

Alkohol isolirbare feste Fett im Vacuum destillirt, so geht bei 260—275° ein Product über, das roh bei 43° schmilzt und, aus Alkohol umkrystallisirt den Schmp. 45° hat, somit Trilaurin ist.

0.1225 g Sbst.: 0.329 g CO₂, 0.130 g H₂O.

C₃₉H₇₄O₆. Ber. C 73.31, H 11.70.

Gef. » 73.24, » 11.87.

Ebenso gelang es, das durch Behandeln von Muskatbutter mit heissem Alkohol abgeschiedene Rohfett im Vacuum des Kathodenlichts zu rectificiren, wobei der zwischen 290—300° übergelende Körper in bei 53° schmelzenden Warzen erstarrte und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 55° annahm. Die Analyse bestätigte, dass Trimyristin vorlag.

0.1550 g Sbst.: 0.424 g CO₂, 0.169 g H₂O.

C₄₅H₈₆O₆. Ber. C 74.75, H 12.02.

Gef. » 74.60, » 12.22.

Damit scheint vorläufig eine Grenze des auf diesem Wege Zugänglichen erreicht zu sein, denn es war bei einem weiteren Versuch nicht mehr möglich, Tripalmitin aus japanischem Pflanzentalg glatt zu reinigen. Uebrigens giebt auch schon Chevreul an, dass die in sehr kleinen Quantitäten von ihm in der Barometerleere destillirten Glyceride, namentlich das Stearin, eine kleine Veränderung erleiden. Nach meinen Beobachtungen scheint, in Folge der auch für das absolute Vacuum sehr hohen Siedetemperaturen, die Flüchtigkeitgrenze nur wenig oberhalb des Trimyristins zu liegen. Da das Tripalmitin im Vacuum bei etwa 310—320° übergeht, dürfte seine Siedetemperatur wohl noch zur gelegentlichen Charakterisirung, aber nicht mehr zur Reinigung geeignet sein; dasselbe gilt auch für Stearin.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

732. F. Krafft und L. Merz: Ueber das Sieden von Schwefel, Selen und Tellur im Vacuum des Kathodenlichts.

(Eingegangen am 14. December 1903.)

In einer vorläufigen Mittheilung über Verflüchtigung von Metallen im Vacuum des Kathodenlichts wurde angegeben¹⁾, dass Selen als eine in leeren Räumen leicht flüchtige Substanz zu bezeichnen ist, da es, im elektrischen Ofen in Quarzglasgefässen erhitzt, schon bei einer äusseren Temperatur von 380° rasch überdestillirt. Ebenso verdampfte und siedete das Tellur im Vacuum auffallend tief, [denn es

¹⁾ F. Krafft, diese Berichte 36, 1702 [1903].

gerieth unter gleichen Bedingungen bei einer äusseren Heiztemperatur von 550° in lebhaftes Sieden.

Für Zink war nun nach Angabe der erwähnten Mittheilung beim Destilliren im gleichen Gefäss eine äussere Heiztemperatur von 640° erforderlich, während die Temperatur des siedenden Metalls bei einer annähernd gleichen Steighöhe der Dämpfe in einem anderen Gefässe zu 555° beobachtet wurde. Die Differenz zwischen beiden Temperaturen betrug hier also rund 85° und dürfte erfahrungsgemäss für flüchtigere Substanzen, wie Tellur und Selen, etwas kleiner sein. Angenommen daher, das leichter als Zink destillirende Tellur siede im elektrischen Ofen c. p. etwa 80° tiefer als die äussere Heiztemperatur, dann hätte man für seinen Siedepunkt die schätzungsweise, allerdings überraschend tiefe Temperatur von ca. 480° anzunehmen; und für das noch flüchtigere Selen lässt sich a priori im Vergleich mit der Heiztemperatur von 380° auf eine etwa 70° tiefere Siedetemperatur von 310° schliessen. Diese einfachen Erwägungen haben uns veranlasst, die Siedetemperatur von Tellur und Selen im elektrischen Ofen auch direct zu bestimmen und mit derjenigen des Schwefels zu vergleichen.

Dazu reichten bei der Tiefe der in Betracht kommenden Temperaturen diesmal Gefässe aus Glas vollkommen aus, die übrigens so geblasen wurden, wie Fig. 1, S. 1695, der oben citirten Mittheilung zeigt, jedoch war in den Siedecylinder noch bis fast auf den Boden (A) ein enges, unten geschlossenes Glasröhrchen eingesetzt, um durch Einführung eines Platin-Platinrhodium-Elements die Temperatur der siedenden Substanz selbst zu bestimmen, und das absteigende Rohr war an geeigneter Stelle so stark erweitert, dass sich dort das ganze Destillat condensiren konnte.

Das Tellur war aus seiner salzsauren Lösung durch schweflige Säure reducirt und der Niederschlag nach dem Trocknen unter 15 mm Druck rectificirt worden. Im Gefäss, das von unten wie früher angegeben in den Heizraum des elektrischen Ofens eingeführt war, befanden sich für die Siedebestimmung des Tellurs 9 g. Nachdem das grüne Kathodenlicht im ganzen Siedeapparat erreicht war, wurde durch langsam gesteigerte Stromzuleitung erhitzt, und das Tellur durch die continuirlich arbeitende Babo-Pumpe gleichzeitig von den letzten anhaftenden Gassparten befreit. Von $250-450^{\circ}$ wurde hierauf die Temperatur des Tellurs weniger langsam, binnen 20 Minuten, gesteigert. Sodann ging die Temperatur des Ofens durch Verringerung der Vorschaltwiderstände rasch in die Höhe, und die nach weiteren 8 Minuten sich auf 478° plötzlich einstellende Nadel des Galvanometers zeigte in der That energisches Sieden des bis dahin nur langsam verdampften Tellurs an. Die Temperatur stieg nun während 20 Minuten trotz Verstärkung des Stroms und dadurch eintretender Erhöhung der äusseren

Heiztemperatur nur bis 480° . Dann setzte sich der Temperaturzeiger plötzlich in Bewegung, rasch auf 489° steigend, und als wir in diesem Augenblick den Ofen in die Höhe wanden, wobei der von unten eingeführte Apparat ruhig in seiner Stellung verharrte, sahen wir, dass nahezu alles Tellur überdestillirt war.

Die sehr geringe, dabei allmähliche und gleichmässige Steigerung der Siedetemperatur von 478° auf 480° dürfte theilweise dem Höherwerden der Dampfsäule, deren Steighöhe zu Beginn des Versuches 58 mm und gegen Ende ca. 65 mm betrug, theilweise der Ueberhitzung der Dämpfe und dem langsamen Freiwerden des Thermoelements zuzuschreiben sein und in Wahrheit das Tellur im Vacuum ebenso constant sieden, wie die seiner Zeit unter gewissen constanten Versuchsbedingungen geprüften Metalle. Man darf also bis auf weiteres annehmen, dass der Siedepunkt von 9 g Tellur in einem Gefäss von den benutzten Dimensionen bei einer Steighöhe der Dämpfe von 58 mm im Vacuum bei 478° liegt.

In einem Gefäss von denselben Dimensionen wurden 12 g Selen nach erfolgter Evacuierung im elektrischen Ofen zum Sieden erhitzt. Das hierzu verwandte Selen war zur Reinigung vorher aus Retorten unter 15 mm Druck destillirt worden. Nach Anzeige der Galvanometernadel betrug die Temperatur des ins Sieden kommenden Selens 310° und als dasselbe die Steighöhe überwand und flott abdestillirte, $315-320^{\circ}$. Es zeigte sich aber, früher noch als beim Tellur und ehe alles Selen abdestillirt war, eine weitere, obgleich geringe Steigerung der Temperatur, welche augenscheinlich mit einer langsamen Umwandlung des siedenden Selens zusammenhängt, wie sie der Schwefel, dem Nachstehenden zu Folge, in auffallendster Weise beim Sieden im Vacuum erleidet, wenn man die Heiztemperatur plötzlich steigert. Man wird daher bei der Vacuumdestillation des Selen für vorsichtige Regulirung der Heiztemperatur Sorge tragen müssen, wenn man glatte Destillation wünscht. Der wahre Siedepunkt des Selens in Vacuumgefässen von ca. 60 mm Steighöhe liegt indessen der vorstehenden Beobachtung gemäss bei 310° ; er geht aber ähnlich, wie das beim Schwefel der Fall ist, beim Ueberhitzen in die Höhe.

Bei einem Versuch, Schwefel im Heizraum des elektrischen Ofens aus dem Cylindergefäss zu destilliren, wirkte zunächst der Umstand störend, dass bei verticaler Stellung des Ofens, der in seinen untersten Theilen benutzt wurde, das Siedegefäss oben ca. 40° heisser war, als unten. Während daher unten der Schwefel noch hellgelb und dünnflüssig war, und sich in flottem Sieden befand, bewirkte die Ueberhitzung der oberen Cylindertheile dort Anlagerung zäher, brauner Schwefelmasse an die Gefässwand, sodass die Dämpfe des Schwefels nicht passiren konnten, sondern sich condensirten. Eine glatte De-

stillation des Schwefels ist jedoch möglich, wenn man Gefässe mit sehr geringer Steighöhe benutzt, aus denen der Schwefel im Vacuum des Kathodenlichts ziemlich constant gegen 140° abdestillirt. Diese Temperatur ist noch genauer zu ermitteln (s. unten). Vergleicht man die Siedepunkte, welche Schwefel, Selen und Tellur im Vacuum des Kathodenlichts unter übereinstimmenden Bedingungen haben, mit einander, dann bemerkt man trotz der einstweilen noch nicht sehr grossen Genauigkeit, für diese 3 Elemente sofort eine Regelmässigkeit die der über Benutzung des grossen Vacuums nicht verfügenden Beobachtung bisher entgangen ist:

Schwefel	Sdp. 0 mm = ca. 140°	} Diff. ca. 170° } Diff. » 168°
Selen	» 0 » = » 310°	
Tellur	» 0 » = » 478°	

Die Regelmässigkeit in den Siedepunktsdifferenzen der drei Elemente ist so gross, wie man sie in homologen Reihen nicht schärfer hat, und wie sie nicht grösser sein kann, wenn Schwefel, Selen, Tellur eine natürliche Triade des periodischen Systems bilden, was bekanntlich neuerdings, wenn auch ohne zwingende Gründe, zuweilen bestritten wird. Von Interesse ist daher, dass Jeder die vorstehenden Beobachtungen hinreichend genau auch ohne elektrischen Ofen, in gewöhnlichen Destillirkolben und unter Messung der Temperatur mit den bis 500° brauchbaren Quecksilber-Thermometern aus Borosilicatglas leicht controlliren kann. Hierüber sei kurz noch das Folgende erwähnt.

Zur Siedepunktsbestimmung des Tellurs wurden 25 g in einem kleinen Kolben von schwer schmelzbarem Glase mit säbelförmiger Vorlage eingefüllt und das Thermometer so eingehängt, dass das Quecksilbergefäss in das Tellur nach dessen Schmelzung eintauchen musste. So rasch, als die Aufrechterhaltung des durch grünes Kathodenlicht charakterisirten Vacuums das gestattete, wurde der evacuirte Kolben mittelst eines Bunsenbrenners zum Sieden erhitzt: zwischen $471-472^{\circ}$ (uncorr.), bei einer Steighöhe von diesmal nur 40 mm, destillirte fast das gesammte Tellur binnen 5 Minuten über. Soweit das bei einer uncorrectirten Zahl möglich ist — denn der Quecksilberfaden des benutzten Thermometers hätte ohne eine unverhältnissmässig grosse Steighöhe nicht ganz in Dampf eingehüllt werden können — stimmt diese Beobachtung, besonders wenn man die etwas geringere Steighöhe (40 mm statt 58 mm) der Dämpfe auch noch berücksichtigt, mit der im elektrischen Ofen erhaltenen correcturfreien Siedezahl von 478° überein.

In gleicher Weise wurden 30 g Selen in demselben Glaskolben von 40 mm Steighöhe destillirt, wobei die Thermometerkugel eben-

falls in die siedende Substanz eintauchte. Bei gutem Vacuum zeigte das Thermometer im Augenblick des beginnenden Siedens 303° , und als die Höhe des Abflussrohrs erreicht war, hatte sich das Thermometer auf 311° eingestellt. Indem dann bei energischem, aber vorsichtigem Erhitzen des Bades in 12 Minuten fast alles Selen überdestillirte, blieb die Temperatur nahezu constant, je nach der Stärke des Erhitzens und der dadurch erzeugten etwas höheren oder tieferen Dampfsäule höchstens $1-2^{\circ}$ nach oben oder unten schwankend. Diese Siedepunktsbestimmung des Selens im Vacuum stimmt mit dem im elektrischen Ofen erhaltenen Werthe gut überein.

Was endlich den Schwefel anbetrifft, so destillirt derselbe, in Mengen von 30–40 g in Siedekolben mit niederer Steighöhe vorsichtig erwärmt, ohne seine Dünflüssigkeit und hellgelbe Färbung zu verlieren, im Vacuum des Kathodenlichts bei $136-138^{\circ}$ (Thermometer in Dampf) über. Die Erwärmung hat hier vorsichtig zu geschehen, am besten in Bädern mit Wood'scher Legirung, deren Temperatur ebenfalls durch eintauchende Thermometer controllirt wird, denn jede merkliche und andauernde Ueberhitzung der Gefässwände färbt den Schwefel dunkel und macht ihn zähflüssig, sodass das Sieden plötzlich aufhört.

Im erwähnten Falle, wo aus Schwefelkohlenstoff krystallisirter Schwefel verwendet wurde, überstieg die Temperatur des Heizbades nicht $155-160^{\circ}$. Die Dampftemperatur hielt sich fast die ganze Zeit zwischen $136-138^{\circ}$, und der siedende Schwefel blieb bis zuletzt hellgelb und dünnflüssig; die Steighöhe für die Dämpfe betrug 40 mm.

Auch in einem Kolben mit höherem Steigrohr für die Dämpfe — Steighöhe derselben 115 mm — lässt sich der Schwefel noch grösstentheils unzersetzt zwischen $151-152^{\circ}$ (Therm. i. D.) übertreiben, indem die Temperatur des Bades mit Wood'schem Metall $170-175^{\circ}$ beträgt. Jedoch bewirkt diese Heiztemperatur bei grösseren Mengen bisweilen nach einiger Zeit, z. B. nach 20–30 Minuten, ein Dickwerden des Schwefels, womit die Destillation ein Ende nimmt.

Beide, im wesentlichen glatt verlaufenden und die Abhängigkeit der Siedetemperatur des Schwefels von der Steighöhe der Dämpfe deutlich zeigenden Siedepunktsbestimmungen wurden in den beiden betreffenden Kolben nun nochmals wiederholt, indem das Quecksilbergefäss des Thermometers jetzt in den siedenden Schwefel selbst eintauchte. Dabei ergab sich, dass die Temperaturen des im Vacuum normal siedenden Schwefels und diejenige der darüber lagernden Dämpfe nahezu identisch sind. Es wurde nämlich durch diese letzteren Versuche festgestellt, dass beim Destilliren mit einer Steighöhe der Dämpfe von 115 mm das in den siedenden Schwefel eintauchende Thermometer die beim obigen Versuche auch im darüber befindlichen Dampfe nur

um 2—3° niedriger (bei 151—152°) abgelesene Temperatur von ca. 154—156° zeigte, während im Kolben mit Steighöhe der Dämpfe bis 40 mm die Temperatur des siedenden Schwefels zwischen 143—139°, also ebenfalls nicht wesentlich höher als die Temperatur 136—138° der Dämpfe, beobachtet wurde. Wie früher¹⁾ angegeben, stimmt bei normal siedenden Flüssigkeiten auch im Vacuum die Temperatur der siedenden Flüssigkeit und der daraus aufsteigenden gesättigten Dämpfe nahezu überein: dies ist also auch beim Schwefel der Fall, und derselbe befindet sich demnach unter obigen Bedingungen im Zustande normalen Siedens.

Das Bild einer Vacuumdestillation des Schwefels ändert sich indessen sofort, wenn das Vacuum kein sehr vollkommenes ist, oder wenn man mit der Erhitzung weniger vorsichtig verfährt, beispielsweise Letztere mit einer directen Flamme und unter Ueberhitzung der Gefässwände vornimmt. Die Verdampfungswärme des übergehenden Schwefels ist dann nicht mehr im Stande, dessen Temperatur, die man durch ein eingetauchtes Thermometer controllirt, genügend herunterzudrücken: dieselbe steigt vielmehr rasch, beispielsweise in 2 Minuten für 30 g von 160° auf 202°, indem die Masse gegen 180 ganz dickflüssig und dunkelbraun wird und vorübergehend aufhört zu sieden. Zwischen 204—208° (Temperatur der rasch Dampf abgebenden zähen Masse unter einer Steighöhe von 40 mm) giengen dann binnen 5 Minuten 25 g Schwefel über. Die Erhitzung des Siedekolben wurde mit einer Bunsen-Flamme direct vorgenommen, indem die Ueberhitzung, kenntlich durch Platzen zahlreicher Blasen an der Oberfläche der Masse, durch Regulirung der in freier Hand gehaltenen Flamme thunlichst vermieden wurde.

Denselben Versuch wiederholten wir nunmehr im Kolben mit 115 mm Steighöhe, wo dann die Temperatur von ca. 30 g dick gewordenen Schwefels, indem während 5 Minuten 25 g von demselben überdestillirten, zwischen 223—225° lag. Ueberhitzung liess sich auch bei diesem Versuch leichter bei Anwendung einer freien Flamme als beim Gebrauch eines Bades vermeiden. Erhitzt man zu stark, dann kann es jedoch vorkommen, dass die ganze Schwefelmasse sich vollständig vom Gefässboden löst und wie ein Schwamm in die Höhe geschleudert wird.

Wir haben auch die Temperatur der Dämpfe in beiden Fällen gemessen, indem sich das Quecksilbergfäss des Thermometers nicht in der zähflüssigen Masse selbst, sondern in den darüber befindlichen Dämpfen, oben in der Destillirkugel, befand. Im ersten Falle, Steighöhe 40 mm, destillirten von 30 g Schwefel in 5 Minuten 25 g mit

¹⁾ Diese Berichte 32, 1625 [1899].

einer Dampftemperatur von 183—187° über. Im zweiten Falle, Steighöhe der Dämpfe 115 mm, fand eine vollkommen gleiche Destillation, 25 g in 5 Minuten, erst bei 199—202° statt.

Die vorstehenden Beobachtungen über den im Vacuum des Kathodenlichts siedenden Schwefel lassen sich nun leicht zusammenstellen. Man hat:

Höhe der Dampfsäule	Temp. des Schwefeldampfs aus normal siedendem Schwefel	Temp. des Schwefeldampfs aus colloïdalem Schwefel	Temp. des colloïdalen Schwefels unter beiden Dampfsäulen
ca. 40 mm	136 - 138°	183 - 187°	204 - 208°
ca. 115 »	151 - 152°	199 - 202°	223 - 225°
	>Diff. 15—14°	>Diff. 16—15°	>Diff. 19—17°

Hieraus folgt: die Existenzdauer des dickflüssig und dunkelbraun gewordenen Schwefels hängt innerhalb gewisser Grenzen sachgemässer, aber leicht zu treffender Erhitzung von der Höhe der darüber lagernden Dampfsäule, also von dem darüber befindlichen Drucke, ab; der colloïdale Schwefel bietet sich daher als ein Bewegungszustand dar. Ferner: da die überhitzten Dämpfe, welche aus dem colloïdalen Schwefel ausströmen, von der Steighöhe der Siedefässer in ganz demselben Sinne beeinflusst werden wie beim normal siedenden Schwefel, wird augenscheinlich der Zustand der Schwefeldämpfe mehr von dem Druck, der in ihnen vorhanden ist, als von ihrer absoluten Temperatur beherrscht.

Es ist demgemäss zu untersuchen, ob die annähernde Gleichheit dieser stets vom Druck abhängenden Differenzen bei fortgesetzten Messungen sich, wie man wohl annehmen darf, im Wesentlichen als richtig erweisen wird. Denn dann könnte man, wie sich zeigen lässt, das so auffallende, allbekannte Colloïdalwerden des Schwefels bei etwa 180° ungezwungen nur mit Hilfe der Theorie des Colloïdalzustandes erklären, die der Eine von uns, wenn auch nur in vorläufiger Form, gelegentlich ¹⁾ entwickelt hat: nämlich als lebhafte Rotation der Schwefeltheilchen um einander und dadurch stärkeres Festhalten derselben an einander, in Folge der Beschleunigung ihrer Bewegung durch stärkeres Erhitzen. Es liegt hier eine von Benutzung hypothetischer, verschieden grosser Schwefelmoleküle nicht unbedingt abhängige Erklärungsweise der Zustände des Schwefels vor, die wir zwar zunächst nur als interessante Problemstellung geben, zu deren experimenteller Prüfung der Eine von uns aber vielleicht die nöthigen Hilfsmittel zu seiner Verfügung hat.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. Dr. Krafft.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1335 [1896].