Das Sieden als Überwindung der Schwere und die Vakuumdestillation;

von

F. Kraft.

Eine ausführliche Veröffentlichung des Herrn v. Rechenberg: „Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck“¹⁾ gibt mir Anlaß zu mehreren Bemerkungen, weil der Genannte die von mir und meinen Mitarbeitern für zahlreiche Kohlenstoffverbindungen seit 1883²⁾ experimentell erwiesene und gerade gelegentlich der Vakuumdestillation näher untersuchte Tatsache, daß unter ganz beliebigen, also auch unter verschwindenden Drucken „der Siedepunkt als eine Funktion des Molekulargewichts“ erscheint, d. h. durch die Schwere wesentlich beeinflußt wird, völlig übersehen und meine von ihm besprochenen Arbeiten wohl zum Teil nicht gelesen hat. Er betrachtet deshalb das Sieden in üblicher Weise nur als die Überwindung äußeren wägbaren Drucks. Ich habe jedoch demgegenüber experimentell bewiesen, daß die Gasmoleküle außerdem noch die Schwere, nach Art außerordentlich kleiner Planetoiden, überwinden, so daß sie also auf der Erdoberfläche frei rotieren können. Damit sind aber die Gesichtspunkte, unter denen die Forschung, insbesondere die kinetische Gastheorie, an Probleme der Molekularphysik herantreten und ihre Berechnungen nachprüfen kann, um einen wesentlich neuen erweitert. Weil nun jedermann meine bezüglichen Arbeiten lesen kann, werde ich mich hier möglichst auf die Ausstellungen v. Rechenbergs beschränken.

Derselbe beginnt seine Darlegungen (S. 475 f.) mit der Erklärung: „da im Destillationskolben ein in die Höhe Strömen von Dampf stattfindet, das durchaus nicht die Erscheinung der

¹⁾ Dies. Journ. [2] 79, 475 (1909).

²⁾ Ber. 16, 1726.

freien Diffusion bildet, sondern nichts anderes, als das Einströmen eines Dampfes aus einem Raum mit höherem Druck in einen anderen mit geringerem Druck darstellt, so müssen Druck und Temperatur des Dampfes im Siedekolben in verschiedener Höhe über der Flüssigkeit verschieden sein. Bei mäßiger Verdampfung und ungehindertem Abzug der Dämpfe sind diese Unterschiede minimal, bei lebhafter Verdampfung können sie aber ziemlich groß werden. Praktisch merkbar werden diese innerhalb des Siedekolbens auftretenden Druck- und Temperaturgefälle nur bei der Destillation von sehr hochsiedenden Körpern unter stark vermindertem Druck werden.“ Und als habe er Gelegenheit gehabt, eine Kontrolle des vorliegenden Tatsachenmaterials nach dieser Richtung experimentell auszuüben, kommt er zum Schlusse (S. 480 f.): „Man kann wohl ohne Übertreibung sagen, daß all die gewöhnlichen Laboratoriumsbestimmungen des Siedepunktes unter wenigen Millimetern Quecksilberdruck in ihrer Genauigkeit sehr zweifelhaft sind. Sie werden um viele Grade zu hoch sein.“ Nunmehr wendet sich dieser Autor, nachdem er Versuche von E. Fischer und Harries, die übrigens auf genaue Messung gar keinen Anspruch erheben, kritisiert hat, meinen Arbeiten zu. Er hat aber hinsichtlich derselben nicht eine einzige Kontrollbestimmung ausgeführt; er kennt auch das Wesen der Vakuumdestillation nicht; bei der Besprechung meiner Angaben kommen unrichtige Zitate vor.

Er beginnt nämlich (a. a. O. S. 482) mit der Behauptung, „die von mir (F. Krafft) und meinen Mitarbeitern bestimmten Siedetemperaturen „im Vakuum des Kathodenlichts“ interessieren zwar als Destillationsergebnisse hochsiedender Körper, seien aber als Siedepunktsbestimmungen nicht verwendbar“. „So wurde“, fährt er dann fort, „die Siedetemperatur des n-Heneikosans, $C_{21}H_{44}$, unter 0 mm-Druck, wie Krafft diesen minimalen Druck bezeichnet, zu 129° gefunden.“¹⁾ Bei Vergleich mit den Werten des unter Atmosphärendruck gleich siedenden Quecksilbers würde diese Temperatur einem Drucke von ungefähr 0,5 mm entsprechen, wenn man berücksichtigt, daß die Siedetemperaturen des Quecksilbers bei sinkendem

¹⁾ Ber. 32, 1633.

Drucke etwas stärker abnehmen, als die des Heneikosan.“ Dieses, wie ich sogleich zeigen werde, verstümmelte Zitat macht v. Rechenberg sodann, um „die Unrichtigkeit der „im Vakuum des Kathodenlichts“ beobachteten Siedetemperaturen nachzuweisen“, zum Mittelpunkt seiner Berechnungen, indem er dasselbe auf zwei Druckseiten verarbeitet, um nachzuweisen, daß diese Siedepunktangabe noch unter namhaftem überlagerndem Druck zustande gekommen und daher „um viele Grade zu hoch“ sei! Hat denn v. Rechenberg völlig übersehen, daß ich genau eben dasselbe für diese und die übrigen Beobachtungen jener allerersten Mitteilungen — die ich zunächst nur als Destillationsergebnisse hochsiedender Körper im Vakuum veröffentlichte — ausdrücklich festgestellt habe? Unmittelbar vor der zitierten Tabelle, in welcher der Siedep. 129° für das Heneicosan angegeben ist, bemerke ich ausdrücklich (a. a. O. S. 1632, unten): „ich wiederhole hier zunächst die Tabelle (von Ber. 29, 1323), welche die Siedepunkte der höheren Normalparaffine beim Vakuum des Kathodenlichts, für eine Höhe der Dampfsäule von 65 mm, angibt.“ Auch in der von mir zitierten ersten Mitteilung über diesen Gegenstand schicke ich bereits, in klarer Erkenntnis von der Bedeutung höherer Dampfsäulen (die v. Rechenberg selbst (s. o.) auch genügend betont) für die Vakuumdestillation, den Angaben ebenfalls die Bemerkung voraus, daß sich über der Quecksilberkugel stets eine Dampfsäule von 60—70 mm befand. Und drei Zeilen weiter heißt es nochmals, auch in Beziehung auf den Siedep. 129° des Heneicosans: „Sämtliche Destillationen sind sonach mit einer Dampfsäule von 60—70 mm Höhe über der Thermometerkugel ausgeführt worden“. Unter denselben Bedingungen lag der Siedepunkt des Eicosans $C_{20}H_{42}$ bei 121° , der des Nonadecans $C_{19}H_{40}$ bei 111° . Also wurde damals noch der Siedepunkt unter einem gewissen Druck, wenn auch über den Dämpfen Vakuum war (s. u.), und zwar im Hinblick auf die Praxis der Vakuumdestillation abgelesen; und dies hat v. Rechenberg völlig übersehen. Das ist aber um so unverständlicher, als er selbst seine Ausarbeitung mit der allgemein bekannten Bemerkung einleitet (S. 476): es „müssen Druck und Temperatur des Dampfes im Siedekolben in verschiedener Höhe über der

Flüssigkeit verschieden sein“, und hinzufügt: „Praktisch merkbar werden diese innerhalb des Siedekolbens auftretenden Druck- und Temperaturgefälle nur bei der Destillation von sehr hochsiedenden Körpern unter stark vermindertem Druck werden“. Warum ignoriert er denn da, wo es gerade hierauf an kommt meine bezügliche, zur Korrektion führende Angabe? Hätte er dieses nicht getan, dann hätte er mit der größten Leichtigkeit konstatieren können, daß der Siedepunkt des Heneicosans unter 0 mm und ohne nennenswerte (s. u.) auflagernde Dampfsäule, also wenn man dem 0 mm-Druck sich nach Möglichkeit nähert, nicht bei 129°, sondern volle 28° tiefer, nämlich bereits bei 101° liegt. Denn im weiteren Verlaufe der Arbeiten wurden die Siedepunkte von Substanzen, welche in leeren Räumen leicht zum Sieden erhitzt werden können, auch so angegeben, wie sie sich ermitteln lassen, wenn man die Temperatur des Dampfes unter einer kaum mehr meßbaren überlagernden Dampfschicht abliest. Und dazu bemerke ich in einer Mitteilung¹⁾, die v. Rechenberg ebenfalls zitiert, ohne sie zu berücksichtigen, Folgendes: „Um jede Entstehung von Druck und Reibung innerhalb der emporsteigenden Dämpfe möglichst zu vermeiden, wurde die Höhe der Dampfsäule im Siedeapparat ein für allemal dadurch fixiert, daß die weite Steigröhre in der gewollten Höhe von 195 mm einfach knieförmig schräg abwärts gebogen und ohne Verengung auch als Übergangsrohr zur kugelförmigen, gut abgekühlten Vorlage benutzt wurde“. Hiermit ist aber die angeblich „wenig beachtete Fehlerquelle“ v. Rechenbergs völlig eliminiert und seine desfallsigen Vorstellungen sind mir gegenüber gegenstandslos; er kann auch nicht sagen, ich hätte den „drosselungsfreien“ Meßapparat ungenügend beschrieben, denn z. B. in einem der Referate über meine Arbeiten²⁾ ist dieser Drosselung der Dämpfe nach Möglichkeit vermeidende Apparat, bloß auf Grund meiner Beschreibung in ganz sachgemäßer Weise abgebildet worden. Man hat sich aber, wenn die Dämpfe durch nicht allzu enge Ableitungsröhren abströmen und unter Ausdehnung rasch in evakuierte Vorlagen stürzen, ebensogut vor der entgegen-

---

¹⁾ Ber. 38, 242 ff.

²⁾ American chem. Journ. 33, 508 (1905).

gesetzten Fehlerquelle, der einer Temperaturerniedrigung des übergehenden Dampfes durch Ausdehnung dieses ins Vakuum hinabstürzenden Dampfes, zu hüten. Schon meine ältesten Apparate genügten übrigens, bei der damals innegehaltenen, sehr mäßigen Destillationsgeschwindigkeit der Rücksicht auf beide, entgegengesetzte Fehlerquellen nahezu vollkommen.

In dem eben erwähnten Apparat, mit unverengt knieförmig abwärts gebogenem Steigerrohr, sind nun die Siedepunkte des Nonadecans $C_{19}H_{40}$ und Eicosans $C_{20}H_{42}$ für verschwindende Steighöhen bestimmt worden, so daß sich der entsprechende des homologen Heneicosans $C_{21}H_{44}$ daraus sofort zu 101° (also nicht 129°) ergibt. Es heißt nämlich a. a. O. S. 249: „Nonadecan, $C_{19}H_{40}$, vom Schmelzp. 32° , siedete im Apparat von 195 mm Steighöhe“ (wenn das Quecksilbergeläß des unteren Thermometers sich unter dieser Dampfsäule befand), „bei 115° , während die übergehenden Dämpfe das obere Thermometer auf $84,5^{\circ}$ erhitzen. Siedepunktsdifferenz also $30,5^{\circ}$, beim Mol.-Gew. = 268. — Eicosan, $C_{20}H_{42}$, vom Schmelzpunkt $36,7^{\circ}$, siedete im Steigapparat, sobald derselbe ganz von einer normalen Dampfsäule erfüllt war, bei 125° , während das in die abfließenden Dämpfe gerade eintauchende obere Thermometer sehr konstant $93,5^{\circ}$ angab. Hier betrug die Siedepunktsdifferenz $31,5^{\circ}$, so daß also bei unseren Messungen, die wir keineswegs als Präzisionsmessungen betrachten, sondern noch für verbesserungsfähig halten, schon ein relativ so geringer Unterschied im Molekulargewicht deutlich hervortritt.“

Aus diesen sämtlichen Angaben ergibt sich nun für obige drei homologe Normalparaffine die nachstehende Siedepunktstabelle für 0 mm, in welcher zwei Daten für das Heneicosan durch Extrapolation berechnet sind:

Normalparaffin	Siedep. Dampfsäule 195 mm	Siedep. Dampfsäule ca. 70 mm	Übergelagerter Dampf minimal
Nonadecan, $C_{19}H_{40}$	beob. 115° $> \text{diff. } 10^{\circ}$	beob. 111° $> \text{diff. } 10^{\circ}$	beob. $84,5^{\circ}$ $> \text{diff. } 9^{\circ}$
Eicosan, $C_{20}H_{42}$	beob. 125° $> \text{diff. ber. } 8^{\circ}$	beob. 121° $> \text{diff. } 8^{\circ}$	beob. $93,5^{\circ}$ $> \text{diff. ber. } 7$
Heneicosan, $C_{21}H_{44}$	ber. 133°	beob. 129°	ber. 101°

Bevor also v. Rechenberg die Angabe machte, ich hätte den Siedepunkt des von ihm als Beispiel genannten Heneicosans für 0 mm-Druck, ohne sachgemäße Einschränkung, um 28° höher angegeben, als derselbe aus den Bestimmungen für die beiden vorausgehenden Homologen, das Nonadecan und das Eicosan, mit Sicherheit sich ergibt, hätte er sich durch einen flüchtigen Einblick in die von ihm zitierten Abhandlungen vom wahren Sachverhalt unterrichten können und müssen. Die für Nonadecan und Eicosan veröffentlichten Zahlen hätten ihn über seinen Irrtum hinsichtlich des Heneicosans sofort belehrt. — Somit sind die Berechnungen v. Rechenbergs, bei welchen das vorliegende Beobachtungsmaterial nicht benutzt worden ist, „wertlos“, keineswegs aber meine experimentellen und leicht kontrollierbaren Beobachtungen.

---

v. Rechenberg ist infolge seiner summarischen Behandlung meiner bezüglichen Untersuchungen gar nicht auf das eingegangen, wodurch ich die bedeutenden, aber leicht meßbaren Temperaturdifferenzen beim Sieden im Vakuum für verschieden hohe Dampfsäulen — Differenzen, die ich nicht erst im Verlauf meiner Destillationen, sondern von Anfang an bemerkt habe — sowie das Sieden im Vakuum überhaupt mit der Schwerkraft in Zusammenhang bringe: indem ich nämlich deren Abhängigkeit von der Schwere der einzelnen unsichtbaren Moleküle, d. h. vom Molekulargewicht qualitativ und quantitativ vergleichbarer Substanzen, wie des Hexadecans, $C_{16}H_{34}$, und des Dotriacontans, $C_{32}H_{66}$, experimentell nachweise, beispielsweise Berichte 32, 1629, wo es heißt: „Die nachstehende Tabelle gibt die Siedetemperaturen des n-Hexadecans und n-Dotriacontans im gleichen Apparate beim Vakuum des grünen Kathodenlichts für Steighöhen der Dämpfe von je ca. 65 mm — der Durchschnittshöhe der früheren Versuchsreihen — und je ca. 175 mm an; gegen Ende beider Versuche war das Vakuum anscheinend um ein Geringes vollkommener, als bei deren Beginn.

n-Hexadecan, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\cdot\text{CH}_3$ Molekulargewicht 226		n-Dotriacontan, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\cdot\text{CH}_3$ Molekulargewicht 450	
Dampfsäule	Siedepunkt	Dampfsäule	Siedepunkt
65 mm	64°	65 mm	202°
175 mm	82°	175 mm	238°
	Differenz 18°		Differenz 36°

Wie man sieht, ist die Siedepunkterhöhung in luftleeren Räumen bei einer gleichmäßigen Steigerung der Dampfsäulen von 65 auf 175 mm für das Hexadecan = 18° und für das Dotriacontan = 36°, also für den Kohlenwasserstoff mit doppeltem Molekulargewicht, mehreren gut übereinstimmenden Versuchen zufolge, auch genau die doppelte. Die Gültigkeit des Satzes, den ich bereits vor geraumer Zeit ausgesprochen habe: „Die Siedetemperatur kann allgemein und unter beliebigen Pressionen als eine Funktion des Molekulargewichts betrachtet werden“ — ist damit auch unabhängig vom Luftdruck in aller Strenge erwiesen.“

Er stellt daher die Behauptung auf (S. 486—488), ich bringe jene „durch Druckschwankungen verursachten Temperaturunterschiede mit der Schwere der sichtbaren Dunstwolke in ursächlichen Zusammenhang.“ Darauf erwidere ich kurz: solche Dunstwolken beobachtet man zwar in sehr undichten Vakuumapparaten, niemals aber in gut schließenden und völlig evakuierten, in denen jede Dunst- oder Nebelbildung fast unmöglich ist, und ich habe daher diese grobe Störung auch niemals in Betracht ziehen können. Undichtigkeit der Apparatur — meine Apparate bewahren nach dem Auspumpen das Vakuum des Kathodenlichts stunden- und tagelang — scheint aber für v. Rechenberg die Regel: denn zu der von ihm vorgeschlagenen verbesserten Apparatur bemerkt er auf S. 480: „Eine minimale Undichtheit (sic) des Kautschukverschlusses am Manometer verhindert auch dann den Dampfzutritt zu dem Quecksilber, wenn die Bestimmung längere Zeit dauern sollte.“ Man kann sich hiernach sehr wohl vorstellen, welche übeln Erfahrungen v. Rechenberg auf dem Gebiet der eigentlichen Vakuumdestillation gemacht haben muß. —

Von der Bedeutung, welche die im Vakuum sich bildenden, nach oben relativ scharf abgegrenzten Dampfsäulen (zu deren oberer Begrenzung bzw. Abmessung man zahlreiche Kriterien benutzen kann) für die Destillation im Vakuum des Kathodenlichts haben, hat sich v. Rechenberg daher trotz seiner anfänglichen Betonung dieser Dampfsäulen keinerlei ziffernmäßige Vorstellung gemacht, und er übersieht vollständig ein Hauptresultat meiner Arbeiten, wonach in meßbarer Weise beim Sieden nicht nur äußerer Druck, sondern auch die Schwere überwunden wird, und zwar durch jedes einzelne, vom Boden emporgehobene Molekül. Denn man könnte auch ein einzelnes Molekül, wenn man dieses zu isolieren vermöchte, nicht ohne Überwindung der Schwerkraft in die Höhe heben und in Rotation versetzen. Er versteigt sich daher S. 486 zu der Behauptung: „Die Bezeichnung eines Siedepunkts unter keinem Druck ist eine *contradictio in adjecto*“ und S. 488 sagt er: „Mit der Schwerkraft kann man diese Siedeerscheinung unmöglich in Zusammenhang bringen, am wenigsten mit der Schwere solch verdünnter Dämpfe“ — als ob verdünnte Dämpfe dem alles beherrschenden Einfluß der Schwere entzogen wären!

Wenn man die in Frage stehenden Dampfsäulen näher studiert hat, dann kann man auch die Vakuumdestillation hochmolekularer organischer Substanzen — sobald man nicht für unmittelbaren Abfluß der Dämpfe von der, im Vakuum ohne Überhitzung überhaupt nur von der Oberfläche Dampf entwickelnden, siedenden Flüssigkeit sorgt — geradezu als eine „Erzeugung relativ scharf begrenzter Atmosphären mittels hochmolekularer Dämpfe“ betrachten. Es hat mir bei sorgfältiger Beobachtung der Tatsachen schon von Anfang an scheinen wollen, und diese Auffassung hat sich immer mehr bestätigt, als unterschieden sich die Dämpfe hochmolekularer Substanzen von den Dämpfen sehr kleiner, flüchtiger, diffusionsfähiger und rasch fortschreitender Moleküle genau so, wie sich Kolloide von Kristalloiden unterscheiden, wenn man die von mir über diesen Gegenstand angestellten theoretischen „Erörterungen“¹⁾ mutatis mutandis auf die Dämpfe zur Anwendung bringt, indem man annimmt, daß auch kolloidale Dämpfe in

¹⁾ Ber. 29, 1334 ff.

sehr kleinen geschlossenen Bahnen rotieren, und ich habe der Erscheinung selbst ja bereits wiederholt prägnanten Ausdruck gegeben. Ein kompetenter Physiker, dem ich die Erscheinungen gelegentlich vorführte, sagte ganz zutreffend: „Ihre Dämpfe verhalten sich ja wie Flüssigkeiten“. Dafür ist eben das Molekulargewicht z. B. des Heneicosans, $C_{21}H_{44}$, mit 296 nicht weniger als 18,5 mal schwerer, als dasjenige des Methans, CH_4 , und 148 mal schwerer, als das des Wasserstoffs, dieser Hauptstütze der heutigen Gastheorie. Das Molekül des Dotriacontans, $C_{32}H_{66}$, wiegt 225 mal mehr, als ein Wasserstoffmolekül. Da sind doch graduelle Unterschiede in den Eigenschaften der Gase schon von vorneherein sehr wahrscheinlich, ganz so, wie ich das (l. c.) für das allmähliche Auftreten kolloidaler Lösungen beim Aufsteigen in homologen Reihen erwiesen habe. Jedem, der wirkliche Vakuumdestillationen mit hochmolekularen Kohlenstoffverbindungen oder schwer flüchtigen Metallen ausgeführt hat, wird es aufgefallen sein, wie die Dämpfe nach Art von Kolloiden zusammenhalten und sich durch mangelndes Diffusionsvermögen ins Vakuum auszeichnen.

Es ist aber, und das genügt hier, bei den einschlägigen Arbeiten niemals behauptet worden, daß dort auch nur ein annäherndes Vakuum, z. B. ein Druck von nur 0,001 mm sein könne, wo die Dämpfe einer siedenden schwer flüchtigen Substanz sich befinden; im Gegenteil heißt es schon in der ersten Mitteilung über „Siedetemperaturen beim Vakuum des Kathodenlichts“¹⁾ für die dann weiterhin mitgeteilten Versuche: „der vor den Dämpfen der siedenden Substanz lagernde Druck erwies sich in der Tat als verschwindend klein (S. 1320)“, und: „die Vakuumablesung wird somit im Destillierapparat selbst ausgeführt und man kann sicher sein, daß über den destillierenden Dämpfen stets der gleiche, fast verschwindende Druck sich befindet (S. 1322).“ In derselben Abhandlung betone ich übrigens zunächst nur „das praktische Interesse (S. 1325) der erhaltenen Resultate“, deren „theoretische Ausnutzung noch verfrüht wäre (S. 1328)“. Vorsichtiger und sachgemäßer kann man doch eine so weitgreifende experimentelle Neuerung nicht einführen, und dieselbe Vorsicht beobachtete ich auch bei allen späteren Äußerungen. —

¹⁾ Ber. 29, 1316.

v. Rechenberg hat auch nicht gelesen, was in der nächsten größeren Mitteilung über Vakuumdestillation¹⁾ zu Anfang gesagt wird, sonst würde er den Siedepunkt des Heneicosans niemals aus dieser Abhandlung ganz ohne Einschränkung zu 129° für 0 mm-Druck angegeben haben. Dort sage ich zu Beginn: „Die konstanten Versuchsbedingungen, welche für die früheren Siedepunktsbestimmungen in leeren Räumen eingehalten wurden, habe ich²⁾ genau angegeben und hierbei für die Erzielung übereinstimmender Resultate besonderes Gewicht auf die stets gleichbleibende Höhe der Dampfsäule gelegt. Die Erfahrung, sowie einige, unten näher zu besprechende Versuche haben gezeigt, daß Dämpfe sehr hochmolekularer Körper in nicht zu weiten Steigröhren verhältnismäßig scharf gegen ein darüber befindliches Vakuum abgegrenzt sind, und man kann daher die Höhe dieser Dampfsäulen ziemlich genau beobachten und angeben. Es leuchtet nun ohne weiteres ein, daß solche Dampfsäulen, über denen gar kein Luftdruck mehr lagert, wenn man ihre Höhe beträchtlich steigert, vermöge der Schwere ihrer Teilchen auf ihre untersten Schichten einen bedeutenden Druck ausüben werden; in den untersten Schichten müssen demgemäß die Siedetemperaturen eine dem Druck der darüber gelagerten Dämpfe entsprechende Steigerung erfahren. Sobald man dazu noch in Erwägung zieht, daß erfahrungsgemäß gerade die mit einer Quecksilberpumpe leicht ausführbare Entfernung des allerletzten Luftdrucks, beispielsweise das Hinabsinken desselben von 1 mm auf 0 mm, den Siedepunkt von Substanzen mit hohem Molekulargewicht sehr stark hinunterdrückt, wird es leicht verständlich, daß schon mäßige Erhöhungen der Dampfsäulen, selbst wenn sie den vorgenannten kleinen Druck von 1 mm noch nicht erreichen, auf die Siedetemperatur ganz bedeutenden Einfluß haben müssen.“

„In der Praxis der bisher noch wenig benutzten Destillation und Sublimation im Vakuum der Quecksilberpumpe wird man je nach Größe des Apparats und Höhe des Dampfableitungsrohrs, sowie je nach der Menge der Substanz mit sehr wechselnden Steighöhen der Dämpfe zu arbeiten haben, und daher ist die Frage nach dem Einfluß der im Einzelfall erzeugten

¹⁾ Ber. 32, 1623.

²⁾ Ber. 29, 1321.

mehr oder weniger hohen Dampfsäulen auf die Siede- oder Sublimationstemperatur im Vakuum die allererste, welche man stellen und durch den Versuch beantworten muß.

1. Die Destillation hochmolekularer Substanzen beim Vakuum des Kathodenlichts unterscheidet sich schon bei geringer Steighöhe der Dämpfe nicht merkbar von der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Ein Versuch, welcher deutlich zeigt, wie die Dampfsäulen hochmolekularer Substanzen recht scharf gegen ein darüber befindliches Vakuum von niedriger Temperatur abgegrenzt sind, besteht darin, daß man in das Steigrohr eines Siedekolbens in verschiedenen Abständen über dem Siedegefaß Elektroden einschmilzt und dann während eines, in dem möglichst evakuierten Apparate ausgeführten Destillationsversuchs feststellt, wie zwischen den oben (in der Figur, in welcher das eingeschmolzene Thermometer weggelassen wurde, bei *bb* und *cc*) befindlichen Elektroden noch gutes Kathodenlicht zu beobachten ist, während sich nur 20—30 mm unterhalb bereits anscheinend „gesättigte Dämpfe“ befinden, für welche ein eintauchendes Thermometer die stets wieder wie bei einer Siedepunktsbestimmung unter gewöhnlichem Druck, bis auf mindestens $0,5^{\circ}$ — 1° genau bei der betreffenden Steighöhe derselben zu beobachtende Siedetemperatur angibt. Die Heizung des Siedekolbens geschieht hierbei durch ein kleines Bad mit Woodscher Legierung unter den zur Vermeidung von Überhitzung erforderlichen Maßregeln

(Regulierung des mit kleiner Flamme geheizten Bades durch ein eingetauchtes Thermometer; geringe Höherstellung des Niveaus der siedenden Flüssigkeit über dasjenige der Woodschen Legierung; von der Thermometerkugel muß beständig die wieder kondensierte Flüssigkeit abtropfen u. s. w.).“

Bei diesem Fundamentalversuch, der nach Abblenden der Steigrohre gegen das Heizbad sehr leicht gelingt, war nun ganz gewiß das Manometer nicht vom Thermometer „örtlich getrennt“ und setzt derselbe den Beobachter sehr wohl in Stand, sich von dem Vorgang beim Sieden einer hochmolekularen

Flüssigkeit im Vakuum ein richtiges Bild zu machen, das übrigens v. Rechenberg nicht berücksichtigt.

Da nun fast diese ganze Abhandlung sich eingehend mit dem „Einfluß der Dampfsäule auf die Siedetemperatur im Vakuum“ beschäftigt, wird wohl niemand außer v. Rechenberg behaupten, ich habe so augenfällige Tatsachen vernachlässigt; allerdings differieren wir sehr wesentlich in der Auffassung, denn er spricht nur vom Druck- und Temperaturgefälle, beim Einströmen eines Dampfes aus einem Raum mit höherem Druck in einen anderen mit geringerem Druck, ich schreibe außerdem den durch die Dampfsäulen ausgeübten Druck in erster Linie dem Molekulargewicht zu und bringe letzteres für vergleichbare Substanzen auch experimentell (a. a. O.) mit den Siedetemperaturen in den engsten Zusammenhang. Weil diese, wenn man will kolloidalen Dampfsäulen nach oben relativ scharf begrenzt sind, so ist mit Sicherheit anzunehmen, daß in ihnen bis an die oberste Grenze innere Reibung oder Molekularattraktion oder Druck vorhanden sei. Wie groß dieser sein kann, wird im Einzelfalle durch Messungen festgestellt, schwerlich aber zur Zeit schon allgemein so genau vorausberechnet werden können, wie v. Rechenberg dieses für das Heneicosan versucht hat. Angesichts der Erscheinungen, die für jeden geübten Experimentator wahrnehmbar sind, habe ich niemals angenommen, die im Vakuum vermöge ihrer Schwerflüchtigkeit noch regelrecht siedenden Substanzen entwickelten Dampf ohne innere Reibung oder Molekularattraktion oder Druck, oder wie man das nennen will. Ausdrücklich sage ich vielmehr:¹⁾

„Aus den früheren Mitteilungen über diesen Gegenstand ergibt sich, daß alle schwerer flüchtigen chemischen Verbindungen und Elemente im Vakuum des Kathodenlichts einen leicht bestimmbaren Siedepunkt haben. Destilliert man aus retortenähnlichen Gefäßen ohne Steighöhe für die abströmenden Dämpfe, oder verfährt man mit den Vorichtsmaßregeln, die in der ersten der beiden voranstehenden Arbeiten beschrieben sind, dann ist das Gewicht der auflagernden, äußerst dünnen Dampfschicht so gering, daß dessen

---

¹⁾ Ber. 38, 262 (1904).

Überwindung durch die siedende Flüssigkeit keinesfalls ausreichend zur Erklärung des Verschwindens einer oft sehr großen Wärmemenge. Diese letztere Tatsache läßt sich aber leicht in objektiver Weise demonstrieren, namentlich durch das plötzliche Konstantwerden der Temperatur einer im Vakuum zu lebhaftem Sieden erhitzten Substanz trotz immer höher gesteigerter Badtemperatur.

Es führt das zu der für die praktisch so wichtige Vakuumdestillation wesentlichen Frage: Welche Molekulararbeit wird durch die beim konstanten Sieden schwer flüchtiger Flüssigkeiten im Vakuum des Kathodenlichts latent werdende Wärme geleistet? worauf zu antworten ist: die im Vakuum bei konstanter Temperatur siedenden Moleküle überwinden, abgesehen von der zwischen ihnen selbst noch angenommenen Anziehung, die Schwerkraft, indem sie von der Erdoberfläche emporgehoben werden, und dies ist ein Vorgang, der überhaupt bei jeder Verdampfung oder Destillation, auch unter stärkeren Drucken, mit in Betracht kommt.

Um in Kürze zeigen zu können, daß und wie diese soeben behauptete Arbeitsleistung vorhanden ist, möchte ich zunächst daran erinnern, daß die von mir synthetisch dargestellten höheren Normalparaffine¹⁾ bei ihrer Schmelztemperatur sämtlich als Flüssigkeiten fast dasselbe spezifische Gewicht haben, und sich, wie damals gezeigt wurde, in einem durch ihre annähernd gleiche prozentische Zusammensetzung bedingten, vergleichbaren Zustande befinden. Bereits in der Tabelle S. 1721 der zitierten Abhandlung wurde für die 17, damals zuerst rein dargestellten Kohlenwasserstoffe angegeben: „Die Differenz zwischen Schmelzpunkt und Siedepunkt (unter 15 mm) wächst mit dem Molekulargewicht“. Dieses letztere bedingt sonach den Verbleib dieser Körper im flüssigen Zustande. Dasselbe konnte ich bald darauf auch für hochmolekulare Olefine²⁾, sowie für hochmolekulare Acetylene³⁾ nachweisen. Die direkte Abhängigkeit des Siedepunktes vom Molekulargewicht ergibt sich übrigens auch, unabhängig vom Schmelzpunkt, daraus, daß „bei höheren Paraffinen und Fettsäuren für gleiche Druck-

¹⁾ Ber. 15, 1687 (1882).

²⁾ Ber. 16, 3024 (1883), Tabelle.

³⁾ Ber. 17, 1374 (1884); 25, 225 (1892), Tabelle.

zunahmen die Differenzen der entsprechenden Siedetemperaturen zugleich mit dem Molekulargewicht wachsen.“¹⁾ Daraus schloß ich schon damals (a. a. O.), daß „allgemein und unter ganz beliebigen Pressionen der Siedepunkt als eine Funktion des Molekulargewichts erscheint.“

„Nach Überwindung großer experimenteller Schwierigkeiten hat sich nun dieselbe Tatsache zunächst auch für ein vollkommenes Vakuum und nur mäßig hohe auflagernde Dampfschichten nachweisen lassen.“²⁾ Einige der damaligen Versuchsergebnisse folgen nachstehend:

Normalparaffin	Schmelzpunkt	Differenz zwischen Schmelzp. u. Siedep. bei 0 mm	Siedep. bei 0 mm, Steighöhe ca. 65 mm	Differenz zwischen Siedep. bei 0 mm u. Siedep. bei 15 mm	Siedep. bei 15 mm
Octadecan, $C_{18}H_{38}$	28°	70°	98°	83,5	181,5°
Nonadecan, $C_{19}H_{40}$	32°	79°	111°	82°	193°
Eicosan, $C_{20}H_{42}$	36,7°	84,3°	121°	84°	205°
Heneicosan, $C_{21}H_{44}$	40,4°	88,6°	129°	86°	215°
Docosan, $C_{22}H_{46}$	44,4°	92,1°	136,5°	88°	224,5°
Tricosan, $C_{23}H_{48}$	47,7°	94,8°	142,5°	91,5°	234°
Heptacosan, $C_{27}H_{56}$	59,5°	112,5°	172°	98°	270°
Hentriacontan, $C_{31}H_{64}$	68,1°	130,9°	199°	103°	302°
Dotriacontan, $C_{33}H_{68}$	70°	135°	205°	105°	310°,“

Hier findet sich also zum dritten Male, und auch diese Angabe übersieht v. Rechenberg, der Siedepunkt des Heneicosans zu 129° bei einer Steighöhe der Dämpfe von ca. 65 mm angegeben, und korrespondierend die Siedetemperaturen des Eicosans zu 121°, des Nonadecans zu 111° — damit auch in dieser Mitteilung einige Zeilen weiter unten die mit möglichster Annäherung bestimmten Siedepunkte „für 0 mm-Druck“ des Eicosans zu 93,5°, des Nonadecans zu 84,5° (woraus sich für Heneicosan derjenige von 101° sofort extrapolieren läßt) ihre reelle Bedeutung erhalten können. —

Um zu zeigen, daß für v. Rechenberg zwar die Rechnung unter den herkömmlichen Gesichtspunkten zugänglich ist, nicht aber die Kontrolle des tatsächlich vorliegenden Experi-

¹⁾ Ber. 16, 1725 f. (1883).

²⁾ Ber. 32, 1629 f. (1899).

ments, und daß er dieselbe Erscheinung unter verschiedenen Gesichtspunkten entgegengesetzt interpretiert, muß ich, um zum Ende seiner Besprechung des Heneicosansiedepunktes zu kommen, aus seiner Veröffentlichung die zwei wichtigsten Stellen nebeneinander zitieren:

S. 484.

„Man kann .... die Unrichtigkeit der „im Vakuum des Kathodenlichts“ beobachteten Siedetemperaturen auch durch den Nachweis darlegen, daß unter 0,001 mm-Druck eine Destillation praktisch unmöglich ist. Der Dampf ist unter diesem Druck so verdünnt, daß kein merkbares Destillat erhalten wird. — Nach der Gasgleichung, die man bei diesen außerordentlich verdünnten Dämpfen fast fehlerlos anwenden kann, würde 1 cbm des Dampfes von Heneicosan ($C_{21}H_{44}$) bei 129° (dem angeblichen Siedepunkt für 0 mm-Druck) unter 0,001 mm-Druck 0,0118 g wiegen. Angenommen, der Siedekolben ginge mit Beibehaltung seiner lichten Weite in den Kühler, bzw. in die Vorlage über, und die Weite betrüge 8 cm, also der Querschnitt 0,005 qm, so würde, wenn die 0,0118 g Destillat entsprechend dem Kondensat von 1 cbm Dampf in einer Sekunde erhalten worden wäre, der Dampf mit einer Geschwindigkeit von $1/0,005 = 200$ m innerhalb dieser Zeit in dem Siedekolben in die Höhe gerissen worden sein. —

Da nun oben gezeigt wurde, daß bei 1 m Geschwindigkeit noch ein Überdruck von 0,5 mm entsteht, und hier verlangt wird, daß keine Druckdifferenz zwischen Siedekolben und Vorlage auftritt, so würde auch 0,1 m-Geschwindigkeit noch eine zu große Druckdifferenz verursachen. Ich will jedoch 0,1 m-Geschwindigkeit

S. 490.

„Außer diesem „Siedepunkt unter 0 mm“ wollen Krafft und seine Mitarbeiter noch eine andere Konstante einführen, die sog. „minimale Verdampfungstemperatur“. Als solche gilt ihnen diejenige Temperatur, bei der die Substanz die ersten merkbaren Spuren der Verdampfung zeigt, z. B. ein eben sichtbarer Metallspiegel in der Vorlage oder ein wägbarer Verdampfungsverlust (in etwa 10 Stunden 0,0001 g bis 0,001 g). Eine Reihe derartig bestimmter minimaler Verdampfungstemperaturen werden mitgeteilt.

S. 491.

Da Krafft mit einer Quecksilberpumpe gearbeitet hat, so konnte auch kein niedrigerer Druck an der Luftpumpe erzielt werden, als ein gesättigter Quecksilberdampf bei der Lufttemperatur, d. i. 0,0013 mm bei 20° . Durch stärkere Abkühlung der betreffenden Teile der Apparatur erreicht es Krafft, den Quecksilberdampf soweit zu verdünnen, daß sogar das Kathodenlicht wieder erlosch, so daß also der Druck des Quecksilberdampfes erheblich unter 0,001 mm gesunken war.

S. 490.

Gegen diese neue Konstante läßt sich mehreres einwenden. Theoretisch beginnt die erste

keit zu Grunde legen. Da sich für die 0,0118 g Substanz eine Dampfgeschwindigkeit von 200 m in einer Sekunde berechnet, so wird dieselbe Substanzmenge bei einer Dampfgeschwindigkeit von 0,1 m in zweitausend Sekunden erhalten. Hieraus ergibt sich, daß bei einem Druck von 0,001 mm aus einem Destillationsapparate, dessen Kolben und Übersteigrohr 8 cm lichte Weite hat, im Maximum 0,0118 g Substanz in 0,556 Stunden oder 1 g Substanz in 44,7 Stunden überdestillieren würden. — Diese Substanzmenge auf 44,7 Stunden Verdampfungszeit verteilt, ist so minimal, daß sie als Dampf nicht einmal Glas und Quecksilber des Thermometers bis zur Dampftemperatur erhitzen und darin erhalten kann; d. h. der ganze Dampf wird schon durch das Thermometer kondensiert.“

Dampfentwicklung einer Substanz bei der geringsten Erhebung über den absoluten Nullpunkt; man kann daher sagen, daß die minimale Verdampfungstemperatur für alle Körper der absolute Nullpunkt ist. Wann aber die Verdampfung praktisch merkbar wird, das ist Aufassungssache, ist jedenfalls kein fixierter Temperaturgrad....“

Vergleicht man nun diese beiden Parallelstellen, dann sieht man, um nur das hervorzuheben, sofort, daß v. Rechenberg zuerst Daten für die langsame Verdampfung äußerst verdünnter Dämpfe im Vakuum berechnet, und alsdann ohne die Übereinstimmung selbst zu bemerken mitteilt, daß Krafft und Mitarbeiter genau dieselbe Erscheinung in zahlreichen Fällen experimentell untersucht haben. Aber die ernsthafte Berechnung v. Rechenbergs ist nach seiner Auffassung im wesentlichen zutreffend; die mit größter Sorgfalt angestellten Beobachtungen von Krafft und Mitarbeitern seien nicht zu berücksichtigen, so behauptet er ohne die allergeringste greifbare Begründung, und meint wahrscheinlich, damit auch diese neue Konstante, weil sie den üblichen Theorien neues hinzufügt, wieder beseitigt zu haben. Die Sache verhält sich indessen in Wirklichkeit umgekehrt: die Rechnung v. Rechenbergs mit einem angeblich unter 0 mm-Druck bei 129° siedenden Heneicosan ist anfechtbar, meine und meiner Mitarbeiter, durch ihn beanstandeten niedrigsten Verdampfungs-

temperaturen im Vakuum möge v. Rechenberg scharf kontrollieren, ehe er sie kritisiert, und wenn er sich auch nur in einem Falle dem absoluten Nullpunkt experimentell wirklich nähert, dann möge er das mitteilen. Mag man mit v. Rechenberg und seinen Vorgängern selbst annehmen wollen, daß „theoretisch die erste Dampfbildung einer Substanz bei der geringsten Erhebung über den absoluten Nullpunkt beginnt“, so wird doch wohl tatsächlich niemand Iridiumdampf in einem evakuierten Iridiumgefäß, oder Quarzampf in einem Quarzglasgefäß ohne Herbeiführung ganz besonderer Bedingungen suchen oder finden, und auf die Tatsachen kommt es an.

Die gegenseitige Molekularanziehung der nichtmetallischen Elemente und ihrer Verbindungen ist, wie man weiß, eine relativ geringe, alle Eigenschaften geben davon Kenntnis. Daher kann man schon a priori im Paraffindampf, wie er sich im Vakuum erzeugen läßt, eine im Verhältnis zum Molekulargewicht und Molekularvolum höchstens sehr kleine Molekularattraktion oder Reibung oder Cohärenz oder Widerstand gegen äußere Drucke annehmen, aber ich habe nirgends der Annahme widersprochen (an deren experimentelles Studium zufällig seit ein paar Monaten herangetreten wurde), daß selbst an der Grenze eines im Vakuum erzeugten Dampfes, z. B. von Nonadecan oder Eicosan oder Heneicosan innere Reibung und Druck nach außen vorhanden seien. Diese Nebenfrage ist aber experimentell diskutabel und wird sich höchstwahrscheinlich in vollen Einklang mit meinen übrigen Beobachtungen bringen lassen, greifen doch die wichtigsten Äußerungen der Zustände der Materie nach den neueren Forschungen stets in einander über.

Bei den elektropositiven Metallen, die bekanntlich trotz niedrigen Atom- und Molekulargewichts dem Schmelzen und Verdampfen einen relativ sehr großen Widerstand entgegensetzen, wäre es noch weit weniger befremdend, daß z. B. Quecksilber und Natrium im Vakuum einen in bezug auf die Schwerkraft gesättigten Dampf entsenden, der zugleich noch einen recht meßbaren Druck nach außen ausüben kann. Selbstverständlich kenne ich die Tensionskurven z. B. des Quecksilbers ebenso genau, wie v. Rechenberg; daher füge ich

u. a. der Angabe, das Quecksilber siede im Vacuum bei ca. 155° (wovon sich ein jeder leicht überzeugen kann, wenn er richtig arbeitet), wörtlich die Bemerkung bei¹⁾: „Daß eine nennenswerte Überwindung von materiellem Druck für das Quecksilber erst bei 150° — 160° beginnt, geht aus den Messungen von Hertz und von Ramsay deutlich hervor, nach denen bis 150° die Tension des Quecksilbers äußerst gering ist, dann aber mit wachsender Temperatur 3 mm erreicht, um hierauf immer rascher zu steigen“. v. Rechenbergs Vorwürfe sind auch hier gegenstandslos: aber nur das will ich zur Ergänzung des Gesagten schon kurz feststellen, daß die Tensionskurven wohl aller schwer flüchtigen Substanzen, beginnend mit den durch die schönen Untersuchungen von Bergfeld, Hansen und Knocke festgelegten Initialtemperaturen, zuerst langsam ansteigen, um sich dann plötzlich in recht scharfem Knick aufwärts zu wenden. Und die neue Konstante, die ich als Siedepunkt fürs Vakuum eingeführt habe, liegt stets an der Stelle dieses Knicks: wonach durch meine Arbeiten unsere Kenntnisse von den luftförmigen Substanzen die gleiche Erweiterung erhalten, die Graham für Lösungen, durch Unterscheidungen von Kolloiden und Kristalloiden, dem Wissen geschenkt hat.

Der flüssige Zustand haftet nicht der Materie an, sondern hängt von äußeren Umständen ab, wie z. B. beim Kohlendioxyd und Arsen. Für schwer flüchtige Substanzen, die äußeren Drucks nicht bedürfen, um nach der Schmelzung im tropfbar flüssigen Zustand zu verbleiben, bei welchen also äußere und intermolekulare Attraktionskräfte hierzu bereits genügen, sind auch im Vakuum die Erscheinungen des immer stärker werdenden Verdampfens und schließlichen Siedens ganz die nämlichen, wie für die flüchtigen und nur unter wägbaren Drucken flüssigen Körper, beispielsweise das Wasser, unter gewöhnlichem Druck. Aber auch der Siedepunkt des Wassers (Mol.-Gew. 18) liegt nicht zwischen denjenigen des Wasserstoffs (Mol.-Gew. 2) und Sauerstoffs (Mol.-Gew. 32), sondern weit höher, eben weil das Wassermolekül kolloidalen Charakter im Sinne meiner oben erwähnten theoretischen Erörterungen hat.

---

¹⁾ Ber. 38, 265.

Ähnlich verhalten sich auch andere Hydroxylverbindungen, wie Glycerin, Glykol und Alkohol — letzterer gegenüber dem trotz seines größeren Molekulargewichts viel tiefer siedenden Äther, im Dampfzustand noch wie gasförmige Kolloide. Manche Probleme zeigen sich da, für deren Lösung zwar die Theorien v. Rechenbergs nicht ausreichen, denen sich aber meine Arbeiten schrittweise nähern.

Schließlich will ich nur noch bemerken, daß man bei Kenntnis der einschlägigen Literatur auch aus der Siedepunktangabe 143° für Glycerin bei uncorr. 0,2 mm Druck von E. Fischer und Harries¹⁾ der Vakuumdestillation keinen prinzipiellen Vorwurf machen kann, wie v. Rechenberg das tut. Derselbe sagt nämlich (S. 482): „Diese Angabe läßt sich mit der Bestimmung eines anderen Beobachters vergleichen. Richardson²⁾ stellte mit dem Apparate von Ramsay und Young an einer unter Minderdruck destillierten Glycerinfraction von konstantem Siedepunkte eine Reihe von Dampfdruckmessungen an und fand als Temperatur des gesättigten Glycerindampfes von 0,23 mm Druck 118° .“ Auch die Vakuumdestillation führt bei sachgemäßer Handhabung zu entsprechenden Resultaten wie die Tensionsbestimmung für das Glycerin, denn E. Erdmann, der sich ebenfalls erfolgreich mit diesem Gegenstand beschäftigte, macht³⁾ folgende Angabe: „Glycerin, Siedepunkt bei 0,056 mm Druck 115° bis 116° (Steighöhe der Dämpfe 175 mm). E. Fischer gibt an 143° bei 0,2 mm“. — Weiterhin ist das Glycerin in dieser Richtung mit einem Resultat, welches sich aus der Angabe Erdmanns mindestens annähernd vorausberechnen ließe, von P. Lehmann, dessen Versuche ich gesehen habe, 1906 untersucht worden; derselbe findet nach seiner bezüglichen Veröffentlichung für reines, bei gänzlich verschwundenem Kathodenlicht gleichmäßig und nicht allzu lebhaft überdestillierendes Glycerin während 20 Minuten die konstante Siedetemperatur

---

¹⁾ Ber. **35**, 2162 (1902).

²⁾ Journ. chem. Soc. **49**, 764 (1886).

³⁾ Ber. **36**, 3461 (1903).

100°—101° an einem in die obere Schicht der Dämpfe eintauchenden Thermometer. In dessen Niveau muß der Druck des Glycerindampfs bereits recht klein gewesen sein! Also ist das Glycerin, wie alle übrigen schwer flüchtigen Körper der exakt beobachtenden Vakuumdestillation ebenso zugänglich, wie der Tensionsmessung, trotz der Behauptungen v. Rechenbergs, die, ohne neues Tatsachenmaterial, damit für mich erledigt sind.

Heidelberg, 8. Juli 1909.

Mitteilung aus der technologischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

Über die Herstellung der α -Halogenfettsäureester;

von

B. Rassow und R. Bauer.

Da wir für synthetische Versuche¹⁾ größerer Mengen α -Bromfettsäuren bedurften, haben wir die vielerlei Methoden, die in der Literatur zur Darstellung dieser Körperklasse beschrieben sind, durchgearbeitet. Leider war das Resultat in den meisten Fällen ein negatives. Wir erachten es aber nicht für überflüssig, diese negativen Resultate neben den positiven in aller Kürze zu erwähnen. Kann doch vielleicht ein Fachgenosse im folgenden einen nicht ganz unwichtigen Fingerzeig finden.

Die Herstellung von α -Bromfettsäuren geschieht am besten nach der von K. Auwers und R. Bernhardt ausgearbeiteten Methode²⁾ durch Behandlung der freien Fettsäuren mit Brom und rohem Phosphor. Für die Darstellung von Bromdialkylacetamiden hat die Firma Kalle & Co. diese Reaktion in einer Patentschrift angeführt. — Nach einer eben-

---

¹⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 80, 87 (1909).

²⁾ Ber. 24, 2209 (1891); Chem. Centralbl. 1905, S. 635; D. R. P. 158 220: Verfahren zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden.