

149. Aug Rautert in Mainz: Ueber die Darstellung schneeweisser Salicylsäure aus roher Salicylsäure.

(Eingegangen am 17. April.)

Bekanntlich hat die nach dem Kolbe'schen Verfahren dargestellte Salicylsäure keine rein weisse Farbe, sondern ist mehr oder weniger stark gelb gefärbt. Auch die von F. von Heyden in Dresden nach obigem patentirten Verfahren dargestellte und in den Handel gebrachte Salicylsäure bildet ein weissliches Pulver mit stark gelbem Stich, aus dem durch Umkrystallisiren ziemlich gefärbte Krystalle erhalten werden. Kolbe selbst giebt als einzige Methode schneeweisse Salicylsäure zu erhalten an, dass man die rohe Salicylsäure nach den bekannten Methoden in einen Aether verwandeln, diesen wieder durch Natronlauge zersetzen solle u. s. w.

Nun liegen aber die Siedepunkte sowohl des Aethyl- als auch des Methyläthers so hoch, dass sich bei dieser Temperatur bereits ein Theil der Salicylsäure zu zersetzen beginnt. Mir ist es wenigstens nie gelungen, nach dieser Methode mehr wie ein Viertel der ursprünglich angewandten Salicylsäure als chemisch reines Produkt zu gewinnen.

Bei der stets wachsenden Verwendung der Salicylsäure zu medicinischen und chirurgischen Zwecken wird daher ein Verfahren, nach welchem die Ausbeute viel erheblicher ist und fast die ganze Menge der vorhandenen Salicylsäure von ihrer färbenden Verunreinigung mit geringer Mühe und in kürzester Zeit getrennt und gewonnen werden kann, willkommen sein.

Die Salicylsäure kann bekanntlich nicht unzersetzt sublimirt werden. Sie zerfällt dabei in Kohlensäure und Carbolsäure. Dagegen verdunstet die Salicylsäure in einem Raume, der mit irgend welchem Gase oder Dampfe erfüllt ist, schon weit unterhalb ihres Siedepunktes, ja weit unterhalb ihres Schmelzpunktes. So lässt sie sich in den condensirten Dämpfen siedender, wässriger Lösung mit Leichtigkeit nachweisen und Salicylsäure, die man einem bis 100° C. erwärmten Luftströme aussetzt, nimmt sehr rasch an Gewicht ab.

Ich benutzte diese Erscheinung zu dem nachstehend beschriebenen Verfahren der Reindarstellung der Salicylsäure und fand nach vielen misslungenen Versuchen, dass sich der überhitzte Wasserdampf am besten dazu eignet, die Salicylsäure zu verflüchtigen.

Ich liess mir zu diesem Behufe ein doppelwandiges, kupfernes Kesselchen machen und zwar auf die Weise, dass ich zwei kupferne Röhren von verschiedenem Durchmesser in einanderstecken und die Enden durch kupferne Scheiben mit Hartloth zulöthen liess. Der Zwischenraum zwischen den beiden Röhren wurde durch eine passend angebrachte Oeffnung mit geschmolzenem Paraffin gefüllt, und in dieselbe Oeffnung ein Thermometer gesteckt um bei der Operation

die Temperatur stets beobachten zu können. Der innere Raum dieses doppelwandigen Kesselchens ist zur Aufnahme der rohen Salicylsäure bestimmt und es sind an demselben möglichst weit oben zwei Röhren angebracht. Das eine Rohr dient zum Zuführen des überhitzten Wasserdampfes, durch das andere, entgegengesetzte, wird das Kesselchen mit roher Salicylsäure beschickt und es dient dasselbe späterhin als Austrittsöffnung der mit Salicylsäure beladenen Wasserdämpfe. Man giebt diesem Rohre einen Durchmesser von mindestens 3 Centimetern, weil es sich sonst durch die übergehende Salicylsäure zu leicht verstopft. Das doppelwandige Kesselchen war bei meinen Versuchen so gross, dass ich fast ein Kilogramm roher Salicylsäure auf einmal in Arbeit nehmen konnte. An dieses letztere Rohr von mindestens 3 Cm. Weiter fügt man bei der Operation ein eben so weites, gerades Zinnrohr, welches seinerseits in einer Liebig'schen Kühlvorrichtung steckt, und stets kalt erhalten wird. An dem oberen Ende dieses Zinnrohres, da wo dasselbe mit dem kupfernen Kesselchen in Verbindung steht, löthet man ein kleines Bleiröhrchen mit Trichter an, durch welches man bei der Destillation beständig kaltes, destillirtes Wasser eintropfen lässt.

Ist der Apparat so vorgerichtet, so erhitzt man das kupferne Kesselchen bis das im Paraffin steckende Thermometer 170° C. zeigt. Alsdann lässt man durch das engere Rohr des inneren Raumes auf 170° C. überhitzten Wasserdampf eintreten. Man entwickelt diesen Dampf in einem etwa 2 Liter haltenden Glaskolben und leitet denselben zum Zwecke seiner Ueberhitzung durch ein langes, dünnes Bleirohr, welches in vielfachen Windungen in einem eisernen Topfe in auf 170° C. erhitztem Paraffin liegt. Sobald die rohe Salicylsäure die Temperatur des umgebenden Paraffinbades angenommen hat, was immer einige Zeit dauert, beginnt die Destillation derselben in Begleitung des durchströmenden, richtiger des über sie hinwegströmenden Wasserdampfes mit solcher Schnelligkeit, dass sich die Zinnröhre trotz des beständig eintropfenden Wassers in wenigen Augenblicken verstopfen würde, wenn man nicht in dieselbe eine Glasröhre oder besser noch ein gerissenes Stäbchen von gut ausgekochtem Tannenholze steckt, mittelst welchem man während der ganzen Operation durch die ganze Zinnröhre hindurch und bis in das Kesselchen hinein, hin und her fährt. Die Salicylsäure erscheint nun an dem unteren Ende des zinnernen Kühlrohres als ein dicker Brei von schneeweisser Farbe und wird in einem untergestellten Becherglase aufgefangen.

Gegen Ende der Operation steigert man die Temperatur der beiden Paraffinbäder bis auf 185° C. In etwa zwei Stunden ist der Process beendigt. In dem Kesselchen bleibt nur ein geringer, schwarzer, harziger Rückstand. Die übergegangene Salicylsäure riecht nur

schwach nach Carbolsäure. Durch Abpressen des übergegangenen Breies und Aufkochen desselben mit destillirtem Wasser behufs Umkrystallisation wird sie von der Carbolsäure mit Leichtigkeit befreit. Durch Umkrystallisiren in destillirtem Wasser (Brunnenwasser, und nicht mit Salzsäure ausgewaschene Filter verursachen wegen ihres Eisengehaltes eine röthliche Färbung) wird sie in den schönsten, absolut weissen Krystallen erhalten. Man versäume übrigens nicht, die Zinnröhre vor dem Gebrauche mit Aether sorgfältig von Fett zu reinigen, welches ihr von ihrer Fabrikation immer anhängt.

Bei der Darstellung im Grossen würde man die Paraffinbäder wohl zweckmässig durch hochgespannten Dampf ersetzen. In hochgespanntem Dampfe, selbst, direct angewandt, verdunstet die Salicylsäure fast gar nicht.

Ich versuchte unter anderem, die Salicylsäure durch directe Einwirkung von Wasserdampf von 5 Atmosphären Ueberdruck, der bekanntlich eine Temperatur von 160° C. hat, zur Verdunstung zu bringen, was nicht gelang; der übergeströmte Dampf hatte kaum Spuren von Salicylsäure mitgenommen. Offenbar wird der Siedepunkt der Salicylsäure durch den hohen Druck entsprechend heraufgerückt. Ich vermuthete, dass demnach die Destillation der Salicylsäure bei verringertem Drucke — etwa bei $\frac{1}{2}$ Atmosphäre Unterdruck, noch leichter von statten gehen würde.

Bei der Darstellung im Grossen dürfte es sich ferner empfehlen, in dem Salicylsäurekessel eine Rührvorrichtung anzubringen, um ihr mehr Gelegenheit zur Berührung mit dem durchströmenden Wasserdampfe zu geben.

Correspondenzen.

150. A. Kuhlberg aus St. Petersburg. Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom 6./18. März 1875.

Hr. D. Mendelejeff verliest einen Nekrolog des vor einigen Monaten verstorbenen Mitgliedes der russ. chem. Gesellschaft M. Kirpitscheff. Hr. Kirpitscheff hat einige seiner Arbeiten, die er in Gemeinschaft mit Hrn. Mendelejeff ausführte, in diesen Berichten veröffentlicht.

Hr. D. Mendelejeff berichtet über ein neues empfindliches Differentialthermometer, das Quecksilber enthält. Es besteht aus einem Reservoir und zwei aufsteigenden Röhren, von denen die eine ein mit Thermometertheilung versehenes Kapillarrohr ist, während die andere Krahn und Trichter hat. Wenn der Krahn geöffnet ist, so nimmt der Apparat die äussere Temperatur an. Schliesst man dann den