsprechenden Nitrokörper.

---

<sup>1)</sup> Petersen, B. 7, 59 (1874).

<sup>2)</sup> A. 207, 362 (1879).

# Polarisation

bearbeitet von

Dr. Rudolf Krauss, Baumschulenweg bei Berlin.

(Mit 19 Abbildungen.)

## Einleitung.

Ein Lichtstrahl, der durch Schwingungen veranlaßt wird, die nur in einer einzigen Ebene vor sich gehen, heißt linear polarisiert, während die Ätherteilchen bei einem gewöhnlichen Lichtstrahl irgendeiner Lichtquelle in kurzen Perioden in allen möglichen Ebenen schwingen.

Herstellung von linear polarisiertem Licht. Zur Herstellung von linear polarisiertem Licht bedient man sich am einfachsten der Doppelbrechung. Alle Kristalle mit Ausnahme derer des regulären Systems sind doppelbrechend. Ein doppelbrechender Kristall zerlegt den gewöhnlichen Lichtstrahl in zwei linear polarisierte Strahlen, den ordentlichen und den außerordentlichen Strahl, deren Schwingungsebenen im einfachsten Falle senkrecht aufeinander stehen. Um einfach polarisiertes Licht zu erhalten, muß also der eine Lichtstrahl fortgeschafft werden. Beim Nicolschen Prisma, auch kurzweg Nicol genannt, welches in den Polarisationsapparaten das polarisierte Licht liefert, wird der ordentliche Strahl durch totale Reflexion entfernt. An einem Kristall von isländischem Kalkspat schleift man parallele Endflächen  $a b$  und  $c d$  (Abb. 188) senkrecht zum Hauptschnitt<sup>1)</sup>, welcher in die Ebene der Figur fällt, so an, daß  $a b$  mit  $a d$  einen Winkel von  $68^\circ$  bildet, schneidet den Kristall durch einen senkrecht zu den Flächen  $a b$  und  $c d$  und senkrecht zum Hauptschnitt geführten Schnitt  $e f$  durch und kittet die polierten Flächen  $e f$  mit Kanadabalsam zusammen. Das Brechungsverhältnis des Kanadabalsams liegt zwischen den Hauptbrechungsverhältnissen des Kalkspats. Für den ordentlichen Strahl ist der Kalkspat optisch dichter als der Kanadabalsam, der Grenzwinkel der totalen Reflexion ist  $68^\circ$ , der Einfallswinkel des ordentlichen Strahls  $g h$  an der Balsamschicht ist größer als  $68^\circ$ ; daher wird der ordentliche Strahl zur Seite reflektiert und von den geschwärzten Flächen absorbiert; der außerordentliche Strahl  $g i$  hingegen, für welchen



Abbildung 188.  
Nicolsches Prisma.  
 $g h$  ordent. Strahl,  
 $g i k l$  außerord.  
Strahl.

<sup>1)</sup> Hauptschnitt ist die durch das Einfallslot und die kristallographische Hauptachse eines einachsigen Kristalls gelegte Ebene.

der Kalkspat optisch dünner ist als der Kanadabalsam, geht durch letzteren hindurch und tritt nach  $k l$  in die Luft aus. Auf diese Weise liefert das Nicol vollständig polarisierte Strahlen, deren Polarisationsebene senkrecht zum Hauptschnitt des Kristalls liegt.

Verhalten zweier Nicols. Ein durch  $O$  (Abb. 189) senkrecht zur Ebene des Papiers verlaufender Strahl sei durch ein polarisierendes Nicol, den Polarisator, in einen linear polarisierten Strahl von der Schwingungsrichtung  $OC$  und der Schwingungsamplitude  $O c$  verwandelt, dann heißt  $OC$  die Schwingungsrichtung des Polarisators. Ein solcher Strahl treffe ein zweites Nicol, den Analysator, dessen Schwingungsrichtung  $OA$  sei. Nach dem Parallelogramm der Bewegungen kann der Strahl  $O c$  in zwei Strahlen zerlegt werden,

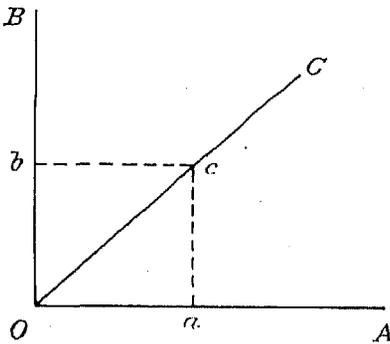


Abbildung 189. Verhalten zweier Nicols.  
 $OC$  Schwingungsrichtung des Polarisators.  
 $OA$  Schwingungsrichtung des Analysators.

deren Schwingungsrichtungen  $OA$  und  $OB$  senkrecht aufeinander stehen und deren Schwingungsamplituden die Projektionen von  $O c$ ,  $O a$  und  $O b$  auf  $OA$  und  $OB$  sind. Nur die Komponente  $O a$  von  $O c$  nach  $OA$  kann von dem Analysator durchgelassen werden. Dreht man den Analysator um den Strahl als Achse, so erreicht  $O a$  sein Maximum, nämlich  $= O c$ , wenn  $OA$  und  $OC$  zusammenfallen, wird dagegen gleich Null, wenn  $OA$  senkrecht auf  $OC$  steht; das Gesichtsfeld ist dann dunkel, obgleich jeder Nicol an sich völlig durchsichtig ist; d. h. bei parallelen Nicols ist das Gesichtsfeld immer hell, bei gekreuzten Nicols immer dunkel. Polarisator und Analysator sind die Hauptbestandteile eines Polarisationsapparates.

Drehung der Polarisationsebene. Breitet sich ein geradlinig polarisierter Strahl in gewissen Körpern aus, so ändert sich die Polarisationsebene; die Polarisationsebene des austretenden Strahles bildet mit der Polarisationsebene des eintretenden Strahles einen gewissen Winkel  $\alpha$ . Man sagt von derartigen Substanzen, daß sie die Polarisationsebene drehen und nennt sie optisch aktive Substanzen. Bringt man zwischen gekreuzte Nicols eine optisch aktive Substanz, so tritt Helligkeit auf, und man muß den Analysator um einen bestimmten Winkel drehen um wieder Dunkelheit zu bekommen. Die Drehung kann nach rechts oder nach links erfolgen, wobei man diese Richtungen vom Beobachter aus zu rechnen pflegt, welchem sich der Strahl nähert; dementsprechend heißt die Substanz rechts- oder linksdrehend, mit  $d$  und  $l$  (dextrogyr und laevogyr), bzw.  $+$  und  $-$  bezeichnet.

Man hat zwei Fälle optischer Aktivität zu unterscheiden:

1. in Kristallen anorganischer und organischer Substanzen,
2. in verschiedenen organischen Verbindungen in flüssigem, gelöstem oder gasförmigem Zustande.

Im ersten Falle liegt die Ursache des Drehungsvermögens im Bau der Kristalle, im zweiten Falle in einer asymmetrischen Lagerung der Atome innerhalb des Moleküls. Im folgenden sei nur die Drehung organischer Verbindungen in flüssigem oder gelöstem Zustande in Betracht gezogen.

Abhängigkeit der Größe des Drehungswinkels<sup>1)</sup>. Die Größe des Drehungswinkels unterliegt folgenden Gesetzen. Sie ist:

1. direkt proportional der durchstrahlten Schicht;
2. abhängig von der Wellenlänge des angewandten Lichtes, und zwar am kleinsten für rote, am größten für violette Strahlen. Meistens benutzt man das homogene Natriumlicht, Fraunhofersche Linie D;
3. von der Temperatur der Flüssigkeit, wobei gewöhnlich 20° als Normaltemperatur gewählt wird;
4. von der Natur des Lösungsmittels.

Multirotation. Manche Körper zeigen die Erscheinung der Multirotation, d. h. eine frisch hergestellte Lösung erleidet mit der Zeit eine Zu- oder Abnahme der Drehung, bis sich ein konstanter Wert einstellt.

Hierher gehören<sup>2)</sup>:

1. eine Reihe von Zuckerarten,
2. gewisse Oxysäuren und deren Laktone,
3. verschiedene andere Substanzen.

Spezifisches Drehungsvermögen. Bei der Betrachtung der Drehung in Flüssigkeiten und Lösungen hat man den Begriff des spezifischen Drehungsvermögens eingeführt. Man versteht darunter denjenigen Drehungswinkel, welchen eine Flüssigkeit erzeugen muß, wenn sie in dem Volumen von 1 cem 1 g aktive Substanz enthält und in einer Schicht von 1 dem Länge auf den Strahl wirkt. Das spezifische Drehungsvermögen wird, wenn die Lichtart D und die Beobachtungstemperatur 20° gewählt wird, mit  $[\alpha]_D^{20}$  bezeichnet.

Beispiel: Für Rohrzucker ist das spezifische Drehungsvermögen bei 20°  $[\alpha]_D^{20} = 66,50$ , d. h. eine wäßrige Rohrzuckerlösung, die in 1 cem Lösung 1 g Rohrzucker enthält, würde in einer 1 dm langen Schicht die Ebene des polarisierten Natriumlichtes um 66,50° drehen.

Bei an und für sich aktiven Flüssigkeiten ist

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l d} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot I$$

wobei  $\alpha$  = Drehungswinkel nach rechts (+) oder links (−) für einen bestimmten Lichtstrahl ausgedrückt in Graden des 360teiligen Kreises und Dezimalen desselben, l die Länge der angewandten Schicht in Dezimetern, d das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bei der Beobachtungstemperatur bedeutet.

Für Lösungen optisch aktiver Körper in indifferenten Lösungsmitteln ist

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l c} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot II,$$

wobei c die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 cem Lösung (Konzentration) bedeutet; oder

<sup>1)</sup> Näheres hierüber P. Walden: Über das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper B. 38, 345 (1905).

<sup>2)</sup> Eine Zusammenstellung der Körper, welche Multirotation zeigen, findet sich in Landolt: Das optische Drehungsvermögen II. Auflage (1898) S. 229 ff.

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d} \dots \dots \dots \text{III,}$$

wobei  $p$  = Prozentgehalt an aktiver Substanz in 100 g der Lösung, indem  $p \cdot d = c$  ist.

Nur bei wenigen aktiven Körpern (z. B. Rohrzucker) ist das spezifische Drehungsvermögen eine konstante Größe, meistens ändert es sich mit der Konzentration und der Natur des Lösungsmittels.

Ist das spezifische Drehungsvermögen konstant, so läßt sich aus II die Konzentration

$$c = \frac{100 \cdot \alpha}{l [\alpha]} \dots \dots \dots \text{IV}$$

bestimmen (Saccharimetrie).

Beispiel: Für Rohrzucker ist bei Anwendung von homogenem Natriumlicht

$$c = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot 66,5} = \frac{1,504 \cdot \alpha}{1}$$

Es soll der Prozentgehalt einer Rohrzuckerlösung bestimmt werden. Der im 2 dm-Rohr beobachtete Drehungswinkel sei  $\alpha = 13,83^\circ$ , dann ist

$$c = \frac{1,504 \cdot 13,83}{2} = \frac{20,800}{2} = 10,400,$$

d. h. in 100 cem Rohrzuckerlösung sind 10,400 g Rohrzucker enthalten. Um den Prozentgehalt  $p$  zu berechnen, muß noch das spezifische Gewicht der Zuckerlösung nach einer der bekannten Methoden (s. Kapitel über Spezifisches Gewicht) bestimmt werden, da  $p = \frac{c}{d}$  ist.

Sei das spezifische Gewicht der Zuckerlösung bei  $15^\circ$  zu 1,040 gefunden, so ist  $p = \frac{10,400}{1,040} = 10$ , d. h. die Rohrzuckerlösung ist 10 %ig.

Molekulares Drehungsvermögen. Unter molekularem Drehungsvermögen  $[M]$  versteht man die mit dem Molekulargewicht multiplizierte spezifische Drehung bzw. zur Vermeidung allzu großer Zahlen den hundertsten Teil davon.

$$[M] = \frac{M \cdot [\alpha]}{100} \dots \dots \dots \text{V,}$$

Beispiel: Das spezifische Drehungsvermögen des Coniins,  $C_8H_{17}N$ , ist  $+ 18,3^\circ$ , folglich das molekulare Drehungsvermögen

$$[M] = \frac{127,21 \cdot 18,3}{100} = 23,279.$$

## Apparate und Methoden zur Bestimmung der spezifischen Drehung.

Die Apparate zur genauen Messung des Drehungswinkels optisch aktiver Substanzen lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

1. die Polarisationsapparate oder Polaristrobometer,
2. die Saccharimeter.

Die ersteren besitzen eine Kreisteilung und erfordern eine homogene Lichtquelle, die letzteren besitzen an Stelle der Kreisteilung eine Quarz-

keilkompensation und gestatten zum Teil Beobachtungen bei gewöhnlichem weißem Licht (Gasglühlicht); sie finden hauptsächlich in der Technik zur Zuckerbestimmung Verwendung.

### 1. Polarisationsapparate.

Abbildung 190 zeigt schematisch die allen Polarisationsapparaten gemeinsamen Teile. Das von der Lichtquelle  $L$  kommende Licht tritt durch die Linse  $B$  in den Polarisator  $P$ , wodurch es linear polarisiert wird. Dicht vor dem Polarisator befindet sich ein Diaphragma  $C$ , dann folgt das Analysatordiaphragma  $D$ , der Analysator  $A$  und hierauf ein astronomisches Fernrohr  $E$  bis  $G$ . Zwischen dem

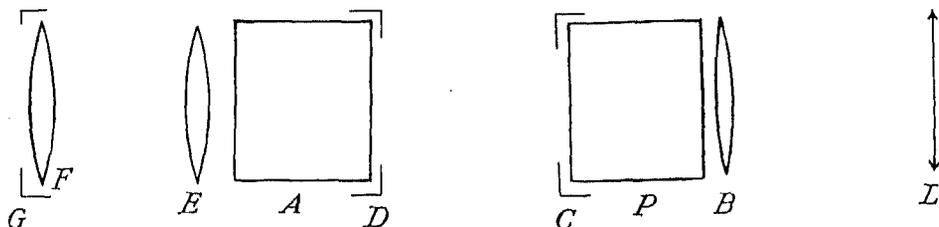


Abbildung 190. Schematische Darstellung eines Polarisationsapparates.

$L$  = Lichtquelle.

$P$  = Polarisator.

$D$  = Analysatordiaphragma.

$B$  = Linse.

$C$  = Polarisatordiaphragma.

$A$  = Analysator.

$E$  bis  $G$  = Fernrohr.

Polarisatordiaphragma und Analysatordiaphragma wird die Röhre mit der optisch aktiven Substanz eingelegt. Der Abstand der Lichtquelle, der Beleuchtungslinse  $B$  und dem Analysatordiaphragma wird zweckmäßig so gewählt, daß das Bild der Lichtquelle in die Ebene des Analysatordiaphragmas fällt. Für genaue Messungen ist vor allem ein vollkommen korrekter Strahlengang nötig, die Achse des Apparates muß mit der optischen Achse parallel sein, daher werden neuerdings Träger und Lager aus einem Stück hergestellt.

Mit Ausnahme des Wildschen Polaristrobometers haben alle Polarisationsapparate zwei um  $180^\circ$  voneinander entfernte Nullpunkte.

Beobachtung des Drehungswinkels. Die im folgenden beschriebenen Maßregeln sind bei genauen Beobachtungen immer streng einzuhalten. Man stellt das Fernrohr scharf auf das Gesichtsfeld des Polarisatordiaphragmas ein. Hierauf stellt man durch Drehen des Analysators mehrere Male auf einen der beiden Nullpunkte ein, wobei mit Hilfe eines Nonius (S. 215) abgelesen wird. Nach Einschaltung der aktiven Substanz wird das Fernrohr von neuem scharf eingestellt. Von mehreren Ablesungen wird das Mittel genommen und durch Subtraktion der Mittelwerte der Drehungswinkel gefunden. Zur Kontrolle der Versuche und des Apparates wird dasselbe mit dem um  $180^\circ$  entfernten Nullpunkte wiederholt; erfährt dabei der Drehungswinkel eine kleine Änderung, so ist der wahre Drehungswinkel das arithmetische Mittel der beiden Drehungswinkel. Ferner ist es empfehlenswert, zwischen den einzelnen Bestimmungen die Polarisationsröhre zu drehen, um eventuelle Fehler infolge mangelhafter Planpolarität der Endflächen zu eliminieren. Man beobachtet in ganz oder teilweise verdunkeltem Zimmer. Vor und nach dem Einschalten der Substanz ist deren Temperatur genau zu messen.

Bestimmung der Drehungsrichtung. Sei der abgelesene Drehungswinkel  $+\alpha^\circ$  (d. h. Analysator um  $\alpha^\circ$  im Sinne des Uhrzeigers gedreht), so ist

die Drehung damit noch nicht festgelegt, da der Drehungswinkel  $\pm \alpha \pm n 180^\circ$  sein kann, wobei  $n=0$  oder eine ganze Zahl sein kann. Da bei 2 dm Rohrlänge der Drehungswinkel, falls es sich nicht um außergewöhnlich starke Aktivität handelt, kleiner als  $\pm 180^\circ$  ist, so bleibt nur die Wahl zwischen  $+\alpha^\circ$  und  $+\alpha^\circ - 180^\circ$  zu treffen. Zu diesem Zwecke wird die Substanz in halb so langer Schicht oder halb so starker Konzentration beobachtet. Ist dann der neugefundene Drehungswinkel  $\beta = \frac{\alpha}{2}$ , so ist die Substanz rechtsdrehend mit dem Drehungswinkel  $\alpha$  bei ganzer Schicht, ist aber  $\beta = 90 + \frac{\alpha}{2}$ , so ist die Substanz linksdrehend mit dem Drehungswinkel  $+\alpha^\circ - 180^\circ$  bei ganzer Schicht.

Beispiel: Wurde bei einer Beobachtung im 2 dm-Rohr ein Drehungswinkel von  $+60^\circ$  gefunden, so bleibt immerhin noch die Wahl zwischen  $+60^\circ$  und  $+60^\circ - 180^\circ = -120^\circ$ . Ist nun bei einer neuen Beobachtung im 1 dm-Rohr der neu gefundene Winkel  $= 30^\circ$ , so ist die Substanz rechtsdrehend; ist er aber  $90^\circ + 30^\circ = +120^\circ$ , so ist die Substanz linksdrehend mit dem Drehungswinkel  $-120^\circ$ .

Sehr bequem läßt sich die Drehungsrichtung mit der Schmidt-Haenschschen Kontrollbeobachtungsröhre, auf die näher hier nicht eingegangen werden kann, ermitteln<sup>1)</sup>.

## Beschreibung der wichtigsten Polarisationsapparate und ihrer Anwendung.

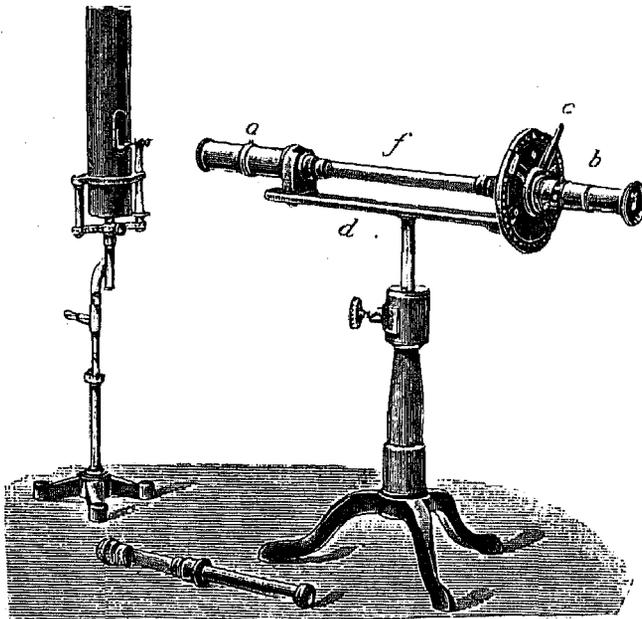


Abbildung 191. Polarisationsapparat von Biot-Mitscherlich.  
 $a$  = Linse und Polarisator.  $d$  = Messingschiene.  $f$  = Röhre mit Substanz.  
 $c$  = Griff zum Einstellen.  $b$  = Analysator und Fernrohr.

1. Abbildung 191 zeigt den einfachsten und zugleich ältesten Apparat von Biot-Mitscherlich. Die beiden Nicols sind an den Enden einer horizontalen Messingschiene  $d$  angebracht. In der Messinghülse  $a$ , die eventuell drehbar ist, befinden sich Beleuchtungslinse und Polarisator. Der drehbare Analysator ist mit dem Griff  $c$  und zwei gegenüberliegenden Zeigern verbunden, die einen Nonius besitzen, der entweder über die feststehende Kreisteilung gleitet (Abb. 192) und innen liegt, oder außen angebracht und fest ist, während der innenliegende Kreis drehbar ist (Abb. 193). Der Nonius gestattet im allgemeinen eine Ablesung

<sup>1)</sup> Näheres Schmidt-Haensch, Zeitschr. f. Instr. 4, 169 (1884). Bezugsquelle Schmidt & Haensch, Berlin S., Prinzessinnenstraße 16.

von Zehntelgraden; bei genauen Apparaten, wie in Abbildung 193, von Hundertstelgraden. Beim Ablesen der Skala mittels der Lupe sieht man, daß bei rechtsdrehenden Lösungen der Nullstrich des Nonius rechts vom Nullstrich der Skala (beweglichen Teilung), bei linksdrehenden Lösungen links steht. Man zählt nun die Anzahl der Teilstriche der Skala, welche den Nullpunkt des Nonius passiert haben — diese Anzahl sind ganze Grade — und zählt dann bei rechtsdrehenden Lösungen nach rechts vom Nullstrich, bei linksdrehenden Lösungen nach links, der wievielte Strich des Nonius sich mit irgendeinem Strich der beweglichen Skala deckt. Dieser Noniusstrich bezeichnet die Zehntelgrade; zu den ganzen Graden müssen dann die Zehntelgrade addiert werden. So zeigt Abbildung 192  $2,8^{\circ}$  und Abbildung 193  $13,66^{\circ}$  an. Vor dem Analysator befindet sich noch ein kleines Fernrohr. Die Flüssigkeitsröhre  $f$  wird zwischen Polarisator und Analysator eingelegt. Als Lichtquelle dient eine Natriumflamme; das von Leuchtgas herrührende bläuliche Licht wird durch gelbes Glas oder eine Kaliumbichromatlösung entfernt.

Man bringt eine leere oder mit Wasser gefüllte Röhre zwischen die beiden Nicols und dreht den Analysator so, daß die Mitte des Gesichtsfeldes dunkel bleibt (Nullpunkt). Eine Regulierung des Nullpunktes der Drehung auf den Nullpunkt der Teilung kann durch Drehung des Polarisators in seiner Fassung geschehen, ist aber durchaus nicht notwendig. Nach Einschalten der optisch aktiven Substanz wird das Gesichtsfeld erhellt, die Anzahl der Grade, um welche man drehen muß, damit die Mitte wieder dunkel wird, ist der Drehungswinkel  $\alpha$ . Im übrigen gilt das Seite 213 Gesagte.

2. Halbschattenapparate. In neuerer Zeit werden nur noch Apparate angefertigt, die auf dem Halbschattenprinzip beruhen. Als Lichtquelle dient ausschließlicly homogenes Natriumlicht.

Sehr genaue Ablesungen (bis auf etwa  $0,015^{\circ}$ ) gestattet der in chemischen Laboratorien häufig benutzte Lippische Polarisationsapparat mit seinem zweiteiligen Polarisator. Seine optische Einrichtung zeigt Abbildung 194. Das Licht durchläuft zuerst ein großes Polarisationsprisma  $N_1$ , dann ein zweites, ähnliches  $N_2$ , welches nur das halbe Gesichtsfeld einnimmt. Ersteres ist um seine Längsachse drehbar, so daß

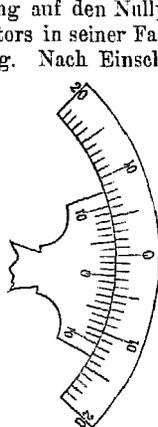


Abbildung 192. Nonius. Nonius liegt innen und ist beweglich, Kreissteilung liegt außen und ist fest.

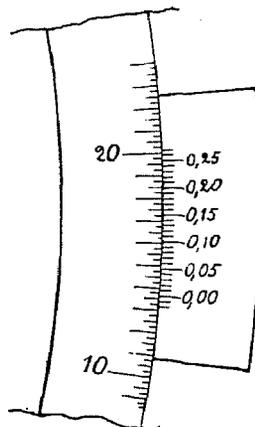


Abbildung 193. Nonius. Nonius liegt außen und ist fest; während die innere Kreissteilung drehbar ist.

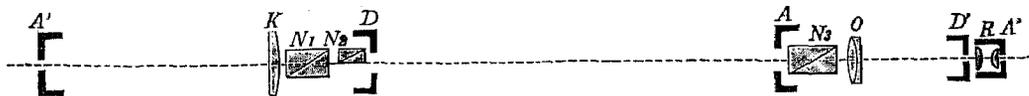


Abbildung 194. Lippischer Polarisationsapparat.  
 $A'$  = Blende.  $K$  = Beleuchtungslinse.  $N_1$  und  $N_2$  = Polarisator.  $D$  = Polarisatoradiaphragma.  
 $A$  = Analysatoradiaphragma.  $N_3$  = Analysator.  $O$  bis  $A''$  = astronomisches Fernrohr.

der Winkel zwischen den beiden Polarisationsebenen verändert werden kann. Die Schwingungsrichtung des kleinen Prismas bildet mit der des großen Prismas einen Winkel  $\epsilon$  (Abb. 195). Dadurch wird das Gesichtsfeld in zwei Hälften 1 und 2 geteilt, in denen sich polarisiertes Licht, aber von verschiedenen Schwingungsrichtungen  $ol$  und  $or$  befindet, die den Winkel  $\epsilon$  miteinander bilden. Der Analysator  $N_3$  (Abb. 194) sei zunächst so eingestellt, daß seine Schwingungsrichtung  $oa$  senkrecht zu  $ol$  ist, dann ist das Gesichtsfeld 1 ganz verdunkelt (Abb. 195), während im Gesichtsfeld 2 die Komponente  $op$  von  $or$

nach  $oa$  durchgelassen wird, dasselbe also hell erscheint. Dreht man nun den Analysator, bis das Gesichtsfeld 2 vollkommen verdunkelt ist (Abb. 196), d. h. die Schwingungsrichtung des Analysators  $oa$  senkrecht zu  $or$  ist, so wird Gesichtsfeld 1 hell sein, indem die Komponente  $on$  von  $ol$  nach  $oa$  vom Analysator durchgelassen wird. Zwischen diesen beiden Stellungen befindet sich eine

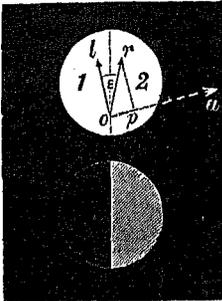


Abbildung 195.

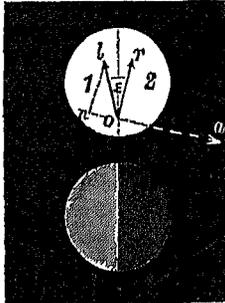


Abbildung 196.

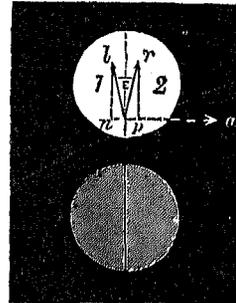


Abbildung 197.

Helligkeit der Gesichtsfelder beim Halbschattenapparat.

$ol$  und  $or$  = Schwingungsrichtungen des polarisierten Lichts.  $\varepsilon$  = Halbschattenwinkel.  $oa$  = Schwingungsrichtung des Analysators. Abbildung 197 stellt die Mittelstellung (Nullstellung) dar.

Mittelstellung, bei welcher beide Hälften des Gesichtsfeldes in geringer gleicher Helligkeit erscheinen (Abb. 197). Da die Komponenten  $on$  und  $op$  wenig verschieden sind, so ist die Nulllage annähernd erreicht, wenn die Schwingungsrichtung des Analysators senkrecht zur Winkelhalbierenden von  $\varepsilon$  steht. Diese gleichschwache Beleuchtung benachbarter Vergleichsfelder ist bei allen Halbschattenapparaten der Nullpunkt.

Gleichförmige Helligkeit ist natürlich auch vorhanden, wenn man den Analysator um  $180^\circ$  dreht, da seine Schwingungsebene dann dieselbe Lage hat.

Daher haben alle Halbschattenapparate zwei um  $180^\circ$  voneinander verschiedene Nullpunkte.

Dreht man den Analysator um  $90^\circ$  zur Nullpunktlage (Abb. 198), so sind wiederum beide Gesichtsfelder gleichhell; jedoch wird das Licht nur sehr wenig vom Analysator geschwächt, da jetzt die größere Komponente  $ox^1$  von  $or$  und  $ol$  durchgelassen wird. Da aber das Auge bei großer Helligkeit kleine Helligkeitsunterschiede schwer wahrnehmen kann, so benutzt man stets diejenige Lage als Nulllage, bei welcher die beiden Gesichtsfelder ziemlich dunkel sind.

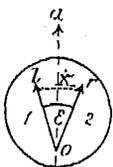


Abbildung 198.

Zweite Stellung, wo beide Gesichtsfelder hell sind.

$ol$  und  $or$  = Schwingungsrichtungen des Polarisiertors.  $\varepsilon$  = Halbschattenwinkel.  $oa$  = Schwingungsrichtung des Analysators.

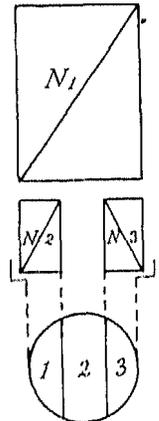


Abbildung 199. Dreiteiliges Gesichtsfeld nach Lippich.  $N_1$  Polarisor.  $N_2$  und  $N_3$  vor den Polarisor gesetzte kleine Nicols. 1, 2, 3 dreiteiliges Gesichtsfeld.

Nach Einschalten des drehenden Körpers erscheinen die beiden Gesichtsfelder wieder verschieden hell, worauf wieder auf gleiche Helligkeit eingestellt wird, der Unterschied der jetzigen Einstellung gegen den Nullpunkt ist gleich dem Drehungswinkel.

<sup>1)</sup> In Abbildung 198 sind die Komponenten von  $ol$  und  $or$  nach  $oa$  der Einfachheit halber gleich angenommen worden ( $= ox$ ), was nicht ganz den Tatsachen entspricht.

Die Empfindlichkeit der Einstellung kann nach Lippich auf das Doppelte erhöht werden, wenn man das Gesichtsfeld in drei Teile teilt, was durch kleine vor  $N1$  gesetzte Nicols  $N2$  und  $N3$  (Abb. 199) geschehen kann. Auch hier wird auf gleiche Helligkeit aller drei Gesichtsfelder eingestellt.

Auch Polarisationsapparate mit vierteiligem Gesichtsfelde sind konstruiert worden, was durch vier Nicols erreicht wird, auf deren Konstruktion hier nicht näher eingegangen werden kann<sup>1)</sup>. Man stellt bei diesen nicht auf gleiche Helligkeit aller Gesichtsfelder ein, sondern auf das gleichstarke Hervortreten zweier Felder auf gleichmäßigem Hintergrunde.

a) Abbildung 200 zeigt die Konstruktion eines Lippichschen Polarisationsapparates, wie ihn die Firma Schmidt & Haensch<sup>2)</sup> liefert. Ein stabiles Dreifußstativ trägt den Balken, auf welchem die Einlegerinne fest montiert ist. An dem einen Ende derselben befindet sich der Lippichsche Polarisator  $P$ , welcher aus einem Lippichschen Halbprisma und einem dahinter liegenden

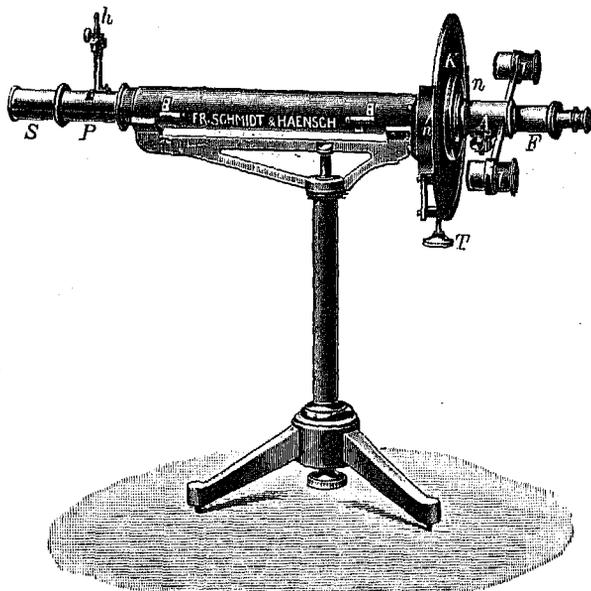


Abbildung 200. Lippichscher Polarisationsapparat.

$S$  = Lichtfilter.  $P$  = Polarisator.  $h$  = Hebel zur Veränderung des Halbschattenwinkels.  $A$  = Analysator.  $F$  = Fernrohr.  $K$  = Kreis-  
teilung.  $T$  = Trieb zur Drehung des Analysators.  $n$  = Nonien.

größeren, durch den Hebel  $h$  drehbaren Glansehen Prisma besteht. Bei  $S$  sitzt die Beleuchtungslinse sowie eine kurze Glasröhre, die durch Abschrauben der Fassung  $c$  aus dem Apparate herausgenommen werden kann; sie ist mit einer Kalium-Bichromatlösung zu füllen, welche zur Reinigung der Natriumflamme dient. Die Lösung wird so gewählt, daß beim Beobachten durch den Apparat das Gesichtsfeld noch genügend hell erscheint. Die Einschaltung dieser Lösung wird erforderlich bei Drehungen von mehr als etwa  $5^\circ$ .

Am anderen Ende der Einlegerinne befindet sich die drehbare Analysatorvorrichtung, im wesentlichen aus dem Teilkreise  $K$  mit dem Nicol  $A$  und dem Fernrohr  $F$  bestehend, welche vermittelt des Triebknopfes  $T$  drehbar sind. Die Ablesung geschieht durch zwei feststehende Nonien  $n$  mit Hilfe der Lupen  $ll$ . Der Kreis ist in  $\frac{1}{4}^\circ$  geteilt; die Messung unter Anwendung der Nonien ergibt eine Genauigkeit von  $0.01^\circ$ .

Wird der Hebel  $h$  gedreht — es geschieht dies, um bei sehr dunkeln Lösungen ein helleres Gesichtsfeld zu erzielen, freilich auf Kosten der Empfindlichkeit des Apparates, die Drehung sollte deshalb möglichst vermieden werden — so ändert sich der Halbschatten und somit auch der Nullpunkt des Apparates. Die entstehende Differenz wird praktischerweise in Rechnung genommen. Soll der Nullpunkt indes reguliert werden, so wird zunächst der Kreis genau auf 0 eingestellt; dann dreht man mittelst der unterhalb  $A$  befindlichen Schrauben das Analysatornicol nach rechts oder links bis der gleiche Halbschatten wieder hergestellt ist.

Die Einstellung geschieht zuerst ohne Lösung mit dem Fernrohr  $F$ , so daß das Gesichtsfeld scharf gesehen wird, nach Einlegung der Beobachtungsröhre muß das Fernrohr wieder scharf eingestellt werden.

<sup>1)</sup> Näheres in Landolt: Optisches Drehungsvermögen II. Auflage (1898) S. 319.

<sup>2)</sup> Berlin S. Prinzessinnenstraße 16.

Die Lampe muß ca. 30 cm vom Apparate abstehen. Der mit Chlornatrium gefüllte Platinring muß zur Erzeugung von intensiv gelbem Licht in die Mitte der Bunsenflamme eingeführt werden. Der Brenner ist in der Höhe verstellbar, die Höhe desselben ist derart zu regulieren, daß das hellste Licht aus dem Schlitz des Schornsteins in den Apparat gelangt.

b) Laurentscher Halbschattenapparat. Obwohl Lippich<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, daß der Laurentsche Halbschattenapparat kein exaktes Meßinstrument ist, so ist er seiner Einfachheit und Billigkeit halber doch sehr gebräuchlich und genügt auch, wo es nicht auf allzu große Genauigkeit ankommt, vollständig den Anforderungen.

Abb. 201 zeigt die schematische Anordnung des Apparates. Die Polarisatorvorrichtung besteht aus einem Nicol *B*, welches sich mittels eines Hebels um eine gewisse Größe drehen läßt. Hinter dem Nicol *B* ist das halbe Gesichtsfeld von einer parallel zur optischen Achse



Abbildung 201. Laurentscher Halbschattenapparat.  
A = Linse, B = Polarisator, D = Quarzplatte, E = Analysator, F = Fernrohr.

geschliffenen Quarzplatte *D* bedeckt. Die Dicke der Quarzplatte ist so gewählt, daß sie die beiden Schwingungskomponenten, in welche der Strahl beim Eintritt in die Kristallplatte zerfällt, um eine halbe Wellenlänge (von homogenem Natriumlicht *D*) gegeneinander verschiebt; dadurch setzen sich beim Austritt die beiden Komponenten wieder zu einer Welle zusammen, deren Schwingungsebene zu der des ursprünglichen Strahls um einen gewissen Winkel (Halbschattenwinkel) gedreht ist. Demnach besteht das Gesichtsfeld aus zwei Teilen, deren Polarisationsrichtungen symmetrisch zur Plattenachse liegen. Ist die Schwingungsrichtung des Analysators senkrecht zur Halbierenden des Halbschattenwinkels, so ist das Gesichtsfeld gleichmäßig beschattet (Nullpunkt).

Die Genauigkeit der mit dem Laurentschen Halbschattenapparat gemessenen Drehungswinkel liegt innerhalb 0,2%.

c) Zum Schluß sei noch der Landolt'sche Polarisationsapparat erwähnt, in den beliebig gestaltete Beobachtungsgefäße eingeschaltet werden können. In der Preisliste der Firma Schmidt & Haensch (März 1906) ist der Apparat folgendermaßen beschrieben:

Die beiden Lagerstücke (Abbildung 202) sind zur Anpassung des Polarisators und des Kreises mit Analysator durch eine seitlich angeordnete Schiene zu einem festen Teil vereinigt und in einem Gußstück hergestellt, so daß für axiale Anordnung des Apparates und gegen etwa eintretende Veränderung durch Durchbiegung die größte Garantie gegeben ist. Dieser Oberteil ist auf das Bockgestell durch starke Schrauben befestigt. Die seitlich angeordnete Verbindungsschiene ist notwendig, um verschiedenartig geformte Beobachtungsgefäße zwischen Analysator und Polarisator ohne Schwierigkeit einschalten zu können. Zur Aufnahme der üblichen Beobachtungsröhren dient das beigegebene halbe Rohr *D*, welches leicht federnd zwischen Polarisator und Analysator eingelegt wird. Für die Aufnahme von Beobachtungsröhren verschiedener Formen und Durchmesser ist ein Lager in V-Form beigegeben, welches auf die horizontalstehenden, prismenförmigen Schienen *c c* aufgesetzt wird. Zur Zentrierung dieser Röhren bzw. des Lagers zur Achse des Apparates sind die Schienen *c c* in der Höhe mittels der Schraubenmutter verstellbar eingerichtet, während zur seitlichen Einstellung die Verschiebung des Lagers auf den Schienen *c c* erforderlich ist. Anstatt dieser Röhrenein-

<sup>1)</sup> Lippich: Zur Theorie der Halbschattenpolarimeter, Wien, Sitzungsberichte II, 99, 695 (1890).

lagen läßt sich eine ebene, unten mit Führungsleisten versehene Messingplatte *T* auflegen, die als Unterlage für Glaströge dient. Um auch Substanzen in stärker erhitztem Zustande oder bei niedriger Temperatur untersuchen zu können, läßt sich die Vorrichtung *G* einschalten, ein mit Asbest bekleideter Kasten aus Messingblech, durch welchen eine inwendig vergoldete Messingröhre geht, deren herausragende Enden sich durch gläserne Deckplatten verschließen lassen. Ein in diese Röhre senkrecht eingeschliffenes enges Röhrchen, welches durch den abnehmbaren Deckel des Kastens hindurchgeht, erlaubt die Ausdehnung oder Zusammenziehung der eingefüllten aktiven Substanz. Außerdem besitzt der Deckel zwei

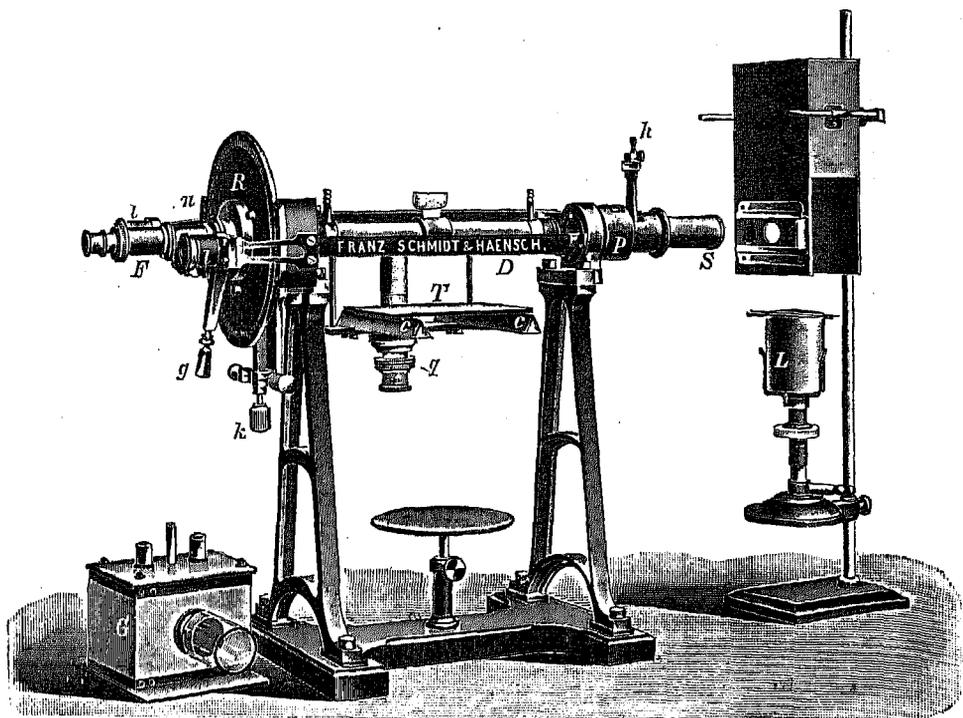


Abbildung 202. Landolt'scher Halbschattenapparat.

*S* = Lichtfilter. *P* = Polarisor. *h* = Hebel zur Vorstellung des Halbschattens. *D* = Rohr zur Aufnahme des Beobachtungsrohres. *g* = Schraubenmutter zum Verstellen der Schienen *c c*. *T* = Messingplatte, als Unterlage dienend. *n* = Nonius. *l* = Lupen zur Ablesung des Nonius. *F* = Fernrohr. *G* = Kasten als Bad für höhere oder tiefere Beobachtungstemperaturen.

Öffnungen für Thermometer und Rührer. Füllt man den Kasten mit einer als Bad geeigneten Flüssigkeit und erhitzt mittels untergestellter Lampe, so läßt sich das Drehungsvermögen der Substanz bis zu ziemlich hohen Temperaturen untersuchen. Werden behufs Beobachtung bei niedrigen Temperaturen Kältemischungen in den Kasten gebracht, so müssen, um den Wasserbeschlag auf der Außenseite der Deckgläser zu verhindern, an die Ueberschraubringe Glaszylinder angesteckt werden, welche am Ende mit Platten verschlossen und mit etwas Chlorcalcium gefüllt sind. Zur Einstellung des Halbschattens  $\varepsilon$  dient der Hebel *h*. Der Kreis ist mit grober und mikroskopischer Einstellung versehen. Die Fernrohereinstellung geschieht durch Schneckenbewegung.

d) In bezug auf weitere Polarisationsapparate zur Beobachtung im magnetischen Felde muß auf Spezialabhandlungen verwiesen werden<sup>1)</sup>.

**Belichtung der Polarisationsapparate.** Die bis jetzt beschriebenen Polarisationsapparate verlangen monochromatische Beleuchtung. Gewöhnlich benutzt man das Licht der beiden Natrium(*D*)linien. Als Lampe verwendet

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Instrumentenkunde (1899), 357 bis 364.

man zweckmäßig einen Bunsenbrenner (Abb. 203) mit Platinring zur Aufnahme von geschmolzenem Chlornatrium. Bei größeren Drehungswinkeln (über  $5^\circ$ ) und genaueren Bestimmungen muß das Natriumlicht gereinigt werden, was am einfachsten durch eine 3 cm dicke Schicht einer gesättigten Kaliumbichromatlösung geschieht.

Für genauere Apparate und Messungen verwendet man ein Lippichsches Natriumfilter, das aus zwei Kammern mit planparallelen Platten besteht. In Landolts „Optischem Drehungsvermögen“ II. Auflage 1898 S. 362 ist der Lippichsche Filter folgendermaßen beschrieben:

„Die größere der Kammern hat eine Länge von 10 cm, die kleinere eine Länge von 1,5 cm. Die größere Kammer wird mit einer sechsprozentigen und filtrierten Lösung von Kaliumbichromat,  $K_2 Cr_2 O_7$ , in Wasser, gefüllt. In die kleinere Kammer kommt eine Uranosulfatlösung,  $U S_2 O_8$ . Dieselbe ist tiefgrün und muß erst durch Reduktion aus dem entsprechenden Uranylsalze  $U S O_6$  hergestellt werden. Da die Uranosulfatlösung an der Luft durch Oxydation wieder in die gelbe Uranylalösung übergeht, so muß man für guten, luftdichten Verschluss der Absorptionszelle Sorge tragen und die Füllung derselben von Zeit zu Zeit erneuern. Die Herstellung der Uranosulfatlösung hat folgendermaßen zu geschehen: 5 g Uran, sulfur. puriss. werden in 100 g Wasser gelöst und 2 g reines Zink in Pulverformi zugefügt. So dann werden 3 cm konzentrierter Schwefelsäure in drei Partien zugesetzt, wobei immer abgewartet wird, bis die Reaktion nahe vorüber ist; die Flasche bleibt hierbei verschlossen. Nach dem Zusetzen der letzten Partie bleibt die verschlossene Flasche etwa sechs Stunden stehen; dann wird die Flüssigkeit filtriert und sogleich in die Kammer gefüllt, und zwar so, daß eine möglichst kleine Luftblase zurückbleibt. Nach einem Tage etwa ist die Lösung zur Ruhe gekommen und hält sich ein bis zwei Monate hindurch konstant. Die oben angegebenen Gewichte und Volumina müssen bis auf  $\frac{1}{100}$  ihres Betrages genau eingehalten werden. Während das Kaliumbichromat einen Teil der grünen Strahlen und die blauen absorbiert, hat die Uranosulfatlösung eine breite und starke Absorptionsbande in Rot, welche nahe bis an die  $D$ -Linien heranreicht. Man erhält demnach ein Spektrum, in welchem nur ein schmaler Streifen mit den  $D$ -Linien in der Mitte vorhanden ist.“

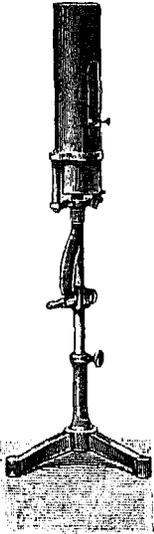


Abbildung 203.  
Bunsenbrenner mit Platinring zur Aufnahme von Kochsalz.

Auch kann das Licht durch ein zwischen Lichtquelle und Polarisationsapparat eingeschaltetes Spektroskop gereinigt werden. Ein solcher Apparat ist in der Preisliste der Firma Schmidt & Hänsch 1906 S. 12 beschrieben.

**Beobachtungsgefäße.** Optisch aktive Flüssigkeiten werden in Röhren beobachtet, die zweckmäßig aus Glas sind. Verwendet man metallene Röhren, so müssen sie inwendig matt vergoldet sein. Metallröhren sind infolge ihrer veränderlichen Länge durch Temperatureinflüsse tunlichst zu vermeiden. Die Röhren

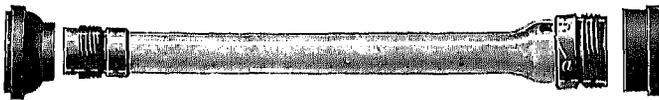


Abbildung 204. Beobachtungsröhre mit Erweiterung.

werden meist in einer Länge von 2 bzw. 1 dm angefertigt. Die Rohrenden müssen sorgfältig eben geschliffen, die beiden Schliffflächen ein-

ander parallel und zugleich senkrecht zur Röhrenaxe sein. Die Röhren werden durch planparallele Glasplatten verschlossen. An den Enden befinden sich Messingfassungen, auf die mit Diaphragmen versehene Deckel geschraubt werden, welche die Deckplatten gegen das Rohr andrücken; zwischen Glasplatte und

Deckel befindet sich, um zu starken Druck zu vermeiden, ein Gummiring. Abbildung 204 zeigt eine Form von Beobachtungsröhren, bei welcher eine kleine eingeschlossene Luftblase nichts schadet, da diese bei horizontaler Lage der Röhre in die Erweiterung *a* tritt.

Es ist darauf zu achten, daß die Deckgläser nicht zu stark an die Röhren gedrückt werden, da die dadurch entstehende Doppelbrechung des Glases eine Nullpunktverschiebung des Apparates hervorrufen kann. Da aber manchmal Glasplatten durch innere Spannung schon Drehung hervorrufen können, so ist es bei genauen Messungen erforderlich, die Drehung der leeren, aber bereits mit Deckplatten verschlossenen Röhre zu bestimmen und hierauf durch eine seitliche Öffnung die optisch aktive Flüssigkeit einzufüllen. Eine solche Röhrenkonstruktion zeigt Abbildung 205. Diese Röhre hat zugleich den Vorteil, daß in den seitlichen Stützen ein Thermometer eingeführt werden kann, um die Temperatur während der Bestimmung zu messen.



Abbildung 205.  
Beobachtungsröhre mit seitlichem  
Stützen zum Einfüllen der Substanz.

Ferner sind Röhren konstruiert worden, die mit einem Wasserbadmantel umgeben sind, so daß während des Versuchs die Temperatur konstant gehalten werden kann.

## 2. Saccharimeter.

Die Saccharimeter dienen speziell zur Bestimmung des Gehalts von Zuckerlösungen. Diese Bestimmungen können alle mit den oben beschriebenen Polarisationsapparaten ausgeführt werden. Diese verlangen aber homogenes Licht, während es in der Praxis oft bequemer ist, mit gewöhnlichem weißen Licht zu beobachten.

1. Der Robiquetsche Polarisationsapparat, der dem Soleil-Verzuckeschen Saccharimeter zugrunde liegt, gestattet Messungen bei weißem Licht. Robiquet brachte am Polarisator eine Doppelquarzplatte an. Diese besteht aus zwei gleichdicken Quarzplatten *BI* (Abb. 206), von denen die eine links, die andere rechts dreht. Fällt linear polarisiertes, weißes Licht auf die Quarzplatte, so werden beim Durchgang durch beide Hälften die verschiedenen Strahlengattungen nach verschiedenen Seiten gedreht. Der Analysator läßt nun diejenigen Strahlen nicht durch, deren Polarisationsebene mit dem Hauptschnitt des Analysators zusammenfallen. Die Dicke der Quarzplatte wird so gewählt, daß der Analysator die gelben Strahlen nicht durchläßt, die übrigen durchgehenden bilden eine Mischfarbe von blauvioletterm Ton, welcher bei der geringsten Analysatordrehung in Blau oder Rot übergeht und *teinte de passage* heißt. Die beiden Hälften der Quarzplatte können nur dann gleich gefärbt sein, wenn die Hauptschnitte des Polarisators und Analysators parallel oder senkrecht zueinander sind; die Quarzplatten müssen daher so dick sein, daß sie die gelben Strahlen um  $90^\circ$  nach rechts bzw. links drehen, was einer Dicke von 3,75 mm entspricht. Dreht man den Analysator aus der Nullage, so wird die eine Hälfte des Gesichtsfeldes rot, die andere blau. Nach Einlegen der Röhre dreht man den Analysator bis wieder die Übergangsfarbe erreicht ist, der abgelesene Winkel ist der Drehungswinkel. Die Entscheidung, ob eine Substanz rechts- oder linksdrehend, trifft man durch vorherige Beobachtung einer Substanz von bekannter Drehungsrichtung. Ist die Vergleichssubstanz rechts-

drehend und gibt die zu untersuchende Substanz die gleiche Anordnung der Farben, so ist dieselbe auch rechtsdrehend, im umgekehrten Fall linksdrehend.

2. Soleil-Ventzkesches Saccharimeter. Die Anordnung der Saccharimeter beruht darauf, daß die Drehung einer Zuckerlösung durch eine entgegengesetzt drehende Quarzplatte für beliebiges Licht kompensiert werden kann, weil die Farbenzerstreuung im Quarz derjenigen der Zuckerlösung sehr nahe proportional ist. Keilförmige Quarze, von denen beliebige Dicken eingeschaltet werden können, lassen aus der zur Kompensation notwendigen Dicke die Drehung einer Zuckerlösung beurteilen.

Man legt das leere Rohr ein, beleuchtet mit weißer Flamme oder Tageslicht und stellt das Fernrohr so ein, daß die Quarzplatten scharf begrenzt erscheinen. Man stellt zunächst auf nicht ganz gleiche Färbung der Halbkreise ein. Durch Drehung des Farbenregulators bewirkt man diejenige Färbung, welche den größten Unterschied der Halbkreise gibt. Nun stellt man mit dem Trieb *K* (Abb. 19) auf gleiche Färbung ein und liest die Teilung ab, bringt die Zuckerlösung ein, stellt wieder ein und liest ab, beide Einstellungen einige Male wiederholend.

Da bei mangelndem Farbensinn die Einstellung auf gleiche Färbung des Gesichtsfeldes ungenau ist, so sind die Farbensaccharimeter durch die Halbschattensaccharimeter verdrängt. Die Halbschattensaccharimeter erhält man stets, indem man die vorher betriebenen Polarisationsapparate mit einer Quarzkeilkompensation *Q E F* (Abb. 206) versieht.

3. Abbildung 206 zeigt einen Saccharimeter neuester Konstruktion<sup>1)</sup>.

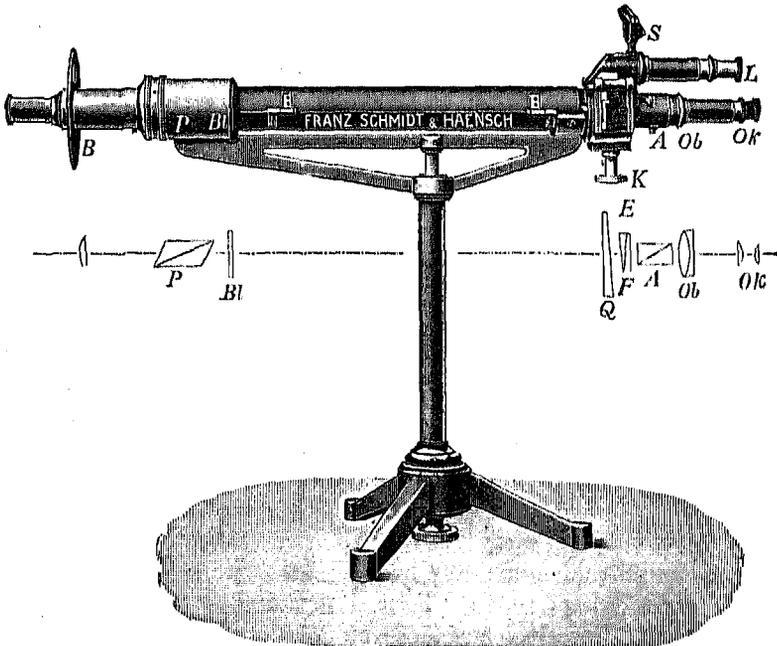


Abbildung 206. Saccharimeter.

*P* = Polarisator. *Bl* = Doppelquarzplatte. *Q* = rechtsdrehende Quarzplatte. *EF* = linksdrehende Quarzkeile. *A* = Analysator. *Ob-Ok* = Fernrohr. *K* = Trieb. *S* = Lupe.

<sup>1)</sup> Lieferant: Schmidt & Haensch, Berlin, Prinzessinnenstr.

Das Licht geht durch die Linse *B*, den Polarisator *P*, die Doppelquarzplatte *Bl*, die Substanz, dann folgt der Kompensator, bestehend aus einer rechtsdrehenden Quarzplatte *Q* und den beiden linksdrehenden Quarzkeilen *E F*, welche sich mittels des Triebes *K* gegeneinander verstellen lassen, also zusammen einen Linksquarz von veränderlicher Dicke vorstellen. In einer mittleren Stellung ist die Gesamtdicke derjenigen des Rechtsquarzes *Q* gleich, so daß *Q* und *E F* zusammen keine Wirkung haben. Diese Stellung ist der Nullpunkt. Es folgt dann der Analysator *A*, dessen Polarisationssebene parallel derjenigen von *P* ist und schließlich das Fernrohr *Ob—Ok*.

Es entspricht die Verschiebung der Quarzkeile um 1 bzw. 0,1 Teilstrich bei dem Soleil-Ventzkeschen Apparat einer Drehung des Natriumlichtes um  $0,346^\circ$ . Der Zuckergehalt *z* von 100 cem einer Lösung in Gramm ist bei Anwendung eines 2 dem-Rohres und bei einer Quarzkeilverschiebung um *p* Teilstriche

$$Z = 0,2605 \cdot p.$$

Für Zuckersorten, deren Gehalt an reinem Zucker gefunden werden soll, ergibt sich die Regel: Man löse 26,05 g des Rohrzuckers zu 100 cem Lösung, dann zeigt die Verschiebung des Maßstabes den reinen Zuckergehalt in Prozenten an. Die Probe für richtige Teilung wird mit Hilfe einer reinen Normallösung gemacht, die Verschiebung muß dann 100 Teilstriche betragen. Teilungen von unbekanntem Wert werden durch bekannte Zuckerlösungen bestimmt<sup>1)</sup>.

Es können folgende Substanzen mit Hilfe des optischen Drehungsvermögens quantitativ bestimmt werden<sup>2)</sup>:

Substanz	spez. Drehungsvermögen.
Rohrzucker	$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 66,50$ bei 10—30 g Gehalt in 100 cem Lösung
Milchzucker	$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 52,53$ konst.
Traubenzucker	$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 52,50 + 0,0188 p + 0,000517 p^2$
Maltose	$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 137,5$
Galactose	$[\alpha]_{\text{D}}^t = 83,88 + 0,0785 p - 0,209 t \left( \frac{p = 5 - 350/t}{t = 100 - 300/t} \right)$
Kampfer	$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 39,755 + 0,1725 c$ (in Benzol gelöst)
Kokaïn	$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -67,982 + 0,1583 c$ ( $c = 0 - 25$ ) in Chloroform
Nikotin	$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -164,00$ (in Benzol)

<sup>1)</sup> Eine genaue Beschreibung der Bestimmung des Prozentgehaltes von Lösungen findet sich Landolt: Optisch. Drehungsvermögen II. Auflage S. 401—444.

<sup>2)</sup> Landolt, S. 444—459.

# Siedepunkt

bearbeitet von

and. chem. **Chr. Hansen** in Heidelberg.

(Mit 2 Abbildungen.)

## 1. Definition des Siedepunktes. Seine Eigenschaften und Bedeutung.

Als Siedepunkt einer Substanz bezeichnet man diejenige Temperatur, bei der die aus der Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe eine gerade hinreichende Spannung besitzen, um den auf ihr lastenden Druck der Atmosphäre zu überwinden. Gemessen wird bei einheitlichen Flüssigkeiten stets die Temperatur des Dampfes, weil übereinstimmende Daten viel leichter und sicherer durch Messung der Temperatur des Dampfes als der der Flüssigkeit erhalten werden. Der Grund dieses Verhaltens ist einerseits darin zu suchen, daß gesättigter Dampf wegen seiner Ausdehnungsfähigkeit von den fast unvermeidlichen Überhitzungen der Flüssigkeit unabhängig ist: er kühlt sich selbsttätig durch adiabatische Ausdehnung auf die richtige Temperatur ab. Andererseits aber heugt er bei gelegentlicher Wärmeentziehung einer Abkühlung durch partielle Kondensation vor: Die freiwerdende Kondensationswärme führt hier den Ausgleich herbei. Da nun der Atmosphärendruck bekanntermaßen nicht immer genau derselbe ist, sondern fortwährenden kleinen Schwankungen unterliegt, so wird —, mit dem Druck ändert sich ja identisch die Siedespannung —, dementsprechend der Siedepunkt einer Substanz je nach dem zufälligen Luftdruck das eine Mal etwas höher, das andere Mal etwas niedriger gefunden werden. Aus leicht ersichtlichen Gründen hat man sich infolgedessen daran gewöhnt, alle Siedepunktsbestimmungen auf einen „Normaldruck“, nämlich den von 760 mm Quecksilbersäule, zu reduzieren. — Die Schwankungen der Siedepunkte infolge-Veränderung des Luftdrucks sind übrigens so klein, daß man für den Bereich von ca. 720 bis 780 mm Druck für gewöhnlich annehmen darf, diese Temperaturänderungen seien den Druckschwankungen proportional. So wird eine Korrektur dementsprechend nicht weiter schwierig sein. (Über die Ausführung derselben siehe S. 235 ff.) Eine bei 760 mm direkt gemessene oder auf diesen Druck bezogene Siedetemperatur nennt man dann den normalen Siedepunkt. Angaben ohne näheren Zusatz meinen stets diesen. — Diese Proportionalität zwischen Temperatur- und Druckänderung gilt aber nicht mehr —, und das um so weniger, je kleiner der noch auf der Flüssigkeit lastende Druck ist —, wenn man durch mechanische Hilfsmittel denselben stark verringert. Der Siedepunkt sinkt dann

nämlich bedeutend schneller, bis man schließlich durch völlige Entfernung des Druckes —, vorausgesetzt, daß unter diesen Umständen die behandelte Substanz überhaupt noch als Flüssigkeit existenzfähig ist —, zu einem tiefsten Siedepunkt kommt, den man dann als Siedepunkt im absoluten Vakuum, oder bei 0 mm, bezeichnet. Dieser Punkt wäre dann die tiefste Temperatur, bei der der Dampf der betreffenden Flüssigkeit überhaupt noch in Berührung mit ihr, also als gesättigter, existieren könnte, andererseits die höchste, bei der die Flüssigkeit ohne Drucküberlagerung noch eben beständig wäre. Freilich läßt sich leicht einsehen, daß dieser letztere Zustand nur einen annähernd zu verwirklichenden idealen Grenzfall darstellt. Erfahrungsgemäß sinkt nämlich gerade durch Entfernung der letzten Millimeter des Luftdrucks, etwa der letzten zehn, der Siedepunkt fast noch um ca. 100°; davon kommen allein auf den Bereich von 0 bis 1 mm schon ca. 30—40°. Wenn also nun auch nur wenig Dampf, und das läßt sich kaum vermeiden, auf der Flüssigkeit lagert, so genügt begreiflicherweise dieser zwar kleine, aber doch noch meßbare Druck, um eine Erhöhung der Siedetemperatur von mehreren Graden zu veranlassen. Geht man gar erst in das Innere der Flüssigkeit, so kann dort, etwa in der Tiefe von 20 mm, infolge des Gewichtes der darauf lastenden Flüssigkeitsschicht sehr gut eine erheblich höhere Temperatur existenzfähig sein als an der Oberfläche, wenn man durch besondere Kunstgriffe den Wärmeaustausch durch Strömung ausschließt; denn der Druck einer Flüssigkeitssäule von etwa 2 cm Höhe entspricht der Größenordnung nach einem Druck von 1 mm Quecksilber. Der oben charakterisierte ideale Zustand wird deshalb also nur für sehr kleine Bereiche angenommen werden können. Indessen aber ist es F. Krafft<sup>1)</sup> gelungen, durch eine Anzahl von Arbeiten zu zeigen, daß man durch Innehaltung bestimmter Bedingungen recht wohl Bestimmungen äußerster Siedepunkte auszuführen imstande ist. Der so gewonnene Siedepunkt im absoluten Vakuum ist dadurch eine sehr wohl brauchbare physikalische Konstante geworden und kann zu denselben Zwecken wie der gewöhnliche normale Siedepunkt verwandt werden. Bei seiner Angabe wird man ihn besonders bezeichnen müssen, indem man etwa schreibt: Sp. A<sup>0</sup> (0 mm). — Ebenso gibt man bei Siedepunkten unter vermindertem Druck — man arbeitet am häufigsten bei 15 mm — stets den bei der Bestimmung abgelesenen Manometerdruck an, z. B. Sp. B<sup>0</sup> (15 mm). Es empfiehlt sich der Einheitlichkeit halber, möglichst direkt bei dem leicht herstellbaren Druck von 15 mm zu beobachten. (Siehe auch S. 260 ff.) Es wird übrigens weiter unten (S. 234 ff.) noch ein Weg angegeben werden, wie man zwischen 10 und 30 mm Druck Siedepunkte bei verschiedenen Drucken aufeinander beziehen kann.

## 2. Bestimmung des Siedepunktes bei gewöhnlichem Druck.

Zur Bestimmung des Siedepunktes unter gewöhnlichem Druck verfährt man in der Regel so, daß man in einem genügend weithalsigen, ev. mit Kühler versehenen Destilliergefäß, Fraktionierkolben usw. die Flüssigkeit sieden läßt; in den Dampf derselben führt man das Thermometer ein; es darf nicht von den zerspringenden Dampfblasen der siedenden Flüssigkeit bespritzt werden. Man muß aber ande-

<sup>1)</sup> B. 29, 1317 (1896); 32, 1623 (1899); 38, 242, 262 (1905).

rerseits möglichst dafür sorgen, daß der Quecksilberfaden desselben sich ganz im Dampf befinde; das Thermometer zeigt nämlich nur dann die richtige Temperatur an. Ragt der Faden aus dem Dampf heraus, so bekommt man mehr oder weniger zu niedrige Zahlen. — Allerdings läßt sich dieser Übelstand nicht immer vermeiden, und man ist deswegen gelegentlich zur Vornahme einer dementsprechenden Korrektur gezwungen. (Über die Ausführung siehe S. 243.) — Daß man mit dem Ablesen der Temperatur natürlich bis zur konstanten Einstellung des Fadens warten muß, ist eigentlich selbstverständlich; diese Einstellung aber erfolgt besonders bei dickeren, z. B. den massiven und den Einschlußthermometern, infolge der langsamen Durchwärmung oft nur recht allmählich, so daß ein Hinweis wohl erforderlich ist. Bei sehr genauen Bestimmungen muß man zur Vermeidung von Ablesungsfehlern infolge Parallaxe die Beobachtungen mit einem Fernrohr ausführen. Oft genügt es auch, hinter dem Thermometer einen Spiegel zu befestigen und mit Spiegelbild des Auges in Höhe der Kuppe die Ablesungen vorzunehmen.

Die Zuverlässigkeit einer Siedepunktsbestimmung hängt außerdem noch von der Vermeidung einer Anzahl von Fehlerquellen ab. Zunächst ist zur konstanten Einstellung des Thermometers ein gleichmäßiges, ununterbrochenes Sieden von hauptsächlicher Bedeutung. Da es nun nicht gelingt, durch bloßes Erhitzen einer Flüssigkeit in einem Gefäß auf die Dauer ein ruhiges Sieden zu unterhalten, so muß man zur Vermeidung des sehr bald sich einstellenden Stoßens der Flüssigkeit und des dadurch bedingten Umherschleuderns Mittel zur Verhinderung dieses Übelstandes anwenden. Diesen Dienst leisten Glasscherben, die man in das Siedegefäß bringt, Glasröhrchen, -kugeln, sogenannte „Siedesteine“ aus porösem Ton oder Bimsstein, faserige Wollfäden — „Siedefäden“, Holzstäbchen usf. Für feinere Versuche leisten die besten Dienste die zuerst von Beckmann<sup>1)</sup> empfohlenen „Platintetraeder“, tetraedrische Platinschnitzel; oft wirkt auch ein in den Boden des Siedegefäßes eingeschmolzener Platindraht von einiger Dicke vorzüglich. (Vgl. auch Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung S. 99.) Die Wirksamkeit aller dieser Mittel beruht auf dem Abgeben von kleinen, oft nur mikroskopischen Luftbläschen: von jedem solchen Bläschen aus entwickelt sich eine Dampfblase; je regelmäßiger und zahlreicher diese aber abgegeben werden, um so zahlreicher und kleiner sind die gebildeten Dampfblasen, um so gleichförmiger ist auch das Sieden. Deswegen ist es auch erklärlich, daß in einem glatten Gefäß das Sieden wegen Abgabe der an den Gefäßwänden adsorbierten Luft recht bald unregelmäßig wird und nur stoßweise eintritt, und daß bei längerdauerndem Kochen die angegebenen „Siederleichterer“ merklich an Wirksamkeit verlieren. — Oft wird ein gutes Sieden auch durch eine minimale Gasentwicklung erzielt; Lassar-Cohn empfiehlt gelegentlich beim Kochen alkalischer Flüssigkeiten, die besonders heftig zu stoßen pflegen, etwas Zinkstaub hinzuzufügen: Durch die alsbald eintretende geringe Wasserstoffentwicklung soll ein sehr regelmäßiges Sieden ermöglicht werden. Bei sauren Flüssigkeiten würden in diesem Falle granuliertes Zink nebst ein paar Tropfen Kupfersalzlösung dieselben Dienste tun. — Muß man in einem indifferenten Gasstrom arbeiten, was immerhin vorkommen kann, so kann man ein sehr regelmäßiges Sieden erzielen, wenn man den indifferenten Gasstrom vermittelst

<sup>1)</sup> P. Ch. 21, 248 (1896).

einer Kapillare durch die Flüssigkeit hindurchpreßt. — Das Stoßen der siedenden Flüssigkeit ist aber nicht nur deswegen unangenehm, weil die überhitzte Flüssigkeit dadurch gegen die Thermometerkugel geschleudert werden kann, sondern es bewirkt auch zuweilen wegen der Plötzlichkeit der Dampfentwicklung eine Kompression des Dampfes. Diese Kompressionen, die stets Überhitzung des Dampfes im Gefolge haben, können natürlich auch bei zu engem Abfluß für die Dämpfe eintreten. Man muß deswegen stets auf genügend weite Abflüsse achten. — Zu hohe Temperaturen werden oft auch durch direkte Überhitzung des Dampfes bei Berührung von nicht mit Flüssigkeit benetzten Teilen des Siedegefäßes mit der Heizquelle verursacht. Das läßt sich, besonders bei geringen Substanzmengen, oft nicht verhindern. (Es sind deswegen besondere Methoden für Siedepunktsbestimmung kleiner Substanzmengen ersonnen, siehe S. 238 ff.) Daher ist es ratsam, mit nicht zu wenig Substanz zu arbeiten. — Benutzt man als Heizquelle die freie Flamme, so wähle man sie möglichst klein, stelle sie dafür aber recht nahe und Sorge für Abhaltung von Zugluft zwecks möglicher Ausnutzung der Heizung durch Umstellen des Apparates mit Schirmen usw. — Zu niedrige Zahlen infolge starker Abkühlung, z. B. durch Zugluft, treten weniger leicht ein; sie verraten sich durch lebhaftige Neigung des Thermometers zu sinken und Aufhören des Destillierens. In solchen Fällen unwickelt man zweckmäßig das Siedegefäß mit Asbestpapier. Arbeitet man mit Bädern, was, besonders beim Destillieren unter vermindertem Druck, das Beste ist (über Bäder s. S. 154, 278), dann darf der Apparat nie weiter als bis zur Flüssigkeitsoberfläche eintauchen; sonst wird der Dampf fast stets überhitzt. In genügender Entfernung von der überhitzten Stelle stellt er sich freilich von selbst wieder auf die richtige Temperatur ein; doch hat er dazu oft nicht genug Gelegenheit, besonders wenn die Überhitzung nahe dem Thermometer stattfindet; dagegen ist der aus der Flüssigkeit aufsteigende Dampf nie so sehr überhitzt, daß er nicht schon in geringem Abstand von der Oberfläche die richtige Temperatur besäße. Beim strengen Beachten dieses Umstandes ist man stets von der Badtemperatur unabhängig; das besondere Angeben derselben erübrigt sich dann von selbst. Vorschriften dagegen, die besagen, man solle den etwa ein Drittel mit Flüssigkeit gefüllten Siedekolben etwa zu drei Viertel in das Bad eintauchen — wie es für Siedepunktsbestimmung bei vermindertem Druck von anderer Seite gelegentlich geschehen ist — und das Thermometer bis in die Mündung des Kolbens einführen, sind, da hier noch ausdrücklich zugegeben wird, daß die Badtemperatur angegeben werden müsse, nicht unbesehen zu verwenden; die Badtemperatur gibt einem natürlich nur ein sehr rohes Maß des Überhitzungsgrades, so daß man auf den richtigen Siedepunkt keine Schlüsse daraus entnehmen kann.

### 3. Bestimmung des Siedepunktes unter vermindertem Druck.<sup>1)</sup>

Alle oben besprochenen Vorsichtsmaßregeln sind um so peinlicher und genauer einzuhalten, wenn man unter vermindertem Druck zu arbeiten hat, und zwar um so genauer, je kleiner der Druck ist; denn da ja beim Abnehmen des Druckes sich das Volumen einer gleichen Menge Dampfes im umgekehrten Verhältnis vergrößert, so wird bei einem Siedeverzug das Schleudern und Stoßen der siedenden Flüssigkeit natürlich im selben Maße heftiger werden. Man wird

<sup>1)</sup> Vgl. auch S. 152, 157.

also um so eifriger auf die Vermeidung dieses Übels bedacht sein müssen. Zunächst könnte man ja alle die oben aufgezählten Hilfsmittel auch hier verwenden wollen; aber man würde sehr bald die Erfahrung machen müssen, daß ihre Wirksamkeit hier von recht kurzer Dauer ist; und zwar nimmt diese um so schneller ab, bei je geringerem Druck und je höherer Temperatur man operiert. Das erklärt sich natürlich sofort, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die Wirkung dieser Siederleichterungsmittel auf dem allmählichen Abgeben der adsorbierten Luft besteht; daß dies eben bei geringerem Druck schneller erfolgt und natürlich auch, je höher die Arbeitstemperatur liegt, ist klar. Es war deshalb ein sehr glücklicher Gedanke Dittmars<sup>1)</sup>, beim Destillieren unter vermindertem Druck zur Verhinderung des Siedeverzugs einen kontinuierlichen, wenn auch sehr schwachen Luftstrom durch die Flüssigkeit streichen zu lassen. Man erreicht das bekanntlich sehr einfach durch eine mit der Außenluft kommunizierende, in die Flüssigkeit eintauchende sehr feine Kapillare. Der äußere Luftdruck preßt dann von selbst einen schwachen, aber kontinuierlichen Luftstrom durch die Flüssigkeit. Diese Kapillare muß so fein sein, daß man in der noch kalten Flüssigkeit vom Ende der Kapillare aus eine feine Schnur von höchstens stecknadelknopfgroßen Luftbläschen emporsteigen sieht. Wählt man die Kapillare zu groß, so daß sie zuviel Luft gibt, dann schleudert die Flüssigkeit. (Über die Herrichtung und das Einsetzen der Kapillare vgl. S. 271 ff.) Da nun die Dämpfe der auf diesem Wege zu gleichmäßigem Sieden gebrachten Flüssigkeit ja sehr dünn sind, muß man sich vor allen Dingen auch hier auf das sorgfältigste gegen Überhitzung zu schützen suchen. Man vermeidet am liebsten freie Flamme; will man sie aber verwenden, so erhitzt man das Siedegefaß mit in der Hand gehaltener Flamme gleichmäßig von allen Seiten. Bei größeren Substanzmengen ist diese Heizmethode nicht mehr zu verwenden, eher noch bei ganz kleinen. Am besten verwendet man Bäder, die eine gleichmäßige und zuverlässige Wärmeübertragung gestatten, und zwar Luft- oder am elegantesten leichtflüssige Metallbäder, ausnahmsweise aber auch nicht bis zum Sieden erhitzte Wasserbäder. Für feinere Arbeiten sind dagegen Öl, Paraffin, Dampf und Sandbäder, weniger schon Graphitbäder, unbedingt zu verwerfen. (Vgl. auch S. 278 ff.) Gegen Kompression sind die Dämpfe natürlich jetzt auch viel empfindlicher; die Siedetemperatur ist ja bei geringerem Druck in höherem Maße von demselben abhängig. Der ausreichenden Weite des Abflußrohres ist deswegen erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken; die gebräuchlichen Fraktionierkolben sind besonders für hochsiedende Körper in dieser Beziehung zu eng. Ebenfalls ist einer etwaigen Abkühlung durch kalte Luftströmungen besonders sorgfältig vorzubeugen. — Das Thermometer hängt man etwa 2 cm über die Kugel in den nicht zu engen Kolbenhals. Es hat sich übrigens, worüber weiter unten (S. 232) gehandelt wird, herausgestellt<sup>2)</sup>, daß der Siedepunkt schon bei ca. 20—30 mm von der Höhe der über der Kugel des Thermometers lagernden Dampfschicht nicht unabhängig ist, und zwar um so mehr, je geringeren Druck man abliest und je größer das Molekulargewicht des untersuchten Körpers ist. Diese Erscheinung war bisher von F. Krafft<sup>3)</sup> nur bei verschwindend kleinen Drucken zum erstenmal festgestellt und genau untersucht worden. (Siehe darüber auch den folgenden Abschnitt.)

<sup>1)</sup> Vgl. Anschütz, Destillation unter verm. Druck im Laboratorium (1895).

<sup>2)</sup> Aus eigenen, demnächst zu veröffentlichenden Arbeiten des Verfassers.

<sup>3)</sup> Vgl. S. 231, Anm. 1.

#### 4. Bestimmung des Siedepunktes bei absolutem Vakuum (Vakuum des Kathodenlichts).

Am schwierigsten gestaltet sich die Bestimmung des Siedepunktes im absoluten Vakuum. Die Anwendung von Siedeerleichterern verbietet sich hier ganz von selbst; denn man bekommt natürlich nicht früher einen absolut luftleeren Raum, als bis alle in dem zu evakuierenden Gefäß befindlichen Körper ihre letzten adsorbierten Luftpuren abgegeben haben, und auf dem langsamen Abgeben beruht ja gerade die Wirksamkeit dieser Hilfsmittel. Die Benutzung der Kapillare ist selbstredend erst recht ausgeschlossen. Man würde bei ihrer Benutzung bald eine untere Druckgrenze erreichen, die durch die Leistungsfähigkeit der Pumpe bedingt wird: zugeführte und abgesaugte Luft würden sich dort bei einem merklich von 0 mm verschiedenen Druck das Gleichgewicht halten. Demgemäß ist man darauf angewiesen, im vollkommen verschlossenen Gefäß zu arbeiten, und zwar ohne diese Mittel. Aber wie man sofort sehen wird, braucht man sie auch gar nicht. Man kann jetzt also zunächst durch starkes Evakuieren mit der Quecksilberluftpumpe unter schwachem Erwärmen der Flüssigkeit ein vollkommenes Vakuum herstellen. Erhitzt man dann stärker und stärker, so wird man, vorausgesetzt, daß keine Gasabgabe infolge einer Zersetzung eintritt, vergeblich auf das Eintreten einer Blasenbildung warten, sondern schließlich zeigt sich einfach — besonders dann, wenn wenig Flüssigkeit im Gefäß ist — eine Erscheinung, wie sie sonst Flüssigkeiten auf glühenden Metallplatten darbieten: das bekannte Leidenfrostsche Phänomen. — Trotzdem aber sieht man deutlich an den infolge Kondensation der Dämpfe an den Gefäßwänden herabfließenden Schlieren, wie bei Zunahme des Erhitzens die Dampfbildung immer stärker wird. Man kann an der Grenze der Schlieren sogar sehr genau sehen, wie hoch der Dampf steht; je höher er steigt, desto höher steigt auch ein eingehängtes Thermometer, bis schließlich der Dampf in die Vorlage übergeht und dort kondensiert wird. Bei weiterem Erhitzen aber steigt das Thermometer stetig höher, gewöhnlich nicht mehr so schnell, und wenn es sich bei konstanter Heizbadtemperatur ja schließlich auch einstellt, so sieht es doch aus, als ob man willkürlich jede gewünschte Temperatur erreichen könnte. Es ist jedoch gar nicht schwer, trotz dieser scheinbaren Willkür einen festen, charakteristischen und immer wieder auffindbaren „Siedepunkt“ auch hier festzulegen. Davon wird weiter unten die Rede sein.

Unter Umständen kann es allerdings bisweilen vorkommen, daß eine Blasenbildung eintritt; in solchen Fällen hat sich jedoch stets mit Sicherheit eine Gasentwicklung infolge eingetretener Zersetzung am Schlechterwerden des Vakuums sehr leicht nachweisen lassen. Diese Blasenbildung verläuft dann aber nicht stürmisch und explosionsartig wie bei einem Siedeverzug, sondern ganz harmlos und ruhig. Es war nun oben schon die Vermutung ausgesprochen, daß das Sieden unter Blasenbildung stets an die Anwesenheit von geringsten Gasspuren gebunden sei. Diese Vermutung bestätigt sich auch hier und gibt eine plausible Erklärung für diesen Fall des Leidenfrostschen Phänomens.

Es hat sich nun aber bei genauerer Untersuchung <sup>1)</sup> herausgestellt, daß man bei Beobachtung einer Vorsichtsmaßregel immer wieder bei einer solchen Verdampfung einen konstanten Temperaturpunkt auffinden kann. — Es war schon oben gezeigt, daß zugleich mit dem Höherwerden der Dampfsäule auch die Temperatur an einer bestimmten Stelle der Dampfsäule ebenfalls steigt; aus

<sup>1)</sup> F. Krafft, B. 32, 1628 (1899); B. 38, 242 (1905).

diesem Grunde ist die Annahme nicht unberechtigt, die höchste Schicht des Dampfes könne eine bestimmte Minimaltemperatur besitzen, und diese könne von da an, je tiefer man in den Dampf ginge, stetig zunehmen. Die Berechtigung dieser Annahme hat sich denn auch als richtig nachweisen lassen, und zwar zeigte sich das einfache Resultat: Die Temperaturzunahme ist proportional der Steighöhe des Dampfes, und für verschiedene Substanzen proportional dem Molekulargewicht. Der absolute Wert der Zunahme ist etwas von der Wärmeleitung abhängig; die Temperatur der obersten Dampfschicht aber ist für dieselbe Substanz immer dieselbe. Wenn man also mit Hilfe einer eingeschmolzenen, unten verschlossenen Glasröhre durch Auf- und Niederschieben eines Thermometers die Temperatur in einer solchen Säule an verschiedenen Punkten untersucht, so wird sie unten am höchsten, oben am niedrigsten gefunden werden; und zwar wird sie von unten nach oben regelmäßig abnehmen; geht man weit genug herauf, dann wird man schließlich ein unverhältnismäßig rasches Sinken des Thermometers konstatieren und zugleich bei näherem Zusehen bemerken, daß die Thermometerkugel aus der Dampfsäule herausgekommen ist. — Diese scharfe Grenze der Dämpfe <sup>1)</sup> gegen das Vakuum hat man übrigens sehr einfach <sup>2)</sup> auf folgende Art demonstriert: Man ließ in einen Fraktionierkolben mit sehr hoch angesetztem Abflußrohr unter demselben in den Hals paarweise einander gegenüberliegende Elektroden einschmelzen. Ließ man nun durch dieselben die elektrischen Entladungen eines Ruhmkorffschen Apparates hindurchgehen, so zeigten sich bei dem hohen Vakuum, welches man hergestellt hatte, an den Kolbenwänden die bekannten, durch die Kathodenstrahlen hervorgerufenen grünen Fluoreszenzerscheinungen, und zwar dauerten diese so lange, bis die deutlich sichtbaren Kondensationsschlieren sich bis auf einige Millimeter dem gerade benutzten Elektrodenpaar genähert hatten; dann erst verschwand das grüne Licht, und es sprangen schließlich, sobald der Dampf die Elektroden erreicht hatte, Funken zwischen den Elektroden über. Dagegen zeigte ein etwas höher angebrachtes Paar Elektroden immer noch beliebig lange die grünen Fluoreszenzerregungen. — F. Krafft <sup>3)</sup>, der diese Erscheinungen zuerst studiert hat, ist es nun auch gelungen, zu zeigen, daß diese so genau feststellbare obere Grenzschicht der Dampfsäule immer dieselbe Temperatur hat. Daraus hat er dann die Berechtigung entnommen, trotz Fehlens der eigentlichen Siedeerscheinung von einem Siedepunkt im Vakuum und, da man es durch das Auftreten des Kathodenlichtes näher kennzeichnet, von einem Siedepunkt im Vakuum des Kathodenlichtes zu sprechen. — Diese Auffassung findet eine wesentliche Unterstützung dadurch, daß die Siedepunkte im Vakuum sich auf das schönste in alle bekannten Regelmäßigkeiten der Siedepunkte einfügen lassen, der beste Beweis, daß diese Erscheinung trotz des Fehlens der Blasenbildung dem Wesen nach mit den gewöhnlichen Siedeerscheinungen identisch ist. Das ist auch verständlich, da ja, worauf schon oben (S. 226) hingewiesen wurde, die Blasenbildung an das Vorhandensein von Luftspuren gebunden ist. (Über die Regel-

<sup>1)</sup> Daß über die Grenze des Dampfes sich noch vereinzelte Molekeln hinausverirren, ist natürlich selbstverständlich. Jedoch gibt es anscheinend für jeden Stoff eine Temperaturgrenze, wo auch dies praktisch nachzuweisen nicht mehr möglich ist.

<sup>2)</sup> B. 32, 1623 (1899).

<sup>3)</sup> Vgl. S. 231, Anm. 1.

mäßigkeiten vergleiche S. 233 f.) — Für die Ausführung der Bestimmung des Siedepunktes in diesem Fall ergibt sich alles Wesentliche aus dem Vorangehenden. Man arbeitet stets in den unten (S. 273) näher beschriebenen Schliffkolben und natürlich ohne irgendwelche Hilfsmittel zur Erleichterung des Siedens. — Vor Überhitzung der Dämpfe muß man sich sehr in acht nehmen, ebenso vor Abkühlung durch Zugluft, da ja, wie erwähnt, die Regelmäßigkeit der Temperaturabnahme in den Dampfsäulen zum Teil ein Wärmeleitungsphänomen ist; man benutzt am besten zum Erhitzen ein einfaches Metallbad, eine mit leichtflüssiger Legierung gefüllte kleine Halbkugelschale. Die Flüssigkeit im Kolben steht am besten etwa 2—3 mm über der Badoberfläche; durch allmähliches Senken des Bades sorgt man dafür, daß der Dampf nie in Berührung mit demselben gerät. Zum Abhalten etwaiger Wärmestrahlung auf das Gefäß bedeckt man das Bad gelegentlich mit Asbestpapier. Die Badtemperatur reguliert man mit einer kleinen geschützten Bunsenflamme nach Angabe eines in das Bad gestellten Thermometers; es genügt gewöhnlich, wenn sie etwa 20—30° über der Siedetemperatur liegt. Angegeben zu werden braucht sie nicht. — Das Siedepunktsthermometer, möglichst ein abgekürztes, hängt man einfach mittels eines Stückchens Draht an dem Haken des Schliffes auf; da der Hals des Kolbens immer mindestens 20 mm weit sein soll, wird es nicht vorkommen, daß bei senkrechter Stellung des Gefäßes das Thermometer an die Wand gezogen wird. In der Regel ist es allerdings etwas gewagt, das Thermometer in die oberste Schicht des Dampfes zu hängen, auch schon wegen der Fadenkorrektur. Es empfiehlt sich aus diesem Grunde, das Thermometer etwa 60—70 mm tief in den Dampf einzuführen. Man muß dann bei Angabe des Siedepunktes die Höhe der über der Thermometerkugel sich befindenden Dampfschicht hinzufügen oder den Siedepunkt für verschwindende Dampfsäule berechnen. Wie man dazu mit ausreichender Genauigkeit verfährt, sei an einem Beispiel gezeigt<sup>1)</sup>. Die reproduzierte Tabelle<sup>1)</sup> enthält die Siede-

n-Hexadecan $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ Mol.-Gew. 226		n-Dotriacontan $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{CH}_3$ Mol.-Gew. 450	
Dampfsäule	Siedepunkt	Dampfsäule	Siedepunkt
65 mm	64°	65 mm	202°
Diff. 110	Diff. 18°	Diff. 110	Diff. 36°
175 mm	82°	175 mm	238°

punkte der normalen Kohlenwasserstoffe Hexadecan  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  und Dotriacontan  $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$  bei 0 mm Druck und den Steighöhen 65 und 175 mm. Wie man erkennt, hat das Dotriacontan fast genau das doppelte Molekulargewicht des Hexadecans und für dieselbe Steighöhendifferenz den doppelten Temperaturunterschied. Da nun, wie schon oben mitgeteilt, diese beiden Differenzen einander proportional sind und sich wie die Molekulargewichte verhalten, so kann man aus diesen Zahlen ein für allemal den Differenzwert für die Einheit des Molekulargewichtes und für 1 mm Steighöhe berechnen. Diese Zahl muß man dann

<sup>1)</sup> Krafft und Lehmann, B. 38, 242 (1905).

mit dem gerade vorliegenden Molekulargewicht und der zufälligen Steighöhe multiplizieren und das gefundene Resultat von dem abgelesenen Siedepunkt abziehen.

Der Differenzwert für 1 mm und die Einheit des Molekulargewichtes berechnet sich dann also folgendermaßen: M sei das Molekulargewicht, S die Steighöhe, D der Differenzwert. Dann ergibt sich  $D = \frac{36}{110 \cdot 450} = 0,00073$  für den Differenzwert und  $D \cdot M \cdot S = 0,00073 \cdot M \cdot S$  für die Korrektur. Beispielsweise hat man für das Dotriacontan einen Siedepunkt von  $186^\circ$ , in der obersten Dampfschicht gemessen, gefunden, und 65 mm tief im Dampf  $202^\circ$ . Für 65 mm hat man also direkt eine Differenz von  $16^\circ$  beobachtet. Nach der Formel findet man aber  $21^\circ$  oder einen Siedepunkt von  $181^\circ$ . Diese Differenz von  $5^\circ$ , die einer Dampfschicht von etwa 15 mm entspricht, kommt daher, daß man das Thermometer notgedrungen doch etwas in den Dampf einführen muß, um die Kugel ganz in Dampf einzuhüllen; so klärt sich auch die hierfür gefundene Differenz von 15 mm oder  $5^\circ$  leicht auf; man verfährt also am besten indirekt. — Worauf übrigens diese eigentümliche Temperaturabnahme des Dampfes zurückführt, ist eine ziemlich komplizierte Frage, deren Lösung der theoretischen Physik anheimzustellen ist. Jedenfalls aber ist sicher nachgewiesen, daß die Wärmeleitung eine große Rolle spielt, und ebenfalls die eigene Schwere des Dampfes. Doch sind die Temperaturdifferenzen zu groß, um durch diese Annahme allein erklärt werden zu können.

Es war oben gelegentlich bei der Besprechung des Siedepunktes unter vermindertem Druck (S. 228) auf die deutliche Abhängigkeit der Temperatur des Dampfes von der darüberlagernden Dampfsäule hingewiesen worden, die besonders bei hochmolekularen Substanzen ziemliche Differenzen erklären kann. Folgende an der Myristinsäure  $C_{14}H_{28}O_2$  in einem Kolben von 50 mm Durchmesser mit einer Halsweite von 30 mm, einer Weite des Abflußrohres von 20 mm erhaltene Zahlenreihe mag das exemplifizieren<sup>1)</sup>. (Die Temperaturen wurden durch zwei Normalthermometer ermittelt, welche mittels zweier im Stopfen verschiebbarer Glasstäbe gehoben und gesenkt werden konnten; s. Abb. 228 S. 273).

Druck in mm Hg	Temperatur	Steighöhe in cm
10,7	193,1	Thermometer in der Flüssigkeit 15 cm Stgh.
—	192,7	13,5 cm "
—	192,1—2	Thermometer in den Dampfblasen 12 cm Stgh. D. Thermometerkugel wurde bespritzt.
—	192,0	10 cm Stgh.
—	192,1	11 cm "
—	192,4	14 cm "
—	191,5	5 cm "

Man erkennt, daß, sobald das Thermometer von den sichtlich überhitzten Dampfblasen befreit ist, die Temperatur pro Zentimeter regelmäßig um  $0,1^\circ$  abnimmt. Weniger als 5 cm Steighöhe wurde nicht gemessen, weil der Thermometerfaden dann aus dem Dampf herausgeragt hätte, wodurch eine hier

<sup>1)</sup> Nach eigenen Versuchen des Verfassers.

schwer auszuführende Korrektur notwendig geworden wäre. Für verschwindende Steighöhe würde sich dann  $191,0^{\circ}$  bei 10,7 mm Druck ergeben haben. Bei engen Gefäßen bekommt man oft noch bedeutendere Differenzen. Leider sind die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. Es scheint jedoch, als ob die Differenzen demselben Gesetz folgen wie im absoluten Vakuum, also mit steigendem Molekulargewicht sich vergrößern und linear mit der Steighöhe variieren.

### 5. Über Beziehungen zwischen Siedepunkt und Druck und ihre Verwertung.

Die Versuche, zwischen Siedepunkt und Druck einfache Beziehungen bei demselben Körper aufzufinden, haben wenig positiven Nutzen gestiftet. Man weiß nur, daß bei Normaldruck etwa die Siedepunktänderungen den Temperaturschwankungen proportional verlaufen; je geringer der Druck aber wird, desto größere Einflüsse haben gleiche Temperaturänderungen, ohne daß diese aber einem einfachen Gesetze folgen. Einer Druckänderung von 1 mm entspricht so in der Nähe von 760 mm eine Temperaturdifferenz von ca.  $0,04^{\circ}$ , bei 15 mm von  $1^{\circ}$ , bei 6—8 mm schon von 2— $3^{\circ}$  und von 0—1 mm sogar von 30— $40^{\circ}$ . — Bessere Resultate hat man erhalten, als man die Beziehungen zwischen den Siedetemperaturen verschiedener Stoffe untersuchte. Um diese zu erkennen, muß man freilich die absolute Zählung einführen, also zu den in Celsiusgraden gemessenen Siedetemperaturen  $273^{\circ}$  hinzuzählen. Ramsay und Young<sup>1)</sup>, die sich sehr eingehend mit den Verdampfungserscheinungen von Flüssigkeiten beschäftigt und eine große Anzahl sehr ausgezeichnete Experimentalarbeiten auf diesem Gebiete gefördert

	$T_1$ 760 mm	$T_2$ 200 mm	$\frac{T_1}{T_2}$
Methylformiat . . . .	305,3	273,7	1,115
Äthylformiat . . . .	327,4	293,1	1,117
Propylformiat . . . .	354,0	318,0	1,113
Methylazetat . . . .	330,5	296,5	1,115
Äthylazetat . . . .	350,1	314,4	1,114
Propylazetat . . . .	373,8	336,1	1,112
Methylpropionat . . . .	352,9	316,7	1,114
Äthylpropionat . . . .	371,3	333,7	1,113
Propylpropionat . . . .	395,2	355,0	1,113
Methylbutyrat . . . .	375,3	336,9	1,114
Äthylbutyrat . . . .	392,9	352,2	1,116
Propylbutyrat . . . .	415,7	374,2	1,111
Methylvalerat . . . .	389,7	350,2	1,113
Äthylvalerat . . . .	407,3	365,3	1,115
Propylvalerat . . . .	428,9	385,6	1,112

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 1, 287, 483 (1887), woselbst sämtliche Originalarbeiten angeführt sind.

haben, fanden nämlich, daß das Verhältnis der zum gleichen Druck gehörigen absoluten Siedetemperaturen chemisch verwandter Stoffe nahezu konstant ist, bei sehr verschiedenen Stoffen aber sich proportional der Temperatur ändert. Es ist also, wie man daraus ableiten kann, auch der Quotient aus zwei absoluten Siedetemperaturen einer Substanz gleich demselben der beiden zu eben diesen Drucken gehörigen Temperaturen einer verwandten. Als vorzügliches Beispiel pflegt man immer auf die von Schumann<sup>1)</sup> bestimmten Siedepunkte der normalen Fettsäureester bei 760 mm und 200 mm hinzuweisen; die vorstehende Tabelle zeigt, wie gut die Übereinstimmung ist ( $T_1$  und  $T_2$  sind die sogleich absolut gezählten Siedetemperaturen)<sup>2)</sup>.

Es ist nun eigentümlich, daß dieselbe Regel auch für die Siedepunkte im absoluten Vakuum Gültigkeit besitzt, wie folgende kleine Tabelle zeigt<sup>3)</sup>:

Kohlenwasserstoff (Formel)	Sp. bei 0 mm mit abgerechneter Steighöhe (absolut)	Sp. bei 15 mm (absolut)	Quotient $\frac{\text{Sp. (15 mm)}}{\text{Sp. (0 mm)}}$
$C_{18}H_{38}$	359 °	454,5 °	1,27
$C_{19}H_{40}$	371 °	466 °	1,28
$C_{20}H_{42}$	381 °	478 °	1,25
$C_{21}H_{44}$	388 °	488 °	1,26
$C_{22}H_{46}$	394,5 °	497,5 °	1,26
$C_{23}H_{48}$	400 °	507 °	1,27
$C_{27}H_{56}$	427 °	543 °	1,27
$C_{31}H_{64}$	451 °	575 °	1,28
$C_{32}H_{66}$	454 °	583 °	1,29

Die Übereinstimmung ist hier nicht so glänzend wie im vorigen Falle. Doch liegt das eben an der Schwierigkeit der Ausführung der Messungen. Diese Zahlen sind übrigens fast die ersten, die auf diesem neuen Gebiet gefunden wurden. Es wird aber vielleicht noch gelingen, genauere Zahlen zu erhalten. Vereinzelt Beispiele finden sich schon; so sind die entsprechenden Quotienten, allerdings ohne Steighöhenabrechnung — die hier freilich so ziemlich die gleichen Werte ergeben würde — für die Kork-, Azelain- und Sebazinsäure: 1,182, 1,184, 1,182 besser übereinstimmend. Für die Praxis ist diese Regel unter Umständen natürlich sehr brauchbar. Man kann nämlich bei Kenntnis der ganzen Siedekurve einer Substanz oder einiger Punkte derselben daraus die entsprechenden Daten chemisch ähnlicher Körper berechnen; man braucht dazu von diesen nur einen Siedepunkt bei bestimmtem Druck zu messen. Daraus bildet man durch Hinzufügen von 273 ° die absolute Zahl, sucht sich die entsprechende bei demselben Druck gemessene Temperatur der anderen Substanz aus und dividiert diese ineinander; mit dem Quotienten oder seinem reziproken Wert multipliziert man dann irgendeine Temperatur — immer natürlich absolut genommen — der genauer bekannten Substanz, um so sofort,

<sup>1)</sup> W. 12, 58 (1881).

<sup>2)</sup> Die Berechnung ist entnommen aus W. Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl. S. 66.

<sup>3)</sup> Berechnet aus den mehrfach zitierten Arbeiten von F. Krafft.

nachdem man noch  $273^{\circ}$  vom Resultat abgezogen hat, die der mit dem Quotienten multiplizierte analoge Siedetemperatur zu erhalten.

So siedet z. B. das Paraffin Nonan  $C_9H_{20}$  unter 15 mm bei  $44,5^{\circ}$ , absolut  $317,5^{\circ}$ , bei 100 mm bei  $86^{\circ}$  oder  $359^{\circ}$ . Das Homologe  $C_{10}H_{22}$  siedet bei 100 mm bei  $107^{\circ}$  oder  $380^{\circ}$ . Wann siedet es unter 15 mm? Der Quotient der beiden Siedepunkte bei 100 mm ist  $\frac{380}{359} = 1,06$ ; der Siedepunkt des Nonans unter 15 mm bei  $317,5^{\circ}$  wäre also damit zu multiplizieren; das gibt  $317,5 \cdot 1,06 = 336^{\circ}$ . Dies, vermindert um  $273^{\circ}$ , gibt den Celsiusgrad 63 für den Siedepunkt des Decans bei 15 mm. Beobachtet wurde tatsächlich  $63^{\circ}$ .

Auf dieser Regelmäßigkeit beruht auch ein von J. M. Crafts<sup>1)</sup> angegebenes, sehr elegantes und genaues Verfahren zur Korrektur etwas abweichender Siedepunkte auf diejenigen bei einem Druck von 760 mm. Die abgedruckte Tabelle enthält die aus den von Crafts bei 1 mm Druckänderung für die Siedepunkte ermittelten Korrekturen, dividiert

Wasser . . . . .	0,000 100	Schwefelkohlenstoff . . . . .	0,000 129
Äthylalkohol . . . . .	096	Äthylbromid . . . . .	118
Propylalkohol . . . . .	096	Benzol . . . . .	122
Amylalkohol . . . . .	101	Chlorbenzol . . . . .	122
Methyloxalat . . . . .	111	m-Xylol . . . . .	124
Methylsalicylat . . . . .	125	Brombenzol . . . . .	123
Phtalsäureanhydrid . . . . .	119	Terpentinöl . . . . .	131
Phenol . . . . .	119	Naphthalin . . . . .	121
Anilin . . . . .	113	Diphenylmethan . . . . .	125
Aceton . . . . .	117	Bromnaphthalin . . . . .	119
Benzophenon . . . . .	111	Anthracen . . . . .	110
Sulfobenzid . . . . .	104	Triphenylmethan . . . . .	110
Anthrachinon . . . . .	115	Quecksilber . . . . .	122

durch die absolute Siedetemperatur. (Für Wasser betrüge diese Korrektur also  $0,000\ 100 \cdot 373 = 0,0373^{\circ}$ .) Sie sind berechnet aus den den Druckschwankungen von 720—740 mm entsprechenden Siedepunktsdifferenzen. Wenn man nun einen Siedepunkt bei einem von 760 mm abweichenden Druck bestimmt hat, so korrigiert man ihn zunächst annähernd, indem man für 1 mm Abweichung je  $0,04^{\circ}$  hinzurechnet oder abzählt (um etwa  $0,04^{\circ}$  verändern sich ja, wie oben schon gesagt, die Siedepunkte der meisten Stoffe bei Atmosphärendruck für jedes Millimeter Druckschwankung), sodann sucht man in der Tabelle den chemisch ähnlichsten Stoff; den bei diesem stehenden Faktor multipliziert man mit der soeben annähernd korrigierten und durch Hinzufügung von  $273^{\circ}$  absolut genommenen Siedetemperatur und erhält so die Korrektur, die man seinem unkorrigierten Siedepunkt für jedes Millimeter Abweichung vom Normaldruck zu- oder abzählen muß.

Beispiel: Bei einer Siedepunktsbestimmung des Paraffinkohlenwasserstoffes Hexan  $C_6H_{14}$  ergab sich ein Siedepunkt von  $68,5^{\circ}$  bei einem Barometerstande von 749 mm. Wie groß ist die Korrektur, die für die fehlenden  $760 - 749 = 11$  mm dem Siedepunkt hinzuzuzählen ist? Man korrigiert zunächst für 1 mm je  $0,04^{\circ} = 11 \cdot 0,04 = 0,4(4)^{\circ}$ , oder Siedepunkt  $_{760} = 68,9$  (absolut  $68,9 + 273 = 341,9$ ). Der chemisch ähnlichste Stoff ist der Amyl-

<sup>1)</sup> B. 20, S. 709 (1887).

alkohol. Dessen Konstante 0,000101 mit der absoluten Siedetemperatur des Hexans: 341,9 multipliziert ergibt 0,039° Korrektur pro Millimeter, oder für 11 mm rund 0,4°. Also beträgt der korrigierte Siedepunkt des Hexans:  $68,5 + 0,4 = 68,9^\circ$ . Beobachtet wurde:  $68,9^\circ$ . Meistens bekommt man sogar bei Anwendung dieser Methode noch die  $\frac{1}{100}$  Grade genau.

Diese Tabelle ist auch vorzüglich zu verwenden, wenn man durch weiter unten (S. 243) angeführte Körper bei nicht genau normalem Ba-Stand die Richtigkeit eines Thermometers prüfen will; man kann dann seine Korrekturen des Siedepunktes sehr schnell berechnen und durch Vergleich der erhaltenen korrigierten Zahlen mit den beobachteten die Richtigkeit des Thermometers aus der mehr oder weniger guten Übereinstimmung beider beurteilen und eventuelle Fehler sich merken.

Diese unvermeidlichen Siedepunktskorrekturen kann man natürlich auch vermeiden, wenn man Apparate verwendet, die es direkt ermöglichen, künstlich normalen Druck im Siedegeßäß herzustellen. Es empfiehlt sich eine derartige Apparatur aber nur dann, wenn es darauf ankommt, für irgendeinen physikalischen oder physikalisch-chemischen Zweck viele genaueste Bestimmungen von Siedepunkten bei nahe beieinander liegenden Drucken, zu theoretischen Zwecken wohl meistens, ausführen zu können. Als eigentliche Methoden der organischen Chemie sind sie nicht zu bezeichnen, da für deren Zwecke eine derartig große Genauigkeit nicht verlangt wird. Angaben und Literatur: Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. Berlin 1903, S. 64 ff.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei stark vermindertem Druck; dort wird man allerdings am besten die gewünschten Drucke direkt herstellen, arbeitet man ja doch schon einmal mit Druckverringermitteln. Über Reguliervorrichtungen dazu siehe Abschnitt über „Destillation unter vermindertem Druck“ (S. 260).

## 6. Beziehungen zwischen Siedepunkt und Konstitution.

Die Versuche, den Siedepunkt einer Verbindung aus Zusammensetzung und Konstitution zu berechnen, wie das andere — besonders optische — physikalische Eigenschaften oft recht gut erlauben, haben zu keiner Lösung dieses Problems geführt, da hier anscheinend spezielle Konstitutionseinflüsse mitspielen. Doch sind bei dieser Gelegenheit eine Anzahl Regelmäßigkeiten aufgedeckt worden, die zwar nach einheitlichem Gesichtspunkt nicht zu ordnen sind, doch immerhin gelegentlich ein methodisches Interesse beanspruchen können. Sie haben zum größten Teil Änderungen der Siedepunkte, wie sie durch Einführung gewisser Radikale in Verbindungen hervorgerufen werden, zum Gegenstand.

Am deutlichsten erkennt man solche Beziehungen bei den Siedepunktveränderungen homologer Reihen, die sich durch sukzessive Hinzufügung gewisser Gruppen aus einem Anfangsglied aufbauen lassen. Die Anfangsglieder zeigen übrigens die Erscheinung am wenigsten deutlich, besser die höheren Homologen. Das typische Beispiel ist in dieser Hinsicht auch wiederum die Reihe der *n*-Paraffine  $C_nH_{2n+2}$ , deren Siedepunkte in jedem Hand- oder Lehrbuche der organischen Chemie zu finden sind, so daß deren Wiedergabe hier unterbleiben darf; hier unterscheidet sich jedes um  $CH_2$  verschiedene Glied durch eine nach oben regelmäßig um einen kleinen Betrag abnehmende Differenz von dem vorhergehenden; man kann infolgedessen aus zwei oder mehreren Nachbarn die fehlenden Glieder in ihren Eigenschaften mit ziemlicher Sicherheit interpolieren. Ähnliches gilt auch für andere, merkwürdigerweise fast nur der

Fettreihe angehörenden Serien. — Andere Regelmäßigkeiten für die Zunahme der Siedepunkte erhält man durch Einführung gewisser Gruppen in verschiedenerlei Körper. Die ersten derartigen Beobachtungen rühren wohl von Kopp<sup>1)</sup> her. Er gibt an, daß bei normalen Estern, Alkoholen und Fettsäuren jedes hinzukommende  $\text{CH}_2$  den Siedepunkt um ca.  $19^\circ$  erhöhe. Nach Marckwald<sup>2)</sup>, der noch eine Menge neuen Materials bringt, findet man bei Alkoholen, Estern, Säuren, normalen Nitrilen und Ketonen dafür nicht ganz übereinstimmend  $19\text{--}21^\circ$ , bei Aldehyden merkwürdigerweise  $26\text{--}27^\circ$ . — In der aromatischen Reihe findet man im selben Fall wohl eine Zunahme des Kochpunktes, aber ohne so deutlich erkennbare Regelmäßigkeit; störend wirken dort nämlich die Ringisomeren; eine Ausnahme bilden einige primäre Amine, z. B. Anilin und Toluidin, wo einer Zunahme um die Gruppe  $\text{CH}_2$  eine Siedepunkterhöhung von ca.  $11^\circ$  entspricht. Beim Pyridin und einigen Derivaten übrigens trifft man die in der Fettreihe beobachtete Differenz von  $21^\circ$  für jedes  $\text{CH}_2$  wieder an. — Beim Ersatz von Wasserstoff durch Chlor, Brom und Jod treten dagegen wiederum neue Regelmäßigkeiten auf. In eine Methylgruppe eingeführtes Chlor steigert den Siedepunkt um ca.  $60^\circ$ , das zweite und dritte Chloratom viel weniger. An Stelle von Chlor tretendes Brom und Jod fügen dieser Differenz noch  $24$  und  $48^\circ$  hinzu. — Die Hydroxylgruppe erhöht einen Siedepunkt um  $100^\circ$ . — Phenole und Amine sieden bei derselben Temperatur; hier sind ausnahmsweise  $\text{NH}_2$ - und  $\text{OH}$ -Gruppe gleichwertig. —

Wenn zwei Molekeln einer oder mehrerer Verbindungen sich unter Anhydridbildung vereinigen, so hat das entstehende Anhydrid einen Siedepunkt, der gleich der Summe der Siedepunkte der Komponenten ist, vermindert um ca.  $100\text{--}120^\circ$ . — Bekannt ist auch, daß isomere Verbindungen fast regelmäßig oft weit auseinander sieden. In der Fettreihe zeigt so die Verbindung mit normaler Kohlenstoffkette den höchsten Siedepunkt; je verzweigter die Kette ist, desto mehr sinkt bei gleichem Molekulargewicht die Siedetemperatur. Einem Übergang des Atomkomplexes  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$  in  $(\text{CH}_3)_2\text{>CH—}$  entspricht so ein Sinken derselben um  $7^\circ$ . — Der Sauerstoff in sauerstoffhaltigen Isomeren beeinflusst den Siedepunkt durch seine Stellung; je näher das betreffende Sauerstoffatom dem Zentralgebiet der Molekel kommt, d. h. je symmetrischer die übrigen Kohlenstoffatome um das mit dem Sauerstoff verbundene Atom gruppiert sind, um so niedriger liegt der Siedepunkt. So siedet ein sekundärer Alkohol mit der Gruppe  $\text{—CHOH—}$  etwa  $19^\circ$  unter dem primären mit derjenigen  $\text{—CH}_2\text{OH}$ . Ähnliches zeigen gelegentlich Halogenderivate. — In der aromatischen Reihe siedet von isomeren Verbindungen die Ortho-Verbindung am höchsten, sukzessive niedriger, oft nur sehr wenig, die Meta- und Para-Verbindung, z. B. o-Xylol bei  $142^\circ$ , m-Xylol bei  $139^\circ$  und p-Xylol bei  $137^\circ$ . — Eine charakteristische Erscheinung findet man übrigens noch in der Fettreihe: Gesättigte Paraffine und einfache ungesättigte Olefine, ebenso die entsprechenden Säuren, sieden oft gleich hoch, die Azetylene dagegen fast regelmäßig  $19\text{--}20^\circ$  höher.

Es ließe sich in dieser Hinsicht noch manches Interessante angeben, doch haben derartige Zusammenstellungen nicht methodische Wichtigkeit genug,

<sup>1)</sup> A. 41, 50, 55, 94—96 usw. (1842—1855).

<sup>2)</sup> Über die Beziehungen zwischen dem Siedepunkte und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen, welche bisher erkannt worden sind (1888).

um an dieser Stelle erschöpfend behandelt zu werden. Man wird sich dieser Regelmäßigkeiten häufig zur Orientierung bei der Suche nach neuen Verbindungen mit Nutzen bedienen können, ohne daß sie aber dabei als streng exakte Forschungsmethoden zu gelten brauchen. —

### 7. Bestimmung des Siedepunktes kleiner Substanzmengen.

Es war schon gelegentlich auf die Schwierigkeit, Siedepunkte kleiner Substanzmengen zu bestimmen, hingewiesen worden. Es sind dafür einige spezielle Methoden ausgearbeitet worden, deren Brauchbarkeit für Einzelfälle sehr groß ist, wenn auch alle diese Methoden beschränkte Bedingungen oder beschränkte Genauigkeit besitzen.



Abbildung 207.

Apparat zur Siedepunktbestimmung kleiner Substanzmengen nach Siwoloboff.

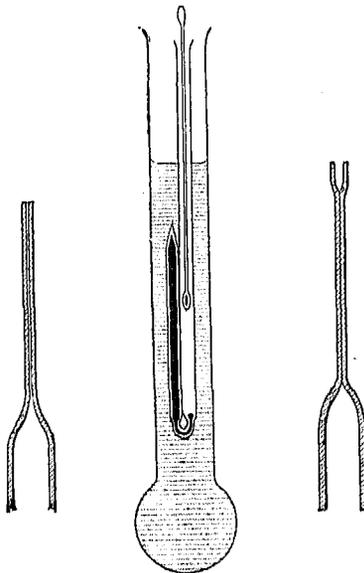


Abbildung 208.

Apparat nebst Zubehör zur Siedepunktbestimmung kleiner Substanzmengen nach Schellermecher.

So empfiehlt Pawlewsky<sup>1)</sup>, die Substanz in ein längeres dünnes Proberöhrchen einzuführen und nahe darüber ein Thermometer zu befestigen. Dieses Proberöhrchen wird dann bis zur Thermometerkugel in eine geeignete Badflüssigkeit eingetaucht. Beim Erwärmen steigt das Thermometer und bleibt beim Siedepunkt der Substanz einige Zeit beständig. — Nur einen Tropfen Substanz erfordert die Methode von Siwoloboff<sup>2)</sup>, deren Apparatur in Abbildung 207 dargestellt ist. Man bringt einen Tropfen der Substanz in eine ausgezogene und dann zugeschmolzene Glasröhre und stellt in die Substanz eine feine Kapillare, die eben vor dem unteren Ende zugeschmolzen ist. Die Glasröhre wird dann wie bei einer Schmelzpunktbestimmung an einem Thermometer befestigt und in ein Bad eingeführt. Bevor der Siedepunkt des Körpers erreicht wird, beginnen aus der Kapillare einzelne Luftbläschen auszutreten, die sich immer rascher vermehren und beim Siedepunkt der Substanz einen Faden feiner Dampfperlen

<sup>1)</sup> B. 14, 88 (1881).

<sup>2)</sup> B. 19, 795 (1886).

bilden. Durch den Dampf werden nämlich feine Luftbläschen aus der Kapillare ausgetrieben, die ein regelmäßiges Sieden für eine kleine Weile zu unterhalten vermögen. — Zum Arbeiten unter vermindertem Druck verbindet man nach Vorschlag von Biltz<sup>1)</sup> einfach das Glasröhrchen mit einer Wasserluftpumpe.

Die beste Methode scheint die von Schleiermacher<sup>2)</sup> zu sein, die die Temperatur zu bestimmen gestattet, bei der die Tension eines Körpers gleich dem Atmosphärendruck ist. Die Substanz befindet sich im geschlossenen Schenkel eines U-Rohres, der völlig mit Quecksilber gefüllt ist. Dies U-Rohr wird in einem Bade bis zu dem Punkt erhitzt, wo das Quecksilber in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Diese Temperatur ist der Siedepunkt.

Um das U-Rohr (Abb. 208) luftfrei mit Substanz und Quecksilber beschicken zu können, zieht man ein 50 cm langes Stück eines gereinigten und getrockneten Biegerohres von 6—8 mm Weite an einem Ende zu einer 1—2 mm weiten Kapillare aus, die man an der Stelle, wo das weitere Rohr beginnt, nochmals haarfein auf 50 mm auszieht, worauf die weitere Kapillare bis auf ein kurzes Stück abgeschnitten wird. Dann wird das Rohr zur U-Form gebogen, so daß der weite Schenkel doppelt so lang bleibt als der mit der Kapillare versehene. Zweckmäßig läßt man das Rohr an der Biegestelle einsinken. Die Biegung soll so beschaffen sein, daß die Schenkel sich hart berühren. Nunmehr wird die Substanz in den offenen Schenkel eingetroppt oder, wenn pulverförmig, eingeschüttet, und in den geschlossenen Schenkel übergeführt. Darauf läßt man in den offenen Schenkel Quecksilber einfließen, bis dasselbe in beiden Schenkeln etwa 2 cm unter dem geschlossenen Ende steht. Flüssige Substanz hat sich dann über dem Quecksilber angesammelt, feste schmilzt man vorsichtig herüber. Nunmehr bringt man die Substanz im geschlossenen Schenkel zum schwachen Sieden, wodurch die Luft verdrängt wird und durch die feine Kapillare entweicht. Sodann läßt man vorsichtig so viel Quecksilber hinzufießen, daß das obere Ende des geschlossenen Schenkels bis in die weite Kapillare hinein mit der flüssigen oder geschmolzenen Substanz gefüllt ist und schmilzt die feine Kapillare vor der Stichflamme ab. So bleibt fast keine Luft zurück. Zum Schluß entleert man den offenen Schenkel bis zur Biegung von Quecksilber. Zur Bestimmung des Siedepunktes wird jetzt das U-Rohr möglichst vertikal in eine Heizflüssigkeit gehängt. Das offene Ende ragt heraus, das geschlossene befindet sich 5 cm unter dem Flüssigkeitsspiegel. In das offene Ende hängt man das Thermometer ein, so daß seine Kugel in halber Höhe des geschlossenen Schenkels steht, um möglichst gleiche Heizverhältnisse zu erhalten. Sobald das Quecksilber zu fallen beginnt, erhöht man die Heiztemperatur nur sehr langsam. Der Moment, wo das Quecksilber in beiden Schenkeln gleich hoch steht, gibt den Siedepunkt an. Hat man übrigens keinen normalen Barometerstand, so läßt man bei kleinerem als 760 mm das Quecksilber die fehlende Anzahl Millimeter im geschlossenen Schenkel höher stehen, bei höherem umgekehrt. Sehr ängstlich braucht man dabei nicht zu verfahren, da 1 mm etwa 0,04° entspricht. Auf den restierenden Flüssigkeitstropfen braucht man auch keine Rücksicht zu nehmen. Durch mehrmaliges Ablesen, indem man die Badtemperatur variiert, und Mittelnehmen erhält man natürlich die besten Zahlen. Einige Milligramme Substanz genügen für diese Methode. Die mitgeteilten Belegzahlen lassen nichts zu wünschen übrig, so daß also die Methode sehr empfohlen werden kann.

<sup>1)</sup> B. 30, 1208 (1897).

<sup>2)</sup> B. 24, 944 (1891).

### 8. Allgemeines über Thermometer.

Die Herstellung der Thermometer hat in den letzten Jahrzehnten große Fortschritte gemacht, besonders seitdem man anfang, auf besondere, für wissenschaftliche Thermometer brauchbare Glassorten zu dringen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß nicht jede beliebige Sorte für Quecksilberthermometer verwendbar ist; denn die gebräuchlichen Glassorten besitzen alle mehr oder weniger teils auf ihrem Erstarrungs-, teils auf ihrem Ausdehnungsvermögen beruhende Eigenschaften, die ihre Verwendbarkeit zu thermometrischen Instrumenten oft ganz ausschließen. Zunächst ist ein genau bekannter und mit der Temperatur nicht ungleichmäßig sich verändernder Ausdehnungskoeffizient ein Hauptfordernis eines guten Thermometerglases, da man seiner Kenntnis zu gewissen wichtigen Korrekturen bedarf. Daher hat man zunächst auf chemisch genau definierte Glassorten zu sehen: die im großen hergestellten gewöhnlichen Gläser bieten keine genügende Konstanz der Zusammensetzung. Unter Benutzung dieser Materialien hergestellte Instrumente verbieten sich außerdem gewöhnlich noch wegen der mehr oder weniger stark auftretenden „Nachwirkungsdilatation“ des Glases: Dasselbe zieht sich nach dem Erstarren noch geraume Zeit hindurch allmählich zusammen; dadurch können die Fixpunkte sich, wenn sie kurz nach der Herstellung des Thermometers markiert werden, oft um mehrere Grade nach oben verschieben, eine Erscheinung, die sich übrigens nie ganz eliminieren läßt. Man sucht diesen Prozeß durch längeres Lagern der Thermometer bei ca.  $100^{\circ}$ , — sogenanntes künstliches „Altern“, — zu beschleunigen. Umgekehrt aber zeigt sich wiederum aus diesem Grunde, daß, wenn das Thermometer einmal wieder bei recht hoher Temperatur gebraucht worden ist, der Nullpunkt sich nach unten etwas verschiebt und sich oft erst nach Wochen wieder einstellt. — Durch systematische Versuche haben nun vor allem Schott u. Gen. in Jena für Thermometer Glassorten von bestimmter Zusammensetzung ermittelt, die als Jenaer Glas Nr. XVI und Nr. 59 bezeichnet werden und neben gleichmäßiger, genau bekannter Ausdehnung zugleich die Nachwirkungsercheinungen nur in sehr geringem Grade zeigen, etwa beim Erwärmen auf  $100^{\circ}$  und Abkühlen auf  $0^{\circ}$  eine Verschiebung des Nullpunktes um einige Hundertstel Grade. Aus diesen Gläsern gefertigte Thermometer kann man also in der chemisch-wissenschaftlichen Praxis gewöhnlich ohne weiteres verwenden. (Ordinäres Thüringer Glas zeigt übrigens unter denselben Umständen schon Nachwirkungen von ca.  $0,5^{\circ}$ .) Aus diesem Grunde empfiehlt es sich deshalb bei genauerem Arbeiten, seine für größere Temperaturintervalle eingerichteten Thermometer nicht unnötig höheren Temperaturen auszusetzen und möglichst nicht dasselbe Instrument innerhalb kurzer Zeit bei sehr verschiedenen Temperaturen zu benutzen. — Andererseits kann zu langes Verweilen eines Thermometers bei sehr hohen Temperaturen oft ein Aufrücken der Fixpunkte um erhebliche Beträge im Gefolge haben. Man benutzt deshalb bei Bädern, Schießöfen und dergleichen, die ja längere Zeit oft auf recht hoher, aber bis auf einige Grade hinreichend genau definierter Temperatur erhalten werden müssen, nur billige Thermometer zur Temperaturkontrolle.

Die meisten Gläser dienen nur zur Herstellung bis  $360^{\circ}$  reichender Instrumente; bei höherer Temperatur beginnen sie merklich zu erweichen, so daß man hier strengflüssigeres Material zu verwenden genötigt ist. So eignet sich

zum Beispiel das schon genannte Jenaer Glas Nr. 59, ein schwer schmelzendes Borosilikatglas, bis ca. 500° zur Thermometeranfertigung. Da aber das Quecksilber bereits bei 357° unter Atmosphärendruck siedet, so müssen diese Thermometer mit einem indifferenten Gas — Kohlendioxyd oder Stickstoff, von ziemlichem Druck — über 12 Atmosphären — gefüllt sein, um das Sieden des Quecksilbers selbst bei 550° sicher zu verhüten. Auch nur bis 360° reichende Instrumente bekommen diese Füllung, um das lästige Abtrennen des Quecksilberfadens bei höherer Temperatur zu verhindern. Thermometer für niedrige Temperaturen dagegen evakuiert man. Sollte sich übrigens bei einem solchen, wie es gelegentlich passiert, der Quecksilberfaden abtrennen, so kann man ihn durch Schlendern wieder mit dem übrigen Quecksilber vereinigen. Am Abreißen sind gewöhnlich noch an der Gefäßwand haftende mikroskopische Luftbläschen schuld. Um ein erneutes Abreißen zu verhindern, sucht man deswegen mit Hilfe einer Kältemischung — schlimmstenfalls Kohlendioxyd und Äther — das gesamte Quecksilber in die Kugel zu bringen; dabei wird das Luftbläschen nicht mitgerissen, sondern löst sich nach Entfernung des Quecksilbers von der Wand und bleibt beim Zurücksteigen des Quecksilbers über demselben, wo es jetzt unschädlich ist.

Eine große Zukunft scheint auch den aus Quarzglas gefertigten, mit K-Na-Legierung gefüllten Thermometern, die fast bis zu 800° brauchbar sein sollen, bevorzuzustehen. Doch sind diese für organisch-chemische Zwecke wohl sehr selten nötig.

Um nun übermäßig lange Instrumente zu vermeiden und zu verhindern, daß ein und dasselbe Thermometer in hunderter Abwechslung in hoher und niedriger Temperatur gebraucht wird, vor allem auch, um stets den ganzen Quecksilberfaden in den Dampf der siedenden Flüssigkeit bringen zu können und so Korrekturen, die genau zu machen ziemlich umständlich, oft unmöglich ist, zu umgehen, hat man, nachdem schon Zincke seine bekannten kurzen Thermometer angegeben hatte, statt eines von ca. 0—360° gehenden Thermometers vier Einzelthermometer empfohlen<sup>1)</sup>. Man kann natürlich, besonders wenn man die ganzen Grade noch in Bruchteile zerlegen will, auch mehr Thermometer anfertigen lassen. Daher benutzt man denn nach Vorschlag von Anschütz<sup>2)</sup> meistens sieben je 50° umfassende Thermometer, die man von allen bekannteren Firmen in Etui sowie auch einzeln beziehen kann. Diese abgekürzten Thermometer haben oft noch zur leichteren Kontrolle einen Fixpunkt besonders angegeben, z. B. 0 oder 100°, wenn sie auch erst bedeutend höher beginnen.

## 9. Über Thermometerprüfung und Korrektur wegen des herausragenden Fadens.

Obwohl man heutzutage bessere Thermometer von sehr großer Richtigkeit kaufen kann und selten sehr abweichende finden wird, so ist es doch unerlässlich, jedes Thermometer vor dem Gebrauch zunächst auf seine Richtigkeit zu prüfen.

Kaliberfehler der Röhre ermittelt man genauer durch Längenmessung eines abgetrennten Fadens nach Kohlrausch, Lehrbuch der prakt.

<sup>1)</sup> Graebe, Tageblatt der 58. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte, S. 363. (Zitiert n. Anschütz, Dest. unter vern. Druck, S. 29. Bonn 1895.)

<sup>2)</sup> Anschütz, l. c. 80.

Physik <sup>10</sup> S. 157 Kap. 41; größere Fehler dieser Art erkennt man, wenn man irgendein anderes Thermometer mit dem zu prüfenden Kugel an Kugel in ein Bad eintaucht und etwa von 10 zu 10 Grad den Gang derselben vergleicht. Da man sicherlich nicht zwei Thermometer findet, die genau an derselben Stelle denselben Kaliberfehler zeigen, so kann man mit größter Wahrscheinlichkeit annehmen, daß bei Abwesenheit sprunghafter Differenzen beide Thermometer keine wesentlicheren Kaliberfehler zeigen. Tritt aber eine solche ein, so kann man durch Vergleich mit einem dritten Thermometer sehr bald feststellen, welches an der fraglichen Stelle der Skala fehlerhaftes Kaliber besitzt. Den Grad der Abweichung infolge des Kaliberfehlers findet man durch Vergleich mit einem fehlerfreien Thermometer. — Die Fixpunkte der Thermometer vergleicht man mit bekannten Schmelz- und Siedepunkten, welche letztere man aber stets nach dem zufälligen Barometerstand aus den normalen für 760 mm umzurechnen hat<sup>1)</sup>. — Den Nullpunkt vergleicht man bekanntermaßen mit der Temperatur des schmelzenden Eises. Man zerschabt sich reines Eis mittels eines groben Messers, übergießt es in einem nicht zu kleinen Gefäß — Becherglas von ca. 1 Liter Inhalt — mit destilliertem Wasser, — Leitungswasser ist wegen oft zu großen Salzgehaltes gefährlich —, rührt den Eisbrei durch und steckt das Thermometer hinein, so daß der Faden sich ganz im Eis befindet. Nach längerem Verweilen entfernt man vorsichtig, ohne das Thermometer zu verschieben, mit einem Messer so viel vom Eise, daß man eben den Stand des Instrumentes ablesen kann und merkt sich die Einstellung. Nach einiger Zeit wiederholt man die Ablesung; ist der Stand derselbe geblieben, dann ist der Versuch beendet; sonst liest man nochmals nach einer Weile ab, und zwar so oft, bis das Thermometer konstant einsteht. Man darf zwecks Ablesung das Thermometer nicht herausziehen, weil dann infolge gelegentlichen Eindringens der Luft falsche Zahlen möglich sind. — Die zweite wichtige Vergleichstemperatur ist der Siedepunkt des Wassers bei 100,00° unter 760 mm Barometerstand. Man hängt zur Ausführung des Vergleichsversuches das Thermometer an einem Draht in einen offenen mit genügend langem, 2—3 cm weitem Hals versehenen Glaskolben von 500 cem Inhalt so weit hinein, daß der Faden des Thermometers sich ganz im Dampf befindet, die Thermometerkugel aber 4—5 cm von der Flüssigkeit entfernt ist; man benutzt nur destilliertes Wasser und fügt zur Erleichterung des Siedens Siedesteine oder am besten Platintetraeder<sup>2)</sup> hinzu. Zur Heizung benutzt man entweder ein Woodsches Metallbad<sup>3)</sup> oder einen Bunsenbrenner mit Doppeldrahtnetz. Man liest definitiv erst bei konstanter Einstellung ab und notiert sich zugleich den genauen Barometerstand.

Beispiel<sup>4)</sup>. Das zu prüfende Thermometer zeigte beim reduzierten Barometerstand<sup>5)</sup> 742 mm 99,80°. Wie groß ist seine Abweichung? — Bis auf  $\frac{1}{100}$  Grad genau kann man den Siedepunkt des Wassers zwischen 720—770 mm berechnen nach der Formel:  $t = 100^\circ + 0,0875^\circ \cdot (b - 760)$ . Man bekommt also hier

$$\begin{aligned} t &= 100^\circ + 0,0875^\circ (742 - 760) \\ &= 100^\circ - 0,0875^\circ \cdot 18 = 99,83^\circ \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Vgl. S. 235.

<sup>2)</sup> Vgl. S. 226.

<sup>3)</sup> Vgl. S. 280.

<sup>4)</sup> Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Physik <sup>10</sup>, S. 153.

<sup>5)</sup> Kohlrausch, a. a. O. S. 143 ff.

oder den wahren Siedepunkt des Wassers bei 742 mm zu  $99,33^{\circ}$ . Das Thermometer aber gab  $99,80^{\circ}$  an, zeigt also um  $99,80 - 99,33 = 0,47^{\circ}$  zu hoch.

Für andere Temperaturen empfehlen sich folgende, meistens leicht zu beschaffende Vergleichsstoffe:

Äthyläther . . . . .	34,5 <sup>0</sup>	Phenethol . . . . .	172 <sup>0</sup>
Aceton . . . . .	56,7 <sup>0</sup>	Anilin . . . . .	184,2 <sup>0</sup>
Chloroform . . . . .	61,2 <sup>0</sup>	Acetophenon . . . . .	202,0 <sup>0</sup>
Essigsäureäthylester . . . . .	72,8 <sup>0</sup>	Benzoessäureäthylester . . . . .	213 <sup>0</sup>
Äthylalkohol . . . . .	78,3 <sup>0</sup>	Naphthalin . . . . .	218 <sup>0</sup>
Benzol . . . . .	80,4 <sup>0</sup>	Diphenyl . . . . .	255,5 <sup>0</sup>
Wasser . . . . .	100,00 <sup>0</sup>	Benzophenon . . . . .	306,0 <sup>0</sup>
Toluol . . . . .	110,8 <sup>0</sup>	Triphenylmethan . . . . .	359 <sup>0</sup>
Anisol . . . . .	152 <sup>0</sup>	Schwefel . . . . .	445,0 <sup>0</sup>

Man wird diese Flüssigkeiten natürlich wieder kondensieren müssen. Man benutzt deshalb einen Fraktionierkolben von hinreichender Halsweite und -länge und schiebt das Abflußrohr bei den flüchtigeren in einen Liebig'schen Kühler; bei den höher siedenden genügt schon ein Kühlereinsatz. Das Thermometer befestigt man in bekannter Weise mittels eines durchbohrten Korkes in der Halsöffnung ebenso wie oben angegeben und erleichtert der Flüssigkeit das Sieden durch Siedesteine oder Platinschnitzel. Man kann bei mittelsiedenden Körpern, z. B. dem Anilin, auch den Abfluß in einen zweiten Fraktionierkolben einführen und in bekannter Weise durch einen Wasserstrahl kühlen. Für die hochsiedenden Körper benutzt man am einfachsten einen Dampfmantel für die V. Meyer'sche Dampfdichtebestimmung; dort kondensiert sich der Dampf schon hinreichend an den Wänden. Das zu untersuchende Thermometer hängt man hier mittels eines Drahtes etwa 4–5 cm über die siedende Flüssigkeit. Auch hier wird man nicht vergessen, den wahren Siedepunkt für den augenblicklichen Barometerstand je nach der erforderlichen Genauigkeit —  $0,1^{\circ}$  wird hier gewöhnlich genügen — aus dem Normalsiedepunkt nach dem Verfahren von Crafts<sup>1)</sup> zu ermitteln. — Natürlich wird man unter den angegebenen Mitteln sich eine Auswahl machen, je nach den zufälligen Umständen; für Borosilikatthermometer wird man auch den Siedepunkt des Schwefels benutzen. Aus sämtlichen Korrektionsmessungen wird man dann eine Tabelle anfertigen, indem man neben die Temperatur die hinzuzufügende oder abzurechnende Korrektur schreibt. — Es war schon im vorangehenden des öfteren darauf hingewiesen, daß es sich empfiehlt, stets den Quecksilberfaden ganz im Dampf zu halten. Da das sich nicht immer ermöglichen läßt, besonders bei längeren Thermometern, muß man der abgelesenen Temperatur noch eine Korrektur hinzufügen, die sich aus dem scheinbaren Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers im Glas, — der Differenz zwischen den Einzelkoeffizienten dieser beiden Körper — berechnen läßt, wenn man die Temperatur des herausragenden Thermometerteiles kennt. Aber gerade diese Kenntnis der Temperatur ist sehr oft gar nicht, gewöhnlich aber nur annähernd zu erlangen. Man verfährt zu ihrer Beurteilung meistens so, daß man

<sup>1)</sup> S. 235.

mittels eines zweiten Hilfsthermometers etwa in der Mitte des herausragenden Fadenteiles die Umgebungstemperatur mißt; manchmal kann man diese als mittlere zugrunde legen; etwas genauer wird es sein, wenn man am herausragenden Faden von zehn zu zehn Grad etwa mehrere Messungen ausführt und die Einzelkorrekturen nach der Berechnung hinzufügt. Bei dem üblichen Jenenser Thermometerglas beträgt die Korrektur in Graden:  $K = 0,000157 \cdot (t - t_0) \cdot a$ , für Borosilikatglas (Jenenser Nr. 59)  $K = 0,000163 \cdot (t - t_0) \cdot a$ ;  $a$  ist die Länge des herausragenden Fadens in Graden,  $t$  die abgelesene,  $t_0$  die mittlere Fadentemperatur; die Zahlenangaben sind die scheinbaren Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers im Glase. — (Über Tabellen für die Korrekturen siehe z. B. Landolt-Börnstein, Tab. 3. Aufl. 1904.) Oft verwendet man auch die von Rimbach<sup>1)</sup> ermittelten empirischen Tabellen, die im Anhang abgedruckt sind.

Oft kommt es vor, daß man den herausragenden Faden, z. B. bei Schmelzpunktsbestimmungen, immer auf Zimmertemperatur hält; es ist dann sehr bequem, wenn man nur darauf achtet, daß man das Thermometer immer gleich weit eintaucht, vermittelt eines in ein und dasselbe Bad vollkommen eingetauchten abgekürzten Thermometers sich eine Korrekturstabelle für das herausragende anzufertigen. Wenn das Thermometer nicht zu lang ist, verfährt man vorteilhaft auch so, daß man das Thermometer in ein auf konstanter Temperatur gehaltenes Bad zuerst ganz eintaucht, dann bis zu einer gewissen Stelle der Skala herauszieht und so für verschiedene Längen bei konstanter Badtemperatur die Korrekturen systematisch ermittelt.

Ein direktes Korrektionsthermometer hat übrigens Mahlke<sup>2)</sup> angegeben. Neben dem eigentlichen Thermometer ist noch ein zweites mit sehr langem, dünnem Reservoir, ein sogenanntes Fadenthermometer, angebracht. Es läßt sich leicht einsehen, daß man hierdurch direkt die mittlere Temperatur ablesen und danach sehr sicher das Messungsthermometer korrigieren kann.

Eine andere, sehr elegante Korrektionsmethode hat A. v. Baeyer<sup>3)</sup> angewandt. Er schlägt nämlich vor, in demselben Apparat mit demselben Thermometer eine Flüssigkeit zu destillieren, deren Siedepunkt in der Nähe der behandelten liegt, aber genau bekannt ist. Diese Methode erspart außer der Fadenkorrektur zugleich eine Thermometerprüfung und Berücksichtigung des Barometerstandes. Lassar-Cohn<sup>4)</sup> wünscht, indem er diese Methode warm empfiehlt, ganz mit Recht, „daß Sammlungen derartiger Flüssigkeiten zu kaufen wären, wie man z. B. Härteskalen kauft.“

<sup>1)</sup> B. 22, 3072 (1889).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Instrumentenkunde (1893), 58; (1894), 78.

<sup>3)</sup> B. 26, 288 (1893).

<sup>4)</sup> Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden f. org.-chem. Laboratorien. 4. Aufl. I, 27 (1906).

# Destillation

bearbeitet von

and. chem. Chr. Hansen in Heidelberg.

(Mit 26 Abbildungen.)

## 1. Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck.

Zur Destillation unter gewöhnlichem Druck bediente man sich früher wohl am häufigsten der Retorte als Destillationsgefäß; doch ist man von ihrer Verwendung allmählich abgekommen, besonders seitdem man fast stets mit Thermometer zu destillieren pflegt; diese lassen sich nur schlecht in Retorten einsetzen. Auch zu andern Zwecken, z. B. wenn man, ohne den Destillationsprozeß zu unterbrechen, nachfüllen will, eignen sich dieselben nicht. Aber vor allem eine unangenehme Eigenschaft hatten ihnen an: Sie haben eine zu geringe Steighöhe für den Dampf; denn es gehen fast unvermeidlich Flüssigkeitsnebel, vom Zerplatzen der Dampfblasen herrührend, mit den Dämpfen über und verunreinigen so das Destillat, so daß sogar gelegentlich anorganische Salze in der Vorlage gefunden werden können. Berzelius<sup>1)</sup> ist wohl als Erster auf diese Erscheinung aufmerksam geworden und hat sie durch Versuche aufgeklärt. Für feinere Arbeiten ist also stets eine größere Steighöhe anzuwenden.

So benutzt man z. B. bei der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung aus diesem Grunde sehr hohe Dampfabflüsse, um das Mitgerissenwerden der Natronlauge in die vorgelegte titrierte Säure zu verhindern.

Man gebraucht heute deshalb fast immer langhalsige Kolben; sie werden mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen, durch den man Thermometer und Destillierrohr einfügt, letzteres ein unter einem Winkel von 40 bis 50° gebogenes Glasrohr (Abb. 209).

Das Destillierrohr ist schräg abgeschnitten und mit einem seitlichen Loch versehen. Dadurch wird das Übergerissenwerden der anhängenden Flüssigkeitstropfen durch den Dampf, der ungehindert seinen Weg durch das seitliche Loch nimmt, verhindert. — Da es übrigens leicht vorkommt, daß besonders von weniger geschickten Händen die Thermometer beim Einsetzen und Herausnehmen zerbrochen werden und häufig nur ohne Gefahr durch Zerschneiden der Korke zu entfernen sind, empfiehlt Lassar-Cohn<sup>2)</sup>, die Thermo-

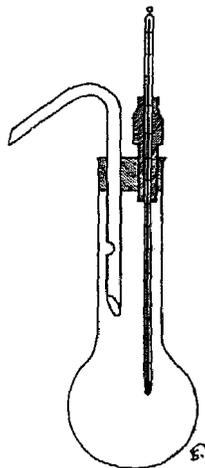


Abbildung 209.  
Kolben mit Destillierrohr  
und Thermometerbefestigung  
nach Lassar-Cohn.

<sup>1)</sup> P. 19, 26, (1830).

<sup>2)</sup> Arbeitsmethoden f. org.-chem. Labor., 4. Aufl. I. S. 27.

meter nicht direkt durch den Kork zu führen, sondern sie mittels eines Stückchens starken Gummischlauches in einem durch den Kork geschobenen entsprechend weiten Glasröhrchen zu befestigen; diese Einrichtung — das Thermometer in der Abbildung 209 (S. 245) ist so befestigt — ermöglicht es, nach vollendeter Zusammenstellung des Apparates das Thermometer zu verschieben und nach Beendigung der Destillation sicher aus dem Korkstopfen zu entfernen. — Man kann übrigens sehr kurze Thermometer auch an einem durch den Kork geführten Glasstäbchen befestigen, besonders wenn der Kolbenhals einigermassen weit ist, wie bei den unten S. 258 (Abb. 220) angegebenen weithalsigen Destilliergefäßen. Man läuft dabei nie Gefahr,

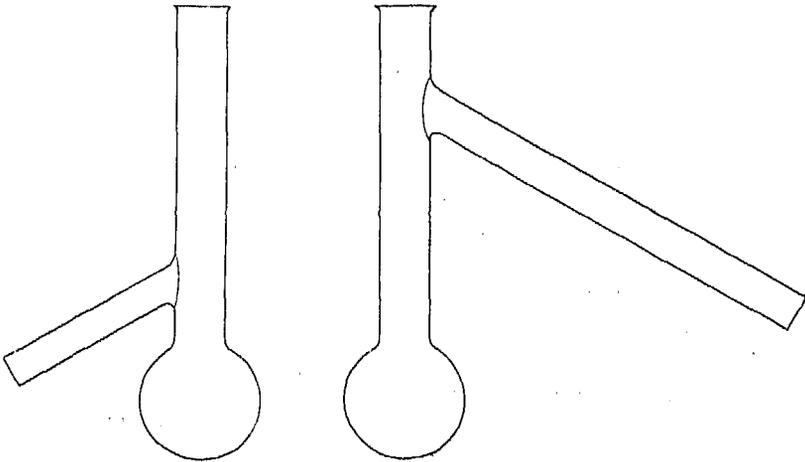


Abbildung 210. Fraktionierkolben für höher und niedriger siedende Substanzen mit verschieden hohem Abfluß.

daß bei senkrecht stehendem Gefäß das Thermometer an der Gefäßwand adhärirt. Destilliert man aber so heftig, daß das Thermometer vom Dampf hin und her geschleudert wird, so begeht man so wie so schon einen sehr großen Fehler: Man soll nicht zu heftig destillieren, damit der Dampf sich nicht komprimirt.

Um zu vermeiden, daß die Kerke, wie es oft vorkommt, von den heißen Dämpfen angegriffen werden, benutzt man heute mit Vorliebe die langhalsigen Fraktionierkolben (Abb. 210), wo der Dampf nicht durch ein im Kork sitzendes Destillierrohr abfließt, sondern durch ein mehr oder weniger

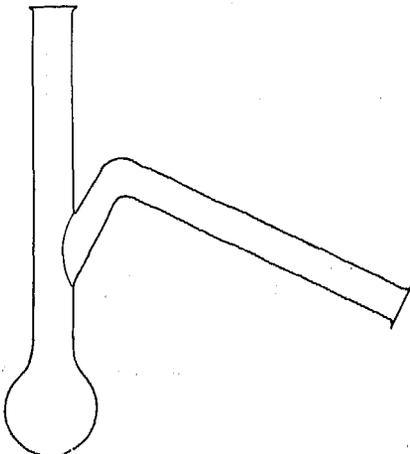


Abbildung 211. Fraktionierkolben nach Emery für stoßende Substanzen.

hoch an den Hals angeschmolzenes Glasrohr, ohne also den Kork zu berühren. Das Abflußrohr befindet sich in größerer oder geringerer Höhe über der Kugel je nach der Höhe des Siedepunktes der zu destillierenden Substanz. — Für leicht stoßende Körper verwendet man den Emeryschen Kolben (Abb. 211), für hochsiedende solche mit Kragen unter dem Abflußrohr zur Verhinderung des Rückflusses der an den Wänden kondensierten Substanz. Die Halsweite der Kolben soll übrigens mindestens 15 mm betragen, bei Destillationen, wo es auf genaue Temperaturbestimmungen ankommt, 20—30 mm, diejenige des Abflußrohres 7—10 mm. Den Hals kann

man übrigens, um nicht übermäßig große Korke verwenden zu müssen, oben verengen. — (Siehe auch S. 273 ff.)

Oft muß man zur Reinigung eines noch von der Gewinnung her in einer größeren Menge eines leichter flüchtigen Lösungsmittels aufgelösten Körpers diesen destillieren. Um Substanzverlust durch Umfüllen — besonders kleinerer Mengen — zu vermeiden, verdampft man das Lösungsmittel am zweckmäßigsten direkt aus dem später zu benutzenden Destillierkolben, indem man durch einen Tropftrichter im selben Maße, wie das Lösungsmittel abdestilliert, von der Lösung nachtropfen läßt. Meistens kann man hier das Thermometer fortlassen, wenn man nur für nicht zu hohe Badtemperatur zur Verhinderung des Übergehens des zu gewinnenden Körpers sorgt.

Zur Erzielung eines gleichmäßigen Siedens benutzt man eines der oben bei dem Abschnitt zur Bestimmung des Siedepunktes (S. 226) angegebenen Mittel; meistens genügen Tonscherben, durch Zerschneiden eines unglasierten Tontellers gewonnen, hierfür.

Die im Laboratorium verwendeten Destilliergefäße stellt man fast ausschließlich aus Glas her. Nur bei Destillation sehr großer Flüssigkeitsmengen werden Metall- oder Porzellangefäße benutzt, die in den Instituten zur allgemeinen Benutzung gelegentlich aufgestellt sind und deren Beschreibung erspart werden kann.

Über das Erhitzen der Siedegefäße ist schon oben bei Besprechung der Siedepunktbestimmung unter gewöhnlichem Druck (S. 227) das Wesentliche angegeben. Meistens kann man hier mit freier Flamme auskommen. Sie direkt unter das Gefäß zu stellen ist gefährlich und deshalb nur mit untergelegtem Drahtnetz auszuführen, und zwar möglichst nur bei größeren Mengen Substanz.

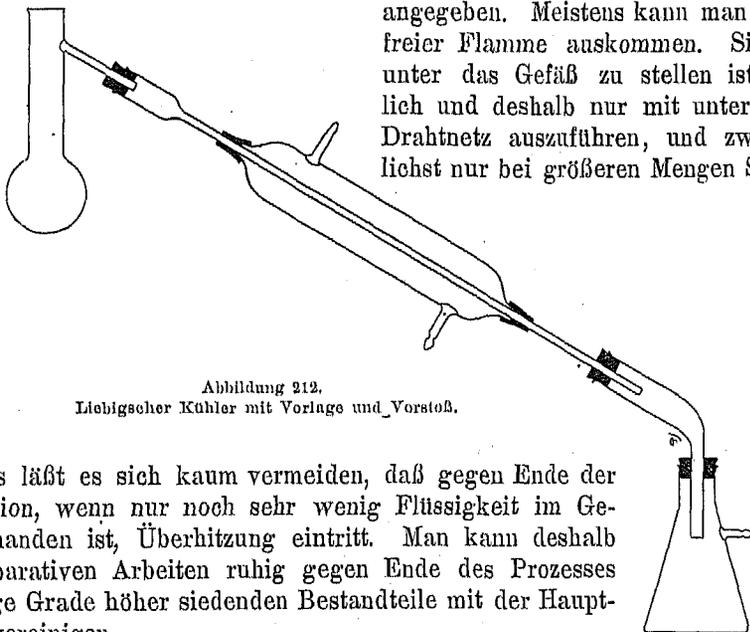


Abbildung 212.  
Liebig'scher Kühler mit Vorlage und Vorstoß.

Übrigens läßt es sich kaum vermeiden, daß gegen Ende der Destillation, wenn nur noch sehr wenig Flüssigkeit im Gefäß vorhanden ist, Überhitzung eintritt. Man kann deshalb bei präparativen Arbeiten ruhig gegen Ende des Prozesses die einige Grade höher siedenden Bestandteile mit der Hauptmenge vereinigen.

Die gewöhnlichste Kühlvorrichtung ist der bekannte „Liebig'sche Kühler“ (Abb. 212), der nebenan abgebildet ist und dessen Beschreibung sich wohl erübrigt. Nur soll man darauf achten, daß die Kühlröhren einigermaßen weit und vor allem recht dünn sind. Je nach der Höhe des Siedepunktes der zu destillierenden Substanz richtet sich auch die Länge des Kühlers. Seine Wirksamkeit kann man übrigens noch erhöhen, wenn man, besonders

bei sehr flüchtigen Substanzen, dafür sorgt, daß die Dämpfe durch ein in das Kühlrohr gelegtes, an beiden Seiten zugeschmolzenes Glasrohr an die Wand des Kühlrohres gepreßt werden. — Zu lange Kühler sind unbequem. Man hat sie deswegen durch Vergrößerung der Kühlfläche bei gleichen Dimensionen des Apparates wirksamer zu machen versucht. Bekannt sind der Schlangenkühler, dessen Kühlrohr spiralförmig gewunden ist, und der Kugelkühler (Abb. 213). Sie werden beide aus einem Stück geblasen, um ihre Zerbrechlichkeit zu beschränken.

Der Kugelkühler ist zugleich der gebräuchlichste Rückflußkühler. Diese werden angewandt, um bei längerem Erhitzen von Substanzen miteinander das Abdestillieren zu vermeiden. Die Dämpfe werden durch einen aufgerichteten Kühler — meistens eben einen Kugelkühler — kondensiert und fließen so in das Gefäß zurück. Bei sehr flüchtigen — besonders leichtentzündlichen — Stoffen ist es überhaupt strenge Regel, das Erwärmen, selbst nur auf kurze Zeit, stets mit aufgesetztem Rückflußkühler vorzunehmen. Andererseits genügt bei über 150—160° siedenden Körpern, wenn nicht zu stark erhitzt wird, oft schon ein einfaches luftgekühltes Glasrohr.

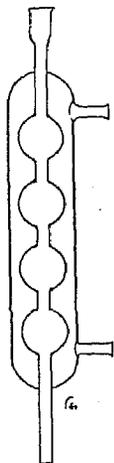


Abb. 213.  
Kugelkühler  
(Rückflußkühler).

Gelegentlich kommt es vor, daß Substanzen im Rückflußkühler erstarren. Man pflegt das durch Einbringen eines passenden, für den betreffenden Prozeß unschädlichen indifferenten Lösungsmittels, welches das Erstarre aus dem Kühler herauswäscht, zu verhindern, z. B. durch Äther, Alkohol, Benzol, Ligroin usw. — Gegen Einwirkung der Luftfeuchtigkeit schützt man sich in bekannter Weise durch ein auf den Kühler aufgesetztes Chlorkalziumrohr; indifferente Gase leitet man entweder durch ein neben oder direkt durch den Kühler eingeführtes dünnes Glasrohr ein. — Flüssige Substanzen füllt man während des Erhitzens am bequemsten direkt durch den Kühler ein, eventuell mit Hilfe eines Tropftrichters, feste kann man durch einen Tubus des Gefäßes nachschütten, oder, wenn sie sich im Kühlerkondensat leicht lösen, durch den Kühler, gelegentlich unter Nachspülen mit indifferentem Lösungsmittel oder direkt gelöst. — Erwähnt sei noch der Soxhlet-Kühler, bestehend

aus zwei konzentrischen Kugeln, deren innere durch Wasser gekühlt wird, während die Dämpfe in den Zwischenraum eintreten. Dieser wurde früher nur aus Metall gefertigt, neuerdings auch aus Glas. — Über andere Formen von Kühlern siehe Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden der organischen Chemie, 4. Aufl. I, S. 24 usw. — Zum Kühlen mittels Kältemischung verwendet man eine Spiralaröhre aus Glas oder Metall, in ein mit der Kältemischung zu füllendes Gefäß gelegt. — Die Verwendung eines Kühlers erübrigt sich bei über 160° siedenden Substanzen; es genügt hier ein durch die Luft hinreichend gekühltes weites Glasrohr, zweckmäßig ein Kühler-einsatz.

Gewöhnlich wird man die Abflußröhre des Siedegefäßes vermittels eines Korkstopfens mit der Kühlvorrichtung verbinden (vgl. Abb. 212, S. 247). Greifen die Dämpfe den Kork an, so wird es oft genügen, das Abflußrohr einigermaßen weit in den Kühler hineinzuführen; um das Zurückfließen des Dampfes möglichst zu beschränken, mag das Kühlrohr ein oder mehrere Verengerungen an seinem oberen Ende tragen; ein Kork läßt sich dann oft entbehren. Handelt

es sich aber bei Vermeidung von Kork usw. trotzdem um absoluten Luftabschluß, dann verfährt man entweder wie Vorländer und Schilling<sup>1)</sup>, indem man eine Dichtung aus Asbestpapier und Wasserglaslösung, oder nach Hensgen<sup>2)</sup> eine solche aus Asbest und Gipslösung herstellt. Schlimmstenfalls muß man die Kühlvorrichtung mit dem Destillierrohr zusammenschmelzen; Schliffe vermeidet man besser, weil sie beim Erwärmen zu leicht springen,

Körper, die nicht luft- oder feuchtigkeitsempfindlich sind, lassen sich gewöhnlich ohne weiteres in einem unter das Kühlerende gestellten Gefäß auffangen; oft benutzt man Rundkolben, die man über das Kühlerende schiebt. Will man ein Destillat noch einer zweiten Destillation unterwerfen, dann fängt man das Destillat sogleich in einem passenden Fraktionierkolben auf; im allgemeinen kann man in solchen Fällen also besondere Vorlagen entbehren. Anders ist dagegen zu verfahren, wenn man die gewonnenen Präparate vor Feuchtigkeit, Oxydation usw. schützen muß; auch leichtentzündliche oder unerträgliche Gerüche verbreitende Körper müssen in besonders gedichteten Gefäßen aufgefangen werden. Am einfachsten wäre es natürlich, die Gefäße zu verschließen; doch könnten dann infolge Versagens der Kühlvorrichtung Explosionen eintreten. — Man verfährt also dann so, daß man zunächst das Kühlerende — beim aufrechtstehenden Schlangenkühler erübrigt sich das — mittels Korkes mit einem Vorstoß, einem unter einem stumpfen Winkel entsprechend gebogenen, konisch verjüngten Glasrohr (siehe Abb. 212) verbindet und dann das senkrecht stehende, spitze Ende wiederum durch einen Kork in eine mit zwei Öffnungen versehene Vorlage einführt. Fraktionierkolben, besser noch die bekannten Saugflaschen, lassen sich hierzu vorzüglich verwenden. Nur muß man bei Anwendung der letzteren für gute Abkühlung des Destillates sorgen, um ein Zerspringen der dickwandigen Gefäße zu vermeiden. An das seitliche Ansatzrohr des Gefäßes kann man dann z. B. zwecks Ausschluß von Luftfeuchtigkeit — wie bei organischen Säurechloriden usw. — einfach vermittels Schlauchstückchens ein Chlorkalziumrohr befestigen; selbstverständlich müssen die Gefäße vorher vorzüglich getrocknet sein. Bei Verarbeitung übelriechender oder giftiger Substanzen ist natürlich zunächst für möglichst gute Kondensation zu sorgen — Anwendung eines Schlangenkühlers und Einstellen der Vorlage in Kältemischung; den Tubus des Gefäßes verbindet man dann mit einer Schlauchleitung, die man in den Kamin oder ins Freie endigen läßt; in den Kapellen befinden sich für solche Zwecke gewöhnlich kleine Öffnungen in den Zugschornsteinen. — Liegen oxydable oder gegen Kohlensäure empfindliche Körper vor, so leitet man einen passenden Gasstrom vermittels eines in den Kolben eingeführten Rohres durch den Apparat, also von Kohlensäure durch Waschen mit Kalilauge und Überleiten über Natronkalk befreite Luft, die man übrigens auch von der Vorlage aus durch eine Wasserstrahlpumpe vorsichtig ansaugen kann<sup>3)</sup>. Die Vorlage selbst schließt man dann mittels Natronkalkrohres von der Luft ab; — oder trockene Kohlensäure, Wasserstoffgas, sorgfältig gereinigtes Leuchtgas. Hierbei muß man sich aber durch die bekannte Explosionsprobe im Reagenzglase vorerst vor Beginn der Destillation überzeugen, ob der Apparat mit Gas völlig angefüllt ist; auch darf der Gasstrom nicht gar zu langsam genommen werden. Man ist dann im Falle

<sup>1)</sup> A. 310, 372 (1900).

<sup>2)</sup> Ch. Z., (1893) 395.

<sup>3)</sup> Vgl. auch die S. 151 (Abb. 118) und S. 247 (Abb. 212) dargestellten Apparate.

des Zerspringens des Apparates vor Explosionen ziemlich geschützt, selbst wenn sich das ausströmende Gas entzünden sollte; in diesem Falle suche man zuerst das brennende Gas durch Bedecken mit einem feuchten Tuch auszulöschen, bevor man den Gasstrom abstellt. Sollte der Apparat dagegen springen, ohne daß sich das Gas entzündet, dann stellt man natürlich zuerst die Heizflamme ab. Übrigens darf man Wasserstoffgas oder Leuchtgas nicht in Zugschornsteine leiten, in denen ganz in der Nähe die Lockflammen brennen. — Bei Destillation feuergefährlicher Flüssigkeiten, die stets auf dem Sicherheitswasserbad vorzunehmen sind — ein mit Drahtnetz umgebener Heizkörper nach dem Prinzip der Davyschen Sicherheitslampe (S. 155, Abb. 131) —, z. B. bei der von Äther, Schwefelkohlenstoff usf., leitet man einen mit der Vorlage verbundenen Schlauch auf den Fußboden; etwa entweichende Dämpfe verbreiten sich dann wegen ihres größeren spezifischen Gewichtes unschädlich am Boden.

### . Fraktionierte Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck.

Jede Destillation ist eigentlich auch zugleich bis zu einem gewissen Grade eine fraktionierte; denn da man ja — ausgenommen natürlich bei der Siedepunktsbestimmung als solcher — durch die Operation des Destillierens einen Körper zu reinigen bezweckt, so muß man eben, um den Hauptbestandteil rein zu gewinnen, leichter und schwerer flüchtige Bestandteile nach Angabe des Thermometers vor und nach Übergang desselben getrennt auffangen. Diese Bestandteile, Vor- und Nachlauf genannt, werden als unwesentliche Verunreinigungen dann verworfen. — Übrigens kann man, worauf schon oben (S. 247) hingewiesen wurde, beim präparativen Arbeiten ohne Nachteil ruhig noch einige höher siedende Teile mit der Hauptfraktion zugleich auffangen; beim Vorlauf ist außerdem zu bemerken, daß, da manche Thermometer sich sehr langsam anwärmen, man oft zu ängstlich verfährt und zuviel als angeblich zu niedrig siedend fortwirft. Bei großen Mengen ist das ja nicht eben schlimm, wohl aber bei kleinen ein Fehler. Es empfiehlt sich dann, möglichst kleine Gefäße, empfindliche, dünne Thermometer zu verwenden und anfangs recht langsam zu destillieren.

Von fraktionierter Destillation spricht man aber eigentlich erst dann, wenn man beabsichtigt, durch wiederholtes systematisches Destillieren zwei oder mehrere Körper von verschiedenen Siedepunkten zur Einzelgewinnung zu trennen. Die Technik vor allem hat es aus begreiflichen wirtschaftlichen Gründen darin zu eminenter Vollkommenheit gebracht, man denke nur an die Petroleumraffinerie und die Spiritusfabrikation. — Es war nun schon oben (S. 247) bei Besprechung des Abdestillierens von Lösungsmitteln ein einen kontinuierlichen Prozeß erlaubender Apparat besprochen worden; man könnte ja nun auch für den Laboratoriumsbetrieb, ähnlich wie in der Technik, dies Prinzip anwenden. Im Grunde steht dem nichts im Wege; doch erfordert dies eine zu komplizierte Apparatur, und vor allem ist die Theorie hierfür nicht genug ausgearbeitet, wie man denn auch in der Technik nur nach Maßgabe der praktischen Erfahrung in der Regel im Einzelfall danach seine Methoden ausarbeitet. Man geht deswegen in der Laboratoriumspraxis fast immer von der Gesamtmenge des Gemisches aus und

zerlegt dies in mehrere, für sich zu verarbeitende Destillationen; die Theorie des Verfahrens soll im folgenden kurz entwickelt werden.

In der Regel lassen sich begreiflicher Weise zwei Körper durch fraktionierte Destillation um so leichter trennen, je weiter ihre Siedepunkte auseinanderliegen. Ein Gemisch solcher Körper wird also beim Erhitzen zunächst bei einer Temperatur nahe dem Siedepunkt des leichter flüchtigen Körpers ins Kochen geraten und der Dampf wird im wesentlichen den niedriger siedenden Bestandteil enthalten. Gegen Ende der Destillation wird sich das umgekehrte Verhältnis einstellen, während in der Mitte des Prozesses der Dampf etwa in gleicher Menge beide Körper enthalten wird. Für die Praxis der fraktionierten Destillation ergibt sich daraus, daß man nach Angabe des Thermometers das Übergehende in drei verschiedene Anteile zerlegen können: der zuerst übergehende Teil wird vorwiegend den niedriger siedenden, der zuletzt übergehende den höher siedenden Bestandteil enthalten, der mittlere endlich dem Ausgangsprodukt am nächsten stehen; es wird also dadurch die Menge des Gemisches verkleinert und dafür auf Kosten desselben Produkte erhalten, die den Einzelbestandteilen der Zusammensetzung nach näher stehen. Man wird also das zwischen den beiden Siedetemperaturen liegende Intervall in drei — es können auch bei nahen Siedepunkten mehr sein — gleiche Intervalle einteilen, und hiernach seine „Faktionen“ — so nennt man die gesondert aufgefangenen Anteile — bemessen. Wenn nun die drei erhaltenen Faktionen, jede für sich, wiederum der fraktionierten Destillation nach den angenommenen Intervallen unterworfen werden, dann wird man wiederum dieselben drei Faktionen aus jeder Einzelfraktion erhalten, aber in anderen Mengenverhältnissen als vorher. Denn aus der Fraktion I wird man prozentisch mehr vom niedriger siedenden Körper erhalten, weil er eben mehr davon enthält als das Ausgangsmaterial, dann noch eine kleinere Mittelfraktion, und vielleicht auch noch weniger von der Fraktion III. Aus leicht ersichtlichen Gründen trennt man nun aber II und III nicht erst, sondern fügt nach Abtreiben von I sofort die erste Fraktion II zum Rest von I und destilliert wiederum. Diese Fraktion II wird nun wieder in I, II und einen Rückstand III zerlegt; während man I und II in den vorher benutzten — II hat sich jetzt ganz bedeutend verringert — Gefäßen auffängt, fügt man zum Rückstand, der natürlich III enthält, die höchste Hauptfraktion, und destilliert. Neben sehr wenig I wird man eine geringe Menge von II und zur Hauptsache eine Fraktion III erhalten, die zum größten Teil, wie I den niedriger, so hier den höher siedenden Körper enthält. An dem Mengenverhältnis von I, II und III sieht man natürlich, wie weit die Trennung gegangen ist; je nachdem II — etwa von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials — größer oder kleiner ist, wird man den ganzen Prozeß nochmals wiederholen; oft genügt es, I und III nochmals für sich zu destillieren, und etwa jedes in zwei Teile zerlegen, die man als rein und weniger rein bezeichnet, ein Prozeß, den man als „Rektifikation“ bezeichnet; diese gibt einem zugleich durch die Siedepunktangaben ein Urteil über die definitiv erreichte Reinheit der Endprodukte.

So erhält man z. B. bei der Darstellung des Benzoylchlorides  $C_6H_5COCl$  aus Benzoesäure und Phosphorpentachlorid nach der Gleichung:  $C_6H_5COOH + PCl_5 = C_6H_5COCl + POCl_3 + HCl$  ein Gemisch von Benzoylchlorid und Phosphoroxychlorid von den angenäherten Siedepunkten  $200^\circ$  und  $110^\circ$ . Zur Trennung destilliert man das

ganze Material mit Thermometer zunächst aus einem größeren Kolben und fängt das Übergehende von je 30 zu 30° gesondert auf, indem man also drei Fraktionen von 110—140, von 140 bis 170 und von 170—200° macht. Diese drei destilliert man dann wiederum einzeln aus einem kleineren Kolben, indem man das aus Fraktion I bis 140° Übergehende in der bisher benutzten Vorlage für diese Fraktion auffängt. Das Zurückbleibende siedet zwischen 140 bis 200°; man fügt dazu das zwischen 140—170° erhaltene Material und destilliert, indem man das bis 140° Erhaltene in Vorlage I, das bis 170° in Vorlage II auffängt. Zu dem Rest fügt man dann III und verfährt in derselben Weise weiter. Jetzt hat man, wie anfangs, in den drei Vorlagen drei Fraktionen; doch haben sich I und III auf Kosten von II vergrößert. Außerdem siedet von den Endfraktionen die Hauptmenge in der Nähe der Siedepunkte der reinen Substanzen. Man kann, wenn genügend II vorhanden ist, das Verfahren nochmals wiederholen und gelangt zu noch reinerem Material. Bei der definitiven Rektifikation wird man dann schließlich die Körper in einen sicher ganz reinen und einen weniger tadellosen Anteil scheiden können. — Sieden zwei Körper sehr weit auseinander, so wird man schon mit einer einmaligen Destillation und Rektifikation der Einzelbestandteile auskommen. Bei sehr naheliegenden Siedepunkten wird man dagegen gelegentlich recht oft fraktionieren müssen; Körper wie die drei Xylole  $C_6H_4(OH)_2$ , die bei 142, 139, 137° sieden, lassen sich durch fraktionierte Destillation überhaupt kaum merklich trennen.

Indessen gibt es merkwürdigerweise auch Fälle, in denen trotz sehr verschiedener Siedetemperaturen eine Trennung durch fraktionierte Destillation ganz oder teilweise unausführbar ist; man kennt nämlich viele Gemische sehr verschieden kochender Flüssigkeiten, die einen konstanten Siedepunkt haben. So siedet z. B. ein Gemisch von 1 Mol. Pyridin  $C_5H_5N$  und 3 Mol. Wasser, deren Einzelsiedepunkte bei 115 und 100° liegen, konstant zwischen 92 und 93°<sup>1)</sup>. Konowalow hat die hier obwaltenden Verhältnisse näher erforscht<sup>2)</sup>. Bei der Bedeutung der Sache wird sich ein näheres Eingehen auf diese Arbeiten vielleicht lohnen.

Ein Gemisch zweier Flüssigkeiten besitzt bei einer bestimmten Temperatur eine hierdurch und durch die Zusammensetzung bedingte Dampfspannung, die sich als Summe der Partialspannungen der einzelnen Komponenten ergibt. Deshalb muß bei dieser Temperatur jede Flüssigkeit in reinem Zustande eine größere Spannung besitzen als wie als Bestandteil eines Gemisches: das heißt eine lösliche Beimengung erniedrigt nach dem allbekannten Satze die Dampfspannung einer reinen Flüssigkeit. Setzt man also zu einer von zwei in allen Verhältnissen miteinander mischbaren Flüssigkeiten I und II sukzessive bei konstanter Temperatur die andere in kleinen Mengen zu, dann wird man folgendes Bild der Veränderung der Dampfspannungsverhältnisse bekommen: Wenn man zunächst zu I ein wenig von II hinzufügt, dann wird erstens die Dampfspannung von I durch die Beimengung II herabgesetzt; da aber zweitens das hinzugegebene II in der Mischung ebenfalls Dampf abgibt, so muß man also, um den Gesamtdampfdruck des Gemisches bei der augenblicklichen Temperatur zu erhalten, die Partialdrucke von I und II summieren. Nun hängt aber, wie leicht zu beweisen ist, die Größe des Partialdruckes von II von der Löslichkeit seines Dampfes in der Flüssigkeit I ab. Infolgedessen kann natürlich entweder der Partialdruck von II bei großer Löslichkeit seines Dampfes in I so klein sein, daß die Gesamtspannung des Gemisches immer noch kleiner bleibt als der Dampfdruck der reinen Komponente I — also die Partialspannung von II ist kleiner als die Differenz zwischen der Spannung der reinen Substanz I und der durch wenig II verun-

<sup>1)</sup> B. 16, 2977, (1888).

<sup>2)</sup> W. 14, 34, 219, (1881).

reinigten —; oder aber es kann der Fall eintreten, daß bei geringer Löslichkeit des Dampfes von II in I der Partialdruck von II größer ist als die Differenz zwischen Spannung von reinem und verunreinigtem Körper I, so daß hier also die resultierende Gesamtspannung des Gemisches größer ist als diejenige von I. Dasselbe gilt natürlich umgekehrt auch beim allmählichen Zufügen von I als Verunreinigung zu II. Vergrößert man nun die zugesetzten Mengen, dann wird man schließlich folgende vier Fälle als möglich ansehen:

**Fall 1.** Der Dampf von I ist in II, ebenso der von II in I, leicht löslich; das Gemisch wird also beim Ausgehen von beiden reinen Flüssigkeiten durch Zusatz der andern jedesmal eine geringere Spannung erhalten als die der reinen Flüssigkeiten. Da man aber sowohl von I als auch von II ausgehend immer Gemische von geringerer Spannung als die der Ausgangsmaterialien erhält, so muß sich, da beide Fälle selbstverständlich nur eine gegenseitige Umkehrung darstellen und die Gemische eben stets kleinere Spannung als die Komponenten besitzen, schließlich auch eine Zusammenstellung finden, deren Dampfspannung ein Minimum ist und von wo aus man durch Zusatz von I oder II jedesmal Gemische von größerer Spannung als der des minimalen findet.

**Fall 2.** Ist dagegen der Dampf von I in II und ebenso der von II in I schwer löslich, dann wird bei geringem Zusatz des einen Körpers zu einer größeren Portion des andern die Dampfspannung des Gemisches stets sich vergrößern gegenüber der jedesmaligen Komponente. Ähnlich wie bei Fall I wird man dann auch hier einen Mittelfall treffen, bei dem aber die Dampfspannung des Gemisches ein Maximum beträgt und wo durch Zusatz von beiden Komponenten jedesmal diese Maximaltension herabgemindert wird. — Diese Gemische von minimaler und maximaler Dampfspannung sind übrigens dadurch noch besonders charakterisiert, daß bei ihnen Flüssigkeit und Dampf dieselbe Zusammensetzung haben — aus dynamischen Betrachtungen leicht verständlich.

**Fall 3a.** Eine zwischen diesen beiden Fällen liegende Möglichkeit wäre die, daß der Dampf der Komponente I in II leicht, der von II dagegen in I schwer löslich wäre. Wenn man also ein wenig von II zu I hinzufügen würde, dann würde die Dampfspannung des Gemisches kleiner sein als die von I; umgekehrt aber würde ein Zusatz von I zu II als Lösungsmittel eine Erhöhung der Tension zur Folge haben. Ist nun von vornherein der Dampfdruck von I größer als der von II, dann wird ein kontinuierlicher Übergang von I in II möglich sein müssen, und zwar ohne Spannungsmaxima oder -minima.

**Fall 3b.** Wenn nun aber, was auch denkbar wäre, ein Zusatz von II zu I zunächst die Dampfspannung vergrößerte, ein solcher von I zu II sie aber herabsetzte, dann müßte man, von I ausgehend, durch Zusatz von II zu Gemischen von sich vergrößernder Spannung gelangen, bei Zusatz von I zu II aber zu solchen von geringerer Tension; da aber die Gemische stetig ineinander übergehen, so müssen, da man nicht gut un stetige Spannungsänderung wird vermuten können, zwischen I und II sowohl ein Spannungsmaximum, als auch -minimum liegen.

Für Fall 1 gibt Konowalow<sup>1)</sup> eine Mischung von Ameisensäure und Wasser, für 2 eine solche von Wasser und Propylalkohol, für 3a eine von Äthyl und Methylalkohol mit Wasser an. Fall 3b hat sich nicht verwirklichen lassen. Ostwald<sup>2)</sup> zeigt, daß dieser Fall nur bei im Dissoziationszustand befindlichen Dämpfen eintreten kann.

Die Abbildung 214<sup>3)</sup> möge zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse beitragen. Auf der Ordinate ist der Dampfdruck, auf der Abszisse die procentische Zusammensetzung des Gemisches abgetragen. Die Temperatur ist, wie schon vorausgesetzt, als konstant anzunehmen. —

Freilich ist nun aber die Destillation im Laboratorium keine Verdampfung bei konstanter Temperatur, sondern eine solche bei konstantem Druck. Aber auch trotzdem hat hier mit Ausnahme der Minimal- und Maximaldampfdruckgemische dabei der aus dem Gemisch aufsteigende Dampf eine andere Zusammensetzung als die Flüssigkeit — wenn dem nicht so wäre, würden ja alle Gemische konstant sieden müssen. Deshalb erhält man auch bei der Destillation für jeden Augenblick ein Kondensat von

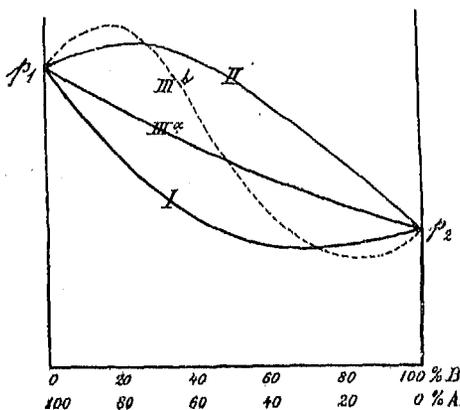


Abbildung 214.  
Dampfspannungskurven von Gemischen zweier Körper nach Konowalow.

anderer Zusammensetzung als die Flüssigkeit. Wie weit nun aber diese Tatsache eine Trennungsmethode von Gemischen erlaubt, darauf geben die obigen Betrachtungen die Antwort. — Fall 3b scheidet als vorläufig nicht verwirklicht zunächst aus. In den Fällen 1 und 2 ist nun eine vollkommene Trennung nicht möglich. Da natürlich zuerst das abdestilliert, was die größte Dampfspannung besitzt, so steigt natürlich im Verlaufe der Destillation der Siedepunkt; das am höchsten Siedende, das ja die geringste Spannung hat, wird also dann zuletzt übergehen. Im Fall 1 ist dies am höchsten

Siedende nun aber nicht der im reinen Zustand am höchsten siedende Bestandteil, sondern ein Gemisch beider, das einen konstanten Kochpunkt besitzt; mit anderen Worten, man kann in diesem Fall wegen dieses konstant siedenden Gemisches keine Trennung durch fraktionierte Destillation erzielen, sondern je nach dem Verhältnis der beiden Komponenten wird man nur den einen Bestandteil in reinem Zustand und als zweiten eben dies konstant siedende Gemisch erhalten. Welchen der reinen Körper man erhält, hängt davon ab, wer von beiden in bezug auf das konstant siedende Gemisch im Überschuß vorhanden war. — Im zweiten Fall wird natürlich das konstant siedende Gemisch, das ja durch ein Maximum der Dampfspannung, dementsprechend auch durch einen niedrigsten Siedepunkt charakterisiert war, zuerst übergehen, und gegen Ende des Prozesses wiederum einer der reinen Bestandteile. Wie in Fall 1 wird also auch hier ebensowenig eine

<sup>1)</sup> W. 14, 31, 219 (1881).

<sup>2)</sup> Lehrbuch d. allgem. Chemie. 2. Aufl. II, 2, S. 642 (1899).

<sup>3)</sup> Entnommen aus Nernst, Theor. Chemie 4, S. 112 (1903).

völlige Trennung zu bewirken sein; wie dort wird man also nur den einen Bestandteil in reinem Zustand erhalten. Es bleibt also nur noch Fall 3a übrig. Destilliert man nämlich ein Gemisch von der Beschaffenheit wie oben (S. 253) bei 3a besprochen wurde, so wird das Thermometer zunächst die Siedetemperatur des am niedrigsten kochenden Körpers je nach dessen Menge mehr oder weniger genau angeben, dann allmählich steigen und sich gegen Ende der Destillation beim Siedepunkt des höchst siedenden Körpers einstellen. Dementsprechend geht zu Anfang ein am ersten Körper reiches Destillat in die Vorlage über, am Ende ein solches am zweiten Körper reiches, während in der Mitte des Prozesses ein Gemisch beider destilliert. — Je weiter nun die Siedetemperaturen der Einzelbestandteile auseinanderliegen, je verschiedener also auch ihre Dampfspannungen bei derselben Temperatur sind, desto günstiger liegen erklärlicherweise die Umstände für eine Trennung der Körper durch Destillation. Körper von fast gleichen Siedepunkten dagegen haben auch fast die gleichen Spannungen bei gegebener Temperatur und lassen sich deshalb auf diesem Wege nicht voneinander scheiden.

In der Praxis wendet man nun bei der Ausführung der fraktionierten Destillation ein Hilfsprinzip an, das die Fraktionierung ganz wesentlich erleichtert. Dies ist das besonders in der Technik mit großer Vollkommenheit gehandhabte Prinzip der

**partiellen Kondensation** der Dämpfe, bevor sie in der Vorlage völlig niedergeschlagen werden. Der Dampf eines siedenden Gemisches von den oben (S. 253) in Fall 3a näher charakterisierten Eigenschaften hat ja stets eine zwischen dem höchsten und niedrigsten Siedepunkt liegende Temperatur; wenn nun dieser Dampf durch Abkühlung kondensiert wird, so wird sich natürlich zuerst vorwiegend der höher siedende Körper niederschlagen, da ja die Temperatur des Dampfes schon sowieso unterhalb seines Siedepunktes liegt; die Kondensation des zweiten Körpers aber wird sehr merklich erst in der Nähe seines Siedepunktes werden. Eine Apparatur also, die durch partielle Abkühlung ohne völlige Kondensation

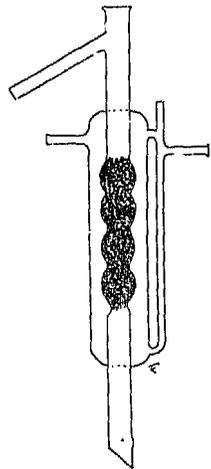


Abbildung 215.  
Neues Siederrohr von  
Hempel.

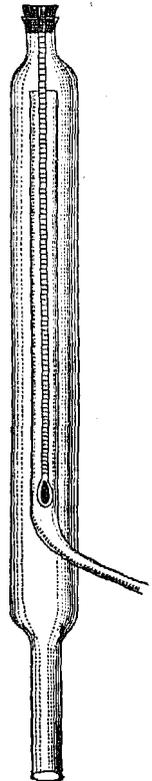
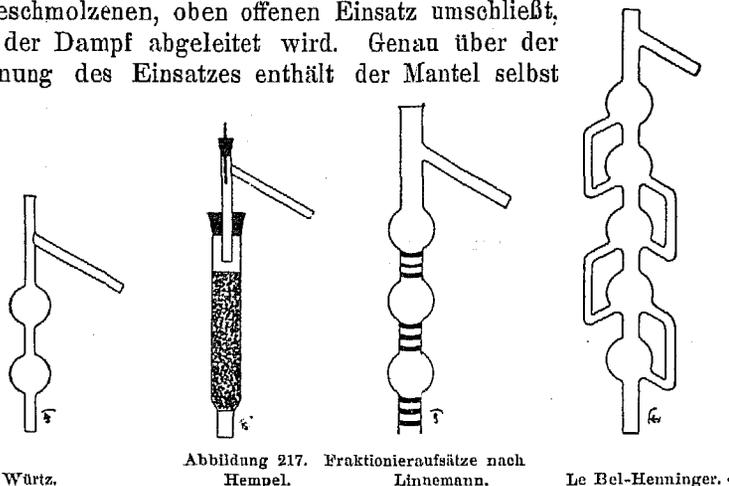


Abbildung 216.  
Normalisierrohr  
von Kahlbaum.

vorwiegend den höher siedenden Bestandteil niederschlägt, wird sich als vorzügliches Hilfsmittel bei der fraktionierten Destillation verwenden lassen. Man kann natürlich dabei sogar sehr genau arbeiten, indem man den Kondensationsapparat auf einer genau bestimmaren zweckentsprechenden Temperatur hält —, eine Methode, die sehr gute Resultate zu liefern vermag und gelegentlich, z. B. bei analytischen Fraktionierungen von Petroleum usw., besonders für technische Zwecke, durch nichts anderes zu ersetzen ist. Genaueres darüber ist z. B. von Ekenberg<sup>1)</sup> ermittelt worden. Die von ihm zugleich angegebene Apparatur ist besonders für höher als 100° siedende Körper zu verwenden; die Dämpfe müssen ein in

<sup>1)</sup> Ch. Z. 16, 958 (1892).

einem gut regulierbaren Luftbad sich befindendes Schlangenrohr passieren, ehe sie in den definitiven Kühler gelangen, und zugleich werden dadurch mechanische Verunreinigungen der Destillate infolge Mitgerissenwerdens durch den Dampf — besonders bei hochsiedenden Körpern ist ja das am merkbarsten — sicher zurückgehalten. — Sehr gute Dienste leistet auch das sogenannte „neue Hempelsche Siederohr“ (Abb. 215), aus einem mit Glasperlen gefüllten Steigapparat bestehend und von einem Kühlmantel umgeben; durch diesen läßt man oben eine Kühlflüssigkeit eintreten, die, durch den Dampf erwärmt, durch mehr oder weniger schnelles Strömen auf der gewünschten Temperatur erhalten wird; unten ist sie dabei stets ein wenig wärmer wie oben; dadurch werden im Steigrohr herabfließende leichter kondensierbare Anteile nochmals einiger flüchtigerer Bestandteile beraubt. — Weniger brauchbar für fraktionierte Scheidung als vielmehr um das Überreißen fremder Bestandteile und unsichere Thermometereinstellung bei der Bestimmung des Siedepunktes zu verhindern, ist das von Kahlbaum<sup>1)</sup> angegebene sogenannte „Normalsiederohr“ (Abb. 216). In dieses strömt der Dampf zunächst durch einen Mantel, der einen unten seitwärts eingeschmolzenen, oben offenen Einsatz umschließt, durch den der Dampf abgeleitet wird. Genau über der oberen Öffnung des Einsatzes enthält der Mantel selbst



Würtz.

Abbildung 217. Fraktionieraufsätze nach Hempel.

Linnemann.

Le Bel-Henninger.

eine Öffnung, durch die mittels Stopfens das Thermometer in den Einsatz eingeführt wird.

Die sonst in den Laboratorien gewöhnlich gebrauchten Fraktionieraufsätze werden in der Regel einfach durch die Luft gekühlt; so z. B. die Aufsätze von Linnemann, der ältere von Hempel, der von Würtz und der von Le Bel-Henninger abgeänderte Linnemannsche Aufsatz (Abb. 217).

Um ein Urteil über die Wirksamkeit und Zweckmäßigkeit der einzelnen Apparate zu bekommen, hat V. Meyer 1884 Kreis<sup>2)</sup> veranlaßt, die einzelnen Aufsätze einer vergleichenden Prüfung zu unterwerfen. Das Resultat war, daß bei Flüssigkeiten mit gegen 100° liegendem Siedepunkt der Linnemannsche Drahtnetzaufsatz und die Hempelsche Siederöhre sich am besten bewährten. Le Bel-Henningers Apparat soll nicht besser sein, obwohl er das ständige Zurückfließen der kondensierten Flüssigkeit durch die

<sup>1)</sup> B. 29, 71 (1896).

<sup>2)</sup> A. 224, 268 (1884).

äußeren Verbindungsröhren der Kugeln ermöglicht, eine Einrichtung, die das öftere Unterbrechen des Destillationsprozesses wegen Füllung der Platindrahtnetze (diese sind in der Abbildung 217 weggelassen) verhindern soll. Diese Unterbrechungen sollen im Gegenteil sehr nützlich sein; denn dadurch wird gewissermaßen der flüchtigere Teil des Gemisches abgeblasen. Diese Aufsätze erreichen im übrigen in einer Destillation ebensoviel, wie ein Dutzend Destillationen aus einfachem Fraktionierkolben. Der von Wurtz angegebene Kugelaufsatz (Abb. 218) wirkt dagegen nur etwa halb so gut, einerlei, ob er einige Kugeln mehr oder weniger enthält, oder auch weiter ist. Nichtsdestoweniger aber empfiehlt es sich immerhin doch, hochsiedende Körper möglichst aus Kolben mit Kugelaufsatz zu fraktionieren. — Für diesen Fall — auch bei kleinen Substanzmengen — schlägt Hantzsch<sup>1)</sup> gelegentlich vor, die Kugeln der Hempelschen Röhre direkt in den Hals des eingeschnürten Kolbens zu füllen, was sich auch dann als unumgänglich erweist, wenn die Dämpfe den Stopfen angreifen, also kein vermittels Stopfens auf gesetztes Siederohr erlauben. — Bei allen diesen Kolonnen muß man übrigens die Thermometer möglichst nahe am Abfluß befestigen, da der Dampf ja unterwegs noch infolge Kondensation der höher siedenden Anteile ständig an Temperatur abnimmt.

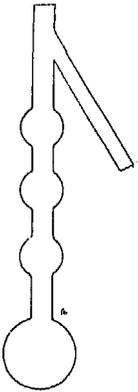


Abbildung 218.  
Fraktionierkolben  
mit Kugelaufsatz  
nach Wurtz.

### 3. Destillation unter vermindertem Druck und im absoluten Vakuum.

Die Eigentümlichkeiten des Siedens unter vermindertem oder völlig ausgeschaltetem Luftdruck waren schon gelegentlich der Besprechung der Siedepunktbestimmung (S. 227 ff.) behandelt worden. Es kann daher sofort zur Schilderung der Hilfsmittel zur Erzeugung eines luftverdünnten oder luftleeren Raumes übergegangen werden.

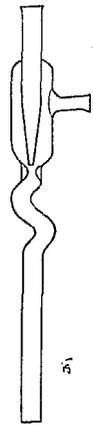


Abb. 219.  
Wasserluft-  
pumpe nach  
Geißler.

#### a) Über Vorrichtungen zur Erzeugung luftverdünnten oder luftleeren Raumes.

In der Regel wird man sich überall da, wo man eine Wasserleitung von einigen Atmosphären Druck zur Verfügung hat, für den gewöhnlichen Gebrauch der Bunsenschen Wasserluftpumpe bedienen; sie ist bekanntlich auf dem Injektorenprinzip, das in der Technik soviel benutzt wird, aufgebaut. Es gibt zahllose Modifikationen derselben, aus Glas meistens, oft auch aus Metall, deren Beschreibung sich wohl erübrigt, da man je nach der Güte des Leitungsdruckes verschiedene Arten anwenden wird. Für größere Leistungen wählt man z. B. größere Metallpumpen, so z. B. die von Arzberger und Zulkowsky. Im Laboratorium trifft man am häufigsten die gläsernen von Geißler (Abb. 219) oder die von Volhard angegebenen an, von denen man auch mehrere zugleich am selben Apparat anbringen kann.

Da man heute wohl überall Wasserleitung zur Verfügung hat, wird sich eine Verwendung der Wassertropfpumpen, z. B. der von Bunsen, umgehen lassen. Vergleiche darüber sonst z. B. Kohlrausch, Leitfaden f. prakt. Physik, 10. Aufl., S. 42.

<sup>1)</sup> A. 249, 57 (1888).

Bei der Montierung der Wasserluftpumpe überzeuge man sich zunächst, ob der betreffende Hahn auch (Abb. 220) Wasser genug liefert und nicht teilweise verstopft ist. Auch ist darauf zu achten, daß die Pumpe möglichst nicht an einer engen, mit mehreren viel gebrauchten Hähnen versehenen Zweigleitung angebracht ist. Es kann sonst recht oft das lästige Zurücksteigen des Wassers eintreten, wenn plötzlich viel gebraucht wird. Die Pumpe selbst wird dann vermittels eines 10—15 cm laugen, mit Hanfeinlage versehenen starken Gummischlauches mit starken Kupferdrahtligaturen befestigt. Sofort an die Pumpe schließt man — es empfiehlt sich, etwa folgende Einrichtung stets am Arbeitstisch fest montiert zu lassen — eine 0,5—1 Liter große, starkwandige Waschflasche mit einem bis auf den Boden reichenden Rohr an. Diese Flasche dient teils als Druckregulator, wozu sie bei gewöhnlichen Arbeiten völlig ausreicht, teils auch als Sicherheitsflasche (Abb. 220) bei einem etwaigen plötzlichen Zurücksteigen des Wassers; dasselbe wird dann bei wiedereintretendem Druck durch das

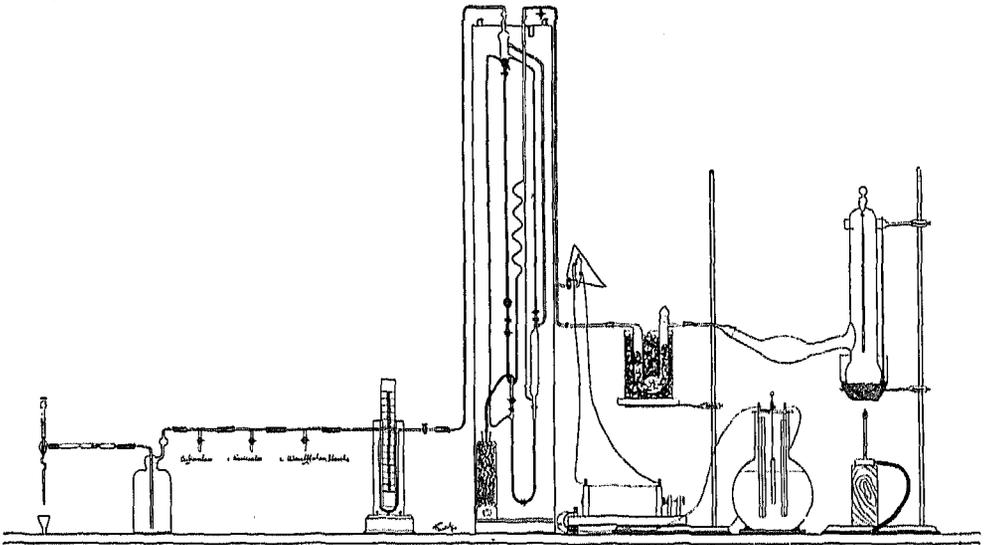


Abbildung 220.

Einrichtung zur Vakuumdestillation nach F. Krafft und C. Hansen, mit v. Babo-Krafft'scher Quecksilberpumpe und Fraktionierkolben nach Hansen.

längere Rohr abgesaugt. Man kann übrigens zwischen Flasche und Pumpe noch ein Rückschlagventil anbringen; doch ist das bei einigermaßen guten Druckverhältnissen in der Wasserleitung überflüssig. Jedenfalls soll man sich aber strengstens daran gewöhnen, den Wasserhahn nicht eher zu schließen, und zwar stets langsam, bevor der Apparat mit der Außenluft kommuniziert. Hinter der Flasche fügt man dann einen einfachen Glashahn ein, um gelegentlich das Vakuum völlig abschließen zu können. Nach diesem Hahn folgt das Manometer — über dessen Form siehe unten —; entweder sind die Manometer schon so eingerichtet, daß sie direkt als Zwischenstück in die Leitung eingeschaltet werden können, indem ihr Rohr T-förmig an einer beiderseits offenen Zuleitung angeblasen ist, — dann lassen sie sich eben sofort befestigen, oder man muß sie vermittels eines T-Stückes von der Leitung abzweigen. Hat das Manometer keinen eigenen Absperrhahn, dann nimmt man ein Hahn-T-Stück. An das Manometer schließen sich dann noch zwei bis drei Hahn-T-Stücke an, an die die zu evakuierenden Gefäße angeschlossen werden können; ein Hahn soll dabei stets zum Luft-

einlassen frei bleiben. Der eine dieser Hähne, und zwar immer ein solcher zwischen Manometer und zu evakuierendem Gefäß, trägt gegebenenfalls noch eine unten zu besprechende Druckregulierung. Sie muß sich aber stets zwecks gleichmäßiger Verteilung der zugeführten Luft an dieser Stelle befinden. Für gewöhnliche Zwecke ist diese Apparatur völlig ausreichend. — Bei feineren Arbeiten, bei denen ängstlich auch die kleinsten Druckschwankungen zu vermeiden sind, muß man zunächst ein sehr viel größeres „Vakuumreservoir“

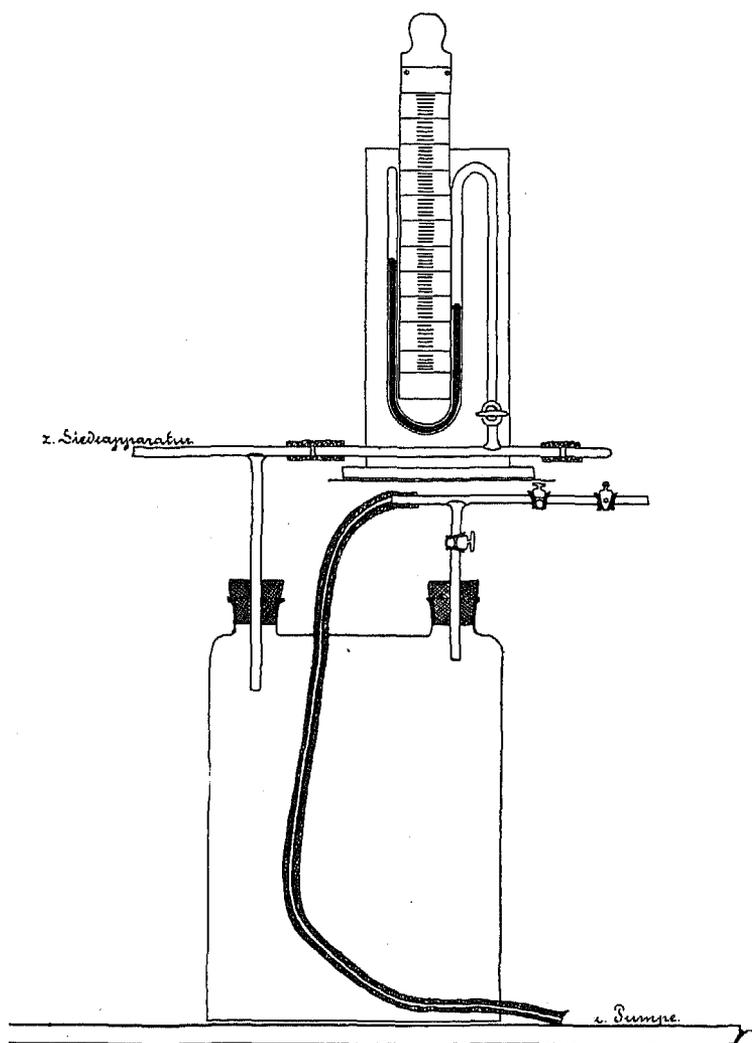


Abbildung 221.

Apparatur zur Siedepunktsbestimmung bei vermindertem Druck nach Hansen. (Der zur Pumpe führende Schlauch wird an einem der in Abbildung 220 (S. 250) freigelassenen Hähne befestigt).

von 5—10 l Inhalt verwenden. Besonders hier hat man sich davon zu überzeugen, daß der Apparat evakuiert den äußeren Luftdruck aushält, indem man ihn gut mit Tüchern umwickelt und vor dem Aufbau probeweise auspumpt. Auch beim aufgebauten Apparat empfiehlt es sich, das Vakuumreservoir, dessen Springen sehr unangenehme Folgen haben könnte, in ein Tuch einzuhüllen.

Mit Vorteil benutzt man als Reservoir eine mit zwei Tuben versehene Woulfscbe Flasche. In den ersten Tubus befestigt man dann mittels doppelt durchbohrten Gummistopfens ein T-Stück, dessen eines Ende direkt mit der soeben beschriebenen Vakuumeinrichtung verbunden wird, während das andere die gleich zu besprechende Druckreguliertorrichtung trägt. In die zweite Durchbohrung des Stopfens setzt man dann einen einfachen Lufteinlaßhahn. Der andere Tubus ist mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen, der ein Hahn-T-Stück trägt, versehen. An das eine Ende des T-Stückes schließt man das der einfachen Apparatur entnommene Manometer, an das andere das Versuchsobjekt an. Bei dieser Montierung braucht natürlich das Manometer nicht zwischen Apparat und Druckregulator zu sitzen; sonst müßte man statt des T-Stückes einen einfachen Hahn nehmen, daran dann das Manometer anschließen und nach diesem den Apparat folgen lassen (siehe Abb. 221).

Als Manometer empfiehlt sich die abgebildete Form; zur genaueren Ablesung muß man möglichst eine Spiegelskala verwenden. Das Manometerrohr sei starkwandig, etwa 6—10 mm weit und mit eigenem Absperrhahn versehen. Lassar-Cohn<sup>1)</sup> empfiehlt eine besonders verengte Kopfform, um das Abspringen der Kuppe zu vermeiden. Geht man aber genügend sorgfältig mit dem Manometer um, so wird das nie passieren. Da nach Vis<sup>2)</sup> beim Zurücksteigenlassen des Quecksilbers stets Luft mitgerissen wird und so das Manometer bald falsch zeigt, hat er ein dies verhinderndes Manometer angegeben, das zugleich als Barometer verwendet werden kann. — Es sei indessen bemerkt, daß, wenn man das Manometer durch einen Hahn abschließen kann, man auch das Quecksilber sehr langsam zurücksteigen zu lassen vermag; dann wird so wenig Luft übergerissen, daß merkliche Fehler bei monatelangem täglichen Gebrauch kaum vorkommen. In der Regel braucht man das Quecksilber aber gar nicht zurücksteigen zu lassen; da man doch immer bei 25—8 mm arbeitet, genügt es, nach Beendigung des Versuches einfach den Manometerhahn zu schließen, bevor man Luft in den Apparat eintreten läßt. Man öffnet den Hahn eben erst dann wieder, wenn man von neuem evakuiert hat und, was man auch ohne Manometer bei einiger Übung sofort sieht, die Luftpumpe wieder ihre Maximalleistung annähernd erreicht hat. — Bei ganz genauen Messungen wird man die Manometerablesung vermittels Kathometers vorzunehmen haben; gewöhnlich reicht eine einfache Spiegelablesung, ev. mit Lupe, vollkommen aus; man hält dabei das Augenspiegelbild in Höhe der Kuppe. — Es war schon oben (S. 225) darauf hingewiesen, daß man sich möglichst daran gewöhnt hat, Siedepunktsbestimmungen auf den Druck von 15 mm zu beziehen; auch sonst wird es einem angenehm sein, gelegentlich einen anderen gewünschten Druck einzustellen. Das läßt sich am einfachsten durch eine von F. Krafft<sup>3)</sup> angegebene Vorrichtung bewerkstelligen. Dieser empfiehlt, an der angegebenen Stelle zwischen Manometer und Destillierapparat zwei kleinere, durch eine Flasche — die man auch z. B. mit Schwefelsäure zum Blasen zählen anfüllen kann — verbundene Glashähne anzubringen. Um nun einen Druck einzustellen, öffnet man den zwischen Flasche und Leitung befindlichen Hahn, schließt den äußeren und evakuiert, bis der gewünschte Druck überschritten ist. Dann öffnet man sehr behutsam den äußeren; durch die eintretende Luft wird sich der Manometerstand dem erwünschten

<sup>1)</sup> Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, Bd. I, S. 64.

<sup>2)</sup> Ch. Z. 24, 37 (1900).

<sup>3)</sup> B. 15, 1692 ff. (1882).

wieder nähern. Hat man diesen Punkt fast erreicht, dann gelingt es bei einiger Übung sehr bald, durch langsames Schließen des zweiten Hahnes den gewünschten Druck einzustellen. Diese Reguliervorrichtung mit Quetschhähnen zu versehen, empfiehlt sich übrigens nicht; viel zweckmäßiger wendet man dann noch Hähne nach Claisen-Michael an, die sich sehr genau einstellen lassen; doch genügen schon zwei einfache Glashähne vollkommen. (Vgl. Abb. 221). — Als Verbindungsmittel zwischen den einzelnen Teilen der Apparate benutzt man allgemein dickwandigen Gummischlauch mit nicht zu enger Bohrung, bei längeren Strecken Bleirohr. Beim Überschieben des Schlauches über die Glasröhren fettet man diese mit wenig Lanolin ein; auch Talkpulver läßt sich verwenden. Bei genügend weiten Röhren genügt diese Dichtung. Will man einen Apparat längere Zeit gebrauchen, ohne die Schlauchverbindungen zu lösen, so kann man nach Vorschlag von Fischer und Harries<sup>1)</sup> die Verbindungsstellen mit einer konzentrierten Gummilösung, wie man sie zum Flicken von Fahrradreifen benutzt, dichten; zweckmäßig evakuiert man dabei ein wenig, damit die Gummilösung besser in die undichten Stellen eindringt. Enge Glasröhren versieht man tunlichst mit ein oder zwei Erweiterungen und verschnürt die Schlauchenden an diesen mit Kupferdrahtligaturen. — Zum Dichten der Hähne und Schiffe ist das bei unzähligen Anlässen erprobte wasserfreie Lanolin das beste Mittel. Vaseline, Fette, Öle sind zu verwerfen. Teils sind diese Mittel zu flüchtig, teils werden sie ranzig. Lanolin ist dagegen selbst im absolut luftleeren Raum bei Zimmertemperatur noch nicht flüchtig und wird nicht ranzig. Für Apparate, die nur bei vermindertem Druck benutzt werden sollen, sowie auch für Exsikkatoren und dergleichen, kann man Lanolin direkt verwenden, für über 15—17° liegende Temperaturen mischt man ein Drittel Gewichtsteil weißes Wachs dazu. Für Quecksilberluftpumpen, die weiter unten zu besprechen sind, ist reines Lanolin etwas zu weich, wenn die Temperatur über 5—8° steigt. Bis etwa 13—15° nimmt man dann ein Gemisch aus einem Drittel weißen Wachs und zwei Dritteln Lanolin, bis ca. 20° die Hälfte von beiden, oberhalb 20° zwei Drittel Wachs und ein Drittel Lanolin. — Manometer, die durch einen einfachen mit Lanolin geschmierten Glashahn verschlossen waren, behielten denselben Stand — ca. 15 mm — wochenlang. Mit der Quecksilberpumpe bis zum verschwundenen Kathodenlicht ausgepumpte Räume ließen nach acht Tagen keine, auch nicht die minimalste Verschlechterung des Vakuums wahrnehmen — obwohl acht bis zehn Hähne und Schiffe, letztere teilweise von 4—5 cm Durchmesser, sich am Apparat befanden —, wenn sie mit dieser Mischung aus Wachs-Lanolin gedichtet waren. Man kann übrigens bei einiger Erfahrung sofort aus der mehr oder weniger leichten Drehbarkeit der Hähne erkennen, ob man die richtige Mischung angewandt hat. Zu harte Mittel anzuwenden hat keinen Zweck; die Hähne dürfen sich aber auch nicht zu leicht drehen lassen, eher etwas schwer. Ob richtig gedichtet ist, erkennt man auch an der Durchsichtigkeit der Schiffssteile. Um das zu erzielen, muß man — größere Teile vor allem — die Schiffsstücke auf etwa 30—40° bringen; wenn man vorsichtig verfährt, gelingt das ohne Gefahr durch Erwärmen mit einer Flamme; man darf dann aber nur blanke Glasteile damit berühren, muß sich aber hüten, Schiffssteile und Hahnküken direkt in die Flamme zu bringen; sie springen fast unfehlbar.

<sup>1)</sup> B. 35, 2158 (1902).

## Quecksilberluftpumpe.

Mit der Wasserluftpumpe kann man wegen der Tension des Wasserdampfes nur etwa bis auf 8 mm Druck auspumpen. Will man noch weiter herunterkommen, so muß man Flüssigkeiten von noch geringerer Tension als Pumpflüssigkeiten anwenden. Eine solche ist das Quecksilber, dessen Tension bei Zimmertemperatur nur noch minimal ist. Bei der Konstruktion der Quecksilberluftpumpen wendet man nun zwei Verfahren an, entweder das Verdrängungsprinzip oder das Sprengelsehe Tropfprinzip. Das erste vergrößert das im zu evakuierenden Gefäß vorhandene Luftvolumen durch Senken des dasselbe abschließenden Quecksilberniveaus, sperrt dann einen Teil davon ab, komprimiert diesen wiederum durch Heben des Quecksilbers und verdrängt schließlich die komprimierte Luft. In dieser Weise wirken z. B. die Pumpen von Töppler usw. Doch ist ihre Verwendung wegen des abwechselnden Hebens und Senkens größerer Quecksilbermassen sehr unbequem. Viel eleganter wirkt das Sprengelsehe Verfahren, schon deswegen, weil man mit viel weniger Quecksilber auskommt. Hier tropft Quecksilber kontinuierlich eine höchstens 2 mm weite Röhre hinab und reißt dabei durch sein Gewicht die Luft aus einer durch Ansatzröhre angeschlossenen Apparatur mit fort. Auch hier muß man natürlich das abgetropfte Quecksilber wieder heben. Es ist nun v. Babo<sup>1)</sup> gelungen, eine kontinuierliche Vorrichtung zu konstruieren, das herabfallende Quecksilber auf höchst einfache Weise wieder zu heben. Eine Wasserluftpumpe kann natürlich eine Quecksilbersäule nicht über 75 cm hinaufdrücken. v. Babo vermischte nun kleinere Quecksilbersäulen in einer engen Röhre mit Luft; auf diese Weise gelang es ihm dann sehr bald, mit Hilfe einer Wasserluftpumpe Quecksilber viel höher als 75 cm zu heben. Indem er nun einen solchen Hebeapparat mit einer Sprengelsehen Tropfröhre kombinierte, konstruierte er die erste kontinuierlich wirkende automatische Wasser-Quecksilberluftpumpe. Diese Quecksilberluftpumpe ist dann von F. Krafft vervollkommenet und in handliche Form gebracht worden. Da nun die Brauchbarkeit des Sprengelsehen Prinzips bei kleineren Drucken wegen des größeren Fallraumes der einzelnen Tropfen am größten ist, empfiehlt es sich, die zu evakuierenden Gefäße mit der Wasserluftpumpe vorerst möglichst auszupumpen. Zu diesem Zwecke mußten mancherlei Modifikationen und Hilfsröhren an der v. Baboschen Pumpe angebracht werden. Auch ist es erwünscht derartige Apparate, möglichst aus einem Stück herzustellen. Die definitive Gestalt der Pumpe, wie sie von Desaga-Heidelberg zu beziehen ist, nachdem noch auf Vorschlag von Damm die Fallröhre mit Hilfe einer Glasfedereinrichtung ohne Schlicke fest in die Pumpe eingeschmolzen wurde, ist in Abbildung 220 angegeben.

Die Pumpe besteht aus einem System von 6 Röhren, die von links nach rechts sukzessive mit den Ziffern 1—6 bezeichnet gedacht sein sollen. Davon bilden dann die Röhren 2, 3 und 4 die eigentliche Sprengelsehe Pumpe; 1 dient zum Heben, 5 zum Aufspeichern des Quecksilbers, wozu darin ein Hahn eingeschmolzen ist; 6 vermittelt bei verschlossenem Hahn in 5 die Kommunikation der Wasserluftpumpe mit der Fallröhre 4 und dadurch mit den auszupumpenden Apparaten. Die Wirkungsweise der Pumpe ist nun folgende: Zu Beginn des Betriebes befindet sich alles Quecksilber in den Röhren 2, 3 und 5; da sämtliche Hähne verschlossen sind, steht es in 2 bis oben zur Einmündung in 5, in 3 bis zur Einmündung in die Fallröhre 4 — ein dünnes, 2 mm weites

<sup>1)</sup> Verhandlungen d. naturw. Gesellschaft z. Freiburg (1878).

Rohr —, in 5 oberhalb des Hahnes etwa bis zur Biegung und schließlich in dem 1 mit 4, 5 und 6 verbindenden U-Rohr etwa bis zur Eintrittsstelle von 1. Die obere Öffnung ist vermittelst Schlauches und Bleirohrstücken mit der Wasserluftpumpe verbunden. Sind nun sämtliche Hähne mit Ausnahme des Hahnes in dem zu den angeschlossenen Apparaten führenden Ableitungsrohre geschlossen, so werden, da durch 6 Kommunikation mit 4, also auch mit den erwähnten Apparaten besteht, diese sowohl als auch die Pumpe selbst evakuiert, soweit eben die Wasserluftpumpe es ermöglicht. Hat diese nunmehr ihre Maximalleistung erreicht, dann wird zunächst durch Öffnen des Hahnes in der Röhre 5 das dort aufgespeicherte Quecksilber herabgelassen. Dadurch wird die U-Röhre gefüllt; und zwar ist die Quecksilbermenge so bemessen, daß unter allen Umständen die Einmündung der Fallröhre in das U-Rohr unterhalb des Quecksilberspiegels bleibt. Auf diese Weise stehen bei plötzlichem Versagen der Wasserluftpumpe die Apparate stets unter sicherem Quecksilberverschluß, da das Quecksilber ja nicht höher als 76 cm durch den äußeren Luftdruck hinaufgedrückt werden kann. Sodann öffnet man langsam den Hahn in der Röhre 2, bis das Quecksilber in Tropfen, ohne jedoch in beständigem Strom zu laufen, aus 3 in die Fallröhre 4 einzutreten anfängt. Diese Tropfen schließen dann in der Fallröhre einzelne Luftvolumina ein, die, durch das Gewicht des Quecksilbers immer stärker komprimiert, in die U-Röhre gepreßt und durch den Quecksilberverschluß aufsteigend von der Wasserpumpe durch 5 und 6 abgesaugt werden. Damit wäre die eigentliche Sprengelpumpe in Betrieb. Nun nimmt aber das Quecksilber in 2 allmählich durch das Abtropfen ab, sammelt sich unten im U-Rohr an und steigt in die untere Mündung von 1 ein. Wenn man dann durch vorsichtiges Öffnen des untersten Hahnes im linken Schenkel des U-Rohres — vor dem übrigens sich ein Trockenapparat befinden soll — einen langsamen Luftstrom in U eintreten läßt, so wird das Quecksilber in U herabgedrückt; da es aber schon in 1 teilweise eingetreten ist, wird es dort so lange hineingepreßt, bis sich das Quecksilberniveau unter die Mündung von 1 herabsenkt. In 1 wird es durch die immer noch nachströmende Luft weitergehoben, bis es, über die Biegung von 1 hinweggelangend, sich in 2 wieder ansammelt. Gleichzeitig während des Hebens sinkt das Quecksilberniveau im U-Rohr, bis sein Spiegel genau so weit unter dem rechten Niveau steht, wie die Länge der gehobenen Säule in 1 beträgt. Sollte in 2 nicht alles gehobene Quecksilber Platz finden, so fließt ein Teil durch 5 natürlich wieder herab. Sowie nun aber das Quecksilber die Röhre 1 verläßt, strömt plötzlich die noch eben unter höherem Druck — dem des gehobenen Quecksilbers — gestandene Luft aus 1 in 5 und 6 ein, so daß jetzt auf beiden Seiten des U-Rohres wieder gleicher Druck herrscht. Infolgedessen steigt das dort befindliche Quecksilber plötzlich wieder nach der Mündung von 1, und die Hebung wiederholt sich; je nach Bedarf kann man dann den Hahn mehr oder weniger öffnen; doch darf nicht zuviel Luft eintreten, weil dann das Quecksilber zu schnell zurückgeschleudert wird und, da U ziemlich weit und nicht zu lang ist, Luft durch das Quecksilber in die rechten Röhren 5 und 6 der Pumpe eindringt. Die Wasserluftpumpe darf auch nicht zu sehr belastet werden, da dann der Druck in der Pumpe sinkt, wodurch natürlich der Fallraum des Quecksilbers in der Sprengelröhre sich verkleinert; dadurch wird dann also der Vorteil des schnelleren Tropfens illusorisch. — Je mehr nun der Druck im zu evakuierenden Gefäß sinkt, desto weiter fällt jeder einzelne Tropfen in der Fallröhre wegen der ver-

ringerten Spannung der dort befindlichen Luft. Ist schließlich fast völliges Vakuum eingetreten, dann durchfällt jeder Tropfen die ganze Fallröhre auf einmal und schlägt schließlich bei völligem Vakuum mit hellem Geräusch auf das sperrende Quecksilberniveau unten auf. Es ist also auch leicht verständlich, daß gerade beim Arbeiten bei sehr tiefen Drucken die Sprengelsche Pumpe erst ihre volle Wirkung entfaltet; erst dann hat es auch einen Zweck, sie besonders schnell arbeiten zu lassen, während man andererseits anfangs nicht zu schnell tropfen und die Wasserstrahlpumpe ihre Leistung möglichst vollenden lassen soll. Zur Erreichung eines tadellosen Vakuums ist es nun unerlässlich, die Feuchtigkeit, ebenso leichtflüchtige Substanzen, besonders Ätherdämpfe, ängstlich von der Pumpe fern zu halten. Wie man zunächst die Pumpe reinigt und trocknet, wird weiter unten (S. 266) mitgeteilt werden; neben tadellos getrockneten Gefäßen — Äther ist als beliebtes Trockenmittel auszuschließen — darf nur trockne Luft in die Pumpe eintreten. Zu diesem Zweck befestigt man vor dem Regulierhahn des Hebeapparates einen Trockenturm, der mit sorgfältig in Watte eingeschlossenem Chlorkalzium beschickt ist. Ebenso selbstverständlich ist es, daß man eine größere Sicherheitsflasche zwischen Apparat und Wasserluftpumpe einschalten muß, und außerdem noch einen Hahn. Nach Abstellen der Pumpe ist Luft nur durch den Regulierhahn, nicht durch die Leitung zur Wasserluftpumpe, einzulassen. Ebenso schaltet man hinter der Hittorfröhre, deren Wirksamkeit schon oben gelegentlich (S. 230) besprochen wurde, vor dem Apparat eine oder mehrere U-Röhren ein, die mit technischem Baryumoxyd oder Phosphorperoxyd zu beschicken sind. (Vgl. Abb. 220, wo sich das U-Rohr in einer Kältemischung befindet) Baryumoxyd trocknet ebensogut; außerdem kann man es in größeren porösen Stücken verwenden, was auch seine Vorteile hat. Diese U-Röhren richte man übrigens so ein, daß sie gegebenenfalls in eine Kältemischung gebracht werden können. — Man erkennt Feuchtigkeit im Apparat leicht daran, daß die Quecksilbertropfen in der Fallröhre, wenn sie einmal herabgefallen sind, trotzdem sie klingend aufschlagen, wieder einige Zentimeter in die Höhe springen. Zu bemerken ist außerdem noch, daß hinter der Fallröhre, also in dem Teil des Apparates, der absolutes Vakuum auszuhalten hat, Schlauchverbindungen auszuschließen sind. Sie lassen merklich Luft durch und geben Feuchtigkeit ab. Es sind deswegen nur Schliffe zu verwenden, die man mit dem angegebenen Mittel — Wachs-Lanolin — dichtet. Am zweckmäßigsten läßt man sich verschiedene U-Röhren anfertigen, die alle auf denselben Schliff des Ableitungsrohres der Pumpe passen. Auch sind nur ganz tadellose Schliffe, wie sie von Desaga-Heidelberg in besonderer Güte für Quecksilberpumpen angefertigt werden, zu gebrauchen. Nicht aufeinander eingeschliffene Schliffe, wenn sie auch annähernd zu passen scheinen, verbieten sich, sie halten doch nicht dicht. Es empfiehlt sich deshalb dringend, stets einige Reserveschliffe verschiedener Größe vorrätig zu halten, um im Notfall schnell wechseln zu können. Zerbrochene Schliffe, deren einer Teil noch heil geblieben ist, lassen sich übrigens ergänzen und durch Nachschleifen wieder benutzbar machen. — Es wird an der Pumpe noch ein ganz kurzes Manometer angebracht, doch ist es nur zur annähernden Orientierung zu benutzen; sollte es brauchbar sein, dann müßten seine Schenkel 30 mm weit sein. Man beurteilt deshalb das Vakuum nach der Farbe des in der schon besprochenen Hittorfschen Röhre auftretenden Fluoreszenzlichtes, und zwar gilt als „Normallicht“ die grüne,

durch die völlig unsichtbaren, von der Kathode ausgehenden Kathodenstrahlen hervorgerufene Fluoreszenz der Glaswände. In der Röhre selbst soll kein Licht mehr zu finden sein, auch nicht das Kathodenglimmlicht. Es ist übrigens nicht schwer, das Fluoreszenzlicht noch zum Verschwinden zu bringen; doch ist das bei einer Destillation nicht nötig, weil der Dampf der siedenden Substanz, wie oben schon beschrieben, immer einen sehr merklichen Druck ausübt. Will man aber zu andern Zwecken genau wissen, wie groß das Vakuum ist, dann wird man ein Volumometer anbringen. Das Prinzip dieses Apparates beruht darauf, daß mittels Quecksilbers ein größeres, aber genau bekanntes Luftvolumen abgesperrt und auf ein kleineres Volumen unter bekanntem Druck gebracht wird. Aus dem Boyle-Mariotteschen Gesetz kann man dann den Druck, der noch im Apparat ist, berechnen. Das erreichbare Vakuum beträgt, wenn der Quecksilberdampf durch Goldschaum entfernt wird, einige Zehntel einer Millionstel Atmosphäre.

Um die Pumpe abzustellen, schließt man zunächst den Tropfhahn in Röhre 2 und den in 5. Da jetzt kein Quecksilber mehr forttröpft, wird alles gehobene Quecksilber in 5 aufgespeichert. Dann kann man den Hahn zwischen Wasserluftpumpe und Quecksilberpumpe schließen; dadurch wird allmählich wieder Luft in die Pumpe eintreten, und zwar getrocknete; die Wasserluftpumpe stellt man dann unabhängig davon ab. Will man, ohne Luft in die Pumpe zu lassen, abstellen, so kann man auch einfach Tropfhahn und Regulierhahn schließen, ebenso den zur Wasserluftpumpe führenden. Hält die Apparatur dicht, dann kann man jederzeit, nach Andrehen der Wasserluftpumpe, einfach zu arbeiten fortfahren. Will man aber Luft einlassen, so muß man das Quecksilber stets aufspeichern, um den Quecksilberverschluß aufzuheben, damit durch die Fallröhre Luft in den Apparat einreten kann. Niemals aber darf man von der Wasserluftpumpe her den Luft-eintritt vor sich gehen lassen.

Zu besonderen Zwecken ist es übrigens gelegentlich erwünscht, die Wirksamkeit der nur mit einer Fallröhre versehenen Quecksilberpumpe durch Einfügen einer zweiten Röhre zu verstärken, besonders, wenn es sich um physikalische oder physikalisch-chemische Zwecke handelt, aber auch dann, wenn man sich besonders bei größeren Apparaten die Zeit des Auspumpens verkürzen will. Diesen Dienst leistet ein ebenfalls von Desaga-Heidelberg zu beziehender Apparat, der vom Verfasser dieses Abschnittes<sup>1)</sup> angegeben und in Abbildung 222 gezeichnet ist. Hier teilt sich die Röhre 3 in zwei mit je einem Regulierhahn versehene Zweigleitungen, die in die beiden Fallröhren einmünden, wie bei dem einfachen von Krafft angegebenen Modell. Die beiden Fallröhren treffen oben ein Y-Rohr, an das dann das Manometer, Ableitungsrohr usw. angeschlossen ist, während sie unten an eine Gabelleitung

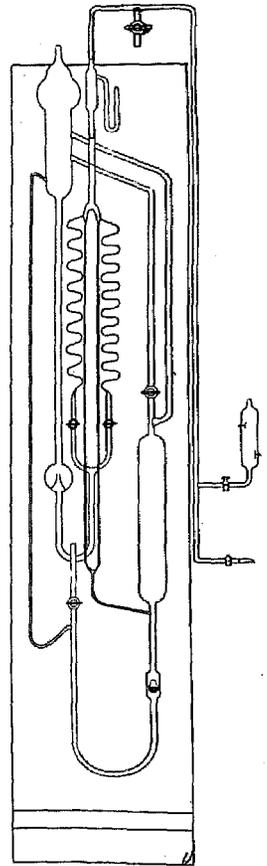


Abbildung 222. Automatische Wasserquecksilberluftpumpe nach Hansen.

<sup>1)</sup> Demnächst anderweitig zu veröffentlichen.

angeblasen mit dem unteren U-Rohr in Verbindung stehen. Da bei verdoppelter Fallröhre das Quecksilber die Röhre 2 schneller passieren wird und also die Gefahr des Mitreißens von Luft sich vergrößert, ist in 2 noch ein besonderer Luftfang eingebaut; die Röhre ist zu einer Kugel erweitert, in die, da das Quecksilber von oben nach unten fließt, die untere Rohrhälfte in Form einer Spitze bis etwa in die Kugelmitte hineinragt. Mitgerissene Luft sammelt sich dann dort in der Kugel an und steigt gelegentlich bei genügender Ansammlung durch das Quecksilber nach oben zurück. Um ferner trotz des gesteigerten Quecksilberverbrauches mit einer Wasserluftpumpe auskommen zu können, wird außerdem noch das Zurücksteigen des Quecksilbers im unteren U-Rohr beim Lufttritt durch den Regulierhahn durch ein im rechten Schenkel des U-Rohrs angebrachtes Rückschlagventil — es braucht natürlich nicht absolut dicht zu schließen, so daß Gummi- oder Schliffdichtung entbehrlich ist — auf ein Minimum, etwa 2—3 mm, beschränkt. Die ganze eintretende Luft dient dann also zum Heben des Quecksilbers allein, nicht auch zum Herabdrücken desselben im linken U-Schenkel. — Der Luftfang und das Rückschlagventil lassen sich natürlich auch in die einfache Krafttsche Pumpe einsetzen, obwohl sie dort nicht sehr vonnöten sind. — Sonst sind einige der Röhren, z. B. diejenige, die zum Aufspeichern des Quecksilbers dient, etwas größer. Zur Füllung der Pumpe genügen 950 g Quecksilber, ca. 70 ccm, während die einfache etwa 250 g weniger, also ca. 52 ccm erfordert. Die Arbeitsweise mit dieser größeren Pumpe ist ebenso einfach wie diejenige mit der Krafttschen. Nur muß man anfangs, wenn das Quecksilber in den Fallröhren noch kurze Strecken fällt, beide tropfen lassen; später kann man gelegentlich ruhig eine abstellen und mit der anderen weiterarbeiten; außerdem ist besonders sorgfältig auf genügenden Quecksilberabschluß der Fallröhren acht zu geben. — Die Pumpe vermag einen ungetrockneten Kolben von ca. 850—900 ccm Inhalt in zwölf Minuten bis zum ersten Auftreten des grünen Fluoreszenzlichtes auszupumpen; nach 20—22 Minuten etwa ist kein violettes Licht an der Kathode mehr zu erblicken, nach 35 Minuten ist nur noch eine kaum sichtbare Spur von grüner Fluoreszenz vorhanden, und auch diese ist nach 47—48 Minuten vollkommen verschwunden. Das erreichbare Vakuum beträgt, wenn man die letzten Spuren Quecksilberdampf durch Goldschaum entfernt, etwa einige Zehntel einer Millionstel Atmosphäre.

Pumpen dieser Art sind vom Verfasser oft monatelang, eine täglich mehrere Stunden benutzte 5½ Monate, ohne Reinigung benutzt worden. Da mit der Zeit sich aber durch das Hahnfett und unvermeidliche kleine Unvorsichtigkeiten die Pumpen etwas verschmutzen, wird eine Reinigung manchmal nötig sein. Zu diesem Ende schließt man an der von der Wasserstrahlpumpe abgenommenen Apparatur alle Hähne, entfernt Ableitungsrohr und Manometer und gießt, ohne die Pumpe vorläufig vom Brett zu lösen, indem man mit dem Zeigefinger die Manometeröffnung über der Fallröhre schließt, vorsichtig das Quecksilber in ein reines Gefäß; durch mehrmaliges Aufrichten und Umkehren gelingt es dann leicht, dasselbe fast völlig zu entfernen. Danach reinigt man zunächst sämtliche Hähne und Schiffe mit Benzol, weniger gut mit Äther; an schwer zu erreichenden Stellen mit Hilfe von an Draht befestigten, mit Benzol getränkten Wattebäuschen. Sollte in den Röhren selbst noch viel Fett sitzen, dann wird man die ganze Pumpe mit Benzol ausspülen müssen. Zur Entfernung des Quecksilbers füllt man dann die sämtlichen Röhren mit warmem Königswasser und läßt sie einige Stunden stehen, nachdem man sie übrigens

vorher vom Brett losgelöst hat. Hat sich alles Quecksilber gut gelöst, so spült man nach Ausgießen des Königswassers sorgfältig mehrere Male mit Wasser nach und verdrängt das Wasser wiederum durch Alkohol, indem man mindestens vier- bis sechsmal nachfüllt. Den Alkohol verdrängt man aber nicht mit Äther; es hat sich nämlich herausgestellt, daß Ätherdämpfe sich sehr schlecht wieder aus der Pumpe entfernen lassen. Um nun die Pumpe schließlich zu trocknen, saugt man etwa  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang einen trocknen Luftstrom — Chlorkalziumrohr vorlegen — durch dieselbe hindurch; durch vorsichtiges Erwärmen hilft man dem Trockenprozeß nach. Nunmehr kann man nach Abkühlen die Pumpe wieder sorgfältig unter ängstlicher Vermeidung von Spannungen im Glas am Brett befestigen; die Hähne werden ebenfalls neu eingefettet; man nehme aber nicht zuviel und vor allem nicht zu hartes Fett, um nicht Undichtigkeiten und Verschmieren der Bohrungen zu bekommen — Unannehmlichkeiten, die man gewöhnlich erst merkt, wenn die Pumpe mit Quecksilber gefüllt ist, und die dann erst nach Entfernen des Quecksilbers wieder zu heben sind. — Inzwischen hat man genügende Muße gehabt, das Quecksilber zu reinigen; gewöhnlich genügt es, dasselbe durch ein aus starkem Papier gefaltetes Filter mit nadelfeiner Öffnung an der Spitze zwei- bis dreimal zu filtrieren. Oft muß man es auch durch Schütteln mit oder Durchtropfen durch verdünnte Salpetersäure reinigen; es wird dann wiederholt mit Wasser nachgewaschen, das meiste Wasser mit Fließpapier abgetupft und schließlich durch Erwärmen in einer reinen Porzellanschale auf  $150$ — $160^{\circ}$  — Thermometer und Papier zur Abhaltung des Staubes bedecken — völlig getrocknet. Nach dem Erkalten gießt man dasselbe dann mittels eines passenden langhalsigen Trichters durch die Manometeröffnung in die auf den Fußboden gestellte Pumpe. Nachdem man sie dann wieder an die Wasserluftpumpe angeschlossen hat, speichert man das Quecksilber in der dazu mit Hahn versehenen Röhre auf, und der Apparat ist damit wieder gebrauchsfertig.

Bei Operationen, bei denen man es mit starker Gasentwicklung zu tun hat, versagen natürlich diese Quecksilberluftpumpen, selbst wenn man die Vorlagen mit flüssiger Luft kühlt. Emil Fischer und Karl Harries<sup>1)</sup> haben sich deshalb damit beschäftigt, eine Arbeitsmethode ausfindig zu machen, die auch hier es noch ermöglicht, bei ziemlich geringen Drucken zu destillieren (Abb. 221). Sie lösten diese Aufgabe durch Anwendung der neuerdings viel benutzten Geryk-Luftpumpen, mechanischen Stiefelpumpen, die in einem Öl von sehr geringer Tension laufen und ein Volumen von einigen Litern, je nach Größe der Pumpe, in einigen zehn Minuten bis auf  $0,15$  mm ca. auspumpen können. Angetrieben werden die Pumpen durch einen Elektromotor von  $\frac{1}{2}$  PS. Zur Verbindung der Apparate genügen hier, da es nicht auf absolutes Vakuum ankommt, dickwandige Gummischläuche, die etweder, wie oben schon angegeben (S. 261), mit einer konzentrierten Gummilösung oder mit Lanolin-Wachsmischung an den Verbindungsstellen gedichtet werden. Die Vorlagen werden mit verschiedenen Mitteln, je nach Flüchtigkeit der Destillate, gekühlt, die letzten vor der Pumpe mit flüssiger Luft. Sie sind außerdem auswechselbar, ohne daß das Vakuum unterbrochen zu werden braucht. Zur Ablesung des Druckes im Apparat dient zunächst ein einfaches abgekürztes Manometer, für sehr kleine Drucke

<sup>1)</sup> B. 35, 2158 ff. (1902)

ein Volumometer, dessen Prinzip schon (S. 265) angedeutet wurde. Es bedeuten in Abbildung 223: *a* Siedegeß mit Thermometer *t*, *b* Kühler, *c* Glasahnvorstoß nach Thorne mit durch Kältemischung gekühlter Vorlage *d*. In Vorlage *e* werden die leicht flüchtigen Dämpfe

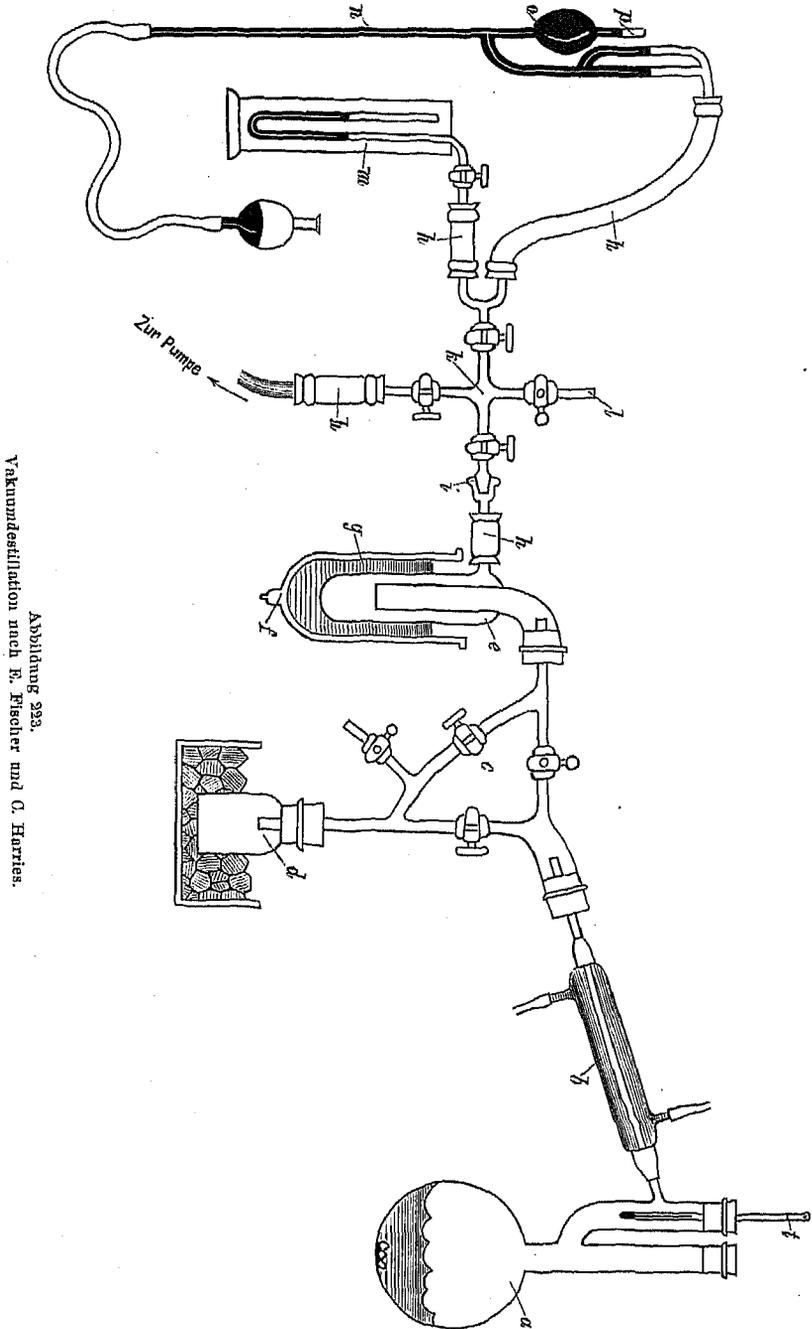


Abbildung 223.  
Vakuumdestillation nach E. Fischer und G. Harries.

durch flüssige Luft *g* im Dewarschen Gefäß *f* vollends kondensiert. Die folgende Apparatur *k* enthält vier Hähne und bildet die Verbindung der Destillationsgefäße mit den Druckmeßapparaten *m* und *n* und der Pumpe. Durch den Hahn *l* wird Luft eingelassen, *m* ist ein gewöhnliches Quecksilbermanometer. Zur Messung von unterhalb 1 mm liegenden Drucken

dient das durch den Schlauch *h* an *k* angeschlossene Volumometer *n* nach MacLeod. Die Kugel *o* faßt 50 ccm, *p* hat 8 mm lichte Weite, bei *i* befindet sich ein Schliff zum leichteren Auseinandernehmen der Apparatur.

Mit dieser Apparatur (siehe Abb. 223) sind glänzende Resultate erzielt worden. (Vergleiche darüber die S. 267, Anmerkung 1 zitierte Abhandlung.) Leider steht ihrer allgemeinen Einführung hauptsächlich der hohe Preis entgegen; die Pumpe ohne Motor kostet schon allein ca. 900 M. — Wohl hauptsächlich aus diesem Grunde hat sich Erdmann<sup>1)</sup> bemüht, ein Verfahren auszuarbeiten, das es ermöglicht, ohne Verwendung von Luftpumpen durch starke Abkühlung und Anwendung von flüssiger Luft für Destillationszwecke hinreichend verdünnte Räume zu erzeugen. Er benutzt dazu die Kohlensäure, die bei der Temperatur der flüssigen Luft eine Tension von bereits weniger als 0,03 mm besitzt. Die Luft wird deshalb zunächst aus den Apparaten durch reine, vermittels Ausfrierens gereinigte oder direkt entwickelte Kohlensäure verdrängt. Dann wird der Apparat geschlossen und die Kohlensäure durch Abkühlen eines abgesonderten Gefäßteils vermittels flüssiger Luft kondensiert. Das Vakuum wird durch ein Volumometer gemessen. Im übrigen gibt die

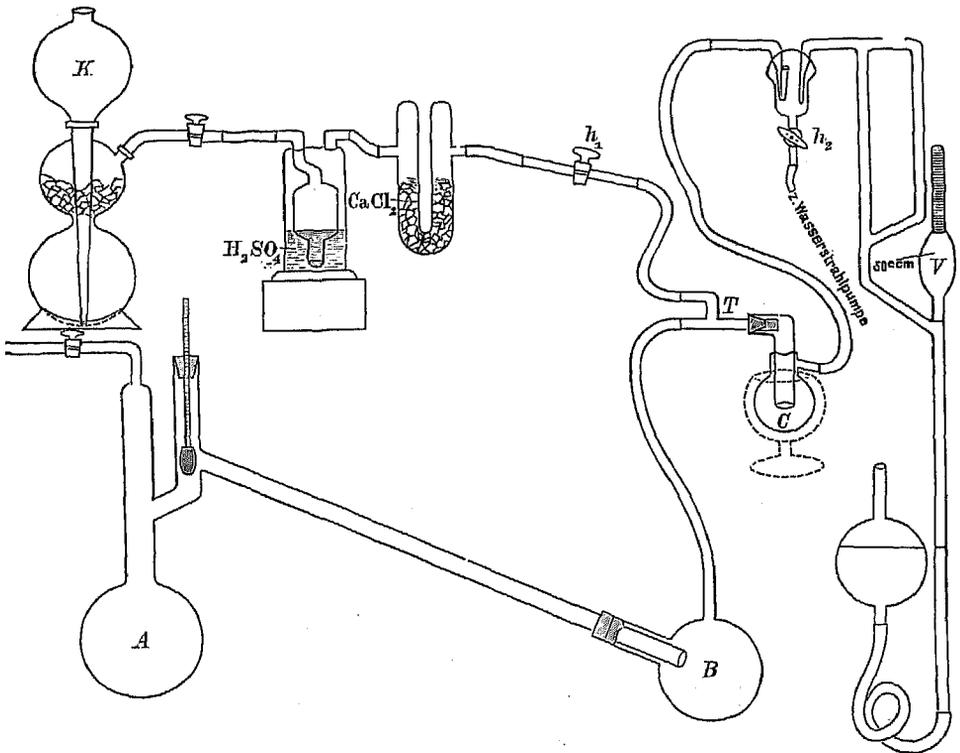


Abbildung 224. Vakuumdestillation mit Hilfe von Kohlendioxyd nach Erdmann.

Reproduktion seiner Apparatur (Abb. 224) alles Weitere an. Der Kipp'sche Apparat *K* dient zum Entwickeln des nötigen Kohlendioxyds, das die Trockengefäße und den Hahn *h*<sub>1</sub>, durch den der Entwicklungsapparat abgesperrt werden kann, passierend, mit Hilfe des *T*-Stückes sowohl in das Destillationsgefäß *A* und in die Vorlage *B* wie in das Volumometer *V* gelangen kann. In *C* wird das Kohlendioxyd durch flüssige Luft kondensiert. Durch *h*<sub>2</sub> steht die

<sup>1)</sup> B. 36, 3456 ff. (1908).

Apparatur schließlich in Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe zum Durchsaugen des Kohlendioxyds.

Eine weitere Methode zur Erzielung eines hohen Vakuums hat Wohl<sup>1)</sup> angegeben, die besonders physikalisch sehr interessant ist und auf einer von Dewar<sup>2)</sup> schon 1875 gemachten Beobachtung beruht. Nach ihm hat nämlich im luftleeren Raum ausgeglühte Holzkohle in sehr tiefen Temperaturen nur eine minimale Dampfspannung, wenn sie mit Luft usw. teilweise gesättigt wird. Dewar hat neuerdings nochmals auf diese Beobachtung zurückgewiesen und sie zur Herstellung großer Vakua empfohlen. Dieser Anregung folgend hat Wohl nunmehr eine Apparatur angegeben, die bei Benutzung durch flüssige Luft gekühlter Blutkohle es ermöglicht, in verhältnismäßig kurzer Zeit ein sehr gutes Vakuum zu erzeugen. Erleichtert wird die Absorption der Luft noch durch Vorpumpen mit einer Wasserluftpumpe. Die mitgeteilten Zahlen scheinen einigermaßen befriedigende Resultate zu garantieren, so daß auch diese Methode gelegentlich mit Erfolg angewandt werden kann; doch läßt sich ein sicheres Urteil über die Methode deswegen nicht ohne weiteres fällen, da ausdrücklich bemerkt wird, daß die angewandte Apparatur nicht vollkommen dicht hielt. „Die schwierige Herstellung absoluter Dichtung“ läßt sich aber doch wohl nicht umgehen; sie ist auch gar nicht so schwer, wenn man die von F. Krafft gegebenen Vorschriften befolgt (s. S. 261 ff.). Im übrigen ist es sehr zu bezweifeln, ob die Methode auf die Dauer ein ebenso billiges Arbeiten ermöglicht wie die Quecksilberluftpumpen von F. Krafft und C. Hansen, die bei sorgfältiger Behandlung oft jahrelang keiner Reparatur bedürfen und nur ca. 50 und 85 M. kosten; das gleiche gilt natürlich auch für das Erdmannsche Verfahren. — Diese letzteren Verfahren, die die Anwendung der Quecksilberpumpe umgehen, arbeiten übrigens ebenso schnell, und man wird deshalb schließlich nur dann zu denselben greifen, wenn entweder keine Quecksilberpumpe zur Verfügung steht oder wenn die sachkundige Anleitung, die allerdings sehr erwünscht ist, fehlt. Für letzteren Fall hat übrigens F. Krafft<sup>3)</sup> selbst noch eine Arbeitsweise angegeben, die auf der Absorption von Kohlensäure durch starke Kalilauge und Kondensation des restierenden Wasserdampfes durch Abkühlung mit Äther-Kohlensäuremischung basiert. Zunächst ist natürlich auch hier sehr reine Kohlensäure erforderlich, mit der der Apparat einige Male zur sicheren Verdrängung der Luft gefüllt und dann jedesmal mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert wird, worauf dann die Absorption des Kohlendioxydes mittels starker, frisch ausgekochter Kalilauge und Kondensation des Wasserdampfes durch Abkühlen mit Äther-Kohlensäure erfolgt. Über die Apparatur ist Näheres aus der zitierten Abhandlung zu ersehen<sup>4)</sup>. — Für genauere Versuche, z. B. Siedepunktbestimmungen usw., bedient man sich indessen, wie die Erfahrung oft gezeigt hat, ausschließlich der Quecksilberluftpumpe. —

<sup>1)</sup> B. 38, 4149 (1905).

<sup>2)</sup> Soc. Roy. d'Edinbourg 1875, zitiert nach B. 38, 4149 (1905).

<sup>3)</sup> B. 37, 95 ff. (1904).

<sup>4)</sup> B. 37, 95 (1904) und Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden I, S. 79 ff. (1906).

## b) Über Gefäße zur Destillation bei vermindertem Druck und im Vakuum.

Als Destillationsgefäße beim Arbeiten unter vermindertem Druck benutzt man meistens die gewöhnlichen, schon S. 246 beschriebenen Fraktionierkolben; doch soll man hier, worauf schon mehrfach hingewiesen wurde, auf hinreichend weite Abflußröhren achten; die Innenweite derselben soll nicht unter 7 mm betragen, besonders bei hochsiedenden Körpern. Als Vorlage dient besonders dann, wenn man das Destillat noch einmal destillieren muß, einfach ein genügend großer zweiter Fraktionskolben, durch dessen mit einem Kork verschlossenen Hals man das Abflußrohr des ersten Gefäßes einführt, und zwar bis eben in die Kugel hinein. Das Abflußrohr der Vorlage ist dann mit der Luftpumpe zu verbinden. Vgl. Abb. 132, S. 157. Als Kühlvorrichtung benutzt man gelegentlich einen kleinen Liebig'schen Kühlmantel; meistens genügt es, auf den Vorlagekolben, den man mit Fließpapier oder einem Lappchen bedecken kann, einen Wasserstrahl zu leiten und das abfließende Kühlwasser in einem mit Schlauch versehenen Trichter wieder aufzufangen. — Größere Fraktionierkolben sollen mindestens 20—25 mm Halsweite haben, kleinere nicht unter 15 mm. Das Abflußrohr muß mindestens 5 cm über der Kugel angebracht werden, da es stets ein Fehler ist, das Thermometer in die Kugel zu bringen; es soll sich mindestens 3 cm darüber befinden. Kommt es darauf an, das Quecksilber des Thermometers ganz in Dampf zu haben, dann muß man eben genügend hoch angesetzte Kolben verwenden, um ein Hineinragen der Thermometerkugel in die Kugel des Gefäßes zu umgehen. — Bei genügend langhalsigen Kolben kann man zum Verschließen weiche Gummistopfen verwenden; diese halten stets tadellos dicht. Seitdem man jedoch infolge Vorschlag von Brühl<sup>1)</sup> in dicker Kolloidumlösung ein vorzügliches Mittel zum Dichten von Korkstopfen besitzt, empfiehlt sich aus ökonomischen Gründen deren Verwendung. — Das Thermometer wird entweder direkt im Kork befestigt oder, wie Lassar-Cohn vorschlägt, mittels eines Glasröhrchens und starkem Gummischlauch (vgl. Abb. 209 S. 245). Das Anbringen der Kapillare bewerkstelligt man nach F. Krafft am zweckmäßigsten und einfachsten folgendermaßen: Man verfertigt sich zunächst eine brauchbare Kapillare, indem man ein weiteres, starkwandiges Glasrohr von etwa 5—6 mm Weite an einer Stelle zu einer Röhre von 1—2 mm Weite auszieht. Dies verengte Stück schneidet man heraus und zieht es an zwei etwa 15—20 mm voneinander entfernten Stellen in einer kleinen Flamme äußerst kapillar aus, so fein, daß es sich fast um die Hand wickeln läßt. Um diese Kapillare nun in das Gefäß einzufügen, befestigt man zunächst das Thermometer ziemlich in der Mitte des Korkes; sodann bohrt man mit einer dünnen glühenden Stricknadel eine feine Öffnung in denselben, steckt die Kapillare vorsichtig hindurch bis an das dickere Mittelstück und befestigt den Kork durch vorsichtiges Drehen in dem Kolben, nachdem man die Kapillare auf die richtige Länge gebracht hat. Bei der großen Feinheit der Kapillare läßt sich leicht bewirken, daß sie ohne abzubrechen den Boden des Kolbens berührt und so bis zum letzten Augenblick wirksam bleibt. — Durch Bestreichen des Korkes mit einer nicht zu dicken Kolloidumlösung unter langsamem Evakuieren dichtet man nunmehr den Apparat, und er ist jetzt gebrauchsfertig. Durch diese Einrichtung umgeht man das unbequeme und unsichere Regulieren des Luftstromes

<sup>1)</sup> B. 24, 3375 (1891).

mit Hilfe eines Quetschhahnes, denn eine Kapillare muß so fein sein, daß sich ein besonderes Regulieren erübrigt; auch braucht sie wenig Platz, so daß die von Anschütz konstruierten Kolben mit eingeschmolzener Kapillare überflüssig werden. Da man nach jeder Destillation die Kapillare doch fortwirft, weil eine Reinigung sich schlecht ausführen läßt, spart man so viel Glas und Zeit; eine neue Kapillare läßt sich ja in einer Minute ausziehen. Bei einer Unterbrechung der Destillation kann man die Kapillare einfach mit einem Flämmchen zuschmelzen; bei Fortsetzung der Operation bricht man dann, ohne Schaden anzurichten, einfach ein Stückchen ab. Beim Auseinandernehmen des Apparates gelingt es leicht, durch vorsichtiges Erfassen der Kapillare an der Verdickung sie aus dem Kork zu entfernen — zugleich eine bequeme Methode, die Luft in den Apparat einzulassen. — Wenn man freilich in einem indifferenten Gasstrom arbeiten will, so wird sich diese Form der Kapillaröhre nicht verwenden lassen, sondern man wird eine dickere Glasröhre zunächst an einer Stelle durch Ausziehen verengen, diese Verengung kapillar ausziehen und über das dickere

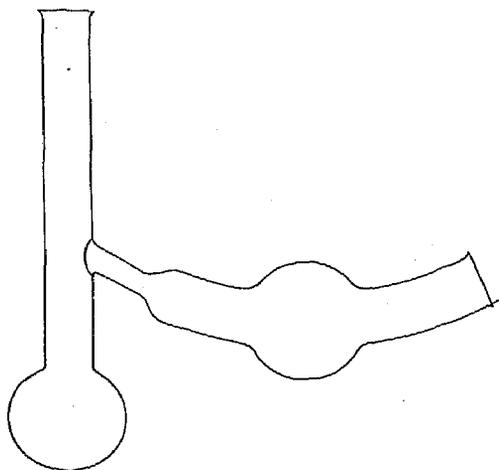


Abbildung 225.  
Fraktionierkolben mit angeschmolzener  
säbelförmiger Vorlage.

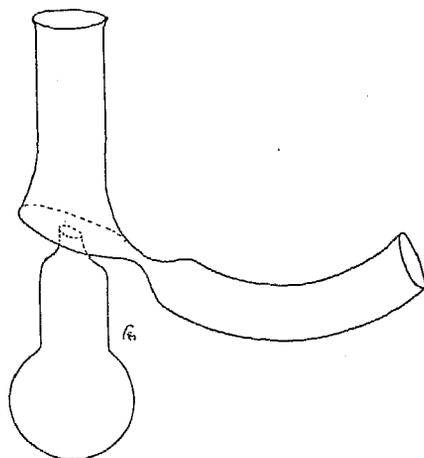


Abbildung 226.  
Fraktionierkolben mit Krage für sehr  
hochsiedende Körper.

Ende dann den mit einem Gasometer usw. verbundenen Schlauch stülpen. Bei genügender Feinheit des kapillaren Teils ist ein Quetschhahn unnötig. — Bei Destillation von leicht erstarrenden Substanzen werden fast stets Kolben mit direkt angeschmolzener Vorlage von der in Abbildung 225 und 226 wiedergegebener Form angewandt; in dem nicht zu engen Abflußrohr Erstarrendes muß heruntergeschmolzen werden. Kühlung wird hier meistens nicht nötig sein; sonst stellt man unter die Vorlage ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäß, in das die Vorlage bedeckende Fließpapierstückchen eintauchen. — Auch bei geringen Substanzmengen sind diese Gefäße zu verwenden. — Oft sind auch, besonders bei stark schäumenden Präparaten, die von Claisen (Abb. 134, S. 158 und Abb. 225) angegebenen doppelhalsigen Kolben mit Vorteil zu gebrauchen; man füllt dann in den das Abflußrohr tragenden Hals einige Gläserben, die ein Übersäumen der Flüssigkeit verhindern. Diese Kolben<sup>1)</sup> haben übrigens oft einen oben verjüngten Hals, so daß man Thermometer und

<sup>1)</sup> Vgl. auch Abbildung 134, S. 158.

Kapillare, die dann aber in der Mitte dicker zu wählen ist, mittels starken Gummischlauches ohne Kork direkt zu befestigen vermag. Bei flüchtigeren Körpern kann man auch Glasperlen in den einen Hals füllen, so daß man zugleich eine kleine Hempelsche Kolonne erhält. Es seien schließlich noch die vom Verfasser gelegentlich genauere Siedepunktsbestimmungen sehr hochsiedender Substanzen benutzten Normalsiedekolben als hier besonders brauchbar erwähnt<sup>1)</sup>. Bei ihnen ist der Kolbenhals etwa 30 mm weit, die Höhe bis zum Ansatz der Vorlage beträgt 10—14 cm. Oben ist der Hals etwas verjüngt, um nicht zu große Korkstopfen anwenden zu müssen. (Vgl. Abb. 228.) — Es sind sonst noch eine ganze Anzahl anderer Gefäße angegeben, ohne daß sich diese jedoch allgemeinerer Einführung und besonderer Zweckmäßigkeit rühmen könnten. Sie haben vor den einfacheren eben besprochenen Apparaten nichts voraus und können deswegen übergangen werden.

Bei der Destillation im absoluten Vakuum an der Quecksilberluftpumpe kommt man fast stets mit den eben besprochenen Kolben mit fest angeschmolzener säbelförmiger

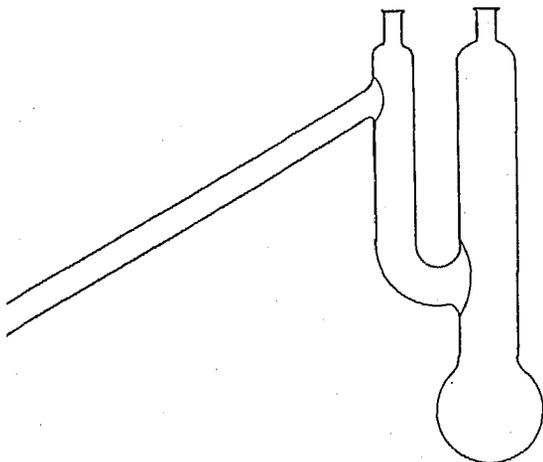


Abbildung 227.  
Doppelhalsiger Fraktionierkolben  
nach Claisen.

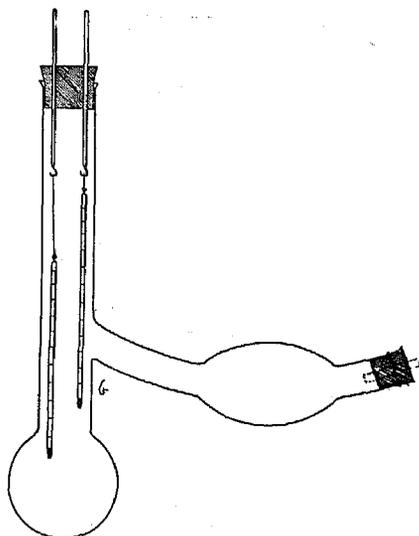


Abbildung 228.  
Siedekolben nach Hansen zur Beobachtung des  
Steighöheneinflusses mit verschiebbaren Ther-  
mometern.

Vorlage aus, da man gewöhnlich nur so hochmolekulare Körper an dieser Apparatur destillieren wird, daß sie bei Zimmertemperatur bereits erstarren. Hier ist natürlich eine Kapillare überflüssig, und ebensowenig würden Korkverbindungen dicht genug schließen, worüber das Nähere schon oben besprochen wurde. Infolgedessen muß man die Gefäße mit eingeschliffenen Glasstopfen abschließen. Den Vorlagenschliff schleift man freilich am besten auf, um beim Entleeren der Vorlage die Präparate nicht zu verunreinigen; am sichersten entfernt man sie mit einem Spatel, denn es ist immerhin wegen der Gefahr des Springens etwas gefährlich, sie über den Schliff hinwegzuschmelzen. Es empfiehlt sich natürlich besonders hier, recht weithalsige Kolben — 25—30 mm weit — zu benutzen, und immer etwa 10 cm Steighöhe bis zur Vorlage zur Verfügung

<sup>1)</sup> Aus demnächst zu veröffentlichenden eigenen Arbeiten.

zu halten aus Gründen, die schon oben (S. 230 ff.) eingehender besprochen waren. Den Hals des Kolbens verengt man oben natürlich, um einen nicht zu großen Schliff zu erhalten; dieser Schliffstopfen soll einen Haken zur Befestigung des Thermometers enthalten. (S. Abb. 220, S. 258.) Diese Kolben sind von C. Desaga in vorzüglicher Ausführung zu beziehen.

### Vorlagen.

Bei fraktionierter Destillation im luftverdünnten und luftleeren Raum wird man selbstverständlich, um nicht jedesmal nach Beendigung einer Fraktion den Apparat demontieren zu müssen, besondere Vorlagen anwenden, die es ohne Unterbrechung der Destillation gestatten, auch kompliziertere Gemische in einer Operation zu fraktionieren<sup>1)</sup>. Die besten hier verwendeten Apparate beruhen auf einem zuerst von Konow<sup>2)</sup> angegebenen Prinzip: Eine Reihe von Vorlagen ist um eine drehbare Achse zentrisch angeordnet und läßt sich sukzessive unter den Abfluß des Destillationsgefäßes drehen. Sehr gebräuchlich ist die bekannte von Brühl (Abb. 229) angegebene Vorlage: Ein größerer Glaszylinder, der durch einen seitlich am Boden befindlichen Tubulus evakuiert werden kann, trägt einen mit Griff versehenen, durch den aufgeschliffenen Deckel

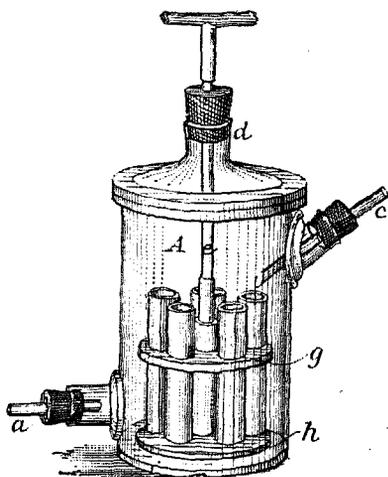


Abbildung 229.

Brühlsche Vorlage zur fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck.

einanderstehende kreisförmige Löcher tragen. Als Vorlagen dienen in diese eingestellte weite Reagenzgläser. Das Destillat tropft dann aus dem mittels Gummistopfens schräg von oben durch den oberen seitlichen Tubus eingeführten Abflußrohr des Destillationsgefäßes in diese Vorlagen ein. Zweckmäßig versieht man entweder die Reagenzgläser oder auch die Löcher im Halter mit von außen leicht zu erkennenden Bezeichnungen. Diese Vorlage stellt wegen ihres größeren Volumens zugleich ein gutes Vakuumreservoir dar, was das Arbeiten mit ihr sehr angenehm macht. — Ähnlich eingerichtet und für sehr große Mengen brauchbar ist die von Schulz<sup>3)</sup> vorgeschlagene Vorlage. — Eine ebenfalls vorzügliche und handliche Auffangevorrichtung hat v. Wechmar empfohlen. Sie besteht aus einem dem Erlenmeyerkolben ähnlichen Gefäß mit etwas eingedrücktem Boden und etwa vier bis sechs peripherischen Ansätzen; diese dienen zum Be-

<sup>1)</sup> Vgl. auch Abb. 135, S. 158.

<sup>2)</sup> B. 17, 1535 (1884).

<sup>3)</sup> B. 32, 3582 (1899).

festigen der Vorlagen, starker Reagenzgläser oder Kölbchen mittels Gummistopfen. Der Abfluß des Destillierkolbens wird von einem Vorstoß aufgenommen, der durch einen Gummistopfen schwanzförmig bis über die Öffnungen im Boden des Kolbens geführt wird und zugleich ein Ansatzrohr zum Verbinden mit der Pumpe trägt. Ähnlich ist auch die Bredtsche <sup>1)</sup> Vorlage eingerichtet. Weniger zu empfehlen sind eine Reihe von Apparaturen, bei denen sich die Auswechselbarkeit der Vorlagen ohne Aufheben des Vakuums durch Anwendung von Hähnen erreichen läßt, und zwar aus dem Grunde, weil man dort durch die Hähne hindurch destillieren muß, was, mit mancherlei Unannehmlichkeiten verbunden, nicht mehr erreichen läßt als die anderen oben besprochenen Mittel, so z. B. die von Thorne, Lederer u. a. angegebenen Vorlagen. — Am schwierigsten zu lösen ist das Problem der fraktionierten Destillation beim Vakuum des Kathodenlichts. Hier läßt es sich kaum vermeiden, über Schliche hinwegzudestillieren, und vor allem sind in der Regel die hier behandelten Körper so schwerflüssig, daß sie gewöhnlich erst in die Vorlage hinübergeschmolzen werden müssen, ein Umstand, der auch schon oft die Brauchbarkeit der Brühlschen und v. Wechmarschen Vorlage herabgesetzt hat.

In diesem Fall wird man also, solange es sich nicht um viele Fraktionen handelt, am besten vorläufig die einfachen Kolben mit säbelförmiger Vorlage anzuwenden haben. Doch ist es immerhin gelegentlich möglich, auch ohne das Vakuum unterbrechen zu müssen, an der Quecksilberpumpe fraktioniert zu destillieren, wie am besten eine neuere Arbeit von F. Krafft <sup>2)</sup> zeigt, der aus einem sächsischen Braunkohlenparaffin durch fraktionierte Destillation an der Quecksilberluftpumpe nicht weniger als ca. 35 normale Paraffine isolierte, darunter die zusammenhängende Reihe von  $C_{10}H_{20}$  bis  $C_{36}H_{74}$ . Verwandt wurde dabei ein leider nicht reproduzierbarer Apparat, der wenigstens mit ein paar Worten skizziert werden mag und von C. Desaga-Heidelberg geliefert wird. Die Vorlage besteht aus einem sehr vollkommen zentrierten System von fünf bis acht geräumigen säbelförmigen Vorlagen, die genau um eine schräg geneigte Achse herum gelagert sind, in eben welcher sich auch der obere und untere Schliff befinden, die dieses System zu drehen gestatten. Zum Fraktionieren dienen Kolben, die um so kleiner gewählt werden müssen, als das Material beim fortgesetzten Fraktionieren sich in kleinere Teile spaltet, etwa Gefäße von 300, 150 und 75 ccm Inhalt mit Steighöhen von 110 und 65 mm. Die Kolbenhälse sind so lang, daß man die Thermometer bequem darin unterbringen kann, so daß die Kugel etwa gerade in die Kolbenkugeln eintauchen können. Die Abflußrohre werden zur Vermeidung von Verstopfung sehr weit gewählt und sind mit einer eiförmigen Erweiterung versehen, in welcher sich die Fraktionen zunächst ansammeln können, um dann über den oberen Schliff, der Fraktionierkolben und Vorlage verbindet, in größeren Anteilen hinweggeschmolzen zu werden. Es hat sich nun glücklicherweise gezeigt, daß die Mischung von etwa zwei Teilen weißem Wachs und einem Teil Lanolin (vgl. oben S. 261) auch bei einigermaßen höherer Temperatur noch zähflüssig genug ist, um nicht aus dem Schliff herauszuschmelzen; um jedoch sicher jede Verunreinigung der Destillate beim Herunterschmelzen über den oberen Schliff zu vermeiden, wird der Hals der Vorlage dicht unterhalb des oberen Schliffes ein wenig kugel-

<sup>1)</sup> Anschütz l. c. 39.

<sup>2)</sup> B. 40, 4779 (1907).

förmig erweitert, so daß aus dem Schliff etwa herausschmelzendes Dichtungsmittel sich in dieser Erweiterung sammeln muß; das den inneren Teil des Schliffes bildende Abflußrohr der Fraktionierkolben wird dann über die Erweiterung bis an den Anfang der bündelartig zentrierten Vorlage weitergeführt. Die zitierte Arbeit zeigt, daß die Apparatur vorzügliche Resultate ergibt. — Auch die Bredtsche Vorlage läßt sich hier verwenden, wenn man die Endkugel fortläßt und das Rohr des Destillierkolbens einschleift. Die einzelnen Vorlagekölbchen können übrigens gelegentlich mit Hilfe von Schliffen angebracht werden, wenn es sich um etwas flüssigere Präparate handelt; sie müssen dann aber in einer Kältemischung gut gekühlt werden. — Leider ist es dem Verfasser jetzt noch nicht möglich, eine ebenfalls von C. Desaga-Heidelberg später zu beziehende, sehr einfache Apparatur hier zu beschreiben, die sehr gute Resultate liefert und noch einige Vervollkommnungen erhalten soll, die ihre allgemeine Anwendbarkeit erhöhen wird. Es muß deswegen auf eine spätere diesbezügliche Publikation verwiesen werden. Soviel sei jedoch bemerkt, daß der Apparat eine elektrische Innenheizung erhält, die eine kontinuierliche Destillation auch hochschmelzender Substanzen erlaubt.

#### 4. Allgemeine Bemerkung zur Trennung von Substanzen durch fraktionierte Destillation im luftverdünnten oder luftleeren Raum.

In der zitierten Arbeit von F. Krafft<sup>1)</sup> sowie bei vielen anderen Gelegenheiten hat sich gezeigt — ein Umstand, der unseres Wissens nie genügend betont wird —, daß man vermittels einer fraktionierten Vakuumdestillation viel schneller eine Trennung selbst äußerst komplizierter Gemische von normalen Dampfspannungsverhältnissen — vgl. oben S. 253 — erzielt als unter normalem Atmosphärendruck, trotzdem man fast stets ohne besondere Kolonnen arbeitet. Diese Tatsache erklärt sich wohl hauptsächlich aus der viel geringeren Dampfdichte der Körper. Je geringer aber der Druck ist, um so dünner ist auch der Dampf; dadurch wird das mechanische Mitreißen — besonders bei einiger Steighöhe des Dampfes — höher siedender Verunreinigungen sehr erschwert. Zugleich ist auch die Abkühlung durch Wärmeabgabe bei der kleineren Konzentration des Dampfes erheblich größer, so daß ein einfaches Steigrohr, eben der Kolbenhals, schon wie eine Kolonne wirkt; die zurückfließenden Dämpfe gelangen wieder, ohne vom aufsteigenden Dampf mitgerissen zu werden, völlig in das Destillationsgefäß zurück. Am günstigsten freilich liegen die Verhältnisse beim Arbeiten im absoluten Vakuum. Ob dort aber die Konowalowschen Betrachtungen ihre Gültigkeit behalten, darüber lassen sich vorläufig nur Vermutungen anstellen. Es scheint jedoch, als ob auch hier gelegentlich, wenn auch nicht so häufig wie bei höheren Drucken, Trennungen nicht zu ermöglichen sind. Doch fehlen darüber noch ausreichende Erfahrungen — was bei der Neuheit dieser ganzen Arbeitsweise nicht zu verwundern ist.

#### 5. Über Benützung der Vorlagen für fraktionierte Vakuumdestillation bei gewöhnlichem Luftdruck.

Die oben besprochenen Vorlagen für fraktionierte Destillation bei vermindertem Luftdruck eignen sich ganz vorzüglich für ein Fraktionieren bei ge-

<sup>1)</sup> B. 40, 4779 ff. (1907).

wöhnlichem Druck im Gasstrom oder bei Feuchtigkeitsabschluß. Man läßt dann einfach die Luftpumpe fort und befestigt an ihrer Stelle ein Chlorkalzium- oder Natronkalkrohr, oder auch den Ableitungsschlauch für ein durchgeleitetes Gas; dieses muß man dann freilich, wie sonst, durch eine besondere Zuführung in den Destillationskolben leiten.

### 6. Sublimation beim Vakuum des Kathodenlichts <sup>1)</sup>.

Bei der großen Erniedrigung, welche die Siedetemperaturen der Körper bei völliger Eliminierung des Luftdrucks erfahren, war es vorauszusehen, daß zahlreiche höher schmelzende Substanzen in einem fast vollständig luftleeren Raum nicht mehr schmelzen, sondern unmittelbar sublimieren würden. Die in einer Arbeit von F. Krafft und H. Weilandt <sup>2)</sup> mitgeteilten Versuche haben dies bestätigt. Bei diesen Versuchen wurde genau in der oben beschriebenen Weise verfahren, indem die behandelten Substanzen in den angegebenen Kolben gebracht wurden, wobei es dann, trotzdem die Thermometerkugel sich bald mit dem Sublimat bedeckte, auch zugleich noch gelang, die Sublimationstemperaturen des Präparates zu bestimmen. So sublimierten z. B. Anthrazen (Sp. 351 <sup>o</sup>, 760 mm) bei 103—104 <sup>o</sup>, Alizarin bei 153 <sup>o</sup>, Phenanthren bei 95—96 <sup>o</sup>, Chrysen (Sp. 448 <sup>o</sup>, 760 mm) bei 169 <sup>o</sup>. — Mit Vorteil läßt sich auch eine einfache, 20 mm weite

Glasröhre mit aufgesetztem Schliff zu Sublimationsversuchen verwenden. Nach F. Krafft und L. Bergfeld <sup>3)</sup> versieht man dann diese Röhre mit einem Heizmantel, in dem man mit aufgesetztem Rückfluß-

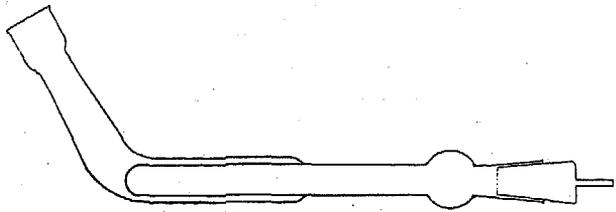


Abbildung 230.  
Sublimationsröhre mit Heizmantel.

kühler eine passende Flüssigkeit zum Sieden erhitzt (Abb. 230). — Um das Sublimat bequem entfernen zu können, empfiehlt es sich <sup>4)</sup>, in die Röhre noch ein möglichst dünnes, hinten zugeschmolzenes Glasrohr hineinzulegen. In dieses füllt man die ev. in einem Schiffehen befindliche Substanz ein, und ist dann in der Lage, das Präparat ohne Mühe aus dem Apparat zu entfernen, indem man das in der Röhre befindliche Sublimat mit dieser wieder herauszieht. — Für sehr feine Versuche, bei denen die Sublimation nicht zur Reinigung größerer Präparatmengen dient, kann man auch oft mit Vorteil manche Körper, die sich schließlich im Vakuum wohl destillieren lassen, bei relativ niedriger Temperatur sublimieren; da sich nun aus Arbeiten des Verfassers herausgestellt hat <sup>5)</sup>, daß man mit verhältnismäßig großer Sicherheit für organische Substanzen praktisch niedrigste Verdampfungstemperaturen feststellen kann, so ergibt sich hieraus eine Methode zur Trennung mancher Substanzen, die sich sonst kaum ermöglichen läßt. Man kann z. B. mit großer Sicherheit in anhydridbildenden Dicarbonsäuren geringe Anhydrid-

<sup>1)</sup> B. 29, 2240 (1896).

<sup>2)</sup> B. 29, 2240 (1896).

<sup>3)</sup> B. 38, 254 (1905).

<sup>4)</sup> Nach demnächst zu veröffentlichenden Arbeiten des Verfassers.

<sup>5)</sup> Demnächst zu veröffentlichen.

mengen — Anhydride sind stets bedeutend flüchtiger — die sich sonst nicht nachweisen lassen — heraussublimieren. Vor allem aber bietet diese Art der Sublimation ein sehr gutes Hilfsmittel für die bekanntlich oft recht subtilen Alkaloidtrennungen, da F. Krafft und H. Weilandt<sup>1)</sup> ja schon gezeigt haben, daß einige derartige Substanzen sich glatt und rasch ohne Zersetzung sublimieren lassen. — Ähnliche Versuche mit Paraffinen haben dem Verfasser übrigens auch gezeigt, daß selbst diese Körper, die zu den schwerstflüchtigsten gehören, die man kennt, alle noch unterhalb ihres Schmelzpunktes sich merklich verflüchtigen, und daß es zugleich fast keinen flüssigen organischen Körper gibt, der nicht auch zugleich merklich verdampfte, eine Tatsache, die die Verwendung von Paraffinöl zu Luftpumpendichtungen absolut ausschließt. — Das Arbeiten bei recht tiefen Temperaturen mit langsamer Sublimation ist außerdem nicht sehr zeitraubend, obwohl die Versuche oft tagelang andauern müssen; denn man braucht nur den Apparat zu evakuieren, abzuschließen, die Heizflüssigkeit zum Sieden zu bringen, und kann dann den Versuch unbeaufsichtigt tagelang gehen lassen, da sich das Vakuum bei guter Temperatur des Zimmers wochenlang halten kann, so daß man in anderen Arbeiten nicht gestört wird.

### 7. Bäder<sup>2)</sup>.

Es mag zum Schluß noch einiges über die Verwendung von Bädern und anderen Heizquellen mitgeteilt werden. Man bedient sich dieser Vorrichtungen, um Substanzen gleichmäßiger als über freier Flamme möglich ist, zu erhitzen. — Beim Verwenden der freien Flamme hat man selbstverständlich sehr sorgfältig zu verfahren; sie direkt unter einen gläsernen Kolben zu stellen, ist nicht anzuraten, sondern man muß sie in der Hand halten und unter fortwährender kreisender Bewegung alle Teile des Gefäßes gleichmäßig erwärmen. Vermindert sich nun aber bei einer Destillation die Menge der Substanz gegen Schluß der Operation erheblich, dann tritt unvermeidlich beim Arbeiten mit freier Flamme starke Überhitzung einzelner nicht von Flüssigkeit benetzter Gefäßteile ein, wodurch nicht allein das Destillationsgefäß leicht zerspringen kann, sondern oft auch das Präparat zu sehr leidet. Beim Destillieren unter Minderdruck ist diese Heizmethode natürlich besonders unzweckmäßig und wegen der äußersten Sorgfalt, mit der zu verfahren ist, sehr unbequem. Viel vorteilhafter liegen die Verhältnisse schon, wenn man das Siedgefäß durch ein doppeltes Drahtnetz, oder ein solches mit Asbesteinlage, schützt; doch ist diese Art des Anheizens trotzdem sehr sorglich vorzunehmen und nur bei präparativem Arbeiten angebracht, besonders, wenn man nur Substanzen erhitzen will, ohne eine genauere Destillationsoperation auszuführen, z. B. beim längeren Erhitzen höher siedender Substanzen miteinander am Rückflußkühler; hier lassen sich oft auch sog. „Siedetrichter“ aus starkem Eisenblech mit Einsätzen zum Schutz gegen Einwirkung der freien Flamme benutzen. — Sonst bedient man sich am vorteilhaftesten der mannigfaltigen Bäder. Am bekanntesten ist wohl das Wasserbad. (S. 155.) Manche Wasserbäder sind noch durch ein Drahtnetz (vgl. Abb. 131, S. 155) gegen Entzündung etwaiger brennbarer Dämpfe durch die Heizflamme, nach dem bekannten Prinzip der Sicherheitslampe von Davy geschützt. Da die

<sup>1)</sup> B. 29, 2240 (1896).

<sup>2)</sup> Vgl. S. 154ff.

Badtemperatur gewöhnlich 20—40° höher sein muß als der Siedepunkt des zu destillierenden Körpers, so wird man oft die Gefäße in das siedende Wasser einbringen müssen, um einigermaßen schnelles Destillieren zu erzielen. Man kann übrigens auch durch Zusatz von Salzen die Badtemperatur erheblich erhöhen; so sieden z. B. gesättigte Kochsalzlösungen bei 108°, Natriumnitratlösungen bei 120° und gesättigte Chlorkalziumlösungen bei 180°. Chlorkalziumbäder greifen bei längerem Gebrauch Metallgefäße stark an, so daß man hier am besten emaillierte benutzt. — Für höhere Temperaturen sind eine große Anzahl von anderen mehr oder weniger zweckmäßigen Bädern vorgeschlagen worden, z. B. Öl-, Paraffin-, Glycerin- und Schwefelsäurebäder. Da es sich hier nicht um konstant siedende Flüssigkeiten handelt, so muß man, wenn man sie auf gut konstanter Temperatur halten will, einen Thermoregulator (S. 174) in die Heizflüssigkeit eintauchen lassen. Es empfiehlt sich übrigens auch, die Bäder mit einem Deckel mit passenden Öffnungen zu versehen, um der Abkühlung möglichst entgegenzutreten. — Die Verwendung dieser Bäder ist von einigen Übelständen begleitet, die oft das Arbeiten mit ihnen zu einer Plage machen; erstens verschmutzt man oft seine Gefäße so stark, daß eine Reinigung ganz unmöglich ist; sodann sind sie wegen des Qualmens sehr unangenehm, und ihre Brennbarkeit hat schon sehr viel Unheil angerichtet. Für Destillationszwecke, besonders für feinere Arbeiten, sind sie ganz zu verwerfen, da sie eine viel zu geringe Wärmeleitfähigkeit zur genügend raschen und zuverlässigen Wärmeverteilung besitzen. Infolgedessen ist das Arbeiten mit ihnen in diesen Fällen zu unterlassen. Anstatt dessen kann nicht genug auf die Vorzüglichkeit der Metallbäder hingewiesen werden, nicht gerade der Sand- und Graphitbäder, welche letztere jedoch oft bei nicht zuviel Graphit ganz brauchbar sind, sondern der Bäder mit leichtflüssigen Metallegierungen und auch der Luftbäder. (Vgl. S. 154.) Von den letzteren gibt es eine ganze Anzahl, die jedoch, so sauber und genau man mit ihnen auch arbeiten kann, nur in einer ganz bestimmten Form bei empfindlichen Arbeiten, so z. B. bei der Siedepunktsbestimmung besonders unter vermindertem Druck, nach vergleichenden Versuchen des Verfassers einwandfrei zur Verwendung gelangen dürfen. Diese Form wird bestimmt durch den schon öfter betonten Umstand, daß man bei Berührung nur mit Dampf erfüllter Gefäßteile mit der Heizquelle keine einwandfreien, von der Heizquelle unabhängige Daten erhält, eine Erfahrung, die Anschütz<sup>1)</sup> natürlich machen mußte, da er seine Gefäße, wie aus der zitierten Schrift hervorgeht, viel zu weit in die benutzten Bäder eintaucht — eine Arbeitsweise, die von Fall zu Fall wohl zu brauchbaren Resultaten führt, solange diese Fehlerquellen konstanten Einfluß behalten, aber besonders Daten verschiedener Beobachter trotz Angabe der Badtemperatur nicht aufeinander zu beziehen gestatten, so daß der ganze Erfolg der Arbeit schließlich von der Güte des Zufalls abhängt<sup>2)</sup>. Es empfiehlt sich deshalb, Luftbäder für Destillationszwecke in Ermangelung von leichtflüssigen Metallegierungen selbst zu konstruieren, indem man einfach einen Eisenblechtiigel oder eine solche Halbkugelschale von einem etwa 4 cm weiteren Durchmesser als der des Destillationsgefäßes entweder mit einem Deckel aus Asbestpappe bedeckt, in die man ein passendes Loch schneidet, durch das man den Siedekolben bis zum Flüssigkeitsspiegel einführt — durch Bedecken mit Stückchen Asbestpapier behebt man

<sup>1)</sup> Anschütz, Destillation unter verm. Druck. (1895). S. 25.

<sup>2)</sup> Aus eigenen Arbeiten des Verfassers.

etwaige Undichtigkeiten, oder indem man den Zwischenraum zwischen Gefäßrand und Kolben mit Asbestsehnur, zerknülltem Asbestpapier usw. ausstopft. Freilich läßt sich der Kolben beim Abdestillieren nicht immer tadellos verschieben, am ehesten noch bei der ersteren Einrichtung, da man dann die sich vergrößernde Öffnung mit Asbestpapier zudecken kann. Es empfiehlt sich daher also, möglichst mit **Bädern aus leichtflüssiger Legierung** zu arbeiten. Solcher Legierungen, deren Verwendung sich durch tadellose Sauberkeit und Eleganz auszeichnet, gibt es mehrere, so z. B. eine solche aus 15 Teilen Wismut, 8 Teilen Blei, 4 Teilen Zinn und 3 Teilen Kadmium, oder aus 8 Teilen Wismut, 4 Blei, 2 Zinn, 2 Kadmium bestehend, die bei ca.  $60^{\circ}$  und  $71^{\circ}$  schmelzen, sog. **Wood'sches Metall**; oder die Metalle von **Rose** — 2 Teile Wismut, 1 Blei, 1 Zinn — vom Schmelzpunkt  $94^{\circ}$  und von **Newton** — 8 Teile Wismut, 5 Blei und 3 Zinn — vom Schmelzpunkt  $95^{\circ}$ . — Eine Legierung von 1 Teil Zinn und 1 Teil Blei schmilzt bei  $200^{\circ}$ , reines Blei bei ca.  $300^{\circ}$ ; diese Metalle zu verwenden empfiehlt sich besonders der Billigkeit halber. Als Badgefäß dient eine einige Zentimeter als das Siedegefäß weitere Eisenblechhalbkugelschale; sie soll bis etwa 1 cm vom Rand gefüllt sein. Das Festhaften des Metalls am Gefäß nach dem Erkalten verhindert man übrigens durch Anrußen desselben vor dem Gebrauch. Die Gefäße sollen natürlich auch hier nur bis zum Flüssigkeitsniveau eintauchen. Das Bad braucht nicht bedeckt zu werden, andererseits kann man sich leicht überzeugen, daß die ausgestrahlte Wärme nicht groß genug ist, um Überhitzung hervorzurufen; die Badtemperatur kann man durch ein Thermometer kontrollieren, obwohl sie bei der Bestimmung nicht notiert zu werden braucht; sie ist gewöhnlich  $15\text{--}30^{\circ}$  höher als der Siedepunkt der Flüssigkeit.

### 8. Wasserdampfdestillation.

Eine ganz andere Destillationsmethode, durch die man aber dasselbe erreicht wie bei der Destillation unter vermindertem Druck, nämlich eine Verflüchtigung eines Körpers bei einer weit unter seinem normalen Siedepunkt liegenden Temperatur, ist die Destillation im Wasserdampfstrom. Sie beruht auf der bekannten Tatsache, daß manche Körper, die an und für sich nicht ohne Zersetzung destillierbar sind, sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen können. Man leitet zu diesem Zweck in die zu destillierende Flüssigkeit einen gesättigten, gelegentlich auch einen überhitzten Dampfstrom und kondensiert den aus dem Gefäß austretenden, mit den Substanzdämpfen beladenen Dampfstrahl durch eine passende Kühlvorrichtung. Aus dem Kondensat, das dann aus einem Gemisch des gesuchten Körpers mit Wasser besteht, scheidet man diesen durch Ausschütteln usw. ab. — Man würde natürlich auch die mit Wasserdampf zu destillierende Flüssigkeit mit Wasser vermischt direkt destillieren können; da sich dabei jedoch der Prozeß wegen des Stoßens der Flüssigkeit schwierig ausführen läßt und es zugleich lästig fällt, das abdestillierende Wasser wieder zu ersetzen, so leitet man eben von vornherein am besten sofort Wasserdampf in die Substanz ein; da sich hierbei infolge unvermeidlicher Abkühlung das Flüssigkeitsvolumen oft sehr vergrößert, hilft man durch gelindes Nachheizen des Destillationsgefäßes mit einer Flamme usw. nach. — Bei der Wichtigkeit dieser zu den alltäglichen Laboratoriumsoperationen gehörenden Methode werden vor ihrer Schilderung wohl einige theoretische Betrachtungen, aus denen sich gewisse praktisch nicht genug zu empfehlende Kunstgriffe zur Vergrößerung der

Leistungsfähigkeit dieser Operation ableiten lassen, am Platze sein. — Da die Praxis zunächst gezeigt hat, daß am häufigsten solche Körper, die sich in Wasser nicht oder nur wenig lösen, im Dampfstrom destilliert werden und sich hierzu am besten eignen, so mag bei der theoretischen Behandlung dieses Prozesses zunächst einmal angenommen werden, der mit Wasserdampf abzutreibende Körper sei nur mit Wasser gemischt und in Wasser unlöslich. Ein solches Gemenge hat dann einen unter den Siedepunkten der beiden Komponenten liegenden Kochpunkt; denn da die Körper ineinander nicht löslich sind, so ist auch der Dampf des einen im andern unlöslich; infolgedessen sind auch die einzelnen Dampfspannungen bei einer bestimmten Temperatur voneinander unabhängig. Daher kann auch ein Gemenge von Wasser und Nitrobenzol z. B. beim Atmosphärendruck tiefer sieden als bei  $100^{\circ}$ , dem Siedepunkt des niedriger siedenden Bestandteiles, weil eben bei  $100^{\circ}$  das Wasser allein schon eine Dampfspannung von 760 mm besitzt, wozu sich noch die des Nitrobenzols bei  $100^{\circ}$ , etwas mehr als 30 mm, hinzuaddieren würde. Erst bei  $99^{\circ}$  würde der Siedepunkt eines solchen Gemisches liegen; denn dort beträgt die Tension des Wasserdampfes 733 mm, die des Nitrobenzols 27 mm, zusammen 760 mm. Fragt man sich nun nach der Zusammensetzung des Dampfes — von ihm hängt ja die Schnelligkeit der Destillation ab — so muß dort das Mengenverhältnis der beiden Körper erstens im Verhältnis der Partialspannungen beim Siedepunkt stehen, im Falle des Nitrobenzols und des Wassers also würden die Mengen der Körper sich verhalten wie 27:733 oder 1:27, zweitens aber auch im Verhältnis der Molekulargewichte. Da nun aber das Molekulargewicht des Nitrobenzols etwa das Siebenfache von dem des Wassers ist, so enthält also der Dampf auf vier Gewichtsteile Wasser einen Teil Nitrobenzol. — Nun kann man bekanntlich die Dampfspannung des Wassers verkleinern durch Auflösen eines nicht flüchtigen Körpers. Dann muß zur Erreichung des Atmosphärendruckes natürlich eine höhere Temperatur erreicht werden, wodurch aber wiederum die Partialspannung des abzutreibenden Körpers steigt, so daß dieser sich in erhöhtem Maße an der Erreichung der Siedespannung beteiligt, also im Destillat in prozentrisch größerer Menge vorkommt, weil er schneller übergeht. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, zu der mit Wasserdampf zu destillierenden Flüssigkeit ein indifferentes Salz, Kochsalz, Natriumsulfat usw., hinzuzufügen. Bei sauren Flüssigkeiten empfiehlt sich z. B. Schwefel, besser Phosphorsäure, bei Basen Alkali. Diese Zusätze setzen oft auch die Löslichkeit des abzutreibenden Körpers herab, oder erleichtern seine Verflüchtigung durch Vermindern der Ionisation, wirken also auch in dieser Hinsicht nützlich. — Da nun aber zwei Körper nie völlig ineinander unlöslich, sondern oft, wenn auch nicht völlig mischbar, doch merklich ineinander auflösbar sind, so lassen sich die oben ideal dargestellten Verhältnisse natürlich nur annähernd praktisch verwirklichen. Auch gelten sie nur dann, wenn die Flüssigkeit wirklich siedet was aber beim bloßen Einleiten von Dampf nicht gerade stets der Fall ist — daher empfiehlt sich auch das besondere Anheizen des Destillationsgefäßes. Man kann aber immerhin annehmen, daß ein Körper um so schneller mit Wasserdampf übergeht, je unlöslicher er in Wasser, je größer sein Molekulargewicht und seine Dampfspannung bei  $100^{\circ}$  ist.

Zur praktischen Ausführung der Wasserdampfdestillation bedient man sich nebenstehenden Apparates (Abb. 231). Die zu destillierende Flüssigkeit befindet sich in einem zur Vermeidung des Überspritzens schräg

gestellten, höchstens zur Hälfte zu füllenden starkwandigen Glaskolben, in den durch einen doppelt durchbohrten Kork zwei Glasröhren einführen, von denen die eine, bis auf den Boden des Gefäßes reichend, zum Einleiten des Wasserdampfes dient, während die andere denselben in einen langen Liebig'schen Kühler ableitet. Die Glasröhren sollen zur Vermeidung von Stauungen nicht zu eng sein; es empfiehlt sich auch, die längere Röhre etwas zu biegen, wie aus der Abbildung ersichtlich ist. Unter den Glaskolben stellt man zweckmäßig noch eine Heizflamme; dadurch wird einer allzureichlichen Kondensation des zugeführten Wasserdampfes vorgebeugt. — Um das Überspritzen der kochenden Flüssigkeit zu verhindern,

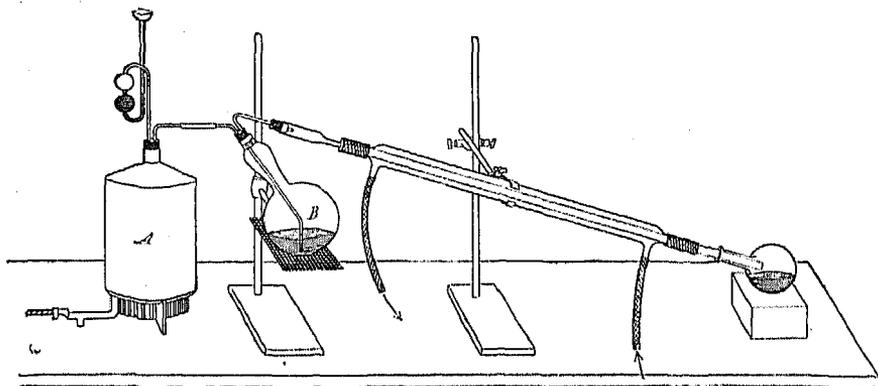


Abbildung 231. Apparat zur Wasserdampfdestillation.

stellt man den Kolben gewöhnlich etwas schräg, wie die Abbildung 231 zeigt. Lassar-Cohn<sup>1)</sup> empfiehlt dagegen beim Destillieren mit überhitztem Wasserdampf — eine ebenfalls recht häufig ausgeführte Operation — senkrechte Kolbenstellung. Aus denselben Gründen und vor allem auch deshalb, um das Zerspringen der verhältnismäßig dünnen Rundkolben sicher zu verhüten, hat Ziegler<sup>2)</sup> für diese Destillationsart besondere Gefäße (Abb. 232) konstruieren lassen, die, aus sehr starkem Glas bestehend, eine gleichmäßige Verteilung des Dampfes ermöglichen und recht hochgespannten Dampf vertragen, so daß sich aus ihnen selbst recht schwerflüchtige Substanzen in relativ kurzer Zeit übertreiben lassen, und vor allem wegen des sicheren Vermeidens des Überspritzens in sehr reinem Zustande.

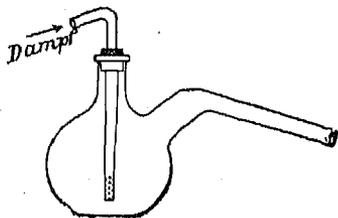


Abbildung 232.  
Ziegler'scher Kolben zur Destillation mit überhitztem Wasserdampf.

Den zur Wasserdampfdestillation gebrauchten Dampf entwickelt man sich entweder selber, oder man entnimmt ihn aus einer in allen neueren Instituten zur Verfügung stehenden Dampfleitung. In diesem Falle schaltet man freilich die Destillationsgefäße nicht direkt an einen Dampfahn an, sondern

fügt vorher noch eine Sicherheitsflasche ein, am einfachsten eine der bekannten starkwandigen Saugflaschen, die das der Leitung oft anfangs entströmende schmutzige Kondenswasser aufnimmt. Hat man eine solche Dampfleitung nicht zur Verfügung, dann benutzt man meistens einen mehrere Liter Inhalt fassenden Kupferblechkessel, mit Sicherheitsrohr und Wasserstandszeiger versehen, zur

<sup>1)</sup> Arbeitsmethoden für org.-chem. Labor. I, S. 44 (1906).

<sup>2)</sup> Ch. Z. 21, 97.

Dampfentwicklung, wie er in Abb. 231 angedeutet ist. Größere Institute stellen auch wohl einen größeren Dampfentwickler, etwa den von Landolt angegebenen, oder den von Hofmann auf, die mit Gas geheizt zu werden pflegen. Deren Beschreibung mag mit Rücksicht darauf, daß man sie stets fertig beziehen wird, unterbleiben. Hat man keines dieser Mittel zur Verfügung, dann wird man sich den Dampfentwickler selber aus einem größeren Glaskolben herstellen, wobei vor allem das Sicherheitsrohr nicht zu vergessen ist und durch einige Tropfen Schwefelsäure und granuliertes Zink für längere Zeit eine ein ruhiges Sieden ermöglichende Wasserstoffentwicklung bewirkt werden kann. — Einen sehr kompendiösen Apparat (Abb. 233) für Wasserdampfdestillationen mit kleinen Mengen, z. B. für Vorversuche, hat Pozzi<sup>1)</sup> angegeben.

In einen weithalsigen, geeignet großen Glaskolben *B*, der als Dampfentwickler dient und deshalb zweckmäßig mit etwas Zink und Schwefelsäurezusatz versehen wird, wird ein Einsatzrohr *A* hineingehängt; dieses ist unten erweitert und enthält die zu destillierende Sub-

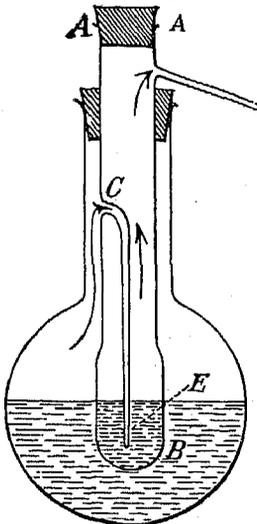


Abbildung 233.  
Apparat zur Wasserdampfdestillation kleiner  
Substanzmengen von Pozzi.

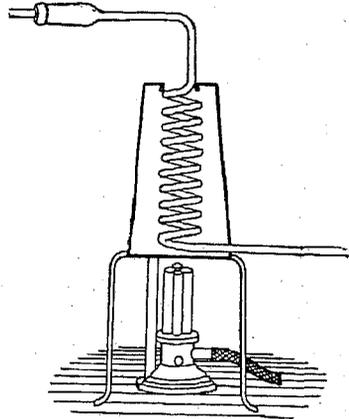


Abbildung 234.  
Kupferschlange zum Überhitzen von  
Wasserdampf.

stanz *E*. In die Wandung dieses Glasrohres ist einigermaßen hoch über dem Wasserspiegel des Entwicklungskolbens ein nach unten in den Einsatz führendes Röhrchen *C* eingeschmolzen und fast bis auf den Boden hinabgeführt, während oben nahe der Öffnung sich ein zum Kühler führendes seitliches Ableitungsrohr für den Dampf befindet.

Der prinzipielle Vorteil dieses Apparates liegt darin, daß der Destillationsdampf sich nicht kondensieren und so ein Vergrößern des Flüssigkeitsvolumens bewirken kann, da er durch eine auf seiner Eigentemperatur gehaltene Flüssigkeit hindurchströmen muß. — Oft reicht die Temperatur des Wasserdampfes vom Atmosphärendruck nicht aus, schwerflüchtige Körper überzutreiben, besonders dann, wenn man den schon erwähnten Kunstgriff des Hinzusetzens von indifferenten Salzen, Schwefelsäure, besser noch Phosphorsäure oder bei basischen Körpern Alkalien anwendet, um die Dampfspannung des Wassers herabzusetzen. Um also in solchen Fällen den wirklichen Siedepunkt des Gemisches sicher zu erreichen, müßte man ja höher gespannten Dampf anwenden, dessen Anwendung

<sup>1)</sup> Bl. 3, 31, 932 (1904).

jedoch wegen des Druckes bald als ausgeschlossen erscheint. Anstatt dessen hilft man sich dadurch, daß man Dampf vom Atmosphärendruck, bevor er in das Destillationsgefäß eintritt, durch ein erhitztes Metallrohr leitet, das entweder direkt mit der Gasflamme geheizt wird oder sich in einem Bad von bestimmter Temperatur befindet (Abb. 234). Es gibt verschiedene Ausführungen dieses Prinzips; am besten ist es natürlich stets, die Temperatur der Spirale an der Hand eines Thermometers messen zu können; infolgedessen benutzt man am besten solche Spiralen, die, mit einem Schutzmantel umgeben, eine Öffnung zum Einführen eines Kontrollthermometers besitzen, oder solche, die sich in einem Luft- oder Paraffinbad befinden. — Besonders bei einer Destillation mit überhitztem Dampf empfehlen sich die S. 282 besprochenen Ziegler'schen Kolben wegen ihrer Stärke. — In der Regel wird man zu Wasserdampfdestillationen zum Verbinden der einzelnen Apparateile Korkstopfen verwenden. Bei sehr hohen Temperaturen benutzt man, wenn Kork nicht mehr halten, Stopfen aus Asbestpapier mit Wasserglaslösung gedichtet (s. S. 249). — Beim Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen kann man zur Verhütung von Oxydationswirkungen dem Wasser im Dampfentwickler zweckmäßig etwas Schwefelwasserstoff hinzusetzen, oder vom Entwickler aus einen Strom von Kohlensäuregas durch die Apparatur leiten.

In seltenen Einzelfällen hat man auch mit Erfolg Dämpfe anderer Flüssigkeiten zum Übertreiben eines Körpers benutzt. So wird in der Petroleumindustrie die Benzindampfdestillation ausgeübt. Aber auch im Laboratorium sind gelegentlich solche Destillationen ausgeführt worden; so destillierten Askenasy und V. Meyer<sup>1)</sup> Nitropropylen im Ätherdampfstrom und Bunzel<sup>2)</sup> das  $\alpha$ -Pipicolin im Alkoholdampf. — Außerordentlich selten finden sich ebenfalls Beispiele einer fraktionierten Destillation im Wasserdampfstrom; doch sind die erzielten Resultate bei gelegentlichen Versuchen stehen geblieben, wohl deswegen, weil man sich wegen der komplizierten Dampfspannungsverhältnisse der vorliegenden Gemische nicht genügende Anhaltspunkte für die Ausführung verschaffen konnte, ein Problem, dessen Lösung also noch der Zukunft anheingestellt werden muß. — Ein praktisches Beispiel findet man ausgeführt von Tiemann und Krüger<sup>3)</sup>.

### 9. Trockene Destillation.

Eine Trockendestillation ist im Grunde ein doppelter Prozeß; sie ist sowohl eine Methode, durch die mittels Zufuhr von Wärme unter Zersetzung des Ausgangsmaterials neue Körper erhalten werden, als auch zugleich eine solche, die es gestattet, durch gleichzeitige Destillation diese Körper zu gewinnen. Obwohl also die trockene Destillation zum Teil rein Chemisches enthält, so darf man doch wohl, da die betreffenden chemischen Umsetzungen unter sehr verschiedene Kapitel verfallen und oft sehr zufälliger Natur zu sein pflegen, die häufiger vorkommenden Reaktionen hier besprechen, bevor die eigentliche Technik dieser Operation zur Sprache gelangt.

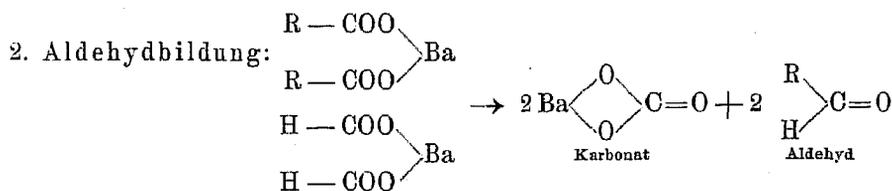
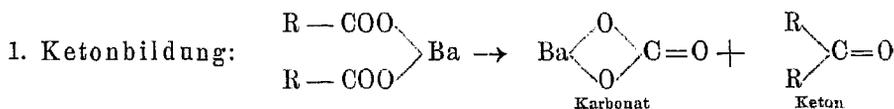
Man kann natürlich im Prinzip jede nicht wärmebeständige Substanz einer Trockendestillation unterwerfen und, da die Einwirkung der Hitze auf eine

<sup>1)</sup> B. 25, 1702 (1892).

<sup>2)</sup> B. 22, 1053 (1884).

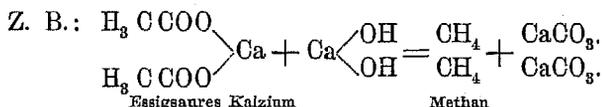
<sup>3)</sup> B. 26, 2677 (1898).

Substanz eine sehr gewaltsame sein kann, so läßt sich leicht einsehen, daß man für fast jeden Einzelfall einen besonderen Verlauf des Zerfalles wird konstatieren müssen, besonders, wenn die zunächst entstehenden Zerfallprodukte ihrerseits wiederum nicht sehr hitzebeständig sind. Daß natürlich auch die physikalische Beschaffenheit der Substanzen dabei eine Hauptrolle spielt, ist ebenso erklärlich. Indessen lassen sich doch einige Fälle anführen, in denen sich vorwiegend gewisse Reaktionen abspielen, die man deshalb auch zur Darstellung der Endprodukte verwendet. Am bekanntesten ist so die Darstellung von Aldehyden und Ketonen durch trockene Destillation aus fettsauren Salzen; sie ist die älteste wohl definierte trockene Destillationsmethode. Es fanden nämlich im Jahre 1832 Liebig und Dumas, daß bei trockener Destillation gewisser essigsaurer Salze Wasser, Kohlensäure und Aceton erhalten werden konnten, womit die typische Reaktion für diese Körperklassen festgestellt war. Heute wendet man zur Ausführung dieser Reaktionen Erdalkalisalze der Säuren, zur Ketondarstellung ev. ein Gemisch der Salze verschiedener Säuren, zur Aldehyddarstellung als einen Bestandteil ein Erdalkaliformiat an. Die Reaktion besteht im Prinzip in einer Abspaltung von Kohlendioxyd, das sich mit dem Erdalkalioxyd unter Kondensation der Reste zum Aldehyd oder Keton zu Karbonat verbindet, wie aus den beiden folgenden Gleichungen ersichtlich ist:



Zur Darstellung gemischter Ketone  $\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}_1 \end{array} \text{C}=\text{O}$  verwendet man einfach, wie gesagt, ein Gemisch der entsprechenden fettsauren Salze; merkwürdigerweise entsteht dabei neben den einfachen Ketonen  $\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R} \end{array} \text{C}=\text{O}$  und  $\begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{R}_1 \end{array} \text{C}=\text{O}$  als Hauptprodukt stets das gemischte Keton  $\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}_1 \end{array} \text{C}=\text{O}$ . Es scheint also demnach, als ob sich die Salzgemische zunächst in gemischte Salze umlagerten. Doch sind darüber unseres Wissens nähere Angaben nicht bekannt.<sup>1)</sup>

Fügt man zu den Salzen bei der Trockendestillation Kalk hinzu, dann bekommt man ebenfalls unter Abspaltung von Kohlendioxyd einen Kohlenwasserstoff mit einem Kohlenstoffatom weniger als das Ausgangsmaterial<sup>2)</sup>.



<sup>1)</sup> Vgl. die Abschnitte des Herrn Prof. J. Schmidt über Aldehyde und Ketone.

<sup>2)</sup> A. 33, 181 (1840).

Die obigen Reaktionen lassen sich auch auf aromatische Körper ausdehnen, wie schon Mitscherlich<sup>1)</sup> und Piria<sup>2)</sup> durch Gewinnung des Benzols zusammen mit  $\text{CO}_2$  in molekularem Verhältnis aus Kalziumbenzoat und Kalk, und durch Darstellung des Benzaldehydes aus Kalziumbenzoat und Kalziumformiat fanden. Ebenfalls von Mitscherlich<sup>3)</sup> rührt die Methode her, sich kleine Mengen reinsten Benzols durch trockene Destillation von Benzoesäure mit gebranntem Kalk darzustellen. In diesem und anderen Fällen, wo die Säuren nicht zu hochmolekular sind, kann man die Methode in dieser Form ohne vorherige Darstellung der Erdalkalisalze direkt anwenden; so gewann Marignac<sup>4)</sup> aus Phthalsäure ebenfalls Benzol.

Dies sind die beiden wichtigsten Methoden, die bei organischen Säuren durch Abspaltung von Kohlensäure gewöhnlich vorausschbare Hauptprodukte ergeben.

Oft ist die Basis, an die die Säure gebunden wird, von großem Einfluß auf das Endprodukt — was sich leicht daraus erklären läßt, daß die Zersetzungstemperatur, auch die physikalische Beschaffenheit des Salzes, seine Schmelzbarkeit usw. von verschiedenstem Einfluß auf den Verlauf der Zersetzung sind. So gibt Dale<sup>5)</sup> z. B. an, daß Azelainsäure beim Destillieren mit Baryt unter anderem Heptan, mit Kalk jedoch<sup>6)</sup> ein unentwirrbares Substanzgemisch entstehen läßt. Nach Vorschlag von F. Krafft<sup>7)</sup> wendet man übrigens möglichst Ba-Salze an, bekanntlich deswegen, weil die Bildungstendenz das  $\text{BaCO}_3$  größer ist als die von  $\text{SrCO}_3$  oder  $\text{CaCO}_3$ . — Eine sehr interessante Tatsache fand Hübner<sup>8)</sup> bei der Trockendestillation stellungs-isomerer Kalziumsalze aromatischer Säuren. Hier trat nämlich der Ester auf, wenn die Säuren eine Methoxylgruppe in Para-Stellung zur Karboxylgruppe hatten; bei Meta-Stellung erhielt er jedoch keine Ester. — Von Wichtigkeit ist die Einwirkung von Zyanalkali auf Naphthylaminsulfosäuren. Es hat sich nämlich gezeigt, daß bei trockenem Destillieren von gewissen — nicht allen — Naphthylaminsulfosäuren die Sulfogruppe unter Ersatz durch  $\text{CN}$  und Bildung von Nitril in guter Ausbeute stattfindet. Diese Aminonaphthonitrile, die sich auf anderem Wege nicht haben darstellen lassen, liefern dann beim Verseifen natürlich leicht die entsprechenden Aminonaphthoesäuren. Auch bei o-Chinolinsulfosäuren ist diese Reaktion<sup>10)</sup> verwirklicht worden. In allen diesen Fällen wurden die Na-Salze der trocknen Destillation unterworfen. — Bei anderen Gelegenheiten sind auch Ag, Pb und Hg-Salze trocken destilliert worden. Auch Alkoholate der Alkalimetalle sind brauchbar. Grotjean<sup>11)</sup> mischte so z. B. zur Darstellung des unges. Kohlenwasserstoffes Decylen  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$  aus undecylensaurem Baryt anstatt Kalk Na-Äthylat bei.

<sup>1)</sup> A. 9, 43 (1834).

<sup>2)</sup> Nuovo Cimento 3, 126.

<sup>3)</sup> A. 9, 43 (1834).

<sup>4)</sup> A. 42, 217 (1842).

<sup>5)</sup> A. 132, 247 (1864).

<sup>6)</sup> A. 199, 149 (1879).

<sup>7)</sup> B. 15, 1711 (1882).

<sup>8)</sup> M. 15, 7607 ff. (1894).

<sup>9)</sup> D.R.P. 92995.

<sup>10)</sup> B. 22, 1301 (1889).

<sup>11)</sup> B. 25, 478 (1892).

Gelegentlich hat sich herausgestellt, daß bei trockener Destillation aromatischer Oxy Säuren mit Alkalien bei starker Wärmezufuhr die OH-Gruppe mit dem Alkali in Reaktion getreten ist und so den Prozeß anders hat verlaufen lassen. Hier haben dann z. B. Königs und Körner<sup>1)</sup> empfohlen, Silber-salze anzuwenden, da diese, wenn sie Sauerstoffsalze sind, in der Hitze leicht zerfallen, bzw. gar nicht erst eine Reaktion der OH-Gruppe eintreten lassen. Dieser Umstand erleichtert also einestheils den Prozeß, da die Salze leichter zerfallen, andererseits verhindert sie, da deswegen bei relativ niedriger Temperatur gearbeitet werden kann, Nebenreaktionen. Aus ähnlichen Gründen sind z. B. auch Quecksilberoxydulsalze angewandt worden<sup>2)</sup>, da das Ag-Salz nicht zugänglich war. — Eine ganz andere Art — bisher waren nur trockene Destillationen von Salzen organischer Säuren mit anorganischen Basen besprochen von pyrogener Reaktion beobachtete Tschugaeff<sup>3)</sup>. Dieser unterwarf nämlich Xanthogensäureester von der allgemeinen Formel  $C_nH_{2m-1} O-CS-SR$  der trockenen Destillation. Dabei erhielt er unter Abspaltung von Merkaptan wenig Alkohol, Kohlenoxysulfid, wenig Schwefelkohlenstoff, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie folgende Gleichung zeigen möge:



Es gibt noch eine ganze Anzahl ähnlicher Reaktionen, die alle durch Erhitzen eintreten, z. B. die  $CO_2$ -Abspaltung der substituierten Malonsäureester. Wo durch Erhitzen aber zugleich eine Destillation eingeleitet wird, durch die die Zerfallprodukte übergetrieben werden, hat man es mit einer trockenen Destillation zu tun.

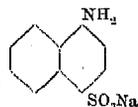
Das geeignete Gefäß für die Trockendestillation ist die Retorte. Sie wird mittels Einfülltrichters mit der Substanz beschiekt. Meistens liefert die Destillation, besonders bei hoher Temperatur, schlechte Ausbeuten. Wenn die Reaktion niedrig genug verläuft, kann man deshalb die Ausbeute verbessern, indem man das Übergehen der Produkte durch Arbeiten unter vermindertem Druck erleichtert. Man benutzt in diesem Fall Retorten, die mit in den Hals eingblasenen Kugeln zur Aufnahme des Destillates versehen sind, oder man führt sie in den Hals eines Fraktionierkolbens als Vorlage ein. — Der größte Übelstand, an dem die trockene Destillation krankt, ist die meistens schlechte Wärmeleitfähigkeit der trockenen pulverigen Substanzen. Sie verhindert das ordentliche gleichmäßige Durchwärmen des Retorteninhaltes; zum Überfluß muß man dann noch die äußeren ausgebeuteten Partien sehr stark erhitzen, um das Innere auf die erforderliche Temperatur bringen zu können. Nun läßt sich aber nicht verhindern, daß das Destillat wegen Abkühlung an den kälteren Teilen des Gefäßes häufig an der Gefäßwand zurückläuft und so mit den stark erhitzten Außenpartien in Berührung kommt, wo es dann selber noch eine zweite Zersetzungsdestillation erleidet. Diesen Übelstand, der besonders bei schwerflüchtigen Körpern sehr ins Gewicht fällt, sucht man durch möglichst flache Retorten einzuschränken. Auch umgibt man wohl die Retorten mit einem Metallmantel

<sup>1)</sup> B. 16, 2153 (1883).

<sup>2)</sup> A. 264, 305 (1891).

<sup>3)</sup> B. 32, 8383 (1900).

oder verwendet Metallretorten. Eine besondere flache Form gibt z. B. Ter Mer<sup>1)</sup> an. — Eine schnellere und gleichmäßigere Durchwärmung erzielt man auch, indem man möglichst kleine Mengen auf einmal destilliert; dafür muß man freilich öfter destillieren, was auch wiederum lästig ist. Oft schmilzt der Retorteninhalte zu einer dicken schmierigen Masse zusammen, wodurch ebenfalls eine Destillation sehr erschwert wird. In diesem Falle vermischt man die Substanz mit einem indifferenten unschmelzbaren Körper, Erdalkalibicarbonat, Sand, Graphit; doch wird dadurch wiederum die Wärmeleitfähigkeit herabgesetzt, was auch sehr lästig ist. Auf das aussichtsreichste Mittel, diesem Übelstand abzuweichen, macht Lassar-Cohn<sup>2)</sup> aufmerksam, das er aus der Technik, wo ja bei den relativ großen Mengen solche Fehler viel schwerer ins Gewicht fallen, entlehnt. Das gebotene Beispiel<sup>3)</sup> mag bei der Wichtigkeit der Sache etwas näher besprochen werden. Es handelt sich dabei nämlich um Durchwärmung größerer Mengen des Natriumsalzes der Naphthionsäure auf 200—250°, um dasselbe in das isomere Salz der  $\alpha$ -Naphthylaminorthomonosulfosäure überzuführen. Trotz Arbeitens mit einem Rührwerk gelingt es aber im großen nicht, mehr als 40% Ausbeute zu erzielen, da sich bei der zu langen Dauerwirkung der Wärme viel Zersetzungsprodukte bilden, die nachher die Reinigung sehr erschweren. Ein erneutes Patent<sup>4)</sup> empfiehlt deshalb, das Ausgangsmaterial mit bei 218° siedendem Naphthalin zu vermengen. Durch das siedende Naphthalin wird die Masse erstens besser durchgearbeitet und zweitens von den durchströmenden Dämpfen gleichmäßig, aber nicht zu hoch erwärmt. Das Naphthalin läßt sich durch Abtreiben mit Wasserdampf leicht wiedergewinnen, und nach einer leichten Reinigung erhält man das Präparat in fast quantitativer Ausbeute in tadelloser Reinheit. — Würde man also die trocken zu destillierenden Präparate mit einem passenden Kohlenwasserstoff vermischen, dann würde man auf diese Weise wohl bessere Resultate erhalten; jedenfalls aber wäre sehr zu wünschen, daß dies Prinzip für die Laboratoriumspraxis noch eingehender untersucht würde.



<sup>1)</sup> B. 9, 844 (1876).

<sup>2)</sup> Arbeitsmethoden für org.-chem. Labor. 4. Aufl. I, S. 48.

<sup>3)</sup> D.R.P. 56563.

<sup>4)</sup> D.R.P. 72888.

# Spezifisches Gewicht

bearbeitet von

**Dr. A. Byk,**

Privatdozenten an der Technischen Hochschule und der Universität Berlin.

(Mit 6 Abbildungen.)

Unter dem spezifischen Gewicht eines Körpers versteht man das Verhältnis seines Gewichts zu demjenigen eines gleichen Volumens Wasser von 4° C. Das spezifische Gewicht ist also im Gegensatz zu der Dichtigkeit einer Substanz, welche die Masse derselben in der Volumeinheit bezeichnet, eine unbenannte Zahl.

Das Interesse des organischen Chemikers an der Bestimmung dieser Größe ist ein mehrfaches. Zunächst einmal ist sie eine wichtige physikalische Konstante schlechthin, die eigentlich zur vollständigen Charakterisierung irgendeines neuen Körpers stets erforderlich ist. Dann aber spielt ihre Bestimmung auch noch für verschiedene besondere Zwecke der organischen Chemie eine Rolle. Zunächst ist dies bei Konstitutionsermittlungen der Fall. Durch die Regel von Avogadro, die besagt, daß unter gleichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur die gleiche Anzahl von Molekeln sich in der Volumeinheit aller Gase befindet, daß also die Dichte eines Gases unter diesen Umständen dem Molekulargewicht proportional wird, ist die Dichtebestimmung in dieser Hinsicht von großer Bedeutung geworden. Ihre Rolle ist sogar eine so große, daß die Behandlung der dahin gehörigen Methoden seit langem ein eignes Kapitel unter dem Titel „Molekulargewichtsbestimmungen“ in den Lehrbüchern zu bilden pflegt. (Vgl. S. 82 ff.)

Auch bei den Flüssigkeiten hat die Bestimmung des spezifischen Gewichts ein Interesse für die Konstitutionsermittlung erlangt, freilich in einer ganz anderen Weise. Das spezifische Gewicht steht bei den Flüssigkeiten zur Molekularbeschaffenheit nicht in einem so einfachen Verhältnis wie bei den Gasen. Es ist auch gar nicht an das Molekulargewicht durch eine sogenannte kolligative Beziehung, sondern vielmehr an die feinere Beschaffenheit des Moleküls durch eine teilweise additive, teilweise konstitutive Beziehung geknüpft. In dieser Relation kommt aber nicht nur die Dichtigkeit vor, sondern neben ihr auch der Brechungsexponent. Beide Größen zusammen gestatten infolge der Abhängigkeit der Molekularrefraktion von den Bindungsverhältnissen des Moleküls einen Einblick in die Konstitution, von dem vielfach bei Konstitutionsbestimmungen Gebrauch gemacht wird. Dabei werden die Formeln von Gladstone und diejenigen der beiden Lorentz<sup>1)</sup> zugrunde

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 9, 641; 11, 70.

gelegt; die Anwendung auf das spezielle organische Gebiet ist hauptsächlich von Landolt<sup>1)</sup> und Brühl<sup>2)</sup> durchgeführt worden. In methodischer Beziehung ist zur Ermittlung der Molekularrefraktion eine Dichtebestimmung der Flüssigkeiten erforderlich. Auf die festen Körper, welche teilweise aus experimentellen Gründen infolge von Schwierigkeiten, die speziell bei der Bestimmung des Brechungsexponenten auftreten, sich weniger für derartige Konstitutionsbestimmungen eignen, hat die Methode seltener Anwendung gefunden.

Neben der Aufgabe der Konstitutionsermittlung hängen mit der Bestimmung des spezifischen Gewichts noch einige andere wichtige Aufgaben zusammen. Überall da, wo es sich insbesondere um eine Mischung zweier Substanzen handelt, etwa von Alkohol und Wasser, genügt die Ermittlung einer einzigen physikalischen Konstante zur Analyse des Gemisches, und hier ist gerade die Bestimmung des spezifischen Gewichts als eine sehr einfache analytische Methode ausgebildet worden. Überall da auch, wo die Stärke einer im organischen Laboratorium als Reagens gebrauchten Säure durch ihr spezifisches Gewicht charakterisiert wird, tritt der analytische Zweck der Bestimmung des spezifischen Gewichts in die Erscheinung.

## Methoden.

Die einzelnen verwandten Methoden sind verschieden, je nachdem es sich um die Untersuchung gasförmiger, flüssiger oder fester Körper handelt. Die der gasförmigen Körper fällt, wie gesagt, unter den Begriff der Molekulargewichtsbestimmung, und hierauf soll an diesem Orte nicht im einzelnen eingegangen werden. (Vgl. S. 82 ff.).

Hervorgehoben sei nur ein charakteristischer Unterschied derselben gegenüber den zu beschreibenden Methoden für flüssige und feste Körper. Das Volumen einer Gasmasse und daher auch ihr spezifisches Gewicht ist außerordentlich stark mit Druck und Temperatur veränderlich, und es muß deshalb auf die Präzisierung dieser beiden Umstände der Hauptwert gelegt werden. Bei den Flüssigkeiten und festen Körpern spielt der Druck fast gar keine Rolle (wegen der außerordentlich kleinen Kompressibilität dieser Substanzen), die Temperatur jedenfalls eine außerordentlich viel kleinere als bei den Gasen.

### 1. Bestimmung des spezifischen Gewichts der Flüssigkeiten.

Man bestimmt direkt das Gewicht einer bestimmten Flüssigkeitsmenge und dasjenige eines gleichen Volumens Wasser von derselben Temperatur (Pyknometer und seine Modifikationen), oder man benutzt das Prinzip des Auftriebes, den hydrostatischen Lehrsatz, wonach ein Körper, in eine Flüssigkeit getaucht, so viel von seinem Gewicht verliert, wie die von ihm verdrängte Flüssigkeit wiegt (Aräometer und verwandte Methoden); neben der Bestimmung des Auftriebes ist in jedem einzelnen Falle stets noch eine direkte oder indirekte Volumbestimmung erforderlich. Die ersteren Methoden erfordern weniger Flüssigkeit und werden daher hauptsächlich bei Produkten der organischen Synthese (bei Analysen und Konstitutionsbestimmungen nach dem Landolt-Brühlschen

<sup>1)</sup> P. 117, 353 (1882); 122, 545 (1864); 123, 595 (1864).

<sup>2)</sup> A. 200, 139 (1880).

Verfahren) angewandt. Die Auftriebsmethode, bei der ein fester Körper in die Flüssigkeit eintaucht und wo naturgemäß größere Mengen derselben erforderlich sind, wird hauptsächlich bei Untersuchung der Reagenzien angewandt (Säuren, Flüssigkeitsmischungen usw.), da hier im allgemeinen größere Mengen zur Verfügung stehen.

### a) Direkte Bestimmung des spezifischen Gewichts.

1. Das Pyknometer (Abb. 235) ist in seiner einfachsten Form ein kleines zylindrisches Glasgefäß mit schmalen Halse, welches mit der zu untersuchenden Flüssigkeit bis zum Überlaufen gefüllt wird. Dann wird der eingeschlossene Stopfen so eingesetzt, daß man das Eintreten von Luftblasen sorgfältig vermeidet. Das so vorbereitete Gefäß wird gewogen und liefert nach Wägung des leeren Kölbchens und unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichts der Luft das Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit. Hierauf spült man das Gefäß sorgfältig aus, füllt es mit reinem Wasser und wägt wieder. Ist  $p_1$  das Gewicht der Flüssigkeit,  $p_2$  dasjenige des reinen Wassers, so stellt  $\frac{p_1}{p_2} = s$  das spezifische Gewicht der fraglichen organischen Substanz dar.

Da dasselbe in merklichem Maße von der Temperatur abhängt und da dies auch für die Dichtigkeit des Wassers gilt, so ist genau auf die Temperatur

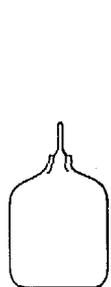


Abbildung 235.  
Pyknometer.

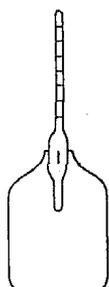


Abbildung 236.  
Pyknometer mit Thermometer.

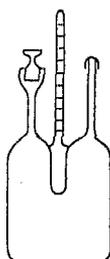


Abbildung 237.  
Vervollkommenes Pyknometer.

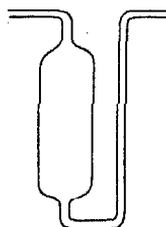


Abbildung 238.  
Pyknometer nach Sprengel-Ostwald.

des Versuches zu achten. Deshalb verwendet man meist statt des einfachen Glasstöpsels ein eingeschlossenes Thermometer, das die Temperatur zu messen gestattet und gleichzeitig die Öffnung verschließt (Abb. 236). Doch lassen sich in diesem Falle die Luftblasen nicht so leicht entfernen, und es sind daher an den Gefäßen mit Thermometer häufig zwei besondere Öffnungen zum Einlassen der Flüssigkeit und zum Austritt der Luft angebracht, wie dies Abbildung 237 andeutet.

Sind eine größere Reihe von Bestimmungen bei einer willkürlichen Temperatur zu machen, die höher liegen kann als Zimmertemperatur, so reichen diese Instrumente im allgemeinen nicht mehr aus. Sie dienen im wesentlichen nur dazu, bei Zimmertemperatur zu arbeiten und mit Hilfe des Thermometers die nötigen kleinen Korrekturen für die Abweichungen der Zimmertemperatur vom Mittel zu ermöglichen. Für höhere Temperaturen bedient man sich eines Thermostaten (gut reguliertes Luftbad von konstanter Temperatur), in welchen das Pyknometergefäß während der Füllung eingesetzt wird<sup>1)</sup>. Dann aber wird

<sup>1)</sup> Vgl. Abb. 127, S. 154; Abb. 140, 141, S. 163; Abb. 157 S. 174.

die Anwendung eines besonderen Thermometers im Pyknometer überflüssig. Für eine derartige Arbeitsweise ist von Sprengel-Ostwald eine Form des Instrumentes angegeben worden, die bemerkenswert einfach ist. Sie besteht (Abb. 238) aus einem auf der einen Seite erweiterten U-Rohr, das in den Thermostaten gebracht wird und das hier bei der entsprechenden Temperatur mit der Flüssigkeit gefüllt wird. Ist das geschehen, so werden die beiden Öffnungen verschlossen, und man kann nun ruhig das Pyknometer aus dem Bade herausnehmen und zur Wägung bringen. Die Flüssigkeit wird beim Abkühlen auf geringere Temperatur auf der Wage sich zwar zusammenziehen und darum etwas Raum an den Rohrenden freigeben, aber das Gesamtgewicht von Gefäß und Substanz wird sich nicht ändern.

2. Die einfachste Form des pyknometrischen Verfahrens besteht in dem Gebrauche einer Pipette. Eine solche wird zunächst mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt; man läßt abfließen, das Gewicht der ausfließenden Substanz wird bestimmt. Die gleiche Operation wird mit reinem Wasser wiederholt. Doch hat dies Verfahren, abgesehen von den Ungenauigkeiten, die durch mangelhafte Temperaturmessung und durch ungleichmäßiges Haften von Flüssigkeitsresten am Glase bedingt sind, auch noch den Nachteil, daß es größere Flüssigkeitsmengen erfordert, als gemeinhin bei der Untersuchung namentlich neuer organischer Substanzen zur Verfügung stehen.

#### b) Bestimmung des spezifischen Gewichts aus dem Auftriebe.

Eine mehr indirekte Bestimmung des spezifischen Gewichts als in den eben angeführten Fällen wird bei der sogenannten „Auftriebsmethode“ vorgenommen. Nach einem Satze der Hydrostatik wird das Gewicht eines in eine Flüssigkeit getauchten Körpers um so viel vermindert, wie dasjenige der von ihm verdrängten Flüssigkeitsmenge beträgt. Das ist das Prinzip des Archimedes. Diese Gewichtsverminderung läßt sich nach verschiedenen Methoden feststellen. Dabei wird also das Gewicht eines bestimmten Volumens der Flüssigkeit ermittelt; dieses Volumen selbst, das ja nichts anderes ist wie dasjenige des eintauchenden Körpers, läßt sich aus seinen Dimensionen oder durch eine Bestimmung seines absoluten und spezifischen Gewichts ein für alle mal festlegen. Ein Volumen in Kubikzentimetern wird aber infolge der Definition des Grammes als Masseneinheit durch dieselbe Zahl ausgedrückt wie die Masse Wassers von 4<sup>o</sup> Celsius, welche dieses Volumen erfüllt. So haben wir also auch hier wieder die erforderlichen Daten zur Bestimmung des spezifischen Gewichts, nämlich das Gewicht einer bestimmten Menge der Substanz und des gleichen Volumens Wasser.

Von den Ausführungsformen der Auftriebsmethode seien zwei erwähnt, die Mohrsche Wage und das Skalennärometer. Die erstere wird zwar im chemischen Laboratorium weniger angewandt, dient aber dazu, das Prinzip der Methode ins Licht zu setzen; das letztere Instrument ist dasjenige, welches die häufigste Anwendung findet.

#### 1. Die Mohr'sche Wage.

Eine Wagschale *A* (Abb. 239), welche an dem einen Ende eines zweiarmigen Hebels hängt, wird durch eine an dem anderen Ende befindliche, geschlossene, zum Teil mit Quecksilber gefüllte Glasröhre *G* im Gleichgewicht gehalten. Taucht man *G* in ein Gefäß *B* mit der zu untersuchenden Flüssig-

keit, so wird infolge des eintretenden Gewichtsverlustes von  $G$  nunmehr die Schale  $A$  das Übergewicht erlangen und den Hebel nach ihrer Seite zum Sinken bringen. Man kann aber den Gewichtsverlust durch Anbringen von Gewichten auf dem rechten Hebelarm kompensieren. Stehen diese in einem einfachen Verhältnis zum Gewichtsverluste des Senkgläschens in der Normalflüssigkeit, dem Wasser, so läßt sich das spezifische Gewicht direkt von der Teilung des Balkens ablesen. Beträgt nämlich das Gewicht des reiterförmigen Gewichtstückes gerade soviel wie der Gewichtsverlust des Senkkörpers in Wasser, so wird es diesen kompensieren, wenn man es in  $C$ , am Ende des Hebels, anbringt und den Senkkörper in Wasser taucht. Dann zeigt also die Tatsache, daß die Wage auf diese Weise ins Gleichgewicht kommt, an, daß das spezifische Gewicht der Flüssigkeit gerade gleich eins ist. Ist es gleich  $\frac{1}{n}$ , so wird der Gewichtsverlust auch nur  $\frac{1}{n}$  desjenigen im Falle des Wassers sein, und man wird das Gewichtsstück auf  $\frac{1}{n}$  der ganzen Länge des Hebelarms  $C$  setzen müssen, um Gleichgewicht herbeizuführen. So kann man also an der Teilung des Hebelarms  $C$ , wenn dessen Ende die Ziffer 1 trägt, unmittelbar ablesen, welches das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ist. Man hat nur nötig, die Stelle des Balkens aufzusuchen, an welche man den Reiter bringen muß, um Gleichgewicht herzustellen. Eine Erhöhung der Empfindlichkeit wird dadurch erzielt, daß sich neben dem Hauptreiter noch zwei kleinere Reiter vorfinden, die  $\frac{1}{10}$  und  $\frac{1}{100}$  von dessen Gewichte haben. Diese beiden kleineren Gewichte werden für die gleiche Verschiebung auf dem Hebelarm Veränderungen des spezifischen Gewichts von  $\frac{1}{10}$  resp.  $\frac{1}{100}$  des Wertes andeuten, den der Hauptreiter angibt.

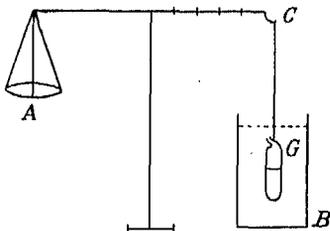


Abbildung 239.  
Mohrsche Wage.

## 2. Das Skalenaräometer.

Die Mohrsche Wage wird nur selten im chemischen Laboratorium gebraucht. Sehr häufig dagegen wird zur Bestimmung des Gehaltes von Säuren, Alkalien oder von Spiritus das Skalenaräometer benutzt. Dieses Instrument (Abb. 240) besteht ähnlich

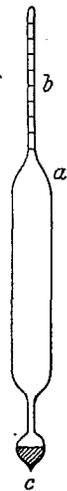


Abbildung 240.  
Skalen-  
aräometer.

wie der Senkkörper der Mohrschen Wage aus einem geschlossenen Glasgefäß, das an seinem unteren Ende durch Quecksilber beschwert ist. Es unterscheidet sich von dem letzteren aber dadurch, daß über dem breiten Glaskörper noch ein schmaleres Rohr ansetzt, welches eine Skala trägt und welches im wesentlichen die sämtlichen übrigen Teile der Mohrschen Wage ersetzt.

Bei der Mohrschen Wage ist das spezifische Gewicht des Senkkörpers größer als dasjenige der Flüssigkeit; er würde daher bis zum Boden des Gefäßes sinken, wenn er nicht durch das Gewicht  $A$  im Gleichgewicht gehalten würde. Der Körper des Aräometers hingegen ist spezifisch leichter als die zu untersuchende Flüssigkeit und wird deshalb an ihre Oberfläche aufsteigen. Sobald aber seine obere Spitze hier angelangt ist, tritt eine Verminderung des der Schwere des Glaskörpers entgegenwirkenden Auftriebes ein; auf den Teil des Gefäßes, der sich über das Niveau der Flüssigkeit erhebt, wirkt der Auftrieb nicht mehr (oder doch nur der geringe, durch das kleine verdrängte Luftvolumen bedingte). Hingegen wirkt die Schwere auf das Aräometer noch mit

voller Intensität in der Richtung nach abwärts. Es ist klar, daß ein Augenblick kommen muß, wo der Körper so weit aus dem Wasser aufgetaucht ist, daß der zunächst überwiegende Auftrieb bis auf den Betrag des Gewichtes des ganzen Instrumentes abgenommen hat. In diesem Stadium muß Gleichgewicht eintreten. Da aber der Auftrieb vom spezifischen Gewicht der Flüssigkeit abhängt, so wird dies Gleichgewicht für verschiedene Flüssigkeiten an Punkten eintreten, wo sich das Instrument bis zu verschiedenen Höhen aus der Flüssigkeit emporgehoben hat. Ist die Flüssigkeit spezifisch schwerer als Wasser, so ist der Auftrieb größer als er in Wasser sein würde. Das Aräometer kann sich um ein größeres Stück des Skalenrohres aus der Flüssigkeit erheben als beim Wasser, und der verbleibende Auftrieb wird immer noch genügen, um das Gewicht des Aräometers zu kompensieren. Ist umgekehrt die Flüssigkeit spezifisch leichter als Wasser, so wird das Aräometer nicht so weit aus ihr auftauchen können, damit noch gleicher Auftrieb wie bei Wasser übrig bleibt. Es wird also deutlich, daß die Einstellung des hydrostatischen Gleichgewichts zur Messung des Auftriebes und damit auch zur Messung des Gewichtes eines bestimmten Volumens der Flüssigkeit führen kann. Aber dieses Volumen ist nicht wie im Falle der Mohrschen Wage ein für allemal festgesetzt, sondern ändert sich von Fall zu Fall, weil jedesmal das Aräometer bis zu einem anderen Punkte aus der Flüssigkeit auftauchen wird und damit das in der Flüssigkeit verbleibende Volumen variiert. Der früher gebrauchte Satz, daß sich die Gewichte des gleichen Volumens zweier Flüssigkeiten verhalten wie ihre spezifischen Gewichte, kommt hier also nicht in Betracht; denn wir haben es hier ja nicht mit gleichen Volumina zu tun. Vielmehr vergleichen wir gleiche Gewichte miteinander. Ob nämlich das Aräometer im Wasser oder in eine andere Flüssigkeit, etwa Alkohol, eintaucht, immer ist beim Gleichgewicht der Auftrieb gleich dem Gewichte der verdrängten Flüssigkeitsmasse und in beiden Fällen gleich, da er dem gleichen abwärts wirkenden Gewichte desselben Aräometers das Gleichgewicht hält. Nun folgt aber aus der Definition des spezifischen Gewichts, daß die Volumina gleicher Gewichte zweier Flüssigkeiten sich umgekehrt verhalten wie deren spezifisches Gewicht. Dieser Satz tritt also hier an die Stelle des vorhergenannten; Gleichheit des Gewichtes ersetzt beim Vergleich die Stelle der Gleichheit des Volumens.

Um nach diesem Prinzip ein Aräometer zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes etwa des Alkohols zu benutzen, müssen wir dasselbe zuerst in Wasser tauchen. Natürlich müssen wir durch passende Bemessung der Menge des eingefüllten Quecksilbers dafür sorgen, daß das Aräometer im Gleichgewicht auf dem Wasser schwimmt; dann erst dürfen wir es abschmelzen und verschließen. Soll Alkohol und andere Flüssigkeiten, die spezifisch leichter sind als Wasser, untersucht werden, so werden wir die Menge des Metalles so einrichten, daß das Instrument im Gleichgewicht möglichst nur bis an das untere Ende  $a$  des oberen schmalen Rohres eintaucht; denn in Alkohol wird es ja nach dem Früheren noch tiefer einsinken müssen. Ist  $a$  der Punkt, bis zu welchem das Aräometer im Wasser einsinkt, und ist  $0,79$  das spezifische Gewicht des Alkohols (bei  $15^{\circ}$  Celsius), so wird das Skalenaräometer in Alkohol bis  $b$  einsinken, vorausgesetzt, daß das Verhältnis der Volumina (Abb. 240)  $\frac{ac}{bc} = \frac{0,79}{1}$ . Um das Instrument zu aichen, werden wir also nichts zu tun haben, als es zunächst in Wasser einsinken zu lassen und den Gleichgewichtspunkt zu markieren. Dann lassen wir es in eine zweite Flüssigkeit von bekanntem spezifischen Gewicht

eintauchen und fixieren so nach dem Obigen die Lage eines zweiten spezifischen Gewichtswertes. Die Zunahme des Volumens des eingetauchten Teiles des Gefäßes ist der Entfernung des betreffenden Punktes vom Wasserpunkte *a* proportional. Da für jeden einzelnen Punkt des Skalenrohres nunmehr das Volumen des eingetauchten Gefäßes im Verhältnis zu dem eingetauchten Volumen bei Wasser bekannt ist, so kann auch an jeder Stelle das betreffende spezifische Gewicht aufgetragen werden; man erhält so eine Skala, die direkt die spezifischen Gewichte abzulesen gestattet. Für Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind, wird das Aräometer weniger tief einsinken als in Wasser. Für solche wird sich also der Wasserpunkt an dem oberen Ende der Skala befinden müssen. Die Aichung der Skala geschieht im übrigen in der oben geschilderten Weise. Daß man den Wasserpunkt nicht in die Mitte setzt und so Aräometer herstellt, die für Flüssigkeiten mit einem spezifischen Gewicht oberhalb und unterhalb von 1 zu gebrauchen sind, liegt daran, daß man das Skalenrohr nicht allzulang werden lassen will. Würde man es kürzer gestalten, was sich durch Verbreiterung und Vermehrung seines Volumens im Verhältnis zum Volumen des weitbauchigen Teiles leicht erzielen läßt, so würde die Empfindlichkeit des Instrumentes leiden.

Das eben geschilderte Verfahren der Bestimmung des spezifischen Gewichtes dient meist zu analytischen Zwecken, etwa zur Bestimmung des Prozentgehaltes eines wäßrigen Alkohols. Da nämlich bei einem Gemisch von nur zwei Flüssigkeiten bei konstanter Temperatur das spezifische Gewicht eine eindeutige Funktion der Zusammensetzung ist, so ermöglicht jede Bestimmung desselben auch eine Analyse. Wo es sich um öftere Wiederholung solcher Analysen handelt, etwa bei Gehaltsbestimmung von Alkohol, verfährt man vielfach zweckmäßig so, daß man statt des spezifischen Gewichtes direkt den Prozentgehalt an der betreffenden Stelle des Rohres aufträgt. So erhält man diejenige Form der Aräometer, die als Alkoholometer, Butyrometer usw. bezeichnet werden und die natürlich infolge ihrer durchaus individuellen Skala nur für einen bestimmten Zweck brauchbar sind.

Das praktische Verfahren bei der Benutzung eines Aräometers, wie es sich aus dem Bisherigen ergibt, ist nun einfach das, daß man die zu untersuchende Flüssigkeit in ein hohles, schmales, zylindrisches Gefäß füllt, um möglichst wenig Substanz zu gebrauchen, und die Aräometerspindel in das Gefäß hineinsteckt. Nachdem sie sich in einer bestimmten Höhe eingestellt hat, liest man die Berührungsstelle der Flüssigkeit mit dem Instrument ab, indem man zur Vermeidung der Parallaxe das Auge in gleiche Höhe mit der Flüssigkeitsoberfläche bringt.

## 2. Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper kommt dem organischen Chemiker weit seltener vor als diejenige von Flüssigkeiten. Die bei Flüssigkeiten so häufige Bestimmung desselben zum Zwecke der Ermittlung der Molekularrefraktion wird bei festen Körpern viel seltener angewandt. Die vielfache Verwendung des Skalenaräometers zur Ermittlung des Gehalts der Reagenzien findet ebenfalls kein Analogon bei den festen Substanzen. Wir können uns also hier bedeutend kürzer fassen.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes der festen Körper werden ebenfalls die beiden oben angegebenen Prinzipien herangezogen: 1. direkte

Bestimmung des Gewichts einer bestimmten Menge der Substanz und des gleichen Volumens Wasser; 2. indirekte Bestimmung des Gewichts eines bestimmten Volumens der Substanz aus dem Auftriebe unter gleichzeitiger Gewichtsbestimmung des gleichen Volumens Wasser.

Im ersten Falle wird wieder das Pyknometer gebraucht. Es wird bei einem der beiden Versuche ebenfalls wieder mit Wasser gefüllt. Bei dem anderen aber kann man es wegen des Widerstandes der festen Körper gegen die gegenseitige Verschiebung ihrer Teilchen nur mit einem Gemisch von Wasser und des festen Körpers, z. B. Naphthalin, füllen. Für in Wasser lösliche Substanzen muß natürlich als Füllflüssigkeit eine solche treten, die den betreffenden Stoff nicht löst und deren spezifisches Gewicht anderweitig bekannt ist. Die Berechnungsweise ist hier etwas anders wie bei der Benutzung des Pyknometers im Falle von Flüssigkeiten. Sei  $p_1$  wieder das Gewicht des Inhalts des diesmal mit Wasser und Substanz gefüllten Gefäßes,  $p_2$  dasjenige des Wassers, wenn es das Gefäß allein erfüllt, so muß man jetzt außerdem noch das absolute Gewicht der festen Substanz bestimmen. Es sei  $m$ . Wäre gar kein Wasser durch die feste Substanz verdrängt worden, wäre deren spezifisches Gewicht also  $\infty$ , so würde sein  $p_1 = p_2 + m$ . In Wahrheit aber ist  $p_2 + m - p_1 = w$  das Gewicht der verdrängten Wassermenge von Null verschieden, folglich das spezifische Gewicht des festen Körpers  $s = \frac{m}{w}$ .

Das Verfahren der Bestimmung des Auftriebes wird bei festen Körpern im allgemeinen in Form einer Null-Methode angewandt. Bei pulverförmigen Teilchen verfährt man vielfach so, daß man durch Mischen zweier Flüssigkeiten von stark abweichendem spezifischen Gewicht eine Lösung von der gleichen Dichtigkeit herstellt, wie sie der zu untersuchende Körper hat. Dann hebt der Auftrieb gerade das Gewicht der Substanz auf. In diesem Falle wird sie weder steigen noch sinken; sie wird vielmehr an jedem Orte in dem Flüssigkeitsgemisch schweben, daher der Name „Schwebemethode“. Das spezifische Gewicht des Flüssigkeitsgemisches kann man entweder nach einer der oben beschriebenen Methoden bestimmen oder besser ein für allemal aus dem Mischungsverhältnis entnehmen. Als Flüssigkeiten hierzu können dienen Chloroform (spez. Gew. 1,52), Bromoform (spez. Gew. 2,9) und Methylenjodid (spez. Gew. 3,3) einerseits, Benzol (spez. Gew. 0,89), Toluol (spez. Gew. 0,89), Xylol (spez. Gew. 0,86) andererseits oder Lösungen von Kaliumquecksilberjodid, die bis zu einer Dichtigkeit von 3,2 hinaufführen. Voraussetzung ist natürlich wieder die Unlöslichkeit und chemische Resistenz des Körpers in dem benutzten Flüssigkeitsgemisch.

# Brechungs-Index

bearbeitet von

**Dr. A. Byk,**

Privatdozenten der Technischen Hochschule und der Universität Berlin.

(Mit 5 Abbildungen.)

Unter dem Brechungsexponenten oder Brechungsindex eines Körpers versteht man das nach Snellius konstante Verhältnis zwischen dem Sinus des Einfallswinkels und Brechungswinkels, im Falle das Licht einer bestimmten Wellenlänge aus dem Vakuum oder näherungsweise auch aus Luft in das betreffende Medium eindringt. Der Brechungsindex ist wegen seiner starken Abhängigkeit von der Temperatur streng genommen gar keine eigentliche Körperkonstante. Er wird es erst durch Vereinigung mit dem spezifischen Gewicht nach dem Prinzip der Molekularrefraktion. Hiernach soll nämlich (H. A. Lorentz<sup>1)</sup> und L. Lorenz<sup>2)</sup>) der Ausdruck  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$  ( $n$  = Brechungsexponent,  $d$  = Dichte,  $M$  = Molekulargewicht) eine für den Körper charakteristische Konstante, eben die Molekularrefraktion, sein. Da sich diese Molekularrefraktion in einer auf die einzelnen Atome und ihre Bindungsarten bezüglichen Weise aus bestimmten „Atomrefraktionen“ zusammensetzt, so wird ihre Ermittlung, d. h. also in erster Linie die Bestimmung des Brechungsexponenten, wichtig für die Konstitutionsbestimmung der Körper.

*Beispiel:* Allgemein gilt für einen Körper von der Zusammensetzung  $C_xO_yH_uN_w$  die Beziehung  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = MR = xr_o + yr_o + ur_H + wr_N$ , wobei  $r$  für die einzelnen Elemente und Bindungsweisen charakteristische Konstanten bezeichnet. Es ergibt sich z. B.<sup>3)</sup> (bezogen auf Na-Licht) aus dem Vergleich von Hydrazin und Phenylhydrazin für  ${}^{Bz}N - N^{Bz}$ , d. h. für zwei beiderseitig an Phenyl gebundene, durch eine einzige Valenz verknüpfte Stickstoffatome der Wert  $2r_N = 6,30$ , ferner aus dem Hydroxylamin für  $-O-$  1,57. Somit folgt für  $N_2O = {}^{Bz}N - N^{Bz} - O$   $6,30 + 1,57 = 7,87$ . Wäre dies, wie vielfach angenommen,



<sup>1)</sup> Wied. Ann. 9, 641.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 11, 70.

<sup>3)</sup> Brühl, Z. f. physikal. Chem. 25, 600 (1898).

die Formel des Azoxybenzols, so müßte darin das Refraktionsäquivalent von  $N_2O$  nahezu diesen Wert haben. Nun ist aber für diesen Körper  $M \cdot R = 63,40$  und da, wie man aus anderen Gründen weiß, für  $2 C_6H_5$ ,  $12 r_C + 10 r_H = 50,76$ , so bleibt für die Gruppe  $N_2O$  das Refraktionsäquivalent  $63,40 - 50,76 = 12,64$ . Dieser Betrag ist also erheblich zu hoch für die angenommene Formel. Ähnliche Erhöhungen des Refraktionsäquivalents finden sich aber bei Diazoverbindungen; so kommt Brühl dazu, aus dem optischen Befunde dem Azoxybenzol eine diazoartige Formulierung, etwa  $C_6H_5 - N \equiv N - C_6H_5$  oder  $C_6H_5 - N = N - C_6H_5$

zuzuerteilen, wie auch Bamberger aus rein chemischen Gründen eine derartige Struktur in Betracht gezogen hatte. In ähnlicher Weise ergeben sich nach Brühl<sup>1)</sup> Folgerungen in bezug auf die Konstitution der Alkylnitramine, der Nitrokohlenwasserstoffe, der salpetrigen Säure, der Salpetersäure usw.

In praktischer Beziehung ist auch beim Brechungsexponenten wieder wie beim spezifischen Gewicht die Haupteinteilung dadurch gegeben, daß es sich entweder um feste oder flüssige Substanzen handelt, wobei wieder die Flüssigkeiten die wichtigere Rolle spielen. Von notwendigen Korrekturen ist vor allen Dingen auf die Temperatur zu achten.

Die erste Methode ist diejenige des Minimums der Ablenkung. Sie erfordert aber Prismen und damit erhebliche Quantitäten des flüssigen oder festen Materials. Bei den letzteren kommt noch die Schwierigkeit hinzu, die Prismen in gehöriger Weise zu schneiden. Deshalb findet ein zweites, ebenfalls aus dem Snelliusschen Gesetz hergeleitetes Prinzip eine allgemeinere Anwendung, dasjenige der Totalreflexion, resp. der streifenden Inzidenz. Der große experimentelle Vorteil ist hier der, daß man, wenn nötig, mit dünnen, planparallelen Schichten der Flüssigkeit, oder auch des festen Körpers auskommt, daß also im allgemeinen hier zur Untersuchung ein einziger Tropfen genügt.

### 1. Bestimmung des Brechungsexponenten mit dem Spektrometer aus dem Minimum der Ablenkung.

Von einer monochromatischen Lichtquelle *A* (Abb. 241) (Natriumlicht) aus fällt das Licht auf den Spalt *D* des sog. Collimatorrohrs *S*. In diesem befindet sich eine Linse oder eine Kombination von solchen *c c'*, in bezug auf welche der Spalt die Brennebene bildet. Infolgedessen ist das von jedem einzelnen Punkte des Spaltes ausgehende Strahlenbündel nach dem Durchtritt durch *c c'* parallel gerichtet. Ein jedes dieser Bündel (wir betrachten speziell das Strahlenbündel, das von dem auf der Achse des Collimatorrohres liegenden Punkte des Spaltes ausgeht), fällt auf das gläserne, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Hohlprisma *H*, wird von demselben zweimal gebrochen und gelangt in das Fernrohr *F*, wo es durch eine zweite Linse *d d'* in der Ebene des Fadenkreuzes zu einem Punkte vereinigt wird. Die übrigen Punkte des Spaltes werden vertikal darüber und darunter abgebildet, so daß in der Ebene des Fadenkreuzes ein reelles Bild des Spaltes entsteht. Dieses wird dann durch das Okular *a* wie durch eine Lupe betrachtet. Der Schnittpunkt der Achse

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chemie 25, 640 (1898).

der beiden Rohre bildet den Mittelpunkt  $M$  eines Teilkreises  $T$ . Das Rohr  $F$  ist in der Weise drehbar, daß seine Achse stets nach dessen Mittelpunkt hinweist. Die Lage des ebenfalls drehbaren Prismas ist dadurch charakterisiert, daß es stets ein eingeschriebenes Dreieck eines Kreises bildet, der gleichfalls  $M$  zum Mittelpunkte hat.

Man kann es nun durch Veränderung der Stellung von  $H$  und  $F$  gegen  $S$  dahin bringen, daß der Strahlengang durch das Prisma, wie in der Abbildung gezeichnet, ein symmetrischer wird. In diesem Falle ist, wie hier ohne Beweis mitgeteilt wird, die Ablenkung des Strahles, d. h. der Winkel  $O'MO''$  ein Minimum. Dies gibt ein experimentelles Kriterium für die Herstellung des symmetrischen Strahlenganges.  $H$  befindet sich anfangs in einer beliebigen Lage.

Dann wird, wenn der Spalt etwa mit Natriumlicht beleuchtet wird, ein Beobachter, der sich vor dem Okular befindet, das Fernrohr  $F$  leicht so drehen können, daß das mit Natriumlicht erzeugte Bild des Spaltes auf das Fadenkreuz fällt. Wird dann das Prisma gedreht, so rückt das Bild so, daß der Winkel  $O'MO''$  sich entweder vergrößert oder verkleinert. Wir verschieben nun

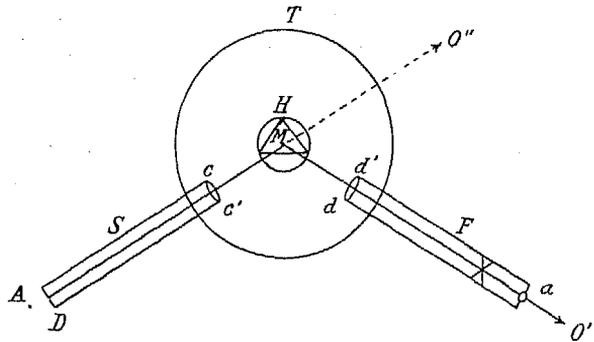


Abbildung 241.  
Bestimmung des Brechungsindex mit dem Spektrometer aus dem Minimum der Ablenkung.

$H$  derart, daß eine Verkleinerung des Winkels eintritt, und kommen schließlich zu einer Stellung, bei welcher jede Drehung von  $H$  nach der einen oder anderen Seite den Winkel  $O'MO''$  vergrößert. Dann befinden wir uns im Minimum der Ablenkung. Der Brechungsindex für die angewandte Lichtart, Natriumlicht, ist dann, wenn  $\alpha$  der brechende Winkel des Prismas,  $\delta$  der Ablenkungswinkel  $O'MO''$  ist, 
$$n = \frac{\sin \frac{1}{2} (\delta + \alpha)}{\sin (\frac{1}{2} \alpha)}$$

Die Methode hat den Vorteil, daß man den Brechungsindex für eine bestimmte Wellenlänge genau erhält und man infolge der räumlichen Trennung der einzelnen Lichtarten durch die Dispersion leicht Bestimmungen für die verschiedenen Wellenlängen ausführen kann. Das ist von Interesse, wenn es sich um Ermittlung der Molekulardispersion handelt. In solchen Fällen dient jetzt häufig neben den Röhren mit verdünnten Gasen die Quecksilberquarzlampe als Lichtquelle, die eine Anzahl außerordentlich charakteristischer und scharfer Linien enthält.

*Beispiel:* Die Berechnungsweise gestaltet sich im speziellen Falle etwa folgendermaßen: Das Prisma sei mit Wasser von  $20^\circ \text{C}$ . gefüllt und habe einen brechenden Winkel  $\alpha = 60^\circ$ . Man stellt z. B. die D-Linie des Natriums ( $\lambda = 589,32 \mu\mu$ ) in das Minimum der Ablenkung und erhält dabei einen Ablenkungswinkel  $\delta = 23^\circ 35' 53''$ . Es muß jetzt sein 
$$n = \frac{\sin \frac{1}{2} (23^\circ 35' 53'' + 60^\circ)}{\sin (30^\circ)}$$
 Führt man die Rechnung logarithmisch durch, so ergibt sich  $n = 1,33304$ . Für

die kürzere, stärker brechbare Wellenlänge der Wasserstofflinie  $H\gamma$  ( $\lambda = 434,07 \mu\mu$ ) findet man  $\delta = 24^\circ 9' 44''$  und berechnet daraus

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2}(24^\circ 9' 44'' + 60^\circ)}{\sin 30^\circ} = 1,34036.$$

## 2. Bestimmung des Brechungsindex mit dem Refraktometer von Pulfrich.

Überwiegend wird bei Versuchen in chemischen Laboratorien zur Bestimmung des Brechungsindex das Prinzip der Totalreflexion benutzt. Am meisten hat sich hier das Refraktometer von Pulfrich eingeführt, welches von der Firma Zeiß in Jena in den Handel gebracht wird. Dieses Instrument benutzt nicht eigentlich die Totalreflexion selbst, sondern die ihr korrespondierende Erscheinung der streifenden Inzidenz, welche zuerst von F. Kohlrausch zu refraktometrischen Zwecken benutzt wurde. Die gemeinsame Grundlage der Erscheinungen der Totalreflexion und der streifenden Inzidenz ist die aus dem Snelliusschen Gesetz folgende Tatsache, daß nicht jeder beliebige Strahl aus dem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium einzudringen vermag. Vielmehr ist dies nicht mehr möglich für Strahlen, die einen gewissen Grenzwert überschreitenden Winkel mit dem Einfallslot bilden. Sie werden vollständig in das optisch dichtere Medium zurückgeworfen, „total reflektiert“. Der dem Einfallslot etwas näher liegende Strahl, der gerade noch in das dünnere Medium einzudringen vermag, zeigt dann, wie man sagt, „streifende Inzidenz“. Tritt umgekehrt Licht aus dem optisch dünneren in das dichtere Medium, so kann wegen der Umkehrbarkeit des Weges eines Lichtstrahls sich unter den eindringenden Strahlen keiner befinden, dessen Winkel mit dem Lote einen bestimmten, unter  $90^\circ$  liegenden Betrag überschreitet. Das ist selbst für diejenigen Strahlen nicht möglich, welche ihrerseits im optisch dünneren Medium mit dem Einfallslot einen Winkel von vollen  $90^\circ$  bilden. Nun ist nach dem Snelliusschen Gesetz allgemein  $\frac{\sin \phi}{\sin \varphi} = \frac{n}{N}$ , wobei  $\phi$  der Brechungswinkel,  $\varphi$  der Einfallswinkel,  $n$  der Brechungsindex des ersten Mediums gegen das Vakuum,  $N$  derjenige des zweiten Mediums gegen das Vakuum ist. Seinen größten Wert erreicht  $\sin \phi$  und damit auch  $\phi$  offenbar für den Maximalwert von  $\sin \varphi$ , also für  $\varphi = 90^\circ$ . Dann wird  $\sin \phi = \frac{n}{N}$  und  $\phi_{\max} = \arcsin \frac{n}{N}$ .

Ein massiver Glaszylinder  $G$  (Abb. 242) aus optisch dichtem Glase (Brechungsindex  $N$ ), über welchem sich ein Hohlzylinder aus Glas befindet, sei in der so entstehenden Höhlung  $F$  mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, deren Brechungsindex  $n$  kleiner als der des massiven Zylinders  $G$  ist, gefüllt. In  $L$  befindet sich eine Lichtquelle (im einfachsten Falle einfarbiges Natriumlicht), deren Strahlen die Flüssigkeit in  $F$  erfüllen. Dann kann von allen Strahlen, welche von  $F$  nach  $G$  gelangen, kein einziger mit dem Lote  $I$  einen größeren Winkel bilden als  $\phi_{\max}$ . Visiert man nun mit einem Fernrohr auf die Mitte  $M$  des Gefäßbodens, so wird dann Licht in dasselbe gelangen

können, wenn der Winkel der Fernrohrachse gegen  $l$  kleiner ist als  $\varphi_{\max}$ , oder vielmehr als der Winkel  $(90^\circ - \alpha)$ , welchen der Strahl  $p$  nach nochmaliger Brechung an dem Rande des Vollzylinders mit  $l$  bildet. Führt man also das Fernrohr um eine horizontale Achse herum, so wird bei einem bestimmten Winkel das bis dahin beleuchtete Gesichtsfeld sich verdunkeln, und es ist leicht, das Fadenkreuz des Fernrohrs auf die Grenze von Hell und Dunkel einzustellen. Nun ist nach dem Snelliusschen Ge-

setz:  $\frac{\sin \alpha}{\sin (90^\circ - \varphi_{\max})}$  und nach dem früheren im Falle

der streifenden Inzidenz:  $\sin \varphi_{\max} = \frac{n}{N}$ , also nach Eli-

mination von  $\varphi_{\max}$ :  $n = \sqrt{N^2 - \sin^2 \alpha}$ . Eine dem Apparat beigegebene Tabelle erspart die jedesmalige Ausrechnung von  $n$  aus dem am Teilkreise des Instrumentes abgelesenen Winkel  $\alpha$ .

Man sieht, daß zur Ausführung der Methode nur außerordentlich geringe Flüssigkeitsmengen gehören, da eben nur der Boden des Gefäßes  $F$  mit Flüssigkeit bedeckt zu sein braucht, während wir bei dem spektrometrischen Verfahren ein prismatisches Gefäß von erheblicher Ausdehnung füllen müssen. Abbildung 243 zeigt ein von der Firma Carl Zeiß<sup>1)</sup> ausgeführtes Modell des Pulfrichschen Refraktometers. Durch das Reflexionsprisma  $N$  wird hier das Licht der in der Abbildung vor dem Apparat aufgestellten Natriumflamme auf die Grenzfläche des Glaskörpers  $L$  geworfen, oder auch, nach Ausschaltung von  $N$ , durch Drehung seines Griffes um die Achse  $M$ , das mit Hilfe des Kondensators  $P$  konzentrierte Licht der Geißlerschen Wasserstoffröhre  $Q$ . Die doppelte Beleuchtung ist hier erforderlich, weil das Instrument außer zur Bestimmung der Brechung für eine einzige Wellenlänge auch zur Bestimmung der Dispersion, des Brechungsunterschiedes für verschiedene Wellenlängen, dienen soll. Das Fernrohr  $EF$ , in welchem die Grenze der streifenden Inzidenz zur Beobachtung gelangt, liegt hier mit seiner Achse senkrecht zur Ebene  $LNP$ , und zwar ist durch geeignete Vorrichtungen für eine entsprechende Ablenkung der Strahlen gesorgt. Der Vorteil der Einrichtung ist der, daß man bei der eigentlichen

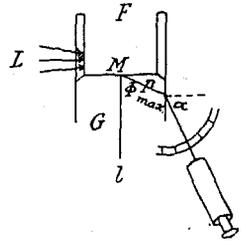


Abbildung 242. Bestimmung des Brechungsindex mit dem Refraktometer v. Pulfrich (schematische Darstellung).

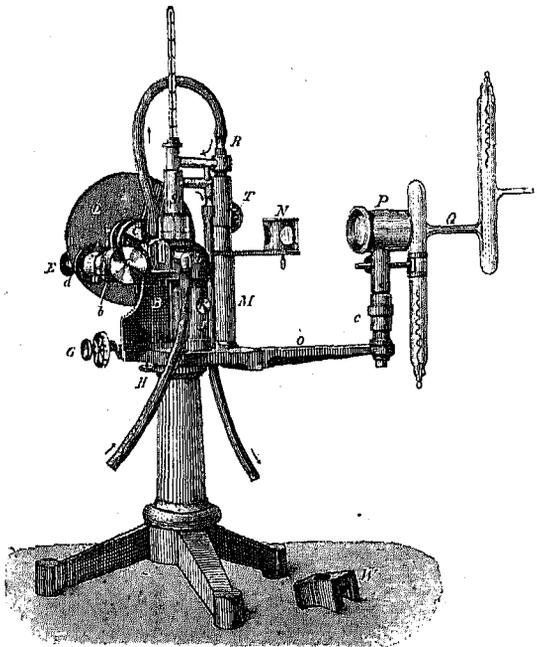


Abbildung 243. Refraktometer nach Pulfrich.

<sup>1)</sup> Derselben bin ich für freundliche Überlassung der Klisches dieser und der folgenden Abbildungen 244 und 245 zu Dank verpflichtet.

Beobachtung stets nur in horizontaler Richtung zu blicken braucht. Ein Thermometer kontrolliert die Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit, und hier, bei dem komplizierteren Modelle, sorgt eine Heizvorrichtung für die Veränderlichkeit der Temperatur, wobei allerdings auch auf die Änderung des Brechungsexponenten des Glases Rücksicht genommen werden muß. Geheizt wird mit Hilfe eines durch die fliegenden Pfeile in der Abbildung gekennzeichneten Warmwasser- oder Dampfstroms, je nach der gewünschten Temperatur. Feste Körper kann man nach Leblanc<sup>1)</sup> mit dem Apparat in einer Weise untersuchen, die der Anwendung der Schwebemethode bei Ermittlung des spezifischen Gewichts im Prinzip sehr ähnlich ist. Ein pulverförmiger Körper wird mit einem Gemisch zweier Flüssigkeiten angerieben, deren Brechungsexponenten oberhalb und unterhalb des seinigen liegen. Dann wird im allgemeinen, solange der Brechungsexponent des Gemisches von dem des festen Körpers verschieden ist, keine scharfe Grenze im Fernrohr zu erhalten sein. Erst wenn das Gemisch gerade den Brechungsexponenten des Körpers hat, ist die ganze Mischung optisch homogen und liefert dann wieder eine scharfe, für den Brechungsexponenten charakteristische Grenze. Als Komponenten für die Flüssigkeitsgemische verwandte Leblanc Alkohl, Äther, Aceton, Benzol, Toluol und Bromnaphthalin.

*Beispiel:* Der Hohlzylinder  $F$  sei bei  $11,2^\circ$  mit Anilin gefüllt und werde mit Natriumlicht der D-Linie bestrahlt. Man liest bei Einstellung des Fadenzentrums auf die Grenze von Hell und Dunkel am Teilkreis den Winkel  $\alpha = 18^\circ 22' 3''$  ab. Da für Natriumlicht der Brechungsexponent des Vollzylinders etwa  $N = 1,62165$  ist (das ist der Fall bei einer von der Firma C. Zeiß gelieferten Glassorte), so hat man  $n_D = \sqrt{1,62165^2 - \sin^2 \alpha}$ . Nun ist hier  $\sin^2 \alpha = 0,09929$ , also  $n_D = \sqrt{1,62165^2 - 0,09929} = 1,59073$ . Diese Rechnung ist indes, wie erwähnt, infolge der dem Apparate beigegebenen Tabelle im allgemeinen nicht erforderlich.

### 3. Das Eintauchrefraktometer.

Das auf Seite 300 dieses Abschnittes beschriebene Prinzip der streifenden Inzidenz hat noch in einer anderen Form bei dem in neuerer Zeit viel gebrauchten „Eintauchrefraktometer“ der Firma Zeiß<sup>2)</sup> eine Verwendung gefunden. Die Wirkungsweise des Instrumentes ist in Abbildung 244 dargestellt. In ein Becherglas  $B$ , welches mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist, taucht der oben abgeschrägte Körper  $P$  eines Zylinders aus optisch schwerem Glase. Das mit Hilfe des Spiegels  $S$  hingeworfene Licht des hellen Himmels oder einer Lampe kann selbst bei streifender Inzidenz nicht weiter vom Lote weggebrochen werden, als dies nach dem früheren das Verhältnis der Brechungsexponenten von Glas und Flüssigkeit gestattet. Die an der Grenzfläche des Prismas gebrochenen Strahlen gelangen in den Tubus eines Fernrohres. Hier werden alle Strahlen eines jeden Parallelstrahlenbündels durch das Objektiv  $Ob$  in einem Punkte der Ebene des reellen Bildes  $Sk$  vereinigt, und das der streifenden Inzidenz entsprechende Bündel, das in der Abbildung durch die gestrichelten Linien angedeutet ist, wird mit seinem Bildpunkte resp. seiner Bildlinie die helle Zone

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem., 10, 433 (1892).

<sup>2)</sup> Pulfrich, Z. Ang. (1899), S. 1186 ff.

in der Bildebene  $Sk$  abgrenzen. In dieser befindet sich eine Skala, die bei Betrachtung der Grenzlinie durch das Okular  $Ok$  eine zahlenmäßige Fixierung von deren Lage gestattet. Auch hier wird dem Instrument eine Tabelle beigegeben, welche die Umrechnung der Skalenteile in Brechungsexponenten gestattet. Man sieht, daß bei dieser Methode größere Quantitäten Flüssigkeit gebraucht werden, um eben das Becherglas  $B$  zu füllen und daß sie ohne besondere Modifikationen daher nicht zur Untersuchung von Körpern brauchbar ist, die in kleiner Menge vorliegen. Dafür aber bietet sie den Vorteil besonderer Einfachheit. Das Instrument ist nicht umfangreicher als ein Aräometer und ebenso leicht transportabel. Man hat wie bei diesen nur nötig, es einfach in die Flüssigkeit einzutauchen, und es ist nach dem Abspülen und Trocknen der Prismen- und Zylinderfläche sogleich wieder gebrauchsfertig. Es entspricht daher auch in seinem Anwendungsbereich dem Aräometer und verhält sich in der Be-

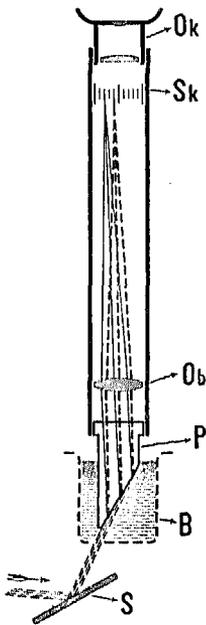


Abbildung 244.

Prinzip des Eintauchrefraktometers.

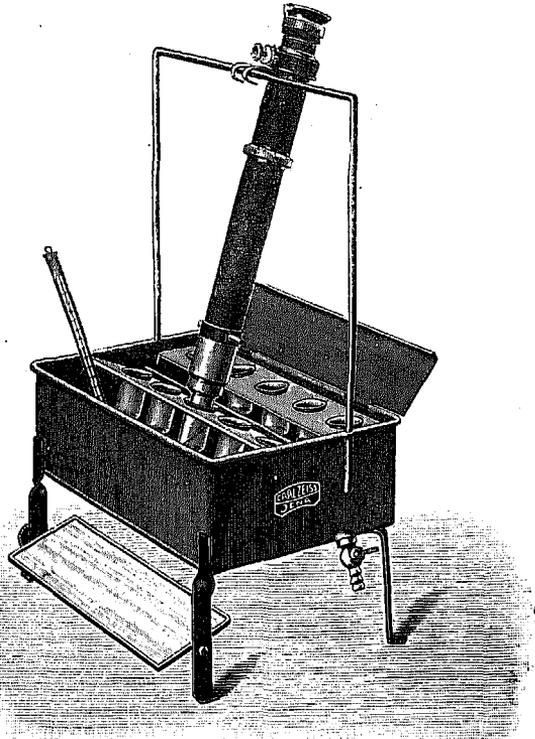


Abbildung 245. Eintauchrefraktometer.

ziehung zu diesem etwa wie das vorher beschriebene Pulfrichsche Refraktometer zum Pyknometer. Die beiden letztgenannten Apparate dienen zur Untersuchung kleiner Mengen auf verhältnismäßig komplizierte Weise, die beiden ersteren zur Untersuchung größerer Quantitäten nach einem einfacheren Verfahren; wie dabei das Aräometer in erster Linie zu analytischen Zwecken, Konzentrationsbestimmung usw. dient, so auch das Eintauchrefraktometer.

Auf organischem Gebiete sind es hauptsächlich Untersuchungen im Brauerei- und Brennereibetriebe, für die die Methode in Betracht kommt. An sich ist die Bestimmung des Brechungsexponenten nur geeignet, eine Mischung zweier Substanzen zu analysieren, da

nur so der Brechungsindex eindeutig definiert ist. Aber auch bei Mischungen dreier Substanzen kommt man zum Ziele, indem man eine zweite unabhängige Größe, des spez. Gew., neben dem Brechungsexponenten bestimmt und die Abhängigkeit beider Größen von den Konzentrationen aller drei Komponenten ein für allemal ermittelt. In dieser Weise ist die Bestimmung des Brechungsexponenten und des spez. Gew. zu einem analytischen Verfahren bei der Untersuchung des Alkohol- und Extraktgehaltes im Biere von E. Ackermann<sup>1)</sup> ausgearbeitet worden, nachdem H. Tornøe<sup>2)</sup> den Zusammenhang zwischen Extraktgehalt, Alkoholgehalt, spez. Gew. und Brechungsindex mathematisch formuliert hatte.

Für derartige Untersuchungen ist häufig die Analyse einer ganzen Reihe von Lösungen erforderlich, und es sind deshalb die Bechergläser batterieartig in einem Blechkasten montiert (Abb. 245). Das Licht wird durch den Spiegel und den durchsichtigen Boden des Behälters in die einzelnen Gläser geworfen; das Fernrohr ist mit Hilfe von Haken auf einem Rahmen verschiebbar und kann so leicht in die einzelnen Gläser eingesetzt werden.

*Beispiel:* Es sei z. B. der Prozentgehalt einer wäßrigen Milchsäurelösung zu bestimmen. Die abgelesene Grenze der hellen Zone im Instrument liege beim Skalenteil 50,75. In einer beigegebenen Tabelle, welche die Skalenteile direkt mit den Prozentgehalten der betreffenden Lösung in Verbindung setzt, findet man, daß der Skalenteil 50 11,38 Volumprozenten, derjenige von 51 hingegen 11,71 Volumprozenten entspricht. Die Interpolation ergibt für den abgelesenen Wert 11,63 Volumprocente.

---

<sup>1)</sup> Ackermann, Zeitschrift f. d. gesamte Brauwesen 28, 33 (1905).

<sup>2)</sup> Siehe die eben zitierte Arbeit von E. Ackermann, 33.

# Erkennung und Bestimmung der Fluoreszenz organischer Verbindungen

bearbeitet von

**Dr. A. Byk,**

Privatdozenten der Technischen Hochschule und der Universität Berlin.

(Mit 5 Abbildungen).

Unter Fluoreszenz versteht man die Fähigkeit gewisser Körper, unter dem Einfluß der Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlänge nach allen Richtungen Licht von einer Wellenlänge auszusenden, die im allgemeinen von der des auffallenden verschieden ist. Es handelt sich also bei dem Vorgang der Fluoreszenz um Umwandlung einer Lichtart in eine andere durch einen intramolekularen Prozeß. Im allgemeinen sind es nur recht komplizierte organische Moleküle, welche diese besondere Fähigkeit der Fluoreszenz besitzen. Dies setzt die Erscheinung in Gegensatz zur Absorption, die universell verbreitet ist, wovon man sich überzeugen kann, wenn man das ultraviolette und ultrarote Spektralgebiet mit in Betracht zieht. Von der nahe verwandten Erscheinung der Phosphoreszenz unterscheidet sich die Fluoreszenz dadurch, daß bei ihr das ausgesandte Licht merklich momentan mit dem Aufhören der Bestrahlung erlischt, während es bei der Phosphoreszenz unter Umständen noch stundenlang andauert.

Aus den angedeuteten Eigentümlichkeiten der Erscheinung ergeben sich nun auch die Methoden zu ihrer Erkennung und Bestimmung. Während man bei der Phosphoreszenz den zu untersuchenden Körper nach der Exposition in einen dunklen Raum bringen und dort ungestört durch das erregende Licht beobachten kann, ist das bei der Fluoreszenz nicht möglich, weil eben die Erscheinung mit dem erregenden Lichte sogleich verschwindet. Man muß also in der Lage sein, erregendes und erregtes Licht irgendwie räumlich voneinander zu trennen.

Dies geschieht nun in einfachster Weise dadurch, daß man von der zuvor genannten Eigenschaft Gebrauch macht, wonach das Fluoreszenzlicht nicht etwa nur in Richtung des einfallenden Strahles ausgesandt wird, sondern nach allen Richtungen gleichmäßig ausstrahlt. Betrachtet man (Abb. 246) also eine fluoreszierende Lösung in einem Reagenzglase, etwa eine wässrige Lösung von Chininsulfat oder eine alkoholische Chlorophylllösung, auf welche das Licht von vorn in horizontaler Richtung auffällt, von ihrer horizontalen Oberfläche

her, so wird in das Auge  $a$  des Beschauers von dem einfallenden Lichtstrahl  $p$  kaum etwas gelangen; wohl aber wird es das erregte, nach allen Richtungen sich ausbreitende Fluoreszenzlicht bemerken. Ist dieses nun wie im Falle des Chininsulfates blau, so sieht der Beschauer von oben her einen bläulichen Schimmer in der sonst farblosen Lösung. Bei Chlorophylllösungen, welche rot fluoreszieren, zeigt sich ein intensiv roter Schimmer. Blicken wir hingegen durch das Gefäß hindurch dem einfallenden Lichtstrahl entgegen, so wird zwar immer noch das Fluoreszenzlicht in unser Auge gelangen, aber gleichzeitig auch das erregende Licht, dessen Farbe bei Anwendung von Sonnenlicht aus Weiß besteht, von dem sich die in der Lösung absorbierten Wellenlängen subtrahieren. Da das einfallende Licht viel intensiver als das Fluoreszenzlicht ist, so kommt dieses neben jenem nicht zur Geltung, und wir sehen deshalb im durchfallenden Lichte die Lösung von Chininsulfat weiß, resp. farblos, die Lösung des Chlorophylls entsprechend seiner Absorption grün. Dies ist die einfachste Methode zur Beobachtung der Fluoreszenzerscheinungen, die auch zu ihrer Entdeckung geführt hat und mit deren Hilfe man bei stark fluoreszierenden Körpern sie auch immer noch in jedem einzelnen Falle auffinden kann.

Aber das Verfahren ist wesentlicher Verfeinerungen fähig, die auch gestatten, einen außerordentlich viel schwächeren Grad der Fluoreszenz zu erkennen. Die erste dieser Verfeinerungen ist von Brewster angegeben worden und besteht

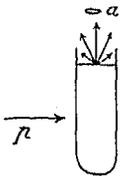


Abbildung 246.  
Beobachtung der Fluoreszenz am Oberflächenschimmer.

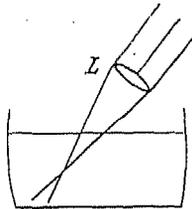


Abbildung 247.  
Fluoreszierender Flüssigkeitskegel.

in der Verwendung einer Sammellinse. Bricht man durch eine Linse  $L$  das parallele Sonnenstrahlenbündel zu einem Lichtkegel zusammen (Abb. 247), so wird nur derjenige Raum innerhalb der Flüssigkeit, der in diesem Kegel enthalten ist, von dem erregenden Lichte getroffen und strahlt so das Fluoreszenzlicht aus. Dieser selbstleuchtende Kegel ist mit weitaus größerer Deutlichkeit von der Seite her zu erkennen als der Oberflächenschimmer bei der ursprünglichen Methode.

Diese Beobachtungsweisen machen im wesentlichen Gebrauch von der geometrischen Eigentümlichkeit des Fluoreszenzlichtes, daß es nach allen Seiten ausgestrahlt wird und sich hierin von dem sich nur in einer bestimmten Richtung ausbreitenden erregenden Licht unterscheidet. Es stellt von diesem Standpunkte gewissermaßen eine Beugungserscheinung dar.

Eine Reihe anderer Verfeinerungen der Methode gründen sich auf die vorher angeführte Eigentümlichkeit des Fluoreszenzlichtes, daß es in seiner spektralen Verteilung im allgemeinen von derjenigen des erregenden Lichtes verschieden ist. Es sind vorzugsweise die blauen und violetten Strahlen des Spektrums, dieselben, die auch für die photochemische Wirkung in Betracht kommen, welche imstande sind, Fluoreszenz zu erregen. Das erzeugte Spektrum aber enthält vielfach auch Licht größerer Wellenlänge. Wenn man also den Versuch von Brewster in der Weise wiederholt, daß man zwischen die Sonne und die Linse ein blaues Glas einschaltet, d. h. etwa in einem dunklen Zimmer arbeitet, in welchem eine nach der Sonne gerichtete kleine Öffnung in der Wand durch ein blaues Glas verschlossen ist, so wird das durchdringende Licht nach wie vor imstande sein, den roten Licht-

kegel in dem mit Chlorophyll gefüllten Gefäße in hellem Glanze erstrahlen zu lassen. Das an Grün und überhaupt an langwelligen Strahlen durch das Glas arm gemachte Sonnenlicht aber wird den übrigen Teil der Flüssigkeit für einen von der Seite (nicht in Richtung der einfallenden Strahlen) blickenden Beschauer nur schwach erhellen. Daß man unter diesen Umständen von dem einfallenden Lichte überhaupt irgend etwas sieht, kommt daher, daß keine Flüssigkeit völlig optisch leer ist, also stets einen Teil des Lichtes in der Wellenlänge unverändert durch Beugung nach allen Richtungen zerstreut, ein Umstand, der in der Ultramikroskopie nutzbar gemacht wird. Der Effekt also ist, daß sich der Fluoreszenzkegel von seiner dunklen Umgebung deutlicher abheben wird, und daher lassen sich auch so noch schwächere Spuren von Fluoreszenz erkennen. Das Verfahren ist zuerst von Stokes benutzt worden.

Eine Variation des erregenden Lichtes ist aber nicht nur durch Absorption gewisser Strahlengattungen möglich, sondern auch dadurch, daß man von vornherein eine geeignete spektrale Verteilung der Emission, also zweckmäßige Lichtquellen, anwendet. Da es nun hauptsächlich die kurzwelligen Strahlen des sichtbaren Spektrums und die ultravioletten sind, welche im allgemeinen die Fluoreszenz erregen, so wird man bei neuen Körpern, bei denen man etwas näheres über die Natur des erregenden Lichtes und des erregten Fluoreszenzlichtes noch nicht weiß, vor allem Lichtquellen anwenden, die reich an kurzwelligen Strahlen sind. Als solche empfehlen sich zur Entdeckung der Fluoreszenz das elektrische Bogenlicht, die Flammen des brennenden Schwefels und des Schwefelkohlenstoffs.

An die Aufgabe, die Fluoreszenz qualitativ zu erkennen, schließt sich die kompliziertere an, die Natur des erregten Fluoreszenzlichtes des näheren aufzuklären. Allgemein ist die Aufgabe so zu stellen: Welche Wellenlängen werden durch irgendeine Wellenlänge des erregenden Spektrums hervorgerufen, und zwar ist diese Frage für jede Wellenlänge des erregenden Lichts, durch das ganze Spektrum hindurch, im allgemeinen auch mit Einschluß des Ultraviolett zu beantworten.

Die Antwort auf diese Frage wird nun in experimenteller Beziehung in dreierlei Weise gegeben.

Man kann erstens, ohne die Art der Wirkung der einzelnen erregenden Strahlen zu unterscheiden, lediglich das entstehende Fluoreszenzlicht spektral zerlegen. Man kann zweitens zusehen, welche Strahlen des spektral zerlegten erregenden Spektrums (im einfachsten Falle des kontinuierlichen Sonnenspektrums) Veranlassung zur Fluoreszenz geben, ohne auf spektrale Verteilung dieser Fluoreszenz im einzelnen einzugehen; man kann endlich drittens in vollständiger Weise erregendes und erregtes Spektrum gleichzeitig zerlegen, was mit Hilfe der Methode der gekreuzten Spektra möglich ist.

I. Zur ausschließlichen Untersuchung des erregten Fluoreszenzlichtes bringt man vor den Spalt eines Spektralapparates oder auch eines Spektrographen die zu untersuchende Substanz in einer planparallelen Kuvette (Abbildung 248). Ein Spektro-

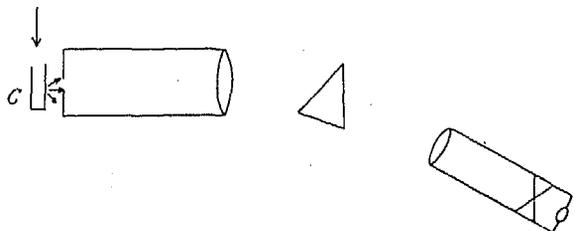


Abbildung 248. Untersuchung des erregten Fluoreszenzlichtes.

graph ist ein Spektralapparat, in welchem sich in der Ebene des Fadenkreuzes, in welcher das reelle Bild des Spektrums entsteht, eine photographische Schicht befindet. Da diese auch für das Gebiet unter  $400 \mu\mu$  empfindlich ist, so gibt dies die Möglichkeit, Fluoreszenz noch wahrzunehmen, wo die erregten Strahlen bei der Betrachtung mit dem Auge im gewöhnlichen Spektralapparat nicht mehr zur Beobachtung gelangen. Man läßt (Abb. 248) von oben, also senkrecht zur Achse des Kollimatorrohres, das erregende Licht in die Kuvette *C* fallen. Von diesem kann bei dieser Anordnung nichts oder doch nur Spuren in den Spektrographen gelangen.

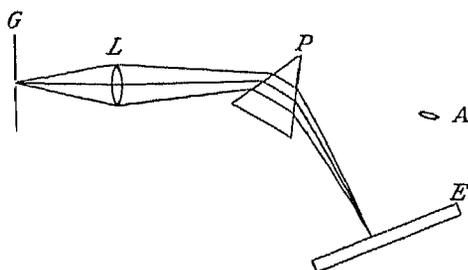


Abbildung 240. Untersuchung des Fluoreszenz erregenden Lichtes.

Hingegen wird der Spalt *S* von dem erregten Fluoreszenzlicht voll beleuchtet, und das dahinter befindliche Gitter oder Prisma zerlegt dieses Licht spektral, so daß beim Spektralapparat dem Auge des Beschauers, beim Spektrographen auf der photographischen Platte sich das Bild der spektralen Verteilung des erregten Fluoreszenzlichtes darbietet. Diese Methode ist in neuerer Zeit von Stark<sup>1)</sup> bei Untersuchung der Fluoreszenz

verschiedener in der Photographie als Sensibilisatoren gebrauchter organischer Farbstoffe und einer Anzahl von Kohlenwasserstoffen<sup>2)</sup>, Benzol, Naphthalin, Anthracen usw., verwandt worden.

*Beispiel:* 0,02 g Anthracen wurden in 50 cem Äthylalkohol gelöst, in die Kuvette gefüllt und beleuchtet. Auf der Platte des Spektrographen entstanden vier Bänder von Lichteindruck zwischen den Wellenlängen 380 und  $450 \mu\mu$ . Bei Naphthalin, wo gleiche Menge von Substanz und Lösungsmittel benutzt wurde, erhielt er neun Bänder zwischen 314 und  $357 \mu\mu$ , bei Benzol vier Bänder zwischen 268 und  $310 \mu\mu$ .

2. Zur Analyse des erregenden Lichtes ohne Zerlegung des erregten Lichtes, also zur Beantwortung der Frage, durch welche Wellenlängen überhaupt Fluoreszenz hervorgerufen wird, dient folgendes Verfahren. Ein Spalt *G* (Abb. 249) wird mit Sonnenlicht beleuchtet und dasselbe durch die Linse *L* und das Prisma *P* in der Weise zerlegt und gebrochen, daß in der Ebene *E* ein reelles Spektrum entsteht. Anstatt dasselbe aber hier auf Papier aufzufangen, wie man das bei dem spektralanalytischen Grundversuch tut, wird in die Ebene *E* die vordere Fläche eines planparallelen Gefäßes mit der fluoreszierenden Substanz gebracht, die nun an den verschiedenen Stellen des Spektrums einem von vorn auf die Kuvette blickenden Auge *A* das entstehende Fluoreszenzlicht zeigt. Von dem durchgehenden erregenden Spektrum ist nicht viel zu sehen, so daß die Stellen, an welchen keine Fluoreszenz auftritt, nahezu vollkommen dunkel erscheinen. Da man mit Hilfe eines Sonnenspektrums und der Fraunhoferschen Linien die Lage der einzelnen Wellenlängen auswerten kann, so gibt das die Möglichkeit, die einzelnen Spektralbezirke nach ihrer absoluten Wellenlänge zu fixieren. So zeigt sich bei dieser Methode etwa bei Untersuchung des Chlorophylls mit Anwendung von Sonnenlicht zur Beleuchtung, daß eine helle Fluo-

<sup>1)</sup> Physikal. Zeitschr. 8, 248 (1907).

<sup>2)</sup> Ebenda S. 250.

reszenz am langwelligen Ende nur zwischen den Linien *C* und *D* auftritt (656  $\mu\mu$ —589  $\mu\mu$ ), am kurzwelligen hingegen erst etwa bei der Linie *F* (486  $\mu\mu$ ) beginnt, um sich weit über die Grenze des Sichtbaren ins Ultraviolett hinein fortzusetzen.

3. Die beiden eben angeführten Methoden erscheinen in derjenigen der gekreuzten Prismen miteinander vereinigt. Ein Prisma mit vertikaler brechender Kante gibt ein horizontales Spektrum, das, wenn man zur Zerlegung Sonnenlicht angewandt hat, von den dunklen Fraunhoferschen Linien durchsetzt ist. Betrachtet man ein solches Spektrum durch ein zweites Prisma mit horizontaler brechender Kante, so werden jetzt die einzelnen Farben entsprechend dem Grade ihrer Brechbarkeit in vertikaler Richtung abgelenkt, so daß, wenn der Gang der Dispersion in beiden Prismen derselbe ist, man ein Spektrum erhält, welches unter  $45^\circ$  gegen die Horizontale geneigt ist (Spektrum *RS*, Abb. 250). Das ist aber nur der Fall, wenn man das erste Spektrum auf einem absolut nicht fluoreszierenden oder absorbierenden Körper wie weißes Porzellan auffängt. Läßt man das erste Spektrum hingegen auf eine fluoreszierende Schicht, etwa Kurkumapapier, fallen, so entsteht nach der zweiten Brechung neben dem erwähnten Spektrum noch ein zweites eigentümliches Spektralband *TU* (Abb. 250), welches der Fluoreszenz seinen Ursprung verdankt. Nach dem obigen befindet sich nämlich, wenn das erste Spektrum auf einer fluoreszierenden Schicht aufgefangen wird, an jeder bestimmten durch eine Fraunhofersche Linie markierten Stelle des Spektrums nicht nur Licht der dadurch charakterisierten Wellenlänge, sondern zugleich auch das durch diese Wellenlänge erregte Fluoreszenzlicht, welches im allgemeinen aus einem kontinuierlichen Spektralbande besteht. Bei der blauen Linie *G* tritt nun etwa bei Anwendung von Kurkumapapier eine grünliche Färbung auf, die rote, gelbe, blaue und grüne Strahlen enthält. Die roten, gelben und grünen werden aber durch das zweite Prisma schwächer abgelenkt werden als der blaue Strahl *G*, und es wird sich daher oberhalb der blauen Linie *G* des unteren normalen Spektrums in vertikaler Richtung noch ein Streifen nach oben ziehen, welcher an seinem oberen Ende rot gefärbt ist und dessen Färbung allmählich nach unten in gelb, grün und blau übergeht. Das gleiche gilt für alle Teile des ersten Spektrums *PQ*, an welchen der grüne Fluoreszenzschimmer auftritt, bei Kurkumapapier für alle Strahlen, deren Wellenlängen kürzer sind als diejenige von *F*. So besteht also schließlich das durch gekreuzte Prismen herausgehobene Fluoreszenzspektrum aus breiten, einfarbigen, übereinander befindlichen horizontalen Banden verschiedener Farbe, welche in ihrer Gesamtheit in vertikaler Richtung von den Fraunhoferschen Linien durchzogen werden.

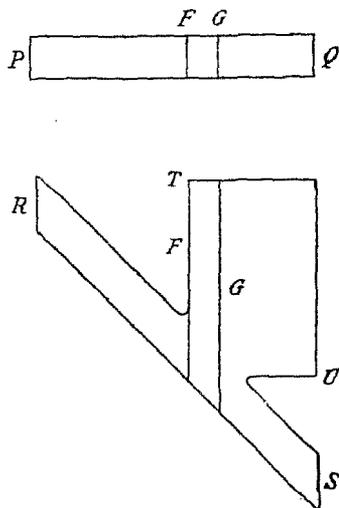


Abbildung 250.  
Untersuchung der Fluoreszenz mit Hilfe  
von gekreuzten Prismen.

Diese Erscheinung ist ungemein charakteristisch und wird noch deutlicher im Falle der Anwendung einer fluoreszierenden Lösung zum Auffangen

des ersten Spektrums, weil dann das durch Reflexion hervorgerufene normale Spektrum *RS* nahezu vollständig wegfällt. Das ganze Verfahren stellt nun einerseits eine sehr feine Methode zum qualitativen Nachweis der Fluoreszenz durch das Auftreten einer besonderen Art von Spektrum dar. Andererseits aber gibt es auch einen vollständigen Überblick über die Abhängigkeit der Beschaffenheit des Fluoreszenzlichtes von der Wellenlänge des erregenden Lichtes. Denn unterhalb jeder einzelnen Wellenlänge des ersten horizontalen Spektrums, jeder Fraunhoferschen Linie, befindet sich in Abbildung 250 in vertikaler Richtung auseinandergezogen, das ganze zugehörige Fluoreszenzspektrum mit seinen charakteristischen Spektralfarben und deren Intensitätsverteilung.



# Einwirkung des Lichtes auf organische Stoffe

bearbeitet von

**Dr. A. Byk,**

Privatdozenten der Technischen Hochschule und der Universität Berlin.

(Mit einer Abbildung.)

Bei der Einwirkung des Lichtes auf organische Stoffe hat man hinsichtlich der Methodik zwischen den Anordnungen in optischer Beziehung zu unterscheiden, die zur geeigneten Beleuchtung des Systems dienen und zwischen den physikalisch-chemischen Bedingungen der Substanz, die dem Lichte ausgesetzt werden soll. Dabin gehört Lösungsmittel, Druck, Temperatur usw. Da die bisherigen Versuche überwiegend qualitativer Natur sind, so spielen Meßmethoden sowohl in bezug auf die Intensität des angewandten Lichtes und dessen spektrale Verteilung wie in bezug auf die erreichten chemischen Wirkungen eine verhältnismäßig geringe Rolle.

Als Lichtquelle dient am bequemsten und von alters her bei den meisten, namentlich länger ausgedehnten Versuchen das Sonnenlicht. Mit ihm sind beispielsweise die zahlreichen Versuche von Ciamician und Silber<sup>1)</sup> über die gegenseitige Oxydation organischer Verbindungen im Lichte, (z. B. Chinon + Alkohol = Hydrochinon + Aldehyd) ausgeführt worden. Statt des Sonnenlichtes wird auch häufig, namentlich, wenn es nicht so sehr auf die Zeitdauer des Versuches ankommt, das zerstreute Tageslicht gebraucht. Man hat dabei den Vorteil, daß eine merkliche Temperaturerhöhung der Substanz nicht zu befürchten ist, die zur Verwechslung von Licht- und Wärmeeffekten Veranlassung geben könnte.

Als intensivste künstliche Lichtquelle kommt im Laboratorium die Kohlenbogenlampe in Betracht, besonders in solchen Fällen, wo man ein auch an ultra-violetten Strahlen reiches Licht benötigt. Man entfernt dabei zweckmäßig die übliche Glasglocke, weil das Glas die kürzeren ultra-violetten Wellen (etwa unter  $330 \mu\mu$ ) sehr stark absorbiert. Auch hier kann die gleichzeitige Erwärmung des Untersuchungsmaterials irreführen. Um deren Wirkung auszuschalten, verfährt man am einfachsten so, daß man die Temperaturerhöhung

---

<sup>1)</sup> Bl. [4] 3, 1 (1908).

der Lösung feststellt und gleichzeitig im Dunkeln einen Versuch vornimmt, bei dem die Substanz auf die gleiche Temperatur erwärmt wird.

Weiterhin hat sich in neuerer Zeit in die Laboratoriumspraxis vielfach die Quecksilberlampe eingeführt, die ein ebenfalls sehr beträchtliches violettes und ultra-violettes Spektrum entsendet und sich vor der Bogenlampe durch einen höheren Grad von Konstanz der Strahlungsintensität auszeichnet, ein Umstand, der namentlich für quantitative Untersuchungen von Bedeutung ist. Auch hat sie vor der Bogenlampe den Vorteil, daß ihr Spektrum aus scharfen Linien besteht, im Gegensatz zu deren kontinuierlichem Spektrum. Daher ist man imstande, durch Anwendung geeigneter Filter eine einzige Wellenlänge aus dem Emissionsspektrum herauszublenzen und deren schärfer definierte photochemische Wirkung für sich zu beobachten. Die Quecksilberlampe besteht aus einem evakuierten Glas- oder Quarzgefäß, in welchem Quecksilberdampf durch einen elektrischen Gleichstrom zum Leuchten gebracht wird. Am vollständigsten wird dieses Licht von einem Quarzmantel hindurchgelassen, aber auch ein dünner Glasmantel, namentlich aus dem sogenannten Uviolglas, einer besonders ultraviolett-durchlässigen Glassorte, wie er bei größeren Lampen gebraucht wird, läßt die meisten Strahlen hindurch, wenn es nicht gerade auf außerordentlich kurzwelliges Licht ankommt.

Andere Lichtquellen, wie die Nernstlampe, Auerbrenner usw. sind bei den hochempfindlichen Silbersalzen namentlich zu spektralanalytisch-photochemischen Untersuchungen verwandt worden, kommen für die relativ wenig empfindlichen organischen Verbindungen aber kaum in Betracht. So gelang es beispielsweise Sachs und Hilpert<sup>1)</sup> nicht, organische Nitroverbindungen durch Nernstlicht zu reduzieren, während die Heräus'sche Bogenlampe aus Quarzglas dem Sonnenlichte in ihrer Wirkung nicht viel nachstand.

Bei einer genaueren Untersuchung ist es erforderlich, die einzelnen Farben einer Lichtquelle in ihrer Wirkung voneinander zu unterscheiden. Das geschieht entweder durch spektral-analytische Zerlegung mit Hilfe des Prismas bzw. Gitters oder durch Absorption der nicht gewünschten Farben mit Hilfe gefärbter Gläser oder gefärbter Lösungen. Auf die erstgenannte Art arbeitet man gewöhnlich nur dann, wenn es auf eine möglichst sorgfältige Vergleichung der verschiedenen Teile des Spektrums ankommt. Es ist hier nämlich schwierig, die nötige Intensität der Beleuchtung zu erreichen, da man auf den Spektralapparat und die geringe Intensität angewiesen ist, welche durch den Spalt eines solchen hindurchtritt. Nach dieser spektralanalytischen Methode hat Draper<sup>2)</sup> gearbeitet, um die Farbenempfindlichkeit des wichtigen photochemischen-physiologischen Prozesses der Assimilation festzustellen. Er füllte sieben oben verschlossene Glasröhren mit kohlenensäurehaltigem Wasser, brachte in jede ein Grasblatt und ließ auf die nebeneinander in einer kleinen pneumatischen Wanne angebrachten Röhren ein Spektrum fallen. Das entwickelte Gas (Sauerstoff) wurde gemessen und analysiert.

Gewöhnlich begnügt man sich damit, die überflüssigen Strahlen zu absorbieren und so, wenn auch nicht eine einzelne Wellenlänge, so doch ein

<sup>1)</sup> B. 37, 3428 (1904).

<sup>2)</sup> Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie, 2. Aufl. II, 1, S. 1068.

relatives beschränktes Spektralgebiet zu isolieren. Ist das Filter ein gefärbtes festes Glas, so werden die Untersuchungsobjekte gewöhnlich einfach damit überdeckt. Bei Anwendung von Filterlösungen (Kupfersulfat, Kaliumchromat) füllt man diese entweder in planparallele Kuvetten, oder man bringt auch die Filterlösungen in ein Becherglas *B* (Abb. 251) und stellt die zu untersuchende Substanz in einem verschlossenen engen Zylinder *C* innerhalb des Becherglases auf, wobei der Stopfen *S* über das Niveau der Filterlösung hinausragen soll, um ein Eindringen derselben in das Innere des Zylinders zu vermeiden. Die obere Fläche des Becherglases wird mit schwarzem Papier *P* überbunden, um unfiltriertes Licht von dieser Seite her abzuhalten. Man erzielt durch diese Anordnung den Vorteil, daß die lichtempfindliche Substanz von allen Seiten beleuchtet wird; das ist namentlich bei Anwendung zerstreuten Tageslichtes als Lichtquelle von Bedeutung.

Ein System von fünf Lichtfiltern, welches von Landolt<sup>1)</sup> angegeben worden ist, gestattet aus einer kontinuierlichen Lichtquelle fünf über das ganze sichtbare Spektrum hin ziemlich gleichmäßig verteilte, schmale Spektralbezirke herauszublenzen, die in ihrer Wirkung in erster Annäherung derjenigen einer einzelnen Wellenlänge gleichen. Für Erzeugung eines spektralen Rots dient das Chlorhydrat des Hexamethylpararosanilins, im Handel als Kristallviolett 5 BO bezeichnet. Dieses läßt außer einem roten Streifen einen breiten blauvioletten Spektralbezirk durch, der aber durch Vorschaltung einer Schicht von Kaliummonochromat weggeschafft werden kann. Das verbleibende Spektrum reicht ungefähr von  $718 \mu\mu$  bis  $639 \mu\mu$ . Zur Herstellung des Gelben dienen drei hintereinander geschaltete Lösungen von Nickelsulfat, Kaliummonochromat und Kaliumpermanganat. Das Spektralgebiet reicht von  $614 \mu\mu$  bis  $574 \mu\mu$ . Für Grün ( $540$  bis  $505 \mu\mu$ ) dient ein Filter von Kupferchlorid und Kaliumchromat. Für Hellblau ist die Definition des Spektralbezirks eine mangelhafte. Für Dunkelblau ( $478$  bis  $410 \mu\mu$ ) läßt sich eine scharfe Definition durch Kombination von Kristallviolett mit Kupfervitriol erzielen. Als Lichtquelle ist hierbei stets der Auersche Gasglühlichtbrenner vorausgesetzt. Bei Anwendung einer Lichtquelle von anderer spektraler Verteilung ändern sich natürlich die angegebenen Zahlen ein wenig. Kommt es nicht auf eine so enge Begrenzung des Spektralbezirks an, sondern handelt es sich nur darum, den lang- und kurzwelligen Teil des Spektrums voneinander zu trennen, so kann man einfachere Lösungen anwenden. Man gebraucht zur Elimination des langwelligen Teiles häufig das blaue Kupfervitriol, zur Beseitigung des kurzwelligen Teiles des Spektrums das gelbe Kaliumchromat. Eine Unterscheidung der sichtbaren und ultravioletten Strahlen läßt sich durch eine Chininsulfatlösung gewinnen, welche farblos ist und alles sichtbare Licht durchläßt, aber für die ultravioletten Strahlen unter  $400 \mu\mu$  durchaus undurchlässig ist.

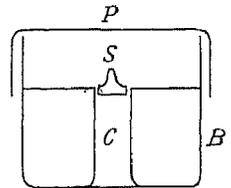


Abbildung 251.  
Exposition unter Lichtfilter.

Welches aber auch die Lichtquelle ist, ob man sie vollständig oder zerlegt gebraucht, stets hat man sich in jedem einzelnen Falle vermuteter Lichtempfindlichkeit davon zu überzeugen, daß die betreffende chemische Wirkung

<sup>1)</sup> Landolt, Das optische Drehungsvermögen. 2. Aufl., S. 388.

im Dunkeln ausbleibt. Man wird also stets eine Kontrollprobe derselben Substanz, die man dem Lichte aussetzt, unter genau den gleichen Bedingungen der Temperatur, des Luftzutritts usw. auch im Dunklen zu exponieren haben. Am einfachsten stellt man die Substanzen dabei in einen dunklen Schrank oder bedeckt sie mit schwarzem Papier oder einer schwarzen Glasglocke.

Feste Substanzen können der zerlegten oder unzerlegten Lichtquelle im allgemeinen direkt ausgesetzt werden, für flüssige sind natürlich Gefäße erforderlich. Man darf dabei nicht unter allen Umständen solche aus Glas anwenden, weil diese zwar das sichtbare Licht merklich vollständig hindurchlassen oder doch nur ein wenig durch Reflexion schwächen, aber für das ultraviolette Licht etwa unter  $330 \mu$  undurchlässig sind. Handelt es sich um Körper von einer Empfindlichkeit für so kurzwelliges Licht oder soll jedenfalls darauf untersucht werden, so muß man Quarzgefäße benutzen; am einfachsten verwendet man Reagenzgläser aus geschmolzenem Quarz. Hat man diese nicht zur Verfügung, so hilft man sich vielfach damit, daß man die Flüssigkeiten in flache Glasschalen gießt und von oben belichtet. Doch hat dies wegen der Verdunstung gewisse Übelstände.

Die Substanzen werden zweckmäßig im gelösten Zustande dem Lichte ausgesetzt; denn bei Anwendung fester Körper hört die Einwirkung leicht bald auf, weil das entstandene Reaktionsprodukt dem Licht den Zutritt zur unveränderten Substanz verlegt. Bei Flüssigkeiten hingegen findet eine Durchmischung von unverändertem und verändertem Material statt. Am besten ist es freilich, wenn man durch die Löslichkeitsverhältnisse dafür sorgen kann, daß das entstandene Produkt ausfällt und somit nicht durch seine eigene Absorption dem unveränderten Körper Licht entzieht. Dies läßt sich in vielen Fällen durchführen, weil namentlich durch Polymerisation im Licht vielfach schwerer lösliche Substanzen entstehen als die ursprünglichen, unveränderten Körper darstellen. Gleichzeitig hat man aber den Vorteil, daß so direkt eine Trennung von Ausgangsmaterial und Reaktionsprodukt erzielt wird, die sonst vielleicht komplizierte weitere präparative Operationen erfordern würde.

Als Lösungsmittel müssen natürlich Substanzen angewandt werden, die sich selbst im Lichte nicht verändern. Was kleine Unterschiede in dieser Beziehung ausmachen, zeigte sich gelegentlich der Verwendung des Phenetols als Lösungsmittel bei der photochemischen Umwandlung von Anthrazen in Dianthrazen<sup>1)</sup>. Setzt man die freie Oberfläche der Lösung von Anthrazen in Phenetol dem Lichte aus, so färbt sie sich gelb; bleibt aber der Dampfraum im Dunklen, so wird dies vermieden. Die genannten Autoren ziehen deshalb eine lichtundurchlässige Hülse während der Exposition über die Oberfläche.

Der Druck spielt bei photochemischen Versuchen keine merkliche Rolle, wohl aber die Temperatur. Die Reaktionsgeschwindigkeiten wie auch die Gleichgewichte in photochemischen Systemen sind stark von der Temperatur abhängig, das Gleichgewicht annähernd so stark wie bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen, nur im umgekehrten Sinne; die Reaktionsgeschwindigkeiten weniger, wenn auch immerhin in beträchtlichem Maße. Trotzdem geht man außerordentlich selten bei photo-

<sup>1)</sup> Luther u. Weigert, Zeitschr. f. physikal. Chemie 51, 297 (1905).

chemischen Versuchen über die Zimmertemperatur hinaus, und zwar wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten. Denn es ist zwar sehr leicht, einen photochemischen Versuch bei Zimmertemperatur auch monatelang gehen zu lassen, was wegen der Unempfindlichkeit der Reaktionen oft notwendig wird. Aber es ist recht schwierig, dies auch nur stundenlang bei höherer Temperatur zu tun. Dies ist denn auch nur in Ausnahmefällen geschehen, z. B. bei den genannten Versuchen von Luther und Weigert über Anthrazen und Dianthrazen, wo es sich aber auch um quantitative Untersuchung der Verhältnisse handelte.

Bei quantitativen Versuchen kommen Messungen zweier ganz verschiedener Arten in Betracht. Die einen betreffen die Intensität des Lichtes und seiner spektralen Verteilung, bzw. auch noch seines Polarisationszustandes; die anderen betreffen die quantitative Fixierung des chemischen Effektes. Die zweite Aufgabe bietet methodisch nichts, was über das auch sonst bei organisch-chemischen Versuchen Übliche hinausgeht. Je nach dem Charakter der entstehenden Produkte sind verschiedene Analysenmethoden anzuwenden; aber diese haben nichts spezifisch photochemisches. So sind die gasanalytischen Methoden z. B. gelegentlich der Untersuchung der Veränderung der Farbstoffe im Licht von Gros<sup>1)</sup> verwendet worden und gewichtsanalytische Methoden von Luther und Weigert. Hingegen ist spezifisch photochemisch die Messung der Intensität des angewandten Lichtes. Sie geschieht im allgemeinen nach einem Verfahren, welches die durchschnittliche Intensität während einer gewissen Zeit mißt mit Hilfe sogenannter „Photometer“. Dies sind in geeigneter Weise dem Lichte ausgesetzte Substanzen, bei denen die Abhängigkeit der chemischen Veränderung von der Intensität des Lichtes bereits bekannt ist. Man kann also mit ihrer Hilfe aus der erfolgten Veränderung einen Rückschluß auf die Lichtstärke ziehen. So dient zu photometrischen Zwecken in der Photographie besonders präpariertes Chlorsilberpapier. Am besten werden die Photometer mit einer Probe der Substanz beschickt, um deren Untersuchung unter neuen Bedingungen es sich gerade handelt. Weiß man etwa, daß bei Benutzung einer Bogenlampe als Lichtquelle in einer bestimmten Entfernung und bei bestimmten Verhältnissen von Strom und Spannung eine Lösung von  $a\%$  Anthrazen in Phenetol zu einem bestimmten Bruchteil ( $\frac{1}{n}$ ) in Dianthrazen übergeht und bei eben diesen Beleuchtungsverhältnissen sich ein so geschaffenes Gleichgewicht einstellt, so kann man bei späteren Versuchen, wo es sich etwa um die Wirkung des Lichtes bei anderen Konzentrationen handelt, eine  $a\%$  Anthrazenlösung unter den Bedingungen des vorherigen Versuches zugleich mit aufstellen. Wird von dieser im Gleichgewicht wieder  $\frac{1}{n}$  in Dianthrazen übergeführt, so haben wir es mit der gleichen Intensität der Lichtquelle wie vorher zu tun.

Was die spektrale Verteilung des Lichtes betrifft, so sollten streng genommen bei jedem genaueren Versuche die relativen Intensitäten der einzelnen Wellenlängen genau mit dem Bolometer oder der Thermosäule verglichen werden. Doch geschieht dies nur in den seltensten Fällen. Mit der Thermosäule hat z. B. Lasareff<sup>2)</sup> bei einer Untersuchung über die Lichtempfindlichkeit der organischen Farbstoffe gearbeitet, welche als photographische Sensibilatoren dienen. Im

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chemie 37, 157.

<sup>2)</sup> W. 24, 661 (1907).

allgemeinen aber begnügt man sich damit, das Emissionsspektrum der Lichtquelle zu photographieren und aus dem Aussehen des Photogramms einen ungefähren Schluß auf die Intensitätsverteilung der Lichtquelle zu ziehen. Dies Verfahren kann indes schon darum nicht genau sein, weil jede photographische Platte für die verschiedenen Wellenlängen nicht gleichmäßig empfindlich ist, d. h. bei gleicher aufgestrahlter Energie nicht den gleichen Effekt der Schwärzung gibt, sondern vielmehr eine durchaus individuelle Empfindlichkeitsverteilung zeigt, die sogar ausgesprochene Maxima besitzt.

Alles in allem läßt sich sagen, daß, wie für photochemische Untersuchungen im allgemeinen, so auch für die organischen Verbindungen in besonderen bisher wesentlich nur Methoden qualitativer Art ausgearbeitet worden sind. Eine sorgfältigere Ausarbeitung der quantitativen Methoden hat hier erst in letzter Zeit begonnen.

---

# Elektrochemische Methoden

bearbeitet von

**Prof. Dr. K. Arndt,**

Privatdozenten an der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

(Mit 2 Abbildungen.)

Die Elektrochemie organischer Verbindungen hat mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß deren Mehrzahl den Strom wenig oder gar nicht leitet. Das gilt auch von den organischen Säuren, deren Alkalisalze jedoch in wäßriger Lösung gute Leiter sind. Indirekt kann man viele organische Stoffe elektrochemisch umwandeln, indem man sie in die Lösung eines Elektrolyten, z. B. Sodalösung oder verdünnte Schwefelsäure, einträgt und den Strom zwischen unlöslichen Elektroden, z. B. Platinblechen, durch die Flüssigkeit schickt. Dann wird an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff frei; der kathodische Wasserstoff kann zur Reduktion von geeigneten organischen Verbindungen dienen, der anodische Sauerstoff zur Oxydation benutzt werden. Besonders die elektrochemische Reduktion hat ausgedehnte Anwendung gefunden und sich in vielen Fällen als eine brauchbare Methode erwiesen.

Eine treffliche Anleitung, organische Präparate elektrochemisch herzustellen, gibt K. Elbs in seinem Büchlein „Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate“, Halle a. S. 1902. Die Theorie ist ausführlich in dem ausgezeichneten größeren Werke von F. Förster „Elektrochemie wäßriger Lösungen“ Leipzig 1905 erörtert; die einschlägigen Veröffentlichungen findet man zum großen Teil in der Zeitschrift für Elektrochemie (Verlag von W. Knapp, Halle), in der auch von Zeit zu Zeit Übersichten über die neueren Arbeiten erscheinen. Soeben ist auch in der Ahrensschen Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge (Verlag von F. Enke, Stuttgart) eine ziemlich umfangreiche Sonderschrift von K. Brand über die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen erschienen, die wertvolles Material in übersichtlicher Anordnung bietet.

Als Stromquelle dienen am besten Akkumulatoren, die von der Lichtleitung aus geladen werden, indem man Glühlampen als Widerstand vorschaltet. Im allgemeinen wird für die Elektrolysen eine Badspannung über 10 Volt nicht erforderlich sein, es genügen also meist 5 hintereinandergeschaltete Akkumulatoren, deren Kapazität man nicht zu klein wählen sollte. Man Sorge dafür, daß die Akkumulatoren nicht zu weit entladen werden und nicht ungeladen stehen bleiben, weil sonst ihre Lebensdauer arg verkürzt wird.

Auch von der Lichtleitung direkt kann man den Elektrolysierstrom entnehmen, wenn man Glühlampen vorschaltet. Glühlampenwiderstände stellt man

her, indem man eine Anzahl von Lampenfassungen auf einem Brett befestigt und alle Lampen parallel schaltet; indem man mehr oder weniger Lampen aus ihren Fassungen heraus schraubt, kann man die Stromstärke ändern.

Um den von Akkumulatoren gelieferten Strom zu regeln, bedient man sich zweckmäßig eines Regulierwiderstandes aus Metall. In bequemer Form werden diese Widerstände z. B. von Fritz Köhler in Leipzig-R. geliefert.

Zum Messen der Stromstärke dient ein technisches Amperemeter. Man wähle seine Teilung so, daß die am häufigsten gebrauchte Stromstärke etwa in der Mitte der Teilung liegt, weil dort die Ablesung am genauesten ist. Von Zeit zu Zeit vergleiche man die Angaben des Amperemeters mit einem Normalinstrument oder mit einem Knallgasoulometer (Abb. 252); das letztere kann man sich unter Benutzung einer Bürette leicht selbst anfertigen (Füllung: starke Kali-

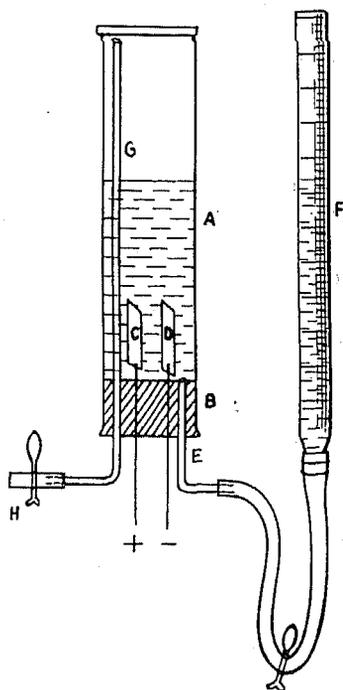


Abbildung 252. Knallgasoulometer.

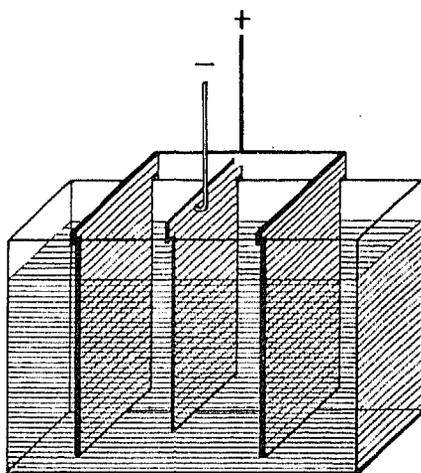


Abbildung 253.

Kupferoulometer. Die mittlere Kupferplatte aus sehr dünnem Blech, die beiden äußeren (durch einen Kupferdraht miteinander leitend verbundenen) Kupferplatten aus dickerem Blech.

lange; Elektroden: Nickelbleche). A ist ein zylindrisches Glasgefäß, dessen nach unten gekehrte Öffnung mit einem vierfach durchbohrten Gummistopfen B verschlossen ist. Durch zwei der Bohrungen gehen die Drähte zu den Nickelelektroden C und D, durch die dritte Bohrung ein kurzes Glasrohr E, das durch einen längeren Gummischlauch mit dem Bürettenrohr F verbunden ist. Durch die vierte Bohrung des Stopfens geht das lange Glasrohr G, das unten mit einem Stückchen Gummischlauch versehen und durch den Quetschhahn H verschlossen wird. Das Ganze ist in einem schweren Stativ mit zwei Armen eingespannt. Vor Beginn einer Messung öffnet man den Hahn H und stellt durch Heben der Bürette den Flüssigkeitsspiegel in ihr auf den Nullpunkt der Kubikzentimeterteilung ein. Dann schließt man den Quetschhahn H, läßt den Strom eine bestimmte Anzahl von Sekunden durch die Kalilauge gehen und liest darauf, indem man F mit A ins Niveau stellt, ab, um wieviel Kubikzentimeter die Flüssigkeit in der Bürette gestiegen ist. Die abgelesene Anzahl Kubikzentimeter gibt an, wieviel Kubikzentimeter Knallgas durch den Strom im Zersetzungsgefäß entwickelt sind. Man muß nun noch das Gasvolumen auf 0° und 760 mm Druck umrechnen. Eine Ampèremminute gibt 10,41 ccm Knallgas. Aus der gefundenen Menge Knallgas und der an der Uhr abgelesenen Dauer des Stromschlusses berechnet man die Stärke des Stromes und vergleicht die so gefundene Zahl mit der Angabe des gleichzeitig eingeschalteten

Ampèremeters. Indem man durch einen Regulierwiderstand die Stromstärke zweckmäßig ändert, kann man so die Teilung des Ampèremeters an verschiedenen Stellen prüfen.

Die Kalilauge soll frei von Chlorid sein.

Um die Strommenge (Amperesekunden) zu messen, die in eine Elektrolyse hineingeschickt wurde, schaltet man ein Coulometer (ungenauer „Voltmeter“ genannt) in den Kreis des Elektrolysestromes. Um größere Strommengen genau zu messen, benutzt man ein Silber- oder Kupfercoulometer. Man stellt sich ein sehr brauchbares Kupfercoulometer leicht her, indem man in einen rechteckigen Glastrog zwei durch einen angelöteten Kupferdrahtbügel verbundene dicke Kupferbleche einsetzt und zwischen sie ein dünnes, genau gewogenes Kupferblech einhängt (Abb. 253); der Trog wird mit einer Kupfervitriollösung gefüllt, die im Liter 125 g  $\text{CuSO}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$ , außerdem 50 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 50 g Alkohol enthält (Öttel-sche Lösung). Die beiden parallel geschalteten dickeren Bleche werden mit dem positiven Pol, das dünne Blech mit dem negativen Pol verbunden. Nach Beendigung der Elektrolyse hebt man das dünne Blech heraus, spült es mit Wasser und dann mit Alkohol ab, trocknet es durch vorsichtiges Bewegen hoch über einer Bunsenflamme und wägt das auf ihm durch den Strom abgeschiedene Kupfer. Eine Amperestunde scheidet 1,186 g Kupfer ab.

Nicht unbedingt nötig, aber doch sehr wünschenswert ist ein Voltmeter, um die Spannung des Stromes zu messen. Sehr empfehlenswert ist es, ein Präzisionsvoltmeter (z. B. von Siemens und Halske) zu beschaffen, das mit Hilfe eines Normalwiderstandes, der in den Stromkreis der Elektrolyse eingeschaltet und an dessen Enden das Voltmeter angelegt wird, auch zur Messung der Stromstärke dienen kann. Für genauere Untersuchungen ist es von Wert, nicht nur den gesamten Spannungsabfall zwischen den Elektroden (die „Badspannung“), sondern auch den Potentialabfall zwischen Kathode und Flüssigkeit bzw. Anode und Flüssigkeit gesondert zu bestimmen. Hierzu ist eine „Normalelektrode“ nötig. Anleitung zu derartigen Messungen findet man in „Ostwald-Luther, physikochemische Messungen“, 3. Aufl., Leipzig 1908.

Als Leitungsdraht für die nötigen Verbindungen zwischen Batterie, Elektrolysezelle, Regulierwiderstand und Meßinstrumenten genügt im allgemeinen zweifach mit Baumwolle umspinnener, 1 mm dicker Kupferdraht. Mit Gummi umpreßter Draht isoliert zwar vollkommener, ist aber auch teurer und verträgt keine Überlastung; der Gummitüberzug wird allmählich brüchig. Kleine Schäden in der Isolierung kann man durch Umwickeln mit „Isolierband“ überdecken. Bei größeren Schäden nehme man lieber neuen Draht.

Grundsätzlich halte man alle Kontaktstellen (Drahtenden, Klemmen) peinlich sauber; sind sie oxydiert, so reibe man sie mit Schmirgelpapier blank. Grünspanige Klemmen reinigt man, indem man sie in wäßriges Ammoniak einlegt, dann mit Wasser abspült und sorgfältig trocknet. Ein Überzug von Paraffinöl schützt die Metallteile gut gegen chemische Angriffe.

Um + und - Pol voneinander zu unterscheiden, dient am bequemsten „Polreagenzpapier“ (mit Chlornatrium und Phenolphthalein beladenes Papier); drückt man die Enden der beiden fraglichen Leitungen auf das angefeuchtete Papier, so erscheint am - Pol ein roter Fleck.

Als Material für die Elektroden kommen in erster Linie Platin (Platiniridium), Nickel, Eisen, Kupfer, Blei und Kohle in Betracht. Platin und besonders Platiniridium ist am haltbarsten, freilich auch am kostspieligsten, selbst wenn man es in Form von Folie oder Drahtnetz anwendet. In stark

sauren Lösungen kann Kupfer als Kathode dienen, in stark alkalischen ist Nickel als Kathode und Anode sehr zu empfehlen. Kohle (auch Graphit) als Anode wird, wenn sich bei der Elektrolyse Sauerstoff entwickelt, rasch angegriffen und zerbröckelt. Blei ist als Anode brauchbar, wenn es sich während der Elektrolyse mit Bleisuperoxyd bekleidet, z. B. in Schwefelsäure bis zur Dichte 1,6 aufwärts. Die Wahl des Elektrodenmaterials wird nicht nur durch die Rücksicht auf Haltbarkeit, sondern auch von Fall zu Fall, wie wir sehen werden, durch die besonderen Bedingungen der Elektrolyse bestimmt.

Um Verarmungserscheinungen an den Elektroden zu verhindern, d. h. zu verhüten, daß der durch den elektrischen Strom angegriffene Stoff in der Nähe der Elektrode durch die Elektrolyse rascher aufgebraucht wird, als er aus der übrigen Lösung herzdifundiert, sucht man seine Zuwanderung möglichst zu erleichtern, indem man die Elektroden durchlöchert oder Drahtnetz verwendet, den Flüssigkeitsquerschnitt nicht zu schmal macht und die Lösung rührt, was oft schon einigermaßen durch Gasblasen besorgt wird, die an der Elektrode emporsteigen.

Ist es nötig, den Kathodenraum vom Anodenraum zu trennen, damit sich nicht die chemischen Vorgänge an der Kathode und an der Anode gegenseitig stören, so führt man ein Diaphragma ein. In den einfachsten Fällen, z. B. bei der Jodoformdarstellung, kann man dazu Pergamentpapier nehmen; gewöhnlich verwendet man eine Tonzelle. Besonders empfehlenswert sind die Tonzellen, die von der Berliner Kgl. Porzellanmanufaktur geliefert werden.

Wenn man eine Elektrolyse nach einer gegebenen Vorschrift ausführt, befolge man die Angaben in bezug auf Zusammensetzung der Lösung, Strom, Temperatur usw. auf das genaueste, da die Vernachlässigung scheinbar unwichtiger Einzelheiten oft den ganzen Erfolg vereiteln kann.

Kommt es auf die Temperatur bei der Elektrolyse an, so halte man ständig ein Thermometer im Bade und achte darauf, daß man die Temperatur an der richtigen Stelle mißt, d. h. bei der Elektrode, an der sich die gewünschte chemische Umwandlung vollzieht. Bei mangelhaftem Ausgleich können an verschiedenen Stellen des Elektrolyten große Temperaturunterschiede herrschen. Soll die Temperatur niedrig gehalten werden, was bei hoher Stromstärke in schlecht leitendem Bade wegen der großen, durch den Strom erzeugten Wärmemenge nicht leicht zu erfüllen ist, so stellt man das Elektrolyiergefäß (das in diesem Falle möglichst dünnwandig sein soll) in fließendes kaltes Wasser oder legt eine Kühlschlange ein oder tut beides. Unter Umständen kann man gleich als Elektrode eine bleierne Kühlschlange nehmen.

Auf das Ergebnis der Elektrolyse hat in den meisten Fällen die Stromdichte großen Einfluß, d. h. die Stromstärke, geteilt durch die wirksame Oberfläche der Elektrode. Man mißt die Stromdichte in Ampere auf den Quadratdezimeter und bezeichnet sie mit dem Buchstaben  $D$ , und zwar mit  $D_K$  die Stromdichte auf der Kathode und mit  $D_A$  auf der Anode. Z. B. bedeutet  $D_K = 10$  eine Stromstärke von 10 Amp. auf den Quadratdezimeter Kathodenfläche; benutzen wir als Kathode ein Platinblech von 5 cm Länge und 6 cm Breite, also  $5 \times 6 = 30$  Quadratdezimeter  $= 0,3$  Quadratdezimeter Oberfläche, so haben wir in diesem Falle die Stromstärke  $10 \times 0,3 = 3$  Amp. anzuwenden. Ist die betreffende Elektrode doppelseitig beansprucht, wie z. B. die Kathode beim Kupfercoulometer, so sind naturgemäß auch bei der Berechnung der Stromdichte

beide Seiten der Elektrode zu zählen. Bei dieser Anordnung hätte also das oben erwähnte Platinblech 0,6 Quadratdezimeter wirksamer Oberfläche, und die vorgeschriebene Stromstärke wäre 6 Ampere. Bei durchlochtem Platten und bei Drahtnetzen kann man ohne Nachteil so rechnen, als wenn die Elektrodenfläche nicht durchbrochen wäre.

Unter *Stromausbeute* versteht man das Verhältnis der tatsächlich bei der Elektrolyse gewonnenen Menge des beabsichtigten Reaktionsproduktes zu der theoretischen Menge, die aus der aufgewandten Anzahl Amperestunden nach dem Faraday'schen Gesetz berechnet werden kann. Treten keine störenden Nebenreaktionen auf, so ist die Stromausbeute 100 %.

Entstehen während der Elektrolyse als Nebenprodukte Wasserstoff oder Sauerstoff, so kann man mit Hilfe eines Knallgascoulometers die in irgendeinem Zeitpunkte vorhandene Stromausbeute feststellen und so die Elektrolyse in ihrem Verlaufe überwachen. Man verschließt zu diesem Zwecke die Elektrolysezelle gasdicht mit einem Gummistopfen, der außer von den Stromzuleitungen von einem Gasableitungsrohr durchsetzt wird. Man schaltet ferner in den Kreis des Elektrolysestromes außer der Zelle vorübergehend noch ein Knallgascoulometer und vergleicht das aus der Zelle während dieses Stromschlusses entwickelte und unter einer Glocke aufgefangene Gas mit der im Coulometer gleichzeitig erhaltenen Gasmenge. Zu diesem Zwecke führt man das aus der Zelle entwickelte Gasgemisch in eine Hempelsche Bürette über und bestimmt in ihm gasanalytisch den Sauerstoffgehalt; zieht man diesen Sauerstoff ab, so erhält man den im Gemisch enthaltenen Wasserstoff. Diese so ermittelten Wasserstoff- und Sauerstoffmengen vergleicht man mit den im Coulometer gleichzeitig entwickelten Mengen Knallgas<sup>1)</sup>, das bekanntlich zu zwei Drittel aus Wasserstoff, zu einem Drittel aus Sauerstoff besteht, und berechnet daraus den Verlust an Strom.

Sehr lehrreich ist das Beispiel, das Förster in seinem oben erwähnten Buche für diese Berechnungsweise gibt: Es soll ein Oxydationsprodukt hergestellt werden; dieses an der Anode durch den Strom gebildete Produkt kann durch den an der Kathode entwickelten Wasserstoff wieder reduziert werden. Etwa eine Minute lang (wie leicht zu sehen, braucht die Zeit nicht gemessen zu werden) werde ein Knallgascoulometer in den Strom eingeschaltet und genau die gleiche Zeit das im Coulometer und das in der Zelle entwickelte Gas getrennt voneinander gesammelt. Es seien 42,5 ccm Zellengas aufgefangen worden<sup>2)</sup>, in denen man durch Gasanalyse (am bequemsten durch Absorption in ammoniakalischer Kupferlösung, die sich in Berührung mit metallischem Kupfer selbst wieder verjüngt) 5,7 ccm Sauerstoff findet; das Zellengas enthält also 5,7 ccm Sauerstoff und  $42,5 - 5,7 = 36,8$  ccm Wasserstoff. Die 60,0 ccm Knallgas, die gleichzeitig im Coulometer entwickelt wurden, enthalten 40,0 ccm Wasserstoff und 20,0 ccm Sauerstoff. Es fehlen demnach im Zellengase 40,0

<sup>1)</sup> Man braucht für das Knallgas keine besondere Bürette, sondern kann es auch in einer weiten Glocke auffangen und nachträglich in der Hempelschen Bürette messen.

<sup>2)</sup> Damit sich keine Luft den Zellengasen beimengt, muß man alle Luft entweder durch Flüssigkeit verdrängen oder durch die elektrolytisch entwickelten Gase austreiben, bevor man die Zellengase auffängt.

— 36,0 = 3,2 ccm Wasserstoff, die also zur Reduktion verbraucht sind, das sind  $\frac{3,2}{40} \cdot 100 = 8\%$  Verlust.

Sauerstoff hätte im Zellengase gar nicht auftreten dürfen, wenn aller an der Anode entwickelter Sauerstoff zur Oxydation verbraucht wäre; die tatsächlich gefundenen 5,7 ccm Sauerstoff bedeuten einen Verlust von  $\frac{5,7}{20,0} \cdot 100 = 28,5\%$ . Der Gesamtverlust beträgt also  $8 + 28,5 = 36,5\%$  und die Stromausbeute demnach nur **63,5%** des theoretischen Wertes.

Zersetzt man eine alkalische oder eine saure Lösung durch den elektrischen Strom, so werden an der Kathode Wasserstoffionen, an der Anode Hydroxylionen entladen. An der Kathode wird Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff frei und entweicht als Gas, wenn er nicht sofort von anderen Stoffen in Beschlag genommen wird. Durch Änderung der Stromdichte kann man die Menge des auf einer bestimmten Fläche entstehenden Wasserstoffes bzw. Sauerstoffes beliebig abmessen. Durch Änderung der Spannung kann man die Energie der reduzierenden bez. oxydierenden Wirkung in gewissen Grenzen regeln.

Die zwischen den Elektroden mit dem Voltmeter gemessene Spannung (Potentialdifferenz) setzt sich aus zwei Teilen zusammen; der eine wird von der Leitfähigkeit des Bades und der Stärke des durchgeleiteten Stromes (nach dem Ohm'schen Gesetze) bestimmt, der andere Teil ist von den Abmessungen des Bades unabhängig und gibt ein Maß der elektrischen Energie, die zur Entladung der Kationen und Anionen der Elektrolyten aufgewendet werden muß. Diese Zersetzungsspannung ist die Differenz von Kathodenpotential und Anodenpotential.

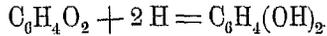
Um an der Kathode Wasserstoffionen und an der Anode Sauerstoffionen zu entladen, ist nach der Theorie eine Spannung von etwa 1,2 Volt erforderlich. Um gasförmigen Wasserstoff und Sauerstoff zu entwickeln, ist aber im allgemeinen eine weit höhere Spannung nötig. Diese Spannung hängt von dem Elektrodenmaterial ab. Zwischen Elektroden aus glattem Platin lassen sich Gasblasen erst bei etwa 1,7 Volt sehen; besteht die Kathode aus Blei, so ist diese Spannung noch um 0,4 Volt höher, bei einer Quecksilberkathode sogar um etwa  $\frac{1}{2}$  Volt größer als an glattem Platin. Man bezeichnet diese Erscheinung als „Überspannung“. Auch durch die äußere Beschaffenheit der Elektrode, ob matt oder glänzend, wird die Spannung beeinflusst. An platinierterm Platin ist die kathodische „Überspannung“ sehr klein. Die Überspannung nimmt mit der Stromdichte zu.

Auch bei der Sauerstoffentwicklung an der Anode macht sich eine solche Überspannung geltend. Am kleinsten ist das zur Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff nötige Anodenpotential an einer Nickelanode, besonders dann, wenn sie mit schwammigem Nickel bedeckt ist; an Eisen und platinierterm Platin beträgt die anodische Überspannung 0,2 Volt, an glattem Platin etwa 0,5 Volt.

Indem man ein Metall mit hoher Überspannung als Elektrode verwendet, vermehrt man die verfügbare Energie der Reduktion bzw. Oxydation erheblich.

Die Reaktion zwischen dem an der Kathode entladenen Wasserstoff und dem zu reduzierenden Körper verläuft im allgemeinen nicht augenblicklich, sondern mit *endlicher Geschwindigkeit*. Durch Erhöhung des Kathodenpotentials wird die Geschwindigkeit dieser Umsetzung gesteigert. Entsprechendes gilt für die Oxydation an der Anode.

Gehört der Reduktionsvorgang in die theoretisch besonders wichtige Klasse der umkehrbaren Vorgänge, d. h. kann er, je nach den äußeren Bedingungen, in der einen oder der anderen Richtung der Reaktionsgleichung verlaufen, so stellt sich ein Gleichgewicht ein zwischen dem zu reduzierenden Stoffe und seinem Reduktionsprodukte. Dies ist z. B. der Fall zwischen Chinon und Hydrochinon. Nach dem „Massenwirkungsgesetz“ ist das Gleichgewicht der umkehrbaren Reaktion:



bei konstanter Temperatur durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2] \cdot [\text{H}]^2} = \text{konstans};$$

hier bezeichnen  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]$  und  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]$  die Konzentrationen von Hydrochinon und von Chinon in Grammmolekülen auf den Liter Lösung und  $[\text{H}]$  entsprechend die Konzentration der Wasserstoffionen.

Dieses Streben nach einer bestimmten Gleichgewichtslage äußert sich elektrochemisch in der Art, daß ein in die Lösung tauchendes Platinblech ein bestimmtes Potential erhält, das z. B. für gleiche Konzentrationen von Chinon und Hydrochinon in alkoholisch-wäßriger 0,8 normal-schwefelsaurer Lösung von Haber<sup>1)</sup> zu  $\epsilon = -0,74$  Volt gefunden wurde.

Erst wenn man das Kathodenpotential über dieses Eigenpotential, das der Elektrode in dem betreffenden Elektrolyten zukommt, steigert, kann die Reduktion beginnen; sie wird aber erst bei einer weiteren Steigerung der Spannung erheblicher, da zunächst nur ein schwacher Strom durch den Elektrolyten geht, dessen Stärke mit zunehmender Spannung wächst.

Bei nicht zu großer Stromdichte wird der Wasserstoff in dem Maße, als er durch den Strom an der Kathode entladen wird, von der reduzierbaren Substanz verbraucht; die Stromausbeute beträgt dann in Hinsicht auf den Reduktionsvorgang 100 %. Ist der Strom aber so stark, daß in der Zeiteinheit mehr Wasserstoff frei wird, als sich mit der betreffenden Substanz, dem „Depolarisator“, umsetzt, so entweicht ein Teil des Wasserstoffes als Gas und geht für die Reduktion verloren. Schon bei kleiner Stromdichte wird die Stromausbeute unter 100 % bleiben, wenn der Depolarisator sich mit dem entstehenden Wasserstoff nur träge umsetzt. Je größer die Konzentration der reduzierbaren Substanz ist, um so leichter und rascher wird unter sonst gleichen Umständen die Reduktion vor sich gehen, um so kleinere elektrische Arbeit dazu nötig sein, was sich darin zeigt, daß mit steigender Konzentration des Depolarisators (bei konstant gehaltener Stromstärke) das Kathodenpotential sinkt.

Wie schon erwähnt, kann man durch die Wahl eines Elektrodenmaterials, an dem die Wasserstoffentwicklung hohe Überspannung erfordert, die reduzierende Wirkung energischer machen.

So gelingt es, an einer Bleikathode Substanzen zu reduzieren, die an einer Platin-kathode unverändert bleiben. Auch rein chemische Wirkungen zwischen dem Metall der Kathode und der zu reduzierenden Substanz spielen hier herein. Die gute Wirkung einer Zinkkathode mag auch darauf beruhen,

<sup>1)</sup> Zeitschrift für physikalische Chemie 47, 304 (1904).

daß das Zink mit der betreffenden Substanz reagiert, aus der Lösung durch den Strom wieder ausgefällt wird, wieder reagiert usw. Indigo z. B., der durch Zink rein chemisch zu Indigoweiß reduziert wird, bedarf auch zu seiner elektrolitischen Reduktion einer Zinkkathode.

Nicht nur die chemische Natur der Elektrode, sondern auch die Beschaffenheit ihrer Oberfläche ist wichtig; bei rauher und besonders bei schwammiger Oberfläche geht die Reduktion leichter.

Die Temperatur beeinflußt die Geschwindigkeit aller chemischen Vorgänge in hohem Grade, und zwar steigt die Geschwindigkeit meist sehr rasch mit zunehmender Temperatur. Auch die elektrolitische Reduktion (bzw. Oxydation) wird durch Erwärmung des Bades beschleunigt.

Sind bei einem Reduktionsvorgange mehrere Reduktionsstufen möglich, so erhält man auch bei der Elektrolyse je nach den Umständen verschiedene Reduktionsprodukte, und zwar kann man öfter durch zweckmäßige Wahl der Bedingungen die Reduktionsstufe, die erreicht wird, vorher bestimmen. An einer Platinkathode wird Nitrobenzol zu Phenylhydroxylamin reduziert, während an einer Bleikathode die Reduktion ohne Mühe bis zum Anilin weitergeht. Nicht immer aber wird die folgende Reduktionsstufe vom Strom schwerer reduziert als die vorhergehende Stufe, weil es auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit ankommt. Die erste Reduktionsstufe des Nitrobenzols z. B., das Nitrosobenzol  $C_6H_5NO$ , läßt sich bei gleicher Konzentration viel rascher als Nitrobenzol reduzieren; es geht schleunigst in Phenylhydroxylamin über, so daß es den Anschein hat, als wenn das Nitrobenzol direkt zu Phenylhydroxylamin reduziert würde. Aber für die Annahme, daß Nitrosobenzol als Zwischenkörper auftritt, spricht die Tatsache, daß sich stets kleine Mengen von Nitrosobenzol in der Lösung nachweisen lassen.

Durch die Gegenwart einer reduzierbaren Substanz wird die Entladung der Wasserstoffionen an der Kathode erleichtert, das Kathodenpotential wird bei Gegenwart einer solchen als „Depolarisator“ wirkenden Substanz unterhalb des Potentials liegen, bei dem gasförmiger Wasserstoff entweicht. Sinkt während der Elektrolyse die Konzentration des „Depolarisators“, der den Wasserstoff verzehrt, so steigt das Potential der Kathode und kann, zumal wenn der Depolarisator träge ist, über den Punkt steigen, bei dem Wasserstoffgas entwickelt wird. Je größer die Stromdichte ist, um so rascher wird an der Kathode die reduzierbare Substanz verbraucht, um so tiefer sinkt ihre Konzentration an dieser für den Reduktionsvorgang maßgebenden Stelle; das Potential steigt und Wasserstoffentwicklung setzt ein. Je leichter die Substanz sich reduzieren läßt und je besser durchgerührt wird, mit um so höherer Stromdichte wird noch gute Stromausbeute erzielt. Bei höherer Temperatur verläuft die Reduktion und auch die Diffusion rascher; also wird man unter sonst gleichen Umständen in der Wärme mit größerer Stromdichte arbeiten dürfen als in der Kälte.

Solche Stoffe, die schwer zu reduzieren sind, z. B. Ketone, bedürfen zu ihrer Reduktion einer Kathode, an der Wasserstoff mit hoher Überspannung entwickelt wird, z. B. einer Bleikathode bei hoher Stromdichte.

In sehr vielen Fällen wird das Ergebnis der Elektrolyse dadurch beeinträchtigt, daß störende chemische Vorgänge nebenher laufen. Nicht selten zersetzt sich schon das Ausgangsmaterial in dem sauren bzw. alkalischen Elektrolyten von selber. Je größer nun die Stromdichte ist, um so rascher vollzieht

sich die Reduktion<sup>1)</sup> und um so weniger Zeit haben die Nebenvorgänge, sich geltend zu machen.

Je größer man die Konzentration des zu reduzierenden Körpers macht und je mehr man das Volumen der Lösung beschränkt, je größer man das Verhältnis:

$$\frac{\text{Stromstärke}}{\text{Volumen der Kathodenlösung}}$$

wählt, um so glatter werden zersetzliche Substanzen sich reduzieren lassen. Den obigen Bruch hat J. Tafel mit dem Namen „Stromkonzentration“ bezeichnet. Neben der Stromkonzentration ist, was nochmals betont sei, die Stromdichte von größtem Einflusse. Will man bei gegebener Stromdichte die Stromkonzentration möglichst erhöhen, so macht man den Kathodenraum (in der Richtung der Stromlinien) recht schmal.

Erleidet das Erzeugnis der elektrolytischen Reduktion schädliche chemische Umwandlungen, so kann hohe Stromkonzentration und Stromdichte mehr schaden als nützen, weil die Geschwindigkeit solcher Umwandlung gerade mit der Konzentration des Reduktionsproduktes ansteigt. Z. B. lagert sich das bei der Reduktion von Benzophenon  $(C_6H_5)_2CO$  in saurer Lösung zunächst entstehende Benzpinakon  $(C_6H_5)_2C(OH)C(OH) = (C_6H_5)_2$ , wenn man mit hoher Stromdichte arbeitet, rasch in Benzpinakolin  $(C_6H_5)_3C-CO-C_6H_5$  um; bei niedriger Stromdichte wird dagegen das Pinakon, weil seine Konzentration klein ist, nicht so rasch umgeformt, und der Strom hat Zeit, es zu Benzhydrol  $(C_6H_5)_2CH(OH)$  weiter zu reduzieren.

Auch durch Kühlung kann man die Geschwindigkeit chemischer Nebenvorgänge herabmindern.

Um zu verhüten, daß das durch den Strom an der Kathode erzeugte Reduktionsprodukt an der Anode wieder oxydiert werde, trennt man Kathoden- und Anodenraum durch ein Diaphragma: man schließt die Kathoden- bzw. Anodenflüssigkeit in eine Tonzelle ein. In den Anodenraum bringt man einen möglichst gut leitenden Elektrolyten, und zwar im allgemeinen eine Säure oder ein Alkali, je nachdem die Kathodenflüssigkeit sauer oder alkalisch ist.

## Anwendung der Elektrolyse auf einzelne Fälle:

### a) Reduktion.

Nachdem wir im obigen die allgemeinen Bedingungen für die Elektrolyse organischer Verbindungen erörtert haben, wollen wir im folgenden einzelne wichtige Fälle näher besprechen. Die elektrolytische Reduktion ist besonders auf Nitrokörper und auf Karbonylverbindungen angewandt worden.

1. Bei der elektrolytischen Reduktion von aromatischen Nitrokörpern kann man erhalten: Nitroverbindungen, Aminophenole und Hydroxylamine, Azoxy-, Azo- und Hydrazokörper bzw. Benzidine, Aminverbindungen. Sehr eingehend ist die Reduktion des Nitrobenzols studiert worden. Nach der Theorie von Haber ist nur Nitrosobenzol, Phenylhydroxylamin und Anilin das direkte Produkt der Elektrolyse, die anderen Verbindungen entstehen durch sekundäre chemische Umwandlungen.

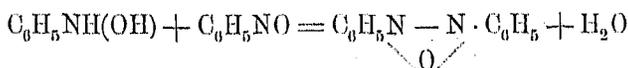
<sup>1)</sup> Vorausgesetzt natürlich, daß nicht durch die höhere Stromdichte allein die Wasserstoffentwicklung gesteigert wird.

Zunächst entsteht an der Kathode Nitrosobenzol  $C_6H_5NO$ , das durch den Strom dann rasch weiter zu Phenyl-Hydroxylamin  $C_6H_5NH(OH)$  reduziert wird (vgl. S. 328), das in mäßig saurer Lösung ziemlich beständig ist. Der Übergang vom Hydroxylamin zum Amin ist weit schwieriger; an einer Platinkathode gelingt diese Reaktion kaum, wohl aber einer Bleikathode; denn um zum Anilin zu gelangen, ist hohe Überspannung nötig. Besonders wirksam ist eine mit schwammigem Zinn oder Kupfer bekleidete Kathode. Einen solchen Überzug kann man durch den Strom selbst auf der Kathode erzeugen, indem man dem Elektrolyten etwas Zinnchlorür oder Kupfersulfat zusetzt.

Vorschrift zur Anilindarstellung: Kathodenlösung: 40 g Nitrobenzol in 30 ccm Alkohol gelöst und dann emulgiert in 250 ccm Wasser, dem 22 g HCl und 1 g  $SuCl_2 \cdot 2H_2O$  zugesetzt sind. Anodenlösung: in Tonzelle 9 %ige Schwefelsäure. Kathode: Nickeldrahtnetz. Anode: Bleiblech.  $DK = 10 - 12$  <sup>1)</sup>. Temperatur: 20—40°. Stromausbeute: 80 %.

In alkalischen Elektrolyten kann man Anilin aus Nitrobenzol bei 80—100° an einer Kupferkathode mit guter Ausbeute herstellen.

In saurer Lösung setzt sich das Phenylhydroxylamin langsam, in alkalischer Lösung rasch mit dem ersten Reduktionsprodukt, dem Nitrosobenzol, das an der Kathode immer von neuem entsteht, zu Azoxybenzol um <sup>2)</sup>:



Benutzt man z. B. wäßrige Natronlauge als Elektrolyten, Nickeldrahtnetz als Kathode, erhält das Nitrobenzol, das sich in der wäßrigen Flüssigkeit nur sehr wenig löst, durch kräftiges Rühren in der Schwebelauge und sorgt, daß die Temperatur nicht über 90° steigt, so scheidet sich Azoxybenzol mit fast theoretischer Stromausbeute aus.

Darstellung von Azoxybenzol: Kathodenflüssigkeit in Tonzelle: 30 g Nitrobenzol, 240 g Natronlauge von 2,5 %. Anodenflüssigkeit: Natriumsulfatlösung, mit etwas Schwefelsäure angesäuert.  $DK = 5 - 7$ . Kathode: Nickeldrahtnetz. Anode: Bleiblech. Nach 20 bis 21 Amperestunden unterbricht man die Elektrolyse, gießt den Inhalt der Tonzelle in einen Kolben und destilliert eine halbe Stunde mit Wasserdampf, wobei neben etwas Nitrobenzol und Anilin auch ein wenig Azoxybenzol übergeht. Das zurückbleibende Öl erstarrt nach dem Waschen mit kaltem Wasser und wird aus Petroläther umkristallisiert. Ausbeute an reinem Azoxybenzol über 60 %.

Während in wäßriger Natronlauge das Azoxybenzol wenig löslich ist und sich deshalb durch Ausscheiden weiteren Angriffen entzieht, wird es in alkoholisch-alkalischer Lösung, in der es sich zu höheren Konzentrationen anreichert, durch den Strom weiter reduziert <sup>3)</sup>. Zunächst entsteht Azobenzol  $C_6H_5N = NC_6H_5$  und dann aus diesem Hydrazobenzol  $C_6H_5NH - NHC_6H_5$ , das aber seinerseits mit dem Luftsauerstoff und mit noch unverändertem Nitrobenzol wieder Azoxybenzol zurückbildet. Damit nicht unerwünschte Nebenvorgänge, z. B. Kondensationen, eintreten, darf die Lösung nicht zu stark alkalisch sein;

<sup>1)</sup> Wenn die Stromdichte an der anderen Elektrode nicht besonders angegeben ist, so kommt es auf sie nicht an.

<sup>2)</sup> Das Phenylhydroxylamin selber kann man gewinnen, wenn man in ganz schwach saurer Lösung arbeitet (verdünnte Essigsäure und Natriumazetat). K. Brand, B. 38, 3076 (1905); ausführliches Referat von Eibs, Z. f. Elektroch. 12, 686 (1906).

<sup>3)</sup> Solche Azoverbindungen, die sich in Alkohol nur wenig lösen, z. B. Azoxyanisol, werden wegen ihrer kleinen Konzentration nicht weiter reduziert, sie können aus alkoholisch-alkalischer Flüssigkeit mit guter Ausbeute gewonnen werden.

man setzt deshalb keine Natronlauge, sondern Natriumacetat zu, das bei der Elektrolyse an der Kathode genügend freies Alkali liefert.

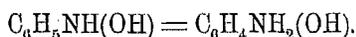
**Darstellung von Azobenzol:** Hohes, enges Becherglas, dessen oberes Drittel frei bleibt und als Rückflußkühler wirkt. Kathode: Nickeldrahtnetz. Anode: Bleiblech. Kathodenflüssigkeit: 20 g Nitrobenzol, 5 g kristallisiertes Natriumacetat, 200 ccm 70 % iger Alkohol. Anodenflüssigkeit: kalt gesättigte chlorfreie Sodalösung.  $D_K$  6—9. Temperatur anfangs 60°, steigt durch die Stromwärme allmählich bis zum Siedepunkt der Lösung. Nachdem man 17,4 Amperestunden zugeführt hat, ist alles Nitrobenzol aufgebraucht; es entwickelt sich nun an der Kathode reichlich Wasserstoff. Jetzt elektrolysiert man noch mit kleiner Stromdichte kurze Zeit (1—2 Amperestunden), gießt dann die heiße Kathodenlauge, die neben Azobenzol sehr wenig Azoxybenzol und einiges Hydrazobenzol enthält, in einen Erlenmeyer und saugt eine halbe Stunde lang Luft hindurch, um das Hydrazobenzol zu Azobenzol zu oxydieren. Die Hauptmenge des Azobenzols kristallisiert fast chemisch rein aus; der Rest wird durch Wasserzusatz ausgefällt oder mit Wasserdampf übergetrieben und aus Alkohol oder Petroläther umkristallisiert. Stromausbeute über 80%, Stoffausbeute über 90%.

Das Azobenzol läßt sich nicht so leicht wie das Azoxybenzol reduzieren; deshalb darf man nicht mit so hoher Stromdichte arbeiten, weil dann viel Wasserstoff ungenutzt entweicht, sondern man geht bis auf  $D_K = 2$  herab; dann verschwindet der Wasserstoff wieder, und man kann mit guter Ausbeute zu Hydrazobenzol reduzieren, indem man die vorige Elektrolyse fortsetzt und noch 4,4 Amperestunden zuführt.

Unter sehr schwacher Gasentwicklung hellt sich die tiefrote Kathodenflüssigkeit auf; nun setzt man das Bad in kaltes Wasser und schiebt, während Hydrazobenzol auskristallisiert, mit ganz kleiner Stromdichte noch eine halbe Amperestunde hindurch. Dann saugt man rasch ab, wäscht nacheinander mit verdünnter Essigsäure, Alkohol, Petroläther und trocknet. Das Filtrat fängt man in einer großen Saugflasche auf, die 200 ccm Wasser und einige Tropfen Schwefelammonium enthält; dann scheidet sich noch unreines Hydrazobenzol aus. Stromausbeute über 80%, Stoffausbeute 90%.

Gießt man die noch heiße Kathodenlauge in warme Schwefelsäure, so lagert sich das Hydrazobenzol in Benzidin um und es fällt Benzidinsulfat aus.

In stark saurer Lösung entzieht sich das Phenylhydroxylamin der weiteren Reduktion zu Azoxybenzol, indem es sich in p-Aminophenol<sup>1)</sup> umlagert:



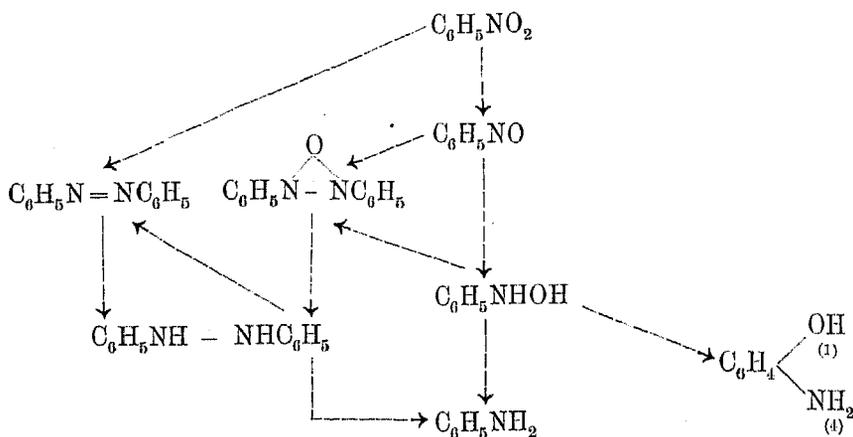
Diese Umwandlung verläuft um so rascher und vollständiger, je saurer die Flüssigkeit ist. Am besten arbeitet man in konzentrierter Schwefelsäure<sup>2)</sup>.

**Darstellung von p-Aminophenol:** Kathodenflüssigkeit in Tonzelle: Lösung von 20 g Nitrobenzol in 150 g reiner konzentrierter Schwefelsäure, die mit wenigen Tropfen Wasser versetzt ist. Anodenflüssigkeit: Gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure, mit wenig Wasser vermischt. Die Tonzelle soll gründlich mit dieser Flüssigkeit durchfeuchtet sein, bevor man die Kathodenflüssigkeit hineingießt. Kathode: Platindrahtnetz oder Blech; Anode: Platinblech.  $D_K$  4—6;  $D_A$  ebenso. Man erwärme auf 60—90°, rühre zeitweilig durch und führe etwa doppelt soviel Strom zu als die Theorie fordert. Der tiefblaue Inhalt der Tonzelle wird noch heiß in ein Becherglas gegossen; er erstarrt an einem kühlen Orte zu einem schwarzblauen Kristallbrei von rohem p-Aminophenolsulfat, der über Asbest abgesogen und aus verdünntem, heißem Alkohol umkristallisiert wird. Stoffausbeute 20—50%. Nebenprodukte: Anilin, p-Aminophenolsulfonsäure und Farbstoffe.

In schematischer Form wird die Reduktion des Nitrobenzols von F. Haber folgendermaßen dargestellt:

<sup>1)</sup> Ist die Parastellung schon anderweitig besetzt, so tritt das Hydroxyl in Orthostellung zur  $NH_2$ -Gruppe.

<sup>2)</sup> In rauchender Schwefelsäure erhält man die Sulfosäure des Aminophenols.



Die senkrechten Pfeile deuten elektrochemische Reduktionen, die schrägen Pfeile rein chemische Umsetzungen an.

In alkoholisch-schwefelsaurer Lösung können auch Ester auftreten, z. B. aus Aminophenol Phenetidin gebildet werden. In wäßrig-alkoholischer, mäßig saurer Lösung erhält man an einer Platinkathode nebeneinander Anilin, p-Aminophenol, Phenetidin, Azoxybenzol und Benzidin. In konzentrierter wäßriger Salzsäure bildet sich aus Phenylhydroxylamin vornehmlich p-Chloranilin neben etwas o-Chloranilin; in Bromwasserstoffsäure erhält man die entsprechenden Bromaniline.

Bei anderen Nitroverbindungen besitzen die in Frage kommenden Reaktionen andere Geschwindigkeiten; infolgedessen verläuft auch die elektrochemische Reduktion mehr oder weniger anders. Von den drei Nitranilinen liefert in alkoholisch-alkalischer Lösung das m-Nitranilin m-Diamidoazobenzol, o- und p-Nitranilin dagegen o- bzw. p-Phenylendiamin. Bei den beiden letzten bildet sich nämlich zwischendurch Chinondiimid, das keine Azoverbindung gibt, aber leicht zu Diamin reduziert wird. Auch o- und p-Nitrophenol geben in alkalischer Lösung als Zwischenkörper Chinonderivate, während m-Nitrophenol m-Azophenol liefert. Ist das Hydroxyd des Nitrophenols verestert, so wird die Bildung von Chinonimid gehindert und man erhält die Azo- und die Hydrazoverbindung.

Kompliziertere Hydrazoverbindungen werden viel leichter als Hydrazobenzol und seine nächsten Homologen weiter reduziert, wobei unter Aufspaltung des Moleküls zwei Moleküle von Aminverbindungen entstehen. Z. B. können Azofarbstoffe in schwach saurer Lösung an einer Zinnkathode glatt zu einer zinnfreien Lösung zweier Aminalsalze reduziert werden.

Elektrolysiert man ein Gemisch zweier Nitrokörper, so können durch Wechselwirkung der beiderseitigen Reduktionsprodukte gemischte Azoxy-, Hydrazo- und Azoverbindungen entstehen. Wegen der mannigfachen Einzelheiten aber, die zu beachten sind, Stromdichte, Lösungsmittel, Konzentration usw., ist die elektrochemische Darstellung dieser technisch wichtigen Substanzen oft schwierig und unsicher.

2. Karbonylverbindungen sind schwer zu reduzieren; die CO-Gruppe wird an Nickel- und Kupferkathoden nicht verändert, wohl aber an Blei, Quecksilber und Cadmium reduziert. Quecksilber gestattet höhere Stromausbeute,

unter Umständen auch weitergehende Reduktion, aber Blei ist bequemer zu handhaben. Die als Elektroden dienenden Bleibleche werden durchlocht, dann mit nassem Sand abgerieben, in 20prozentiger Schwefelsäure zwischen zwei Bleikathoden mit  $D_A = 2$  etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang als Anode gebraucht und so mit Bleisuperoxyd überzogen; dann werden sie mit kaltem Wasser gewaschen, einige Minuten in siedendes Wasser getaucht, mit kochendem Alkohol abgespült und schnell an der Luft getrocknet. Der Zweck dieser umständlichen Vorbereitung ist, eine von Fremdmetallen freie Bleioberfläche zu schaffen, da schon Spuren von anderen Metallen die erforderliche Überspannung wesentlich vermindern können. Auch die als Anode bei der Reduktion dienende Bleiplatte ist durch die gleiche Vorbehandlung zu reinigen, damit nicht aus ihr fremde Metalle in die Lösung und dann auf die Kathode gelangen.

Bei der elektrolytischen Reduktion von Ketonen entstehen in alkalischer Lösung vorwiegend sekundäre Alkohole. Rein aromatische Ketone geben solche mit vorzüglicher Ausbeute, z. B. Benzophenon Benzhydrol:



In saurer Lösung (1—10% Schwefelsäure) geben rein aromatische Ketone fast ausschließlich Pinakone, die sich zum Teil leicht in Pinakoline umwandeln<sup>1)</sup>.

Fette und fettaromatische Ketone (Aceton und Acetophenon) nebst ihren Homologen liefern in alkalischer und in saurer Lösung an einer Bleikathode Gemische von Pinakon und sekundärem Alkohol, die sich meist nur schwierig und mit großem Verlust trennen lassen.

An einer Quecksilberkathode wird Aceton quantitativ in Isopropylalkohol übergeführt. Sogar Kampfer läßt sich an Quecksilber leidlich reduzieren; er liefert dabei im wesentlichen Borncol.

3. Sogar Harnsäure läßt sich elektrochemisch reduzieren, wenn man in 75prozentiger Schwefelsäure mit Bleikathode bei hoher Stromdichte unter starker Kühlung (5—8°) arbeitet; man erhält fast quantitativ Puron<sup>2)</sup>. Bei Xanthin, Koffein und Theobromin wird an der Kathode nur eine der CO-Gruppen in  $CH_2$  übergeführt; sie liefern Desoxyverbindungen mit guter Ausbeute. Barbitursäure und ähnliche Körper, in denen zwei CO-Gruppen unmittelbar miteinander verbunden oder nur durch ein mittelständiges Kohlenstoffatom getrennt sind, geben stets mehrere Produkte, indem nur ein oder beide Karbonyle reduziert werden.

Säureimide mit mehreren CO-Gruppen lassen, in Schwefelsäure gelöst, an einer Bleikathode gewöhnlich nur ein CO in  $CH_2$  übergehen; z. B. liefert Succinimid in 50prozentiger Schwefelsäure Pyrrolidon neben wenig Pyrrolidin.

Oxime und Hydrazone werden in 50prozentiger Schwefelsäure mit leidlicher Ausbeute zu Aminen reduziert. Allgemein anwendbar und wertvoll ist besonders die elektrolytische Reduktion bei den Oximen.

4. Auch zur Hydrierung ungesättigter Verbindungen kann der kathodische Wasserstoff dienen. Z. B. lassen sich an Äthylenbindungen

<sup>1)</sup> Z. B. gibt Benzophenon in der Wärme bei hoher Stromdichte Benzpinakolin; aber in der Kälte bei niedriger Stromdichte verläuft die Pinakolinbildung langsam und der Strom hat Zeit, das Pinakon zu Benzhydrol und sogar zu Diphenylmethan weiter zu reduzieren.

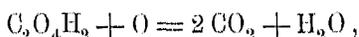
<sup>2)</sup> J. Tafel, B. 34, 258 u. 279 (1901).

bei Benutzung einer Quecksilberkathode leicht zwei Wasserstoffatome anlagern. Fumarsäure und Zimtsäure lassen sich leicht in die entsprechenden gesättigten Säuren und ebenso Pyridin in Piperidin überführen.

### b) Oxydation.

Viele allgemeine Bemerkungen, die wir über die Reduktion an der Kathode gemacht haben, gelten analog auch für die Oxydation an der Anode. Die Zahl der Körper, die sich leicht elektrolytisch oxydieren lassen, ist aber verhältnismäßig klein. Meist muß man, damit der Vorgang nicht zu langsam verläuft, das Anodenpotential so weit steigern, bis sich Sauerstoffgas entwickelt. An Platin ist dazu, wie früher erwähnt, eine beträchtliche Überspannung nötig. Dann ist aber die Oxydation oft energischer als man wünscht, z. B. wird dann auch der Pyridinkern verbrannt.

Auch bei der Oxydation tritt der besondere Einfluß des Elektrodenmaterials stark hervor. Oxalsäure kann man z. B. an platinierterm Platin in verdünnter Schwefelsäure glatt zu Kohlensäure und Wasser oxydieren:



ohne daß sich Sauerstoffgas entwickelt; erst wenn die Konzentration der Oxalsäure bis auf einen bestimmten Betrag gesunken ist, der von der Temperatur und der Stromdichte abhängt, beginnt Sauerstoff zu entweichen; das Anodenpotential schnell gleichzeitig stark empor, und die vorher theoretische Stromausbeute wird nun gering. An glattem Platin tritt dieser Zeitpunkt schon viel früher ein, Iridium zeigt sich noch viel ungünstiger. Erleichtert wird die elektrolytische Oxydation durch Benutzung einer Bleisuperoxydanode; chemische Wechselwirkung der zu oxydierenden Substanz mit dem Bleisuperoxyd mag hier die Ursache sein.

Das höchste Anodenpotential und entsprechend die energichste Oxydationswirkung erhalten wir an glattem Platin; will man langsam und vorsichtig oxydieren, so nehme man tunlichst Eisen als Anode.

Mit steigender Temperatur sinkt das Anodenpotential; verlangt die Oxydation ein sehr hohes Potential, so kann sie durch Erwärmen beeinträchtigt werden (z. B. beim Pyridin).

Erleichtert wird die Oxydation auch durch die Einführung von Stoffen, die als Sauerstoffüberträger wirken und durch den Strom leicht zurückgebildet werden; in dieser Weise wirkt Cericulfat, das an oxydierbare organische Verbindungen Sauerstoff abgibt und dabei in Cerosulfat übergeht, das an der Anode wieder zu Cericulfat oxydiert wird.

So läßt sich z. B. Anthrazen mit Hilfe von Cericulfat zu Anthrachinon oxydieren<sup>1)</sup>.

Darstellung von Anthrachinon: Man trägt das Anthrazen in 20 %iger Schwefelsäure, die 2 % Cericulfat enthält, unter lebhaftem Umrühren ein. Als Anode dient ein verbleites Gefäß, in das die Kathode taucht. Bei guter Rührung,  $D_A = 5$ , Temperatur 70—90°, zuletzt 100°, wird das Anthrachinon mit fast quantitativer Ausbeute in großer Reinheit erhalten.

Ebenso kann man Naphthalin zu Naphthochinon und Phenanthren zu Phenanthrenchinon oxydieren.

<sup>1)</sup> D.R.P. 152 063 (1902) der Höchstler Farbwerke.

Ähnlich günstig wie Cer wirkt Mangansulfat, mit dessen Hilfe man Toluol glatt zu Benzaldehyd oxydieren kann.

Die einfachen aliphatischen Alkohole werden an Platin- oder Bleianoden rasch oxydiert, und zwar zunächst zu Aldehyden bzw. Ketonen; die Oxydation läßt sich aber meist hier nicht aufhalten, sondern führt bis zu den Säuren.

Führt man in die Lösung des Alkohols Jodkalium ein, so wird an der Anode Jod frei, das sich mit dem Alkohol umsetzt. Aus Äthylalkohol erhält man auf diese Weise Jodoform.

Um Reduktion an der Kathode zu vermeiden, verwendet man ein Diaphragma. Ferner würde das an der Kathode entstehende freie Alkali Jodatbildung bewirken; es muß deshalb fortdauernd gebunden werden, indem man zwischen die Elektroden Kohlensäure einleitet.

Darstellung von Jodoform: Als Anode dient ein Platindrahtnetz oder Platinblech, als Kathode ein kleineres Platinblech, das in Pergamentpapier eingehüllt wird. Elektrolyt: 20 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 20 g KJ, 200 ccm Wasser, 50 ccm Alkohol von 96%. DA 1—3, DK 4—8. Temperatur 50—70°.

Die richtige Stärke des Kohlensäurestromes erkennt man daran, daß die Flüssigkeit gelb gefärbt ist; wenn sie sich bräunen sollte, unterbricht man den Kohlensäurestrom ein Weilchen. Das Jodoform scheidet sich kristallinisch aus, wird mit Wasser gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Stromausbeute 80%.

### c) Elektrolyse von Salzen organischer Säuren.

Bei der Elektrolyse der Alkalisalze organischer Säuren (die Säuren selber sind zu schlechte Leiter) werden an der Kathode die Ionen des Alkalimetalls und an der Anode die Säureanionen entladen. An der Kathode entsteht freies Alkali; an der Anode spielen sich meist mannigfache Vorgänge ab.

Bei der Elektrolyse einer wäßrigen Lösung von Kaliumacetat kann an der Anode Äthan, Methylalkohol, Formaldehyd, freie Essigsäure, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Sauerstoff auftreten. Ist die Flüssigkeit an der Anode sehr stark alkalisch (enthält sie z. B. gleich viel Moleküle  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  und  $\text{KOH}$ ), so entwickelt sich ausschließlich Sauerstoff. Gibt man zu der Azetatlösung die halbe bis gleiche Menge  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bzw.  $\text{KHCO}_3$ , so entsteht vornehmlich Methylalkohol (und Kohlensäure). Je mehr das Azetat überwiegt, um so reichlicher entsteht Äthan und Kohlensäure. Indem sich aber die Kohlensäure mit dem an der Kathode entstandenen Kaliumhydroxyd verbindet, reichert sich die Lösung allmählich an Bikarbonat an, und die Äthanbildung nimmt zugunsten des Alkohols ab, wenn man nicht durch öftere Zugabe von Essigsäure das Bikarbonat zerstört.

Die Äthanbildung tritt nur an glattem Platin in den Vordergrund, an Eisen bleibt sie ganz aus und es entweicht vornehmlich Sauerstoff.

Ameisensäure wird in alkalischer und saurer Lösung ausschließlich zu Kohlensäure oxydiert.

Propionsaures Kalium liefert in erster Linie Äthylen (auch Butan in kleinerer Menge); buttersaures Kalium gibt Propylen und Hexan. Daneben entstehen Ester.

Trichloressigsäures Natrium liefert als Hauptprodukt Trichloressigsäuretrichlormethylester<sup>1)</sup>.

Salze der aromatischen Säuren geben an der Anode fast nur freie Säure und Sauerstoff.

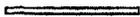
<sup>1)</sup> Die genaue Herstellungsvorschrift findet man z. B. in dem auf S. 317 angeführten Buche von Elbs.

Von Dikarbonsäuren wird die Oxalsäure an der Anode ausschließlich zu Kohlensäure oxydiert. Malonsaures Kalium wird fast gar nicht angegriffen, bernsteinsaures Kalium gibt bei hoher Konzentration und Stromdichte reichlich Äthylen; die Kaliumsalze der Fumarsäure und der Maleinsäure liefern Acetylen (mit schlechter Ausbeute).

Ist die eine Karboxylgruppe verestert, so entstehen durch Vereinigungen zweier Anionen Diester von höheren Homologen der betreffenden Dikarbonsäure.

Erforderlich ist hierzu hohe Stromdichte und gute Kühlung; man benutzt ein Diaphragma und leitet in die Kathodenlauge Kohlensäure ein.

Über weitere Sonderfälle der Elektrolyse organischer Verbindungen sehe man die Fachliteratur ein. Ausführliche Übersichten über die betreffenden Veröffentlichungen findet man auch im Jahrbuch der Elektrochemie, von dem leider zurzeit kaum der Jahrgang 1905 fertig gestellt ist.



# Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit

bearbeitet von

**Prof. Dr. K. Arndt,**

Privatdozent an der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

(Mit 4 Abbildungen.)

Um die Leitfähigkeit von Flüssigkeiten zu bestimmen, braucht man ein mit Platinelektroden versehenes Gefäß, das die zu untersuchende Flüssigkeit aufnimmt, eine Meßbrücke, einen Satz von genau bekannten Widerständen, ein kleines Induktorium, das den nötigen Wechselstrom liefert, einen Akkumulator oder Primärelemente zum Betriebe des Induktoriums und schließlich ein Telephon als Stromanzeiger.

Die Messung beruht auf dem Prinzip der Wheatstoneschen Brücke (Abb. 254): das in die „Brücke“  $CD$  eingeschaltete Telephon  $T$  erhält keinen Strom vom Induktorium  $I$ , wenn die Widerstände der vier Zweige  $AD$ ,  $DB$ ,  $AC$ ,  $CB$  der Gleichung entsprechen:

$$AD:DB = AC:CB.$$

Abbildung 255 zeigt die Anwendung dieses Prinzipes:  $AB$  ist ein langer dünner Draht, der „Meßdraht“, der über eine Teilung gespannt ist; auf diesem Drahte schleift ein Schlitten  $C$ , der mit einem schneidenförmigen Kontakt den Draht berührt; die Stellung der Schneide kann auf der Teilung genau abgelesen werden. In  $R$  ist der bekannte Vergleichswiderstand und in  $X$  das „Leitfähigkeitsgefäß“ mit der zu untersuchenden Flüssigkeit eingeschaltet. Zur Messung setzt man das Induktorium in Gang und verschiebt den Kontakt  $C$  so lange, bis das Telephon schweigt oder wenigstens möglichst leise summt. Unter der Voraussetzung, daß der Meßdraht auf seiner ganzen Länge gleichmäßig ist, verhalten sich die Widerstände der beiden Teile  $AC$  und  $CB$  wie die Längen dieser Strecken. Würde etwa zufällig  $C$  gerade die Mitte von  $AB$  sein, so wäre  $AC = CB$  und dann auch  $AD = DB$ . Sind die Widerstände der  $X$  und  $R$  mit den Punkten  $A$ ,  $D$  und  $B$  verbindenden Leitungsdrähte gegen  $R$  und  $X$  zu vernachlässigen<sup>1)</sup>, dann wird

$$X:R = AC:CB$$

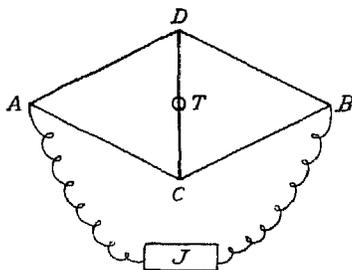


Abbildung 254.

Schema der Wheatstoneschen Brücke.

<sup>1)</sup> Diese Vernachlässigung ist für uns zulässig, wenn wir Leitungsdrähte von etwa 1 mm Dicke des blanken Kupferdrahtes benutzen und die Kontakte metallisch rein halten.

Wäre z. B. der Vergleichswiderstand 50 Ohm groß und es würde  $AC:CB$  auf der Teilung als 39,5:60,5 abgelesen, so ergibt sich:

$$X:R = 39,5:60,5 = 0,653$$

$$X = 50 \cdot 0,653 = 32,65 \text{ Ohm.}$$

Oft ist die Teilung schon, um die Rechnung zu vereinfachen, nicht in Millimetern angegeben, sondern auf ihr gleich das Teilungsverhältnis  $AC:CB$  aufgeschrieben.

Ob die Voraussetzung dieser ganzen Widerstandsmessung, daß der Meßdraht überall auf seiner Länge gleichmäßig sei, bei einer gekauften Meßbrücke

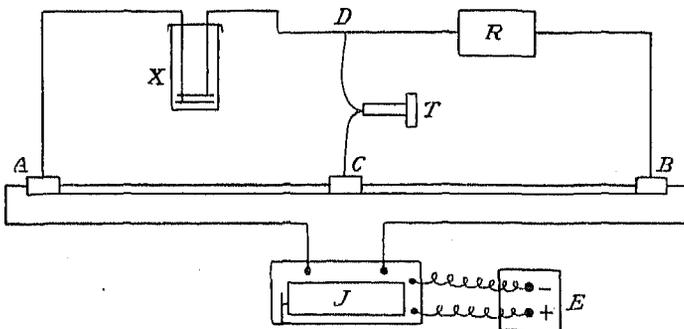


Abbildung 255. Apparat zur Messung des Widerstandes von Elektrolyten.

wirklich innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen erfüllt ist, kann man annähernd prüfen, indem man den Vergleichswiderstand in  $R$  wechselt, z. B. statt 50 Ohm 100 Ohm oder 10 Ohm einschaltet; dann kommt der Schlitten  $C$  an andere Stellen des Meßdrahtes; ist alles in Ordnung, so muß die Rechnung jedesmal den gleichen Wert von  $X$  ergeben<sup>1)</sup>.

Gewöhnlich genügen die von einer guten Quelle, z. B. Hartmann und Braun in Frankfurt am Main, bezogenen Meßbrücken (Abb. 256 S. 335) allen billigen Ansprüchen. Man behandle aber auch den Meßdraht vorsichtig, drücke nicht auf die Schneide des Schlittens, damit der Draht keine Knicke erhält, hebe bei größeren Verschiebungen des Schlittens die Schneide vom Drahte ab und setze die Brücke so wenig als möglich den schädlichen Dämpfen des Laboratoriums aus.

Bei den Messungen beachte man, daß ein kleiner Ablesungsfehler im Orte von  $C$  das Verhältnis  $AC:CB$  um so weniger beeinflusst, je näher  $AC:CB = 1:1$  ist. Man wähle also bei der Widerstandsmessung den Vergleichswiderstand  $R$  so groß, daß  $C$  möglichst in die Mitte des Meßdrahtes gelangt.

Sehr bequem ist die übliche Anordnung, bei der das Induktorium und ein Kasten mit einer Reihe von Vergleichswiderständen (etwa von 1 Ohm bis 10000 Ohm ansteigend) gleich mit dem Meßdraht zusammengebaut ist. Abb. 256 zeigt diese von Hartmann und Braun getroffene Anordnung<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Über die genaue Bestimmung der unvermeidlichen kleinen Fehler des Meßdrahtes und ihre Ausschaltung durch Kalibrieren sehe man z. B. F. Kohlrausch, Kleiner Leitfadens der praktischen Physik, 2. Aufl., S. 221.

<sup>2)</sup> Man wähle die Brücke nicht zu klein, da sonst die Ablesungen leicht zu ungenau werden.

Von den einzelnen im Kasten enthaltenen Widerständen führen Drähte zu einer Messingschiene, die durch Schlitzte in eine Reihe von einander isolierter Abschnitte geteilt ist. Durch Messingstöpsel werden diese Schlitzte überbrückt. Zieht man einen Stöpsel heraus, so schaltet man damit einen Widerstand ein, dessen Größe an jedem Schlitz vermerkt ist. Voraussetzung ist natürlich, daß alle eingesteckten Stöpsel einen praktisch widerstandsfreien Kontakt mit den benachbarten Messingbacken besitzen. Ist an irgend einer Stöpselstelle der ganzen Reihe durch zu loses Einstecken des Stöpsels oder durch Schmutz (Oxydschicht!) der Kontakt verschlechtert, so treten unbekannte Widerstände auf und die Messung wird falsch. Man merkt den Fehler, wenn man einen anderen Vergleichswiderstand einschaltet; dann erhält man nicht den gleichen Wert für  $X$  wie vorher. Um diese ärgerlichen Störungen auszuschließen, reibe man die Stöpsel mit reinem Fließpapier sauber ab, reinige, wenn nötig, auch die Kontaktbacken in den Schlitzten und lasse die Stöpsel nicht sorglos herumliegen, sondern stecke sie sofort nach Gebrauch wieder in ihre Löcher. Damit der

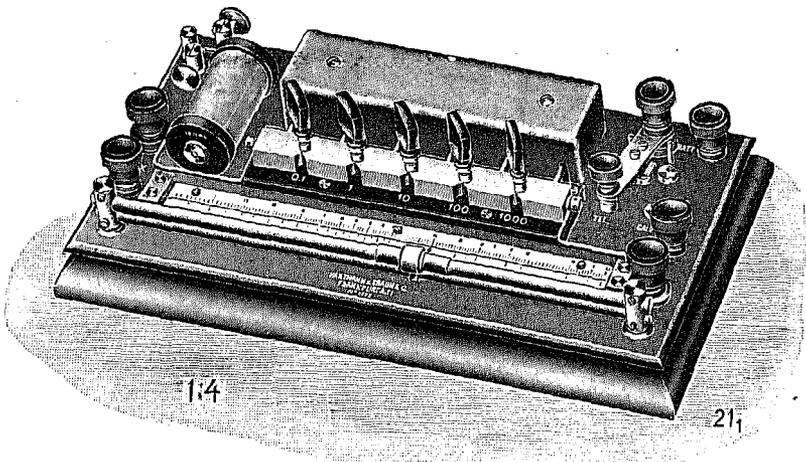


Abbildung 256.

Kleine Meßbrücke von Hartmann und Braun in Frankfurt a. M.

Stöpsel nicht locker sitzt, drehe man ihn mit sanftem Drucke in seinem Loche fest.

Das Induktorium lasse man nicht unnötig schnarren, sondern schalte den Strom nur für den Augenblick der Messung ein. Der Unterbrecher (Wagnerscher Hammer gewöhnlich) soll so arbeiten, daß er leise summt; nötigenfalls drehe man die Regulierschraube oder biege im Notfalle die Feder ein wenig. Für den Fall, daß der Beobachter durch das Summen des Induktors im Horchen am Telephon gestört wird, ist es angenehm, ein gesondertes kleines Induktorium zu haben, das in einen schalldämpfenden Kasten eingeschlossen ist. Man kann sich auch helfen, indem man Watte oder ein sogenanntes Antiphon (kleine Aluminiumkugel an Stiel) in das freie Ohr steckt.

Das Dosentelephon wird der Meßbrücke vom Fabrikanten beigegeben; es wird mit einem biegsamen Doppelkabel in die Brücke eingeschaltet. Zweckmäßig ist an die einzelnen Kontaktklemmen der Brücke gleich angeschrieben, wo der zu messende Widerstand  $X$ , das Telephon und die den Induktor treibende Batterie einzuschalten ist. Alle übrigen Verbindungsleitungen

sind auf der Unterseite des die Brücke tragenden Brettes ein für allemal fest verlegt.

Zum Betriebe des Induktoriums dient am bequemsten ein kleiner Akkumulator, den man von Zeit zu Zeit wieder aufladet; statt seiner können auch zwei Klingelelemente (nasse oder Trockenzellen) dienen.

Da organische Substanzen meist den elektrischen Strom nur schlecht leiten, so mißt man, um nicht allzu hohe Widerstände zu haben, den Widerstand einer dünnen Flüssigkeitsscheibe von großem Querschnitt. Zu diesem Zwecke benutzt man die von Arrhenius angegebene Gefäßform Abb. 257, bei der als Elektroden zwei runde Platinscheiben dienen, die wagerecht nahe übereinander von isolierten Haltern getragen werden; die Halter sind in dem abnehmbaren Hartgummideckel eingekittet. Um den Abstand zwischen den beiden Elektroden zu sichern, sind häufig noch kleine Säulehen aus Hartgummi zwischen sie gesetzt.

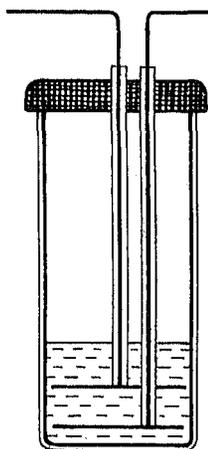


Abbildung 257.  
Leitfähigkeitsgefäß von  
Arrhenius.

Mit Elektroden aus blankem Platin erhält man kein gutes Tonminimum, d. h. wie man auch den Gleitkontakt auf dem Meßdrahte verschieben mag, das Telephon summt immer mehr oder weniger laut, ohne daß man den Ort des Tonminimums genauer festlegen kann. Das Tonminimum wird bedeutend schärfer, wenn man die Elektroden „platinirt“, d. h. mit einer dünnen Schicht von Platin schwarz bekleidet. Da diese sammetartige Schicht bei längerem Gebrauche allmählich abgenutzt wird, so ist es nötig, sie gelegentlich wieder zu erneuern. Dazu bereitet man nach der Vorschrift von Kohlrausch, der diese ganze Meßmethode ausgearbeitet hat, ein dreiprozentige Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure (etwa 1 g Platin in 100 cem) und fügt  $\frac{1}{40}$   $\frac{0}{0}$  Bleiazetat zu, gibt von dieser Lösung so viel in das Meßgefäß, daß die Elektroden bedeckt sind und schiebt nun einen mäßig starken Gleichstrom hindurch; dann

scheidet sich an der als Kathode geschalteten Scheibe feinverteiltes Platin ab. Nach einigen Minuten vertauscht man die Pole und bedeckt dadurch auch die andere Scheibe mit Platin schwarz. Wenn nötig, wiederholt man dies Umschalten noch einige Male. Schließlich hebt man die Elektroden heraus und spült sie sorgsam mit destilliertem Wasser ab. Um die letzten Spuren des Elektrolyten aus den Scheiben zu entfernen, gibt man in das Leitfähigkeitsgefäß reinstes destilliertes Wasser und wässert stunden- und tagelang aus, indem man so oft als nötig das Wasser erneuert. Schließlich läßt man trocknen. Will man die Leitfähigkeit einer wäßrigen Lösung messen, so kann man sich das Trocknen sparen, muß aber dann das Gefäß wiederholt mit der betreffenden Lösung vorspülen, bevor man es mit der Lösung beschickt. Nach der Messung muß das Leitfähigkeitsgefäß wieder sorgsam ausgewässert werden.

Man fülle das Gefäß stets bis zu einer bestimmten Höhe über den Elektroden mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, da der Strom auch Seitenwege einschlägt, nicht nur geradeaus geht. Je genauer die Scheiben den Querschnitt des Gefäßes ausfüllen, um so geringere Teile des Stromes wählen weitere Bahnen.

Zu beachten ist, daß manche organische Substanzen sich

bei Gegenwart von feinverteiltem Platin rascher zersetzen; dieser Einfluß ist gegebenenfalles zu beachten; man wird dann vielleicht auf das Platinieren verzichten müssen und die Messung sehr beschleunigen.

Um aus dem gemessenen Widerstande, der von den zufälligen Abmessungen des Leitfähigkeitsgefäßes abhängt, den spezifischen Widerstand und dessen umgekehrten Wert, die spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit, zu berechnen<sup>1)</sup>, muß man die „Kapazität“ des Gefäßes kennen. Man bestimmt sie, indem man das Gefäß mit einer Flüssigkeit von bekanntem Leitvermögen, z. B.  $\frac{1}{10}$  Normal-Chlorkaliumlösung (7,46 g KCl im Liter) oder  $\frac{1}{50}$  Normal-KCl, beschickt und den Widerstand X mißt.

Dann wird die Kapazität

$$C = z \cdot X,$$

worin die spezifische Leitfähigkeit z der Chlorkaliumlösung untenstehender Tabelle zu entnehmen ist.

#### Leitfähigkeit von wäßriger Chlorkaliumlösung.

Temperatur	$\frac{1}{10}$ n.	$\frac{1}{50}$ n.
15 <sup>0</sup>	0,01048	0,002243
16	1072	2294
17	1095	2345
18	1119	2397
19	1143	2449
20	1167	2501
21	1191	2553
25 <sup>0</sup>	0,01288	0,002765

Wie man aus der Tabelle ersieht, ändert sich die Leitfähigkeit sehr stark mit der Temperatur. Es ist deshalb nötig, die Temperatur der Lösung zu messen<sup>2)</sup> und innerhalb  $\frac{1}{10}$  Grad für die Dauer der Messung konstant zu halten. Unter Umständen kann man diesen Zweck dadurch erreichen, daß man die Temperatur des Arbeitsraumes konstant hält. Bequemer ist es aber und zweckmäßiger, ein Wasserbad zu benutzen, das sich durch eine besondere Einrichtung selber auf konstanter Temperatur hält. Ein solcher Thermostat beruht gewöhnlich auf dem Prinzip, daß durch die Ausdehnung einer Flüssigkeit, wenn die Temperatur zu hoch steigt, der Gaszufluß zu der das Bad erwärmenden Flamme verringert wird. In mannigfacher Anordnung werden Thermostaten be-

<sup>1)</sup> Da der Widerstand in Ohm gemessen wird, so ist die Bezugseinheit für seinen reziproken Wert  $\frac{1}{x}$  sinngemäß das „reziproke Ohm“. Die spezifische Leitfähigkeit 1 kommt der Substanz zu, von der ein Würfel mit 1 cm Inhalt zwischen zwei gegenüberliegenden Seiten den Widerstand 1 Ohm besitzt. Ist z. B. die spezifische Leitfähigkeit einer Flüssigkeit  $z = 0,002$ , so zeigt der genannte Würfel den Widerstand 500 Ohm; eine Flüssigkeitssäule von 100 qcm Querschnitt und 5 cm Dicke würde dann den Widerstand  $\frac{500 \cdot 5}{100} = 25$  Ohm haben.

<sup>2)</sup> Man vergesse nicht, das benutzte Thermometer durch Prüfung seines Nullpunktes oder wenigstens durch Vergleich mit einem Normalthermometer zu kontrollieren.

sonders von F. Köhler, Leipzig-R., hergestellt. Damit die Temperatur des Wassers überall im Bade gleich sei, wird das Wasser durch einen Rührer umgerührt, den am einfachsten eine Windmühle treibt, die ihrerseits durch die von einer Gasflamme aufsteigenden heißen Gase bewegt wird. Indem man das Gasströmungsrohr am Thermostaten verschiebt, regelt man die Temperatur in der gewünschten Höhe; im Sommer wird man meist 25° als Meßtemperatur wählen müssen, da bei der beschriebenen Anordnung die Badtemperatur ja über der Temperatur der Umgebung liegt. Statt durch eine Flamme zu heizen, kann man aber im Notfall durch eine eingelegte Kühlschlange kaltes Wasser strömen lassen und durch Regelung des Kühlwassers die Badtemperatur einstellen.

Da die Flüssigkeit im Leitfähigkeitsgefäß nur langsam die Temperatur des Bades annimmt, so senke man das Gefäß schon mindestens eine Stunde vor Beginn der Messungen in das Bad ein.

*Beispiel:* Hätten wir als Widerstand des mit  $\frac{1}{10}$  Normal-KCl beschickten Leitfähigkeitsgefäßes bei 20,0° 11,12 Ohm gefunden, so ergibt sich die Kapazität

$$C = z \cdot X = 0,01167 \cdot 11,12$$

$$C = 0,1298.$$

Wenn wir nunmehr das Gefäß (nach gehöriger Reinigung!) mit  $\frac{1}{10}$  normaler wäßriger Essigsäure beschicken und bei 18° den Widerstand X zu 282,2 Ohm finden, so folgt daraus die spezifische Leitfähigkeit der  $\frac{1}{10}$  Normal-Essigsäure.

$$z = \frac{C}{X} = \frac{0,1298}{282,2}$$

$$z = 0,00046.$$

Vorausgesetzt wird, daß das als Lösungsmittel dienende destillierte Wasser keine Verunreinigungen enthält, die ihrerseits den Strom merklich leiten. Für genaue Messungen an schlecht leitenden Lösungen sind die Verunreinigungen des gewöhnlichen destillierten Wassers nicht zu vernachlässigen. Man muß das Wasser reinigen, indem man es über Kalk destilliert, den Vorlauf verwirft und das Destillat in einem Kolben aus Jenaer Geräteglas aufbewahrt<sup>1)</sup>, dessen Öffnung man mit einem umgekehrten Becherglase lose zudeckt, so daß kein Staub hineinfallen kann. Damit das heiße Wasser nicht aus dem Rohr des Kühlers Glasbestandteile auflöst und sich so von neuem verunreinigt, benutzt man am besten ein Kühlrohr aus Zinn oder Silber. Sorgfältig destilliertes „Leitfähigkeitswasser“ zeigt etwa eine Leitfähigkeit von der Größenordnung 10<sup>-6</sup>, die vornehmlich von der im Wasser aufgelösten Kohlensäure herrührt. Man könnte die Leitfähigkeit noch weiter herabdrücken, wenn man unter Luftabschluß destilliert; solch Wasser würde aber beim Gebrauch sofort wieder aus der Luft Kohlensäure aufnehmen.

Zeigt die wäßrige Lösung einer organischen Substanz hohen Widerstand, so muß man die Eigenleitfähigkeit des benutzten Leitfähigkeitswassers trotz ihrer Kleinheit berücksichtigen.

<sup>1)</sup> Aus gewöhnlichem Glas nimmt Wasser Alkali auf; auch das Leitfähigkeitsgefäß soll aus Jenaer Geräteglas bestehen.

*Beispiel:* Eine  $\frac{1}{500}$  normale wäßrige Essigsäure ergab bei  $18^\circ$  die Leitfähigkeit  $\kappa = 0,000\ 063\ 5$ . Die Eigenleitfähigkeit des zur Herstellung der Lösung benutzten Leitfähigkeitswassers betrug  $\kappa = 3,3 \cdot 10^{-6}$ . Dieser Wert ist von der Leitfähigkeit der Lösung abzuziehen, so daß als der berichtigte Wert der Leitfähigkeit von  $\frac{1}{500}$  Normal-Essigsäure sich ergibt:

$$\kappa_{\text{korr.}} = 0,000\ 063\ 7 - 0,000\ 003\ 3 = 0,000\ 060\ 4.$$

Auch bei der Eichung mit  $\frac{1}{50}$  n. KCl ist die Eigenleitfähigkeit des Wassers schon zu berücksichtigen.

Die Eigenleitfähigkeit anderer Lösungsmittel ist nicht viel größer als die des Wassers; indessen gelingt es auf chemischem Wege immer nur unvollkommen, die Substanzen zu reinigen. Auch die peinlichsten fraktionierten Destillationen sind weit entfernt von der Empfindlichkeit der elektrischen Leitfähigkeit, so daß Flüssigkeiten, die konstant sieden, nach ihrer Leitfähigkeit in mehrere Fraktionen von verschiedener Reinheit geteilt werden können; es scheint, daß gewisse Verunreinigungen in der Lösung katalytisch wirken und die Leitfähigkeit stetig ändern. Auch die Konstanz der Leitfähigkeit genügt nicht, um die Gewißheit zu geben, daß sie von den Ionen des Lösungsmittels allein herrührt. Ein einziges nicht wässriges Lösungsmittel ist unter ähnlichen Vorsichtsmaßregeln für seine Reinheit, wie sie Kohlrausch beim Wasser anwandte, untersucht worden, nämlich Methylalkohol, für den Carrara eine kleinste Leitfähigkeit  $K = 7 \cdot 10^{-8}$  fand. Walden bemerkt, daß alle gut dissozzierenden Lösungsmittel eine spezifische Leitfähigkeit von der Größenordnung  $10^{-7}$  aufweisen<sup>1)</sup>.

Wenn auch die elektrochemischen Verhältnisse in nichtwäßrigen Lösungen von verschiedenen Seiten durchforscht sind und Carrara gezeigt hat, daß dieselben Gesetzmäßigkeiten, wie bei wäßrigen Lösungen, gelten, so sind doch die letzteren auch in der organischen Elektrochemie bis jetzt von weitaus größerer Bedeutung, so daß wir uns im folgenden nur mit wäßrigen Lösungen beschäftigen wollen<sup>1)</sup>.

Von der spezifischen Leitfähigkeit  $K$  gelangt man zu der Äquivalentleitfähigkeit  $A$  durch die Beziehung

$$A = 1000 \cdot \frac{K}{c \cdot \nu},$$

worin  $c$  die Konzentration in Grammmolekülen („Mol“) auf den Liter und  $\nu$  die Wertigkeit der betreffenden Substanz ist. Für zweiwertige Säuren, z. B. Oxalsäure und ihre Salze, ist also  $\nu = 2$  zu setzen.

So ergibt sich z. B. für die  $\frac{1}{500}$  Normal-Essigsäure bei  $18^\circ$ :

$$A = 1000 \cdot \frac{0,000\ 060\ 4}{\frac{1}{500} \cdot 1} = 30,2.$$

Die Äquivalentleitfähigkeit  $A$  nimmt mit wachsender Verdünnung bis zu einem Grenzwerte zu. Nach der von Arrhenius aufgestellten Iontheorie wird mit steigender Verdünnung die gelöste,

<sup>1)</sup> Eine gute Übersicht über die „Elektrochemie nichtwäßriger Lösungen“ gibt das 11. Heft des 12. Bandes der Ahrenschen Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge; Stuttgart 1908.

den Strom leitende Substanz (der Elektrolyt) in wachsendem Grade in ihre Ionen gespalten; bei unendlicher Verdünnung ist diese Spaltung vollständig; ihr entspricht der Grenzwert  $A_\infty$ .

Für endliche Verdünnung wird der Dissoziationsgrad  $\alpha$  der gelösten Substanz durch die Bezeichnung gegeben

$$\alpha = \frac{A}{A_\infty}.$$

Um den Dissoziationsgrad eines Elektrolyten bei gegebener Konzentration zu berechnen, muß man also außer der Leitfähigkeit bei der betreffenden Konzentration noch den Grenzwert  $A_\infty$  kennen. Von starken Elektrolyten, die den Strom sehr gut leiten, wird dieser Grenzwert schon annähernd bei endlicher Verdünnung (1:10 000) erreicht; bei schwachen Elektrolyten nimmt  $A$  auch bei sehr großer Verdünnung immer noch bedeutend zu, so daß  $A_\infty$  sich direkt nicht festlegen läßt<sup>1)</sup>. Zu diesen schwachen Elektrolyten gehören fast alle organischen Säuren und Basen.

Indessen läßt sich auf einem Umwege auch für diese Stoffe  $A_\infty$  bestimmen. Die Alkalisalze der Säuren und die halogenwasserstoffsäuren Salze der Basen sind sämtlich stark dissoziiert, so daß für sie der Grenzwert des Äquivalentleitvermögens bestimmt werden kann. Nun läßt sich, wie Kohlrausch gezeigt hat,  $A_\infty$  als die Summe zweier Glieder darstellen, von denen das eine dem Kation, das andere dem Anion eigentümlich ist. So setzt sich der für Natriumacetat durch Messung bei 18° gefundene Grenzwert  $A_\infty = 78,5$  aus der „Beweglichkeit“ des Kations Na, die als 43,5 aus Messungen an anorganischen Salzen abgeleitet ist, und aus der Beweglichkeit des Anions  $C_2H_3O'_2$  zusammen; für letztere bleibt also als Differenz  $78,5 - 43,5 = 35,0$  übrig. Essigsäure hat die Ionen H und  $C_2H_3O'_2$ ; die Beweglichkeit des Wasserstoffions ist zu 318 bei 18° aus Messungen an anorganischen Säuren bestimmt worden; folglich ergibt sich für Essigsäure der gesuchte Grenzwert bei 18°:

$$A_\infty = 318 + 35 = 353$$

und für  $1/500$  normale wäßrige Essigsäure der Dissoziationsgrad:

$$\alpha = \frac{A}{A_\infty} = \frac{30,2}{353} = 8,6\% \text{ } ^2).$$

In der Lösung der  $1/500$  Normal-Essigsäure haben wir neben den die Hauptmenge ( $100 - 8,6 = 91,4\%$ ) bildenden nicht dissoziierten Molekülen  $C_2H_4O_2$  die Kationen H und die Anionen  $C_2H_3O'_2$ ; die Konzentration der Essigsäuremoleküle beträgt nach der obigen Rechnung  $1/500 \cdot 0,914$ , die Konzentration Kationen wie die der Anion  $1/500 \cdot 0,086$ . Nach dem Massenwirkungsgesetz unterliegt das Gleichgewicht zwischen dem nichtgespaltenen Anteil und seinen Spaltungsprodukten der Bedingung, daß das Produkt aus den Konzentrationen der Spaltungsprodukte gleich der Konzentration des nichtgespaltenen Anteils

<sup>1)</sup> Z. B. ist für Essigsäure, 0,0002 normal,  $A = 80$ , für 0,0001 n.  $A = 107$ .

<sup>2)</sup> Während die Beweglichkeit der Ionen mit der Temperatur rasch größer wird, hängt der Dissoziationsgrad erfahrungsgemäß von der Temperatur nur wenig ab.

multipliziert mit einer Konstanten („Dissoziationskonstante“) ist. Es soll also in unserm Beispiel sein:

$$^{1/500} \cdot 0,086 \cdot ^{1/500} \cdot 0,086 = K \cdot ^{1/500} \cdot 0,914,$$

woraus sich ergibt:

$$K = 0,000\ 016.$$

Beachtet man die Herleitung  $\alpha = \frac{A}{A_\infty}$ , so kann man allgemein schreiben:

$$c \cdot \frac{A^2}{A_\infty (A_\infty - A)} = K.$$

Diese Gleichung, der Inhalt des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes, gilt für binäre (d. h. in zwei Ionen zerfallende) schwache Elektrolyte mit großer Annäherung.

Die Konstante  $K$  ist unabhängig von der Konzentration, aber für jeden Elektrolyten verschieden, so daß sie als charakteristische Konstante der betreffenden Substanz zu gelten hat. Besonders wichtig ist sie für die Kennzeichnung organischer Säuren, da die Stärke einer Säure durch die Konzentration der Wasserstoffionen bedingt ist. Je größer nun die Dissoziationskonstante der Säure ist, um so stärker ist sie bei gegebener Verdünnung gespalten, um so größer die Konzentration der Wasserstoffionen, um so „stärker“ die Säure.

Um bei den im allgemeinen gering dissoziierten organischen Säuren nicht unbequem kleine Werte der Dissoziationskonstante zu erhalten, multipliziert man  $K$  mit 100 und setzt z. B. für Essigsäure als Mittelwert aus den maßgebenden Messungen  $K = 0,0018$ .

Für zahlreiche organische Säuren sind die Dissoziationskonstanten bestimmt worden. Zwischen der Größe dieser Konstanten und der chemischen Natur der Säuren haben sich bemerkenswerte Regelmäßigkeiten ergeben.

In der Reihe der Fettsäuren haben die Glieder annähernd dieselbe Dissoziationskonstante; nur das erste Glied, Ameisensäure, fällt heraus (wie das bei physikalischen Regelmäßigkeiten das erste Glied gewöhnlich tut):

	K
Ameisensäure	0,0214
Essigsäure	0,00180
Propionsäure	0,00134
Buttersäure	0,00149
Isobuttersäure	0,00144
Valeriansäure	0,00161
Capronsäure	0,00145

Durch den Eintritt von Chlor in das Säureanion wird die Dissoziationskonstante bedeutend vergrößert. So ist für Monochloressigsäure  $K = 0,155$ , für Dichloressigsäure  $K = 5,14$  und für Trichloressigsäure  $K = 121$ . Ähnlich wie Chlor wirken andere „negative“ Radikale, wie Brom, Cyan, Rhodan, Hydroxyl. Isomere  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ver-

bindungen, o-, m- und p-Verbindungen haben verschiedene Dissoziationskonstanten. Z. B.:

Benzoessäure	0,0060
o-Oxybenzoessäure	0,102
m- „	0,0087
p- „	0,0029

Hier ist durch den Eintritt von Hydroxyl in die Ortho-Stellung die Konstante der Benzoessäure etwa 17 mal größer geworden; tritt das Hydroxyl aber in die Meta-Stellung, so wird die Konstante nur wenig vermehrt; durch den Eintritt in Para-Stellung wird sie sogar verkleinert. Ähnliche Unterschiede finden sich, wenn wir weitergehend in die Ortho-Oxybenzoessäure (Salizylsäure) Hydroxyl an verschiedenen Stellen einführen. Bei (2,3) Stellung der beiden Hydroxylgruppen wird  $K = 0,114$ , bei (2,4) 0,052, bei (2,5) 0,108, bei (2,6) 5,0.

In der Säure (2,3) ebenso wie in der Säure (2,5) ist das neueingetretene Hydroxyl in Meta-Stellung zum Karboxyl; demgemäß ist hier  $K$  nur wenig gewachsen; bei (2,4) steht das neue Hydroxyl in Para-Stellung,  $K$  ist kleiner geworden; bei (2,6) schließlich stehen beide Hydroxyle in Ortho-Stellung,  $K$  ist gewaltig vergrößert<sup>1)</sup>.

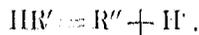
Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gilt gemäß seiner Herleitung nur für binäre Elektrolyte. Tatsächlich fügen sich aber auch schwache zweibasische Säuren, z. B. Bernsteinsäure ( $K = 0,00665$ ), diesem Gesetze; daraus folgt, daß sie nur ein Wasserstoffion aus dem Molekül abspalten nach dem Schema:



Bei den normalen zweibasischen Säuren der Oxalsäurereihe sinkt  $K$  mit wachsender Länge der Kette:

Malonsäure	0,163
Bernsteinsäure	0,00665
Glutarsäure	0,00475
Adipinsäure	0,0037

Bei stärkeren zweibasischen Säuren, z. B. Fumarsäure, spaltet sich das einwertige Anion weiter:



Für diese Säuren gilt naturgemäß das Verdünnungsgesetz nicht ohne weiteres. Bei einigen Säuren tritt die zweite Dissoziation erst ein, wenn die erste nahezu vollständig geworden ist, bei anderen Säuren schon (z. B. Fumarsäure, siehe unten), wenn die erste Dissoziation nur etwa zur Hälfte vorgeschritten ist.

Bei den sauren Natriumsalzen der zweibasischen Säuren ist die erste Dissoziation stets nahezu vollständig; die Salze erlauben, die Konstante der zweiten Dissoziation zu ermitteln.

<sup>1)</sup> Siehe Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, 4. Aufl., S. 97 ff.

Nach der Beobachtung von Smith<sup>1)</sup> ist bei zweibasischen Säuren das erste Wasserstoffatom um so stärker und das zweite Wasserstoffatom um so schwächer, je näher die beiden Karboxylgruppen aneinander sind und umgekehrt.

Besonders interessant ist der Vergleich von Maleinsäure mit der isomeren Fumarsäure:

$v$	Maleinsäure		Fumarsäure	
	$x$	$K$	$x$	$K$
128	68,5	1,16	29,3	0,095
256	78,8	1,14	39,0	0,097
512	87,1	1,15	50,3	0,099
1024	92,8	1,17	63,9	0,110
2048	98,2	—	78,5	0,140

$v$  ist der Verdünnungsgrad, ausgedrückt durch die Anzahl Liter, in denen 1 Mol. gelöst ist;  $x$  ist die erste Dissoziation in Prozent (also der Prozentsatz der aus den als einbasisch betrachteten Säuren abgespaltenen  $H^+$ ),  $K$  die Dissoziationskonstante.

Bei der Maleinsäure sind die beiden Karboxyle einander benachbart (in Cis-Stellung); daher ist  $K$  viel größer als bei der Fumarsäure. Dagegen spaltet die Maleinsäure erst sehr spät das zweite  $H^+$  ab, während die Fumarsäure dies schon bei etwa 50 % Dissoziation tut, wie das Anwachsen der Konstanten beweist. Auch das Verhalten der sauren Salze entspricht der von Smith aufgestellten Regel; die zweite Dissoziation beträgt bei der Verdünnung  $v = 64$  für das maleinsäure Salz 0,39 %, für das fumarsäure 0,85 %.

Zwei weitere Regeln, die Smith aufgestellt hat, lauten:

Das zweite Wasserstoffatom aller substituierten Säuren ist schwächer als das der ursprünglichen Säure; nur Hydroxyl kann verstärken.

Z. B. ist in Methyl- und Äthyl-Bernsteinsäure das zweite  $H$  in geringerem Grade abgespalten als bei der Bernsteinsäure selber, dagegen in Weinsäure und Äpfelsäure in höherem Grade.

Die Dissoziationskonstante des zweiten Wasserstoffatoms  $K_2$  einer substituierten Säure ist um so kleiner, je größer die Dissoziationskonstante  $K_1$  des ersten  $H$  ist.

Mit Hilfe der Dissoziationskonstanten schwacher Säuren läßt sich die Hydrolyse ihrer Alkalisalze leicht berechnen<sup>2)</sup>.

Rein empirisch ist schließlich noch eine Regelmäßigkeit, die als „Ostwaldsche Regel“ sich oft nützlich gezeigt hat, um die Wertigkeit einer Säure zu bestimmen. Mißt man die Äquivalentleitfähigkeit ihrer Natriumsalze bei den Verdünnungen 32 und 1024, so ist der Unterschied  $\Delta = A_{1024} - A_{32}$  bei einwertigen Säuren etwa 12, bei zweiwertigen etwa 20, bei dreiwertigen etwa 30 usw. So wurde z. B. für pyridindikarbonsaures Natrium  $\Delta = 21$  gefunden, für pyridintri-, tetra-, -pentakarbonsaures Natrium  $\Delta = 29$  bzw. 40 bzw. 50. Bei bekannter Basizität kann man andererseits aus der Größe von  $\Delta$  schließen, ob sich schon Hydrolyse in dem betreffenden Verdünnungsgebiete bemerkbar

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 25, 144 (1898).

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 32, 137 (1900).

macht. Wenn Hydrolyse eintritt, so machen die erscheinenden Hydroxylionen die Leitfähigkeitszunahme mit der Verdünnung größer, als die Ostwaldsche Regel angibt.

Das Leitvermögen geschmolzener organischer Salze ist kürzlich von C. Schall<sup>1)</sup> studiert worden; er maß die Leitfähigkeit einer Reihe von Alkyl-Chinolinium-Trijodiden  $C_9H_7N(R)J_3$  in geschmolzenem Zustande und fand Werte von  $\kappa$  in der Größenordnung 0,005 beim Schmelzpunkte. Beim Aufstiege in der homologen Reihe nimmt die Leitfähigkeit ab. Die Apparatur und die sonstigen interessanten Erörterungen sehe man in der Arbeit von Schall ein.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Electrochemie 14, 397—405 (1908).

## Anhang.

Tabellen zur Korrektur der Thermometerablesungen für den heraushängenden Faden nach Rimbach<sup>1)</sup>.

In den nachfolgenden, von Rimbach<sup>1)</sup> ermittelten Tabellen bedeutet:

- t die abgelesene Temperatur,
- t<sup>0</sup> die Temperatur der umgebenden Luft,
- n die Anzahl der herausragenden Fadengrade.

Tabelle I.

Korrekturen für den herausragenden Faden bei sog. Normalthermometern aus Jenaer Glas (Stab- und Einschluß). 0—100° in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  geteilt. Gradlänge ca. 4 mm.

t—t <sup>0</sup>	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	==t—t <sup>0</sup>
n = 10	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.10	n = 10
20	0.12	0.12	0.13	0.14	0.15	0.16	0.17	0.18	0.19	0.20	0.22	0.23	20
30	0.21	0.22	0.23	0.24	0.25	0.25	0.27	0.30	0.31	0.33	0.35	0.37	30
40	0.28	0.29	0.31	0.33	0.35	0.37	0.39	0.41	0.43	0.45	0.48	0.51	40
50	0.36	0.38	0.40	0.42	0.44	0.46	0.48	0.50	0.53	0.57	0.61	0.65	50
60	0.45	0.48	0.51	0.53	0.55	0.57	0.60	0.63	0.66	0.69	0.73	0.78	60
70						0.66	0.69	0.71	0.75	0.81	0.87	0.92	70
80							0.76	0.81	0.87	0.93	1.00	1.06	80
90								0.92	0.99	1.06	1.13	1.20	90
100									1.10	1.18	1.26	1.34	100

<sup>1)</sup> B. 22, 3073 (1889).





## Nachweis der Abbildungen und der Bezugsquellen.

Von den im vorliegenden Werke enthaltenen Abbildungen sind **Originalaufnahmen**:

Abb. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 24, 26, 28, 29, 30, 32, 34, 35, 38, 42, 43, 44, 45, 46, 49, 50, 51, 56, 61, 63, 64, 65, 67, 68, 69, 75, 78, 79, 80, 81, 82, 84, 119, 125, 132, 134, 171, 188, 189, 190, 198, 199, 201, 209, 210, 211, 212, 213, 215, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 225, 226, 227, 228, 230, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 257.

**Entnommen** sind aus:

Gattermann, Praxis des organischen Chemikers:

Abb. 27, 33, 47, 48, 168, 174, 176, 177, 178.

Real-Enzyklopädie der gesamten Pharmazie:

Abb. 88, 89, 96, 97, 98.

Meyer, Analyse und Konstitutionsvermittlung organischer Verbindungen:

Abb. 135, 169, 170, 179, 180, 184, 185, 186, 231, 232, 234.

Luhmann, Industrie der verdicht. und verflüss. Gase:

Abb. 159, 160, 161.

Zeitschrift für analytische Chemie 1876 und 1886:

Abb. 157, 158.

Chemisches Zentralblatt 1889 und 1905:

Abb. 175, 182.

Journal für praktische Chemie Bd. 47:

Abb. 183.

Chemiker-Zeitung Bd. 24:

Abb. 181.

Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organ.-chem. Laboratorien:

Abb. 207, 208, 216, 229, 233.

Nernst, Theoretische Chemie:

Abb. 214.

Berichte der chem. Gesellschaft Bd. 35 und 36:

Abb. 223, 224.

Zeitschrift für angewandte Chemie 1902:

Abb. 187 a, b.

**Von folgenden Firmen wurden Klischees geliefert und sind die betr. Apparate erhältlich:**

Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N., Scharnhorststraße 22:

Abb. 10, 13, 14, 15, 16, 19, 25, 36, 37, 40, 41, 66, 70, 71, 72, 73, 74, 77, 83, 85, 86, 118, 148, 165, 167.

Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin NW., Haidestraße 55/57:

Abb. 11, 21, 60, 62, 76, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105 a, b, 106, 107, 108, 110, 113, 116, 117, 122, 123, 138, 139, 142, 145, 146, 147, 149, 150, 156, 162, 163, 164, 166, 172, 173.

Rob. Muenecke, Berlin NW., Luisenstraße 58:

Abb. 18, 39.

Dittmar & Veerth, Hamburg, Spaldingstraße 148:

Abb. 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59.

Dr. Bender und Dr. Hobein, München:

Abb. 20, 31, 87.

Allg. Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin NW., Friedrich Karl-Ufer 2—4:

Abb. 128.

E. A. Lentz, Berlin N., Große Hamburgerstraße 2:

Abb. 126, 130, 137, 140, 143, 144.

Franz Hegershoff, Leipzig, Carolinenstraße 13:

Abb. 109, 120, 121, 124, 127, 141.

Gebr. Mueneke, Berlin NW., Schumannstraße 2:

Abb. 111, 112, 114, 115, 129, 131, 133, 136.

Carl Zeiß, Jena:

Abb. 234, 244, 245.

Schmidt & Haensch, Berlin S., Prinzessinnenstraße 16:

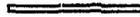
Abb. 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 200, 202, 203, 204, 205, 206.

Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.:

Abb. 256.

C. Desaga, Heidelberg:

Abb. 151, 152, 153, 154, 155.



## Namen- und Sachregister.

### A.

Absorptionsapparate für  $\text{NH}_3$  bei N-Best. 40, 43.  
— nach Dennstedt 73.  
Aceton, als Lösungsmittel 114.  
Aggregatzustände 10.  
Aldehyde, Isolierung 14.  
Alkalimetalle, Bestimmung als Sulfate 61.  
Alkalische Erdmetalle, Best. als Sulfate 60.  
Alkaloide, Isolierung der 139.  
Alkohol, als Lösungsmittel 114.  
Alkohole, elektrolytische Oxydation 331.  
Alkoholometer 295.  
Allihn, Druckflasche 167.  
Ameisensäure, Elektrolyse 331.  
Ammoniak, Darstellung und Reinigung 182.  
Ammoniumsalze, Bestimmung 61.  
Amperemeter 318.  
Amylalkohol, als Lösungsmittel 114.  
Analyse organischer Stoffe 3.  
Analytische Anwendg. d. Brechungsindex 304.  
Anilin, elektrolytische Darstellung 326.  
Anorganische Bestandteile, Nachweis 5, 8.  
— Verbindungen, Isolierung 13.  
Anschütz u. Schultz, Schmelzpunktsapparat 196.  
Anthrachinon, elektrolytische Darstellung 330.  
Antimon, Bestimmung von 59.  
Apparat zur Wasserdampfdestillation 282.  
— — — kleiner Substanzmengen 283.  
Äquivalentleitfähigkeit 339.  
Aräometer 293.  
Arrhenius, Leitfähigkeitsgefäß 336.  
Arsen, Bestimmung nach Carius 58.  
— Nachweis 8.  
v. Asboth, Schwefelbestimmung 57.  
Asche, Bestimmung 64.  
— Nachweis 5.  
Äthyläther, als Lösungsmittel 114.  
Atomgruppen, Reaktionen charakterist. 12.  
Atomrefraktion 297.  
Auftriebsmethoden zur Best. des spez. Gew. 292.  
Aussalzen 118.  
Ausschütteln 128.  
Ausschüttelungsflüssigkeiten 128.  
Autoklaven 168.  
" -Digestor nach Schiff 170.

Automatische Quecksilberpumpe 265.  
Azobenzol, elektrolytische Darst. 327.  
Azotometer 36.  
Azoxybenzol, elektrolytische Darst. 326.

### B.

Bäder 154.  
— für Destillationen 278.  
Bäder mit verschiedenen Flüssigkeiten 155.  
Bajonnetrohr zur Verbrennung 18.  
Barium, Bestimmung 60.  
Basen, Isolierung 14.  
— Mol.-Gew.-Best. auf chemischem Wege 83.  
— Reagens auf 11.  
Baubigny-Chavanne, Halogenbestimmung 53.  
v. Baumhauer, Sauerstoffbestimmung 64.  
Beckmann, Molekulargewichtsbest. 97, 108.  
— Thermometer 98.  
Beilstein, Prüfung auf Halogen 5.  
Benzol, als Lösungsmittel 115.  
Beobachtungsgefäße für Polarisationsapparate 220.  
Berechnung der Arsenbest. 59.  
— der Halogenbestimmung 49.  
— " Phosphorbestimmung 59.  
— " Schwefelbestimmung 55.  
— " Stickstoffbestimmung nach Dumas 37.  
— " " nach Kjeldahl 41.  
Berkefeld-Filter 142.  
Biot-Mitscherlich, Polarisationsapparat 214.  
Bleiacetate, als Entfärbungsmittel 138.  
Blei, Best. als Sulfat 60.  
Bleichromat zur Verbrennung 29.  
Bleier u. Kohn, Molekulargewichtsbest. 95.  
Blei u. Schwefel, gleichzeit. Bestimmung 61.  
Bloc Maquenne 204.  
Bombenofen 171.  
Bombenrohr 45.  
Brechungsindex 297.  
— analytische Anwendung 304.  
— fester Körper, Best. 302.  
Brom, Bestimmung nach Dennstedt 80.  
Brügelmann, Halogenbest. 53.  
— Schwefelbest. 58.  
Brühl, Sublimationsapparat 185.  
— Vorlage 274.

Brunner, Halogenbestimmung 53.  
 Büchner, Nutsche 152.  
 Bunsen, Thermoregulator 174.  
 Buttersaures Salz, Elektrolyse 331.

**C.**

Carius, Halogenbest. 45.  
 — Phosphorbestimmung u. Arsenbest. 58.  
 — Schwefelbestimmung 54.  
 Carrara u. Coppadero, Schmelzpunktsbest. 207.  
 Chemischen Reinheit, Kriterien der 16.  
 Chemisch reiner Substanzen, Herstellung 16.  
 Cherscheffsky 206.  
 Chlor, Bestimmung nach Dennstedt 80.  
 — Brom und Jod, gleichzeit. Best. 54.  
 — Darstellung und Reinigung 180.  
 Chlorkalziumapparat zur Wasserbest. 19, 73.  
 Chloroform, als Lösungsmittel 115.  
 Chlorsilber, Löslichkeit in Wasser 54.  
 Chlor und Brom, gleichzeitige Best. 54.  
 — und Jod, gleichzeitige Best. 54.  
 — „ Platin, gleichzeitige Bestimmung 52.  
 Chlorwasserstoff, Darst. und Reinigung 181.  
 Claaßen, Kaliapparat 20.  
 Claisen, Fraktionierkolben 273.  
 — -Wolfenstein, Destillierkolben 158.  
 Clausnitzer, Extraktionsapparat 128.  
 Coulometer (Voltmeter) 319.

**D.**

Dampfbäder 155.  
 Dampfdichte, Best. nach Bleier u. Kohn 95.  
 — Bestimmung nach Dumas 86.  
 — „ „ Hofmann 88.  
 — „ „ V. Meyer 92.  
 Dampfkochtopf 149.  
 Dampftrichter 150.  
 Dennstedt, Bestimmung v. Halogen 80.  
 — Best. v. Kohlenstoff u. Wasserstoff 74.  
 — „ „ Schwefel 79.  
 — „ „ Stickstoff 80.  
 — vereinfachte Elementaranalyse 70.  
 Depolarisator 323.  
 Destillation empfindlicher Substanzen 249.  
 — fraktionierte 15.  
 — — unter gewöhnlichem Druck 250.  
 — leichtentzündlicher Substanzen 249.  
 — mit Dämpfen anderer Flüssigkeiten als Wasser 284.  
 — mit überhitztem Dampf 282.  
 — mit Wasserdampf 15, 280.  
 Destillationsaufsätze 40, 256.  
 Destillation stark riechender Substanzen 249.  
 — trockene 284.  
 — unter gewöhnlichem Druck 245.  
 — „ vermindertem „ 257.  
 Destillierkolben nach Claisen-Wolfenstein 158.  
 Dialyse 147.  
 Dialysierapparat nach Siegfried 147.  
 Diaphragma für die Elektrolyse 320.

Dichten der Apparatur für Vakuumdestillationen 261.  
 — von Glashähnen und -schliffen 261.  
 — „ Korkstopfen 133.  
 Diels, Dampftrichter 150.  
 Dissoziationsgrad, elektrischer 340.  
 Dissoziationskonstante 341.  
 Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren 342.  
 Dissoziationskonstante u. Konfiguration, Beziehung zwischen 343.  
 — u. Konstitution, Beziehung zwischen 341.  
 — „ Zusammensetzung, Beziehung zwischen 341.  
 Dittrich, Halogenbestimmung 53.  
 Dowzard, Schmelzpunktsapparat 206.  
 Drechsel, Gaswaschflasche 178.  
 Drehungsrichtung aktiver Substanzen, Best. der 213.  
 Drehungsvermögen, molekulares 212.  
 — spezifisches 211.  
 Drehungswinkel aktiver Substanzen, Best. des 213.  
 Druckflaschen 167.  
 Druckreduzierventil 177.  
 Druck und Siedepunkt, Beziehung zwischen 233.  
 Dumas, Dampfdichtebestimmung 86.  
 — Stickstoffbestimmung 34.

**E.**

Ebullioskopische Mol.-Gew.-Bestimmung 97.  
 Edinger, Schwefelbestimmung 56.  
 Eindampfen im Vakuum 157.  
 — „ „ „ in Schalen 160.  
 Eintauchrefraktometer 302.  
 Eisessig, als Lösungsmittel 115.  
 Eistrichter 151.  
 Elektrische Leitfähigkeit 333.  
 Elektrischer Verbrennungsofen 22.  
 Elektrochemie 317.  
 Elektrochemisches Gleichgewicht 323.  
 Elektroden 319.  
 Elektrolyse von Salzen 331.  
 Elektrolytische Reduktion 325.  
 Emery, Fraktionierkolben 246.  
 Empirischen Formel, Berechnung der 26, 66.  
 Emulsionen, Trennung von 129.  
 Entfärben durch Fällungsmittel 138.  
 — durch Kohle 135.  
 Erdmann, Vakuumdestillation 269.  
 Erhitzen unter Druck 167.  
 Erlenmeyer, Verbrennungsofen 22.  
 Erzielung der Krystallisation 120.  
 Essigester, als Lösungsmittel 121.  
 Essigsäures Salz, Elektrolyse 331.  
 Exsikkatoren 163.  
 Extrahieren 125.  
 Extraktion fester Stoffe 125.  
 Extraktionsapparat, großer 126.  
 — nach Clausnitzer 128.

Extraktionsapparat nach Schütze 131.  
 — — Soxhlet 127.  
 — von van Rijn 133.  
 Extraktion v. Flüssigkeiten (Ausschütteln) 128.  
 Eykman, Depressimeter 111.

**F.**

Fester Körper, spezifisches Gewicht 295.  
 Filter 151.  
 Filterplatte nach Witt 152.  
 Filtration unter Druckverminderung 152.  
 — von heißen Lösungen 149.  
 Filtrieren 149.  
 — in trockner Luft 151.  
 — unter dem Druck bestimmter Gase 151.  
 Filtrierstutzen 152.  
 Fischer, E., Röhrenbad 173.  
 — u. Harries, Vakuumdestillation 268.  
 — u. Piloty O., Entfärben durch Fällungs-  
 mittel 188.  
 Flüssigkeiten, spez. Gew. 290.  
 — Verbrennung von 30.  
 Fluor, Bestimmung von 54.  
 Fluoreszenz 305.  
 Fraktionieraufsätze 256.  
 Fraktionierkolben 246.  
 — für sehr hochsiedende Körper 272.  
 — mit angeschmolzener Vorlage 272.  
 Fraktionierte Destillation mit Dampf 284.  
 — — unter gewöhnl. Druck 250.  
 Fraktionierte Destillation, Versagen der, 252.  
 Fraktionierte Kristallisation 123.  
 Fraktionierung im luftverdünnten oder leeren  
 Raum, Vorzüge der 276.  
 Fresenius, Trockenturm 179.  
 Fritsch, Best. von C u. N 44.

**G.**

Gadamer, Universalperforator 132.  
 Gasdruckregulatoren 175.  
 Gase, komprimierte 176.  
 — Mol.-Gew. von — n 85.  
 — organische 13.  
 — Trennung von — n 15.  
 Gasentwicklungsapparat nach Kipp 177.  
 Gasregulator a. Manometer d. Autoklaven 169.  
 Gaswaschflasche 178.  
 Gattermann, Bombenofen 171.  
 — Rührer 144.  
 Gefrierpunktserniedrigung, Apparat f. hygros-  
 kopische Lösungsmittel 111.  
 — Apparate z. Kühlung m. flüssiger Luft 111.  
 — Bestimmung nach Beckmann 108.  
 — Depressimeter v. Eykman 111.  
 Gehlenbeck, gleichzeit. Best. v. H u. N 44.  
 Geißler, Kaliapparat 20.  
 — Wasserluftpumpe 257.  
 — Wetzels, Kaliapparat 20.  
 Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen  
 314.

Giroud, Rheometer 174.  
 Gold, Bestimmung 63.  
 Gomberg, Kaliapparat 20.  
 Goochtiegel 46.

**H.**

Haase, Schmelzpunktsbest. 206.  
 Habersches Schema der elektrolytischen Re-  
 duktion aromatischer Nitrokörper 327.  
 Halbschattenapparate 215.  
 Halogenbestimmung 45.  
 — in stickstoffhalt. Substanz. n. Dennstedt 80.  
 — nach Carius 45.  
 — „ Dennstedt 80.  
 — „ Liebig 50.  
 — „ Pringsheim 52.  
 — „ Volhard 51.  
 Halogenbestimmungsmethoden, verschied. 53.  
 Halogene, Nachweis 6 ff.  
 — Nachweis nach Beilstein 5.  
 Halogene u. Schwefel, gleichzeit. Best. von 56.  
 — — gleichz. Bestimmung n. Dennstedt 80.  
 Halogenverbindungen, Reaktionen von 12.  
 Hansen, Automatische Wasserquecksilberluft-  
 pumpe 265.  
 — Siedekolben 273.  
 — Siedepunktsbestimmungsapparat unter ver-  
 mindertem Druck 259.  
 Hartmann und Braun, Meßbrücke 335.  
 Heißlufttrichter 150.  
 Heißwassertrichter 150.  
 Hempel, Fraktionieraufsatz 256.  
 — gleichzeitige Bestimmung von C, H, N 44.  
 — Siederohr 255.  
 — Vakuumexsikkator 162.  
 Henriques, Schwefelbestimmung 56.  
 Heraeus, elektrischer Verbrennungssofen 22.  
 Hodgkinson, Schmelzpunktsapparat 202.  
 Hofmann, Dampfdichtebestimmung 88.  
 Houben, Schmelzpunktsapparat 198.  
 Hydrazone, elektrolytische Reduktion 329.  
 Hydrierung, elektrolytische 329.  
 Hydrolyse (Verseifung) 11.  
 Hydrolyse von Alkalisalzen 343.

**I.**

Identitätsnachweis organischer Substanzen 9.  
 Impfen mit Kristallen 120.  
 Indifferente Stoffe, Mol.-Gew.-Bestimmung auf  
 chemischem Wege 84.  
 Ionenbeweglichkeit 340.  
 Isolierung anorganischer Verbindungen 13.  
 — organischer Verbindungen 14.

**J.**

Jodoform, elektrolytische Darstellung 331.  
 Jolles, Klärung mit Kieselgur 141.

**K.**

Kahlbaum, Normalsiederohr 255.  
 — Tropftrichter 131.

- Kaliapparate zur Kohlendioxydbestimmg. 20.  
 Kalium, Bestimmung 61.  
 Kaliumbichromat zur Verbrennung 29.  
 Kaliumpermanganat als Entfärbungsmittel 138.  
 Kalzium, Bestimmung 60.  
 Kapazität des Leitfähigkeitsgefäßes 337.  
 Karbonylverbindungen, elektrolytische Reduktion von 328.  
 Katz, Nutsche 152.  
 Kempf, Sublimationsapparat 188.  
 Kieselgur als Klärungsmittel 141.  
 Kippscher Apparat 177.  
 Kjeldahlapparate, zusammengestellte 42.  
 Kjeldahl, Stickstoffbestimmung 40.  
 Klären 140.  
 Klärung durch Erzeugung von Niederschlägen 140.  
 Klobukowski, Halogenbestimmung 53.  
 Knallgasoulometer 318.  
 Kohlendioxyd, Darst. und Reinigung 181.  
 Kohlenoxyd, Darst. und Reinigung 181.  
 Kohlenstoff, Bestimmg. auf nassem Wege 33.  
 — Nachweis 4.  
 — Stickstoff, gleichzeitige Bestimmung 44.  
 — Wasserstoff, Bestimmung n. Dennstedt 74.  
 — — Bestimmung nach Liebig 17.  
 — — Stickstoff, gleichzeit. Bestimmung 44.  
 Kolben zum Eindampfen im Vakuum 157.  
 Kolben zur Destillation mit überhitztem Dampf 282.  
 Kolloidale Tonerde als Klärmittel 140.  
 Komprimierte Gase 176.  
 v. Koneck, Kohlenstoffbestimmung mit Natrium-superoxyd 33.  
 — Schwefelbestimmung 57.  
 Konfiguration u. Dissoziationskonstante, Beziehung zwischen 343.  
 Konowalow, Dampfspannungskurven 254.  
 Konstitution und Dissoziationskonstante, Beziehung zwischen 341.  
 Konstitution und Molekularrefraktion, Beziehung zwischen 297.  
 — — Siedepunkt, Beziehung zwischen 236.  
 Korrekturthermometer 244.  
 Korrektur wegen des herausragenden Fadens 243, 344.  
 Krafft, Schmelzpunktsbestimmung 206.  
 — und Hansen, Vakuumdestillationsapp. 258.  
 Kristalle, Behandlung ausgeschiedener 123.  
 — Trocknen von — n 123.  
 Kristallflüssigkeiten 122.  
 Kristallflüssigkeiten, Bestimmung 65.  
 Kristallgemische, Trennung trockner 124.  
 Kristallisation 119.  
 — fraktionierte 123.  
 Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung 108.  
 Kühler 247.  
 Küster und Stallberg, Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege 33.  
 Kupfer, Bestimmung 63.  
 Kupfercoulometer 319.  
 Kupferoxyd zur Verbrennung 18, 23.  
 Kupferschlange zum Überhitzen v. Dampf 283.
- L.**
- Ladenburg, Sauerstoffbestimmung 64.  
 Landoltscher Polarisationsapparat 218.  
 Landsberger, Molekulargewichtsbest. 101.  
 Landsiedl, Schmelzpunktsapparat 199.  
 Lassar-Cohn, Destilliereinrichtung 245.  
 Laurentscher Halbschattenapparat 218.  
 Le Bel-Henninger, Fraktionieraufsatz 256.  
 Leitfähigkeit der Lösungsmittel 339.  
 — elektrische 333.  
 — geschmolzener Salze 344.  
 Leitfähigkeitsgefäß 336.  
 Leitfähigkeit, spezifische 337.  
 Leitfähigkeitswasser 338.  
 Lenz, Schmelzröhrchenhalter 193.  
 Licht der D-Linie 220.  
 Lichtfilter von Landolt 313.  
 Lichtquellen für chemische Reaktionen 311.  
 Lichtverteilung im Spektrum 315.  
 Lichtwirkungen auf organische Stoffe 311.  
 Liebig, Halogenbestimmung 50.  
 — Kühler 247.  
 — Schwefelbestimmung 56.  
 — Verbrennung nach 17.  
 Ligroin 116.  
 Linear polarisiertes Licht 209.  
 Linnemann, Fraktionieraufsatz 256.  
 Linner, Druckflasche 167.  
 Lippich, Polarisationsapparat 217.  
 Lippichsches Natriumfilter für reines Natriumlicht 220.  
 Löslichkeit 10.  
 Löslichkeitsregeln 119.  
 Lösungsmittel 113.  
 — chemische 11.  
 — „ Einflüsse der 122.  
 — „ Indifferenz der 115.  
 — gemischte 121.  
 — indifferente 10.  
 — katalytische Wrkg. der 117.  
 — Leitfähigkeit der 339.  
 — Reinheit der 120.  
 — Trennung von Stoffen durch 117.  
 — Verdunsten von 122.  
 — zum Kristallisieren 120.  
 Lorentz-Lorenz, Molekularrefraktionsformel 297.  
 Luftbäder 154.  
 Luft u. Sauerstoff, Reinigungsapparat für 23.
- M.**
- Manometer 157.  
 — für Vakuumdestillation 260.  
 Mechanische Trennung von Gemischen 15.  
 Messinger, Bestimmung von Phosphor, Arsen, Antimon 59.

Messinger, Kohlenstoffbestimmg. auf nassem Wege 33.  
 — Schwefelbestimmung 56.  
 Metallbäder 155.  
 Metallbombe nach Pfungst 170.  
 Metalle, Bestimmung 59.  
 Metalle, Nachweis 8.  
 Metallverbindungen, organische 12.  
 Methylalkohol als Lösungsmittel 114.  
 Meyer, L., Bombenofen 172.  
 — — Luftbad 96, 154.  
 — — V., Dampfdichtebestimmung 92.  
 — — Trockenkasten 163.  
 Michael, Schmelzpunktsapparat 201.  
 Mitscherlich, Sauerstoffbestimmung 64.  
 Mohrsche Wage 292.  
 Mol.-Gew.-Bestimmung auf chem. Wege 82.  
 — in Lösungen 96.  
 — vaporimetrische 85.  
 Molekularrefraktion 297.  
 — und Konstitution, Beziehung zwischen 297.  
 Monochromatisches Licht 219.  
 Muencke, Gaswaschflasche 178.  
 Multirotation 211.

**N.**

Natrium, Bestimmung 61.  
 Natriumlicht 220.  
 Natronkalkrohr zur Kohlendioxydbest. 21, 73.  
 Neumann, Perforator 132.  
 Nicolsche Prismen 209.  
 Niederschläge, Erzeugung von — n 161.  
 — Isolierung von — n 162.  
 — Trocknen von — n 163.  
 Nitrokörper, arom., elektrolyt. Reduktion 325.  
 Normalsiedekolben nach Hansen 273.  
 Normalsiederohr von Kahlbaum 255.  
 Nutsche mit bewegl. Filterplatte n. Katz 152.  
 — nach Büchner 152.

**O.**

Ölbäder 155.  
 Optische Aktivität 210.  
 Organische Verbindungen, Isolierung 14.  
 Ostromysslensky, J., Löslichkeitsregeln 119.  
 Ostwaldsche Regel üb. Wertigkeit d. Säuren 343.  
 Oxime, elektrolytische Reduktion 329.  
 Oxydation, anodische 330.

**P.**

Palladium, Bestimmung 63.  
 Partielle Kondensation, Prinzip der — n 255.  
 Péligot, Röhre nach 40.  
 Perforatoren 132.  
 Perforator nach Schwarz 131.  
 Pergamentschläuche zur Dialyse 147.  
 Perkolation 126.  
 Perkolator 127.  
 Petroleumäther 116.  
 Petroleumbenzin 116.

Pfungst, Metallbombe 170.  
 Phenole, Isolierung von 14.  
 — Reagens auf 11.  
 Phosphor, Bestimmung nach Carius 58.  
 — Nachweis 8.  
 Photometer 315.  
 Pips, Filtrierapparat 151.  
 Platin, Bestimmung 63.  
 — und Chlor, gleichzeitige Bestimmung 52.  
 Polarisation 209.  
 Polarisationsapparate 213.  
 Polarisationsapparat mit vierteil. Gesichtsfeld 217.  
 — von Biot-Mitscherlich 214.  
 — „ Lippich 217.  
 Polarisationsebene, Drehung der 210.  
 Polaristrobometer 213.  
 Polreagenzpapier 319.  
 Pozzi, Apparat zur Wasserdampfdestillation kleiner Mengen 283.  
 Pringsheim, Halogenbestimmung 52.  
 Propionsaures Salz, Elektrolyse 331.  
 Pulfrich, Refraktometer 300.  
 Pyknometer 291.

**Q.**

Qualitative organische Analyse 3.  
 Qualitative Proben auf organische Stoffe 9 ff.  
 Quantitative Best. von aktiven Substanzen mittels des Drehungsvermögens 223.  
 Quantitative organische Analyse 16.  
 Quecksilber, Bestimmung 62.  
 Quecksilberluftpumpe 262.

**R.**

Raabe, Turbine 143.  
 Reaktionen bei trocknen Destillationen, einige 285.  
 — im Licht 314.  
 Reduktion, elektrolytische 325.  
 Refraktometer von Pulfrich 300.  
 Reischauer, Trockenrohr 179.  
 Rheometer 175.  
 Riiber, Molekulargewichtsbestimmung 105.  
 — Sublimationsapparat 186.  
 Röhrenbad mit Schüttelwerk nach E. Fischer 173.  
 Rosenthaler u. Türk, Entfärben d. Kohle 135.  
 Roth, Schmelzpunktsapparat 198.  
 Rückflußkühler 248.  
 Rührer, verschiedene 144.  
 Rührwerke 143.  
 Rupp, Molekulargewichtsbestimmung 104.

**S.**

Saccharimeter 221.  
 Saccharimetrie 212.  
 Säuren, Isolierung 14.  
 — Mol.-Gew.-Best. durch Analyse von Silbersalzen 82.

- Säuren, Reagens auf 11.  
 — Stärke der 341.  
 Salpetrige Säure, Darst. und Reinigung 182.  
 Salze aromatischer Säuren, Elektrolyse 331.  
 Salze, Elektrolyse 331.  
 Salze, Löslichkeit 11.  
 Salze von Dikarbonsäuren, Elektrolyse 332.  
 Sauerstoff, Bestimmung 64.  
 — Darst. und Reinigung 181.  
 Sauerstoffüberträger f. anodische Oxydat. 330.  
 Sauerstoff u. Luft, Reinigungsapparat für 23.  
 Schaposhnikoff, Natronkalkrohr 21.  
 Scheidetrichter 128.  
 Scheidung v. nicht mischbaren Flüssigkeit. 15.  
 Schießofen 171.  
 Schießröhren 171.  
 Schießröhren, Öffnen von 48.  
 Schiff, Autoklaven-Digestor 170.  
 — Azotometer 36.  
 Schleiermacher, Siedepunktsbestimmungsapp.  
 Schmelzpunkt 10, 191. [238.  
 — explosiver Substanzen 203.  
 — gefärbter Substanzen 201.  
 — in geschlossener Kapillare 200.  
 — korrigierter 197.  
 — luftempfindlicher Substanzen 201.  
 Schmelzpunktsapparate 195.  
 Schmelzpunktsapparat für explosive Substanz  
 — von Houben 198. [202.  
 — „ Landsiedl 199.  
 — „ Michael 201.  
 — „ Roth 198.  
 — „ Thiele 205.  
 Schmelzpunktsbest. bei niedrg. Temperaturen  
 — im Vakuum 201. [206.  
 — mittels des elektrischen Stromes 205.  
 — von Fetten 203.  
 — „ klebrigen Stoffen 204.  
 — „ Leim 204.  
 Schmelzpunktsbestimmungsmethoden 193.  
 Schmelzpunktsregelmäßigkeiten 207.  
 Schmelzpunkt sublimierender Substanz 200.  
 — zersetzl. Substanz 200.  
 Schmelzröhrchen für gefärbte Substanz 202.  
 Schüttelmaschinen 145.  
 Schütze, R., Extraktionsapparat 131.  
 Schultze, H., Rührer 144.  
 Schwarz, Perforator 131.  
 Schwebemethode zur Best. des spez. Gew.  
 fester Körper 296.  
 Schwefel, Bestimmung durch Erhitzen mit  
 Kalk im Sauerstoffstrom 57.  
 — Bestimmung durch Oxydation mit Natrium-  
 superoxyd 57.  
 — Bestimmung nach Carius 54.  
 — „ „ Dennstedt 79.  
 — „ „ Liebig 56.  
 — „ technische 58.  
 — „ verschiedene 56.  
 — Blei, gleichzeitige Bestimmung 61.  
 Schwefel, Blei, Halogen, gleichzeit. Best. 61.  
 Schwefeldioxyd, Darst. und Reinigung 182.  
 Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel 115.  
 Schwefel, Nachweis 6 ff.  
 Schweflige Säure als Entfärbungsmittel 138.  
 Sekworzow, Sublimationsapparat 187.  
 Siedeaufsätze 255.  
 Siedepunkt 10, 224.  
 — bei gewöhnl. Druck 225.  
 — beim Vakuum des Kathodenlichts 229.  
 — bei vermindertem Druck 227.  
 — Korrektur auf 760 mm 235.  
 — u. Druck, Beziehung zwischen 233.  
 — u. Konstitution, Beziehung zwischen 236.  
 Siedep.-Best. bei kleinen Substanzmengen 238.  
 — unter vermindertem Druck n. Hansen 259.  
 Siedepunkts-erhöhung, Best. n. Beckmann 97.  
 — Best. n. Beckmann (Heizg. m. Dampf) 107.  
 — „ „ Erdmann und v. Unruh 106.  
 — „ „ Landsberger 101.  
 — „ „ Riiber 105.  
 — „ „ Rupp 104.  
 Siedesteine 226.  
 Siedeverzug 226.  
 Siegfried, Dialysierapparat 147.  
 Silber, Bestimmung 61.  
 Siwoloboff, Siedepunktsbestimmungsapp. 238.  
 Skalensarimometer 293.  
 Skraup, Vorstoß 158.  
 Soleil-Ventzke, Saccharimeter 221.  
 Soxhlet 127.  
 Soxhletscher Dampftopf 168.  
 Spannung des elektr. Stromes 319.  
 Spektrometer 298.  
 Spezifisches Gewicht 10, 289.  
 Spezifisches Gewicht fester Körper 295.  
 — — von Flüssigkeiten 290.  
 Sprengel-Ostwald, Pyknometer 291.  
 Stärke der Säuren 341.  
 Stahlflasche für komprimierte Gase 176.  
 Stickstoff, Best. n. Dennstedt 80.  
 — „ „ Dumas 34.  
 — „ „ Kjeldahl 40.  
 — „ „ Will-Varentrapp 43.  
 — Kohlenstoff, gleichz. Best. 44.  
 — — Wasserstoff, gleichz. Best. 44.  
 — Nachweis 6.  
 — Umrechnungstab. für gasometrisch best. 38.  
 — Wasserstoff, gleichz. Best. 44.  
 Strohmeyer, Kaliapparat 20.  
 Stromausbeute 321.  
 Stromdichte 320.  
 Stromkonzentration 325.  
 Strommenge 319.  
 Stromquelle 317.  
 Stromstärke 318.  
 Strontium, Bestimmung 60.  
 Sublimation 183.  
 — bei erhöhtem Druck 185.  
 — im absoluten Vakuum 189.

Sublimation im luftverdünnten Raum 186.  
 — „ Strom eines indifferent. Gases 184.  
 — „ Vakuum des Kathodenlichts 277.  
 — mit Kühlung 185.  
 Sublimationsapparat nach Brühl 185.  
 — von Kempf 188.  
 — „ Riiber 186.  
 — „ Schworzow 187.  
 Sublimation unter gewöhnl. Druck 184.  
 Sublimieren 15.

**T.**

Talkum, als Klärungsmittel 141.  
 Tannin, „ „ 141.  
 Temperaturkorrektur nach v. Baeyer 244.  
 Ter Mer, Retorte zur trocknen Destillation 288.  
 Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel 115.  
 Thermometer 240.  
 Thermometer nach Beckmann 98.  
 Thermometerprüfung 241.  
 Thermoregulatoren 174.  
 Thermostat 337.  
 Thiele, Schmelzpunktsapparat 205.  
 Thierry, Schmelzpunktsbestimmung 206.  
 Thoms, Bombenofen 173.  
 Tierkohle, Behandlung mit 120.  
 Tollens-Schüttelwirth, Aschenbestimmung 65.  
 Toluol, als Lösungsmittel 115.  
 Trennung organischer Verbindungen 14.  
 Trennung von Stoffen durch Lösungsmittel 117.  
 Trichloressigsäures Salz, Elektrolyse 331.  
 Trichter 149.  
 Trockenkasten 163.  
 Trockenrohr für Gase 179.  
 Trockenschrank 165.  
 Trockenturm für Gase 179.  
 Trockne Destillation 284.  
 Trocknen fester Körper 16.  
 Tropftrichter nach Kahlbaum 131.  
 Turbinen 143.

**U.**

Überhitzen von Dampf 283.  
 Überspannung 322.  
 Umkristallisieren 15, 16, 122.  
 Umrechnungstabelle für gasometrisch best.  
 Stickstoff 38.  
 Ungesättigte Verbindungen; elektrolytische  
 Hydrierung 329.  
 Universalperforator nach Gadamer 132.

**V.**

Vakuumdestillation mit Hilfe von Kohlen-  
 dioxyd 269.  
 — nach Fischer und Harries 268.  
 — „ Krafft und Hansen 258.  
 Vakuumherzeugung ohne Pumpe 270.  
 Vakuumexsikkatoren 163.  
 Vakuumfilter, größeres 153.  
 Vakuumtrockenapparat 66.  
 Vakuumtrockenschrank 164.

Van Rijn, Extraktionsapparat 133.  
 Vaubel u. Scheuer, Halogenbestimmung 53.  
 Verarmungerscheinung an Elektroden 320.  
 Verbrennung alkalihaltiger Stoffe 28.  
 — C-, H-, O-haltiger Stoffe 25.  
 — halogenhaltiger Stoffe 27.  
 — im Bajonettrohr 25.  
 — im offenen Rohr 31.  
 — mit Bleichromat 28.  
 — „ „ und Kaliumbichromat 29.  
 — Modifikationen der 32.  
 — N-haltiger Stoffe 27.  
 Verbrennungsapparat nach Dennstedt 71.  
 Verbrennung S-haltiger Stoffe 28.  
 Verbrennungsofen 22.  
 — elektrischer 22.  
 Verbrennungsrohr 23.  
 Verbrennung von Flüssigkeiten 30.  
 Verschlußventil für komprimierte Gase 176.  
 Verseifung 11.  
 Volhard, Halogenbestimmung 51.  
 Voltmeter-Coulometer 319.  
 Voltmeter 319.  
 Vorlage für Fraktionierung unter vermindertem  
 Druck 274.  
 Vorstoß nach Skraup 158.

**W.**

Wallach, gleichzeitige Bestimmung von Chlor  
 und Platin 52.  
 Wasser, als Lösungsmittel 113.  
 Wasserbäder 155.  
 Wasserdampfdestillation 280.  
 Wasserluftpumpen 257.  
 Wasserstoff, Darstellung und Reinigung 179.  
 — Kohlenstoff, Best. 17. 74.  
 — Nachweis 4.  
 — Stickstoff, gleichzeit. Best. 44.  
 Wasserturbine 143.  
 Weidel- v. Schmidt, Schwefelbestimmung 58.  
 Weißer Ton als Klärmittel 140.  
 Wertigkeit der Säuren 343.  
 Wetzel, Gaswaschflasche 178.  
 Wheatstonesche Brücke 333.  
 Widerstand 337.  
 Will-Varentrapp, Stickstoffbestimmung 43.  
 Witt, Filterplatte 152.  
 — Rührer 144.  
 Würtz, Fraktionieraufsatz 256.  
 — Fraktionierkolben 257.

**Z.**

Zerlegung von Licht durch Prisma oder  
 Gitter 312.  
 Zersetzungspunkt 191.  
 Zersetzungsspannung 322.  
 Ziegler, Destillierkolben 282.  
 Zulkowsky-Lepéz, Schwefelbestimmung 58.  
 Zusammensetzung und Dissoziationskonstante,  
 Beziehung zwischen 341.





















BIBLIOTEKA GŁÓWNA

100148N/1