

(Steinkohlenöl) gewonnen; wie denn überhaupt die Erscheinungen, welche die Steinkohlen bei trockner Destillation zeigen, auf ihrem Gehalte an solchen harzigen und öligen Produkten beruhen. Je reiner die Naphtha, desto weniger gefärbt, desto leichter ist sie (man hat sie von 0,75 bis 0,85 spec. Gew.) und desto weniger Rückstand lässt sie bei Destillation mit Wasser. Nicht selten kommt das weiterhin zu erwähnende Paraffin darin vor, welches dann bei 75—79° übergeht und krystallinisch erstarrt; ein Umstand, der sehr gegen die hier angenommene Entstehungsweise des Steinöls spricht. Der flüchtigste Theil der Naphtha, welcher bis mit 70° übergeht, hat ein spec. Gew. = 0,753. An der Luft verändert sich das Steinöl nicht. Es brennt ganz ruhig; ein Gemenge von Steinöldampf und Sauerstoff verpufft durch den elektrischen Funken. In glühenden Röhren zersetzt sich das Steinöl und man erhält dabei eine ähnliche bei 350° in Krystallen sublimirbare Substanz, wie bei Zersetzung von Alkohol- und Aetherdampf. Steinöl löst sich nicht in Wasser, ist aber mit absolutem Alkohol, Aether und Oelen in allen Verhältnissen mischbar. Es wirkt als Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Jod, viele Harze u. s. w. Chlor wirkt unter Salzsäureentwicklung und Bildung einer öligen Verbindung zersetzend. Alkalien wirken nicht auf Steinöl, Säuren wenig; selbst Kalium verändert sich nicht darin. Die Naphtha ist jedenfalls ein Gemenge verschiedener flüchtiger Oele oder vermag sich durch Zersetzung in der Hitze stets in neue Produkte verschiedener Flüchtigkeit und Schwere zu zerlegen; es ist nämlich nach den Untersuchungen von HESS nicht wohl möglich, bei Destillation von Steinöl (welche von 20° an bis 215° und höher kochende Produkte liefert) zu Destillationsprodukten von constantem Siedepunkte zu kommen. Nach SAUSSURE, DUMAS, BLANCHET und SELL bestehen die Naphthen verschiedenen spec. Gewichts und Kochpunkts aus $C_3 H_5$. Das spec. Gew. des Dampfes der bei 70° kochenden Naphtha fand DUMAS und SAUSSURE 2,833, was mit jener Formel übereinstimmt. HESS hat jedoch neuerdings zu zeigen versucht, dass alle hier vorkommenden verschiedenen Produkte, auch die Steinkohlennaphtha ohne Unterschied isomerisch und $= CH_2$ seien. Die Entscheidung darüber bleibt näheren Untersuchungen noch vorbehalten.]

Vierter Abschnitt.

Von der Zerstörung der Pflanzenstoffe durch Hitze.

[Hohe Temperaturen verstärken bekanntlich die meisten Elementarverwandtschaften, um so mehr, je einfacher sie sind, sie schwächen aber im Allgemeinen die Verwandtschaften zusammengesetzter Körper; dabei hat die mehr oder minder grosse Neigung der Körper, Gasgestalt anzunehmen,

bedeutenden Einfluss. Es ist hieraus von selbst erklärlich, wie sehr durch Erhöhung der Temperatur das natürliche Bestreben der organischen Stoffe, sich zu zersetzen und einfachere Verbindungen zu produciren, unterstützt werden muss. Geschieht die Erhitzung an der Luft, so tritt die überwiegende Verwandtschaft des Sauerstoffs hinzu und das Resultat der dann in der Regel mit Feuererscheinung verbundenen Zersetzung ist allemal zuletzt (unter günstigen Bedingungen) vollkommene Verbrennung des Kohlen- und Wasserstoffs zu Kohlensäure und Wasser, wobei überschüssige Kohle und Salze als Asche zurückbleiben, Stickstoff, wenn er da war, frei entwickelt wird. Wird aber die Luft ausgeschlossen, so kommen nur die im Körper selbst vorhandene Stoffe und ihre gegenseitige Verwandtschaft in Frage. Was von diesen bei der gegebenen Temperatur eine flüchtige Verbindung zu bilden vermag, wird diess thun, bei höhern Temperaturen werden neue Verbindungen überdestilliren, bis zuletzt Kohle übrig bleibt. Es ist zu vermuthen, dass für bestimmte Temperaturen diese Produkte bei demselben Stoffe ziemlich einfach ausfallen, wir pflegen jedoch immer nur das Gesamtergebniss zu untersuchen, welches sehr complicirt ist. Nur von der genauen Betrachtung bestimmter Temperaturgrenzen ist eine vollständigere Kenntniss der Produkte trockner Destillation, denn so nennt man diesen Zersetzungsprocess, zu erwarten. Da die verschiedenen Körper in ihrer Zusammensetzung so sehr variiren, müssen sie auch verschiedene Produkte geben, es lässt sich daher wenig Allgemeines sagen. Die erste Wirkung ist allemal Entwicklung von Wasser welcher mehr oder weniger schnell eine braune und schwarze Färbung der Substanz folgt. Bricht man hier ab, noch ehe die Entwicklung brennbarer Gase anfängt, so ist die Substanz geröstet und unterscheidet sich von der frischen namentlich durch braune Farbe, brenzlichem Geruch und Geschmack, Verlust des Wassers; vorhandenes Stärkmehl hat sich in Gummi, Zucker in Caramel verwandelt u. s. w. Geht aber die Erhitzung weiter, so schmilzt der Körper endlich, geräth ins Kochen und dieser Destillationsprocess geht bei immer steigendem Kochpunkte des Rückstandes fort, bis bei Glühhitze endlich nur Kohle bleibt. Ausser Kohle und den sich entwickelnden Gasen findet man in der Vorlage dann regelmässig ein (durch Essigsäure) saures, bei stickstoffigen Körpern jedoch von Ammoniaküberschuss selbst alkalisches Wasser, auf welchem sogenanntes Brenzöl schwimmt. Ausser diesen allgemeinen Resultaten werden hier und da noch krystallinische Sublimata u. s. f. beobachtet, und nur der erwähnten Flüssigkeiten kann man sehr verschiedene Verbindungen abscheiden. Wir werden im Folgenden erst die allgemeinen Produkte und dann die wichtigeren der speciell untersuchten abhandeln, wobei wir indess bemerken, dass diejenigen Produkte, welche manche Körper (namentlich organische Säuren) nur dadurch liefern, dass sie Kohlensäure oder Wasser verlieren, grössten-

theils schon an den gehörigen Orten abgehandelt sind, wie z. B. die gesammten Brenzsäuren, das Melanochin u. s. w. Dieses Zerfallen in Kohlensäure und einen flüchtigen Stoff, aus welchen man bekanntlich die Zusammensetzungswiese organischer Substanzen hat deduciren wollen, findet nun ganz besonders Statt bei Gegenwart von Basen, vorzüglich Kalk. Bei den Fettsäuren, der Valeriansäure, Bernsteinsäure u. s. w. haben wir der auf diese Art entstehenden Körper: *Succinon, Valeron, Oleon, Stearon, Margaron, Camphron* bereits gedacht; eine ausführlichere Betrachtung wird aber das Aceton nöthig machen. Am ausführlichsten untersucht sind die Destillationsprodukte des Holzes, der Steinkohlen, der Oele, der Harze und der essigsauren Salze.

Nach dem Vorhergegangenen zerfällt dieser Abschnitt von selbst in folgende Kapitel: 1) Von den Brenzölen und ihren Bestandtheilen; 2) von den wässerigen Destillaten und ihren Bestandtheilen; 3) von den gasförmigen Produkten der trocknen Destillation; 4) von der Kohle; 5) von der Verbrennung an der Luft.]

Capitel I.

Von den Brenzölen und ihren Bestandtheilen.

1) Im Allgemeinen.

[Bei jeder trocknen Destillation geht ein auf dem Wasser in der Vorlage schwimmendes Oel über, welches von anfänglicher Farblosigkeit und Dünnsflüssigkeit mit dem Wachsen der Temperatur alle Grade der Farbe und Consistenz bis zur schwarzen, pechartigen Masse durchläuft. Dabei lösen sich die späten Antheile in den ersten auf, so dass das Ganze ein braunes Oel darstellt. Dieses gemischte Brenzöl lässt, für sich destillirt, ebenfalls anfänglich ein farbloses Destillat übergehen, bis wieder dieselben Erscheinungen wie vorhin eintreten. Bei jeder Destillation erhält man neuen kohligen Rückstand. Mit Wasser destillirt giebt jedoch solches Brenzöl ohne weitere Zersetzung ein wenig gefärbtes Oel und ein nicht flüchtiges schwarzes Pech. Jenes nennt BERZELIUS im Allgemeinen Brandöl (*Pyrclein* und *Pyrostearin*) letzteres Brandharz (*Pyrcetin*); beide sind immer noch Gemenge verschiedener Verbindungen. — Das Brandöl ist im Allgemeinen dünnflüssig, wenig gefärbt, von unangenehmem (brenzlichem) Geruch und brennendem Geschmack, mit russender Flamme brennbar. An der Luft (so auch durch Salpetersäure, Eisenoxydsalze u. s. w.) geht es zum Theil unter Sauerstoffabsorption in ein schwarzes Harz über, zum Theil nicht; in Aether und Oelen ist es stets leicht löslich, mit Schwefelsäure verbindbar; Caoutchouc wird

von Brandöl aufgelöst. Weiterhin werden mehrere im Brandöle aufgefundene Stoffe vorkommen. Das Brandharz hat die Eigenschaft, sich mit der zugleich übergehenden Essigsäure zu verbinden und dadurch saure Reaction zu erhalten, welche natürlich dann nicht Statt findet, wenn keine Essigsäure vorhanden oder doch durch Ammoniak gesättigt ist. Das von Oel völlig befreite Brandharz ist Pech, d. h. schwarz, glänzend, fest, spröde, schwerer als Wasser, leicht in der Wärme erweichend und schmelzend. Durch langes Kochen mit Wasser verliert es die ganze Essigsäure, wird aber dabei selbst unter Bildung einer bräunlichen Lösung (welche Essigsäure und Brandharz enthält) allmählig verändert, so dass man zuletzt ein dunkelbraunes Pulver von dem Verhalten des Humins hat, welches sich gar nicht mehr in Alkohol löst. In Alkohol löst sich Brandharz bis auf ein dunkelbraunes, neutrales, unschmelzbares, aber bei trockner Destillation Brandharz und eine sehr leicht verglimmende, Silbersalze reducirende Kohle gebendes Pulver, welches sich in Aetzkali löst und wie Humin verhält. Die alkoholische saure Brandharzlösung giebt durch Kochen mit Kalk Harzkalk, aber ohne die saure Reaction zu verlieren. Aether zerlegt das Brandharz in verschiedene Harze. Kohlensäures Natron zerlegt das Brandharz ebenfalls in mehrere andere, deren Verbindungen mit Natron in Alkohol theils löslich, theils unlöslich sind, theils beim Erkalten gelatiniren. Alle diese Harze sind sauer und werden durch Kochen mit Wasser verändert. Durch abermalige Destillation für sich giebt das saure Brandharz wieder saures Wasser, ein neues gelbes Brandöl und ein nicht saures, weiches, nur zum Theil in Alkohol lösliches Brandharz.

Der Theer, welcher durch Destillation von Holz (besonders harzreichem Coniferenholz) und von Steinkohlen im Grossen gewonnen wird, ist nichts anders als eine Auflösung von Brandharzen in Brandölen. Der Holztheer enthält seiner Darstellungsweise nach ausserdem noch unzersetztes Colophon und Terpentinöl (Kienöl), so wie Essigsäure; er lässt sich mit Wasser zu einer gelben sauren Flüssigkeit (*Aqua picea*) anrühren, giebt durch Destillation mit Wasser Pechöl, d. h. ein Gemenge von Kienöl, Brandöl und etwas Brandharz und hinterlässt Pech, d. h. Brandharz mit etwas Colophon gemengt. Einen besonders dünnen und öltreichen Theer giebt die Birkenrinde. Der Steinkohlentheer ist nicht sauer, sondern alkalisch, da er Ammoniak enthält, auch er giebt bei Destillation mit Wasser ein gelbes Brandöl (Steinkohlentheeröl), welches in jeder Beziehung dem Steinöl sehr ähnlich, auch damit nach Hess gleich zusammengesetzt ist. Dasselbe hat ein spec. Gew. von 0,77 bis 0,9, kocht sehr leicht, löst Caoutchouc auf, giebt mit Schwefelsäure unter Abscheidung eines ätherartigriechenden Oels eine rothe Lösung und bildet damit eine zusammengesetzte Säure mit löslichem Barytsalze. Es enthält gewöhnlich Naphthalin aufgelöst. — Aus diesen beiden Theerarten hat man nun eine ziemliche Anzahl von Produkten dar-

gestellt, welche sich vielleicht nicht alle schon fertig gebildet trocken vorfinden, und welche zum Theil wie z. B. Paraffin und Eupion nicht bloß bei Destillation des Holzes, sondern in den meisten Fällen trockner Destillation gebildet werden. Besonders REICHENBACH und RUNCK haben sich mit diesen Produkten beschäftigt.]

2) Produkte aus dem Holztheer.

1) Paraffin (CHRISTISON'S Petrolin). Diese Substanz kommt sehr häufig in den theerartigen Produkten der trocknen Destillation vor und auch in manchen Sorten Steinöl (von Rangoon und Tegernsee). Es lässt sich isoliren theils durch Destillation und durch Auflösen des paraffinreichsten, dicken, mit Krystalschuppen erfüllten Destillats in vielem Alkohol, wobei das Anfangs mit aufgelöste Paraffin später wieder niederfällt, theils durch Behandlung mit Schwefelsäure bei 60—100°, welche das Paraffin nicht zerstört. Durch Krystallisation aus heissem Alkohol wird es gereinigt. Es bildet farblose, glänzende, geruch- und geschmacklose, fettig anzufühlende Nadeln und Blättchen von einem spec. Gew. = 0,87, erweicht zwischen den Fingern, schmilzt bei 43,75°, erstarrt beim Erkalten nicht krystallinisch, sublimirt ohne Veränderung, ist schwer entzündlich, löst sich sehr leicht in Aether und Oelen, lässt sich mit Fett, Wachs und Colophon zusammen schmelzen. Säuren, Alkalien, Chlor, Kalium wirken nicht darauf. Nach JULES GAY-LUSSAC besteht das Paraffin aus 85,7 C, 14,3 H = CH_2 , das spec. Gew. des Dampfes ist noch nicht bestimmt. — TROMMSDORFF hat eine fossile Substanz (aus Torf) analysirt, welche bis auf den viel höheren Schmelzpunkt fast ganz mit Paraffin übereinkam, aber aus 92,3 C, 7,7 H bestand — Eigenthümlich ist das von WÖLLNER unter den Destillationsprodukten des Weisbuchenholzes gefundene braune, wirklich verseifbare Fett.

2) Kreosot (Creosote). Diese Substanz wurde etwas später als die vorige ebenfalls von REICHENBACH entdeckt. Sie findet sich nicht bloss im Theer, sondern in geringer Menge auch im Holzessig. Zu ihrer Darstellung, welche am besten aus dem Theer geschieht, aber stets sehr umständlich ist, hat man eine Menge von Verfahrensarten angegeben, welche hier nicht alle aufgeführt werden können, um so weniger, da das Kreosot zwar officinell, aber doch nie vom Apotheker selbst darzustellen ist. REICHENBACH selbst destillirte von dem Theer etwas über die Hälfte ab, destillirte darauf das Destillat, oder wenn es mehrere Schichten bildete, nur die unterste Schicht, vorsichtig um, that die Antheile des Uebergehenden, welche auf Wasser schwammen, weg und bearbeitete nur die schwerern, welche aber noch kein Paraffin enthielten, weiter. Die erhaltene Flüssigkeit wurde durch Schütteln mit kohlensaurem Kali von Säure befreit und dann mit derselben

Vorsicht umdestillirt wie vorhin; nun wurde durch verdünnte Phosphorsäure das Ammoniak weggenommen, das Oel mit Wasser gewaschen, über Phosphorsäure umdestillirt, das Destillat mit Kalilauge geschüttelt, wobei sich abermals Eupion abschied, die Lösung zum Kochen erhitzt, nach dem Erkalten durch Schwefelsäure gefällt, das ausgefällte Kreosot gewaschen, wieder in Kali gelöst und so fort, so lange es sich durch Kali braun färbte, zuletzt wurde es noch über etwas Kalihydrat rectificirt. Von den vorgeschlagenen Vereinfachungen dieser Methode führen wir nur folgende an: HÜBSCHMANN destillirt Theer für sich (wobei er die Gasentwicklung durch etwas Sand befördert), thut die ersteren Antheile des Destillats bei Seite, bis Tropfen erscheinen, welche schwerer, als Wasser sind, und destillirt dann weiter bis zu beginnendem Schäumen; das Destillat wird mit seinem doppelten Volumen Wasser, welches durch Schwefelsäurezusatz schwerer gemacht worden ist, als das Oel, einige Minuten gekocht, dann das aufschwimmende Oel wieder wie vorhin der Theer behandelt und so nochmals. Die letzte Reinigung geschieht mit Kali, wie bei REICHENBACH. [SIMON verfährt, mit Anwendung einer kupfernen Destillirblase, Anfangs eben so, sättigt aber gleich das erste kreosothaltige Destillat mit Kali, destillirt es mit Wasser nochmals, wobei wieder nur die schweren Antheile aufgesammelt werden. Das Destillat wird in Kalilauge gelöst, das ausgeschiedene Eupion abgenommen. Die Lösung mit Wasser verdünnt und unter Ersatz des Wassers destillirt, so lange noch Eupion übergeht, dann mit Schwefelsäure versetzt und weiter destillirt, wobei anfangs eupionhaltiges, dann reines Kreosot übergeht; das zurückbleibende Kreosotkali wird weiter durch Schwefelsäure zersetzt und weiter destillirt. Die gesammten Produkte werden erst mit dem übergegangenen Wasser und dann noch einmal für sich umdestillirt. — COZZI destillirt den Theer wie vorhin, sondert die schwere kreosotreiche Flüssigkeit ab, lässt sie mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit stehen, destillirt sie wieder, wobei er die Dämpfe durch Schwefelsäure streichen lässt und lässt das Produkt drei Tage an der Luft stehen, destillirt abermals und wiederholt diess noch dreimal. Das Eupion wird auf diese Art verharzt (was sich vielleicht durch Braunstein beschleunigen liesse) und abgeschieden. — CALDERINI sättigt den Theer vorläufig mit Kalk. — KOENE erhielt aus dem Theer des Torfs eine besonders reiche Ausbeute Kreosot (aus 1 Pfund über 2 Loth); er schied es erst durch Destillation von Essigsäure und Eupion, liess das Naphthalin auskrystallisiren (welches an Holzessig in der Hitze noch mehr Kreosot abgiebt) und behandelte das Produkt weiter wie REICHENBACH.] Wenn das Kreosot sich noch an der Luft färbt, so muss man es umdestilliren und zwar, nach HÜBSCHMANN, nach vorgängiger Digestion mit etwas Kali. — Das Kreosot bildet eine ölige, klare, farblose, neutrale Flüssigkeit von beissendem Geschmack und Rauchgeruch, es ätzt die Oberhaut, bricht

das Licht stark (wird auch zu Füllung achromatischer hohler Linsen benutzt), ist schwerer als Wasser, kocht bei 203° , befleckt Papier vorübergehend, brennt schwer, zersetzt sich in glühenden Röhren in Naphthalin, Kohle und ein eigenes Fett. Es wird nicht an der Luft, aber durch leicht reducirbare Substanzen und Salzbilder verharzt, explodirt mit Salpetersäure, oxydirt Kalium und Natrium und löst die gebildeten Oxyde auf. Es ist mit Alkohol, Aether, Oelen in allen Verhältnissen mischbar, in Wasser ein gutes Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, viele Pflanzensäuren, Borsäure, Kupferoxyd, viele Salze (namentlich essigsäure und Chlorcalcium), Alkaloide, Kampher, Harze u. s. w., löst aber durchaus nicht Zucker, Gummi, Stärke und Caoutchouc. Von Schwefelsäure wird es roth gefärbt, von verdünnten Säuren und Essigsäure gelöst; mit Kali giebt es eine krystallisirbare Verbindung, welche sich mit schwefelsaurem Kali zu einem Doppelsalze verbindet, eben so mit Natron, Kalk und Baryt geben nur schmierige, eintrocknende Massen. Kreosot coagulirt Eiweiss und Blutfarbstoff, worauf wahrscheinlich seine sehr conservirende Kraft beruht. Man kann Fleisch mit Kreosot förmlich räuchern. Nach LIEBIG besteht es aus $75,56\text{ C, } 7,78\text{ H, } 16,66\text{ O} = \text{C, H, O}^*)$.

3) Eupion wird bei jeder trocknen Destillation erhalten; vorhin ist dessen bereits mehrmals Erwähnung geschehen. Es scheidet sich aus den Brandölen zugleich mit dem Paraffin durch Behandlung mit Schwefelsäure aus, trennt es dann vom Paraffin durch Destillation mit Schwefelsäure und Salpeter (wobei zugleich andere Oele zerstört werden) und reinigt es durch wiederholte abwechselnde Behandlung mit Schwefelsäure und Kalilauge, bis es sich nicht mehr färbt, und auf Kalium selbst im Kochen nicht mehr wirkt. Zuletzt wird es über Chlorcalcium rectificirt. Nach REICHENBACH sollen die mittleren Destillationsprodukte des Rüböls das meiste Eupion enthalten. Hess ist der Ansicht, dass das Eupion bei Behandlung aller Brandöle (welche bekanntlich nach ihm, so wie das hieher gerechnete Steinöl, alle der Formel CH_2 oder C_6H_{12} entsprechen) mit Schwefelsäure unter Bildung von Kohlensäuren und schwefliger Säure entstehen. Er fand sowohl das nach REICHENBACH (aber aus Hanföl), als das von ihm selbst mit denselben Eigenschaften durch Behandlung von Steinöl mit Schwefelsäure dargestellte Eupion

*) Das Kreosot hat sich neuerdings sehr grosse Anwendung als Blutstillendes nicht allein, sondern auch als inneres Mittel zu verschaffen gewusst. Die officinelle Form ist die verdünnte wässrige Lösung (*Aqua creosoti*), deren Stärke nicht überall gleich ist. Reines Kreosot würde zu ätzend wirken. Jedenfalls würde das Kreosot als conservirendes und lösendes Mittel bedeutendere Anwendung finden, wenn es nicht der schwierigen Darstellung wegen zu theuer wäre. Anm. des Uebers.

aus 83,57 C und 16,41 H zusammengesetzt = $C_5 H_{12}$ *). — Das Eupion ist farblos, wasserhell, geschmacklos, von angenehmem Blumengeruch, ausserordentlich leichtflüssig, von einem spec. Gew. = 0,655; kocht bei 47° (worin sich jedoch bedeutende Abweichungen finden) brennt mit heller Flamme, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in absolutem Alkohol, Aether und Oelen. Es löst Schwefel und Phosphor wenig, Salze, Alkaloide, Harze gar nicht, verändert Kalium nicht. Mit Brom und Chlor verbindet es sich ohne Zersetzung; in Alkalien löst es sich nur in Gesellschaft von Kreosot; Naphthalin, Kampher, Wallrath, Wachs, Paraffin, Copaivabalsam, Piperin und Caffein lösen sich darin auf; Caoutchouc wird nur aufgequellt. An der Luft soll es sich verharzen. Concentrirte Säuren u. s. w. wirken nicht ein.

4) Picamar erhält man (nach REICHENBACH), wenn bei Destillation von Laubholztheer (welcher am reichsten daran ist) nur die letzte Hälfte des Destillats von 0,9—1,15 spec. Gew. aufgesammelt, in 8 Th. Kalilauge von 1,16 gelöst, einige Tage stehen gelassen und dann die angeschossene Kaliverbindung durch Umkrystallisiren aus Kalilauge gereinigt und durch Destillation mit Salzsäure zersetzt wird. — Es riecht schwach, schmeckt bitter, ist farblos, ölig, schwerer als Kreosot, kocht bei 270° , löst sich sehr wenig in Wasser, aber sehr leicht in absolutem Alkohol, Aether, Oelen, Schwefelsäure, Essigsäure, Alkalien. Verdünnte Säuren lösen es nicht auf; Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Borsäure, Harze, Kampher, Alkaloide, Kreosot werden vom Picamar aufgelöst; Caoutchouc nicht, Fette wenig; Blutwasser wird pulverig gefällt. Das Picamar oxydirt Kalium, fällt Goldchlorid blau und reducirt salpetersaures Silber. Es verbindet sich mit den Alkalien und Erden zu krystallisirbaren, durch Wasser und Kohlensäure zersetzbaren Verbindungen. Das Picamar ist das bittere Princip aller Theerarten. Die Krystallisirbarkeit seiner Kaliverbindung, so wie seine geringere Löslichkeit in verdünnter Essigsäure lassen es leicht von Kreosot scheiden.

5) Kapnomor. Auch diesen Körper fand REICHENBACH in dem Theile des Theerdestillats, welcher in Wasser untersinkt. Das Oel wird mit Kalilauge von 1,2 behandelt, die vom Ungelösten getrennte Flüssigkeit kurze Zeit gekocht, abgekühlt, durch Schwefelsäure gefällt, das Gefällte mit Aetzkali destillirt, das blassgelbe Destillat wieder in Kalilauge gelöst und so noch dreimal verfahren wie vorhin, nur mit immer schwächerer Kalilauge. Da die Auflöslichkeit des Kapnomors in Kali nur von den begleitenden Stoffen vermittelt wird, so kommt man zuletzt auf einen Punkt, wo Alles gelöst wird; der letzte ungelöst gebliebene Antheil ist dann die kapnomorreichste Flüssigkeit. Man reinigt sie durch Schütteln mit Kalilauge von 1,2 noch von an-

*) Ein unreines Eupion fand LAURENT nahe = CH_2 .

hängendem Kreosot, destillirt und prüft, ob sich bei Erhitzung mit Schwefelsäure Eupion abscheidet. Die schwefelsaure Kapnomorlösung wird mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak gesättigt, filtrirt und destillirt. Es geht erst Ammoniak und Wasser, zuletzt ein Oel über, welches wieder in Schwefelsäure gelöst und wie vorhin behandelt, zuletzt noch mit Kalilauge gewaschen und noch einigemal so rectificirt wird, dass man den Kochpunkt nicht über 185° und das spec Gew. des Destillats nicht über 0,98 steigen lässt. Das reine Kapnomor muss angenehm gewürzhaft riechen und sich mit Salzsäure nicht blau färben. Es schmeckt erst nach einiger Zeit stechend, ist leichter als Wasser, farblos, wasserhell, stark lichtbrechend aber schwer entzündlich. In Wasser löst es sich wenig und löst umgekehrt etwas Wasser auf, in Alkohol, Aether und Oelen löst es sich gut; es wirkt ziemlich auf dieselben Stoffe lösend, wie Kreosot, aber auch auf Caoutchouc und Indigblau. Von Chlor, Brom und Jod wird es zersetzt, von Kalium und Natrium kaum, von Alkalien, Erden, reducirbaren Metalloxyden gar nicht afficirt. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine sich in der Hitze, aber nicht durch Basen oder Wasser zersetzbare purpurrothe Verbindung; es verbindet sich mit sauren schwefelsauren Salzen, daher man wohl eine Kapnomorschwefelsäure annehmen kann. Salpetersäure giebt mit Kapnomor Oxalsäure, Pikrinsalpetersäure u. s. w.

6) *Cedriret*. Wenn man nach REICHENBACH rectificirtes Theeröl von Buchenholz mit kohlen-saurem Kali von Essigsäure befreit, dann in conc. Kalilauge auflöst (wobei sich Eupion und Kapnomor abscheiden), die Lösung mit Kali sättigt, das ausgeschiedene Oel entfernt, die Flüssigkeit aber destillirt und das ölige Destillat von da an aufgesammelt, wo es schwefelsaures Eisenoxyd roth zu fällen beginnt. Aus dem gesammelten Destillate scheiden schwefelsaures Eisenoxyd, chlo-saures Kali und Weinsäure rothe Krystallnadeln ab, welche sehr verbrennlich, nicht schmelzbar, aber in der Hitze leicht zersetzbar, in reiner Schwefelsäure mit indigblauer Farbe löslich, in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Oelen und Paraffin unlöslich sind. Von Salpetersäure wird das Cedriret zerstört, von Kreosot mit Purpurfarbe gelöst; die Lösung wird durchs Sonnenlicht zersetzt, von Alkohol krystallinisch gefällt.

7) *Pittakall*. Diese schon von BARTHE und LAURENT wie es scheint im Steinkohlentheer beobachtete Substanz ist in dem schwerern Theile des Brandödestillats dadurch erkennbar, dass dasselbe, von Säure befreit und in Alkohol gelöst, von Barytwasser schön blau gefärbt wird. Rein ist es dem Indig ähnlich, nimmt auf dem Striche Metallglanz an, schmeckt nicht, riecht nicht, ist nicht flüchtig, enthält Stickstoff. In Wasser lässt es sich nur aufschlänmen, nicht lösen; mit Alkalien kann man es ohne Veränderung

kochen, Säuren lösen es mit röthlichem Stich, aber nur aus Essigsäure kann es durch Alkali wieder rein blau gefällt werden; mit Alaunerde und Zinkoxyd giebt das Pittekall sehr dauerhafte und ächte Lackfarben.

[8] Chrysen. Wenn man nach LAURENT vom Holztheer $\frac{4}{5}$ abdestillirt, das letzte $\frac{1}{5}$ für sich weiter erhitzt und das Destillat dann sammelt, wenn sich krystallinische Schuppen zeigen, so hat man, eben in diesen Schuppen eine neue Substanz, Pyren. Es ist jedoch besser, fortzudestilliren, bis nur Kohle zurück ist, wobei noch ein dickes Brandöl, ein rother Stoff und ein zweites Sublimat, Chrysen, übergehen. Die Gesamtmasse wird mit Aether behandelt, wobei das Chrysen zurückbleibt. Es ist ein rein gelbes, geruch- und geschmackloses, bei 230 – 235° schmelzendes, krystallinisch erstarrendes Pulver, fast ohne Zersetzung sublimirbar, in Wasser und Alkohol gar nicht, in Aether und Terpentinöl wenig löslich. Es wird von Brom zersetzt, von Schwefelsäure roth und violett gefärbt, in der Wärme mit dunkelgrüner Farbe aufgelöst. Es besteht aus 94,83 C, 5,18 H = $C_3 H_2$ (wie das oben erwähnte Idrialin). Mit rauchender Salpetersäure giebt es unter energischer Einwirkung eine rothe, unlösliche, auf glühende Kohlen detonirende Verbindung von der Zusammensetzung: 59,3 C, 2,4 H, 11,6 N, 26,7 O = $C_{12} H_6 N_2 O_4$, was LAURENT $C_{12} H_6 O + N_2 O_3$ interpretirt und *Nitrite de chrysenase* nennt*.

9) Pyren erhält man durch Abkühlung der ätherischen Flüssigkeiten von Darstellung des Chrysens, Umdestilliren und Krystallisiren aus kochendem Alkohol; es soll eigentlich ein farbloses, krystallinisches, fettiges Pulver bilden, bei 170 – 180° schmelzen, unverändert destilliren. Es besteht aus 93,8 C, 6,2 H = $C_3 H_2$ (wie Paranaphthalin). Durch Kochen mit Salpetersäure giebt es eine rothgelbe, äusserst leicht schmelzbare, unlösliche, auf glühende Kohlen verpuffende Verbindung, welche 65,25 C, 3,49 H, 9,34 N, 22,76 O enthält, also der Chrysenverbindung analog für *Nitrite de pyrénase* = $C_{13} H_{10} O + N_2 O_3$ erklärt wird.]

3) Produkte aus dem Steinkohlentheer.

[Das Steinkohlenöl kommt, wie schon gesagt, nach der Untersuchung von BLANCHET und SELL und von HESS fast ganz mit dem natürlichen Steinöl überein, was in Bezug auf die Entstehungsart der Steinkohlen und des Steinöls vielleicht nicht unwichtig ist. Noch wichtiger in dieser Hinsicht ist aber die Beobachtung, dass in dem Steinkohlentheer das weiter unten zu beschreibende Naphthalin so reichlich gefunden wird, welches

*) Das Idrialin giebt eine ähnliche Verbindung = $C_{15} H_8 O + N_2 O_3$.
Anm. des Uebers.

sich im Holztheer nicht, wohl aber nicht selten unter den Produkten sehr starker Erhitzung von Holztheer und Holztheeröl findet, also ein Produkt der Erhitzung von Produkten trockner Destillation zu sein scheint. Dass sich im Steinkohlentheer Ammoniak und Cyanverbindung finden, ist vom Stickstoffgehalt der Steinkohle abhängig. Im übrigen erhält man durch Destillation des Steinkohlentheers im Wesentlichen nach REICHENBACH dieselben, nach RUNGE jedoch nur ähnliche Produkte, wie beim Holztheer. Es wird nöthig sein kurz zu erwähnen worauf RUNGE die Annahme einer Verschiedenheit gründet.

1) Kyanol. Man digerirt 12 Th. Steinkohlenöl mit 2 Th. Kalk und 50 Th. Wasser 8 Stunden lang, trennt dann die wässerige Lösung von dem eigentlichen Steinkohlenöle und destillirt sie zur Hälfte über, das Destillat wird mit Salzsäure in Ueberschuss destillirt, wobei Karbolsäure und Pyrrol übergehen, Kyanol und Leukol aber in Verbindung mit der Säure zurückbleiben. Man destillirt den Rückstand mit Natron, sättigt das Destillat mit Essigsäure und destillirt wieder, bis das Destillat Tannenholz nicht mehr gelb färbt. Das Destillat wird wieder über Oxalsäure destillirt um oxalsaures Leukol und Kyanol zu erhalten. Durch Alkohol zieht man aus dem trocknen Rückstande erst den Farbstoff aus und löst ihn dann in vielem Alkohol auf, wobei oxalsaures Ammoniak zurückbleibt. Durch wiederholte Krystallisation lässt sich das in Blättern krystallisirende oxalsaure Kyanol von den Nadeln des oxalsauren Leukols trennen. Durch Destillation mit kaustischen Alkalien zersetzt man diese Salze und zieht aus dem Destillate durch Aether Kyanol und Leukol aus. — Das Kyanol ist farblos, neutral, von schwachem Geruch, stickstoffhaltig, sehr flüchtig, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Es giebt mit den meisten Säuren krystallisirende neutrale Verbindungen. Von Alkalien wird es nicht verändert. Holzfaser färbt es gelb, auch seine Salze und Chlor zerstört die Färbung nicht, durch Destillation mit Chlorkalk giebt es eine Säure, welche mit Kalk eine veilchenblaue, durch Säuren roth werdende Verbindung giebt.

2) Leukol, eine durchdringend riechende, ölige, mit Säuren verbindbare Flüssigkeit.

3) Pyrrol ist neben Karbo'säure in dem mit Salzsäure erhaltenen Destillate (s. oben) vorhanden, aber kaum rein darzustellen. Es scheint im reinen Zustande gasförmig und von Rübengeruch zu sein. Tannenholz (nicht Papier und Leinen), mit Salzsäure befeuchtet und Pyrroldämpfen ausgesetzt, wird purpurroth; auch pyrrolhaltiges Steinkohlenöl, mit Salzsäure versetzt und auf Tannenholz gestrichen erzeugt eine rothe Färbung.

4) Karbolsäure wird bei der Behandlung des Steinkohlenöls mit Kalkwasser von letzterem gebunden; man scheidet sie durch Salzsäure ab und destillirt sie mit Wasser um. Das Destillat wird mit Wasser verdünnt,

mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und destillirt. Zuletzt geht reine Karbolsäure über. Dieselbe hat fast alle oben erwähnte Eigenschaften des Kreosots, kocht aber bei $197,5^{\circ}$, soll zuweilen in Krystallen erhalten werden. Sie giebt krystallinische Salze mit Basen, mit Kalium unter Wasserstoffentwicklung. Taucht man einen Tannenhholzspan in Karbolsäure und dann in Salzsäure, so wird er blau. REICHENBACH hält die Karbolsäure nur für Kreosot. — In dem Destillationsrückstände von der Bereitung der Karbolsäure fand RUNGE noch zwei mit Basen zu rothen und braunen Körpern verbindbare Stoffe, die er daher Rosol und Brunolsäure nennt.]

5) Naphthalin. Dieser Körper ist allerdings zuerst von GARDEN und dann von KIDD aus dem Steinkohlentheer dargestellt worden, der ihn sehr reichlich enthält, er bildet sich aber auch nicht selten in andern Fällen der trocknen Destillation, wenn sehr hohe Temperaturen angewendet werden, namentlich wenn man die schon erwähnten Produkte der trocknen Destillation bei höhern Temperaturen nochmals destillirt. Nach Beobachtungen von BROOKE und LAURENT bildet er sich in noch grösserer Menge, wenn man Steinkohlentheer mit Chlorkalk oder Chlorgas behandelt. Er wird am leichtesten aus den öligen Produkten der Gasbereitungsanstalten erhalten und scheidet sich bei Abkühlung der Destillate von mittleren Flüchtigkeit in Krystallen ab, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Sublimiren reinigt. — Es bildet farblose rhombische, zuweilen irisirende Krystalle, von nicht unangenehmem Geruch und brennend-aromatischem Geschmack, ist schwerer als Wasser, leicht schmelzbar, kocht bei 212° (spec. Gew. des Dampfes = 4,528), ist aber schon mit Wasserdämpfen flüchtig, schwer entzündlich, mit russender Flamme brennbar, neutral, in kochendem Wasser etwas, in Alkohol, Aether und Oelen leicht löslich und daraus krystallisirbar. Von Salz-, Oxal- und Essigsäure wird es mit rother Farbe gelöst. Von Paraffin ist es durch den Geruch, durch sein krystallinisches Erstarren nach dem Schmelzen und durch sein sogleich zu erwähnendes Verhalten zu Schwefel- und Salpetersäure verschieden. — Das Naphthalin ist vielfach analysirt worden. FARABAY, LAURENT, MITSCHERLICH fanden 93,8 C, 6,2 H = C_8H_6 , oder $C_{10}H_8$; welche Formel am häufigsten adoptirt worden ist; dagegen haben LIEBIG, OFFERMANN, DUMAS und neuerdings WOSKRESENSKY stets im Mittel 94,4 C und 6,1 H erhalten; daraus berechnet LIEBIG C_8H_6 (wie Idrialin und Pyren). DUMAS dagegen unter Berücksichtigung des Kohlenstoffüberschusses, welchen das Naphthalin stets bei Analysen giebt, die vorige Formel $C_{10}H_8$ (oder $C_{20}H_{16}$), mit welcher allerdings vorläufig auch die Verbindungen und Zersetzungsprodukte des Naphthalins am besten übereinstimmen. Diese aber sind folgende:

Nach BERZELIUS und andern vermag sich Chlor mit Naphthalin in zwei Verhältnissen zu verbinden. Nach LAURENT jedoch tritt hier ganz derselbe Fall ein, wie bei Einwirkung des Chlors auf ölbildendes Gas, nach REGNAULT entstehen unter steter Wasserstoffentziehung und Salzsäurebildung immer chlorreichere Verbindungen, welche sich allemal mit der Salzsäure verbinden und von dieser von Alkalien, zuweilen auch durch blosser Erhitzung getrennt werden können. LAURENT hat dafür eine etwas übelklingende Terminologie gewählt.

Leitet man Chlorgas über Naphthalin, bis sich in der entstandenen öligen Flüssigkeit feste Körner abzusetzen anfangen, erwärmt dann einige Zeit auf 60° , giesst die ölige Flüssigkeit ab, mischt sie mit Aether, erkaltet die Lösung auf -10° , filtrirt, setzt Alkohol zu und lässt verdunsten, so erhält man ein gelbliches, schweres, in Wasser nicht, aber in Alkohol und Aether lösliches, in der Hitze Salzsäure entwickelndes Oel. Das ölige Chlornaphthalin von DUMAS (Naphthalinchlorür BERZELIUS), welches aus 61,4 C, 3,5 H, 35,1 Cl besteht = $C_{10} H_8 Cl_2$ oder nach LAURENT $C_{20} H_{14} Cl_2 + H_2 Cl_2$ (chlorwasserstoffsäures Chlornaphthalin). Durch Behandlung mit mehr Chlor geht dieses Oel in einen festen, weissen aus kochendem Aether in rhombischen Tafeln krystallisierenden Körper über, welcher bei 160° schmilzt, nur zum Theil unverändert sublimirt, sich aber grösstentheils unter Salzsäureentwicklung zersetzt, sich in Aether und Alkohol wenig löst, von Kalium unter Explosion und Abscheidung von Kohle, von Aetzkali unter Bildung von Chlorkalium, von Salpetersäure unter Bildung einer eignen Säure *), von Chlor auf weiter zu erwähnende Art, von Brom und Jod gar nicht zersetzt wird und aus 44,8 C, 2,7 H, 52,5 Cl besteht = $C_{10} H_8 Cl_4$, festes Chlornaphthalin, Naphthalinchlorid, oder nach LAURENT = $C_{20} H_{12} Cl_4 + H_4 Cl_4$, chlorwasserstoffsäures Chlornaphthalin. — Durch Destillation für sich giebt die ölige Verbindung allmählig die Hälfte ihrer Salzsäure ab und LAURENT nimmt dann ein basisch chlorwasserstoffsäures Chlornaphthalin an; durch Destillation über Kali wird jedoch die ganze Salzsäure entzogen und ein farbloses, flüchtiges, brennbares Oel erhalten, welches aus 73,1 C, 4,0 H, 22,9 Cl besteht und von LAURENT als $C_{20} H_{14} Cl_2$ d. h. Chlornaphthalin (Naphthalidchlorür nach MITSCHERLICH), von BERZELIUS gar nicht als eine bestimmte Verbindung angesehen wird. — Durch längere Erhitzung der festen Verbindung erhält man unter Salzsäureentwicklung und Abscheidung von etwas Kohle ein öliges, krystallinisch erstarrendes Destillat, welches man

*) Nämlich der bereits in der ersten Abtheilung hinreichend beschriebenen Naphthalinsäure, welcher BERZELIUS jetzt den Namen Dekatetrylsäure giebt. Ann. des Uebers.

durch Umdestilliren und Krystallisiren aus Alkohol reinigt. Es bildet geschmack- und geruchlose, farblose, lang zugespitzte, rhombische Prismen, schmilzt leicht, ist destillirbar, verbrennlich, wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen, besteht aus 61,7 C, 3,0 H, 35,3 Cl = $C_{20}H_{12}Cl_4$ (Chlornaphthales) oder nach BERZELIUS $C_{10}H_6Cl_2$ (Dekahexylchlorür, Naphthalidchlorid MITSCHERLICH). Destillirt man aber das feste Chlornaphthalin nicht für sich, sondern mit Aetzkali, so erhält man ein öliges, nach Behandlung mit alkoholischer Kalilauge krystallinisch erstarrendes, aus Aether in Blättchen krystallisirendes, sich von dem vorigen nach dem Zusammenschmelzen wieder durch Krystallisation trennendes Produkt, von ganz derselben Zusammensetzung wie der vorige Körper — Parachlornaphthales LAURENT'S. — Behandelt man das ölige Chlornaphthalin in der Wärme mit Chlorgas, übergießt die erhaltene ölige Masse mit Aether, lässt durch Abkühlung das Naphthalinchlorid krystallisiren, verdampft die Lösung, kocht den Rückstand mit alkoholischer Kalilösung, bis man eine feste krystallinische Masse hat und lässt diese aus alkoholhaltigem Aether krystallisiren, so erhält man weiche, kneibar, farb- und geruchlose, bei 75° schmelzende, in Aether leicht lösliche, destillirbare Prismen, welche aus 52,2 C, 2,4 H, 45,4 Cl bestehen = $C_{20}H_{10}Cl_6$ d. h. Chlornaphthalis nach LAURENT, Dekapentylchlorür von BERZELIUS. — Behandelt man Chlornaphthalis mit Chlorgas, so erhält man eine feste Masse und durch Behandlung derselben mit Aether ein weisses Pulver, welches aus kochendem Aether in kleinen, geruch-, farb- und geschmacklosen, bei 141° schmelzenden, mit Kalium sich heftig zersetzenden Prismen krystallisirt und aus 35,7 C, 1,9 H, 62,4 Cl besteht = $C_{10}H_6Cl_6$ (Dekahexylsuperchlorid BERZELIUS, Naphthalidhyperchlorid MITSCHERLICH) oder $C_{20}H_8Cl_8 + H_4Cl_4$ (chlorwasserstoffsaures Chlornaphthalos). Durch Behandlung mit mehr Chlor oder mit Kali erhält man aus diesem Körper einen andern, ebenfalls krystallisirenden, bei 126° schmelzbaren, sublimirbaren, durch Kalium, aber nicht durch Säuren und Alkalien zersetzbaren Körper, welcher aus 45,6 C, 1,6 H, 52,8 Cl = $C_{20}H_8Cl_8$ besteht, also nach LAURENT Chlornaphthalos (Naphthalidhyperchlorür MITSCHERLICH) heisst. Ein bei 160° schmelzendes Parachlornaphthalos wird durch Behandlung von Parachlornaphthales mit Chlor erhalten. Brom giebt mit Chlornaphthalos eine krystallisirbare Verbindung von der Zusammensetzung des chlorwasserstoffsauren Chlornaphthalos, nur dass 8 At Chlor durch Brom ersetzt sind.

Durch Behandlung von Naphthalin mit Brom erhält man unter sehr heftiger Reaction eine ölige Masse, welche ein Gemenge eines öligen Bromnaphthalins mit einem festen Bromnaphthalin ist, von welchen sich nur das letztere, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt, gut isoliren lässt. Dasselbe schmilzt leicht, wird von Kalium zersetzt, giebt mit Chlor

in der Wärme Chlornaphthalos und entspricht in seiner Zusammensetzung dem Namen Bromnaphthalos (Dekahexylbromür, Naphthalidbromid) denn es besteht aus 42,2 C, 2,3 H, 55,5 Cl = $C_{20}H_{12}Br_4$. — Jod und Cyan zeigen keine ähnliche Wirkung auf Naphthalin.

Salpetersäure wirkt dergestalt auf Naphthalin, dass sie Sauerstoff, letzteres Wasserstoff abgibt, dadurch Wasser und eine neue Verbindung gebildet wird. Gleichzeitig erscheinen jedoch in Folge tiefern Eingreifens salpetrige Säure und Stickstoffoxyd. Bei Behandlung mit kochender Salpetersäure schmilzt das Naphthalin, wird gelb und ölig. Beim Erkalten erstarrt die auf der Säure schwimmende Masse krystallinisch und man reinigt sie durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol. — Das Produkt bildet gelbe, vierseitige, zugespitzte Prismen, welche bei 43° schmelzen, auch in mässiger Wärme unverändert sublimiren. Mit Chlor und Brom geben sie Chlor- und Bromnaphthalos; Schwefel lässt sich damit zusammenschmelzen, in der Hitze bildet sich eine grüne, in Aether lösliche Substanz. Schwefelsäure wirkt in der Hitze unter Bildung einer eigenthümlichen Säure zerstörend. Alkoholische Kalilösung giebt eine rothe, durch Schwefelsäure grün, blau und violett werdende Lösung. Der Körper besteht aus 69,9 C, 4,1 H, 8,5 N, 17,5 O = $C_{20}H_{14}N_2O_4$; BERZELIUS nennt ihn salpetrigsaures Ikodekatesseryloxyd = $C_{20}H_{14}O + N_2O_2$. LAURENT nennt ihn Nitronaphthalos (Nitronaphthalid MITSCHERLICH), und giebt an, dass es durch Zersetzung mit Kalk Naphthalin, Ammoniak, und ein Oel gebe, aus welchem Aether eine gelbe, bei 250° noch vor dem Schmelzen sublimirende, beim Erkalten faserig erstarrende, in starker Hitze detonirende, Substanz auszieht. Diese wird, wie Idrialin von Schwefelsäure schön violett gefärbt und verliert diese Eigenschaft nicht durch Salpetersäure und Chlor (wovon bei Idrialin das Gegentheil Statt findet). Die Substanz besteht aus 87,0 C, 4,8 H, 8,2 O und wird von LAURENT für $C_{20}H_{14}O$ d. h. Naphthalos (Ikodekatesseryloxyd) gehalten, was jedoch noch sehr zweifelhaft ist. — Kocht man Naphthalin mit Salpetersäure bis zum Verschwinden des obenauf schwimmenden öligen Körpers und lässt dann erkalten, so krystallisirt eine andere, in farblosen Nadeln krystallisirbare, bei 185° schmelzende, sublimirbare, detonirende Substanz, welche sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, besser in Aether, auch in Schwefelsäure löst, mit Alkalien und Kalk erhitzt Ammoniak entwickelt. Sie besteht aus 54,7 C, 2,9 H, 12,7 N, 29,6 O = $C_{20}H_{12}N_2O_8$ d. h. nach LAURENT Nitronaphthalos, nach BERZELIUS salpetrigsaures Dekahexyloxyd, nach MITSCHERLICH Binitronaphthalid. — Mit Schwefelsäure verbindet sich Naphthalin, wie bereits FARADAY wusste, welcher dabei zwei in den Eigenschaften des Barytsalzes verschiedene, aber gleich zusammengesetzte Säuren erhielt. BERZELIUS hat neuerdings diesen Gegenstand untersucht und

Folgendes gefunden: Von wasserhaltiger Schwefelsäure wird Naphthalin unter theilweiser Veränderung, aber ohne Gasentwicklung mit rother Farbe aufgelöst. Die nach Abscheidung des überschüssigen Naphthalins durch Wasser aufgelöst bleibenden Säuren sind, mit Ausnahme einer einzigen, dieselben, welche man mit wasserfreier Schwefelsäure erhält. — Wasserfreie Schwefelsäure wird von Naphthalin heftig absorbirt und es bildet sich eine rothbraune Masse. Aus dieser löst kochendes Wasser die gebildeten Säuren, vier an der Zahl, auf und lässt überschüssiges Naphthalin in Verbindung mit zwei andern Zersetzungsprodukten ungelöst. — Aus den auf eine der beiden Arten erhaltenen sauren Flüssigkeiten fällt man nun den Schwefelsäureüberschuss mit Baryt; der Niederschlag ist röthlich, wenn man mit wasserfreier Schwefelsäure gearbeitet hatte, sonst farblos. Das Filtrat wird nun vollends mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt gesättigt, bis sich die Flüssigkeit mit Schuppen fällt. Man scheidet die Schuppen durch Pressen von der Mutterlauge (welche bei weitem Behandlung mit kohlensaurem Baryt noch eine neue Quantität liefert) und lässt das Salz aus kochendem Wasser krystallisiren. Nach völliger Abscheidung des schuppigen Salzes wird die Mutterlauge vollends mit kohlensaurem Baryt gesättigt, zum Salzhäutchen abgedampft und mit dem zwei bis dreifachen Vol. Alkohol geschüttelt, wodurch sich ein zweites Barytsalz abscheidet. — Das schuppige Salz ist FARADAY'S naphthalinschwefelsaurer Baryt. Durch Schwefelsäure in Ueberschuss zersetzt man es, filtrirt den Niederschlag ab, entfernt den Ueberschuss der Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd, filtrirt wieder und verdunstet im *Vacuo*. Die so erhaltene Säure ist farblos, krystallinisch, von saurem und bitterm Geschmack, bei 100° schmelzbar; in der Hitze giebt sie erst Wasser, wird roth und zersetzt sich weiterhin unter Entwicklung schwefliger Säure. Es ist nicht möglich, sie ohne Zersetzung ganz zu entwässern, wie FARADAY glaubte. Die Säure ist brennbar, zerfliesslich, sehr leicht in Wasser löslich, doch färbt sich die Lösung beim Abdampfen gelb und giebt dann auch gelbe Salze, die durch einen besondern Farbstoff gefärbt sind. Auch in Alkohol und Oelen löst sich die Säure. Behandelt man sie mit Kalihydrat, und erhitzt das trockne Gemenge, so entwickelt dann Salzsäure schweflige Säure. Ihre Salze sind in Wasser und meist auch in Alkohol löslich, von bitterem Geschmack, sie geben in der Hitze Krystallwasser, etwas Naphthalin, schweflige Säure, Kohlensäure und ein schwefelsaures Salz oder ein Gemenge von Schwefelmetall und Kohle. Sie krystallisiren meist schuppig, nur die alkalischen in Nadeln. Nach den Analysen von FARADAY, LIEBIG und WÖHLER sind C und H in der Säure = 20:16. Aus dem Verhalten zu Kalihydrat und der Analogie folgt aber, dass damit nicht Schwefelsäure, sondern Unterschwefelsäure verbunden sei, das wasserfreie Barytsalz ist also = $C_{20}H_{16} + S_2O_3 + BaO$ und die Säure heisst Naphthalinunterschwefelsäure.

REGNAULT nimmt in den wasserfreien Salzen nur $C_{20}H_{14} + S_2O_3$ an, womit jedoch seine eignen Analysen nicht ganz stimmen. — Das andere Barytsalz kannte FARADAY nicht; man zersetzt es wie das vorige und erhält dann eine Säure, die sich noch weniger ohne Zersetzung und Färbung entwässern lässt, nicht hygroskopisch, in absolutem Alkohol und in Wasser löslich ist. Auch sie (Naphthinunterschwefelsäure) giebt mit Kalihydrat kein schwefelsaures Kali. Ihre Salze sind den vorigen sehr ähnlich, aber schwerer krystallisirbar, das Barytsalz nur warzig, das Kalisalz schuppig. Das Barytsalz besteht nach BERZELIUS aus 64,94 unterschwefelsaurem Baryt, 29,61 C, 1,93 H, 3,52 O = $C_{11}H_9O + S_2O_3 + BaO$. — Der bei Bereitung dieser Salze zu Anfang gefällte schwefelsaure Baryt giebt zuweilen beim Kochen mit Wasser an dieses ein in kleinen, harten, sehr schwerlöslichen Krystallen anschliessendes Barytsalz, welches in der Hitze wie Zunder ohne Flamme verbrennt, FARADAY'S *glowing salt*, welches sich bei starker Erhitzung einer Lösung von 1 Theile Naphthalin in 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure in grösserer Menge bilden soll, aber noch weiterer Untersuchung bedarf. — Die rothe Färbung, welche der bei Bereitung der erwähnten Barytsalze gefällte schwefelsaure Baryt zuweilen zeigt, rührt theils von einem Harze, theils von dem Barytsalze einer neuen Säure her. Kocht man diesen schwefelsauren Baryt mit kohlen-saurem Natron, filtrirt den kohlen-sauren Baryt ab, verdunstet die Lösung, scheidet den klebrigen Absatz ab, lässt aus der Flüssigkeit schwefel- und kohlen-saures Natron krystallisiren, verdunstet wieder und verfährt eben so, löst die klebrigen Absätze in Wasser, fällt sie durch Salzsäure, trocknet die ausgeschiedene pechartige Masse bei 50°, löst sie wieder in Wasser, neutralisirt mit Ammoniak, fällt durch Bleizucker, kocht den Niederschlag mit Wasser aus, scheidet die farblose Lösung vom ungelösten Bleioxydresinat, zersetzt sie durch Schwefelwasserstoff u. s. w., so erhält man diese Glutinunterschwefelsäure. Sie ist glasartig, hart, löslich in Wasser, Alkohol, wenig in Aether, auch in Salzsäure, aus letzterer Lösung durch Wasser milchähnlich fällbar. Sie giebt bittere, unkrystallisirbare, in kochendem Wasser lösliche Salze. — Das bei Bereitung der Naphthalinschwefelsäure durch Wasser abgeschiedene Naphthalin hinterlässt beim Destilliren eine fettähnliche Masse, welche aus zwei Körpern besteht (von denn indess nur der erstere auch bei Anwendung wasserhaltiger Schwefelsäure sich bildet). Der eine wird durch Weingeist ausgezogen. Er krystallisirt warzig, riecht und schmeckt nicht, schmilzt bei 70°, giebt bei trockner Destillation schweflige Säure; er löst sich kaum in Wasser, besser in Alkohol, leicht in Aether, wird von Salpetersäure und Königswasser nicht oxydirt (d. h. keine Schwefelsäure wird gebildet), von Aetzkali nicht gelöst. Besteht aus 74,97 C, 4,88 H, 10,00 S, 10,15 O = $C_{20}H_{10}SO_2$. BERZELIUS nennt ihn Sulphonaphthalin. Die Naphthalinunterschwefelsäure lässt sich sehr gut als Sulphonaphthalinschwe-

felsäure betrachten. — Der andere Körper löst sich nur in kochendem absolutem Alkohol, bildet krystallinische, über 100° schmelzende, unter theilweiser Veränderung sublimirbare, in Wasser unlösliche Körner, welche sich zu Salpetersäure und Alkalien wie Sulphonaphthalin verhalten. Besteht aus: 77,15 C, 5,13 H, 8,52 S, 9,20 O = $C_{24}H_{20}SO_2$, BERZELIUS nennt den Körper Sulphonaphthalid.

6) Paranaphthalin. DUMAS fand, dass man bei Destillation des Steinkohlentheers gegen das Ende der Zeit, wo ein naphthalinhaltiges Oel überdestillirt, neben dem Naphthalin noch einen andern, durch Erkältung des öligen Destillats auf -10° in Körnern anschliessenden Körper erhält, welcher durch Behandlung mit Alkohol und wiederholte Sublimation gereinigt wird. Derselbe bildet blättrige, bei 180° schmelzende, über 300° kochende, sublimirbare, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in Terpentinöl lösliche, mit Schwefelsäure eine schmutziggrüne Lösung gebende Krystalle, welche wie Naphthalin aus 93,8 C und 6,2 H bestehen. Da jedoch das spec. Gewicht des Dampfes = 6,74 ist, so ist die Formel = $C_{15}H_{12}$. Salpetersäure giebt damit nach LAURENT einen sublimirbaren, farb-, geruch- und geschmacklosen, in Wasser und Alkohol gar nicht, in Aether wenig, in Schwefelsäure leicht löslichen, durch Alkalien nicht veränderlichen Körper, welcher aus 81,0 C, 3,6 H, 15,4 O besteht, woraus LAURENT $C_{13}H_8O_2$, BERZELIUS aber C_7H_4O berechnet.

7) Produkte von der Behandlung des Steinkohlentheeröls mit Chlor. Destillirt man Steinkohlentheer, bis die Masse zähe wird und behandelt das Destillat mehrere Tage lang mit Chlor, entfernt das sich anfangs ausscheidende Naphthalin und später das Chlornaphthalin und destillirt dann den flüssigen Theil, so entwickelt sich Chlor, Salzsäure und ein Oel. Behandelt man dieses nach LAURENT mit Schwefelsäure, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelt (wobei von der Säure eine nicht weiter untersuchte Substanz mit Rosenfarbe aufgelöst wird), scheidet dann die Schwefelsäure ab, wäscht mit Wasser aus, sättigt mit Ammoniak, zieht die krystallinische Masse mit Wasser aus und lässt die Lösung krystallisiren, so erhält man ein Gemenge zweier Ammoniaksalze, aus welchem durch Salpetersäure die Säuren abgeschieden, umdestillirt und dann durch kohlensaures Natron, welches nur die eine auflöst, getrennt werden. Die aus dem Natronsalze durch Salpetersäure abgeschiedene Säure krystallisirt in farblosen Nadeln, riecht widrig und sehr hartnäckig, schmilzt bei 44°, kocht bei 250° und sublimirt. Sie löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, wird von Chlor in der Wärme, auch von Salpetersäure zersetzt. Mit den Basen giebt sie krystallisirbare Salze, deren Lösungen selbst durch die schwächsten Säuren gallertartig gefällt werden. Sie besteht aus 35,9 C, 2,0 H, 50,0 Cl, 12,1 O = $C_{12}H_6Cl_4O_2 + H_2O$; das Wasseratom wird bei

Verbindung mit Baryt abgegeben. LAURENT nennt sie *acide chlorophénisique*, weil er sie von einem Radical Phen = $C_{12}H_{12}$, worüber mehr unter Benzin, ableitet. BERZELIUS nimmt darin ein Radical C_6H_3 (Hexatriyl) an. Salpetersäure verwandelt sie in einen krystallinischen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether löslichen, schmelzbaren und sublimirbaren Körper, welcher aus 37,2 C, 1,9 H, 6,6 O, 34,3 Cl besteht. LAURENT nennt ihn Chlorophenyl = $C_6H_3Cl_3 + Aq.$ — Die andere, mit Natron nicht verbindbare Säure verhält sich zu Salpetersäure eben so und verbindet sich sehr locker mit Ammoniak. LAURENT nennt sie *acide chlorophénésique*, sie soll = $C_{12}H_2Cl_2$ sein *).

4) Produkte von Destillation fetter Oele.

[1] Ueber die bei Destillation der fetten Oele, insbesondere des Hanföls, entstehenden Brandöle ist HESS im Allgemeinen zu dem Resultate gekommen, dass sie Gemenge verschieden flüchtiger und verschieden schwerer, durch blosse Destillation nicht wohl trennbarer Oele sind, welche sämmtlich aus C und H im Verhältniss von 1:2 bestehen, aber nur zum Theil sich gegen Luft, Salpetersäure, Schwefelsäure indifferent verhalten, zum Theil durch diese Körper theilweise verharzt werden, wobei sich nach HESS Eupion bildet. Das sogenannte Ziegelsteinöl (*ol. lateritium*) erhalten

*) Anhangsweise mag hier erwähnt werden, dass der Ozokerit nach MALAGUTI bei trockner Destillation ein sehr paraffinreiches Oel giebt und unter andern auch ein in Aether unlösliches, wachsartiges, erst bei 75° schmelzendes Fett von einem spec. Gew. = 0,904, dessen Zusammensetzung mit dem Paraffin und Ozokerit übereinkommt. Es sind also wahrscheinlich alle hier vorkommenden Produkte polymerisch (C:H = 1:2). — Alaunschiefer giebt bei trockner Destillation Paraffin, Kreosot, wahrscheinlich auch Eupion. LAURENT hat einige oberflächliche Untersuchungen darüber gemacht und dabei zwei neue Stoffe gefunden. Die Gesamtmasse aller bei 80—350° übergelender Oele enthielt 86,5 C und 13,5 H und auch die einzelnen Fractionen nähern sich dieser Zusammensetzung sehr. Das bis 150° Uebergelene giebt durch Behandlung mit Salpetersäure und Verdunsten des Rückstandes der sublimirbaren, farb- und geruchlose, bei 260° schmelzende, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, mit Alkalien leicht lösliche Salze gebende Säure — Ampelinsäure. Schüttelt man das bei 200—280° Uebergelene mit Schwefelsäure, wäscht es mit Wasser und behandelt es dann mit Kalihydrat, so nimmt diese ein durch Schwefelsäure abscheidbares, dem Kreosot sehr ähnliches, wahrscheinlich auch solches enthaltendes Oel auf, welches LAURENT Ampelin nennt.

Ann. des Uebers.

durch Eintauchen glühender Ziegelsteine in Baumöl und Destilliren, ist ein solches dunkelbraunes, dickflüssiges Gemenge; eben so das Wachsoil (*ol. cerae*) durch Destillation von gelbem Wachs mit ungetöschtem Kalk. Letzteres enthält Margarinsäure und Paraffin aufgelöst, welche sich durch wasserfreien Alkohol abscheiden lassen. Alle diese Oele wären demnach polymere Modificationen des ölbildenden Gases. Indessen scheint aus Versuchen von FARADAY und neuerdings von COUERBE hervorzugehen, dass bei Destillation der Oele sowohl als des Harzes (vielleicht auch der Steinkohlen) noch andere zusammengesetzte Körper gebildet werden, welche unter gewöhnlichem Drucke und bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, aber durch starke Compression, wie sie in den Fabriken tragbaren Leuchtgases Statt findet, flüssig werden. FARADAY fand eine solche, aus Oelgas erhaltene Flüssigkeit wenig gefärbt, beim Ausgießen mit Brausen verdampfend, aber ohne Gefahr in Flaschen mit Korkstöpsel aufzubewahren, von einem spec. Gew. = 0,82, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Oelen, neutral, mit Alkalien und Salzsäure nicht, aber mit Schwefelsäure verbindbar. Kühlt man sie auf -18° ab und destillirt sie dann bei Handwärme, so erhält man ein Gas, welches sich bei -18° wieder zu einer Flüssigkeit condensirt, die noch unter 0° kocht. Das Gas hat ein sp. c. Gew. = 1,926, wird von Wasser wenig, von Alkohol stark absorbirt, von Schwefelsäure ebenfalls unter Bildung einer zusammengesetzten Säure. Es besteht aus 2 Vol. C und 4 Vol. H; und sein Atom ist doppelt so schwer als Elayl, BERZELIUS nennt es Ditetryl = $C_2 H_4$; in der Verbindung ist es aber $C_4 H_8$, denn mit Chlor vereinigt es sich unter Wärmeentwicklung zu einer farblosen, ätherartigen Verbindung, welche schwerer als Wasser ist; durch Behandlung mit Chlor keinen Chlorkohlenstoff liefert und = $C_4 H_8 Cl_2$ ist. Zwischen Ditetryl und dem nicht condensirbaren ölbildenden Gase giebt es keine Zwischenstufe; dagegen giebt es höher hinauf eine Menge von Uebergängen und der Kochpunkt der Flüssigkeit steigt allmählig bis 120° . Nur eine bestimmte Verbindung vermochte FARADAY zu isoliren, indem er das bei 85° übergegangene Destillat (welches als Ganzes aus $C_3 H_4$ zu bestehen scheint) auf -18° abkühlte, die gebildeten Krystalle aber durch Auspressen in der Kälte vom Flüssigen trennte. Bei 55° wird dieser Körper flüssig, aber schon bei 0° erstarrt er wieder, sein Geruch erinnert an bittere Mandeln, er ist leichter als Wasser, ohne Rückstand bei 85° flüchtig, in Wasser wenig, leicht in Alkohol, Aether und Oelen löslich, brennbar, giebt in glühenden Röhren Kohle und ölbildendes Gas, mit Chlor verbindet er sich, auf Kalium und Alkalien wirkt er nicht, aber Salpetersäure färbt er roth. Mit Schwefelsäure giebt er eine bei $+1^{\circ}$ fest werdende, in Alkohol lösliche, auf Wasser schwimmende Verbindung. Er ist = $C_3 H_4$, nach übereinstimmenden Untersuchungen. BERZELIUS nennt ihn deshalb Triyl (*Bicarbonet of hydro-*

gen FARADAY, quadricarbure d'hydrogène THENARD, hexacarbure trihydrique COUVERBE). Alle diese flüchtigen Oele zeichnen sich aus durch ihr Vermögen Caoutchouc zu lösen und durch die intensive Leuchtkraft ihrer Flamme.

2) Es ist bereits S. 105 erwähnt worden, dass Hydrooleinsäure und Metaoleinsäure in der Hitze nach FREMY Kohlensäure, Wasser und zwei isomerische Oele geben, von denen das eine bei 55° , das andere bei 110° kocht. Sie werden durch Kali von fetten Säuren gereinigt und durch fractionirte Destillation getrennt. Beide sind farblos, ölig, von ekelhaftem, durchdringendem Geruch, leichter als Wasser, brennbar, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, mit Schwefelsäure nicht, aber mit Chlor zu einem ätherartigen Körper verbindbar. Das Oleen kocht bei 55° und das spec. Gewicht des Dampfes ist 2,87 — 3,02; das Elaen kocht bei 110° , löst sich schwer in Alkohol und das spec. Gew. des Gases ist 4,07 — 4,49. Daher ist das Oleen = $C_3 H_6$, das Elaen wahrscheinlich = $C_9 H_{18}$ und in der That enthält die Chlorverbindung des letztern 55,6 C, 9,1 H, 35,3 Cl = $C_9 H_{18} Cl_2$.

3) Benzin. Nach MITSCHERLICH ist der oben als Triyl erwähnte krystallinische Körper von der Zusammensetzung $C_3 H_3$ identisch mit dem Produkte, welches man erhält, wenn Benzoësäure mit einem Ueberschuss von gelöschtem Kalke *) destillirt, wobei die Benzoësäure nur in Kohlensäure und diesen neuen Körper zerfällt, welchen wir daher hier gleich abhandeln. Man nimmt die ölige Flüssigkeit vom Wasser in der Vorlage weg, schüttelt sie mit Kali und destillirt sie um. Sie ist dann klar, farblos, von angenehmem Geruch, einem spec. Gew. = 0,85, kocht bei 86° , erstarrt bei 0° , schmilzt bei $+7^{\circ}$, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Auf Kalium wirkt sie nicht, auch nicht auf wasserhaltige Säuren. Dagegen giebt sie eigenthümliche Produkte mit Chlor, Brom, wasserfreier Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure. Die Zusammensetzung ist die oben angegebene (92,6 C, 7,4 H); das spec. Gew. des Gases ist 2,77, daher die Formel $C_3 H_3$; aus dem Verhältniss zur Benzoësäure und den folgenden Verbindungen scheint jedoch hervorzugehen, dass das Atom des Benzins

*) Bei Destillation von neutralem benzoësaurem Kalk mit Krystallwasser geht bei 300° ein öliges Produkt über, welches durch Dastillation von etwas Benzin, durch Erkältung von Naphthalin befreit werden kann, mit Schwefelsäure sich verbindet, auch mit Chlor unter Salzsäureentwicklung und nach PELIGOT aus 87,1 C, 5,6 H, 7,3 O = $C_{33} H_{10} O$ besteht. Dasselbe ist Benzon genannt worden; MITSCHERLICH nennt es Carbo-Benzid oder Kohlenoxyd-Benzid, indem er es als Verbindung von Kohlenoxyd mit seinem hypothetischen Benzid ansieht.

Anm. des Uebers.

viermal so gross = $C_{12}H_{12}$, also mit dem hypothetischen Phen LAURENT'S identisch ist.

Chlorgas wird im Sonnenlichte unter Wärmeentwicklung vom Benzin absorbiert. Es bildet sich eine krystallinische, farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche, bei 132° schmelzende, bei 288° unter theilweiser Zersetzung überdestillirende Verbindung — Chlorbenzin —, welche aus $25,2\text{ C}, 2,1\text{ H}, 72,7\text{ Cl} = C_2H_2Cl_2$ besteht. Destillirt man diese Verbindung wiederholt, so zersetzt sie sich unter Salzsäureentwicklung, und es bildet sich (schneller noch bei Destillation mit Kalk) ein farbloses, schweres, bei 210° kochendes, in Wasser nicht, aber in Alkohol und Aether lösliches, durch Salzbilder, Säuren und Alkalien unveränderliches Oel, welches aus $39,9\text{ C}, 1,6\text{ H}, 58,5\text{ Cl} = C_2H_2Cl_2$ besteht und von MITSCHERLICH Chlorbenzid genannt wird. LAURENT erhielt dieselbe Verbindung durch Auflösung von Chlorbenzin in kochender alkoholischer Kalilösung und Fällung mit Wasser. Er schreibt sie aber $C_{12}H_6Cl_6$ und nennt sie Chlorphenis (s. oben Chlorphenisinsäure). Brom verhält sich ganz analog, giebt ein festes Brombenzin und aus diesem erhält man ein flüssiges Brombenzid. Mit erwärmter rauchender Salpetersäure erhitzt sich Benzin heftig, es bildet sich eine Verbindung, welche sich in der Säure auflöst und nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser als Oel oben abscheidet. Durch Umdestilliren gereinigt bildet er eine süsse, eigenthümlich riechende, ölige Flüssigkeit von einem spec. Gew. = 1,21; er kocht bei 213° , ist ohne Zersetzung flüchtig (spec. Gew. des Dampfes 4,35 — 4,4), krystallisirt bei $+3^\circ$ in Nadeln, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und warmen Säuren, wird von Salzbildern und Alkalien nicht zersetzt, von Schwefelsäure geschwärzt, explodirt mit Kalium in der Wärme; besteht aus $58,5\text{ C}, 4,1\text{ H}, 11,2\text{ N}, 26,2\text{ O} = C_{12}H_{10}N_2O_4$. MITSCHERLICH nennt den Körper, der sich vielleicht als $C_{12}H_{10}O + N_2O_3$ (salpetrigsaures Benzid-oxyd) betrachten lässt, Nitrobenzid. Löst man ihn in Alkohol auf, setzt alkoholische Kalilösung zu, und erwärmt gelinde, so bildet sich eine rothe Lösung, welche Wasser, ein eigenthümliches Kalisalz und einen flüchtigen, rothen, in der Vorlage krystallinisch erstarrenden Körper enthält. Letzterer wird aus Aether umkrystallisirt. Er ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 65° , kocht bei 193° , lässt sich unverändert destilliren. Von Salpetersäure und Schwefelsäure wird er in der Kälte unverändert gelöst und besteht aus $79,3\text{ C}, 5,3\text{ H}, 15,4\text{ O} = C_{12}H_{10}N_2$; MITSCHERLICH nennt den Körper Stickstoffbenzid.

Wasserfreie Schwefelsäure giebt mit Benzin eine dicke in wenig Wasser auflösliche Masse, aus welcher durch viel Wasser ein krystallinischer, durch Aether zu reinigender Körper gefällt wird. Derselbe krystallisirt aus Aether in farb- und geruchlosen, bei 100° schmelzenden, in höherer Tem-

peratur kochenden und sublimirenden Krystallen, welche sich mit Alkalien nicht verbinden, in concentrirten Säuren auflösen, auf schmelzendem chloresaurom und salpetersaurom Kali detoniren. Sie bestehen aus 66,4 C, 4,5 H, 14,6 S, 14,5 O = $C_{12}H_{10}SO_2$; MITSCHERLICH nennt sie Sulphobenzid. Die vom Sulphobenzid getrennte wässerige Lösung giebt bei Sättigung mit kohlensaurem Baryt viel schwefelsauren Baryt. Filtrirt man diesen ab, versetzt die Lösung mit Kupfervitriol und scheidet den wieder gefällten schwefelsauren Baryt ab, so krystallisirt beim Verdunsten ein Kupferoxydsalz. Dieses liefert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine krystallisirbare Säure (Benzidschwefelsäure MITSCHERLICH), welche sich für sich in der Wärme zersetzt, an Basen gebunden aber eine Temperatur von 200° aushält. Sie ist nach der Analyse des Kupfersalzes = $C_{12}H_{10}S_2O_5$, d. h. Benzid-unterschwefelsäure oder Sulphobenzidschwefelsäure. Nach dem Anschiesen dieses Kupfersalzes wird bei weiterem Abdampfen noch ein zweites, pulvriges erhalten, welches aber nicht weiter untersucht ist *).]

5) Produkte von trockner Destillation des Fichtenharzes und Bernsteins.

1) Resinein. Lässt man Fichtenharz lange kochen, so geht erst Terpentinöl, dann Wasser, endlich ein dickliches, geruch- und geschmackloses, bei 250° kochendes, in Wasser nicht, in Alkohol wenig, in Aether leicht lösliches Fluidum über, welches wie Oel brennt, Bleioxyd im Kochen reducirt, von Salpetersäure verharzt wird. Dieses Resinein besteht nach FREMY aus 84,6 C, 10,7 H, 4,7 O = $C_{20}H_{30}O$; es ist also irgendwo geirrt, wenn FREMY annimmt, dass es aus Fichtenharz ($C_{20}H_{30}O_2$) nur durch Wasserverlust entstehe.

2) Resinon. Destillirt man Fichtenharz mit Kalk, so erhält man Wasser und ein Oel, welches bei Rectification etwas Brandharz und Resinein zurücklässt. Das Destillat enthält meist noch Terpentinöl und zwei verschiedene Oele. Das eine, Resinon, kocht nach FREMY bei 78°, riecht ätherartig, schmeckt brennend, brennt leicht, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether, besteht aus 78,6 C, 11,6 H, 9,8 O = $C_{10}H_{18}O$.

3) Resineon nennt FREMY das weniger flüchtige der oben erwähnten Oele, welches dicker ist, nicht so brennend schmeckt, bei 148° kocht und aus 85,1 C, 11,2 H, 3,7 O = $C_{20}H_{46}O$ besteht.

*) Acrol oder Acrolein nennt BRANDES ein bei trockner Destillation fetter Oele allemal entstehendes sehr flüchtiges und scharf riechendes Oel, welches noch nicht näher untersucht ist. Durch Behandlung mit Ammoniak verliert es nach BERZELIUS die Schärfe. Ann. d. Uebers.

[4] Aus dem aus Harz bereiteten Leuchtgase setzt sich durch Condensation eine ölige Flüssigkeit ab, welche man durch Destillation in drei Theile scheiden kann; einen bei 130 — 160°, einen bei 280 — 350° und einen von da an bis zu Ende, wo nur Kohle bleibt, übergehenden. Die Gasfabriken benutzen diese Produkte und nennen sie *vive essence*, *huile fixe* und *matière solide*. Jener flüchtigere Theil enthält, wie es scheint, im Wesentlichen dieselben Oele, wie die durch Compression des Gases erhalten, nur sind im letztern Falle noch einige flüchtigere vorhanden. COUVERBE hat eine solche Compressionsflüssigkeit untersucht und darin ausser dem bereits oben beschriebenen Triyl noch folgende Kohlenwasserstoffe gefunden: $C_4 H_8$, *tétracarbure quadrihydrique*, bei 25° kochend, spec. Gew. des Dampfes 2,0; $C_5 H_8$, *pentacarbure quadrihydrique*, bei 50° kochend, spec. Gew. 0,71, des Dampfes 2,35; $C_6 H_8$, *hexacarbure quadrihydrique* (Retinyl?), bei 80 — 85° kochend, spec. Gew. 0,80; $C_7 H_8$, *heptacarbure quadrihydrique* (Retinaphin?), bei 100° kochend, spec. Gew. 0,82, des Dampfes 3,34; $C_8 H_8$, *octocarbure quadrihydrique*, gelblich, nach Phosphorwasserstoff riechend, mit Schwefelsäure roth werdend, bei 136 — 140° kochend, spec. Gew. 0,835, des Dampfes 3,765, dem Retinol isomerisch. — PELLETIER und WALTER haben dagegen die erwähnten Produkte der Harzgasfabriken untersucht. Die *vive essence* reagirt sauer und giebt bei fractionirter Destillation zwei Oele, Naphthalin und einen Pechrückstand. Die Oele lassen sich durch wiederholte Behandlung mit Kali und Schwefelsäure reinigen und man erhält aus dem flüssigern Harznaphthe (Retinaphthe oder Retinaphin), aus dem minder flüchtigen Harzöl (Retinyl). Die *huile fixe* ist dick, trübe, wird durch Kalilauge von Essigsäure und Kreosot befreit und enthält dann noch Naphthalin, Harznaphtha, Harzöl, ein flüchtiges, etwa in der Mitte übergehendes, Brandöl (Retinol, Harztheer) und einen krystallinischen Stoff (Harzfett, Metanaphthaline). Dieses letztere bildet auch die Hauptmasse der *matière solide*. Diese letztere bildet eine blaugrüne, butterartige Masse und besteht aus Harzfett, Naphthalin und Harztheer; beim Umdestilliren kommt erst Naphthalin und Harztheer, dann Harzfett, zuletzt eine gelbe Substanz (Chrysen?). Die hier vorkommenden neuen Stoffe werden im Folgenden näher beschrieben.

5) Harznaphtha (*Retinaphthe*). Durch wiederholte Behandlung mit Kalihydrat und Schwefelsäure gereinigt, bildet sie ein farbloses, stark lichtbrechendes, angenehm riechendes, brennend schmeckendes Oel von 0,86 spec. Gewicht, kocht bei 108°, destillirt unverändert über (spec. Gew. des Dampfes 3,23); mit Schwefelsäure verbindet sie sich gar nicht, mit Chlor und Brom schwierig in der Hitze, mit Salpetersäure scheint sie unter Entwicklung von salpetriger Säure und Blausäure eine eigenthümliche, körnig-krySTALLINISCHE, sublimirbare Säure zu geben. Schwefel und Jod löst sie auf.

Sie besteht aus 91,69 C, 8,57 H = C₇H₈. Ihre Verbindungen mit Chlor und Brom sind schwere, gelbbraune, stechend riechende, durch Destillation mit Kalk zersetzbare Oele.

6) Harzöl (*Rétinyle*), wird wie die vorige Verbindung und dann noch durch fractionirte Destillation und mehrmalige Rectification über Kalium gereinigt. Klares, farbloses, dickliches, bei 150° kochendes Oel, von einem spec. Gew. = 0,87 (in Dampfform 4,24), sonst von ganz ähnlichem Verhalten wie Harznaphtha. Besteht aus 90,25 C, 10,05 H = C₉H₁₂.

7) Harzthran (*Rétinole*), auf ähnliche Weise gereinigt, bildet ein farbloses, schwerflüssiges, geschmack- und geruchloses Oel, von 0,9 spec. Gew., welches bei ungefähr 235° kocht (spec. Gew. des Dampfes 7,11), Schwefel und Jod reichlich löst, Kalium nicht schwärzt, sich in der Hitze ebenfalls mit Chlor verbindet, von Salpetersäure in der Wärme zersetzt wird. Er löst Harze und Caoutchouc auf. Er besteht aus 92,5 C, 7,7 H = C₈H₈.

8) Harzfett (*Metanaphthaline, Rétisterène*). Dieser Körper wird durch Pressen zwischen Fliesspapier, Auflösen in Alkohol, Behandeln mit Thierkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Er bildet weisse, perlmutterglänzende Blätter, ohne Geschmack und von schwachem Geruch, schmilzt bei 67°, kocht bei 325°, löst sich nicht in Wasser, leicht in absolutem Alkohol, Aether und Oelen, nicht in Kalihydrat und Schwefelsäure, giebt mit Salpetersäure in der Hitze ein gelbes Harz, mit Chlor eine grüne Verbindung, wird von Kalium nicht verändert. PELLETIER und WALTER fanden darin 93,7 C, 6,4 H = C₅H₄, nannten ihn daher Metanaphthalin. DUMAS hingegen fand 93,3 C, 7,0 H = C₁₅H₁₄.

9) Der Erwähnung bedarf endlich noch, wegen seiner bereits früher angegebenen officinellen Anwendung, das Brandöl des Bernsteins. Dieses Brandöl zeichnet sich durch seinen eigenthümlichen Geruch aus; mit Wasser umdestillirt giebt es ein farbloses, in Alkohol schwer lösliches Oel (*ol. succini rectificatum*); mit rauchender Salpetersäure bildet es unter Erhitzung das unter dem Namen *Moschus artificialis* bekannte Gemenge mehrerer aromatischer Harze. In dem Oel fand schon DRAPIEZ ausser einem unkrySTALLISIRBAREN Brandharze noch einen krystallinischen Stoff, welcher sich auch zu Ende der Bernsteindestillation als gelber Beschlag zeigt und durch Auskochen mit Wasser und Aether gereinigt werden kann. Dieser sogenannte Bernsteinkampher ist gelb, über 80° schmelzbar, bei 100° zu gelben Krystallschuppen sublimirbar, schwerer als Wasser, geruch- und geschmacklos, in Wasser gar nicht, in Alkohol und Aether sehr wenig, gut in Bernsteinöl und andern Oelen löslich; von Salpetersäure wird er verharzt, von Alkalien nicht angegriffen. — PELLETIER und WALTER glauben in den Destillationsprodukten des Bernsteins Idrialin gefunden zu haben.]

6) Destillationsprodukte des Caoutchouc.

Dass Caoutchouc durch trockne Destillation ein sehr flüchtiges Brandöl gebe, welches das beste Auflösungsmittel des Caoutchoucs selbst sei, ist schon ziemlich lange bekannt und man stellte auch in England dieses sogenannte Caoutchouc in fabrikmässig dar. Es wurde sehr bald ermittelt, dass dieses Brandöl, wie alle andern, ein Gemenge mehrer, sehr schwer trennbarer Oele sei; woraus sich die geringe Uebereinstimmung der Resultate erklärt. HIMLY fand die Hauptmasse dem Terpentingöl isomerisch; BOUCHARDAT konnte nur Produkte von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases erhalten; GREGORY's Erfahrung stimmt mit der letzten so ziemlich überein. Letzterer analysirte ein destillirtes Caoutchoucöl, welches bei 35° zu kochen anfing und ein spec. Gew. = 0,666 hatte, aber auch noch gemengt war. Durch Behandlung mit Schwefelsäure gab es ein schwerer siedendes Oel, welches aber vom Eupion sehr verschieden zu sein schien. — HIMLY fand das gesammte Brandöl braun, von unangenehmem Geruch, einem spec. Gew. = 0,87, mit glänzender Flamme brennbar, in Alkohol und Aether löslich. Im Anfange der Caoutchoucdestillation zeigte sich mit dem Wasser auch ein Oel von entsetzlichem Geruche, welches sich in Säuren unter Abnahme des Geruchs auflöste; im Retortenhalse setzten sich Krystalle eines Ammoniaksalzes ab, dessen Säure noch nicht genau untersucht, aber der Brenzschleimsäure ähnlich ist. Das eigentliche Brandöl gab nun durch fractionirte Destillation Produkte von sehr verschiedener Flüchtigkeit und Schwere. Die flüchtigste, bei 33° zu kochen anfangende Parthie hatte ein spec. Gew. von 0,65, war farblos, unter starker Kälteentwicklung flüchtig, löste Schwefel, Phosphor, Caoutchouc auf, wirkte nicht auf Kalium und Natrium, verband sich mit Chlor und Salzsäure, wurde von Schwefelsäure in der Hitze unter Entwicklung schwefliger Säure und einer graubraunen, harzigen Substanz zersetzt; HIMLY nennt sie Faradayin, sie ist die Hauptmasse des käuflichen Caoutchoucs. Ueber 95° gehen eine Reihe von farblosen, verbrennlichen, in Alkohol löslichen und sich überhaupt im Wesentlichen wie Faradayin gegen Säure, Salzbilder u. s. w. verhaltende Oele über. Kalilauge zieht etwas Kreosot aus. Durch Behandlung mit Schwefelsäure scheint sich auch Eupion zu bilden. Alle bestehen nur aus C und H. Aus dem zwischen 140 und 280° Uebergehenden gelang es, eine bestimmte Verbindung zu isoliren durch wiederholte Behandlung mit Schwefelsäure und Kali, Rectification über Chlorcalcium, wobei nur das bei 166 — 174° Uebergehende weiter behandelt, das zuletzt erhaltene, bei 168 — 171° kochende Oel mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigt, die Verbindung in Alkohol gelöst, durch Wasser gefällt und endlich mit Aetzkalk vorsichtig zersetzt wurde. Das Produkt, noch einigemal über Kalium rectificirt, nennt HIMLY Caoutchin. Es ist wasserhell, von angenehmem Geruch, aromatischem Geschmack, einem spec.

Gew. = 0,748; kocht bei $171^{\circ},5$ (spec. Gew. des Dampfes 4,461), erstarrt nicht bei -39° , ist neutral, in Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether und Oelen sehr leicht löslich. Es absorbirt Sauerstoff ohne sichtbare Veränderung, wirkt auch nicht auf reducibare Oxyde, verharzt sich aber doch bei sehr langem Stehen an der Luft. Es löst Caoutchouc nur wenig, besser Harze, Fette, Kampher u. s. w., von Salpetersäure wird es in der Hitze verharzt, mit wasserfreier Schwefelsäure giebt es unter Entwicklung schwefliger Säure eine nicht krystallisirbare, lösliche, aber nicht krystallisirbare Salze gebende Caoutchinschwefelsäure. Von Schwefelsäurehydrat wird es mit rothbrauner Farbe gelöst und dann freiwillig ein bei 203° kochendes, dem Steinöl ähnliches, so wie durch Wasser ein aromatisch riechendes Oel abgeschieden. Von Wasserstoffsäuren, organischen Säuren, Alkalien, Metalloxyden, Salzen wird es nicht afficirt. Einige Chlormetalle nur wirken ähnlich, wie Chlor. Es besteht aus 88,44 C und 11,56 H = $C_5 H_8$. Mit Chlor und Brom vereinigt sich unter Salzsäureentwicklung zu öligen, ätherisch riechenden, brennend schmeckenden Körpern, welche schwerer als Wasser sind, sich nicht ganz ohne Zersetzung destilliren lassen, durch Destillation mit Alkalien ein eigenthümliches Oel geben. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure werden von Caoutchin absorbirt und braune, rauchende Flüssigkeiten von starkem Geruch und ekelhaftem Geschmack gebildet. Sie sind leichter als Wasser, auch nicht ohne Zersetzung flüchtig, in Wasser wenig, in Alkohol, Aether und Oelen leicht löslich, durch Schwefelsäure, Chlor, Brom und trockne Alkalien und Erden zersetzbar. Die salzsaure Verbindung enthält 70,1 C, 9,6 H, 20,3 Cl = $C_{10} H_{18} Cl_2$ oder $C_{10} H_{16} + H_2 Cl_2$.

Zu zum Theil sehr abweichenden Resultaten gelangte BOUCHARDAT, als er Caoutchouc in einer metallnen Gerätschaft destillirte und die Produkte in erkälteten Vorlagen auffing. In der letzten und kältesten Vorlage fand sich eine äusserst flüchtige, bei -20° zum Theil krystallirende, mit Schwefelsäure unter Schwärzung Eupion liefernde Flüssigkeit, aus welcher bei $+10^{\circ}$ das beschriebene Ditetryl übergeht, zwischen 10 und 18° aber ein in der Kälte nadelförmig krystallisirender, bei -10° schmelzender, bei 14° kochender, sehr leichter Körper, welcher sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löst, von Schwefelsäure geschwärzt wird und aus CH_2 besteht — Caoutchène. Die erste Vorlage enthielt ein Destillat, welches in der Kälte noch etwas Caoutchen absetzte, und aus mehrern Oelen besteht, deren mindest flüchtiges, Hevéène genannt, bei 315° kocht, ein spec. Gewicht = 0,92 hat, sich mit Chlor, Brom und Jod unter Entwicklung von Wasserstoffsäure verbindet, durch Behandlung mit Schwefelsäure eine bei 228° siedende, eupionähnliche Flüssigkeit liefert, übrigens von derselben Zusammensetzung gefunden wurde, wie Caoutchen.

Capitel II.

Wässrige Flüssigkeiten von der trocknen Destillation.

1) Im Allgemeinen.

[Das bei trocknen Destillationen übergehende wässrige Destillat ist im Allgemeinen eine Auflösung von Essigsäure, Brandöl, Brandharz und einem färbenden, übelriechenden, extractähnlichen Stoffe, Brandextract genannt. Dazu kommt bei stickstoffhaltigen Körpern Ammoniak und in einzelnen Fällen einige flüchtige, dem Alkohol und seinen Verbindungen ähnliche Substanzen. Dieses Destillat ist daher im Allgemeinen sauer, von räucherigem Geruch und Geschmack. Aldehyd oder Lampensäure enthält sie nicht. Brandöl und Brandharz werden darin durch die Essigsäure gelöst erhalten, daher durch Alkalien zum Theil ausgefällt, zum Theil gehen sie mit in das gebildete Salz ein. Durch Destillation erhält man zuerst die erwähnten flüchtigen Stoffe, dann eine wässrige, mit Brandöl verunreinigte Essigsäure. Zuletzt bleibt ein aus Brandharz (in Verbindung mit Essigsäure) und Extract bestehender Rückstand. Aether zieht das saure Brandharz aus; Alkohol scheidet dann das Extract in zwei Theile, einen in Alkohol löslichen, sauren, geruchlosen, weichen, braunen, in Wasser nicht vollständig löslichen, stickstoffhaltigen, durch Bleiessig und Zinnchlorür, aber wenig durch Galläpfelinfusion, gar nicht durch Blutlaugensalz fällbaren und einen in Alkohol unlöslichen, braunen, geschmacklosen, übrigens dem vorigen ähnlichen. Fällt man das saure Destillat unmittelbar mit essigsaurem Blei, so wird das saure Brandharz ausgefällt und die Extracte bleiben gelöst.

Ist die saure Flüssigkeit, welche die eben erwähnten Eigenschaften trägt, von Holz erhalten, so nennt man sie Holzsäure (*acidum pyrolignosum*). Diese Holzsäure wird im Grössen als Nebenprodukt der Holzverkohlung gewonnen und zu Darstellung von Essigsäure und essigsauren Salzen benutzt; dabei ist nun die Hauptschwierigkeit, die übrigen Stoffe mit genügender Vollständigkeit zu entfernen. Durch Destillation für sich entwickelt die Holzsäure zuerst eine leichte Flüssigkeit, den weiterhin zu beschreibenden Holzspiritus, dann lässt sich ein grosser Theil der Essigsäure zwar farblos, aber nicht frei von Brandöl erhalten und zuletzt kommt eine sehr concentrirte braun gefärbte Säure. Durch Destillation mit Braunstein, oder mit Braunstein und Schwefelsäure, oder mit Braunstein, Schwefelsäure und Kochsalz kann man das Brandöl fast vollständig verharzen und die so erhaltene fast reine Säure durch Behandlung mit Holzkohle vol'ends von brenzlichem Geschmack und Geruch befreien. Wird dabei aber nicht vorher der

Holzspiritus abdestillirt, so müssen sich mit dem erhaltenen Essig die Oxydationsprodukte desselben mengen. Ueblicher ist die von MOLLERAT und PRUECKNER cultivirte Methode, die gesammte rohe Holzsäure mit Kalk zu sättigen, die klare Lösung abzuziehen, durch schwefelsaures Natron zu zersetzen, das essigsäure Natron durch mehrmalige Krystallisation zu reinigen, durch Erhitzung bis zu anfangender Verkohlung (wobei man sich vor zu grossem Essigverlust hüten muss) das Brandöl zu zerstören und das Salz noch einmal umzukrystallisiren. Man kann auch gleich das Kalksalz rösten. Die so erhaltenen Salze sind dann leicht auf Essigsäure oder andern essigsäuren Salze zu benutzen. Der Holzessig bleibt indessen meist etwas schärfer, als der durch Gährung erzeugte. Die conservirenden Eigenschaften, namentlich für thierische Stoffe, welche die rohe Holzsäure ihren brenzlichen Beimengungen verdankt, sind bekannt.

2) Vom Holzspiritus (*spiritus pyrolignicus, esprit pyroxylique, pyroxylic spirit*).

Holzspiritus nennt man, wie schon gesagt, jenes Gemenge flüchtiger Substanzen, welches erhalten wird, wenn man rohen Holzessig für sich so lange destillirt, als das Uebergewicht noch einen alkoholartigen Geruch hat. Derselbe ist gelb und enthält noch viele freie Essigsäure und essigsäures Ammoniak. Er wird daher schon in den Fabriken über gebranntem Kalk rectificirt. Ueber die wahre Constitution der auf diese Weise erhaltenen Flüssigkeit ist man noch keinesweges ganz im Klaren und es wird sich aus dem Folgenden ergeben, dass die in derselben enthaltenen Stoffe nach der Behandlungsart der rohen Flüssigkeit variiren. Es wird daher nöthig sein, zuerst die von verschiedenen Chemikern darin aufgefundenen Stoffe kurz zu characterisiren.

1) Eigentlicher Holzgeist, von DUMAS und PELIGOT. Diese Flüssigkeit, welche meist als Hauptbestandtheil des Holzspiritus angesehen wird und am meisten untersucht worden ist, characterisirt sich sehr durch ihre Verwandtschaft zum Chlorcalcium; wenn man daher den über Kalk destillirten Holzspiritus mit Chlorcalcium behandelt, so bilden sich zwei Schichten, von denen die untere eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium und Holzgeist ist, während die obere aus der weiterhin als Mesit, Methol und Pyroxanthin zu beschreibenden Stoffen besteht. Man erhält diesen Holzgeist durch wiederholte Destillation des Holzspiritus über Kalk, mit Schwefelsäure und wieder über Kalk. Nach PASCH durch Anrühren des Holzspiritus mit Kalkhydrat, Destillation, Wiederholen dieser Behandlung, Filtriren durch Kohle, Schütteln mit Oel, Entfernen des Ammoniaks durch etwas Alaunlösung und abermaliges Destilliren. Man bemerkt, dass die Destillate,

je weiter die Einwirkung des Kalks fortschreitet, um so weniger Mesit enthalten; der Kalk hält also nicht allein den gelben Farbstoff und das Oel zurück (welches letztere bei zu weit getriebener Destillation das Destillat milchig macht), sondern er scheint auch den Mesit zu zersetzen. Durch Sättigung mit Chlorcalcium und Destillation wird der Holzgeist entwässert; er kann auch mittels Chlorcalcium gleich aus dem über Kalk rectificirten Holzspiritus dargestellt werden; sättigt man nämlich letztern mit Chlorcalcium, und destillirt, so gehen bei 100° nur andere Produkte, mit wenig Holzgeist gemengt, über; der Rückstand, mit Wasser gemengt und destillirt, giebt dann den Holzgeist doch nicht immer ganz rein, wie KANK, DUMAS und PELIGOT fanden, sondern nach WEIDMANN oft noch mit vielem Oele verunreinigt, welches aber, seiner geringen Flüchtigkeit wegen, durch fractionirte Destillation getrennt werden kann. GMELIN erhielt denselben Holzgeist aus Pariser Holzspiritus durch Destillation mit Chlorcalcium, wobei er zurückblieb; aus Wattwyler Holzspiritus wurde er nach vorgängiger Destillation mit Kalkmilch eben so erhalten, bildete aber den bei 60° übergehenden Antheil des Destillats, während die flüchtigeren Antheile die Zusammensetzung des als Xylit zu beschreibenden Körpers hatten. Dieser Holzgeist kocht bei 66,5° und hat ein spec. Gew. = 0,798. Er besteht aus $C_2 H_8 O_2$ und wird von allen Beobachtern übereinstimmend beschrieben.

2) Mesit. Dieser Körper wurde von REICHENBACH entdeckt (auch im Laubholztheer nachgewiesen) und fälschlich für identisch mit dem später zu beschreibenden Essiggeist oder Aceton *) gehalten. Wenn man rohen Holzspiritus halb abdestillirt, das Destillat mit Kalkhydrat schüttelt, bis sich letzteres nicht mehr gelb färbt (durch Bindung des gelben Farbstoffs und Verharzung des flüchtigen Oeles), dann mit Alaunlösung behandelt (wobei Ammoniak gesättigt und Farbstoff und Harz mit der Thonerde gefällt wird), destillirt, das Destillat durch Schütteln mit Oel von brenzlichem

*) GMELIN will indessen im Pariser Holzgeist auch etwas Essiggeist (mit welchem Namen zwar auch hier und da noch der Mesit bezeichnet wird, an diesem Orte aber offenbar Aceton gemeint ist) gefunden haben. Er erhielt nämlich durch Sättigung mit Chlorcalcium und Destillation eine Flüssigkeit, welche sich als ein Gemenge von Holzgeist und Aceton zu erhalten schien; sie kochte bei 63°, roch stark und angenehm ätherisch, schmeckte stechend gewürzhaft, brauste mit Salpetersäure stark auf, erhitzte sich und schied ein gelbes, dickes Oel ab, wurde mit Schwefelsäure braun, gab mit Kalium und Kalihydrat dunkelbraune Flüssigkeiten, mit ersterer unter Aufbrausen, bildete mit Chlorcalcium zwei Schichten. Diese Flüssigkeit würde nach BERZELIUS auch eine Mischung von Holzgeist und Mesit sein.

Geruche befreit, durch Köhle filtrirt, umdestillirt und mit Chlorcalcium sättigt, so scheidet sich der Mesit oben ab — während man unten eine Lösung von Chlorcalcium im Holzgeist hat. Nach REICHENBACH kocht der Mesit bei 62° und hat ein spec. Gew. von 0,805; brennt mit heller Flamme und löst sich in 3 Theilen Wasser (während Holzgeist und auch Essiggeist sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen). Nach BERZELIUS dagegen hat der auf obige Art dargestellte Mesit ein spec. Gew. von 0,92, kocht bei 58° , besteht aus $C_6 H_{12} O_4$, und ist überhaupt jener Verbindung identisch, welche durch Destillation von Holzgeist mit Essig- und Schwefelsäure erhalten und für dem Essigäther analog gehalten wird. Nach BERZELIUS enthält der Holzspiritus ursprünglich nur (oder doch grösstentheils) Mesit, und der Holzgeist entsteht erst bei der Destillation mit Kalk. REICHENBACH's Mesit und die als Xylit, Lignon, LIEBIG'scher Holzgeist beschriebenen Flüssigkeiten sind nur Gemenge von Mesit mit Holzgeist, da bei ihrer Darstellung der erstere nicht vollständig zersetzt und abgeschieden wurde. Reinen Mesit erhielten weder GMELIN noch WEIDMANN, doch gewann ihn Letzterer durch Destillation von Xylit mit Schwefelsäure, wobei nur der vor Entwicklung schwefliger Säure übergehende Antheil gesammelt wurde; er trennte denselben von Xylit durch Chlorcalcium, welches sich im Mesit nicht auflöst, woraus auch deducirt wird, dass der Xylit keinen fertigen Mesit enthalten haben könne. W. fand in seinem über Chlorcalcium und Aetzkalk rectificirten Mesit 54,5 C, 9,8 H, 35,7 O = $C_6 H_{13} O_3$ und das spec. Gewicht des Dampfes = 2,873. Durch Schwefelsäure erhielt er aus demselben eine Säure mit löslichem Barytsalze, bei Destillation aber Essigsäure, schweflige Säure und Methol, durch Destillation mit oxalsaurem Kali und Schwefelsäure dieselben Produkte, keine Spur von oxalsaurem Holzäther.

3) Xylit (WEIDMANN, Lignon GMELIN, Liebig'scher Holzgeist). LIEBIG erhielt aus einem, nach der Ansicht von BERZELIUS offenbar noch mesithaltigen Holzgeist eine Flüssigkeit, welche er damals für den wahren Holzgeist hielt. Sie war farblos, dünn, kochte bei 60° , hatte ein spec. Gew. = 0,864, löste Chlorcalcium auf und schied dabei etwas Oel ab, und bestand aus 54,7 C, 10,8 H, 34,5 O = $C_6 H_{10} O_2$. Eine fast ganz gleiche Flüssigkeit erhielt KANE bei Behandlung von Holzgeist mit Braunstein und Schwefelsäure. Diese, nach BERZELIUS aus Holzgeist und Mesit gemengte Flüssigkeit wurde auch von GMELIN und WEIDMANN beobachtet. GMELIN erhielt sie als ersten bei $61,25^{\circ}$ kochenden Antheil des über Chlorcalcium rectificirten Wattwyler Holzgeistes. Nach der Reinigung hatte sie ein spec. Gew. = 0,84, kochte bei $58,75^{\circ}$, roch stark ätherisch, schmeckte stechend gewürzhaft, verhielt sich zu Salpetersäure wie die oben bemerkte acetonhaltige (?) Flüssigkeit, zu Schwefelsäure wie Holzgeist, löste Chlorcalcium nicht auf, liess sich aber mit einer Lösung von Chlorcalcium in Holzgeist mischen.

Die Mischung trennte sich in der Ruhe in zwei Schichten. WEIDMANN schied seinen Xylit ebenfalls durch Chlorcalcium, von dem er sich bei 100° abdestilliren lässt, vom Holzgeiste. Er fand darin 53,4 C, 10,4 H, 36,2 O = C₆H₁₄O₃. Spec. Gew. des Dampfes 2,264. Mit 4 Th. Schwefels. behandelt, gab er Mesit (und zum Theil dessen weitere, oben erwähnte Zersetzungsprodukte), mit 10 Th. Schwefelsäure ganz dieselbe Säure, wie Holzgeist, nur dass die Flüssigkeit rothbraun gefärbt war und bei Sättigung mit kohlen-saurem Baryt der schwefelsaure Baryt gefärbt niederfiel. Mit oxalsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt giebt der Xylit Mesit, etwas Essigsäure, Methol, Holzätherschwefelsäure und kleesauren Holzäther — Resultate, welche die Ansicht von BERZELIUS über die Natur dieser Flüssigkeit zu bestä-tigen geeignet sind.

4) Methol. Der Holzspiritus enthält ein flüchtiges Oel, welches sich bei Behandlung mit Chlorcalcium abscheidet und bei Destillation des mit Chlorcalcium verbundenen Antheils zuletzt übergeht. Es enthält dann noch etwas Mesit und Holzgeist, von denen es durch Behandlung mit Wasser und Destillation getrennt werden kann. Es kocht bei 175°, ist farblos, dünnflüssig, an der Luft, so wie bei Behandlung des Holzgeistes mit Kalk wird es verharzt und gelb; es kann daher auch nicht ganz ohne Ver-änderung destillirt werden. Ganz dasselbe Oel ist es, welches sich nach WEIDMANN bei Behandlung von Holzgeist, Xylit und Mesit mit Schwefelsäure abscheidet. Es besteht aus 83,4 C, 10,3 H, 6,3 O = C₂₀H₃₀O.

5) Pyroxanthin (Eblanin). Der Holzspiritus enthält einen gelben, durch Behandlung mit Kalkhydrat zu entfernenden und aus der Kalkverbin-dung, wie PASCH beobachtete, zum Theil sublimirbaren Farbstoff. Man er-hält denselben nach GREGORY durch Behandlung des bei Reinigung des Holz-spiritus mit Kalkhydrat erhaltenen Niederschlages mit verdünnter Salzsäure und dann mit Alkohol im Kochen. Die alkoholische Lösung wird abdestillirt und zur Krystallisation gebracht. Durch öfteres Umkrystallisiren erhält man den Stoff rein von Harz. Er bildet dann lange, geruchlose, gelbe, an der Luft bei 134° sublimirende, bei 144° schmelzende, in Wasser nicht, aber in Alkohol, Aether, Essigsäure, wenig in Alkalien lösliche Nadeln; von Schwefel- und Salzsäure wird er mit Purpurfarbe gelöst, aber in dieser Lösung bald verändert; mit Salpetersäure giebt er eine saure, stickstoffhaltige, deto-nirende Verbindung, mit rauchender auch Oxalsäure; Chlor farbt ihn unter Salzsäureentwicklung in der Wärme braun. Er besteht aus 75,85 C, 5,55 H, 18,60 O = C₂₁H₁₈O₄.

Von allen diesen Stoffen hat sich nur der eigentliche Holzgeist einer ausführlichen Untersuchung zu erfreuen. Er wird im Folgenden näher be-schrieben werden. Der rohe Holzgeist, wie er von den Fabriken in ver-schiedenen Graden der Reinheit geliefert wird, kann, wo es der Preis zulässt,

fast ganz wie der Alkohol benutzt werden. Zu manchen technischen Zwecken ist er ihm vorzuziehen, z. B. zu Harzfirnissen. Er löst auch mehrere Stoffe besser auf, als Weingeist.]

3) H o l z g e i s t (Holzalkohol).

Der auf die oben erwähnte Art dargestellte und entwässerte Holzgeist ist farblos, dünnflüssig, von ätherartigem Geruch, brennendem Geschmack, einem spec. Gew. = 0,798. Er kocht bei $66,5^{\circ}$ (60° nach KANE) und sein Gas hat 1,12 spec. Gew. Er brennt mit blauer, im unreinen Zustande röthlicher, Flamme; wird durch Platinmohr und im Glühlämpchen auf ganz analoge Weise, aber viel langsamer, oxydirt, wie der Weingeist, nur dass sich hier statt der Acetylverbindungen Formylverbindungen bilden. Im Kochen stösst er sehr, mit Wasser, Alkohol, Aether ist er gut mischbar. Als Lösungsmittel wirkt er im Allgemeinen wie Weingeist, nur löst er Salze besser, Harze schlechter, als jener. Mit Chlorcalcium bildet er eine krystallinische Verbindung, welche 53,56 p. C. Chlorcalcium enthält. Eine ähnliche Verbindung giebt er mit Baryterde, dieselbe enthält 29,6 p. C. Baryt. Alkalien löst er auf, wird aber mit der Zeit davon verharzt. Mit Säuren und Salzbildern giebt er ganz analoge Produkte, wie Weingeist. Man hat daher auch in jeder Hinsicht dieselben Theorien auf ihn angewendet. Er besteht nach übereinstimmenden Untersuchungen aus $37,7\text{ C.}, 12,5\text{ H.}, 49,8\text{ O.} = \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$; also Methylenbihydrat $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ oder Methyloxydhydrat $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) + \text{Aq.}$ je nachdem man Methylen $\text{C}_2\text{H}_4 =$ oder Methyl C_2H_5 als Radikal ansieht, ganz wie bei dem Weingeist. Auch die dort geäußerte Ansicht von BERZELIUS könnte hier Anwendung finden.

Neuerdings haben jedoch LÖWIG und seine Schüler, WEIDMANN und SCHWEITZER, zu zeigen gesucht, dass der Holzgeist nicht als ein Alkohol betrachtet werden könne. Mit Kalium erhitzt sich nämlich Holzgeist zwar stark, aber ohne Spur von Gasentwicklung, dabei wird die Flüssigkeit gelb und Wasser scheidet dann ein gelbes Oel ab, welches keinen constanten Siedepunkt hat, leichter als Wasser ist, durchdringend riecht und nach Pfeffermünzöl schmeckt. Durch Schwefelsäure wird aus dem Holzgeist eine neutrale Verbindung erhalten, welche aber, da sie unter gleichzeitiger Entwicklung von schwefliger Säure, Kohlensäure, Wasser, Essigsäure u. s. w. entsteht und bei Behandlung mit Kalihydrat keinen Holzgeist regenerirt, sondern Methol abscheidet, nicht der Aetherschwefelsäure, sondern etwa dem schwefelsauren Weinöl zu vergleichen ist. Auch die oxalsaure Verbindung regenerirt durch Alkalien keinen Holzgeist.

Wir werden indessen die bisher dargestellten Verbindungen und Zersetzungsprodukte nach der Ordnung und mit dem Namen aufführen, wie sie sich aus der recipirten Theorie ergeben, was uns den Vortheil gewährt, im

Allgemeinen uns auf den Weingeist zurückbeziehen zu können. Die analytischen Resultate verdanken wir fast sämmtlich DUMAS und PELIGOT.

Holzäther (Methylenhydrat, Methyloxyd, *monohydrate de méthylène*). Durch Erhitzung von 1 Th. Holzgeist mit 4 Th. Schwefelsäurehydrat soll sich nach WEIDMANN nur schweflige Säure, schwefel-, essigsaures Methylen und unzersetzter Holzgeist entwickeln. DUMAS und PELIGOT erhielten dabei jedoch im Anfange auch ein permanentes Gas, welches, durch Kali von schwefliger Säure und Kohlensäure gereinigt, farblos erscheint, ätherartig riecht, ein spec. Gew. = 1,617 hat, von Wasser, Wein- und Holzgeist, so wie von Schwefelsäure stark absorbirt wird. Es hat ganz dieselbe Zusammensetzung, wie der Weinalkohol, aber nur das halbe Atomgewicht, ist also $= C_2H_6O$ oder $C_2H_4 + Aq$, oder $C_2H_6 + O$.

Schwefelsaurer Holzäther (schwefelsaures Methylen, schwefelsaures Methyloxyd, *sulfate de méthylène*). Erhitzt man Holzgeist mit 8—10 Th. Schwefelsäure, so erhält man ein schweres Destillat, aus welchem Wasser Holzgeist, Schwefelsäure und schweflige Säure ausziehn; durch Behandlung mit Chlorcalcium, Rectification über Kalk und Verdunsten im *Vacuo* gereinigt bildet es eine farblose, ölige, schwere, bei 188° kochende, unverändert destillirbare, neutrale Flüssigkeit, welche durch Wasser in Holzgeist und Holzätherschwefelsäure zerfällt. Sie enthält 40,9 p. C. Schwefelsäure $= C_2H_6O + SO_3$.

Holzätherschwefelsäure (Methylenschwefelsäure, 2fach schwefelsaures Methyloxyd, *acide sulfométhylique*) wird erhalten, wenn man 1 Th. Holzgeist mit 2 Th. conc. Schwefelsäure mischt, gelinde abdampft, mit kohlen. Baryt und Barythydrat sättigt, filtrirt, zur Krystallisation bringt und die Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Methylenschwefelsäure kann im *Vacuo* in farblosen Prismen erhalten werden, zersetzt sich leicht unter Entwicklung von schwefliger Säure, löst sich leicht im Wasser und Alkohol, giebt mit Basen lösliche, mit Krystallwasser krystallisirende Salze, welche in der Hitze schwefelsauren Holzäther entwickeln. Sie haben die Form $(C_2H_6O + SO_3) + (RO + SO_3)$. Durch Kalihydrat wird jedoch nach LÖWIC kein Holzgeist aus ihnen gebildet. Durch Absorption von Ammoniak bilden sich in der Säure zerfliessliche Krystalle, welche 1 At. Wasser weniger enthalten, als dass man sie wie ein Ammoniumoxydsalz betrachten könnte. Sie sind daher als Verbindung von schwefelsaurem Holzäther und wasserfreiem schwefelsaurem Ammoniak zu betrachten. DUMAS und PELIGOT nennen sie Sulfomethylan und betrachten sie als $(C_2H_6O + SO_3 + Aq) + (SO_3 + N_3H_4)$. — Der methylenschwefelsaure Baryt besteht aus: 37,8 Baryt, 39,8 Schwefelsäure, 6,8 C, 2,2 H, 3,5 O, 9,9 Aq.

Lässt man wasserfreie Schwefelsäuredämpfe von Holzgeist absorbiren und sättigt dann mit Baryt, so erhält man das in langen rhombischen Pris-

men krystallisirende Barytsalz einer Säure, die man Isomethionsäure nennen könnte. Wenn wasserfreie Schwefelsäure Methyloxydgas absorhirt, entsteht nach REGNAULT neutraler schwefelsaurer Holzäther.

Salpetersaurer Holzäther (salpetersaures Methylen, salpetersaures Methyloxyd, *nitrate de méthylène*). Der Holzgeist liefert bei Destillation mit 2 Th. conc. Schwefelsäure und 2 Th. Salpeter unter gehöriger Abkühlung der Vorlage ein Destillat, welches nach nochmaliger Rectification einen neutralen salpetersauren Holzäther darstellt. Derselbe ist farblos, von ätherartigem Geruch, schwerer als Wasser, kocht bei 66°, brennt mit Flamme, löst sich wenig in Wasser, soll mit alkoholischer Kalilösung Holzgeist regeneriren. Enthält 70,01 Salpetersäure, 29,99 Methyloxyd = $C_2 H_6 O + N_2 O_5$.

Holzätherkohlenensäure (Methylenkohlenensäure, *acide carbométhyllique*) ist nur in der Kaliverbindung auf analoge Weise erhalten worden, wie das ätherkohlenensaure Kali.

Chlorkohlenoxydholzäther (*chlorocarbonate de méthylène*) bildet sich unter Entwicklung von Salzsäure, wenn Holzgeist Chlorkohlenoxyd absorhirt. Er wird durch Destillation über Bleioxyd gereinigt. Ist farblos, sehr flüchtig, schwerer als Wasser. Besteht aus 25,9 C, 3,4 H, 34,1 O, 36,6 Cl = $C_2 H_6 O + CO_2 + COCl_2$. Mit Ammoniak giebt er eine nadelförmig krystallirende, nicht weiter untersuchte Verbindung, Urethylan.

Oxalsaurer Holzäther (oxalsaures Methylen, oxalsaures Methyloxyd, *oxalate de méthylène*) wird erhalten durch Destillation von gleichen Theilen Oxalsäure, Schwefelsäure und Holzgeist. Er krystallisirt in farblosen, rhomboidalen Prismen, welche bei 51° schmelzen, bei 161° sieden. Soll durch Wasser und Basen in Holzgeist und Oxalsäure zerfallen, was WEIDMANN läugnet, der vielmehr dabei ein der Formel $C_{20} H_{42} O_7$, entsprechendes Oel erhielt. Besteht aus 41,24 C, 5,24 H, 53,52 O = $C_2 H_6 O + C_2 O_3$. Durch Behandlung mit trockenem Ammoniakgas giebt er einen dem Oxamethan ganz analogen Körper $C_2 H_6 O + C_2 O_3 + C_2 O_2 N_2 H_4$, Oxamethylan genannt.

Essigsaurer Holzäther (Synonyme wie oben; nach BERZELIUS dasselbe mit Mesit), wird erhalten durch Destillation von 1 Th. Holzgeist, 1 Th. conc. Essigsäure und 1 Th. Schwefelsäure, Rectification des Destillats über Chlorcalcium und über Kalk. Spec. Gew. 0,101; kocht bei 58°; spec. Gew. des Gases 2,563; löst sich in ziemlich 2 Th. Wasser, leichter in Alkohol und Aether; löst Harze, Oele, Pflanzensäuren und mehrere Salze, aber nicht Caoutchouc auf; erwärmt sich mit Chlorgas unter Bildung eines eigenthümlichen Körpers, erhitzt sich mit Schwefelsäure (s. oben Mesit), wird von Kalkhydrat schwierig unter Bildung von Holzgeist zersetzt, was WEIDMANN abermals leugnet. Besteht aus 49,2 C, 8,3 H, 42,5 O = $C_2 H_6 O + C_4 H_6 O_3$. Auch bei Destillation von Schwefelsäure mit Holzgeist entsteht nach WEIDMANN auch essigsaurer Holzäther.

Ameisensaurer Holzäther, durch Destillation von schwefelsaurem Holzäther mit ameisensaurem Kali erhalten; farblos, sehr flüchtig; spec. Gewicht des Gases 2,084. Besteht aus 40,6 C, 6,8 H, 52,6 O = $C_2H_6O + C_2H_2O_3$.

Holzätherweinsäure (Methylenweinsäure u. s. w.) wird nach GUERIN VARRY erhalten durch Auflösen von Weinsäure in kochendem wasserfreiem Holzgeist. Krystallisirt in Prismen, ist farb- und geruchlos, rein sauer. Verhält sich sonst wie die Aetherweinsäure. Besteht aus 36,9 C, 4,9 H, 58,2 O = $C_2H_6O + 2C_4H_4O_5 + Aq$.

Holzäthertraubensäure unterscheidet sich von der vorigen durch ein Wasseratom mehr.

Benzoësaurer Holzäther, durch DUMAS und PELIGOT dargestellt wie die entsprechende Aetherverbindung, ist schwerer als Wasser, kocht bei 198,5°, hat in Gasform ein spec. Gew. = 4,7, löst sich nicht in Wasser, besteht aus 71,4 C, 6,2 H, 22,4 O = $C_2H_6O + C_{14}H_{10}O_5$.

Schleimsauren Holzäther hat MALAGUTI dargestellt in kleinen Krystallen und ebenfalls in zwei Modificationen von verschiedenem spec. Gew., aber gleicher Zusammensetzung. Talgsaurer, margarinsaurer, oelsaurer, elaidinsaurer, korksaurer Holzäther sind durch LAURENT dargestellt worden und bestätigen in jeder Hinsicht die Analogie mit den Aetherverbindungen. Dasselbe gilt von dem durch RICHARDSON dargestellten cyanursauren Holzäther, welcher aus 30,6 C, 5,1 H, 23,7 N, 40,6 O = $C_2H_6O + 2C_2H_2N_2O_2 + Aq$ besteht. Dass auch eine der Xanthogensäure analoge Holzäther — Schwefelkohlenstoffsäure (Methyloxysulfocarbonat) existirt und auf gleiche Weise entsteht, fanden DUMAS und PELIGOT.

Chlormethyl (chlorwasserstoffsaures Methylen) wird erhalten durch Destillation von Holzgeist mit 2 Th. Kochsalz und 3 Th. Schwefelsäure. Es ist ein permanentes, farbloses Gas, von ätherartigem Geruch, einen spec. Gew. = 1,73; brennt mit grün gesäumter Flamme. Es ist = $C_2H_6Cl_2$. In glühenden Porcellanröhren soll es in Salzsäure und ein mit gelber Flamme brennbares, mit Chlor im directen Sonnenlichte sich verbindendes Gas (Methylen?) zerfallen.

Jodmethyl bildet sich durch Destillation von 8 Th. Jod mit 12 Th. Holzgeist und kleinen Mengen Phosphor, ist flüssig, von einem spec. Gew. = 2,237, farblos, kocht bei 40—50°. Spec. Gew. des Gases 4,88. Besteht aus 9,0 C, 2,2 H, 88,0 I = $C_2H_6I_2$.

Fluormethyl entsteht durch Destillation von schwefelsaurem Holzäther mit Fluorkalium; ist gasförmig, mit blauer Flamme brennbar.

Cyanmethyl, analog dargestellt, ist flüssig. Durch Behandlung von Holzätherschwefelsaurem Kali mit Cyaneisenkalium erhielt GREGORY ähnliche Produkte wie beim ätherschwefelsaurem Kali.

Schwefelmethyl ist ölig, von Knoblauchgeruch, schwerer als Wasser. Auch ein Schwefelwasserstoff — Schwefelmethyl (Methylenmercaptan) hat GREGORY dargestellt, indem er Holzätherschwefelsaures Kali mit einem Sulfhydrat destillirte und verdünnte Kalilauge vorschlug. Das Destillat schwimmt auf der Lauge, riecht sehr unangenehm, kocht schon bei 21°, giebt mit Quecksilberoxyd ein farbloses, krystallisirbares, in Alkohol lösliches Salz, mit Bleizucker einen gelben Niederschlag.

Chlor wirkt nach KANE sehr heftig auf Holzgeist. Bei sehr vorsichtigem Verfahren erhält man endlich ein schweres Oel, über welchem eine saure Flüssigkeit steht. Das Oel schmeckt sehr scharf, kocht schwer, ist unter theilweiser Zersetzung mit Wasser destillirbar, giebt mit Kali ameisen-saures Kali und ein dem Chlorformyl etwas ähnliches Oel. Besteht aus 21,94 C, 1,34 H, 10,82 O, 66,00 Cl = $C_6H_4O_2Cl_6$. Der Körper ist dem Chloral analog; unterscheidet sich aber davon durch ein plus von 1 At. Formyl (C_2H_2). KANE sieht daher das Chloral an als $C_2H_2Cl_6 + C_2H_2O$, minus H_2O , die vorliegende Verbindung als $C_3H_3Cl_6 + C_3H_3O_3$ (formylige Säure) minus H_2O . Nach BERZELIUS kann man sie als aus Chlorkohlenoxyd und der Chlorverbindung eines Radikals C_3H_3 (*Succinyl*) zusammengesetzt denken. — Auf die Holzätherarten wirkt Chlor nach MALAGUTI im Allgemeinen wie auf die Weinätherarten; LAURENT fand für essigsäuren Holzäther etwas abweichende Resultate. Er erhielt ein Produkt, welches er destillirte, vom Destillate die ersten Theile wegthat und nur die letztern wiederholt destillirte, bis der Siedepunkt constant 145°, das Produkt schwerer als Wasser und farblos war. Diese Flüssigkeit bestand aus 20,5 C, 1,7 H, 15,7 O, 62,1 Cl = $C_6H_6O_3Cl_6$. Durch Kalihydrat wird sie zersetzt, entwickelt einen reizenden Dampf, bildet Chlorcalcium und ameisen-saures Kali und scheidet ein Oel ab, welches aus 55,9 C, 2,9 H, 71,2 Cl besteht = $C_2H_2Cl_2$.

Durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure wird der Holzgeist oxydirt; es entwickelt sich zuerst bei 40° viel Aldehyd und Formal, dann bei 60—65° unzersetzter Holzgeist und Liebig'scher Holzgeist (Xylit, den jedoch KANE als eigenthümliche Verbindung betrachtet und Formosal nennt), zuletzt Ameisensäure. Das Formal KANE'S (Formomethylal DUMAS) ist eine farblose, aromatisch riechende, bei 38° köchende, mit Wasser leicht mischbare Flüssigkeit. Das spec. Gew. des Dampfes ist 2,408. Es besteht aus 45,85 C, 9,28 H, 44,90 O = $C_8H_{20}O_6$, welche Formel schon sehr verschiedenartige Interpretationen gefunden hat.

Mit Chlorkalk destillirt soll Holzgeist nach DUMAS und PELIGOT unreines Chlorformyl liefern.

4) Vom Essiggeist (*Aceton*) und seinen Verbindungen.

[Es ist oben angegeben worden, dass nach GMELIN der Pariser Holzgeist etwas Aceton zu enthalten scheine, auch ist von der Verwechslung des Mesits mit Aceton die Rede gewesen. Aceton ist aber nur ein Produkt von Zerstörung der Essigsäure und wird nur dann in einer Destillationsflüssigkeit vorkommen, wenn der zerstörte Körper essigsäure Salze enthält. PELOUZE und LIEBIG haben neuerdings dargethan, dass Essigsäuredämpfe von glühenden Kohlen in einer Röhre in Kohlensäure, Wasser und Essiggeist, der sonach am reinsten erhalten wird, zerlegt werden. Gewöhnlich wird er jedoch dargestellt durch trockne Destillation essigsaurer Alkalien oder essigsaurer Baryts, wobei eigentlich nur Essiggeist und kohlensaures Salz gebildet werdet sollte, aber in der Regel Brandöle und unzersetzte Essigsäure sich beimengen. Man trennt den Essiggeist, der durch Kälte condensirt werden muss, durch Filtration von aufschwimmendem Oele, schüttelt ihn mit Baumöl, rectificirt ihn über Kalk und wiederholt diess. Zuletzt wird er durch Chlorcalcium entwässert. Das Aceton (Essiggeist, Essigalkohol, *aether s. spiritus pyroaceticus, acetone, mesitic alcohol*) ist gewissermassen der Repräsentant jener neutralen Substanzen, welche viele organische Säuren liefern, wenn sie mit Ueberschuss von Basen destillirt werden, und welche sich nur durch Kohlensäureverlust zu bilden scheinen. Von diesen Stoffen, deren Namen sich in „on“ endigen, haben wir die meisten gleich an den betreffenden Orten abgehandelt. Von allen ist nur das Aceton näher untersucht und es fragt sich ob die Analogie der Entstehung auch von einer Analogie der Eigenschaften begleitet ist; wenigstens ist diess nach den Untersuchungen, welche KANE angestellt hat, sehr zweifelhaft. KANE sieht im Aceton eine neue Alkoholart (Essigalkohol). LÖWIG hat indess gefunden, dass sich Kalium eben so, wie zu Holzgeist verhält. Die Lösung, mit Wasser und Kalk destillirt, giebt ein leichtes flüssiges Oel, welches durch Destillation in einen dünnen, sauerstoffreichen, und einen dickflüssigen, dem ölbildenden Gase isomerischen Theil zerfällt. Das Aceton könnte demnach kein Hydrat sein, wohl aber ein dem Aether analoges Oxyd.] Ueber das Aceton und seine Verbindungen ist bis jetzt Folgendes bekannt: Reiner Essiggeist ist farblos, von eigenthümlichem, dem Essigäther etwas ähnlichem Geruche, brennendem Geschmacke, einem spec. Gew. = 0,7921. Er kocht bei 556°; der Dampf hat ein spec. Gew. = 2,006. Er ist mit klarer Flamme brennbar, an der Luft unveränderlich, mit Wasser, Alkohol, Aether und Holzgeist mischbar, durch Alkalien unveränderlich; er löst Chlorcalcium nicht auf und besteht aus 62,5 C, 10,5 H, 27,0 O = C₃H₄O. KANE betrachtet ihn in Folge seiner Untersuchungen

als $C_6 H_{12} O_2$, also als Bihydrat von $C_6 H_8$ (Mesitylen oder Oenol nach BERZELIUS) oder als Hydrat von $C_6 H_{10} O$ (Mesitylenhydrat, Oenyloxyd BERZELIUS). Die noch keineswegs in jeder Hinsicht mit hinreichender Genauigkeit untersuchten Zersetzungsprodukte und Verbindungen sind Folgende:

Oenol (Mesitylen); destillirt man 2 Vol. Essiggeist mit 1 Vol. Vitriolöl vorsichtig, so erhält man eine wässrige, an schwefliger Säure reiche Flüssigkeit und auf dieser ein Oel, welches gewaschen und mit Chlorcalcium rectificirt wird. Es ist leicht, farblos, von mildem Knoblauchgeruch, kocht bei $135,6^\circ$; giebt mit Salpetersäure eine aldehydartige Flüssigkeit, mit Salzbildern Verbindungen eines abgeleiteten Radikals und besteht aus $90,1 C$, $10,4 H = C_6 H_8$ oder $C_3 H_4$.

Oenyloxyd (Mesityloxyd, Essiggeistäther) bildet sich allemal bei Behandlung von Essiggeist mit Schwefelsäure, wird aber sehr leicht wieder zerstört, daher man es auf diese Art nur durch Oenol und Essigäther verunreinigt erhält. Versetzt man aber die wässrige Lösung des unten zu erwähnenden Chlorönyls mit Kalihydrat im Ueberschuss, destillirt und rectificirt das erhaltene Oel über Chlorcalcium, so erhält man eine farblose, brennbare, bei 120° kochende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche aus $73,6 C$, $10,6 H$, $15,8 O = C_6 H_{10} O$ besteht.

Chlorönyl (Mesitylchlorid, Oenylchlorid) bildet sich, wenn man Salzsäuregas von Essiggeist absorbiren lässt, die gesättigte Lösung mit Wasser wäscht und mit Bleioxyd und dann mit Chlorcalcium digerirt. Doch ist es so unrein. Reiner erhält man es durch vorsichtige Behandlung von Essiggeist mit Chlorphosphor, Verdünnung mit Wasser und Entwässerung des abgeschiedenen, von Essiggeist und Oenyloxyd ein ganz freien Oels mit Chlorcalcium. Es enthält $47,3 C$, $6,7 H$, $46,0 Cl = C_6 H_{10} O_2$.

Jodönyl wird wie Jodäthyl dargestellt. Es ist äusserst zersetzbar, gewöhnlich durch eine gelbe und eine krystallisirbare Substanz verunreinigt.

Schwefelönyl soll durch Destillation von Chlorönyl mit Schwefelkalium, als leichte, gelbe, unangenehm riechende, sehr zersetzbare Flüssigkeit entstehen.

Oenyloxydschwefelsäure (Mesitylenschwefelsäure, *acide sulfomesitylique*). Das Oenyloxyd giebt mit Schwefelsäure zwei saure Verbindungen. Die eine wird durch allmähliche Vermischung von Essiggeist mit seinem halben Vol. Schwefelsäure, Verdünnen und Sättigen mit kohlensaurem Baryt oder Kalk, die andere auf gleiche Art, aber aus 1 Vol. Essiggeist und 2 Vol. Schwefelsäure erhalten. Beide Kalksalze sind mit Wasser krystallisirbar (das zweite jedoch zerfließlich), mit Flamme brennbar, die freien Säuren lassen sich nicht zur Trockne bringen. Das erste Kalksalz enthält

IV. Abschn. Cap. II. Wässr. Flüssigh. v. d. trockn. Dest. 763

23,7 Kalk, 33,3 Schwefelsäure, 30,3 C, 4,4 H, 8,3 O = $C_6 H_{10} O + SO_3$
+ Ba O; das zweite 70,5 schwefelsauren Kalk, 18,5 C, 3,3 H, 7,7 O
= $C_{10} H_6 O + 2 Ca O, SO_3$.

Oenylphosphorsäure (Mesitylphosphorsäure, *acide phosphomesitylique*). Das Natronsalz dieser Säure soll entstehen, wenn man wasserfreie Phosphorsäure in Essiggeist auflöst und die Lösung mit Natron sättigt. Das Salz bildet rhomboidale, an der Luft verwitternde Tafeln, welche 48,8 phosphorsaures Natron, 29,0 Essiggeist und 22,2 Wasser enthalten = $C_6 H_{10} O + 2 NaO + P_2 O_5 + 6 Aq$.

Oenylunterphosphorige Säure (*acide hypophosphomesitylique*) soll sich bilden, wenn Jodönyl dargestellt wird. Sie bildet die dort erwähnte krystallinische Verunreinigung. Man löst sie in Wasser, sättigt die bittere Lösung mit kohlenurem Baryt, dampft ab, zieht wiederholt mit Alkohol aus. Man hat dann ein krystallinisches Pulver, welches mit Flamme unter Bildung von Phosphorsäure brennt und sich schwer wieder in Wasser löst. Sie enthält 44 p. C. Baryt, 20,0 C und 3,2 H.

Chlorpteyleyl (Pteyleylchlorid). Oenol absorbiert Chlorgas unter Entwicklung von Salzsäure und Bildung einer krystallinischen Substanz, welche als Aether wiederholt umkrystallisirt wird. Die Verbindung bildet dann farblose, vierseitige, in hoher Temperatur sublimirbare, unlösliche, durch Alkalien unveränderliche Krystalle. Sie besteht aus 49,15 C, 4,34 H, 46,51 Cl = $C_6 H_6 Cl_2$. KANE nimmt darin ein Radikal $C_6 H_6$, Pteyleyl, an.

Jodpteyleyl soll die beim Jodönyl erwähnte gelbe Verunreinigung sein; es bildet gelbe, sublimirbare, in Wasser unlösliche, in Aether lösliche Schuppen, giebt in glühenden Röhren Kohle, Jod und etwas Jodwasserstoff.

Salpetrissaures Pteyleloxyd. Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht auf Essiggeist; concentrirte wirkt so heftig, dass die Einwirkung künstlich gemässigt werden muss. Man erhält ein blassgelbes Oel, welches sich durch Chlorcalcium entwässern lässt. Es besteht aus einem dünnflüssigen und einem dickflüssigen Theile, welche sich nicht ganz trennen lassen. Jener ist schwerer als Wasser, durch Wasser zersetzbar, in Alkalien löslich, in der Flamme explodirt es. Die Analysen haben wegen der Beimischung des dickern Antheils wenig Werth, sie haben 44,6—50,4 C und 4,0—4,5 H.

Mesityl-Aldehyd (Pteyleylaldehyd, *mesitic-aldehyd*) nennt KANE den dickflüssigen mit dem vorigen gemengten Körper. Man erhält ihn rein, wenn man Salpetersäure unmittelbar mit Oenol kocht, nach Erschöpfung der Reaction das ölige Produkt mit Wasser wäscht und über Chlorcalcium trocknet. Er ist ein röthlichgelbes, dickes, süßlich riechendes, in Wasser schwer, in Alkalien leicht lösliches Oel, welches mit Ammoniak eine krystallisirbare lösliche Verbindung bildet, und mit salpetersaurem Silber einen gelben, allmählig schwarz werdenden aber nur durch Kalizusatz vollständig metallisch

reducirbaren Niederschlag giebt. Er besteht aus: 65,9 C, 7,0 H, 27,1 O = $C_6 H_8 O_2$.

Mesitylchloral (*mesitic-chloral*). Dass Essiggeist durch Behandlung mit Chlor unter Salzsäureentwicklung ein schweres Oel gebe, war schon länger durch MACAIRE und durch LIEBIG bekannt. Ueber Chlorcalcium getrocknet ist dieses Oel farblos, kocht bei $126,5^\circ$, ist nicht ohne Zersetzung destillirbar, riecht äusserst scharf und reizend, besteht aus 28,5 C, 3,0 H, 56,8 Cl, 11,7 O = $C_6 H_8 Cl_4 O_2$. Durch Behandlung mit Alkalien giebt der Körper Chlormetalle und Salze einer neuen Säure, welche = $C_6 H_6 O_3 + Ag$ zu sein scheint und Pteleylsäure (*pteleic acid*) genannt wird. Auch durch Behandlung des Essiggeists mit übermangansaurem Kali erhält man nach KANE zwei neue Säuren.

Dumasin nennt KANE einen von ihm unter dem Destillationsproducten des essigsäuren Kalks zuerst bemerkten, aber auch nach MARCHAND überall da, wo Aceton gebildet wird bei hoher Temperatur und gegen das Ende der Operation vorkommenden Körper. Von Aceton kann derselbe nicht gut durch Destillation getrennt werden, wenn man aber dumasinhaltigen Essiggeist mit Schwefelsäure mischt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Kalk oder Baryt sättigt, so scheiden sich auf der Oberfläche ölige Tropfen von Dumasin aus, welche sich durch Destillation reinigen lassen. Es ist eine farblose Flüssigkeit von Harzgeruch, welche bei 120° kocht. Spec. Gew. des Dampfes 5,204. Besteht aus 78,8 C, 10,5 H, 10,7 O = $C_{10} H_{16} O$, ist also dem Kampfer isomerisch.

Metaceton hat FREMY eine Flüssigkeit genannt, die sich neben Aceton bei Destillation von Zucker, Stärke und Gummi mit Kalk bildet. Sie ist farblos, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Aceton löslich, kocht bei 84° . Sie besteht aus 73,6 C, 10,0 H, 16,4 O = $C_6 H_{10} O$, ist also wie Oenylxyd zusammengesetzt.

5) Ueber Alkarsin, Alkargen und Hydrarsin.

[Die von CADET entdeckte, durch Destillation von essigsäurem Kali mit arseniger Säure entstehende brennbare Flüssigkeit ist schon lange als Cadetsche Flüssigkeit bekannt. BUNSEN hat die Flüssigkeit näher untersucht. Wir geben die Resultate an, ohne uns in das kleine Detail der mit der ausserordentlichsten Vorsicht und eigentlich nur im Freien völlig gefahrlos auszuführenden Processen einzulassen. Destillirt man gleiche Theile essigsäures Kali und arsenige Säure, so erhält man in der Vorlage eine Schicht metallisches Arsen, eine braune ölige Schicht und eine wässrige, hauptsächlich Essigsäure und Aceton enthaltende. Nur durch letztere wird die vorige vor der Entzündung geschützt, sie muss daher unter ganz beson-

dem Vorsichtsregeln herausgenommen, mehrmals mit kaltem und luftfreiem Wasser gewaschen, in kaltem, luftfreiem Alkohol gelöst, durch Wasser gefällt und in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas über Aetzkali oder Aetzbaryt (in einem eigenthümlichen Apparate) rectificirt werden. Das Produkt heisst Alkarsin — Das Alkarsin ist farblos, wasserhell, von einem spec. Gew. = 1.46, unangenehmem, reizendem Geruch, der lange haftet und ähnlichem Geschmack. Es juckt auf der Haut, wirkt sehr giftig und die Dämpfe greifen die Luft an; es kocht bei 150°, das spec. Gew. des Dampfes ist 6,5. Ueber 195° zersetzt es sich. Ueber — 23° wird es krystallinisch. An der Luft raucht es stark, entzündet sich fast augenblicklich von selbst und verbrennt zu Kohlensäure, Wasser und arseniger Säure. In starker Kälte oder unter Wasser absorbirt es den Sauerstoff langsamer und dann bilden sich zwei neue Verbindungen, eine flüchtige, sehr übelriechende und nicht weiter untersuchte (Hydrarsin) und das weiterhin zu beschreibende krystallinische Akargen. In Wasser löst es sich nicht, leicht in Alkohol und Aether. Phosphor und Schwefel werden unverändert gelöst; in Chlorgas verbrennt das Alkarsin zu Sa'zsäure und Chlorarsen; Jod löst sich auf und giebt weisse in Jodüberschuss lösliche Krystalle; Brom erhitzt sich stark und bildet eine braune flockige Substanz. Kalium explodirt in der Hitze mit Alkarsin; Aetzkali wird mit brauner Farbe gelöst; Quecksilberoxyd wird reducirt; Sublimat wird in eine weisse Masse verwandelt, welche aus Calomel und einer löslichen, seidenglänzenden, schuppigen Substanz besteht. Mit rauchender Salpetersäure explodirt das Alkarsin ebenfalls. Mit den Wasserstoffsäuren bilden sich in der Wärme unter Wasserbildung flüchtige, übelriechende Flüssigkeiten. Die Chlorverbindung ist schwerer als Wasser, kocht über 100°, wo sich auch die Dämpfe von selbst entzünden, erstarrt nicht bei — 40°, verwandelt sich aber an der Luft allmählig in schöne Krystalle. Sie ist in Wasser und Alkohol löslich; ihre salpetersaure Lösung wird von salpetersaurem Silber gefällt; die wässrige Lösung giebt mit Sublimat einen schuppigen Niederschlag, der sich durch Kochen mit Wasser in Calomel und einen flüchtigen Stoff zersetzt; mit alkoholischer Kalilösung zerfällt sie in Chlorkalium, arsenigsaures Kali und einen ganz entsetzlich riechenden, flüchtigen, chlorfreien Körper (Hydrarsin?). — Das Alkarsin besteht nach übereinstimmenden Analysen von BUNSEN und DUMAS aus 21,65 C, 5,34 H, 73,01 As = $C_4 H_{12} As_2$ d. h. Alkohol, der Arsen statt des Sauerstoffs enthält. BERZELIUS giebt jedoch an, BUNSEN habe durch neuere Versuche 7,6 p. C. Sauerstoff (die vom Arsen abzuziehen sind) gefunden, wodurch die Formel $C_4 H_{10} As_2 + Aq$ werden würde. Die Chlorverbindung (Chlorarsin) ist = $C_4 H_{10} As_2 + H_2 Cl_2$.

Unter Wasser verwandelt sich das Alkarsin, wie schon gesagt, allmählig in eine krystallinische Substanz, von welcher man die Flüssigkeit

abgiesst, sie dann in kaltem Wasser auflöst, wobei arsenige Säure zurückbleibt, die Lösung filtrirt, concentrirt, nach dem Erkalten wieder in sehr wenig kochendem absolutem Alkohol auflöst, krystallisiren lässt, die Krystalle mit eiskaltem Wasser wäscht und dann noch durch Vermischen mit Eisenoxydhydrat, Wiederauflösen in Alkohol und Krystallisiren von den letzten Resten arseniger Säure reinigt. Das Alkargen bildet glänzende, farblose, rhombische Prismen, ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei 200° (erstarrt bei 90° krystallinisch), zersetzt sich bei 230°, zerfließt an feuchter Luft, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, weniger in Alkohol und Aether. Von Säuren wird es kaum verändert, selbst von Salpetersäure und Königswasser nur unvollständig zersetzt. Mit Alkalien, Erden, Kupfer- und Eisenoxyd bildet es lösliche, extractähnliche Verbindungen. Es besteht aus 16,97 C, 4,88 H, 50,72 As, 27,43 O = $C_4 H_{14} As_2 O_5$. Das Alkargen ist nicht giftig.]

Capitel III.

Von der bei der trocknen Destillation entwickelten Gasen.

[Die sich bei der trocknen Destillation entwickelnden Gase sind im Allgemeinen Kohlensäure, Kohlenoxydgas, ölbildendes Gas, Kohlenwasserstoff im Minimo, Wasserstoff, wozu bei stickstoffhaltigen Körpern noch Antheile von Stickstoff, bei schwefelhaltigen von Schwefelwasserstoff kommen. Von den in dem Gase aufgelösten, aber durch Erkältung oder wenigstens durch starken Druck condensirbaren flüchtigen Kohlenwasserstoffen (welche bereits beschrieben wurden und namentlich aus Oel in grosser Menge erhalten werden), so wie etwa von dem vorhandenen Ammoniaksalzen wird hierbei abstrahirt, obgleich bei Benutzung der entwickelten Gase zur Beleuchtung sehr auf diese Beimengungen Rücksicht genommen werden muss. Jene Gase werden nur je nach der Zusammensetzung des zu zersetzenden Körpers und je nach der Temperatur in verschiedenen Verhältnissen entwickelt. Der Einfluss der Zusammensetzung bedarf keines Beweises; den Einfluss der Temperatur anlangend, so erinnere man sich, dass Kohlensäure in hoher Temperatur von Kohle zu Kohlenoxyd reducirt, ölbildendes Gas aber in Kohle und Kohlenwasserstoff oder Wasserstoff zersetzt wird. Oelbildendes Gas und Kohlensäure gehören daher mehr gelinderen Temperaturen und dem Anfange der Operation an. — Man wendet bekanntlich die durch trockne Destillation entwickelten Gasmenge als Beleuchtungsmittel an. Die Leuchtkraft wird gewöhnlich als allein abhängig von der Menge des ölbildenden Gases angesehen, daher man auch vorzugsweise die aus Steinkohlen, Oel und Harz entwickelten Gase anwendet, auch die Güte eines Leuchtgases namentlich nach der

Grösse des Antheils bemisst, der bei Verbindung mit Chlorgas verschwindet. Indessen hat doch neulich SELIGUES gezeigt, dass gewisse Gemenge von Wasserstoff, Kohlenoxyd und ölbildendem Gase stärker leuchten, als reines ölbildendes Gas und es ist lange bekannt, dass die erwähnten flüchtigen Kohlenwasserstoffe die Leuchtkraft beträchtlich vermehren. — Vor der Benutzung wird das Leuchtgas durch verschiedene Condensations- (und Refrigerations-) Vorrichtungen, und wenn Ammoniak und Schwefelwasserstoff da ist, durch Kalkmilch von den Beimengungen gereinigt. Aber auch des gereinigten Leuchtgases Zusammensetzung variirt sehr, daher sich etwas Allgemeines darüber nicht bestimmen lässt]

Capitel IV.

Von der Kohle.

[Der Rückstand einer jeden trocknen Destillation besteht wesentlich aus Kohle (deren Eigenschaften aus der anorganischen Chemie bekannt sind), welche bei unschmelzbaren Körpern die Gestalt des Körpers im Allgemeinen beibehält, bei schmelzbaren aber eine blasige aufgetriebene, glänzende Masse bildet. Als Mittelglied ist die wenig poröse, aber glänzende Kohle als unschmelzbarer, aber mit schmelzbaren Stoffen (Harz, Fett u. u. w.) durchdrungener Körper anzusehen. Durch sehr starkes Glühen in verschlossenen Räumen wird die Kohle grauer, glänzender und ganz dem Graphit ähnlich, weil sie dann noch eine kleine Menge zurückgehaltenen Wasserstoffs abgibt. Natürlich finden auch hier eine Menge specielle, zum Theil von der Natur und Quantität der fixen Aschenbestandtheile abhängige Unterschiede Statt. Im Grossen wendet man an die Holzkohlen und die Kohlen der Steinkohlen — Coaks genannt. Aber bei der Darstellung im Grossen, deren verschiedene Methoden sämmtlich auf möglichste Vermeidung des Lufteinflusses, bei gleichzeitiger grösster Oekonomie, hinarbeiten, wird natürlich weder die ganze mögliche Ausbeute, noch auch ganz reine Kohle erhalten. Die öligen Produkte u. s. w. geben dabei Nebennutzungen. Die bekannte Eigenschaft der Holzkohle Riechstoffe, Farbstoffe u. s. w., selbst manche Metalloxyde in ihren Poren zu condensiren oder resp. aus ihren Lösungen zu fällen *), wovon so vielfache Anwendung gemacht wird, scheint zum Theil von solcher Verunreinigung abzuhängen, wenigstens geht sie durch sehr starkes Ausglühen, bis die Kohle grauschwarz wird, verloren. Ungeglühte Kohlen leiten die Electricität nicht und die Wärme nur schlecht.]

*) Wobei auch eine Art von Wahl nach Verwandtschaftsgraden Statt zu finden scheint. Anm. des Uebers.

C a p i t e l V.

Von der Verbrennung und ihren Produkten.

[Es bedarf keines besondern Erweises, dass die Produkte der vollständigen Verbrennung eines stickstofffreien Pflanzenstoffs in sauerstoffhaltiger Luft nur Kohlensäure und Wasser sein können. Die unter den gewöhnlichen Umständen Statt findende Verbrennung ist aber weit entfernt, eine vollständige zu sein, da die Temperatur und der Luftwechsel selten bedeutend genug sind, um die gas- und dampfförmigen Produkte, welche sich durch die Hitze aus den noch nicht wirklich brennenden Theilen des Körpers entwickeln, schnell genug zu verbrennen, ehe sie unter die erforderliche Temperatur abgekühlt werden. Die Flamme selbst, als körperliche Erscheinung, beruht aber nur auf der Entwicklung solcher dampfförmiger, mit mechanisch fortgerissenen vermengter, Theile, welche, so lange sie noch die erforderliche Temperatur haben, in Berührung mit der Luft ins Glühen gerathen und eine Art von Mantel um den brennenden Körper bilden, innerhalb dessen keine Verbrennung mehr Statt findet, weil nur entsauerstoffte Luft hineingelangt; darauf beruht die bekannte Struktur der Flamme. Je vollständiger nun an der Oberfläche dieses Mantels der Luftwechsel und je energischer in dessen Folge der chemische Process, je höher die Temperatur ist, desto weniger von diesen flüchtigen Theilen werden unverbrannt entweichen, sich an der Luft bis zum Sichtbarwerden abkühlen und Rauch bilden. Der Rauch besteht also aus Wasserdampf, condensirbaren Produkten der trocknen Destillation und, je nach der Natur des brennenden Körpers, aus mehr oder weniger fein zertheilter Kohle, da der Wasserstoff immer vorzugsweise verbrannt wird. Condensirt sich der Rauch an kalten Körpern, so bildet er Russ, einen Absatz, welcher aus Kohle, Brandharz, Brandextract und mechanisch fortgerissenen Aschenbestandtheilen besteht und sich bei sehr harzigen und öligen Stoffen sehr der reinen Kohle nähert (Kienruss, Lampenruss). Der Russ von Holz ist dagegen seiner Hauptmasse nach Brandextract und Brandharz, dessen Säure durch die Aschenbestandtheile gesättigt, und welches zum Theil auf die früher angegebene Art luminaartig verändert ist. Wasser löst fast die Hälfte des Russes auf, aus der Lösung fällt Essigsäure ein saures Brandharz, aus welchem BRACONNOT einen besondern Stoff, Asbolin, isolirt haben will, indem er es wiederholt mit Wasser behandelte, das Ungelöste allemal absonderte, zuletzt die Lösung eindampfte und mit Aether auszog, welcher bei Verdampfung ein scharfes, gelbes, leichtes, schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Oelen lösliches Oel zurückließ. — Leicht verbrennliche Substanzen entwickeln

nicht immer bei der Verbrennung so viel Hitze, um alle harzigen und öligen Produkte verflüchtigen zu können. Sie hinterlassen dann, namentlich bei gewisser Leitung des Verbrennungsprocesses eine mit Brandharz und Brandöl reichlich geschwängerte leichte Kohle. Ein solcher Rückstand ist die hier und da zu äussern medicinischen Anwendungen sehr empfohlene, aus Papier erhaltene Pyrothonide, deren Wirkung nur auf dem scharfen Brandharz und Brandöl beruht. — Nach der Verbrennung bleibt in der Regel zuerst eine Kohle, welche bei anhaltender Erhitzung an der Luft vollends verglimmt; der letzte Rückstand enthält dann die anorganischen fixen Bestandtheile des Pflanzenstoffs und heisst Asche. In der Asche kommen fast allgemein vor, als Basen: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und Manganoxyd; als Säuren: Kieselsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor. Die Hauptmasse pflegen kohlenaurer Kalk, Chlornatrium, zuweilen Chlorkalium, kohlenaurer Natron und kohlenaurer Kali zu bilden; diess richtet sich natürlich nach den in den Pflanzen enthaltenen Salzen, wobei zu bemerken ist, dass Salze mit organischen Säuren bei der Verbrennung in kohlenaurer verwandelt werden, vielleicht auch in der Hitze andere Veränderungen mit den Salzen vorgehen. Von der Asche wird namentlich dann Anwendung gemacht, wenn sie viel kohlenaurer Kali wie z. B. die Asche der meisten Hölzer, oder viel kohlenaurer Natron, wie die Asche der Salzpflanzen und Seetange enthält. Man laugt sie dann mit Wasser aus und nennt die Gesamtmasse der löslichen Salze im ersten Falle Potasche, im zweiten Soda, in welchen Produkten indessen das reine kohlenaurer Alkali oft nur wenige Procente beträgt. Die Aschenmenge, welche verschiedene Pflanzentheile beim Verbrennen liefern, ist äusserst verschieden, man ist auch noch keineswegs über die Rolle, welche die anorganischen Salze in der Oekonomie der Pflanzen spielen, aufs Reine, wie sich aus der folgenden Abtheilung ergeben wird.]