

I. Fettkörper.

A. Kohlenwasserstoffe.

1. Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe: C_nH_{2n+2} .

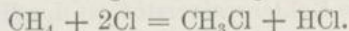
Der einfachste Kohlenwasserstoff ist das Methan oder Sumpfgas, CH_4 , in dem alle vier Wertigkeiten eines Kohlenstoffatoms durch Wasserstoff gesättigt sind. Denkt man sich in dem Methan wiederholt Wasserstoff durch das einwertige Radikal*) Methyl, $-CH_3$, ersetzt, so entsteht eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, die sämtlich nach der Formel C_nH_{2n+2} zusammengesetzt sind und Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe heißen. Eine solche Reihe chemisch ähnlicher Stoffe, deren einzelne Glieder sich durch eine konstante Differenz in der Zusammensetzung von einander unterscheiden, heisst eine *homologe Reihe*. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe führen auch den Namen *Ethane*, abgeleitet von Methan, ferner *Paraffine*, abgeleitet von parum affinis, weil sie von einer Reihe von Reagentien, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure, bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen werden. Endlich nennt man sie auch *Grenzkohlenwasserstoffe*, weil in ihnen alle nicht zur einfachen Bindung der Kohlenstoffatome verwendeten Valenzen mit Wasserstoff, also bis zur Grenze der Sättigungsmöglichkeit, gesättigt sind. Man kennt Ethane mit bis zu 60 Kohlenstoffatomen im Molekül.

Die Glieder der Methanreihe mit 1—4 C-Atomen, und von denen mit C_5 das Tetramethylmethan, sind bei gewöhnlicher Temperatur Gase. Die mittleren Glieder sind farblose, schwach

*) *Radikale* nennt man Atomgruppen, besonders kohlenstoffhaltige, welche bei vielen Reaktionen nicht verändert werden oder sich von einer Verbindung in andere Verbindungen übertragen lassen; man bezeichnet als Radikale aber auch die Reste, die übrig bleiben, wenn man sich von einer Verbindung Atome oder Atomgruppen beseitigt denkt, ohne dass man etwa den Radikalen eine Sonderexistenz in den Molekülen zuschreibt. So entsteht aus dem Methan, CH_4 , das einwertige Radikal Methyl, $-CH_3$, das zweiwertige Radikal Methylen, $=CH_2$, das dreiwertige Radikal Methin oder Methenyl, $\equiv CH$. Radikale können im freien Zustande nicht existieren. Versucht man ein Radikal aus einer Verbindung frei darzustellen, so vereinigen sich zwei Radikale zu einem Molekül oder es entsteht durch Atomverschiebung ein Molekül, welches keine freien Affinitäten mehr enthält, wie das bei einem Radikal der Fall wäre.

aber eigentümlich riechende Flüssigkeiten. Die höheren sind von dem bei 18° schmelzenden Hexadekan, $C_{16}H_{34}$, an, krystallisierbare feste Stoffe. In Wasser sind die Ethane nicht löslich, leichter lösen sie sich in Alkoholäther und besonders in Benzol. Sie sind brennbar und brennen mit je nach dem Kohlenstoffgehalt mehr oder weniger leuchtender Flamme. Sie sind leichter als Wasser. Die höheren Glieder sind nur noch im Vacuum unzersetzt destillierbar.

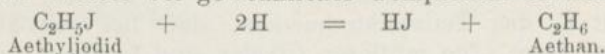
Chlor und Brom wirken auf die Ethane *substituierend* ein, unter gleichzeitiger Bildung von Halogenwasserstoff:



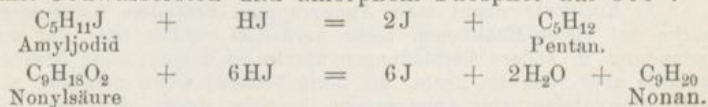
Ethane entstehen bei der Fäulnis, Verwesung und trockenen Destillation kohlenstoffreicher Stoffe, wie Holz, Torf, Kohle. Daher finden wir sie als Begleiter der Kohlen, als Erdöl, als Paraffine, teils gelöst im Erdöl, teils als Erdwachs, Ozokerit, im festen Zustande in der Erde abgelagert. Normal-Heptan ist der Hauptbestandteil des ätherischen Oeles aus dem Terpentin von Pinus Sabiana und Pinus Jeffreyi. Heptakosan und Hentriakontan finden sich im amerikanischen Tabak und im Bienenwachs, Normal-Undekan im ätherischen Ameisenöl. Das Stearopten des Rosenöles gehört zu den Ethanen, auch in anderen Pflanzen sind Kohlenwasserstoffe gefunden, welche die Eigenschaften der Paraffine besitzen. Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe entstehen ferner beim Auflösen von kohlenstoffhaltigem Eisen in verdünnten Säuren.

Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe entstehen:

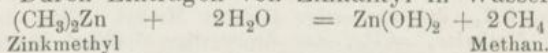
1. Bei der Reduktion der Alkyljodide mit naszierendem Wasserstoff, der aus Zink und Salzsäure oder aus verkupfertem Zink und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur entsteht:



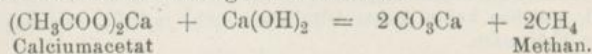
2. Durch Erhitzen der Alkyljodide oder anderer organischer Stoffe mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor auf 300°:



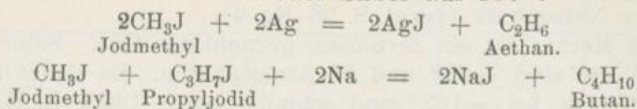
3. Durch Eintragen von Zinkalkyl in Wasser:



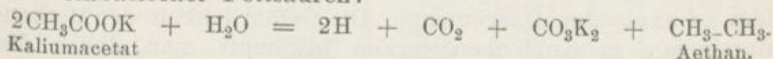
4. Durch trockene Destillation der Calciumsalze einbasischer Fettsäuren mit überschüssigem Aetzkalk:



5. Durch Behandeln der Alkyljodide mit Natrium oder Erhitzen derselben mit Zink oder Silber auf 150°:



6. Durch Elektrolyse konzentrierter Lösungen der Alkalisalze einbasischer Fettsäuren:



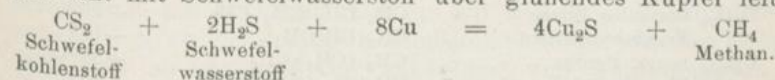
Nach den Methoden 1–3 erscheinen die Ethane als Wasserstoffverbindungen der einwertigen Alkoholradikale. Dieser Auffassung entsprechend bezeichnete man früher das Methan als Methylwasserstoff, das Aethan als Aethylwasserstoff u. s. w. Die Methoden 5 und 6 lassen die Ethane als *Dialkyle* erscheinen. Anfänglich glaubte man in ihnen die freien Alkoholradikale erhalten zu haben, bis die Bestimmung der Dampfdichte diesen Irrtum aufklärte.

Methan, Sumpfgas, Grubengas, CH₄.

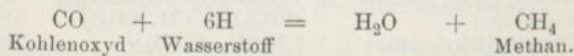
Methan entsteht bei der Fäulnis und Verwesung, es bildet sich daher in Sümpfen und führt deshalb den Namen Sumpfgas. Es findet sich ferner in Kohlengruben, heisst daher Grubengas, und bildet mit Luft gemischt die *schlagenden Wetter*. Dann kommt es vor in vulkanischen Gasen, entströmt oft in grossen Mengen der Erde, namentlich in Gegenden, in denen sich Erdöl findet, und bildet einen wesentlichen Bestandteil des Steinkohlengases.

Lässt man in einer Wasserstoffatmosphäre einen elektrischen Flammenbogen zwischen Kohleelektroden übergehen, so bildet sich neben Acetylen auch etwas Methan.

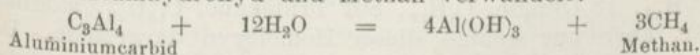
Methan entsteht ferner, wenn man Schwefelkohlenstoffdampf, gemischt mit Schwefelwasserstoff über glühendes Kupfer leitet:



Leitet man ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd über frisch reduziertes Nickel, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur Methan:



Aluminiumcarbid wird durch Wasser schon in der Kälte in Aluminiumhydroxyd und Methan verwandelt:



Diese Synthesen des Methans aus anorganischem Material sind besonders interessant, weil man von ihnen alle Fettkörper ableiten kann.

Zur praktischen Darstellung des Methans benutzt man meist die trockene Destillation von Calciumacetat mit Baryumoxyd, Aetzkalk oder Natronkalk (vergl. S. 26 Nr. 4).

Das Methan ist ein farbloses, geruchloses Gas. Seine kritischen Werte sind -82° und 55 Atmosphären. Es siedet unter 749 mm Druck bei -162° und schmilzt bei -186° . In Wasser ist es wenig löslich, leichter in Alkohol. Es brennt mit schwach leuchtender, gelblicher Flamme. Mit Luft, Sauerstoff und Chlor bildet es explosible Gasgemenge. Die Gefährlichkeit der Methan-Luftgemenge in Kohlenbergwerken bekämpft man durch die Davy'sche Sicherheitslampe (vergl. I. Anorg. Teil, S. 260).

Aethan, Aethylwasserstoff, Dimethyl, Methylmethan, $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, entsteht aus Aethyljodid und Wasserstoff, Methyljodid und Natrium, Zinkäthyl und Wasser oder durch Elektrolyse von Kaliumacetatlösung, wie S. 27 erörtert wurde. Es ist ebenfalls ein farbloses, geruchloses Gas mit den kritischen Werten $+34^{\circ}$ und 50,2 Atm. Druck. Es siedet unter 760 mm Druck bei -84° und schmilzt bei -172° .

Propan, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, siedet bei -45° unter Atmosphären-druck.

Bei den Butanen, C_4H_{10} , beginnt das Auftreten von Isomeren. Je nachdem man im Propan ein Wasserstoffatom an einem endständigen oder am mittelständigen Kohlenstoffatom durch Methyl, CH_3 , ersetzt, entsteht das *normale Butan*, $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_3$, oder das Trimethylmethan, $\text{CH}_3\text{.CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$. Eine solche Isomerie bezeichnet man als *Kettenisomerie*. Von den Pentanen, C_5H_{12} , sind drei Isomere, von den Hexanen, C_6H_{14} , bereits 5 Isomere möglich und auch sämtlich bekannt. Ihre Siedepunkte bei 760 mm Druck zeigt folgende Tabelle:

C_4H_{10}	normales Butan	$\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_3$	$+1^{\circ}$
	Trimethylmethan	$\text{CH}_3\text{.CH}(\text{CH}_3)_2$	-17°
C_5H_{12}	norm. Pentan	$\text{CH}_3\text{.(CH}_2)_3\text{CH}_3$	$+38^{\circ}$
	Dimethyläthylmethan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{.CH}(\text{CH}_3)_2$	$+30^{\circ}$
	Tetramethylmethan	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	$+9^{\circ}$
C_6H_{14}	norm. Hexan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	$+71^{\circ}$
	Methyläthylmethan	$\text{CH}_3\text{.CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$+64^{\circ}$
	Dimethylpropylmethan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}(\text{CH}_3)_2$	$+62^{\circ}$
	Diisopropyl	$(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}(\text{CH}_3)_2$	$+58^{\circ}$
	Trimethyläthylmethan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{.C}(\text{CH}_3)_3$	$+49^{\circ}$

Die Zahl der möglichen Isomeren wächst bei den höheren Homologen der Methanreihe rasch. Es sind beispielsweise 9 Heptane, C_7H_{16} , 18 Oktane, C_8H_{18} , 802 Tridekane, $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$, möglich. Man hat aber nur wenige dieser Homologen dargestellt. Die wichtigsten physikalischen Konstanten der höheren normalen Paraffine sind folgende:

Ein Drahtnetz kühlt die Flamme so stark ab, bezüglich leitet die Wärme so rasch ab, dass jenseits desselben die Entzündungstemperatur des Gases nicht erreicht wird. Diese Erscheinung führte zur Konstruktion der Davy'schen Sicherheitslampe.

Lehmk

Deutschland produziert etwa 1500 Tonnen und verbraucht etwa 1 Million Tonnen. Die Hauptvorkommnisse von Erdöl befinden sich in Pennsylvanien, Ohio, Canada, in der Krim am Schwarzen und bei Baku am Kaspischen Meer, in Indien, Birma, Ungarn, Galizien, Rumänien und Argentinien. In Deutschland findet sich Erdöl am Tegernsee in Bayern, bei (Schude) und Oelheim in Hannover, bei Klein-Schöppenstedt in Braunschweig, bei Pechelbronn im Elsass.

Das Erdöl entquillt bisweilen freiwillig dem Erdboden, meist muss es durch Bohrlöcher gewonnen werden, denen es entweder von selbst entströmt oder durch Pumpen entzogen wird. In manchen Gegenden braucht man nur Brunnen zu graben, in denen sich das Erdöl ansammelt, worauf man es ausschöpfen kann. Das rohe Erdöl bildet dicke, ölige, braune Flüssigkeiten mit grünlichem Reflexe. Es enthält in den flüssigen Kohlenwasserstoffen auch feste und gasförmige gelöst. Letztere strömen oft auch aus Petroleumquellen aus, bisweilen in so grossen Mengen, dass sie zur Heizung und Beleuchtung aufgefangen werden können.

Vielleicht ist das Erdöl das Produkt der trockenen Destillation des Fettes fossiler Tiere, wenigstens erhielt *Engler* durch Destillation von Fischtran unter hohem Druck dem amerikanischen Petroleum ähnliche Flüssigkeiten; vielleicht verdankt es auch der Einwirkung von Wasser auf Metallcarbide, vielleicht auch der Lebenstätigkeit von Diatomeen seine Entstehung. Möglich auch, dass alle drei Vorgänge bei der Erdölbildung beteiligt sind. Jedenfalls deutet das gleichzeitige Vorkommen von Salz in der Nähe der Petroleumlager auf eine marine Herkunft.

Das amerikanische Petroleum besitzt im rohen Zustande das spez. Gewicht 0,782—0,82—0,92. Es besteht wesentlich aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe mit bis zu 8⁰/₁₀ des Rohöles an aromatischen Kohlenwasserstoffen (Cumol und Mesitylen). Die Paraffine sind grösstenteils normale, es kommen aber auch solche der Formeln $R_2:CH:CH:R_2$, CHR_3 und CR_4 darin vor. In den meisten Sorten des Rohöles sind auch sauerstoffhaltige Verbindungen enthalten, in manchen auch Schwefelverbindungen.

Das kaukasische oder russische Petroleum, Erdöl von Baku besteht zu etwa 80⁰/₁₀ aus den Naphtenen C_7H_{14} bis $C_{15}H_{30}$, daneben enthält es Benzol, C_6H_6 , und dessen Homologe bis $C_{10}H_{14}$, kondensierte Naphtene C_nH_{2n-8} und die sog. Petrolsäuren. Das spez. Gewicht ist höher, als bei dem amerikanischen Erdöl.

Das galizische Petroleum steht, ebenso, wie das deutsche Petroleum, etwa in der Mitte zwischen dem amerikanischen und russischen Erdöl. Der Hauptbestandteil sind Grenzkohlenwasserstoffe und Naphtene, daneben kommen auch Benzolderivate vor.

Die technische Verarbeitung des rohen Erdöles besteht zunächst in einer fraktionierten Destillation, bei der man die unter

150° übergehenden Anteile als Leichtöl, die Fraktion 150—300° als Leuchtöl auffängt. Das amerikanische Rohöl liefert etwa 60—70% Leuchtöl, das russische nur etwa 40%. Die höher als 300° siedenden Anteile dienen als Schmieröle, die unter Namen, wie Möhringsöl, Lubricatingoil, Vulkanöl, in den Handel kommen und sie bilden das Material für die Darstellung von Vaseline und Paraffin. Das zwischen 150—300° destillierende Leuchtöl wird einer Behandlung mit Schwefelsäure, dann mit Natronlauge unterworfen, dann mit Wasser gewaschen und schliesslich entweder geklärt und filtriert, oder nochmals rektifiziert.

Das raffinierte Leuchtpetroleum besteht wesentlich aus den Kohlenwasserstoffen C_9H_{20} bis $C_{15}H_{32}$. Es ist eine farblose oder schwach gelbliche, bläulich fluoreszierende Flüssigkeit, deren spez. Gewicht zwischen 0,79 und 0,81 schwankt. *Kaiseröl* hat ein etwas niedrigeres, russisches *Kerosin* ein etwas höheres spez. Gewicht. Das Petroleum darf bei der Prüfung im *Abelschen* Apparat keine unter 21° entflammaren Dämpfe entwickeln. Bei der Fraktionierung soll es höchstens 5% unter 150° übergehendes Leichtöl und höchstens 10% über 300° siedendes Schmieröl ergeben. Es soll neutral reagieren und keine Schwefelverbindungen enthalten.

Das Leichtöl oder *Petroleumnaphta*, die unter 150° destillierenden Anteile des Rohpetroleums, werden durch fraktionierte Destillation weiter zerlegt. Zuerst geht gasförmiges *Cymogen* über, das zu Heizzwecken benutzt wird. Die unter 50° folgenden Anteile bezeichnet man als Rhigolen, Canadol, Sherwoodoil. Von 50—60° siedet der Petroleumäther, von gegen 70—90° das Petroleumbenzin, von 90—120° das Ligroin, von 120—150° das Putzöl des Handels, doch findet man auch andere Bezeichnungen und Fraktionierungsgrenzen vor.

Petroleumäther, Aether Petrolei, siedet gegen 50—60°, besitzt das spez. Gewicht 0,665—0,67 und besteht wesentlich aus Pentan und Hexan. Er ist identisch mit dem Benzinum des *Schwabeschen* homoöp. A. B. Der Petroläther ist eine farblose, leicht entzündliche Flüssigkeit. Mit Wasser mischt sich Petroläther nicht, in off. Spiritus löst er sich im Verhältnis von 1:2,5—3, mit Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und fetten Oelen mischt er sich in jedem Verhältnis. Unter dem Einfluss von Luft und Licht nimmt er leicht Sauerstoff auf, wodurch der Siedepunkt und das spez. Gewicht erhöht werden. Man muss dies bei der Aufbewahrung berücksichtigen. *Der Dampf des Petroläthers und ebenso des Benzins und Ligroins ist, namentlich im Gemisch mit Luft, sehr feuergefährlich.*

Petroläther muss völlig flüchtig und indifferent gegen kalte konzentrierte Schwefelsäure sein. Braunkohlenbenzin kennzeichnet sich durch den Geruch und die Schwärzung infolge von Bildung von Schwefelsilber, wenn man den Petroläther mit einem Viertel seines

Volums alkoholischer Ammoniakflüssigkeit und einigen Tropfen Silbernitratlösung im Wasserbad einige Minuten erwärmt. Benzol erhöht die Löslichkeit in Alkohol und liefert die Nitrobenzolreaktion: In 5–10 cc eines Gemisches aus 2 T. roher Salpetersäure und 1 T. englischer Schwefelsäure trägt man etwa 1 cc des zu prüfenden Petroläthers ein, erwärmt gelinde und verdünnt dann mit der 10–15fachen Menge Wasser.

Petroleumbenzin, Benzin, siedet gegen 70–90°, besitzt das spez. Gewicht 0,68–0,72 und besteht wesentlich aus Hexan und Heptan. Es erfordert 5–6 T. off. Spiritus zur Lösung und zeigt im übrigen die Eigenschaften des Petroläthers, dem es auch hinsichtlich der Prüfung gleicht.

Benzinum Petrolei, Petroleumbenzin, des D. A. B. ist ein Petroleumdestillat, welches zwischen 50 und 75° sieden, das spez. Gewicht 0,64–0,67 besitzen und bei 0° nicht erstarren soll. Es steht also in seinen Eigenschaften etwa in der Mitte zwischen Petroläther und Benzin des Handels.

Ligroïn siedet zwischen 90–120° und besteht hauptsächlich aus Heptan und Oktan. Benzin findet bisweilen als lokales Anästheticum Anwendung, hauptsächlich aber dienen die erwähnten Petroleumdestillate als Lösungsmittel, besonders für Fette und daher auch als *Fleckwasser*.

Das zwischen 120 und 150° siedende **Putzöl** dient als solches, als Ersatz für Terpentinöl zum Lösen von Asphalt, Kautschuk, Harzen u. s. w.

Oleum Petrae, Petroleum, des E. B. und des D. H. A. ist der zwischen 150–270° siedende Anteil des amerikanischen Petroleums vom spez. Gewicht 0,795–0,805. Es zeigt im übrigen die Eigenschaften des Leuchtpetroleums, soll nicht sauer reagieren und ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen nicht reduzieren.

Oleum Petrae italicum, Steinöl (Petroleum des Schwabeschen h. A. B.) ist italienisches Rohöl; die Handelssorten entstammen jedoch meist galizischen, siebenbürgischen oder rumänischen Vorkommnissen. Das Oel besitzt gelbliche oder rötliche Farbe, ist klar und zeigt stark blaue Fluoreszenz und eigentümlich brenzlichen Geruch. In fetten und ätherischen Oelen, in Aether und absolutem Alkohol ist es leicht, in officinellm Spiritus schwer löslich. Das spez. Gewicht beträgt 0,75–0,85. Beim Vermischen mit dem gleichen Raunteil konzentrierter Schwefelsäure erhitzt es sich nicht und wird auch in der Farbe nicht verändert.

Paraffinum liquidum, flüssiges Paraffin, besteht aus den hochsiedenden flüssigen Anteilen des russischen Petroleums. Es wird hauptsächlich aus Naphtenen gebildet. Diese Destillate werden ähnlich wie das Leuchtpetroleum gereinigt und schliesslich durch Tierkohle filtriert.

Es ist eine klare, farblose, *nicht fluoreszierende*, öartige, geruchlose und geschmacklose Flüssigkeit, deren spez. Gewicht nicht unter 0,88 liegen soll. Bei 360° soll flüssiges Paraffin noch nicht siedend; die Handelspräparate beginnen meist schon bei 300° zu siedend. Das flüssige Paraffin soll sich nicht verändern, wenn man es in einem zuvor mit warmer Schwefelsäure gereinigtem Glase 10 Minuten lang mit gleich viel konz. Schwefelsäure im Wasserbad erwärmt; auch die Säure soll dabei nur wenig gebräunt werden. Nach dem Kochen mit gleich viel Weingeist soll dieser blaues Lakmuspapier nicht röten.

Paraffin.

Als *Paraffin* (vergl. S. 25) im engern Sinne bezeichnet man Gemische fester Kohlenwasserstoffe, welche über 300° siedend. Das Paraffin aus amerikanischem Erdöl scheint nur Grenzkohlenwasserstoffe zu enthalten, in anderen Paraffinsorten kommen auch Naphtene vor.

Geschichtliches. Den Namen Paraffin gab 1830 *K. von Reichenbach* einem von ihm aus dem Buchenholzteer isolierten Stoff, nachdem schon zehn Jahre früher *Buchner* das Vorkommen von Paraffinen im Erdöl von Tegernsee beobachtet hatte.

Vorkommen. Feste Paraffine finden sich gelöst im Erdöl, ferner in den bei der trockenen Destillation bituminöser Braunkohlen und Schiefer sowie des Torfes gewonnenen Teeren. Kleine Mengen Paraffin sind im Holzteer, Steinkohlenteer und Tieröl enthalten. Festes Paraffin findet sich endlich als *Erdwachs* oder *Ozokerit*, besonders bei Boryslaw in Galizien, in Siebenbürgen, und unter dem Namen *Nefte-gil* auf der Halbinsel Tscheleken am Kaspischen Meer. Demnach unterscheidet man im Handel Erdölparaffin, Braunkohlenteerparaffin und Ozokeritparaffin.

1. **Belmontin** ist das aus den hochsiedenden Anteilen des Erdöls in ähnlicher Weise wie das Braunkohlenparaffin gewonnene Hartparaffin. Es schmilzt bei 42—45° oder höher, das aus Rangoonteer bei 61°.

2. **Braunkohlenteerparaffin.** Durch trockene Destillation der *Schwefelkohle* oder des *Pyropissits* in Destillationsapparaten, deren Konstruktion Fig. 11 zeigt, wird neben gasförmigen Produkten und Grudekoks, welcher zurückbleibt, der *Braunkohlenteer* gewonnen, der durch nochmalige Destillation in das Rohöl und die Rohparaffinmasse zerlegt wird. Das Rohöl liefert durch fraktionierte Destillation:

Braunkohlenbenzin vom spez. Gew.	0,77	—	0,81
Photogen	"	"	"
Solaröl	"	"	"
Paraffinöle	"	"	"
			0,81 — 0,825
			0,825 — 0,835
			0,84 — 0,87 — 0,9.

*Schwefel
kohle =*

Die Paraffinöle dienen teils als Schmiermittel, teils zur Oelgasfabrikation, Photogen und Solaröl finden Verwendung als Leuchtöl, das Braunkohlenbenzin wird hauptsächlich zum Umkrystallisieren des Braunkohlenparaffins benutzt. Diese Produkte sind schwefelhaltig und zeichnen sich durch einen unangenehmen Geruch aus.

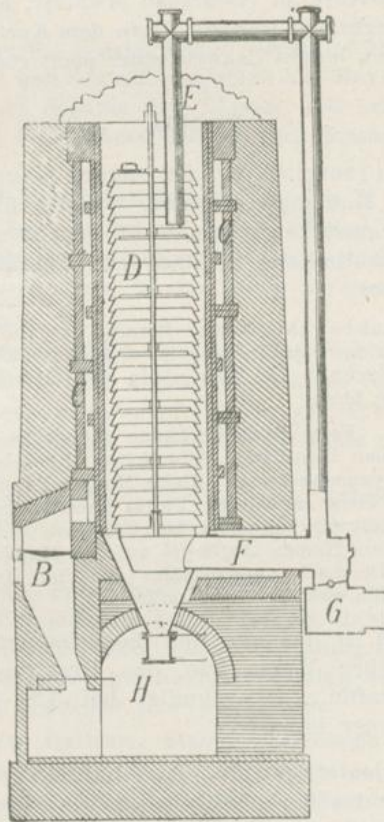


Fig. 11.

Die Rohparaffinmasse wird mit konz. Schwefelsäure und darauf mit Natronlauge behandelt, um Phenol, Harze u. s. w. zu entfernen und abermals destilliert. Beim Abkühlen des Destillats krystallisiert Rohparaffin heraus, das mit Filterpressen abgepresst und aus Braunkohlenbenzin umkrystallisiert wird.

Braunkohlenparaffin ist bläulichweiss, krystallinisch, durchscheinend, und schmilzt bei 54—60°.

3. **Ozokeritparaffin, Ceresin.** Das natürlich vorkommende Erdwachs wird durch Vacuumdestillation, durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf, meistens aber durch Behandeln mit Schwefelsäure gereinigt. Erhitzt man Ozokerit mit konz. Schwefelsäure auf 160° , so scheidet sich der sog. *Säureasphalt* aus. Der von diesem getrennte Ozokerit wird entsäuert, entfärbt und filtriert. So entsteht das *gelbe Ceresin*, welches durch Wiederholung dieser Operationen das *weisse Ceresin* liefert.

Ozokeritparaffin ist undurchsichtig, schmilzt bei $70-85^{\circ}$ und besitzt ein spez. Gewicht von $0,875-0,925$. Es ist in Wasser unlöslich und löst sich in 33 T. kochendem Weingeist, in 50 T. Aether, 7,6 T. Schwefelkohlenstoff, 41 T. Chloroform, 8,5 T. Benzin auf.

Paraffin dient zur Kerzenfabrikation, zum Imprägnieren von Papier, Holz, Gyps, Leder, zur Enfleurage von Blütenparfums, als Schmiermittel, zu Paraffinbädern, zum Paraffinieren von Korken u. a., sowie zur Herstellung des Unguentum Paraffini.

Festes Paraffin, Paraffinum solidum, ist weisses Ceresin; es bildet eine feste, weisse, mikrokristallinische, geruchlose Masse, welche bei $74-80^{\circ}$ schmilzt. Die Prüfung ist wie bei dem flüssigen Paraffin auszuführen.

Unguentum Paraffini, Paraffinsalbe, wird aus 1 T. festem und 4 T. flüssigem Paraffin hergestellt, ist von weisser Farbe und soll sich zwischen 40 und 50° verflüssigen.

Vaselin.

Als Vaselin oder Cosmolin bezeichnet man hochsiedende Gemische von Weichparaffinen, welche seit 1875 aus den Rückständen der Petroleumdestillation dargestellt werden. Anfänglich wurden amerikanische Erdölrückstände verwendet, jetzt auch elsässische, galizische und russische. Zuerst wurden die Rückstände in eisernen Kesseln so lange an der Luft erhitzt, bis sie geruchlos geworden waren und dann mit Tierkohle entfärbt, jetzt verfährt man ähnlich, wie bei der Reinigung des Ozokerits. Man unterscheidet gelbe und weisse Vaselinsorten. Je nach dem verwendeten Ausgangsmaterial besitzen die Vaselinsorten einen verschieden hohen Schmelzpunkt und verschiedenes spez. Gewicht.

	Schmelzpunkt.	Spez. Gewicht.
Amerikanisches Vaselin . . .	$33-35^{\circ}$	$0,86-0,8975$
Virginia-Vaselin	$41-42^{\circ}$	$0,855-0,86$
Oesterreichisches Vaselin . . .	45°	$0,88$

Gelbes Vaselin, Vaselinum, bildet eine blassgelbe Masse von weicher Salbenkonsistenz, welche bei ungefähr 35° zu einer klaren,

(S. 36) Bitumen, (gewiss) in der Erde vorkommt, hauptsächlich aus
 L. u. N. besteht, durch Gefährte in. eigentümliche, nichte. Produkte
 (Stoffe) organ. Ursprungs. Gasig, flüchtig (entw.) d. festl. Oest. u. d.
 (L. u. N.) → Paraffin, Ceresin; entweicht, enthält in Asphalt.)

schillernden, geruchlosen und geschmacklosen Flüssigkeit schmilzt. Unter dem Mikroskop zeigt sich Vaseline nicht oder nur undeutlich krystallinisch. Geschmolzenes Vaseline darf an heißen Weingeist keine blaues Lakmuspapier rötenden Stoffe, an siedende Natronlauge keine daraus durch Salzsäure abscheidbaren Stoffe abgeben. Mit dem gleichen Raumteil Schwefelsäure in einer mit dieser Säure gereinigten Schale zusammengeriebenes Vaseline darf sich innerhalb einer halben Stunde zwar braun, aber nicht schwarz färben.

Vasogen, Vaselinum oxygenatum, ist eine Salbengrundlage, die angeblich ein mit Sauerstoff angereichertes Vaseline ist.

Vasolimente, Emulsionen aus ammoniakalischer Oelseife, Alkohol und festem oder flüssigem Paraffin, sind als Ersatz für Vasogen in Vorschlag gebracht worden.

Schieferölpräparate und deren Konkurrenzpräparate.

ef. 9.35
Ammonk.
Aus bituminösen Schieferen erhält man durch trockene Destillation teils gasförmige, teils flüssige Produkte, von denen die teerartigen dem Braunkohlenteer einigermaßen nahe stehen. Zu umfassender therapeutischer Anwendung gelangte der Typus der hierher gehörigen Stoffe, das *Ichthyol*, ein Abkömmling des aus dem bei Seefeld in Tirol gewonnenen *Stinkstein* resultierenden Rohöles. Dieses Rohöl ist ein durchsichtiges, braungelbes Öl von unangenehmem an Merkaptane und Petroleum erinnerndem Geruch. Es besitzt das spez. Gewicht 0,865 und siedet zwischen 100 und 255°. In Wasser ist es fast unlöslich. Es enthält als wesentlichste Bestandteile ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Schwefel in sulfonartiger Bindung. Diesen Sulfonen soll wesentlich die arzneiliche Wirkung zukommen. Um sie in Wasser löslich zu machen, addiert man Schwefelsäure an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Die Salze dieser Sulfosäuren vermögen dann die Sulfone in ähnlicher Weise zu lösen, wie etwa im Liquor kresoli saponatus die Kresole von der Seifenlösung gelöst sind. Die Ichthyolpräparate, von denen u. a. das Ammonium-, Natrium-, Lithium-, Zink-, Quecksilberichthyolat angewendet werden, kommen als Lösungen in den Handel.

Unter Ichthyol schlechthin versteht man die etwa 50%ige Lösung des Ammoniumsalzes.

Ichthyol, Ammonium sulfoichthyolicum, ist eine rotbraune, klare, syrupdicke Flüssigkeit von brenzlichem Geruch und Geschmack, welche beim Erhitzen eine Kohle unter starkem Aufblähen gibt, die beim fortgesetzten Glühen ohne Rückstand verbrennt. Die klare Mischung von Ichthyol mit Wasser rötet blaues Lakmuspapier schwach. In Weingeist, sowie in Aether löst sich Ichthyol nur teilweise, vollständig jedoch in einer Mischung beider zu gleichen Raumteilen, nur zu einem

Empfehlung der bituminösen Schieferöle
 + Verwesung vornehmlich Meerestiere, deren N-haltige
 Abfälle (Pflanzl.) in Fäulnis (Fäulnis) infolge p. n. Wärme weitgehend
 umgewandelt werden.

kleinen Teil in Petroleumbenzin. Die wässrige Lösung 1 = 10 lässt, mit Salzsäure vermischt, eine dunkle, harzartige Masse fallen, welche in Aether, sowie in Wasser löslich ist, aus letzterer Lösung jedoch sich auf Zusatz von Salzsäure oder von Natriumchlorid wieder ausscheidet. Mit Kalilauge erwärmt, entwickelt Ichthyol Ammoniak, und es hinterlässt diese Mischung nach dem Eintrocknen und Erhitzen eine Kohle, welche mit Salzsäure übergossen Schwefelwasserstoff entwickelt. Beim Eintrocknen im Wasserbad soll es höchstens die Hälfte seines Gewichtes verlieren.

Isarol ist ein dem Ichthyol ähnlicher, aus dem Destillat von bituminösem Schiefer hergestellter Stoff.

Petrosulfol, Ichthyolum austriacum, ist das aus schwefelhaltigem Teer dargestellte Ammonsalz von Sulfosäuren. Es ist dunkler, dicker und weniger penetrant riechend als Ichthyol.

Thiol wird aus Braunkohlenparaffinöl vom spez. Gewicht 0,87 dargestellt, indem man zunächst Schwefel bei etwa 215° darauf einwirken lässt und das Reaktionsprodukt in der Kälte mit konz. Schwefelsäure behandelt. Die dabei entstehenden Sulfone werden mit Wasser abgeschieden, in Wasser gelöst, aus dieser Lösung mit Kochsalz abgeschieden und die wässrige Lösung der Dialyse unterworfen. Der Rückstand auf dem Dialysator hinterbleibt beim Verdunsten in neutralen, braunschwarzen, glänzenden Lamellen oder als dunkelbraunes Pulver von schwach bituminösem Geruche und etwas bitterlichem, zusammenziehendem Geschmack. Es ist in Wasser löslich, die etwa 25%ige Lösung ist das **Thiolium liquidum**.

Tumenol wird ähnlich wie Ichthyol aus schottischem Schieferöl gewonnen, das zuvor mit Schwefelsäure von Pyridinbasen und mit Natronlauge von Phenolen befreit wurde. Aus dem Natriumsalz der daraus hergestellten Sulfonsäuren lässt sich durch Aether das *Tumenol-sulfon* als dunkelgelbe, in Wasser unlösliche Flüssigkeit abtrennen. Aus der ausgeätherten Lösung des Natriumsalzes fällt nach dem Ansäuern mit Salzsäure Kochsalz die *Tumenolsulfosäure* aus. Diese ist ein braunschwarzes, bitter schmeckendes, in Wasser lösliches Pulver.

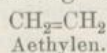
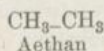
Thigenol ist eine nahezu geruch- und geschmacklose, braune, dick syrupartige Flüssigkeit, welche etwa 33% des Natriumsalzes einer synthetisch erhaltenen Sulfonsäure mit 10% organisch gebundenem Schwefel enthält

Thiolinsäure wird aus geschwefeltem Leinöl, *Oleum Lini sulfuratum*, gewonnen, indem man dasselbe mit Schwefelsäure erhitzt und so in Sulfosäure verwandelt. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, löst sich aber, infolge von Bildung thiolinsaurer Salze in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien.

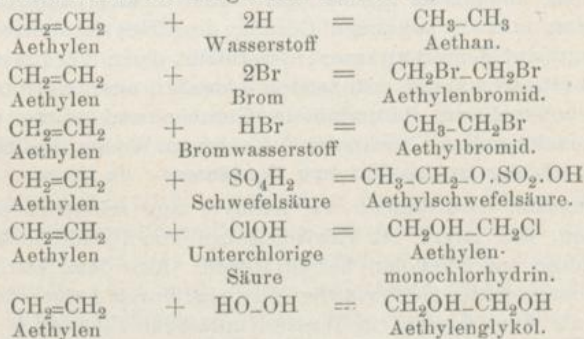
*Thioscept (Schlammölgruppe), hilft Frostbrühen
 Bituminöser Schiefer - rohes Fischöl - Ichthyol
 (Vortier Hermanns in, Lo in Hamburg).*

2. Olefine, Alkylene, Alkene, C_nH_{2n} .

Die Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe unterscheiden sich von den Grenzkohlenwasserstoffen durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen, der dadurch bedingt ist, dass in ihnen ein Paar Kohlenstoffatome mit Doppelbindung vorhanden ist.



Das Vorhandensein der Doppelbindung charakterisiert sich erstens durch die Eigenschaft dieser Stoffe, 2 Atome Wasserstoff, 2 Atome Halogen, 1 Molekül Halogenwasserstoff, 1 Molekül Schwefelsäure oder unterchlorige Säure *additiv* aufzunehmen und dadurch in Derivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe überzugehen. Zweitens vermögen Stoffe mit Aethylen-Doppelbindung bei vorsichtiger Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung zwei Hydroxyle zu addieren, sie verhalten sich also, als ob sie Wasserstoffperoxyd addierten; bei energischer Oxydation findet oft Aufspaltung des Kohlenstoffkernes an der Stelle der Doppelbindung statt. Dieses Verhalten illustrieren die folgenden Formeln:

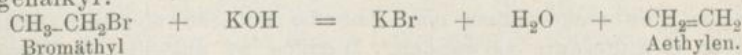


Drittens vermögen die Olefine, das Aethylen selbst ausgenommen, leicht zu polymerisieren.

Olefine entstehen bei der trockenen Destillation hochmolekularer Kohlenstoffverbindungen und finden sich daher im Steinkohlengas und den Teerölen. Ihr Vorkommen im Erdöl und Erdwachs ist zweifelhaft.

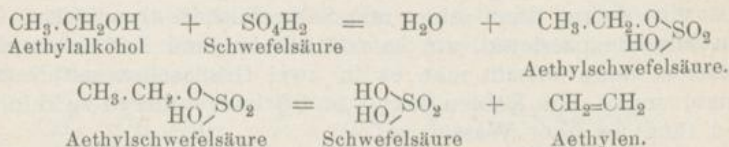
Olefine entstehen:

1. Bei der Einwirkung von *alkoholischem* Kali auf Halogenalkyl:

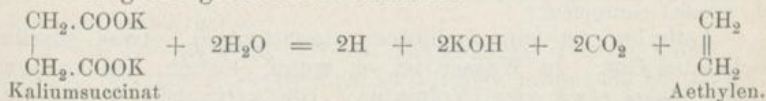


2. Bei der Destillation einatomiger Alkohole mit wasserentziehenden Mitteln, wie konz. Schwefelsäure, Chlorzink, Phosphor-

säure, Borsäureanhydrid, Oxalsäure. Ein Molekül Wasser tritt aus und neben den Olefinen entstehen isomere oder polymere Verbindungen. Bei Anwendung von Schwefelsäure entstehen zunächst saure Aether der Schwefelsäure, welche beim Erhitzen in Schwefelsäure und Olefin zerfallen:



3. Durch Elektrolyse einer konzentrierten Lösung der Kaliumsalze von gesättigten Dicarbonsäuren:



Die niederen Glieder der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe sind, wie die der Methanreihe, Gase, die mittleren destillierbare Flüssigkeiten, die höheren, von $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ an, feste Stoffe. Ihre Siedepunkte liegen meist einige Grade höher, als die der Grenzkohlenwasserstoffe, von denen sie sich durch die Doppelbindung und die daraus entspringende Additionsfähigkeit scharf unterscheiden.

Aethylen, Aethen, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

Geschichtliches. Aethylen wurde 1795 von den holländischen Chemikern *Deimann*, *Pact van Troostwyk*, *Bondt* und *Lauwerenburgh* entdeckt und als *schweres Kohlenwasserstoffgas* von dem damals allein bekannten spezifisch leichteren Methan unterschieden. Wegen seiner Eigenschaft, mit Chlor und Brom mit Wasser nicht mischbare ärtartige Verbindungen zu liefern, nannte man es *ölbildendes Gas* oder *Elayl*.

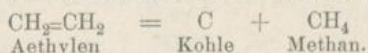
Aethylen entsteht bei der trockenen Destillation zahlreicher organischer Stoffe und ist daher ein Bestandteil des Leuchtgases, dessen Wichtigkeit — es bedingte in erheblichem Masse die Leuchtkraft der Gasflamme — seit der Verwendung der Glühstrümpfe erheblich gesunken ist.

Zur Darstellung des Aethylens benutzt man meistens die auf S. 38 Nr. 2 angegebene Methode des Erhitzens von Aethylschwefelsäure. In einen 2—3 Liter fassenden Glaskolben mit flachem Boden bringt man 50 gr Seesand und ein Gemisch aus 150 gr englischer Schwefelsäure und 25 gr Alkohol. Der Kolben steht auf einem mit Asbestpapier belegten Drahtnetz und trägt einen doppelt durchbohrten Stopfen, dessen eine Bohrung ein Gasableitungsrohr enthält, während die andere zur Aufnahme

eines Tropftrichters dient. Man erhitzt nun den Kolben bis zur ruhigen Gasentwicklung und lässt dann durch den Tropftrichter ein Gemisch gleicher Gewichtsteile Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure derartig nachtropfen, dass die Gasentwicklung gleichmässig in Gang bleibt. Das entweichende Gas lässt man erst eine leere, dann eine mit Schwefelsäure beschickte Gaswaschflasche passieren, um es von Alkohol und Aetherdampf zu befreien, dann wäscht man es in zwei Gasflaschen mit Natronlauge, um es von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd zu reinigen und fängt es über Wasser auf.

Bei dem Erhitzen von Alkohol und Schwefelsäure tritt leicht Verkohlung ein. Das geschieht nicht, wenn man syrupöse Phosphorsäure statt der Schwefelsäure anwendet. Man erhitzt die Säure auf 200–220° und lässt den Alkohol eintropfen.

Aethylen ist ein farbloses, eigentümlich, etwas süsslich riechendes Gas. In Wasser ist es wenig löslich, Alkohol und Aether lösen etwa zwei Volumina. Die kritischen Werte sind 13° und 60 Atmosphären. Es schmilzt bei –169° und siedet unter Atmosphärendruck bei –105°. Es eignet sich daher zur Kontrolle von Thermometern für niedrige Temperaturen. An der Luft brennt es mit hellleuchtender Flamme. Ein Gemisch von Aethylen mit 3 Vol. Sauerstoff explodiert heftig. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr zerfällt es in Methan und Kohlenstoff:



Durch anhaltende Einwirkung des Induktionsfunken wird es in Kohlenstoff und sein doppeltes Volumen Wasserstoff zerlegt. Mit Halogenen, Halogenwasserstoff, Schwefelsäure, unterchloriger Säure, verdünntem Kaliumpermanganat u. s. w. reagiert es wie S. 38 ausgeführt ist.

Propylen, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, siedet bei –48°.

Die Isomerien in der Olefinreihe beginnen bei den Butylenen, C_4H_8 , von denen

Butylen, Aethyläthylen, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ bei –5°

Pseudobutylen, plansymm. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ „ +1°

„ axialsymm. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ „ +2,5°

Isobutylen, unsymm. **Dimethyläthylen**, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ bei –6° sieden.

Die fünf theoretisch möglichen Amylene, C_5H_{10} , besitzen folgende Siedepunkte:

Norm. Propyläthylen, α -Amylen, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, +39°.

Isopropyläthylen, α -Isoamylen, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$, +21°.

Symm. Methyläthyläthylen, β -Amylen, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$, +36°.

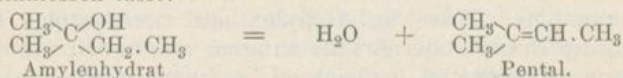
Unsymm. Methyläthyläthylen, γ -Amylen, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$, +31°.

Trimethyläthylen, β -Isoamylen, **Pental**, $(\text{CH}_3)_3\text{C}=\text{CHCH}_3$, +38°.

Pental, Trimethyläthylen, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$.

Molekulargewicht = 70,1.

Pental, Amylenum, Amylen, stellt man dar, indem man in einem mit gut wirkendem Kühler verbundenem Fraktionskolben 10 T. krystallisierte Oxalsäure im Wasserbade auf 90° erhitzt und nun aus einem Tropftrichter 100 T. tertiären Amylalkohol, Amylenhydrat, in langsamem Strahl einfließen lässt:



Das Pental destilliert mit dem Wasser in die Vorlage. Man trennt es im Scheidetrichter ab, trocknet es mit Chlorcalcium und rektifiziert es aus dem Wasserbade.

Pental ist eine klare, farblose, dünnflüssige, neutrale, leicht entzündliche, und mit stark leuchtender Flamme brennende Flüssigkeit. Es besitzt einen eigentümlich ätherischen Geruch und süßlichen Geschmack. Das spez. Gewicht beträgt 0,69, der Siedepunkt soll 39° nicht übersteigen. Diese Eigenschaften und die neutrale Reaktion, welche damit geschütteltes Wasser zeigt, gewährleisten die Reinheit des Pentals.

Die höheren Glieder der Olefine.

Norm. Hexylen,	C_6H_{12}	siedet bei 67° .
Tetramethyläthylen,	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	" " 73° .
Norm. Heptylen,	C_7H_{14}	" " 98° .
Norm. Oktylen,	C_8H_{16}	" " 123° .
Norm. Nonylen,	C_9H_{18}	" " 150° .
Norm. Decylen,	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	" " 175° .
Norm. Undecylen,	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$	" " 195° .
Norm. Dodecylen,	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	schmilzt bei $-31,5^\circ$
Norm. Tridecylen,	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}$	
Norm. Tetradecylen,	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$	" " $+14^\circ$.
Ceten,	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$	" " $+4^\circ$.
Ceroten,	$\text{C}_{27}\text{H}_{54}$	" " $+58^\circ$.
Melen,	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}$	" " $+62^\circ$.

Das Wesen der Doppelbindung.

Weil die Olefine auf dieselbe Zahl von Kohlenstoffatomen zwei Wasserstoffatome weniger gebunden enthalten, als die Ethane, haben wir angenommen, dass in demselben ein Paar von Kohlenstoffatomen vorhanden sei, bei dem je zwei Valenzen zur gegenseitigen Bindung verwendet seien und wir nannten solche Kohlenstoffatompaaire *doppeltgebunden*. Die Doppelbindung zeigt sich in der Fähigkeit, Additionsprodukte zu bilden, dann der Neigung

zum Polymerisieren und der Leichtigkeit, mit welcher oxydative Spaltungen des Kohlenstoffkernes an der Stelle der sogenannten Doppelbindung auftreten. Andererseits werden wir die Doppelbindung als Ursache der Isomerie der beiden Pseudobutylene zu betrachten haben.

Die Erscheinung der Doppelbindung kann nicht aus der Eigenschaft eines einzelnen Kohlenstoffatoms erklärt werden, etwa dadurch, dass man dasselbe in solcher Verbindung als zweiwertig annähme. Wäre im Aethylen ein zweiwertiges Kohlenstoffatom die Ursache der Erscheinungen, welche wir am doppelt gebundenen Kohlenstoff beobachten, so wäre nicht einzusehen, weshalb aus Aethylen und Chlor nicht Aethylidenchlorid entsteht, von dem wir wissen, dass die beiden Chloratome an der Stelle des Sauerstoffs im Acetaldehyd, also beide an demselben Kohlenstoffatom, enthält. Da die Polymerisation eines Stoffes schliesslich nichts anderes ist, als die Addition eines Moleküles an ein oder mehrere Moleküle desselben Stoffes, so begründet die Polymerisationsfähigkeit keinen Einwand gegen das aus der Additionsfähigkeit abgeleitete. Wir müssen also schliessen, dass die Doppelbindung eine Eigenschaft eines Paares von Kohlenstoffatomen ist, und zwar zweier benachbarter Kohlenstoffatome. Das folgt daraus, dass z. B. Abspaltung von Halogen als Halogenwasserstoff unter Bildung einer Doppelbindung nur dann eintritt, wenn dem mit Halogen besetzten ein mit Wasserstoff besetztes Kohlenstoffatom benachbart ist.

Gegen die Annahme von dreiwertigem Kohlenstoff spricht, dass dann nicht einzusehen wäre, weshalb dreiwertige Kohlenstoffatome immer nebeneinander stehen müssen und nicht auch entfernter von einander vorkommen und dass es keine ungesättigten Verbindungen gibt, in denen eine ungerade Anzahl freier Wertigkeiten oder dreiwertiger Kohlenstoffatome anzunehmen wäre. Gegen die Annahme freier Valenzen in den ungesättigten Verbindungen aber lässt sich die Unmöglichkeit anführen, die Radikale Methyl, CH_3 , Aethyl, C_2H_5 , usw. darzustellen. Alle diese Schwierigkeiten verschwinden, wenn man die Doppelbindung annimmt.

Die Doppelbindung ist jedoch nicht die Summe zweier einfachen Bindungen, denn einfache Kohlenstoffbindung wird schwer, Doppelbindung leicht gesprengt. Diese oxydative Kohlenstoffkernspaltung an der Stelle der Doppelbindung verliert aber das überraschende, wenn man bedenkt, dass intermediär ein Additionsprodukt durch Anlagerung zweier Hydroxylgruppen (vergl. S. 38) entsteht und dass die an der Angriffsstelle fortschreitende Oxydation dann naturgemäss zur Sprengung der Kohlenstoffbindung

führen muss. Das Bestreben von Stoffen mit doppeltgebundenen Kohlenstoffpaaren, durch Addition die Doppelbindung aufzuheben und in Stoffe mit einfacher Kohlenstoffbindung überzugehen, erklärt sich am einfachsten durch die *Spannungstheorie* von *von Baeyer*. Denken wir uns um das Kohlenstofftetraëder eine Kugel unbeschrieben, und nehmen wir an, dass die vier Eckpunkte des Tetraëders, den Polen eines Magneten vergleichbar, die Angriffspunkte seien, denen sich ein einwertiges Atom oder einfach gebundener Kohlenstoff möglichst zu nähern trachtet, und nehmen wir an, dass diese Pole auf der Kugeloberfläche in gewissem Grade verschiebbar seien, so können wir den verschobenen Polen das Bestreben zuschreiben, in ihre ursprüngliche Lage zurückzukehren. Durch dieses Bestreben würde dann eine Spannung hervorgerufen werden. Wollen nun zwei Kohlenstoffatome aus der einfachen in doppelte Bindung übergehen, so muss sich ein zweites Paar Pole der beiden Kugeln einander möglichst zu nähern streben. Das kann aber, so lange die fraglichen Pole derselben Kugel nicht zusammenfallen, nur geschehen, indem sich die Kugeloberflächen durchdringen. Dann aber wirkt der Polattraktion der beiden Kugeln die Polrepulsion jeder einzelnen Kugel entgegen. Das System hat unter gewissen Bedingungen die Tendenz, in einfach gebundene Kohlenstoffatome überzugehen.

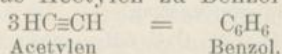
Wenn sich zwei Kohlenstoffatome, gedacht als Tetraëder mit unbeschriebener Kugel, in einfacher Bindung befinden, die beiden Kugeln also sich in *einem* Punkt berühren, so ist die Lage der drei andern Pole auf der einen zu denen der andern Kugel keine bestimmte, da jede der beiden Kugeln beliebig gedreht werden kann, ohne dass sie den Zusammenhalt verlieren. Wenn aber die beiden Kugeln *zwei* Polpunkte gemeinsam haben, die Kohlenstoffatome sich in doppelter Bindung befinden, so ist die freie Drehbarkeit aufgehoben, das Kugel paar kann nur noch gemeinsam gedreht werden, die Lage der beiden andern Pole auf der einen zu denen auf der anderen Kugel ist eine bestimmte. Damit ist die Möglichkeit der Isomerie zweier Stoffe gegeben. Das erste Beispiel eines Falles dieser *Isomerie durch Doppelbindung* ist uns bei den beiden Pseudobutylenen begegnet.

Die Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n-2} besitzen entweder ein Paar Kohlenstoffatome in dreifacher Bindung: Acetylene oder Alkine, oder sie enthalten zwei Paare doppelt-

↳ die doppelte Bindung wird eine Ebene festgelegt.

Das so gewonnene Acetylen ist stets mit Phosphorwasserstoff verunreinigt, nach dem es daher riecht. Diese Verunreinigung entstammt dem im Calciumcarbid enthaltenen Phosphorcalcium, welches aus den Phosphaten der Zuckerkohle entsteht. Man kann das Acetylen durch Hindurchleiten durch schwach saure Kupfersulfatlösung reinigen. Das Acetylen aus Calciumcarbid dient in erheblichem Umfang zu Beleuchtungszwecken.

Acetylen ist ein Gas, das im reinen Zustande einen angenehmen ätherischen Geruch besitzt. Bei $+1^{\circ}$ verflüssigt es sich unter einem Druck von 48 Atmosphären. Das durch rasches Verdunsten erstarrte Acetylen sublimiert bei -82° . In Wasser ist es wenig löslich, leicht in Aceton. Es brennt mit stark russender Flamme und gibt mit 9 Vol. Luft oder mit $2\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff explosible Gemische. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr polymerisiert das Acetylen zu Benzol:



Der Vorgang findet bei Gegenwart von pyrophorischen Eisen, Nickel, Kobalt oder Platinschwamm bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Die beiden Wasserstoffatome des Acetylens sind durch Metalle ersetzbar. Die Acetylenverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle sind in der Hitze beständig und werden durch Wasser unter Entwicklung von Acetylen zersetzt. Acetylen-silber und Acetylenkupfer sind gegen Wasser beständig, im trockenen Zustand sind sie ausserordentlich explosiv. Mit Säuren liefern sie reines Acetylen.

Ueber Calciumcarbid vergl. I. Anorg. Teil S. 380.

Von den Homologen des Acetylens sind zu erwähnen:

Allylen, Methylacetylen, Propin, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, ein Gas, welches bei der Berührung mit konz. Schwefelsäure in *Trimethylbenzol* polymerisiert, und **Crotonylen, Dimethylacetylen, 2-Butin**, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_3$, welches bei 27° siedet und bei analoger Behandlung *Hexamethylbenzol* liefert.

4. Diolfine, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Die Diolfine besitzen zwei Paare doppelt gebundener Kohlenstoffatome, sie bilden keine explosiblen Silber- und Kupferverbindungen. Sie entstehen durch Bromwasserstoffabspaltung aus Dibromparaffinen mittels alkoholischer Kalilauge oder Chinolin oder durch Erhitzen der Phosphate von Diaminen. Das Anfangsglied ist das

Allen, symm. Allylen, Propadien, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, erhalten durch Elektrolyse von itakonsaurem Kalium.

Divinyl, Pyrrolylen, 1,3-Butadien, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$, entsteht durch Aufspaltung des Pyrrolidins und siedet bei -5° .

Calciumcarbid CaC_2 wird technisch im elektr. Ofen aus Kalk u. Kohle gewonnen. $\text{CaC}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CaC}_2\text{H}_2 + \text{CO}$. In techn. Prodn. bildet sich, große unregelmäßige Stücke, welche nach Phosphorwasserstoff riechen, H_2C_4 während von Schwärzungen. Chemisch reines Carbid ist geruchlos, farblos und durchsichtig wie Kiunig. Mit Wasser entw. Calciumcarbid Acetylen:
 $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$.

Piperylen, α -Methylbutadiën, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$, Siedepunkt 42° , und
Conylen, 1,4-Octadiën, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, Siedepunkt
 126° , entstehen in analoger Weise aus Piperidin bezüglich Coniin.

Isopren, β -Methylbutadiën, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, Siedepunkt 35° , wird
 durch trockene Destillation aus dem Kautschuk erhalten. Es ist ein
Hemiterpen, und polymerisiert freiwillig in Dipenten oder weiter in
 Kautschuk.

Diallyl, 1,5-Hexadiën, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, entsteht aus Allyljodid
 und Natrium und siedet bei 59° .

5. Diacetylene, $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$.

Von den Diacetylenen beanspruchen das Dipropargyl und das Dimethyl-
 diacetylen unser Interesse, weil sie isomer sind mit dem Benzol.

Dipropargyl, $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, aus Diallyltetrabromid und Kalilauge,
 ist eine durchdringend riechende, bei 85° siedende Flüssigkeit, welche
 8 Atome Brom zu addieren vermag.

Dimethyldiacetylen, $\text{CH}_3\cdot\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_3$, aus Allylenkupfer gewonnen,
 schmilzt bei 64° und siedet bei 130° .

B. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Die Halogene wirken auf die gesättigten acyclischen Kohlen-
 wasserstoffe substituierend, auf die ungesättigten addierend ein.
 Bei der Substitution entsteht zunächst ein Monohalogenderivat und
 Halogenwasserstoff:

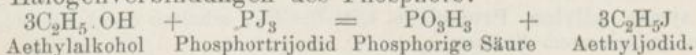


Die Reaktion schreitet aber rasch weiter, so dass praktisch
 ein Gemenge von Halogenderivaten entsteht, welches dann durch
 Fraktionierung getrennt werden muss.

Die *Monohalogen substituierungsprodukte* der **Ethane, Halogen-
 alkyle**, welche man auch als Halogenwasserstoffsäureester der
 einwertigen Alkohole auffassen kann, entstehen bei der Ein-
 wirkung von gasförmigem Halogenwasserstoff auf die Alkohole:



Man erhält sie ferner bei der Einwirkung der Alkohole auf
 die Halogenverbindungen des Phosphors:



Phosphorchlorid reagiert nicht in diesem Sinne, sondern bildet Phos-
 phorigsäureester.