

Ueber einige Producte der Zersetzung organischer Verbindungen durch trockene Destillation.

Welche Producte die organischen Verbindungen bei ihrer Zersetzung durch trockene Destillation liefern, ist S. 436 ff. im *Allgemeinen* angeführt worden. Einige von diesen, wie namentlich den Holzgeist und Brenzessiggeist, Flüssigkeiten, die durch ihre Analogie mit dem Alkohol so höchst merkwürdig sind, haben wir bereits betrachtet. Ebenso ist (S. 1032.) von den Brenzsäuren die Rede gewesen, welche bei der trockenen Destillation organischer Säuren sich erzeugen, und einige derselben wurden wegen ihres grösseren Interesses specieller betrachtet. In Beziehung auf die Erzeugung von brenzlichen Oelen und harzartigen Substanzen bei der trockenen Destillation organischer Verbindungen ist zu bemerken, dass im Anfang der Destillation ein farbloses, dünnflüssiges, später ein immer mehr gefärbtes, gelbes, zuletzt schwarzes Oel übergeht, dass das Oel immer dickflüssiger und zuletzt so dickflüssig wird, dass es beim Erkalten erstarrt. Dieses pechartige Oel löst sich in dem zuerst übergegangenen dünnflüssigen Oel auf, und die ganze ölartige Masse, welche übergeht, ist eine Auflösung von harzartigen Substanzen in brenzlichen Oelen, welche letztere sich von den Harzen durch Destillation mit Wasser trennen lassen. Berzelius nennt die ganze ölartige Masse, die mithin den natürlichen Balsamen (vergl. S. 1428.) analog ist, *brenzliches Oel*, die durch Destillation mit Wasser davon abgeschiedenen Oele *Brandöle*, und die zurückbleibenden Harze *Brandharze*. Die Beschaffenheit der Brandöle und Brandharze ist nach den Stoffen, aus denen sie erhalten, und nach der Temperatur, bei welcher sie erzeugt werden, verschieden; übrigens sind wohl die meisten dieser Substanzen in reinem Zustand noch nicht gekannt, und manche Verschiedenheiten, die man zwischen

denselben bemerkt, rühren offenbar von verschiedenen Beimengungen her. Es wurde schon oben S. 436. angeführt, dass der widrige Geruch dieser Oele einer öligen Säure, der *Brandsäure*, zugeschrieben wird; aber auch diese sogenannte Brandsäure zeigt Verschiedenheiten; ihre saure Natur und ihre Eigenthümlichkeit überhaupt ist noch nicht hinreichend erwiesen, und an dem Geruch dieser Destillationsproducte hat jedenfalls das Kreosot einen Hauptantheil. Der Name brenzliches Oel oder Brandöl bezeichnet eine durch trockene Destillation erzeugte, den flüchtigen Oelen analoge Substanz, die entweder schon bei gewöhnlicher oder erst bei höherer Temperatur tropfbarflüssig ist; er muss als Geschlechtsname gebraucht werden und darf keine einzelne Substanz bezeichnen.

Ich werde nun diejenigen Brandöle beschreiben, welche gut charakterisirt und als reine, selbstständige Verbindungen zu betrachten sind; die Kenntniss derselben verdanken wir vorzüglich den Untersuchungen von Faraday und Reichenbach.

Brandöle, welche aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen.

Dass der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff eine unzählige Mannigfaltigkeit von Verbindungen eingehen könne, ist schon S. 190 und S. 1394. erwähnt worden. Wir haben diese Verbindungen, sofern sie als ölbildendes Gas, Sumpfluft, flüssiges und festes Aetherin, so wie in der Form von flüchtigen Oelen auftreten, bereits ausführlicher betrachtet und gesehen, dass zwei oder mehrere solcher Verbindungen, bei vollkommen gleicher elementarer Zusammensetzung, wie z. B. ölbildendes Gas, flüssiges und festes Aetherin und das Stearopten des Rosenöls, dennoch wesentlich verschieden seyn können, sofern, wie es scheint, die beiden Elemente, aus welchen die Verbindung besteht, in gasförmigem Zustand gedacht, bei ihrer Vereinigung sich mehr oder weniger stark ver-

dichten. Es bleiben uns jetzt noch diejenigen öartigen Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu betrachten übrig, welche bei der trockenen Destillation organischer Verbindungen erzeugt werden.

1) *Brandöle aus dem Oelgas.*

Wenn fette Oele durch bis zum dunklen Rothglühen erhitzte Röhren getrieben werden, so erzeugt sich daraus eine grosse Menge ölbildendes Gas, dem verschiedene andere dampfförmige Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff beigemischt sind. Letztere verdichten sich zu einer tropfbaren Flüssigkeit, wenn das Gas sehr stark zusammengedrückt wird. Diese Flüssigkeit, die schon bei $+15^{\circ}.5$ zu sieden anfängt, deren Siedpunkt aber beständig, zuletzt bis auf $+120^{\circ}$ steigt, ist ein Gemeng verschiedener, einander ähnlicher, aber in Absicht auf Verflüchtbarkeit sehr verschiedener, öartiger Kohlenwasserstoffverbindungen (Brandöle), von denen Faraday folgende 3 isolirt hat.

a) *Einfach-Kohlenwasserstoff.* Dieser ist die flüchtigste der drei Verbindungen, welche bei der Wärme der Hand überdestillirt und bei -18° verdichtet wird. Der Einfach-Kohlenwasserstoff kocht unter 0° und ist schon bei 0° gasförmig. Specif. Gewicht = 0.627 bei $+12^{\circ}$; er ist mithin die leichteste aller bekannten tropfbaren Flüssigkeiten. Spec. Gew. seines Gases zwischen 1.858 und 1.926. 1 Maass seines Gases erfordert zur vollständigen Verbrennung 6 Maasse Sauerstoffgas, von welchen vier zur Bildung von 4 Maassen kohlensaurem Gas, zwei zur Bildung von Wasser verwandt werden. Hieraus folgt, dass 2 Maasse Kohlenstoffdampf (sofern 1 Maass kohlensaures Gas $\frac{1}{2}$ Maass Kohlenstoffdampf enthält) sich mit 4 Maassen Wasserstoffgas (da 2 Maasse Sauerstoffgas mit 4 Maassen Wasserstoffgas zu Wasser sich verbinden) zu einem Maass dieses gasförmigen Kohlenwasserstoffs verdichten, denn in dieser Voraussetzung erhält

man für das spec. Gewicht desselben die Zahl 1.96078, welche von 1.926 wenig verschieden ist. Die procentische Zusammensetzung dieser Kohlenwasserstoffverbindung ist dieselbe, wie die des durch Druck nicht condensirbaren ölbildenden Gases, aber es findet zwischen beiden Verbindungen die merkwürdige Verschiedenheit statt, dass bei der Erzeugung des ölbildenden Gases aus Kohlenstoffdampf und Wasserstoffgas diese nur eine halb so grosse Verdichtung erleiden.

$$2 \times 0.84279 + 4 \times 0.06880 = 1.96078 = \text{spec. Gew. des Brandöls.}$$

$$1 \times 0.84279 + 2 \times 0.06880 = 0.98039 = \text{spec. Gew. des ölbildenden Gases.}$$

Wenn daher in der atomistischen Volumenstheorie das ölbildende Gas durch CH^2 — *Halbkohlenwasserstoff* — bezeichnet wird, so muss dagegen die Bezeichnung für dieses Brandöl C^2H^4 seyn. Wie das ölbildende Gas, verbindet sich dieses Brandölgas mit einem gleichen Maass Chlorgas und bildet eine farblose, ätherartige Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser, aber mit dem oben (S. 1327.) beschriebenen Chloräther nicht identisch seyn kann, sofern 1 Maass Brandölgas, welches mit 1 Maass Chlor sich verbindet, doppelt so viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, als 1 Maass ölbildendes Gas, welches mit 1 Maass Chlorgas jenen Aether erzeugt. Im Sonnenlicht wird zwar der vom Brandölgas gebildete Aether ebenfalls unter Bildung von Salzsäure langsam zersetzt, wenn er in Chlorgas gebracht wird, es bildet sich aber kein Chlorkohlenstoff, sondern eine dreifache Verbindung von Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff.

b) *Doppeltkohlenwasserstoff* (Mitscherlich's Benzol) C^2H^4 . Wird die durch Zusammendrückung des Oelgases erhaltene Flüssigkeit destillirt, so bleibt der Siedpunkt derselben am längsten zwischen $+80^\circ$ und $+87^\circ$ unverändert. Das Product der Destillation wird, wenn der Siedpunkt ungefähr bei $+85^\circ$ statt findet, für sich aufgesammelt und bis

— 18° abgekühlt. Es bilden sich Krystalle, die durch Auspressen, wiederholtes Schmelzen, Abkühlen und Auspressen u. s. f. von dem nicht erstarrenden Theil der Flüssigkeit befreit werden und den Doppelkohlenwasserstoff darstellen. — Dieselbe Substanz erhält man beim Erhitzen von Benzoësäure mit Kalkhydrat (vergl. S. 1013.); Mitscherlich hat sie *Benzin* genannt.

Der Doppelkohlenwasserstoff ist eine feste, durchsichtige oder weisse, harte, spröde, pulverige Substanz, von eigenthümlichem Geruch, die bei + 5°.5 (nach Mitscherlich bei + 7°) schmilzt, aber erst bei 0° wieder fest wird. Spec. Gew. des flüssigen bei + 15° = 0.85, des festen = 0.956. Siedet in Glas bei + 85°.5 (nach M. bei 86°); spec. Gew. seines Dampfes 2.752 (nach M. 2.77), leitet nicht die Elektrizität. Löst sich sehr wenig in Wasser, das jedoch einen starken Geruch davon annimmt, löst sich aber leicht und in Menge in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Die Auflösung in Alkohol wird durch Wasser gefällt. Brennt mit einer klaren Flamme und vielem Rauch, und verdampft in hinlänglicher Menge in Sauerstoffgas, um dasselbe explodirend zu machen. Verwandelt sich, durch eine glühende Röhre geleitet, unter Absatz von Kohle, in Kohlenwasserstoffgas. Wird der Doppelkohlenwasserstoff in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche gegossen, so findet bei entfernt gehaltenem Sonnenlicht nur eine geringe Einwirkung statt; unter Einwirkung des Sonnenlichts aber bilden sich sogleich dichte Nebel, Salzsäure, eine krystallinische und eine zähe Substanz; diese beiden Substanzen backen zusammen, und lassen sich daher leicht aus dem Gefäss heraus nehmen und mit Wasser reinigen. Werden sie hierauf in Aether gelöst, so krystallisirt die feste, viel weniger lösliche, heraus. Diese hat einen eigenthümlichen Geruch und verflüchtigt sich, aber erst bei höherer Temperatur, unzersetzt. Mit Barythydrat erhitzt, bil-

det sich Chlorbaryum, und eine öartige Substanz geht über. Auch durch Brom wird der Doppelkohlenwasserstoff zersetzt, Jod löst sich etwas in demselben auf, ohne ihn zu zersetzen.

Der Doppelkohlenwasserstoff verbindet sich mit Schwefelsäure zu einer eigenthümlichen, der Aetherschweifelsäure analogen Säure, welche mit Baryt ein lösliches Salz bildet; Mitscherlich nennt sie *Benzinschwefelsäure*. Man erhält sie, wenn man zu rauchender Schwefelsäure so lange kleine Mengen von Doppelkohlenwasserstoff zusetzt, bis sich beim Umschütteln nichts mehr löst. Mit Kupferoxyd bildet sie ein krystallisirbares Salz. Der Doppelkohlenwasserstoff kann zwar als C^2H oder (in der Ansicht, nach welcher das Wasser aus 2 Atom. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff besteht, mithin das Atom des Wasserstoffs auf die Hälfte sich reducirt) als CH betrachtet werden; da jedoch das spec. Gewicht des gasförmigen Doppelkohlenwasserstoffs = 2.77 ist, so muss er in der atomistischen Volumentheorie als C^3H^3 betrachtet werden, denn

$$\begin{array}{r} 3 \times 0.8427 \\ \text{sp. G. des Kohlenstoffdampfs} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 3 \times 0.8427 \\ \text{sp. G. des Kohlenstoffdampfs} \end{array}} \right\} + \begin{array}{r} 3 \times 0.0688 \\ \text{sp. G. des Wasserstoffgases} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 3 \times 0.0688 \\ \text{sp. G. des Wasserstoffgases} \end{array}} \right\} \\ \text{ist} = 2.7345, \text{ d. h. nahe} = 2.77.$$

Mitscherlich hat einige sehr interessante Verbindungen entdeckt, welche entstehen, wenn Schwefelsäure und Salpetersäure auf den Doppelkohlenwasserstoff einwirken. Da diese Verbindungen den Amiden (S. 1037.) analog sind, und da M. den Doppelkohlenwasserstoff *Benzin* nennt, so hat er sie Sulfobenzid, Nitrobenzid, Stickstoffbenzid genannt.

Wie bei der Bildung der Amide Wasserstoff aus dem Ammoniak und Sauerstoff aus der Säure, in dem zur Wasserbildung erforderlichen Verhältniss, ausgeschieden werden, so dass nachher wieder, durch Wasserersetzung, den übriggebliebenen Bestandtheilen des Ammoniaks und der Säure, die das Amid constituirten, der verlorene Wasserstoff und Sauerstoff ersetzt

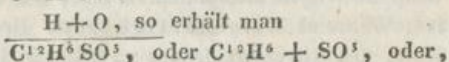
und Ammoniak und Säure regenerirt werden kann, so vereinigen sich Schwefelsäure und Salpetersäure mit dem Benzin zu einer neutralen Verbindung, bei deren Bildung aber 2 Maasse Wasserstoff aus dem Benzin und 1 Maass Sauerstoff aus der Säure, als Wasser, sich ausscheiden. — Durch dieses Verhalten wird mithin eine Analogie zwischen dem Benzin (Doppeltkohlenwasserstoff) und dem Ammoniak hergestellt.

Sulfobenzid. Es wurde schon erwähnt, dass beim Zusammenbringen von Benzin mit Nordhäuser Schwefelsäure Benzinschwefelsäure gebildet wird. Verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich, nebst etwas überschüssigem Benzin, eine sehr geringe Menge (höchstens 2 proc. vom Benzin) einer krystallinischen Substanz aus, welche Sulfobenzid ist. In grösserer Menge (5–6 proc. vom Benzin) erhält man diese Substanz, wenn man Benzin zu wasserfreier Schwefelsäure hinzusetzt. Es tritt dabei keine Zersetzung des Benzins ein, keine Spur schwefeliger Säure wird gebildet; das Sulfobenzid scheidet sich beim Verdünnen der zähen Flüssigkeit mit vielem Wasser aus, und wird durch Abwaschen mit Wasser, Auflösen in Aether und zuletzt durch Destillation gereinigt.

Das Sulfobenzid ist fest, krystallinisch, farblos und geruchlos, schmilzt bei 100° zu einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit, siedet bei einer Temperatur, welche zwischen dem Siedpunkt des Quecksilbers und des Schwefels liegt, löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ist in Alkalien unlöslich, löslich in Säuren, aus denen es durch Wasser gefällt wird, verbindet sich mit Schwefelsäure in der Wärme zu einer eigenthümlichen, von der Benzinschwefelsäure verschiedenen, mit Kupferoxyd ein nicht krystallisirendes Salz bildenden Säure. Von Salpeter und chlorsaurem Kali lässt es sich, ohne zersetzt zu werden, abdestilliren; wird es aber auf diese, stärker erhitzte Salze geworfen, so zersetzt es sich unter Verpuffung. Durch Chlor und Brom wird es nicht bei gewöhnlicher, aber bei höherer Temperatur zersetzt, indem sich Chlorbenzin u. s. f., bildet.

Das Sulfobenzid ist $C^{12}H^6SO^2$.

Addirt man hierzu



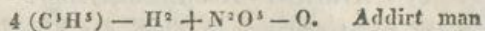
nach der Volumenstheorie, $C^{12}H^{12} + SO^2 = 4(C^3H^3) + SO^2$, d. h. eine Verbindung von 4 At. Benzin mit 1 At. Schwefelsäure, sofern nach der Volumenstheorie 1 At. Benzin $= C^3H^3$ ist.

Nitrobenzid. Reine, auch ziemlich concentrirte Salpetersäure wirkt nicht auf das Benzin ein. Erwärmt man es dagegen mit rauchender Salpetersäure, so findet eine Einwirkung unter Wärmeentwicklung statt, und die sich bildende Verbindung (Nitrobenzid) löst sich in der warmen Salpetersäure, scheidet sich aber beim Erkalten zum Theil wieder, und zwar auf der Oberfläche der Flüssigkeit, da sie leichter als diese ist, aus, sinkt aber beim Verdünnen mit Wasser zu Boden, da sie schwerer als Wasser ist. — Durch Auswaschen mit Wasser und Destillation lässt sich das Nitrobenzid leicht rein erhalten.

Das Nitrobenzid ist eine etwas gelbliche Flüssigkeit von intensiv süßem Geschmack und eigenthümlichem Geruch. Specif. Gew. bei $15^\circ = 1.209$, siedet bei 213° und destillirt unverändert über. Krystallisirt bei 3° in Nadeln. Ist in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss, und in concentrirten Säuren, in der Wärme leichter als in der Kälte, löslich. Mit Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure lässt es sich ohne Zersetzung destilliren, wird aber, mit concentrirter Schwefelsäure stärker erhitzt, unter Entwicklung von schwefliger Säure und starker Färbung der Flüssigkeit zersetzt. Chlor und Brom zersetzen es nur dann, unter Bildung von Chlor- und Brom-Wasserstoffsäure, wenn sie mit dem Dampfe desselben durch eine erhitzte Röhre getrieben werden. Mit Kalium erwärmt, detonirt es sehr heftig. Wässriges Kali wirkt nicht ein; durch eine Auflösung von Kali in Alkohol aber wird es beim Kochen unter Bildung von Stickstoffbenzid zersetzt. Ammoniak ist ohne Wirkung.

Das Nitrobenzid besteht aus 12 Maassen Kohlenstoffdampf, 10 M. Wasserstoffgas, 2 M. Stickgas, 4 M. Sauerstoffgas, welche 28 Maasse sich zu 4 Maassen Nitrobenzidgas verdichten, denn sie wägen zusammen 17.1760, wovon der vierte Theil 4.294 ist, während Mitscherlich durch directen Versuch das spec. Gew. des Nitrobenzidgases $= 4.35$ bis 4.4 gefunden hat. Nach

der Volumenstheorie ist es $C^{12}H^{10}N^2O^4$ oder

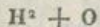
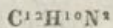


Addirt man dazu $H^2 + O$, so erhält man eine Verbindung von 4 At. Benzin und 1 At. Salpetersäure.

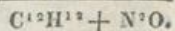
Stickstoffbenzid. Man erhält diese Verbindung auf folgende Weise. Zu einer Auflösung von Kali in Alkohol wird eine Auflösung von Nitrobenzid in Alkohol gesetzt und die Flüssigkeit erwärmt. Es bildet sich ein Kalisatz, welches nicht Salpeter ist, und eine Verbindung, auf welche ein Ueberschuss von Kali nicht weiter einwirkt. Man unterwirft die rothe Auflösung der Destillation, wobei zuletzt eine rothe Substanz übergeht, die beim Erkalten in grossen Krystallen anschießt, welche man zwischen Fliesspapier trocknet und durch Auflösung in Aether und Verdampfen desselben reinigt.

Das Stickstoffbenzid bildet grosse rothe Krystalle. Schmilzt bei 65° , siedet bei 193° und destillirt unzersetzt über. In kochendem Wasser ist es sehr wenig löslich, doch färbt sich das Wasser etwas; in Aether und Alkohol ist es leichtlöslich. In wässerigem Ammoniak, Kali und Salzsäure ist es sehr wenig löslich, löst sich dagegen in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, und wird daraus durch Wasser gefällt. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure wird es unter Entwicklung schwelliger Säure und Ausscheidung von Kohle zersetzt. In Dämpfen durch eine glühende Röhre geleitet, zersetzt es sich, ohne sich zu entzünden oder zu verpuffen. Es besteht aus 12 M. Kohlenstoffdampf, 10 M. Wasserstoffgas und 2 M. Stickgas, ist also nach der Volumenstheorie $C^{12}H^{10}N^2$ (nach der von uns zu Grunde gelegten atomistischen Bezeichnung würde es $C^{12}H^2N$ seyn).

Addirt man zu



so erhält man



N^2O nach der Volumenstheorie ist aber Stickoxydulgas, und man kann sich daher von der Bildung des Stickstoffbenzids die Vorstellung machen, dass Stickstoffoxydul mit Benzin in Verbindung trete, dabei aber das eine Volumen Sauerstoff des Stickstoffoxyduls mit 2 Volum. Wasserstoff des Benzins als Wasser sich ausscheide.

c) *Vierdrittel-Kohlenwasserstoff*. Dieses ist der bei -18° nicht erstarrende Theil der Flüssigkeit, welcher mit dem Doppelkohlenwasserstoff bei der Destillation der durch Zusammendrückung des Oelgases erhaltenen Flüssigkeit bei ungefähr $+85^{\circ}$ überdestillirt (vergl. S. 1663). Dieses Brandöl siedet, wie der Doppelkohlenwasserstoff, bei 85° . 5. Sein sp. Gew. ist bei $+15^{\circ}$. $6 = 0.86$. Spec. Gew. seines Dampfes $= 2.97$ bis 3.03 . Faraday fand dasselbe aus 89.75 proc. Kohlenstoff und 10.25 proc. Wasserstoff zusammengesetzt, was mit C^4H^3 am genauesten übereinstimmt, ungeachtet der Kohlenstoffgehalt nach dieser Formel blos 89.10 proc. beträgt. Da nemlich dieses Brandöl so viel von dem kohlenstoffreicheren Doppelkohlenwasserstoff aufgelöst halten muss, als es bei -18° aufzulösen vermag, so erklärt sich ein Ueberschuss von Kohle sehr natürlich. Zu bemerken ist übrigens, dass das spec. Gew. des Gases dieses Brandöls mit der Voraussetzung, dass es C^4H^3 sey, nicht vereinbar ist, vielmehr dafür spricht, dass es Anderthalbkohlenwasserstoff, $C^{1\frac{1}{2}}H$, oder C^3H^2 , und, nach der Volumenstheorie, Dreiviertelkohlenwasserstoff, C^3H^+ sey.

2) *Naphtalin und Paranaphtalin*.

a) *Naphtalin*. Dieser Kohlenwasserstoff wurde zuerst von Garden bemerkt; es scheint, dass man ihn aus allen organischen, stickstofffreien wie stickstoffhaltigen, Verbindungen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, darstellen könne, wenn man die Producte der trockenen Destillation derselben durch stark glühende Räume, z. B. durch einen weissglühenden Flintenlauf leitet. Reichenbach glaubt, dass eine bedeutend hohe Temperatur eine ganz wesentliche Bedingung der Bildung von Naphtalin sey, denn er erhielt, wenn er Steinkohle, Holztheer, oder thierische Materien bei *gelinder* Wärme destillirte, unter den Producten der Destillation keine Spur von Naphtalin, und man erhält

nach ihm bei der Destillation von Steinkohlentheer, Holztheer oder thierischem Theer nur dann Naphtalin, wenn bei der Bildung dieser Substanzen eine höhere Temperatur eingewirkt hatte, wenn z. B. die Retorte so tief ins Feuer gelegt wurde, dass ein Theil des Halses derselben ins Weissglühen kommen musste, so dass der Fall derselbe ist, wie wenn man die Producte der Destillation durch einen glühenden Flintenlauf getrieben hätte. — Es ist jedoch möglich, dass nicht die *Bildung* des Naphtalins von der hohen Temperatur bedingt ist, sondern dass durch die hohe Temperatur blos die fremden Substanzen zersetzt und auf diese Weise das Naphtalin *isolirt* wird; hiefür spricht die Thatsache, dass etwas alter Steinkohlentheer mehr Naphtalin bei der Destillation liefert, als frisch bereiteter, und dass man weit mehr Naphtalin erhält, wenn man das Destillat mit Chlor behandelt, das wahrscheinlich zersetzend auf eines oder das andere der beigemengten Oele einwirkt.

Darstellung des Naphtalins. 1) Man destillirt (am besten etwas alten) Steinkohlentheer. Zuerst geht ein gelbliches Oel über, welches an der Luft schwarz wird, und aus dem sich, wenn es bis -10° bis 12° erkaltet wird, viel Naphtalin ausscheidet. Das spätere Destillat ist reicher an Naphtalin und erstarrt von selbst. Das dritte Destillat ist schleimig, orangefarben, sehr reich an *Paranaphtalin*, und enthält ausserdem eine schmelzbare, wenig gekannte Substanz von morgenrother Farbe, die man schon früher bei der Destillation des Bernsteins erhalten hatte. — Das erste Destillat wird bei gelinder Wärme umdestillirt, und die letzten Producte besonders aufgesammelt; diese geben beim Abkühlen viel Naphtalin, das man durch zweimaliges Krystallisiren aus Alkohol und Auspressen zwischen Leinwand reinigt. — 2) Man destillirt von 6 Th. Steinkohlentheer 3 Th. ab, leitet durch das Destillat Chlor, wäscht die Flüs-

sigkeit mit Wasser, destillirt und erkaltet das Destillat bis — 10° , wo sich viel Naphtalin ausscheidet.

Das Naphtalin bildet weisse, rhombische oder hexagonale Tafeln, ist sanft und fettig anzufühlen, schwerer als Wasser, von narzissenartigem Geruch, schmilzt bei 79° und siedet bei 212° . Spec. Gew. seines Dampfes = 4.528. Da es aus 5 At. Kohle und 2 At. Wasserstoff, oder aus 5 Maassen Kohlenstoffdampf und 4 Maassen Wasserstoffgas besteht, so erhält man durch Rechnung für das spec. Gew. des Naphtalindampfes 4.490. 5 Maasse Kohlenstoffdampf bilden demnach mit 4 Maassen Wasserstoffgas 1 Maass Naphtalindampf. Seiner geringen Flüchtigkeit ungeachtet, verdampft das Naphtalin doch mit den Wasserdämpfen. In kaltem Wasser löst es sich nicht, in kochendem löst es sich etwas und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen aus. Es löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, in der Wärme in grösserer Menge; auch löst es sich in fetten und flüchtigen Oelen. Alkalien wirken wenig darauf; Säuren dagegen zeigen zum Theil eine sehr merkwürdige Einwirkung. Salpetersäure namentlich zersetzt das Naphtalin und verwandelt es in eine in gelben Nadeln krystallisirende Substanz. Salzsäure, Oxalsäure und Essigsäure lösen es auf und färben sich mehr oder weniger. Schwefelsäure bildet damit Naphtalinschwefelsäure. Durch Chlor und Brom wird es zersetzt. Kalium kann damit, ohne sich zu verändern, geschmolzen werden. Eine höhere Temperatur zeigt wenig Wirkung auf das Naphtalin, man kann dasselbe in einen glühenden Tiegel werfen, ohne dass es sich entzündet oder zersetzt; vielmehr sublimirt es sich. Es lässt sich schwierig entzünden und brennt mit einer stark russenden Flamme. Das Naphtalin besteht aus 5 Atom. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff, C^5H^2 , oder da 5 Maasse Kohlenstoffdampf mit 4 Maassen Wasserstoffgas, 1 Maass Naphtalindampf bilden, nach der atomistischen Volumenstheorie, aus 5 At. Kohlenstoff und 4 At.

Was-

Wasserstoff = C^5H^4 , sofern das spec. Gewicht des Kohlenstoffdampfes = 0.84279 ist. Nimmt man aber, wie Dumas, dieses Gewicht nur = $\frac{1}{2} \times 0.84279 = 0.42139$ (vgl. S. 522.) an, so enthält 1 Maass Naphtalindampf 10 Maasse Kohlenstoffdampf und 4 Maasse Wasserstoffgas, und das Atom des Naphtalins würde bei dieser Voraussetzung, ebenfalls nach der atomistischen Volumenstheorie, $C^{10}H^4$ seyn. Da nun aber das Naphtalin eine ähnliche Rolle spielt, wie das ölbildende Gas, von welchem 4 Atome das Aequivalent eines Atoms einer oxydirten Basis sind, welche 1 At. Sauerstoff enthält (vergl. S. 1261.), so nimmt Dumas an, dass das wirkliche Aequivalent des Naphtalins 4 ($C^{10}H^4$) = $C^{40}H^{16}$ sey.

Die Verbindungen, welche sich bei der Einwirkung von Chlor und Brom und von Schwefelsäure auf Naphtalin bilden, verdienen speciell betrachtet zu werden.

Naphtalin und Chlor oder Brom.

Das Chlor verbindet sich theils mit dem Naphtalin, theils zersetzt es dasselbe auf eine solche Weise, dass entweder die Hälfte, oder der vierte Theil des Wasserstoffs des Naphtalins durch ein gleich grosses Volumen Chlor ersetzt wird, so dass Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor gebildet werden, die weniger Wasserstoff enthalten, als erfordert würde, um mit dem Kohlenstoff Naphtalin zu bilden, und welche Laurent *Chlornaphtalose* und *Chlornaphtalese* genannt hat.

Chlornaphtalin. Man erhält es, wenn man, ohne zu erwärmen, Naphtalin mit Chlor behandelt; überschüssiges Naphtalin und eine ölige Substanz entfernt man durch kalten Aether. Das zurückbleibende Chlornaphtalin lässt sich durch Auflösen in warmem Aether in weissen rhombischen Tafeln erhalten. Es hat einen starken Geruch, schmilzt bei ungefähr 160° , lässt sich nicht ohne Zersetzung überdestilliren, verflüchtigt sich aber

in einer offenen Röhre unzersetzt. Ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol, löslicher in Aether. Siedende Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es. Kali entzieht ihm Salzsäure; Kalium zersetzt es. Es ist C^5H^2Ch .

Chlornaphtalose. Wenn man Chlor auf Naphtalin einwirken lässt, so wird letzteres flüssig und erhitzt sich unter Entwicklung von Salzsäure. Bald wird die Masse fest, und man muss, damit die Einwirkung des Chlors nicht aufhöre, das Product erwärmen und so lange Chlor in die Flüssigkeit strömen lassen, bis keine Salzsäure mehr entwickelt wird. Man erhält so beim Erkalten eine feste Masse (Chlornaphtalose), die man durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol oder Aether reinigt.

Diese Substanz krystallisirt in weissen Nadeln, oder in schiefen, rhombischen Prismen, ist geruch- und geschmacklos, zerreiblich, schmilzt bei 126° , destillirt bei stärkerer Hitze unzersetzt über, brennt, auf einem Streifen Papier erhitzt, mit grüner russender Flamme. Wird weder durch die stärksten Säuren, noch durch Kalihydrat zersetzt, in Berührung mit welchem man sie ohne Zersetzung schmelzen, selbst verflüchtigen kann. Bei dunkler Rothglühhitze wird sie von Kalk unter Bildung von Chlorcalcium und Absatz von Kohle zersetzt. Kalium zersetzt sie unter Lichtentwicklung und Absatz von Kohle. Sie ist C^5HCh . — Auf C^5H^2 wirken Ch^2 ein, es bildet sich C^5HCh und HCh , d. h. Chlornaphtalose und Salzsäure.

Chlornaphtalose. Diese Verbindung erhält man, wenn man das Product der Einwirkung des Chlors auf Naphtalin in derjenigen Periode, in welcher sich Chlornaphtalin aus demselben darstellen lässt, mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol in einem Destillationsapparat gelinde erwärmt, und den überdestillirenden Alkohol öfters zurückgiesst. Zuletzt schlägt man die neue Verbindung durch Wasser in Form eines Oels nieder, das nach einigen

Stunden eine geruchlose, weisse, perglänzende, bei 28° bis 30° schmelzbare, flüchtige, durch Sublimation krystallisirbare, in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Substanz bildet, welche Chlornaphtalese ist. Zu Säuren, Alkalien, Kalium verhält sich diese Substanz wie Chlornaphtalose. Sie scheint $C^5H^{1\frac{1}{2}}Ch^{\frac{1}{2}}$ oder $C^{10}H^3Ch$ zu seyn.

2 At. Naphtalin = $C^{10}H^6 + 2$ Atom. Chlor = 2 Ch bilden
1 At. Chlornaphtalese = $C^{10}H^3Ch + 1$ At. Salzsäure = HCh.

Perchlornaphtalese ist eine Verbindung von Chlornaphtalese mit Chlor, welche man erhält, wenn man Chlornaphtalese bei der gewöhnlichen Temperatur mit Chlor behandelt. Es besteht aus 1 At. Chlornaphtalese und 4 At. Chlor.

Das Chlornaphtalin kann auch als eine Verbindung von Chlornaphtalese mit Salzsäure betrachtet werden, sofern es sich bei seiner Behandlung mit Kali, durch Verlust von HCh, in $C^{10}H^3Ch$ verwandelt.

Das Brom scheint auf das Naphtalin auf eine ähnliche Weise wie das Chlor einzuwirken. Man hat eine dem Chlornaphtalese entsprechende Bromverbindung krystallisirt dargestellt.

Naphtalinschwefelsäure. Mit dem Naphtalin bildet die Schwefelsäure eine der Weinschwefelsäure analoge Verbindung. So wie nemlich 1 At. Weinschwefelsäure, das 1 Atom Baryt z. B. sättigt, eine Verbindung von 2 At. Schwefelsäure, 4 At. ölbildendem Gas und 1 At. Wasser, $2\bar{S} + C^3H^2 + H$ ist (vergl. S. 1261.), so ist 1 At. Naphtalinschwefelsäure eine Verbindung von 2 At. Schwefelsäure und 4 At. Naphtalin, $2\bar{S} + 4 C^5H^2$, welche 4 At. Naphtalin mithin, gerade wie 4 At. ölbildendes Gas, 1 At. Schwefelsäure sättigen, sofern das zweite Atom Schwefelsäure durch das eine Atom Baryt gesättigt wird.

Man erhält die Naphtalinschwefelsäure auf folgende Weise. Man erwärmt gleiche Theile Naphtalin und Vitriolöl gelinde, bis die Masse flüssig wird, und schüttelt $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit

Wasser, welches die Naphtalinschwefelsäure mit Zurücklassung von überschüssigem Naphtalin aufnimmt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit kohlen saurem Baryt gesättigt. Man erhält, neben schwefelsaurem Baryt, zweierlei naphtalinschwefelsaure Salze, die bei, wie es scheint, gleicher procentischer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften besitzen: das eine ist sehr leichtlöslich, das andere schwerlöslich, schlägt sich mit dem schwefelsauren Baryt nieder und wird durch Auslaugen desselben mit siedendem Wasser erhalten. Aus dem leichtlöslichen Barytsalz erhält man die Säure auf die Weise, dass man den Baryt durch die zu seiner Fällung gerade erforderliche Menge von Schwefelsäure niederschlägt, und die filtrirte Flüssigkeit im luftleeren Raum über Vitriolöl abdampft. — Ohne Verlust an Naphtalin erhält man nach *Liebig* und *Wöhler* die Naphtalinschwefelsäure, wenn man zu ihrer Bereitung wasserfreie Schwefelsäure anwendet. Die Masse schmilzt, färbt sich purpurroth und wird zuletzt schwarzgrün. Bei ihrer Auflösung in Wasser scheidet sich kein freies Naphtalin ab; es bildet sich, beim Sättigen mit Baryt, nur wenig schwefelsaurer, sondern hauptsächlich naphtalinschwefelsaurer Baryt.

Die Naphtalinschwefelsäure stellt eine farblose, krystallinische, harte und brüchige Masse dar, die geruchlos ist, sauer und bitter schmeckt, und einen metallischen Nachgeschmack zeigt. Sie schmilzt unter 100° und krystallisirt beim Erkalten. Stärker in einem Destillationsapparat erhitzt, färbt sie sich roth, gibt Wasser und Schwefelsäure; bei noch stärkerer Hitze fängt sie an braun zu werden und entwickelt etwas unverändertes Naphtalin; nachher färbt sie sich schwarz, entwickelt ein wenig schweflige Säure und Naphtalin, aber der bei anfangender Rothglühhitze gebildete kohlige Rückstand enthält noch Naphtalinschwefelsäure, die man durch Wasser ausziehen kann. Beim Zutritt der Luft erhitzt, entflammt sich die krystallisirte Säure und brennt mit russender Flamme.

Sie ist sehr zerfliesslich, löst sich in Wasser nach allen Verhältnissen, und ist auch in Alkohol, Terpenthinöl und Olivenöl löslich.

Ihre Salze sind sämmtlich löslich in Wasser, die meisten lösen sich auch in Alkohol. Sie schmecken bitter, fast metallisch, lassen sich leicht entzünden und brennen mit Flamme. Beim Erhitzen verlieren sie zuerst Krystallwasser, später Naphtalin, zuletzt schwefligsaures und kohlen-saures Gas; es bleibt Kohle, und, je nach der Natur der Basis, ein schwefelsaures Salz oder ein Schwefelmetall zurück. Die meisten dieser Salze lassen sich leicht aus unreiner Naphtalinschwefelsäure darstellen, indem man diese mit der Basis sättigt, abdampft und den Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher das naphtalinschwefelsaure Salz, mit Zurücklassung des schwefelsauren, löst.

Von den zweierlei Salzen, welche der Baryt mit Naphtalinschwefelsäure bildet, war schon die Rede. Das schwerlösliche lässt sich viel leichter als das leichtlösliche in regelmässigen Krystallen erhalten. Das schwerlösliche erhält man in etwas grösserer Menge, wenn man das Naphtalin mit einer grösseren Menge, z. B. mit dem Doppelten seines Volumens Schwefelsäure, bei der höchsten Temperatur, die es, ohne sich zu schwärzen, ertragen kann, erhitzt. Dieses schwerlösliche Salz unterscheidet sich von dem leichtlöslichen auch noch darin, dass es nicht mit Flamme verbrennt, sondern blos wie Zunder verglimmt.

b) *Paranaphtalin.*

Von der Bildung dieser Substanz ist bereits bei dem Naphtalin die Rede gewesen. Das zweite und dritte Destillat des Steinkohlentheers enthält viel Paranaphtalin; weil aber das dritte eine schleimige Materie enthält, welche die Reinigung des Paranaphtalins sehr erschwert, so wählt man zu seiner Darstellung das zweite, indem man es mit Alko-

hol behandelt, welcher das Naphtalin mit Zurücklassung des Paranaphtalins löst. Noch besser ist es, dieses zweite Destillat auf -10° abzukühlen, und die erstarrte und zwischen Leinwand ausgepresste Masse mit Alkohol zu behandeln, welcher Naphtalin und etwas ölige Materie löst, und Paranaphtalin zurücklässt, das man durch wiederholte Destillation sehr rein erhält.

Das Paranaphtalin krystallisirt, schmilzt aber erst bei 190° , während das Naphtalin schon bei 79° schmilzt. Es siedet erst bei 300° (Naphtalin bei 212°); das spec. Gewicht seines Dampfes ist 6.732. Es hat die gleiche procentische Zusammensetzung, wie das Naphtalin, aber der Kohlenstoffdampf und das Wasserstoffgas erleiden eine grössere Verdichtung, wenn sie sich zu Paranaphtalin verbinden, denn 3 Maasse Naphtalindampf wiegen nur so viel, wie 2 Maasse Paranaphtalindampf.

Das Paranaphtalin ist in Wasser unlöslich, und löst sich auch selbst in kochendem Alkohol kaum auf, während sich das Naphtalin in heissem Alkohol in Menge löst. Zum Aether verhält es sich wie zum Alkohol. Sein bestes Lösungsmittel ist Terpenthinöl. Schwefelsäure löst es und färbt sich schmutzig grün. Salpetersäure zersetzt es unter Entwicklung häufiger salpetrigsaurer Dämpfe; es bleibt ein Rückstand, der sich wenigstens theilweise in Nadeln sublimirt.

3) *Idrialin.*

Diese Substanz gehört eigentlich nicht hierher, sofern man nicht behaupten kann, dass sie durch Zersetzung organischer Verbindungen mittelst höherer Temperatur entstanden sey; ich führe sie hier wegen ihrer Analogie mit dem Naphtalin an.

Das Idrialin findet sich in einem braunen, steinkohlenartigen Quecksilbererz (Quecksilberbrandertz) zu Idria. Um es auszuziehen, erhitzt man nach Dumas das zerstoßene

Mineral in einer Retorte, deren beinahe senkrechter Hals in eine lange enge Vorlage führt, während ein Strom kohlenstoffsaures Gas durch die Retorte geleitet wird. Das Mineral kommt in Fluss, siedet, liefert anfangs Quecksilberdämpfe, später Idrialindämpfe in Menge, die in Form von sehr leichten Blättchen sich verdichten. Diese Entwicklung geht bis ans Ende fort, wo die Retorte schmilzt, und es kommen keine Spuren von Wasser, Bitumen oder Oel zum Vorschein. Vom Quecksilber wird das Idrialin durch Auflösung in reinem, kochendem Terpenthinöl befreit; beim Erkalten scheidet es sich fast augenblicklich aus, so dass die Flüssigkeit zu einer Masse geseht. Man presst es zwischen Fliesspapier aus. — Das reine Erz besteht fast ganz aus Idrialin, welches aber, aus einer unbekanntem Ursache, von Flüssigkeiten, die es sonst leicht auflösen, nicht aufgelöst wird. Erst in höheren Temperaturen nehmen Olivenöl, Leinsamenöl, Kreosot, Terpenthinöl (letzteres namentlich im Papinschen Digestor) das Idrialin völlig auf, so dass man dann eine grosse Ausbeute erhält.

Das Idrialin ist in Wasser unauflöslich und löst sich auch sehr wenig in kochendem Alkohol und Aether. Wenn es gleich, wie aus seiner Darstellung sich ergibt, flüchtig ist, so verliert man doch bei dem Versuch, dasselbe zu destilliren, über $\frac{2}{10}$ durch eine erfolgende Zersetzung selbst dann, wenn die Destillation im leeren Raum vorgenommen wird. Charakteristisch für das Idrialin ist sein Verhalten zu Schwefelsäure: diese Säure löst es beim Erhitzen auf und färbt sich schön blau; sie bildet damit eine der Naphthalinschwefelsäure analoge Säure, die *Idrialinschwefelsäure*, deren Kalisatz durch seine schönen, silberglänzenden, hemiprismatischen Krystalle ausgezeichnet ist. Mit Chlor bildet das Idrialin eine feste Verbindung. — Das Idrialin scheint C^3H zu seyn; übrigens konnten die Verhältnisse desselben wegen der Seltenheit des Minerals, in welchem es vor-

kommt, noch nicht hinreichend untersucht werden. Dass es in diesem Mineral fertig gebildet enthalten seyn müsse, ergibt sich theils aus der Leichtigkeit, mit welcher es beim Erhitzen desselben sich entwickelt, theils und besonders daraus, dass man aus dem gepulverten Mineral durch kochendes Terpenthinöl oder Alkohol Idrialin ausziehen kann.

Das Idrialin gehört zu den Substanzen, welche man in der Mineralogie *Bergtalge* nennt. Hierher gehört auch der Bergtalg aus den Braunkohlenlagern bei Uznach in St. Gallen, den Stromeyer *Schererit* genannt hat, und den man früher für natürliches Naphtalin erklärt hatte, von dem er sich aber schon durch seine viel leichtere Schmelzbarkeit (er schmilzt bei 45°) unterscheidet. Dagegen ist der *Schererit* nach Berzelius mit Conybeare's *Hatchetin* identisch.

4) *Naphta*.

Syn. Erdöl, Bergöl, Steinöl, petroleum.

Die natürliche Naphta (nicht zu verwechseln mit den ätherartigen Producten, denen man zum Theil den gleichen Namen gegeben hat) ist höchst wahrscheinlich den Brandölen beizuzählen, denn schon ihr so gewöhnliches Vorkommen in der Nähe von Vulkanen macht es wahrscheinlich, dass sie einer Zersetzung organischer Verbindungen, wie Steinkohlen, durch Feuer ihre Entstehung verdankt. Diese Wahrscheinlichkeit ist durch die Untersuchungen von Hess noch vermehrt worden, welchen zufolge das später anzuführende *Eupion* Reichenbach's, das bei der trockenen Destillation der verschiedenartigsten organischen Substanzen erhalten wird, Naphta zu enthalten scheint. — Die Naphta quillt an mehreren Orten, meistens zugleich mit Wasser, aus der Erde heraus; Asien besonders liefert eine grosse Menge, namentlich die Ufer des caspischen Meeres. Die reinste Naphta findet sich in der Nähe der Stadt *St. Baku* auf der Halbinsel *Absheron* am caspischen Meere, und bei

dem Dorfe *Amiano* in der Nähe von *Parma* in Italien. Diese letztere Naphta ist von *Saussure* untersucht worden, und es ist noch nicht entschieden, ob sie mit allen andern Naphtaarten identisch ist.

Man befreit die Naphta durch Destillation von den in ihr aufgelösten Substanzen; durch dreimalige theilweise Destillation, indem jedesmal nur die ersten Portionen des Destillats aufgesammelt werden, bringt man das spec. Gewicht der Naphta von *Amiano* von 0.836 auf 0.758 bei 19° herab.

Die Naphta ist wasserhell, so flüssig wie Alkohol, fast geschmacklos, von schwachem bituminösem Geruch, von 0.758 spec. Gew., siedet nach *Saussure* bei 85.5°, also genau bei derselben Temperatur, wie der unter den Brandölen des Oelgases S. 1668. aufgeführte Vierdrittelkohlenwasserstoff; das spec. Gew. ihres Dampfes ist = 2.833. Sie besteht aus 3 Maassen Kohlenstoffdampf = 3×0.84279 und 5 Maassen Wasserstoffgas = 5×0.0688 ; wenn daher diese 8 Maasse 1 Maass Naphtadampf bilden, so würde das spec. Gew. dieses Dampfes = 2.8724 seyn. Da nach unseren Voraussetzungen 1 Maass Wasserstoffgas einem halben Atom Wasserstoff entspricht, so ist die Naphta $C^3H^{2\frac{1}{2}}$ oder C^6H^5 .

In der Rothglühhitze zersetzt sich die Naphta in Kohle, kohlehaltiges Wasserstoffgas, und in bituminöses Oel, welches viel festen Kohlenwasserstoff gelöst hält. Sie entzündet sich sehr leicht an der Luft bei Annäherung eines flammenden Körpers, und man benützt bisweilen in Asien die aus der Erde sich entwickelnden Naphtadämpfe, indem man sie anzündet, zum Kochen von Fleisch, Brennen von Kalk u. s. f. Berühmt ist der Feuertempel in der Gegend von *Baku*, aus dem das ewige Feuer, angeblich von keines Menschen Hand angezündet, emporflammt. Säuren und Alkalien zeigen wenig Einwirkung auf die Naphta. Chlor zersetzt sie bei der gewöhnlichen Temperatur in Salzsäure

und eine ölige, weniger brennbare, weniger flüssige und flüchtige Substanz. Wasser löst sie nicht auf; sie schwimmt daher auf Wasser und lässt sich entzünden. — In den *Tigris* ergiessen sich die Naphtaquellen in solcher Menge, dass die Schiffer die auf dem Wasser schwimmende Naphta anzünden, um so einen brennenden Fluss zu erhalten. — Wasserfreier Alkohol, Aether, fette und flüchtige Oele lösen die Naphta in jedem Verhältniss auf. Alkohol von 0.835 löst bei $+ 21^{\circ}$ nur $\frac{1}{7}$ seines Gewichts. Die Naphta löst das Kautschuck theilweise auf, und letzteres scheidet sich beim Verdampfen unverändert wieder aus. Schwefel und Phosphor lösen sich in siedender Naphta und scheiden sich beim Erkalten in Krystallen aus. Kalium oxydirt sich in der Naphta nicht, man bedient sich daher der Naphta zur Aufbewahrung dieses Metalls. Ausserdem wird die Naphta hauptsächlich zur Beleuchtung, bisweilen auch bei der Bereitung von Firnissen angewendet.

Hess hat Untersuchungen über die Naphta von *Baku* angestellt, welche zwar noch manches zu wünschen übrig lassen, doch aber schon jetzt vieles Interesse darbieten. Er fand

1) dass durch noch so oft wiederholte Destillation (wobei man immer die innerhalb gewisser enger Temperaturgrenzen übergehenden Destillate besonders aufsammelt, und wieder einer theilweisen Destillation unterwirft) kein Destillat von fixem Siedpunkt erhalten wird.

2) dass der flüchtigere Theil des Steinöls zwar bei 80° zu sieden anfängt, aber erst bei einer viel höheren Temperatur, ungefähr bei 130° , in eigentliches Kochen kommt;

3) dass die Naphta dieselbe Zusammensetzung hat, wie das ölbildende Gas, wie dieses schon Blanchet und Sell aus ihren Versuchen mit dem leichteren Antheil des Steinöls geschlossen hatten, d. h. dass sie CH oder C^6H^6 ist, während sie nach Saussure und Dumas C^6H^5 seyn soll.

4) Dass bei der Destillation von Theer eine mit der Naphta, was die Zusammensetzung und die meisten übrigen Verhältnisse betrifft, fast ganz übereinkommende Flüssigkeit erhalten wird, die jedoch nicht den starken Geruch der Naphta besitzt.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der S. 1668. angeführte Vierdrittelkohlenwasserstoff nichts Anderes als Naphta ist, da der Siedpunkt bei beiden der gleiche ist; die Verschiedenheiten in den Resultaten der Analysen würden sich nemlich aus einer Beimengung von Doppeltkohlenwasserstoff erklären lassen, der sich von jenem Vierdrittelkohlenwasserstoff nicht vollständig entfernen liess.

5) *Paraffin und Eupion.*

Diese beiden Substanzen, von denen die erstere unterschieden, die letztere wahrscheinlich blos aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, bilden sich bei der trockenen Destillation der verschiedensten organischen Verbindungen sowohl vegetabilischen als thierischen Ursprungs. Bei dieser Destillation bildet sich eine wässrige und eine ölartige Flüssigkeit, aus welcher letzteren Paraffin und Eupion dargestellt werden. Die ölartige Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen: es geht zuerst eine wässrige Flüssigkeit über, auf welcher ein Oel schwimmt; später ein ölartiger Körper, der in dieser Flüssigkeit untersinkt. Man legt, sobald dieser schwere ölartige Körper erscheint, eine andere Vorlage vor, und setzt die Destillation bis zur Verkohlung der Masse in der Retorte fort. Das Destillat kann man nun von Neuem destilliren und diese Operation mehrere male wiederholen, wodurch das Paraffin und Eupion immer freier hervortreten, indem, wie es scheint, die beigemengten andern Brandöle immer mehr durch Verkohlung zerstört werden. Zu dem durch mehrmals wiederholte Destillation des schweren Oels erhaltenen Product wird concentrirte Schwefelsäure oder rauchendes Vitriolöl in kleinen Mengen

nach und nach zugesetzt, bis das Gemenge ganz schwarz und flüssig geworden ist. Unter Wärmeentwicklung erzeugt sich schweflige Säure, und man muss im Ganzen $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ von der ölartigen Flüssigkeit Schwefelsäure zusetzen und bis 100° erhitzen, wenn die Flüssigkeit sich nicht von selbst soweit erhitzt haben sollte. Man lässt dann das Gemenge einen halben Tag oder länger bei einer Temperatur von wenigstens 50° , damit das Paraffin nicht erstarre, ruhig stehen. Nach Verfluss dieser Zeit findet man auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein ganz farbloses Oel, ein Gemeng von Paraffin und Eupion. Man kann es entweder in flüssigem Zustand, oder nachdem es erstarrt ist, abnehmen. Das Erstarre ist Paraffin, durchdrungen von dem flüssigen Eupion. Durch Auspressen zwischen Fliesspapier kann man das Paraffin vom Eupion grösstentheils trennen; am vollständigsten geschieht aber die Trennung durch Alkohol. Man löst beide in kochendem Alkohol auf: beim Erkalten scheidet sich das Paraffin, das in kaltem Alkohol fast unlöslich ist, beinahe vollständig aus, während das Eupion gelöst bleibt und durch Abdampfen des Alkohols erhalten werden kann. Man kann auch beide durch Destillation mit Zusatz von Wasser trennen: sammelt man nur die ersten Portionen des Destillats auf, so sind diese Eupion, frei von Paraffin, da ersteres etwas flüchtiger ist, als letzteres. —

Vegetabilischer Theer, namentlich der Theer von Rothbuchenholz, liefert am meisten Paraffin, und man erhält es daraus am leichtesten; thierischer Theer liefert im Allgemeinen am meisten Eupion; doch erhält man letzteres nach Reichenbach am leichtesten und in grösster Menge aus dem theerartigen Product, welches man bei der trockenen Destillation von Rüböl gewinnt, das zuerst Margarinsäure, dann viel Eupion und zuletzt Paraffin gibt.

Eigenschaften des Paraffins. Weisse, krystallinische, fettig sich anfühlende, geruch- und geschmacklose Substanz, die bei 43° bis 44° zu einer farblosen, durchsichtigen, öl-

tigen Flüssigkeit schmilzt, bei höherer Temperatur siedet und unzersetzt in weissen Dämpfen überdestillirt. Spec. Gew. 0.87. An der Luft bei einer erhöhten Temperatur entzündet, brennt es mit schöner Flamme. Chlor, Schwefelsäure (bei einer Temperatur unter 100°), Salpetersäure, Salzsäure, wässeriges Kali, Kalium u. s. f. zeigen keine Einwirkung auf dasselbe, daher der Name (von *parum affinis*). Im Schmelzen löst es in geringer Menge Schwefel und Phosphor auf. Alkohol wirkt in der Kälte wenig ein. 100 Th. kochender Alkohol lösen 3.45 Th. auf; das Aufgelöste scheidet sich beim Erkalten krystallinisch aus, die alkoholische Lösung reagirt nicht auf Læmus. Vom Aether, Terpenthinöl, Naphta wird es sehr leicht aufgelöst.

Das Paraffin besteht aus 2 Maassen Wasserstoffgas und 1 Maass Kohlenstoffdampf, hat also ganz die gleiche Zusammensetzung, wie ölbildendes Gas oder Aetherin; am meisten Aehnlichkeit hat es mit dem festen Aetherin, von dem es sich jedoch durch seinen viel niedrigeren Schmelzpunkt und geringeres specifisches Gewicht unterscheidet.

Eigenschaften des Eupions (der Name Eupion von *eu* gut, rein, und *πῶν* fett). Durchsichtige, farb-, geruch- und geschmacklose, dünnflüssige Flüssigkeit von 0.74 spec. Gewicht. Ist noch bei -20° flüssig. Scheint keinen fixen Siedpunkt zu haben; nach einer früheren Angabe von Reichenbach sollte es bei 169° , nach einer spätern aber bei nur 47° sieden. Destillirt unverändert und ohne Rückstand über, und besitzt die merkwürdige Eigenschaft, sich von $+19^{\circ}$ bis zu seinem Siedpunkt gerade um $\frac{1}{2}$ seines Volumens bei $+19^{\circ}$ auszudehnen. Auf Papier macht es einen Fettflecken, der durch Verdunstung des Eupions verschwindet. Für sich ist es schwer zu entzünden, brennt aber mittelst eines Dochtes mit klarer Flamme ohne Rauch und Russ. Verändert sich an der Luft nicht. Ist im Wasser ganz unlöslich; wasserfreier Alkohol löst bei $+18^{\circ}$

33 Th. auf, wovon ein grosser Theil sich wieder ausscheidet, wenn die Auflösung bis $+ 8^{\circ}$ abgekühlt wird; auch Aether löst es auf, und es lässt sich mit Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen vermischen. In der Wärme löst es Schwefel, Phosphor und Selen auf, die sich beim Erkalten wieder ausscheiden. Mit Chlor und Brom lässt es sich vermischen, wird aber nicht zersetzt. Selbst concentrirte und kochende Säuren und Alkalien wirken nicht ein. — Das Eupion besteht wahrscheinlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Nach Hess hat es die Zusammensetzung des ölbildenden Gases, und, abgesehen vom Geruch, fast ganz dieselben Eigenschaften wie die Naphta. Paraffin würde sich daher zu Eupion verhalten, wie festes Aetherin zu flüssigem Aetherin, und alle vier Substanzen würden bloss isomere Modificationen des ölbildenden Gases seyn.

Brandöle, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.

Kreosot.

Es ist seit undenklichen Zeiten her bekannt, dass das Fleisch durch Räuchern eine solche Veränderung erleidet, dass es, ohne zu faulen, sehr lange Zeit aufbewahrt werden kann; auch wusste man schon lange her, dass die Holzsäure diese Eigenschaft besitzt. Reichenbach glückte es, diesen mumificirenden Bestandtheil des Rauchs und der Holzsäure isolirt darzustellen, und er nannte ihn daher *Kreosot* (von *κρεας* Fleisch, und *σωζω* ich bewahre).

Der Holzessig von Buchenholz enthält ungefähr $1\frac{1}{2}$ proc., der Theer desselben Holzes aber 20 bis 25 proc. Kreosot. Uebrigens ist das Kreosot in allen Destillationsproducten von Thier- und Pflanzenstoffen enthalten. Seine Darstellung ist zwar kein schwieriger, aber ein sehr langwieriger Process. Reichenbach wandte Holzessig und Theer von Buchen-

holz an; am besten bedient man sich, wegen der grösseren Ausbeute, des letzteren. Krüger will bei Anwendung von Nadelholztheer weniger Schwierigkeiten gefunden haben. Ich führe hier die von Reichenbach angegebene Methode an.

Man destillirt so viel vom Theer ab, bis ungefähr 56 proc. übergegangen sind und unterbricht dann die Destillation; das Destillat besteht gewöhnlich aus 2 Schichten öli-ger Flüssigkeit, zwischen welchen sich eine Schicht sauren Wassers befindet: die untere, schwerere Schicht enthält das Kreosot. Sollte man keine zwei Schichten bekommen haben, so wird das Destillat umdestillirt und das Uebergehende in einzelnen Portionen aufgesammelt. So lange es auf Wasser schwimmt, enthält es Eupion und wird bei Seite gesetzt; sobald es unterzusinken anfängt, enthält es Kreosot, und wird dann besonders aufgesammelt. Sobald ein grauer Dampf sich zeigt, wird die Destillation abgebrochen, weil dann Paraffin überzugehen anfängt.

Dieses im Wasser zu Boden sinkende Oel ist blassgelb, wird an der Luft braun, hat einen unangenehmen Geruch und schmeckt sauer, brennend, süß und bitter zugleich. Man entfernt zuerst die Essigsäure, indem man das Destillat warm mit kohlsaurem Kali vermischt, bis ein neuer Zusatz beim Umschütteln kein Aufbrausen mehr bewirkt. Man giesst das Oel von dem gebildeten essigsauren Kali ab und destillirt es von Neuem in einer gläsernen Retorte mit der Vorsicht, dass es nicht anbrenne. Was zuerst übergeht, ist eupionhaltig, schwimmt auf dem Wasser und wird weggenommen; was im Wasser untersinkt, wird aufgesammelt. Man darf wieder nicht bis zur Trockenheit destilliren.

Das Oel wird jetzt in einer wässerigen Lösung von kaustischem Kali von 1,12 spec. Gew. aufgelöst, wobei viel Wärme sich entwickelt und etwas Eupion, mit andern Oelen gemengt, ungelöst bleibt und eine auf der Flüssigkeit

schwimmende Schicht bildet, die man entfernt. Man giesst die alkalische Lösung in eine offene Schale, und bringt sie langsam zum Sieden. Sie absorbiert rasch eine grosse Menge Sauerstoffgas und wird braun, indem eine fremde beigemengte oxydirbare Materie zersetzt wird. Man schlägt hierauf das Kreosot durch Schwefelsäure nieder, wäscht es mit Wasser aus, löst es von Neuem in kaustischem Kali und erhitzt, schlägt es wieder nieder, und wiederholt dieses so lange, als es noch von kaustischem Kali braun wird. Nach der letzten Ausfällung wird es mit Wasser gewaschen, bis es Lacmus nicht mehr röthet, dann über ganz wenig Kali destillirt und die Destillation abgebrochen, so wie sich der Rückstand in der Retorte zu färben anfängt. Das Destillat ist reines Kreosot; das zuerst übergehende ist etwas wasserhaltig; später, wenn der Siedpunkt auf 203° sich gehoben hat, kommt wasserfreies Kreosot.

Eigenschaften. Das Kreosot ist eine klare, farblose, ölartige Flüssigkeit von durchdringendem, unangenehmem Geruch nach geräuchertem Fleisch, und brennendem, kaustischem Geschmack, sofern die Oberhaut der Zunge desorganisirt wird. Bricht stark das Licht. Spec. Gew. bei $+20^{\circ}$ = 1.037; siedet bei $+203^{\circ}$; wird bei -27° nicht fest. Brennt mit einer stark russenden Flamme, lässt sich aber nur mittelst eines Dochts entzünden. Leitet die Elektrizität nicht. Macht auf Papier einen verschwindenden Fettfleck.

Mit Wasser bildet das Kreosot bei der gewöhnlichen Temperatur zweierlei Verbindungen: die eine ist eine Lösung von 1.25 Th. Kreosot in 100 Th. Wasser, die andere eine Lösung von 10 Th. Wasser in 100 Th. Kreosot. Wenn man daher, bei $+20^{\circ}$, Kreosot mit Wasser schüttelt, so nehmen 100 Th. Wasser 1.25 Th. Kreosot, und 100 Th. des unauflöselichen Kreosots 10 Th. Wasser auf. Bei 100° nimmt das Wasser $4\frac{1}{2}$ Th. Kreosot auf, wovon sich beim Erkalten $3\frac{1}{2}$ Th. ausscheiden. Die wässrige Lösung des Kreo-

Kreosots verhält sich neutral gegen Pflanzenfarben, und ungeachtet das Kreosot mit Säuren und Alkalien mehrfache Verbindungen bildet, so werden diese doch nicht davon neutralisirt. Alkohol, Aether, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, Eupion, Steinöl, mischen sich damit nach allen Verhältnissen. Es hat sehr wenig Neigung, mit Paraffin sich zu verbinden, und löst es nur dann auf, wenn das Paraffin eupionhaltig ist. Harze und färbende Materien lösen sich schon in der Kälte in Kreosot auf. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit roth, bei grösserer Menge schwarz, die Masse verdickt sich, die Säure wird zersetzt und Schwefel ausgeschieden. Die Salpetersäure wirkt lebhaft ein; es entwickeln sich rothe Dämpfe. Verdünnte Säuren lösen ein wenig Kreosot auf; ganz concentrirte Essigsäure mischt sich damit nach allen Verhältnissen; verdünnte löst in der Kälte 6, in der Wärme 10 proc. Kreosot auf. Mit Kali bildet das Kreosot in der Kälte zweierlei Verbindungen: die eine ist wasserfrei, flüssig, ölig; die andere wasserhaltig und krystallisirt in weissen, perlgänzenden Blättchen. Die erstere erhält man entweder durch Auflösen von wasserfreierem Kali in Kreosot, oder durch Zusammenbringen von Kreosot mit geschmolzenem Kalihydrat, wobei das Kreosot wasserfreies Kali auflöst, während wasserhaltiges Kalihydrat abgeschieden wird; die letztere erhält man durch Zusammenbringen von wässrigem Kali mit Kreosot. Natron verhält sich wie Kali. Kalk- und Barythydrat verbinden sich ebenfalls mit Kreosot, und Ammoniak löst es auf. Kupferoxyd löst sich im Kreosot auf, welches sich davon chocoladebraun färbt. Quecksilberoxyd wird davon reducirt, wobei das Kreosot in ein Harz sich umwandelt. — Das Kreosot löst auch mehrere Salze auf; namentlich geht es mit Chlorcalcium eine innige, durch Wärme nicht zersetzbare Verbindung ein, wesswegen man sich dieses Salzes zur Entwässerung des Kreosots nicht bedienen kann. Kalium

oxydirt sich durch Kreosot unter Gasentwicklung; dieses verbindet sich mit dem sich bildenden wasserfreien Kali, kann aber davon abdestillirt werden. Schwefel, Phosphor, Selen lösen sich, zumal in der Wärme, in Kreosot auf. An der Luft verändert sich das Kreosot nicht, wird aber durch oxydirende Substanzen leicht verharzt. Durch Chlor, Brom, Jod wird es gefärbt; Chlor verwandelt es ebenfalls in Harz. Leitet man Kreosot durch eine glühende Röhre, so zersetzt es sich in Kohle, Naphtalin und eine eigene fette Substanz.

Die merkwürdigsten Verhältnisse des Kreosots sind aber folgende. Fleisch erleidet durch Kreosot dieselbe Veränderung, wie durchs Räuchern. Legt man frisches Fleisch in Kreosotlösung, und zieht es nach einer halben oder ganzen Stunde heraus, so fault es nicht mehr, wird nach 8 Tagen hart, färbt sich rothbraun und nimmt den angenehmen Geruch von geräuchertem Fleisch an. Das Kreosot macht den Eiweissstoff und das Blutroth gerinnen; diese Wirkung hat sogleich statt, wenn beide Flüssigkeiten concentrirt sind, bei Verdünnung mit Wasser tritt sie nur allmähig ein. Man hat daher das Kreosot als ein blutstillendes Mittel gepriesen und ihm auch andere höchst auffallende medicinische Wirkungen zugeschrieben. Die Angaben in dieser Beziehung ermangeln jedoch aller Kritik, und die angepriesenen Wirkungen, namentlich die blutstillende, haben sich grösstentheils nicht bestätigt. Die Wirkung des Kreosots auf den Organismus ist allerdings bemerkenswerth: es bringt heftigen Schmerz auf der Zunge hervor und zerstört die Epidermis der Haut; Insekten, Fische kommen schnell in einer Kreosotauflösung um.

Die Zusammensetzung des Kreosots ist noch nicht als richtig ausgemittelt zu betrachten. Eine Analyse stimmt so ziemlich mit der Formel $C^{14}H^9O^2 = C^{14}H^7 + 2H = 7(C^2H) + 2H$, wor-

nach das Kreosot als eine Verbindung von 7 At. Doppelkohlenwasserstoff und 2 At. Wasser betrachtet werden könnte.

2) *Picamar.*

Unter dem Namen Picamar (Theerbitter) führt Reichenbach einen von ihm entdeckten, dem Kreosot analogen Stoff auf. Man erhält das Picamar, wenn man den bei der trocknen Destillation von Laubholz erhaltenen Theer destillirt und den in der letzten Hälfte übergelenden Theil, der ein spec. Gew. zwischen 0.9 und 1.15 hat, besonders auffängt. Dieser wird in seinem 8fachen Gewicht einer kaustischen Kalilauge von 1.15 spec. Gew. aufgelöst, die Flüssigkeit einige Tage lang an einem kühlen Ort stehen gelassen, wobei allmählig Picamar-Kali anschießt, das mehr als die Hälfte der Flüssigkeit anfüllt. Man presst die Krystalle aus, läßt sie mehreremale, durch Wiederauflösung in warmer Kalilauge, umkrystallisiren, zersetzt sie hierauf durch Salzsäure, und destillirt das ausgeschiedene Oel — Picamar — über.

Das Picamar ist ein farbloses, dickfließendes, fettig sich anfühlendes Oel von einem schwachen, nicht unangenehmen Geruch, und brennenden, äusserst bitteren Geschmack. Schon durch den Geschmack ist es hinreichend vom Kreosot unterschieden, welches höchst scharf schmeckt und einen süßen Nachgeschmack zeigt. Nach Reichenbach ist das Picamar das bittere Princip aller empyrevmatischen Producte. Spec. Gew. 1.10. Siedet bei $+270^{\circ}$ und erstarrt nicht bei -16° . Wasser löst kaum $\frac{1}{1000}$, dagegen löst es sich in jedem Verhältniss in Alkohol, ebenso in Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff und Steinöl; in Eupion aber löst es sich (Unterschied vom Kreosot) nicht. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es unverändert aufgelöst und durch Wasser daraus niedergeschlagen; über $+150^{\circ}$ erhitzte Schwefelsäure zersetzt es. Salpetersäure zerstört es, Essigsäure

löst es aber, wie das Kreosot, leicht auf. Mit Kali bildet es, wie das Kreosot, krystallinische Verbindungen, die aber schon aus einer verdünnteren Kalilauge herauskrystallisiren. Uebrigens werden die Alkalien durch Picamar so wenig als durch Kreosot neutralisirt. Das Picamarkali ist in starkem Alkohol fast unlöslich; schwacher löst in der Wärme eine grosse Menge auf, beim Erkalten scheidet es sich in weissen, glänzenden Krystallen aus. Sind diese Krystalle unrein, so nehmen sie allmählig eine braune, oder blaue, bei bedeutender Unreinheit, fast indigblaue Farbe an. In der Siedhitze wird Mennige durch Picamar geschwärzt, während sie durch Kreosot nicht verändert wird. Kalium oxydirt sich in Picamar unter Gasentwicklung. Mittelst eines Dochtes brennt es mit russender Flamme.

Pittakall.

Eine der interessantesten von Reichenbach entdeckten Substanzen ist das durch seine Farbe ausgezeichnete Pittakall, welches die blaue Färbung des unreinen Picamarkalis hervorbringt.

Wenn man in noch unreines, in Alkohol gelöstes Picamar, oder in Theeröl, dem man durch Kalilauge seine freie Säure entzogen hat, einige Tropfen Barytwasser bringt, so wird die farblose Flüssigkeit plötzlich schön hochblau und nach einigen Minuten indigblau gefärbt, indem Pittakall sich niederschlägt, welches in Wasser unlöslich ist, aber längere Zeit fein darin suspendirt bleibt, so dass die Flüssigkeit klar durch das Filter geht. Nach einigen Tagen aber scheidet sich das Blau in dunkelvioletten Flocken ab und die darüber stehende Flüssigkeit wird farblos.

Das entweder in Flocken aus seinen Lösungen niedergeschlagene oder durch Abdampfen derselben erhaltene Pittakall stellt eine dunkelblaue, feste, brüchige, abfärbende, dem Indig ähnliche Masse dar, welche, wie dieser, auf

dem Strich einen kupferfarbigen Metallglanz annimmt, der nach Maassgabe der Reinheit in Goldgelb bis ins reinste Messinggelb sich zieht. Ohne Goldglanz lässt es sich nicht darstellen, und Alles, was man damit benetzt, Porzellan, Glas, Papier, Leinwand, sieht wie vergoldet aus. Das Pittakall ist geruch- und geschmacklos, nicht flüchtig, verkohlt sich in stärkerer Hitze, ohne Geruch nach Ammoniak zu entwickeln, und wird kurz vor dem Verkohlen braun wie Moder. *Es ist in Wasser unlöslich*, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, wird durch Luft und Licht nicht verändert. In etwas verdünnter Schwefelsäure und in Salzsäure löst es sich in der Kälte ohne Zersetzung auf; durch Salpetersäure wird es zersetzt. *Von Essigsäure wird es reichlich aufgenommen*; die saure Auflösung ist morgenroth und wird durch überschüssiges Alkali wieder rein hochblau. Es soll nach Reichenbach noch ein empfindlicheres Reagens auf Säuren und Alkalien seyn, als Lacmus. *In Alkalien ist es unlöslich* und wird von denselben aus seinen Lösungen in Flocken niedergeschlagen, die unter dem Mikroskop als feine Nadeln erscheinen. Von Alkohol, Aether und Eupion wird es nicht gelöst.

Reichenbach hat noch eine andere, wie es scheint dem Paraffin analoge, ölige Substanz entdeckt, die sich in allen Arten von Theer finden soll und die er *Kapnomor* nennt. Sie scheint nach seiner Beschreibung ein Kohlenwasserstoff zu seyn, sofern Kalium sehr wenig darauf wirkt. Ich glaube übrigens hier die Beschreibung der Eigenschaften dieser Substanz, welche bis jetzt kein besonderes Interesse darbietet, so wie die den Geduldigsten ermüdende Darstellungsmethode derselben übergehen zu dürfen.

Zum Schlusse noch einige Bemerkungen über die Producte der trockenen Destillation organischer Verbindungen.

Wir haben gesehen, welche grosse Mannigfaltigkeit meist öartiger Substanzen, deren genauere Kenntniss wir hauptsächlich dem beharrlichen Eifer Reichenbach's ver-

danken, aus dieser Zersetzung hervorgeht, und ohne Zweifel wird sich unsere Kenntniss von diesen Körpern bald so erweitern, dass eine nur einigermaßen vollständige Beschreibung derselben einen dicken Band füllen wird. Bald nach der Publication der wichtigsten Entdeckungen Reichenbach's machte Runge Untersuchungen über denselben Gegenstand bekannt, bei deren Lesung man etwas ganz Anderes vor sich zu haben glaubt, indem Runge die von Reichenbach beschriebenen Substanzen grösstentheils unerwähnt lässt. Runge hat drei Säuren und drei Basen beschrieben, die er aus rectificirtem Steinkohlenöl erhalten haben will; erstere hat er *Karbolsäure*, *Rosolsäure* und *Brunolsäure*, letztere *Kyanol*, *Pyrral* und *Leukol* genannt. Was die Säuren betrifft, so hat es Reichenbach ganz wahrscheinlich gemacht, dass die sogenannte Karbolsäure wesentlich nichts anderes ist als Kreosot. Zwar finden einige Verschiedenheiten statt, wie z. B. die, dass die Karbolsäure, nicht aber das Kreosot, den Thierleim fällt u. s. f.; bei der Schwierigkeit aber, diese Stoffe von andern ihnen oft äusserst hartnäckig anhängenden vollkommen zu isoliren, möchten solche Differenzen noch nicht zur Voraussetzung einer wesentlichen Verschiedenheit berechtigen. Runge's Brunolsäure erklärt Reichenbach für Moder.

Was die Salzbasen betrifft, so würde vor Allem die Frage entstehen, wie sie sich zu den schon vor mehreren Jahren von Unverdorben beschriebenen Salzbasen verhalten, welche dieser aus Hirschhornöl dargestellt hat, deren Existenz aber neuerdings von Reichenbach in Zweifel gezogen worden ist. Ich benütze diese Gelegenheit, Einiges über die Producte der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Substanzen insbesondere, und über die von Unverdorben beschriebenen, in diesen Producten enthaltenen Salzbasen anzuführen.

Trockene Destillation stickstoffhaltiger organischer Verbindungen.

Die von Reichenbach entdeckten Substanzen: Kreosot, Paraffin, Eupion u. s. w. finden sich ebensowohl in dem vegetabilischen als thierischen Theer, und letzterer unterscheidet sich nach ihm von ersterem hauptsächlich nur durch eine grössere Menge von Ammoniak und eine kleinere Menge von Essigsäure, so dass er essigsäures Ammoniak und freies (oder kohlen-säures) Ammoniak, der Holztheer aber essigsäures Ammoniak und freie Essigsäure enthält.

Man hat bis jetzt vorzugsweise die Producte untersucht, welche bei der trockenen Destillation von Hirschhorn und Knochen, d. h. bei der trockenen Destillation der durch Kochen mit Wasser in Leim sich verwandelnden Knorpelsubstanz gebildet werden. Früher wandte man Hirschhorn an, daher die Namen: *Hirschhornsalz*, *Hirschhorngest*, *Hirschhornöl*; später bediente man sich der Knochen, die man zuvor durch Kochen mit Wasser von Markfett befreite, weil die stickstofffreien fetten Substanzen ganz andere Producte, fette Säuren u. s. f., bei der trockenen Destillation liefern. Man erhält bei dieser Destillation ein festes, sublimirtes Salz (*sal cornu cervi*), eine wässrige (*spiritus cornu cervi*), und eine ölige (*oleum cornu cervi*) Flüssigkeit. Das Salz ist kohlen-säures Ammoniak, theils in Verbindung, theils gemengt mit Brandöl; die wässrige Flüssigkeit ist eine Lösung von kohlen-säurem, nebst essigsäurem und etwas hydrothionsäurem Ammoniak, Brandöl, und etwas Brandharz. Die ölige Flüssigkeit nun, die uns hier allein interessirt, und die als Ganzes den Namen *oleum cornu cervi*, deren flüssigerer Theil aber, welcher durch Abdestilliren mit Zusatz von Wasser erhalten wird, den Namen *oleum animale Dippelii* führt, soll nach Unverdorben vier verschiedene ölartige Salzbasen enthalten, die er *Odorin* (von

odor) *Animin* (von animale), *Olanin* (von oleum und animale) und *Ammolin* (von ammoniacum und oleum) genannt hat, und von welchen die drei ersteren aus dem gereinigten Oel (oleum Dippelii), die letzte — Ammolin — blos aus dem nicht rectificirten Brandöl erhalten wird. Diese Salzbasen würden ein grosses Interesse darbieten, wenn bewiesen wäre, dass sie ihre basische Natur nicht einem Ammoniakgehalt verdanken, wenn ferner ausgemacht wäre, ob sie Stickstoff enthalten oder nicht, wenn man wüsste, in welchem Verhältniss ein etwaiger Stickstoffgehalt zu ihrer Sättigungscapacität steht. Dieses alles ist bis jetzt im Dunklen, und ich begnüge mich daher mit einer kurzen Angabe ihrer bis jetzt ausgemittelten Verhältnisse.

Das oleum cornu cervi ist ein 'dickes, braunes, stinkendes Oel. Wird es mit Zusatz von Wasser destillirt, so geht ein farbloses Brandöl (*oleum animale Dippelii*) über, und es bleibt Brandharz zurück. Das überdestillirte Oel ist wasserhell, dünnflüssig, sehr flüchtig, von durchdringendem, widrigem Geruch und brennendem Geschmack. Es ist besonders dadurch ausgezeichnet, dass es unter allen Oelen am leichtesten durch Luft und Licht braun und dickflüssig wird, auch reagirt es alkalisch und theilt dem Wasser diese Reaction mit. Entzündet sich mit rauchender Salpetersäure, wird durch verdünnte in ein Harz verwandelt, löst sich reichlich in wässriger Salzsäure, und wird daraus durch Schwefelsäure und Salpetersäure, die sich mit dem Oel verbinden, als Harz niedergeschlagen. Löst sich in Alkohol. Ueber Kohle abdestillirt, soll sich das Oel an der Luft farblos erhalten.

Odorin, Animin, Olanin.

Das Odorin bildet in Verbindung mit Animin, Olanin und Ammoniak das gereinigte Dippel'sche Oel. Die Trennung der drei zuerst genannten Substanzen gründet sich auf

ihre verschiedene Flüchtigkeit und Löslichkeit in Wasser. Man sättigt das Oel genau mit Salpetersäure, so dass seine alkalische Reaction verschwindet, giesst hierauf das Oel ab, und destillirt es im Wasserbade, jedoch ohne Zusatz von Wasser. So lange ein Tropfen des Destillats im Wasser sich löst, ohne dass dieses sich trübt, fängt man das Destillat besonders auf; es ist reines *Odorin*, welches also zuerst überdestillirt.

Trübt sich das Wasser durch einen Tropfen des Destillats, so wird die Vorlage gewechselt, indem jetzt *Animin*, neben *Odorin* überdestillirt. Man setzt die Destillation fort, bis ungefähr $\frac{1}{8}$ Rückstand in der Retorte bleibt. Das Destillat, welches ein Gemeng von *Odorin* und *Animin* ist, wird mit kleinen Mengen von Wasser geschüttelt, welches *Odorin* mit wenig *Animin* auszieht. Sättigt man diese Flüssigkeit mit Schwefelsäure, dampft ab und zersetzt den Rückstand durch Destillation mit einer Basis, so erhält man daraus das *Odorin*. Das, was nach Behandlung des Gemenges von *Odorin* und *Animin* mit Wasser zurückbleibt, ist *Animin*, welches die Form eines Oels hat.

Der $\frac{1}{26}$ des Ganzen betragende Rückstand in der Retorte enthält *Olanin*, noch gemengt mit *Animin*. Man schüttelt denselben fünfmal nach einander mit dem Fünffachen seines Gewichts Wasser, welches das *Animin* mit Zurücklassung des *Olanins* aufnimmt.

Eigenschaften des Odorins. Farblose, öartige Flüssigkeit, etwas leichter und dickflüssiger als Wasser, bei -25° noch nicht erstarrend, von eigenthümlichem, widrigem, dem des Ammoniaks ähnlichem Geruch und brennendem Geschmack. Reagirt alkalisch auf Lacmus und Veilchensaft. Kocht bei ungefähr 100° und erzeugt mit darüber gehaltenen flüchtigen Säuren, wie Salzsäure, Essigsäure u. s. f. Nebel. Löst sich in Wasser, Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen nach allen Verhältnissen. Löst Harze

auf und wird davon durch Destillation mit Wasser geschieden. Bildet mit verschiedenen organischen extractartigen Materien innige Verbindungen, die nicht durch blosse Destillation mit Wasser, wohl aber durch stärkere Salzbasen getrennt werden.

Mit den Säuren verbindet sich das Odorin zu Salzen und verliert durch diese Verbindung sogleich seinen Geruch. Die Odorinsalze sind ölartige, nicht krystallisirbare Körper, die keinen Geruch nach Odorin zeigen, aber nach Odorin schmecken, sofern dasselbe durch das Alkali des Speichels in Freiheit gesetzt wird. Diese Salze haben sehr wenig Bestand; die neutralen werden leicht durch Verdampfung von Odorin sauer. Die Odorinsalze mit flüchtiger Säure verdampfen als Ganze. Kocht man die wässerige Lösung eines neutralen Odorinsalzes, welches eine fixere Säure enthält, mit Wasser, so verwandelt es sich durch Verflüchtigung von Odorin in ein saures Salz; dann findet keine weitere Zersetzung statt, bis die Flüssigkeit Syrupdicke erlangt hat, wo sich nun, weit über 100° , Odorin theils verflüchtigt, theils in *Fuscin* zersetzt. — Durch alle stärkere Salzbasen wird das Odorin aus seiner Verbindung mit Säuren abgeschieden; umgekehrt fällt das Odorin aus einigen neutralen salzsauren Metalloxydsalzen basische Salze. Alle Odorinsalze sind in Wasser, und, nach jedem Verhältniss, in wasserfreiem Alkohol löslich. — Aus dem krystallisirten basisch salzsauren Kupferoxyd-Odorin soll sich nach Unverdorben durch Kali ein von brenzlichem Oel ganz freies Odorin abscheiden lassen.

Eigenschaften des Animins. Farblose, ölartige Flüssigkeit, weniger flüchtig als Odorin, von dem eigenthümlichen Geruch des gereinigten Hirschhornsalzes (dieses Salz ist wohl eine Verbindung von kohlensaurem Ammoniak mit kohlensaurem Animin). Löst sich in 20 Th. kalten Wassers, erfordert aber eine viel grössere Menge heissen Was-

sers zu seiner Lösung, daher seine Lösung in kaltem Wasser beim Erwärmen milchig und beim Erkalten wieder klar wird. Seine wässerige Lösung färbt geröthetes Lacomus violet. Mit Alkohol, Aether und Oelen ist es nach allen Verhältnissen mischbar. Sein Verhalten zu Säuren ist dem des Odorins ähnlich; seine Salze sind wie die Odorinsalze ölartig, aber in Wasser weniger löslich.

Eigenschaften des Olanins. Dicke, ölartige, farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von nicht unangenehem, dem des Animins ähnlichem Geruch; verändert sehr wenig die Farbe der durch Schwefelsäure gerötheten Lacomustinctur. Löst sich sehr wenig in Wasser, aber, nach jedem Verhältniss, in Alkohol und Aether. Wird an der Luft allmählig braun und in Fuscin verwandelt. Es bildet, wie Odorin und Animin, mit schweren Metallsalzen Doppelsalze. Besonders charakteristisch ist sein Verhalten zu Quecksilberchlorid (Sublimat). Versetzt man eine wässerige Sublimatlösung mit reinem Olanin, so entsteht ein gelber, harziger Niederschlag (basisches Doppelsalz), der durch Sieden mit Wasser nicht zersetzt wird, in 1000 Th. kochendem Wasser löslich ist, daraus beim Erkalten krystallinisch niederfällt und in Alkohol unlöslich ist. Die analoge Verbindung, welche sich beim Zusammenbringen von Odorin und Animin mit Sublimatlösung bildet, wird durch Sieden mit Wasser in Sublimat und sich verflüchtigendes Odorin oder Animin zersetzt und ist in Alkohol löslich.

Ammolin.

Es wurde schon erwähnt, dass diese Salzbasis nur aus dem nicht rectificirten Brandöl, aus dem eigentlichen *oleum cornu cervi* erhalten wird. Ich begnüge mich, das Hauptsächlichste, die Darstellung des Ammolins betreffend, anzugeben, wobei im Voraus zu bemerken ist, dass Unverdorben sein Olanin, das doch so gut wie Odorin und Ani-

min in dem Hirschhornöl enthalten seyn muss, hier ganz ignorirt.

Das nicht rectificirte Dippelsche Oel wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, die vom Oel abgegossene Flüssigkeit durch Kochen an der Luft von aufgelöstem Brandöl befreit, welches sich dabei theils verflüchtigt, theils in braunes Brandharz verwandelt. Die braune Flüssigkeit wird mit $\frac{1}{45}$ Salpetersäure vermischt, bis auf $\frac{1}{4}$ Rückstand eingedampft, hierauf mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Natron nicht vollständig gesättigt, und so lange destillirt, als das Destillat nach Odorin und Animin riecht. Der Rückstand in der Retorte enthält schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Ammolin nebst überschüssiger Schwefelsäure, welche man jetzt ganz mit kohlensaurem Natron sättigt; man dampft hierauf ab, wobei kohlensaures Ammoniak weggeht und ein braunes Oel sich abscheidet, bei dessen Destillation Ammolin, Brandöl und Ammoniak übergehen, Fuscin aber in der Retorte bleibt. Durch Kochen mit Wasser wird das Brandöl theils gelöst, theils, nebst Ammoniak, verflüchtigt und reines Ammolin erhalten.

Eigenschaften des Ammolins. Farbloses Oel, schwerer als Wasser, erst bei hoher Temperatur, nahe bei dem Siedpunkt der fetten Oele, siedend, daher wenig mit Wasser sich verflüchtigend; Lacmus sehr stark bläugend. Löst sich in ungefähr 200 kaltem und 40 siedendem Wasser. Ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar und verbindet sich sehr innig mit vielen Harzen und extractiven Materien. Treibt in der Siedhitze aus wässrigem schwefelsaurem und salzsaurem Ammoniak das Ammoniak aus; bildet mit Säuren unkrystallisirbare Salze, aus denen sich beim Kochen mit Ammoniak nur wenig Ammolin abscheidet. Wird durch Chlor in salzsaures Ammoniak, Animin und Fuscin zersetzt.

Fuscin (von *fuscus*, braun).

Diese Substanz bildet sich bei der trockenen Destillation der Knochen und anderer thierischen Stoffe, und, wie schon angeführt wurde, bei der Zersetzung des Olanins und Ammolins. Man erhält sie auf folgende Weise. Nicht rectificirtes Dippelsches Oel wird mit $\frac{1}{8}$ Kalihydrat und 6 Th. Wasser destillirt; die flüchtigen Salzbasen destilliren über, und in der Retorte bleibt eine alkalische Lösung, auf welcher ein zähes Pech schwimmt: erstere enthält Unverdorben's *Thierbrandsäure* verbunden mit Kali, letzteres dessen *Fuscin*. Essigsäure löst einen Theil des Pechs auf; das Aufgelöste wird durch Alkali gefällt, der getrocknete Niederschlag mit wasserfreiem Alkohol behandelt, der das durch Verdunsten des Alkohols zu gewinnende *Fuscin* löst.

Das Studium der Eigenschaften des *Fuscins* bietet wenig Reiz dar. Es ist ein braunes, nicht harzartiges, in der Wärme nicht schmelzendes Pulver, das sich in höherer Temperatur unter Ausstossung eines Geruchs nach gebranntem Horn verkohlt. Löst sich nicht in Wasser, aber leicht in, auch sehr verdünnten, Säuren: die gelbbraunen Lösungen hinterlassen nach dem Abdampfen braune, gesprungene Massen, die sowohl in Wasser als in wasserhaltigem Alkohol löslich sind und nicht zerfließen; durch Alkalien wird das *Fuscin* daraus niedergeschlagen. Das *Fuscin* wird, sowohl wenn es in trockener Form der Luft dargeboten wird, als wenn es in Säuren gelöst ist, durch Oxydation wie es scheint, allmählig roth und zuletzt braun; das braungewordene *Fuscin* ist in allen Lösungsmitteln unlöslich. Während seine Auflösungen in Säuren roth werden, setzen sie zugleich braunes *Fuscin* ab; die rothe Materie kommt mit derjenigen überein, welche ungelöst bleibt, wenn man das *Fuscin* bei seiner Darstellung in Alkohol löst; aber auch diese rothe Materie geht allmählig in braunes, in Säuren, Alkalien u. s. f. unlösliches *Fuscin* über.

Man könnte das Fuscin einen *thierischen Moder* nennen, der jedoch, wie aus den angeführten Verhältnissen sich ergibt, mehr basischer Natur ist, während der vegetabilische Moder (Humussäure) eine saure Natur hat.

Die *Thierbrandsäure* Unverdorben's wird aus der oben erwähnten alkalischen Flüssigkeit auf folgende Weise abgeschieden. Man verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser und dampft sie wiederholt ab, um alles nicht saure Brandöl zu entfernen; dann versetzt man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure, welche eine theerartige Masse niederschlägt und destillirt, wobei man, wenn die Flüssigkeit in der Retorte concentrirt zu werden anfängt, Wasser zusetzt und dieses so oft wiederholt, als noch Oel überdestillirt. Die Thierbrandsäure destillirt nemlich als ein blassgelbes, dünnflüssiges Oel, von stechendem und brenzlichem Geruch über; sie muss in vollkommen verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden, weil sie sich an der Luft zersetzt, braun, zuletzt schwarz und dick wird. In Wasser löst sie sich wenig oder gar nicht auf, lässt sich aber mit Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen nach allen Verhältnissen mischen. Sie zersetzt selbst im Kochen die kohlen sauren Alkalien nicht. Ihre Salze krystallisiren schwierig, die Auflösungen derselben zersetzen sich durch Einwirkung von Luft, und sollen sich dabei, unter Absetzung eines Harzes, in buttersaure Salze verwandeln??

Krystallin.

So hat Unverdorben eine flüchtige Salzbasis genannt, welche sich nach ihm bei der trockenen Destillation des Indigs bildet. Es ist eine farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, leicht mit Wasser zu verflüchtigen, von starkem Geruch nach frischem Honig, bläut geröthetes Laccmus nicht, ist in Wasser weniger leicht, als das Odozin, löslich, bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, und

zersetzt sich an der Luft, indem sich eine rothe, in Wasser mit gelber Farbe lösliche Substanz bildet.

Wenn man die verschiedenen Angaben über das Verhalten der Producte der trockenen Destillation organischer Verbindungen, namentlich des Holzes, der Steinkohlen, gewisser thierischer Substanzen u. s. f. unter einander vergleicht, so findet man sich in ein Labyrinth versetzt, aus dem man sich für jetzt unmöglich heraus finden kann. Unverdorben kennt beinahe blos basische Producte, Reichenbach blos neutrale, und Runge endlich kennt sowohl saure als basische Producte. Es wird noch einer längeren Zeit bedürfen, bis sich die vielen widersprechenden Angaben gegen einander ausgeglichen haben werden.
