

	CS ₂	CSSe	CSTe
Farbe	farblos	gelb	rot
Dichte	1.26	1.98	2.9 (— 50°)
Molvolumen	60	62	59 (— 50°)
Schmelzpunkt	— 112°	— 85°	— 54°
Siedepunkt	46°	84°	—
Tension bei 10°	198 mm	45 mm	ca. 2 mm
Brechungsexponent	1.63	1.73	—

Die Zersetzlichkeit durch Licht und Wärme steigt rasch in der Folge CS₂—CSSe—CSTe.

23. Alfred Stock: Über die experimentelle Behandlung kleiner Mengen flüchtiger Stoffe.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1913.)

Bei den vorstehend beschriebenen Untersuchungen über Tellur-Schwefelkohlenstoff und Selen-Schwefelkohlenstoff, sowie bei unseren gleichzeitigen Arbeiten über die Borwasserstoffe¹⁾ bedienen wir uns einer Arbeitsweise, die sich allgemein für die Trennung, Reinigung und sonstige experimentelle Behandlung kleiner Mengen flüchtiger Stoffe eignet und die hierdurch einem weiteren Kreise von Fachgenossen empfohlen sei. Es ist die Destillation der Substanzen in einem ganz geschlossenen, mit der Hochvakuumpumpe evakuierten Apparate unterhalb Zimmertemperatur.

Zur Fraktionierung bezw. zur fraktionierten Kondensation der Dämpfe werden die einzelnen Teile des Apparates durch geeignete Bäder gekühlt, z. B. durch Eis, Eis-Kochsalz (ca. — 20°), flüssiges Ammoniak (— 30° bis — 50°)²⁾, Kohlendioxyd-Aceton (ca. — 80°), schmelzenden Schwefelkohlenstoff (— 112°)³⁾, schmelzenden Äther (— 124°) und flüssige Luft (— 190° bis — 185°). Die gereinigten

¹⁾ B. 45, 3539 [1912]; 46, 1959, 3353 [1913]. Prinzipiell neu ist das Verfahren natürlich keineswegs.

²⁾ Je nach dem Grade der Verdampfung des flüssigen Ammoniaks, welche durch Abschließen des Weinhold-Gefäßes mit einem Wattebausch verlangsamt werden kann.

³⁾ Vergl. B. 46, 1971 [1913].

Stoffe werden in Gefäße destilliert, die zunächst mit dem evakuierten Apparat verbunden sind und dann von diesem, durch Abschmelzen oder durch Schlitze und Hähne, abgetrennt werden können. Auf apparative Einzelheiten sei hier nicht eingegangen, weil sich Beispiele für verschiedene Verhältnisse in den angeführten Mitteilungen finden und weil die Apparatur dem besonderen Falle angepaßt werden muß.

Einheitlichkeit und Reinheit der Stoffe können hier wegen der Langsamkeit des Destillierens und wegen des kleinen Wärmeinhaltes der verdünnten Dämpfe nicht in der sonst üblichen Weise durch Siedepunktmessungen geprüft werden. Statt dessen empfiehlt sich die einfache, mit keinem Materialverlust verbundene Bestimmung der Tension bei einer leicht konstant zu haltenden Temperatur (am bequemsten bei 0°). Wie sicher sich durch die Tensionsmessung unbedeutende Verunreinigungen nachweisen lassen, wurde in der voranstehenden Mitteilung an einem Gemisch von CSSe und 1% CS₂ gezeigt. Wo die Tensionen zu klein sind, kann die Bestimmung des Schmelzpunktes oder einer andren geeigneten physikalischen Konstante zur Beurteilung des Reinheitsgrades dienen.

Die Verbindung der Apparatsteile mit einander und mit der Pumpe hat luftdicht, durch Verblasen, Verkitten oder mit gut gefetteten Schliffen, nicht durch Schläuche und Gummistopfen zu erfolgen. Die Hähne müssen mindestens 3 mm weite Bohrungen haben, sorgfältig geschliffen und mit nichtflüchtigem Fett (z. B. Mischung von 5—7 Tln. wasserfreiem Lanolin und 1 Tl. Wachs) eingerieben sein. Die an die Hähne anstoßenden Rohrteile sollen mindestens so weit sein wie die Hahnbohrungen. Diese Forderung ist bei vielen käuflichen Hähnen nicht erfüllt. Gefäße, in denen flüssige Substanzen verdampfen, seien weit, damit letztere bei etwaigem Aufkochen nicht herauspritzen. Während der Apparat zu Beginn des Versuches evakuiert wird, muß die Substanz so stark gekühlt werden, daß sie keine merkliche Tension besitzt. Erstarrt sie hierbei, so schließt sie etwas Luft ein, welche sie erst beim Schmelzen wieder abgibt; die Pumpe darf also nicht zu zeitig abgestellt werden. Besonders bei Tensionsmessungen entstehen leicht Fehler durch eingeschlossene Gase. Das erste Erwärmen von Flüssigkeiten geschieht so langsam, daß möglichst keine Blasenbildung eintritt. Ehe man Substanz, z. B. im Vorratsgefäß, vom Apparat entfernt, muß sie Zimmertemperatur angenommen haben; sonst schlägt sich beim Einlassen von Luft Feuchtigkeit auf ihr nieder. Der Wärmeaustausch zwischen den Wandungen und dem Inneren der Gefäße erfolgt im Vakuum sehr langsam (vergl. die Weinhold-Gefäße). Läßt man stark gekühlte Präparate mit dem übrigen evakuierten Apparat lange Zeit in Verbindung, so werden sie leicht durch Spuren von Feuchtigkeit, Fett und Quecksilber (aus der Pumpe oder den Manometern) verunreinigt. Die Pumpe muß, während sie mit dem Apparat verbunden ist, z. B. durch Einschaltung eines in flüssiger Luft stehenden U-Rohres, vor Dämpfen geschützt werden.

Das Verfahren, dessen Ausführung bei Vorhandensein der nötigen Apparatur wenig Mühe macht, ist natürlich auf die Verarbeitung hinreichend flüchtiger Stoffe beschränkt¹⁾.

Seine Hauptvorzüge sind:

1. Vermeidung jeglicher Verluste. Wenige Milligramm Substanz sind quantitativ aus einem Gefäß in ein beliebiges andres zu bringen. In den Rohrleitungen, die ja Zimmertemperatur haben und die wärmsten Teile des Apparates sind, bleibt nichts zurück. Nicht einheitliche Destillate können später weiter verarbeitet werden.

2. Vollständiger Ausschluß von Luft und höheren Temperaturen. Auch sehr zersetzliche Stoffe lassen sich so behandeln. Bei luftempfindlichen füllt man die Apparatur vor dem Öffnen mit Kohlendioxyd, Wasserstoff oder dergleichen.

3. Die leichte Möglichkeit, die Einheitlichkeit der Fraktionen durch Tensionsmessungen zu prüfen.

4. Ein erfolgreiches, verhältnismäßig große Ausbeuten an reinem Material lieferndes Fraktionieren. Die ruhige, ohne Blasenwerfen stattfindende Verdampfung im Hochvakuum gestattet eine überraschend wirksame Trennung auch solcher Gemische, die sich durch gewöhnliches fraktioniertes Destillieren nur unvollkommen zerlegen lassen. Die Langsamkeit der Destillation, die großen Volumina der Dämpfe wirken offenbar vorteilhaft. In vielen Fällen begünstigt auch die bei sehr vermindertem Drucke eintretende Verschiebung der Siedepunkte die Trennung verschiedener Stoffe.

24. Heinrich von Krannichfeldt: Notiz über die Acetosalicylsäure.

(Eingegangen am 27. Dezember 1913.)

Bialobrzkeski und Nencki²⁾ haben im Jahre 1897 die im Gegensatz zur Salicylsäure sehr schwach antiseptisch wirkende Acetosalicylsäure dargestellt und beschrieben. Sie ermittelten jedoch ihre Konstitution nicht, sondern erwähnten nur, daß der Acetylrest aller Wahrscheinlichkeit nach in *para*-Stellung zum Hydroxyl eintritt. Sowohl die Oxydation mit Kaliumpermanganat oder mit verdünnter Salpetersäure, als auch die Kalischmelze gaben keinen Aufschluß über die Struktur.

¹⁾ Im allgemeinen dürfteu sich Substanzen dafür eignen, deren Siedepunkt bei 760 mm 200° nicht übersteigt.

²⁾ B. 30, 1776 [1897].