

# ANNALEN

## DER

# CHEMIE UND PHARMACIE.

CLXV. Band.

---

### Ueber die vereinigte Wirkung von Hitze und Druck auf die Paraffine;

von *T. E. Thorpe* und *John Young*

an der Andersonian University zu Glasgow.

(Eingelaufen den 15. Juli 1872.)

---

I. In einer vor der Royal Society am 9. März 1871 gelesenen vorläufigen Mittheilung beschrieben wir die vereinigte Wirkung von Hitze und Druck auf die festen Paraffine. Wir zeigten, daß diese Substanzen, wenn sie in geschlossenen Gefäßen einer hohen Temperatur ausgesetzt werden, unter Entwicklung von nur wenig Gas nahezu vollständig in Kohlenwasserstoffe verwandelt werden, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben. Diese Umwandlung kann in kleinem Mafsstabe leicht bewirkt werden. Wenige Gramme gewöhnlichen Paraffins werden in eine starke Verbrennungsröhre, welche V-förmig gebogen ist, eingeschlossen; die Röhre wird mit einem dicken Drahtnetze sorgfältig umwickelt und der das Paraffin enthaltende Schenkel in einem Gasverbrennungssofen seiner ganzen Länge nach mäfsig erhitzt. Wenn die Hitze entsprechend regulirt wird, so destillirt das Paraffin sehr rasch über und erstarrt in dem kalten Theile

## 2 *Thorpe u. Young, über die vereinigte Wirkung*

der Röhre. Die Gasflammen werden nun niedergeschraubt, die Röhre umgedreht und das Paraffin von Neuem destillirt. Nachdem dieser Proceß wenige Male wiederholt, nimmt das Paraffin Butterconsistenz an und die Wärme der Hand genügt, es zu verflüssigen, und nach etwa einem Dutzend Destillationen bleibt der gröfsere Theil der Substanz beständig flüssig. Obgleich keinerlei Schwierigkeit besteht, auf diese Weise die schließliche Umwandlung festen Paraffins in flüssige Producte zu erreichen, so scheint doch die Schnelligkeit dieser Umwandlung von Bedingungen abhängig zu sein, welche genügend festgestellt zu haben wir bis jetzt noch nicht behaupten können. In einem Falle, nachdem alles Paraffin überdestillirt und in dem kühleren Schenkel erstarrt war, erweichte der von der Flamme bespülte leere Theil der Röhre und blies sich auf, und augenblicklich mit dem Aufhören des Druckes wurde die feste Substanz flüssig und schäumte leicht auf, als ob sie bei dem Drucke, welchem sie ausgesetzt gewesen, Gas absorhirt hatte. Es scheint unerläßlich, dafs das Paraffin in bezeichneter Weise überdestillirt und condensirt werde. Durch bloßes Erhitzen in der Rohre und Zurückfliefsenlassen der verdichteten Dämpfe wird niemals die Verflüssigung des Paraffins erreicht. Etwa sechs Gramme reines, bei  $41,5^{\circ}$  C. (siehe Abschnitt XII) schmelzendes Paraffin wurden in einer zugeschmolzenen Röhre 12 Stunden lang auf etwa  $200^{\circ}$  erhitzt, aber der Schmelzpunkt blieb unverändert. Diese namliche Menge Paraffin wurde sodann in eine Schenkelnöhre gebracht, mit Drahtgeflecht umgeben und im Verbrennungsofen hin- und zurück destillirt. Die Gesammtmenge der erhaltenen Flüssigkeit betrug etwa 6 CC.; bei mafsigem Erhitzen entwickelte sie Gasblasen und gerieth in volles Sieden bei  $40^{\circ}$ ; doch nur etwa ein Sechstel ging unter  $100^{\circ}$  über, etwa  $2\frac{1}{2}$  CC. destillirten zwischen  $100$  und  $200^{\circ}$  und nahezu der gesammte

Rückstand unter  $300^{\circ}$ ; der geringe Rest erstarrte, wenn das Kölbchen in kaltes Wasser getaucht wurde.

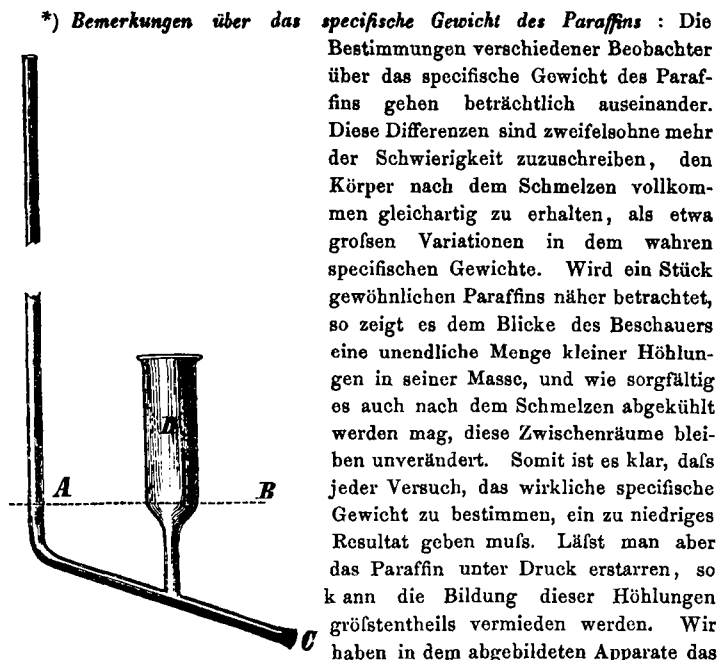
II. Es scheint, daß nur Paraffine von außerordentlich hohem Siedepunkt und welche unter gewöhnlichen Bedingungen fest sind, in dieser Weise einer Zersetzung fähig sind. Die Leichtigkeit, mit welcher dieselben flüssige Kohlenwasserstoffe liefern, ist anscheinend abhängig von ihrer complicirteren Zusammensetzung. Wir haben die Grenzen, innerhalb welcher Zersetzung stattfindet, nicht mit Sicherheit festgestellt; aber wir fanden, daß Paraffine (und Oelbildner) mit dem Siedepunkt bei etwa  $255^{\circ}$  wiederholt in einer geschlossenen Schenkelröhre hin und her destillirt werden konnten, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. 6 bis 7 Grm. gemischter Kohlenwasserstoffe wurden 21 Mal vor- und rückwärts destillirt; aber beim Oeffnen der Röhre entwickelte sich kein Gas und der Siedepunkt ( $252$  bis  $255^{\circ}$  uncorrectirt) war derselbe geblieben. — Einen ferneren Beweis der Unveränderlichkeit dieser Mischung durch wiederholte Destillation unter Druck liefert die Reaction mit Brom (siehe Abschnitt V).

- I. 9,380 Grm. der gemischten Kohlenwasserstoffe verlangten vor der Destillation 2,950 Brom, bis die Flüssigkeit bleibend geröthet wurde; 100 Gewichtstheile würden also 31,4 Gewichtstheile Brom erfordert haben.
- II. 8,605 Grm. Kohlenwasserstoffe vor der Destillation gebrauchten 2,672 Brom, oder 100 würden verlangen 31,0 Brom. Im Mittel also wären 31,2 pC. Brom nöthig.
- III. 5,130 Grm. Kohlenwasserstoffe verbrauchten nach 21 Mal wiederholter Destillation 1,540 Brom oder 100 würden 30 Brom erfordern.

III. In der Hoffnung, einiges Licht auf die Constitution der festen Paraffine zu werfen, haben wir diesen Proceß der Umwandlung in flüssige Producte in großem Maßstabe wiederholt. Das hierfür angewandte Paraffin war aus Schieferkohle gewonnen; es schmolz bei  $46^{\circ}$ , erstarrte bei  $43^{\circ}$  und besaß

#### 4 Thorpe u. Young, über die vereinigte Wirkung

ein spec. Gewicht = 0,906 bei 13°, wenn man es unter einem Ueberdrucke von 0,75 Meter Quecksilberhöhe hatte fest werden lassen \*).



Paraffin erstarren lassen. Zuerst wurde in die Röhre Quecksilber bis zur Höhe *A B* gegossen, wobei das untere Ende der Röhre mit dem Kork *C* sicher verschlossen war. Der weitere Theil *D* der Röhre wurde nun mit geschmolzenem Paraffin gefüllt und ein gut schließender Caoutchoucstöpsel mittelst Draht in die Oeffnung geprefst, wobei vorsichtig alle Luftblasen ausgeschlossen wurden. Nun wurde rasch Quecksilber in den längeren Schenkel der Röhre gegossen, bis es etwa 0,8 Meter über dem Spiegel in der weiteren Röhre stand, und unter diesem Drucke ließ man das Paraffin langsam erkalten. Durch Wegnahme des Korks *C* floß das Quecksilber aus und durch Erwärmen der Röhrenwandung wurde der Paraffinpfropfen leicht losgelöst. Das auf diese Weise festgewordene Paraffin war fast ganz frei von Höhlungen und vollkommen homogene Stücke konnten leicht gefunden werden. Dieselben besaßen ein spec. Gewicht von 0,906 bei 13° C.

Nach der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome ergab es folgende Zahlen :

- I. 0,2980 Grm. Paraffin gaben 0,9293 Kohlensäure und 0,3980 Wasser.  
 II. Eine unbestimmte Quantität lieferte 1,4245 Grm. Kohlensäure und 0,6060 Wasser.

	I.	II.	Mittel
C	85,05	85,23	85,14
H	14,84	14,77	14,81
	99,89	100,00	99,95.

Diese Zahlen stimmen vollkommen überein mit denen, welche Anderson \*) vor vielen Jahren bei einer Analyse von Paraffin erhalten hatte, welches mit dem von uns angewandten nach Ursprung und Schmelzpunkt identisch war. Anderson ermittelte für diese Substanz die Zusammensetzung :

C	85,1
H	15,1
	100,2.

Eine Probe Paraffin aus Torf, bei 46,7<sup>o</sup> schmelzend, gab :

	I.	II.	Mittel
C	84,95	85,23	85,09
H	15,05	15,16	15,10
	100,00	100,39	100,19.

Zu der Umwandlung bedienten wir uns an Stelle der oben beschriebenen gebogenen Glasröhre eines Apparates, bestehend aus zwei schmiedeeisernen Quecksilberflaschen, die durch eine gebogene, mit Hahn und Ventil versehene eiserne Röhre in Verbindung standen. Eine der Flaschen wurde mit dem Paraffin beschickt und über einem gewöhnlichen Kohlenfeuer erhitzt und die Hitze so geregelt, daß ein Druck von 20 bis 25 Pfund während der ganzen Operation in dem Apparate herrschte. Die verflüchtigten Producte destillirten in die

\*) Rep. Brit. Assoc. 1846.

## 6 Thorpe u. Young, über die vereinigte Wirkung

zweite Flasche über, welche als Condensator diente. In etwa vier oder fünf Stunden war die Operation beendet und das Destillat hatte das Ansehen eines Magma von Oel und augenscheinlich unverändertem Paraffin. Diese Mischung schmolz bei verhältnißmäßig niederer Temperatur; die Wärme der Hand war hinreichend, sie vollständig zu verflüssigen.  $3\frac{1}{2}$  Kilogramme Paraffin lieferten etwa vier Liter Kohlenwasserstoffe. Bei der Destillation begann die Mischung bei  $18^{\circ}$  zu siedend; doch war die unter  $100^{\circ}$  übergehende Menge vergleichsweise nur gering, der bei weitem größte Theil siedete zwischen  $200$  und  $300^{\circ}$ . Eine vorläufige Trennung zeigte, daß diese vier Liter Kohlenwasserstoffe annähernd in folgender Weise gemischt waren :

I. Siedepunkt unter $100^{\circ}$ . . . . .	0,3 Liter
II. Siedepunkt von $100$ bis $200^{\circ}$ . . .	1,0 Liter
III. Siedepunkt von $200$ bis $300^{\circ}$ . . .	2,7 Liter
	<hr/> 4,0 Liter.

Eine beträchtliche Menge Substanz, welche innerhalb der Temperaturen des Quecksilberthermometers nicht überdestillirt werden konnte, blieb in der Retorte zurück und erstarrte durch Abkühlung. Jeder dieser vier Antheile wurde sodann einer systematischen fractionirten Destillation unterworfen.

IV. *Unter  $100^{\circ}$  siedender Antheil.* — Durch wiederholte Destillationen über Natrium wurde dieser Antheil fast vollständig in drei Portionen geschieden mit den constanten Siedepunkten 1)  $32$  bis  $38^{\circ}$ , 2)  $65$  bis  $70^{\circ}$  und 3)  $94$  bis  $97^{\circ}$ . Der unter  $30^{\circ}$  siedende Antheil der Flüssigkeit betrug nicht  $5$  CC., obgleich die Destillation im Winter ausgeführt und zur Abkühlung Kältemischungen von Schnee und Salz angewendet wurden. Der Haupttheil des bei  $32$  bis  $38^{\circ}$  siedenden Productes ging bei etwa  $35^{\circ}$  über. Dieser Siedepunkt würde anzeigen, daß die Flüssigkeit entweder Amylwasserstoff oder Amylen ist oder eine Mischung dieser Kohlenwasserstoffe. Um

diese Frage zu entscheiden wurde das Destillat mit Brom behandelt. Die Flüssigkeit wurde von dem Brom heftig angegriffen und jeder Tropfen desselben verband sich mit dem Kohlenwasserstoffe unter zischendem Geräusche. So energisch war die Reaction, dafs, um sie zu mäßigen, der Kohlenwasserstoff in eine Kältemischung getaucht werden mußte. Wenn geeignete Vorsicht angewendet wurde, die Flüssigkeit kühl zu halten, so entwickelte sich kaum eine Spur Bromwasserstoffsäure. Um der möglichen Bildung höher bromirter Producte vorzubeugen, wurde von Zeit zu Zeit mit dem Zugabe von Brom eingehalten. Als die Flüssigkeit der Destillation unterworfen wurde, begann sie unverändert bei 32° zu sieden, und sie wurde im Sieden erhalten, bis das Thermometer auf 50° stand. Das Destillat wurde wiederum in der Kälte mit Brom behandelt und abermals destillirt, und diese Operationen so oft wiederholt, bis das Brom ohne sichtliche Einwirkung auf die Kohlenwasserstoffe blieb, das heifst, bis die Flüssigkeit bleibend roth gefärbt ward. Sie wurde hierauf mit verdünnter Kalilauge gewaschen und über Natrium rectificirt; sie zeigte nun den constanten Siedepunkt 35 bis 37°. Die Flüssigkeit war augenscheinlich Amylwasserstoff und aller Wahrscheinlichkeit nach normaler, welcher nach Schorlemmer bei 37 bis 39°, nach Warren bei 37° siedet. Die Menge war viel zu gering, um die Darstellung irgend eines Abkömmlings zu versuchen.

Der über 50° siedende gebromte Antheil wurde hierauf destillirt. Das Thermometer stieg rasch bis 180° und die gesammte Flüssigkeit ging unter 200° über. Nach wiederholter Destillation wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche constant aber mit leichter Zersetzung bei 184 bis 188° siedete. Diese Verbindung ist Amylenbromid, dessen Siedepunkt nach Würtz um 180° herum liegt.

# 8 Thorpe u. Young, über die vereinigte Wirkung

0,6515 Grm. des Bromids lieferten 1,0125 AgBr und 0,0235 reducirtes Silber.

	Gefunden	Berechnet
Br	68,8	69,5.

V. Die zwischen 65 und 70° siedende Portion, welche wenigstens fünfzigmal mehr betrug, als der bei 32 bis 38° siedende Theil, wurde gleichfalls mit Brom behandelt. Das Brom wurde mit derselben Begierde aufgenommen, wie in dem vorhergehenden Falle, eben so mußte, um die Reaction zu mäßigen, gekühlt werden. Sobald die Flüssigkeit bleibend geröthet erschien, wurde sie destillirt. Der unter 80° siedende Antheil erlitt durch das Brom keinen *augenblicklichen* Angriff mehr, er war somit frei von dem begleitenden Oelbildner. Das Destillat wurde nun mit wässriger Kalilösung behandelt, um das freie Brom zu entfernen, und sobald es farblos geworden, absetzen gelassen, getrocknet und über Natrium destillirt. Es siedete fast vollständig zwischen 65 und 70°, wobei der bei weitem größte Theil zwischen 67 und 68° überging. Folgendes sind die Resultate der Analyse :

0,1440 Grm. des Kohlenwasserstoffs gaben 0,2095 Wasser; die Bestimmung des Kohlenstoffs ging verloren.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>8</sub>	83,72	—
H <sub>14</sub>	16,28	16,16
	<hr/> 100,00.	

Zwei Bestimmungen des specifischen Gewichts mit verschiedenen Fläschchen ausgeführt gaben 1) 0,6620 bei 19,5° und 2) 0,6641 bei 18° verglichen mit Wasser von derselben Temperatur. Pelouze und Cahours fanden 0,669 bei 16° für Hexylwasserstoff aus amerikanischem Petroleum von dem Siedepunkt 68°. Hexylwasserstoff aus Korksäure mit dem Siedepunkt 69,5 besitzt nach Dale ein spec. Gewicht = 0,6617 bei 17,5°; dieses stimmt mit dem des Hexylwasserstoffs aus Mannit, 0,6645 bei 16,5° nach Erlenmeyer und Wanklyn überein. Schorlemmer fand 0,678 bei 15,5° für den



aus Cannelkohle erhaltenen Kohlenwasserstoff, ein Werth, welcher sich vollkommen an den von Williams für dieselbe aus Bogheadkohle dargestellte Substanz 0,6745 bei 18° anschliesst. Andererseits fand Schorlemmer, dafs der aus Mannit dargestellte Kohlenwasserstoff wahrscheinlich identisch ist mit dem aus secundärem Hexyljodid durch die Einwirkung von Zink und Salzsäure gewonnenen, und mit Dipropyl aus primärem Propyljodid, für welches er als spec. Gewicht 0,663 bei 17° ermittelte; und diese sind wahrscheinlich identisch mit dem von Pelouze und Cahours aus Petroleum erhaltenen Hexylwasserstoff und mit dem von Schorlemmer im Oele aus Cannelkohle gefundenen, indem alle normale Kohlenwasserstoffe von der Formel



sind.

Der gebromte Kohlenwasserstoff, welcher nach der Abscheidung des Hexylwasserstoffs in der Flasche zurückbleibt, wurde hierauf destillirt, er begann bei etwa 190° zu siedend; das Thermometer stieg allmählig auf 195° und nahezu die Gesamtmenge der Flüssigkeit ging unter 205° über. Da die Verbindung beim Sieden Zeichen der Zersetzung gab, indem beständig während der Destillation Bromwasserstoff entwickelt wurde und eine beträchtliche Menge einer theerigen Substanz in dem Kolben zurückblieb, so war es unmöglich, sie ferner zu fractioniren. Sie wurde jedoch durch Destillation im Dampfstrom gereinigt und nahezu farblos erhalten. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$ .

0,8950 Grm. des Bromids gaben 1,3570 AgBr und 0,0090 reducirtes Silber.

	Berechnet	Gefunden
Br	65,57	65,28.

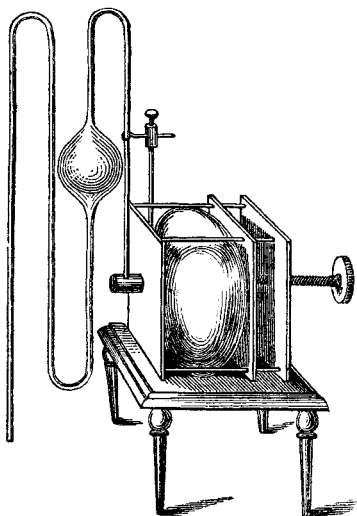
Folgendes sind die bei Bestimmung des spec. Gewichts erhaltenen Zahlen :

## 10 Thorpe u. Young, über die vereinigte Wirkung

Gewicht des Fläschchens . . . .	1,6807 Grm.
Fläschchen + Wasser bei 20° . .	7,2942 „
Fläschchen + Bromid bei 20° . .	10,6440 „

aus welchen 1,5967 als spec. Gewicht des Hexylendibromids bei 20° C. bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur sich ableitet. Eine zweite mit einer geringeren Menge ausgeführte Bestimmung ergab bei 18° C. 1,5975. Pelouze und Cahours fanden den Siedepunkt dieses Körpers bei 192 bis 198° und sein spec. Gewicht bei 19° = 1,582. Diese Zahlen sind sicher zu niedrig; das Bromid hatte wahrscheinlich bei der Destillation eine leichte Zersetzung erfahren.

Wir versuchten das Verhältniß zwischen dem Oelbildner und dem gesättigten Kohlenwasserstoff in dem bei 65 bis 68° siedenden Antheil mit Hülfe der Einwirkung des Broms zu bestimmen. Der Kohlenwasserstoff wurde in einem kleinen Destillirkolben abgewogen und durch eine Mischung von Salz und Schnee wohl abgekühlt; nun wurde Brom langsam in kleinen Tropfen zugegeben, wobei wir uns des kleinen, in



der Figur abgebildeten Apparates bedienten. Derselbe besteht aus einem kleinen Caoutchouchalle von etwa 5 CM. Durchmesser, welcher mit Hülfe einer Schraube durch die längs den Stäben bewegliche Platte zusammengeedrückt werden kann. Die Art der Handhabung des Instrumentes ist verständlich. Mittelt desselben kann das Brom leicht von der Flasche, in welcher es aufbewahrt

wird, zu dem Kohlenwasserstoff übergeführt und die zuzu-

fügende Menge mit grofser Genauigkeit regulirt werden. Das Brom wurde zugegeben, bis die Flüssigkeit beständig geröthet erschien und nun die Flasche von Neuem gewogen, um die Menge des zugefügten Broms zu bestimmen.

13,3 Grm. der gemischten Kohlenwasserstoffe mit dem Siedepunkt 65 bis 70° erforderten 13,16 Brom, bis die rothe Färbung bleibend sich einstellte. Diese Brommenge ist äquivalent 6,9 Grm. Hexylen und so bleiben 13,3 — 6,9 = 6,4 Grm. als Gewicht des vorhandenen Hexylwasserstoffs. Die Mischung wurde nun destillirt und alles, was unter 110° überging (bei welcher Temperatur die Flüssigkeit im Kölbchen sich zu schwärzen begann), in einer gewogenen Reagensröhre gesammelt. Das Gewicht des Destillats betrug 6,18 Grm. Nach diesen Zahlen scheint es, als ob das bei 65 bis 68° siedende Product eine Mischung von etwa gleichen Theilen Hexylwasserstoff und Hexylen sei.

VI. Die bei 94 bis 97° siedende Menge wurde zunächst in der Kälte mit Brom behandelt, bis die Flüssigkeit geröthet blieb. Die Beendigung der Reaction war dießmal nicht so leicht bemerkbar, die Mischung schwärzte sich etwas und mehr Bromwasserstoff entwickelte sich, obgleich der Kohlenwasserstoff sorgfältig mit Eis und Salz gekühlt wurde. Die gebromte Mischung begann bei etwa 95° zu sieden und wurde erhitzt bis 130°, wo die Flüssigkeit im Kolben beginnende Zersetzung zeigte; die Destillation wurde daher an dieser Stelle unterbrochen. Folgendes sind die Zahlen der quantitativen Bestimmung:

Gewicht der gemischten Kohlenwasserstoffe . . . .	14,21 Grm.
Gewicht des zugefügten Broms . . . . .	12,9 „
Entsprechende Menge Heptylen . . . . .	7,9 „
Bleibt für Heptylwasserstoff . . . . .	6,3 „
Menge des wirklich erhaltenen Heptylwasserstoffs . .	6,15 „

Diesem Versuche nach würde es scheinen, dafs in der zwischen 94 und 97° siedenden Portion der Oelbildner in etwas gröfserem Betrage vertreten sei, als der gesättigte Kohlenwasserstoff. Aber nach dem Verlaufe des Versuchs

## 12 *Thorpe u. Young, über die vereinigte Wirkung*

glauben wir Grund zu der Vermuthung zu besitzen, daß die angegebene Menge Heptylen ein wenig zu hoch sei. Es war schwer, das Ende der Reaction zu bestimmen; das Hydrür blieb nicht gänzlich unangegriffen vom Brom und kleine Mengen Bromwasserstoffsäure waren fortwährend im Laufe der Operation entwickelt worden. Diese Umstände würden das Gewicht des angewandten Broms erhöhen und somit auch scheinbar das Gewicht des vorhandenen Oelbildners vergrößern. Als wir unsere Untersuchung auf die Ermittlung der Constitution dieser Kohlenwasserstoffe ausdehnten, hatten wir Gelegenheit, diesen Versuch in weit größerem Mafsstabe und unter günstigeren Bedingungen zu wiederholen.

900 Grm. der Mischung von Heptylhydrür und Heptylen verlangten 716 Brom; diese Menge würde 439 Grm. Heptylen entsprechen. 900 Grm. einer Mischung gleicher Aequivalente Heptylwasserstoff und Heptylen würden 444 Heptylen enthalten.

Das Heptylenbromid konnte unter gewöhnlichem Atmosphärendruck ohne Zersetzung nicht destillirt werden; es begann bei 150° sich zu schwärzen und dichte Dämpfe von Bromwasserstoff zu entwickeln. Wurde es in einem Dampfströme destillirt, so erhielt man es nahezu farblos. Es läßt sich nicht aufbewahren, ohne Zersetzung zu erleiden; wenn es dem Lichte ausgesetzt ist, so dunkelt es allmählig in der Farbe und entwickelt Bromwasserstoffgas. Die Analyse ergab folgende Resultate :

0,7470 Grm. lieferten 1,0210 AgBr und 0,035 reducirtes Silber.

	Gefunden	Berechnet für die Formel $C_7H_{14}Br_2$
Br	61,66	62,01.

Das spec. Gewicht dieser Verbindung wurde bei 18,5° zu 1,5146 gefunden, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Nachdem das Heptylhydrür mit verdünnter Kalilösung gewaschen, getrocknet und über Natrium rectificirt worden

war, hatte es einen constanten Siedepunkt zwischen 97 und 99°. Sein spec. Gewicht wurde in zwei Versuchen 1) = 0,6910 bei 19° und 2) = 0,6915 bei 18° gefunden. Warren und Storer fanden für denselben Kohlenwasserstoff aus Menhadenol das spec. Gewicht = 0,6942 bei 17,5°.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome wurden folgende Zahlen erhalten :

- I. 0,1695 Grm. des Hydrürs gaben 0,5240 CO<sub>2</sub> und 0,2460 H<sub>2</sub>O.
- II. 0,2638 Grm. des Hydrürs gaben 0,8119 CO<sub>2</sub> und 0,3733 H<sub>2</sub>O.
- III. Eine unbestimmte Menge lieferte 0,5015 CO<sub>2</sub> und 0,2318 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C <sub>7</sub>	84,00	84,29	83,94	84,14
H <sub>16</sub>	16,00	16,13	15,73	15,86
	100,00	100,42	99,67	100,00.

Diese sechs Körper : Pentylwasserstoff und Amylen, Hexylwasserstoff und Hexylen, Heptylwasserstoff und Heptylen sind die einzigen Flüssigkeiten, welche wir aus dem unter 100° siedenden Antheile isoliren konnten. Wir suchten sorgfältig nach anderen Kohlenwasserstoffen, besonders nach Benzol und nach Caventou's Hexoylen, welches nahe bei 80° siedet, aber ohne Erfolg. Der zwischen 70 und 90° siedende Antheil konnte durch wiederholte Destillationen in Producte mit Siedepunkten zwischen 65 und 70° und 90 und 100° geschieden werden; der um etwa 80° herum übergehende Antheil war sehr geringfügig, ja die ganze zwischen 70 und 90° übergehende Menge betrug nur wenige Gramme. Etwa ein Gramm der zwischen 80 und 82° siedenden Portion wurde mit starker Salpetersäure erhitzt, welche nur sehr langsam einwirkte. Nach Behandlung der Flüssigkeit mit Alkohol, Zink und Salzsäure und nachdem die Lösung mit Aether gewaschen war, konnte man die charakteristische Anilinreaction nicht hervorrufen. Eben so wenig konnte durch Behandlung des Kohlenwasserstoffs mit überschussigem Brom und

#### 14 *Thorpe u. Young, über die vereinigte Wirkung*

Abdunsten der Mischung ein festes Bromid ( $C_6H_{10}Br_4$ ) erhalten werden. Hieraus schlossen wir auf die Abwesenheit von Gliedern der Reihen  $C_nH_{2n-2}$  und  $C_nH_{2n-6}$  unter den durch Zersetzung des Paraffins erhaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffen.

VII. *Zwischen 100 und 200° siedender Antheil.* — Da dieser Antheil etwa ein Liter betrug, so hielten wir es für der Mühe werth, hiermit eine genauere Trennung der Kohlenwasserstoffe vorzunehmen, als mit der gewöhnlichen Methode der Fractionirung erreicht werden kann. Deshalb construirten wir einen kleinen Condensirapparat nach Warren's Princip und schieden mittelst desselben die Kohlenwasserstoffe zuerst nach Siedepunktsintervallen von 10°, dann von 5° und zuletzt von 2°. Die Kohlenwasserstoffe wurden über Natrium destillirt und die Temperatur der Kühltasche etwa 20° niedriger gehalten, als die der Dämpfe in dem Kolben. Eine beträchtliche Quantität Flüssigkeit mit dem Siedepunkte unter 100° wurde erhalten, und konnte in Hexylhydrur und Hexylen, Heptylhydrur und Heptylen geschieden werden. Die Flüssigkeitsmenge, welche mit dem Siedepunkte 100 bis 120° gewonnen wurde, war sehr gering. Etwa 120 Grm. constant bei 122 bis 125° siedend wurden erhalten. Von dieser Portion wurde Brom begierig absorbirt und somit die Gegenwart von Octylen wahrscheinlich gemacht, dessen Siedepunkt von Bouis zu 125°, von Pelouze und Cahours zu 118 bis 120° angegeben ist. Die Einwirkung von Brom lieferte folgendes Ergebniss :

Gewicht des angewandten Kohlenwasserstoffs . .	41,0 Grm.
Gewicht des verbrauchten Broms . . . . .	34,0 „
Entsprechend einer Menge von Octylen gleich . .	24,1 „

Bei dem Hinzufügen von Brom dunkelte der Kohlenwasserstoff sehr rasch und eine geringe Menge theeriger Substanz sammelte sich auf dem Boden der Flasche. Da es unthunlich

war, die Mischung unter gewöhnlichem Atmosphärendruck zu destilliren, indem das Bromid schon bei geringer Temperaturerhöhung Zersetzung erleidet, so wurde es mit alkoholischer Kalilosung behandelt und mit aufgerichtetem Kühler einige Stunden erhitzt, bis einige Tropfen auf Wasser fallen gelassen auf der Oberfläche schwimmend blieben. Wasser wurde nun zugegeben, die leichtere Flüssigkeit abgehoben, getrocknet und fractionirt. Der größere Theil ging über zwischen 120 und 140°; der nächste Antheil zwischen 140 und 160° war von weit geringerem Betrage, während kaum Tropfen zwischen 160 und 180° übergingen. Ueber diesen Punkt hinaus kam das Thermometer mehr zur Ruhe und zwischen 180 und 200° destillirte eine nahezu gleich große Quantität über wie zwischen 120 und 140°. Diese siedete bei einer erneuten Destillation bei 185 bis 190°. Sie besaß einen schwachen Knoblauchgeruch und war schwerer als Wasser. Die Analyse zeigte, daß der Körper annähernd die Formel  $C_8H_{15}Br$  besaß.

- I. 0,4755 Grm. der Bromverbindung gaben 0,4165 AgBr und 0,0180 reducirtes Silber.  
 II. 0,4600 Grm. der Bromverbindung gaben 0,4100 AgBr und 0,0150 reducirtes Silber.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Br	41,8	40,1	40,7.

Nach Rubien \*), von welchem diese Verbindung zuerst beschrieben wurde, besitzt sie den Siedepunkt 185°.

Die zwischen 120 und 140° siedende Portion wurde durch wiederholte Destillation in Octylwasserstoff, Siedepunkt 122 bis 125°, und in eine Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch geschieden, welche ihren constanten Siedepunkt bei 130 bis 135° hatte und Brom mit Begierde absorbirte. Diese war aller Wahrscheinlichkeit nach Capriliden, dessen Siede-

---

\*) Diese Annalen **113**, 294.

punkt Rubien (a. a. O.) bereits bei 133 bis 134° gefunden hatte. Seine Bildung ist unzweifelhaft der verlängerten Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf  $C_8H_{15}Br$  zuzuschreiben.

*Wirkung des Chlors auf die bei 122 bis 125° siedenden gemischten Kohlenwasserstoffe.* — 34 Grm. der Kohlenwasserstoffe wurden in einem Destillirkölbchen abgewogen, in eine Mischung von Eis und Wasser getaucht und ein langsamer Strom von Chlorgas im Dunkeln durchgeleitet. Das Chlor wurde rasch absorbiert und während der ersten Stunde entwickelte sich nur wenig Chlorwasserstoff; während der zweiten Stunde und gegen Ende der Operation nahm die Entwicklung dieses letzteren bedeutend zu und die Mischung dunkelte stark. Die gechlorte Flüssigkeit wurde hierauf in einem Dampfstrom destilliert; sobald das Destillat schwerer als Wasser erschien, wurde die Vorlage gewechselt, die schwere Flüssigkeit abgehoben, getrocknet und destilliert. Sie begann etwa bei 220° zu sieden, zeigte aber keinen constanten Siedepunkt; doch ging der gröfsere Antheil zwischen 230 und 240° über. Bei dieser Temperatur erlitt das Product schnelle Zersetzung. Der bei 230 bis 240° siedende Theil wurde von Neuem in einem Dampfstrom destilliert. Nachdem er über Chlorcalcium getrocknet, schien er nahezu farblos, schwerer als Wasser und von angenehmem aromatischem Geruche. Die Analyse erwies ihn als Octylendichlorid.

0,2760 Grm. des Chlorids gaben 0,4225 AgCl und 0,0100 reducirtes Silber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	38,80	39,09.

Die nach der Behandlung mit Chlor und Brom erhaltenen Antheile von Octylhydrür wurden hierauf gemischt und über Natrium destilliert. Die Mischung begann bei 118° zu sieden und etwa zwei Fünftel gingen unter 122° über, während das Uebrige zwischen 122 und 125° überdestillirte. Beide Antheile



wurden durch Bromdämpfe augenblicklich geröthet. Die bei 122 bis 125° siedende Menge wurde mit folgenden Resultaten analysirt.

0,2970 Grm. des Kohlenwasserstoffs gaben 0,9170 CO<sub>2</sub> und 0,4095 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>8</sub>	84,22	84,20
H <sub>18</sub>	15,78	15,32
	100,00	99,52.

Das spec. Gewicht dieses Antheils wurde zu 0,7207 gefunden bei 15,5°; die bei 118 bis 122° siedende Menge hatte bei 15,6° ein spec. Gewicht = 0,7165. Zincke fand 0,7124 bei 16° für den normalen Octylwasserstoff \*). Schorlemmer's Dibutyl, welches bei 123 bis 125° siedet, hat das spec. Gewicht 0,7032 bei 17° \*\*).

*Einwirkung von Untersalpetersäure auf die bei 122 bis 125° siedende Mischung von Octylwasserstoff und Octylen.* — Vor vielen Jahren beschrieb Guthrie eine feste krystallinische Verbindung von Amylen und Untersalpetersäure C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. So leicht bildet sich diese Verbindung, daß die Reaction des Gases auf Amylen eine sehr gute Probe auf die Gegenwart dieses Oelbildners abgibt und verhältnißmäßig geringe Mengen Amylen mit Hülfe der Untersalpetersäure entdeckt und von beträchtlichen Mengen Amylwasserstoffs getrennt werden können. Wir haben die Reaction von Untersalpetersäure auf die Mischung von Octylhydrür und Octylen studirt, in der Hoffnung, eine Methode zur leichteren Trennung dieser Kohlenwasserstoffe zu finden. Wir erhielten jedoch keinen festen Nitrokörper. Als das Gas die Mischung der Kohlenwasserstoffe durchstrich, wurde es heftig absorbirt

\*) Diese Annalen **161**, 1.

\*\*) Dasselbst **161**, 281.

und ein schweres Oel schied sich aus. Dasselbe besaß einen dem Castoröl ähnlichen Geruch und konnte nur in einer Kältemischung aufbewahrt werden; bei der Destillation auch im Dampfströme wurde es augenblicklich zersetzt.

VIII. Die nächste wohl begrenzte Fraction der ursprünglichen, zwischen 100 und 200° siedenden Flüssigkeit destillirte bei 145 bis 148° constant über. Hierbei war zu bemerken, daß in dem Maße, als diese Fraction an Menge zunahm, und die nächst angrenzenden freier von Octylhydrür und Octylen wurden, dieselben auch allmählig einen sehr charakteristischen und unangenehmen Geruch annahmen, gänzlich verschieden von der bei 122 bis 125° siedenden Fraction. Ein Theil des Kohlenwasserstoffgemisches wurde mit Brom in der Kälte behandelt. Dieselbe Schwärzung wurde beobachtet, wie bei dem zwischen 122 und 125° siedenden Antheile, aber sie war in keiner Weise so hervortretend, als in jenem Falle, und es war unschwer zu sehen, wann ein entschiedener Ueberschuß von Brom zugefügt worden war. Folgendes giebt die Einzelheiten des Versuchs :

Menge des Kohlenwasserstoffs . . .	18,95 Grm.
Verbrauchte Menge Broms . . .	12,8 „
Entsprechend einer Menge Nonylen von	10,0 „

Da es unmöglich war, auch in einem Dampfströme, das Hydrür abzudestilliren, ohne gleichzeitig die Bromverbindung zu zersetzen, so wurde die Flüssigkeit mit alkoholischer Kalilauge behandelt und einige Zeit mit aufwärts gerichtetem Kühler destillirt. Hierauf wurde Wasser zugegeben, das dunkelbraune Oel abgehoben, getrocknet und destillirt; es begann bei 150° zu sieden und einzelne Fractionen wurden gesammelt von je 10 zu 10 Graden. Die beträchtlichsten Antheile gingen bei 160 bis 170° und 200 bis 218° über. Die zwischen 200 und 218° erhaltene Menge siedete bei wiederholter

Destillation fast vollständig zwischen 208 und 212° und hatte annähernd die Zusammensetzung  $C_9H_{17}Br$ .

0,4165 Grm. des Bromids gaben 0,3370 AgBr und 0,0105 reducirtes Silber.

	Berechnet	Gefunden
Br	39,0	36,3.

Die erhaltene Quantität war zu klein, um Reinigung zuzulassen. Ein zweiter Theil der zwischen 145 und 148° siedenden Flüssigkeit wurde mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Eine bedeutende Temperaturerhöhung wurde beobachtet, so daß die Mischung abgekühlt werden mußte, um so viel wie möglich der polymerisirenden Wirkung der starken Säure vorzubeugen. Das überschwimmende Oel wurde hierauf abgehoben, mit verdünnter Sodalösung gewaschen, getrocknet und über Natrium destillirt. Etwa die Hälfte der Flüssigkeit ging unter 170° über, worauf das Thermometer schnell über 340° stieg und die Destillation unterbrochen wurde. Beim Abkühlen erstarrte die dicke ölige Flüssigkeit in der Retorte. Der unter 170° siedende Theil wurde nochmals über Natrium destillirt und siedete nun fast vollständig zwischen 145 und 150°. Nun wurde es mit dem nach Behandlung mittelst Brom erhaltenen Hydrür (siehe vorhergehenden Abschnitt) gemischt und abermals über Natrium destillirt. Der Siedepunkt war unverändert, der gröfsere Theil der Flüssigkeit ging bei 147 bis 148° über. Diese Flüssigkeit ist Nonylhydrür, wie die folgende Analyse beweist :

0,1970 Grm. des Hydrürs gaben 0,6080  $CO_2$  und 0,2820  $H_2O$ .

	Berechnet	Gefunden
$C_9$	84,37	84,16
$H_{20}$	15,63	15,92
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,08.

Eine Bestimmung der Dampfdichte lieferte nachstehendes Ergebnis :

## 20 *Thorpe u. Young, über die vereinigte Wirkung*

Ballon mit Luft . . . . .	13,8050 Grm.
Temperatur der Luft . . . .	13,7° C.
Ballon mit Dampf gefüllt . .	14,0525 Grm.
Temperatur beim Zerschmelzen	209° C.
Zurückgebliebene Luft . . . .	0
Inhalt des Ballons . . . . .	116,8 CC.

Dampfdichte für  $C_9H_{20}$  ( $H = 1$ ) berechnet 64,0, gefunden 66,21. Das spec. Gewicht der Verbindung war 0,7279 bei 13,5°, verglichen mit Wasser von gleicher Temperatur.

Es verdient hier bemerkt zu werden, daß von Pelouze und Cahours im amerikanischen Petroleum keine um 145 bis 148° siedende Flüssigkeit entdeckt wurde. Das von diesen Chemikern abgeschiedene Nonylhydrür hatte den Siedepunkt 136 bis 138°. Wir haben uns selbst vergewissert, daß keine bei dieser Temperatur siedende Flüssigkeit sich unter den aus festem Paraffin erhaltenen Producten befindet. Der Siedepunkt des von uns dargestellten Nonylwasserstoffs stimmt vollständig überein mit dem durch Rechnung erhaltenen, unter der Voraussetzung, daß die Siedepunktsdifferenzen der einfacheren Glieder der  $C_nH_{2n+2}$ -Reihe fortwährend um je 4° sich verringern, bis die bekannte Differenz von 19° erreicht ist (Schorlemmer).

Siedepunkt berechnet für  $C_9H_{20}$  146°; gefunden 147 bis 148°.

*Einwirkung des Chlors auf Nonylhydrür.* — Etwa 15 bis 20 Grm. des gereinigten Kohlenwasserstoffs wurden in einem kleinen, mit aufrechtem Kühler verbundenen Kolben erhitzt und ein Strom trockenen Chlors durch die Flüssigkeit getrieben. Der Apparat war direct dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die Einwirkung schien augenblicklich zu beginnen, die Flüssigkeit wurde ein wenig dunkler und eine große Menge Chlorwasserstoffgas entwickelte sich. Das Chlor verursachte Entzündung beim Eintritt in die erhitzte Flüssigkeit,

so dafs ein Lichtblitz auftrat mit jeder Gasblase, welche von dem Kohlenwasserstoff aufgenommen wurde. Um so viel wie möglich die Bildung hochgechlorter Producte zu vermeiden, wurde das Durchleiten des Chlors gelegentlich unterbrochen und die Flüssigkeit destillirt; die über 200° siedende Flüssigkeit wurde bei Seite gethan und das, was unter dieser Temperatur übergang, der weiteren Einwirkung des Chlors ausgesetzt. Zuletzt wurde der gröfsere Theil der Flüssigkeit zwischen 200 und 230° siedend gefunden, während etwa zwei Fünftel einen höheren Siedepunkt hatten. Bei wiederholter Destillation wurde der erstere Antheil in zwei Portionen geschieden, in eine bei 190 bis 198° siedende und eine andere constant bei 240 bis 245° siedende. Der erste Antheil gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Zusammensetzung des Nonylchlorids übereinstimmten.

I. 0,6670 Grm. des Chlorids gaben 0,5937 AgCl und 0,0100 reducirtes Silber.

II. 0,5195 Grm. des Chlorids gaben 0,4930 AgCl und 0,0080 metallisches Silber.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Cl	21,9	22,5	22,8.

Das spec. Gewicht des Nonylchlorids wurde bei 14° zu 0,8962 ermittelt. Pelouze und Cahours fanden das sogenannte Pelargylchlorid bei 196° siedend und mit einem spec. Gewicht 0,899 bei 16°. Es ist jedoch trotz der Uebereinstimmung dieser Resultate in hohem Grade wahrscheinlich, dafs die von uns erhaltene Flüssigkeit eine Mischung von primärem und secundärem Chloride war, und dieselbe Vermuthung ist wahrscheinlich bei dem von Pelouze und Cahours erhaltenem Producte zulässig.

Der bei 245° siedende Theil war aller Wahrscheinlichkeit nach  $C_9H_{18}Cl_2$ , durch die weitergehende Reaction des Chlors auf das Hydrür erzeugt; die erhaltene Menge war jedoch zur Reindarstellung für die Analyse ungenügend.

IX. Die nächstfolgende wohlcharakterisirte Fraction hatte einen constanten Siedepunkt bei 170 bis 172°. Sie gab bei der Behandlung mit Brom folgende Resultate :

Gewicht der angewandten Flüssigkeit . . .	4,80 Grm.
Gewicht des verbrauchten Broms . . . . .	3,38 „
Entsprechend einer Menge Dekylen von . .	2,95 „

Die Flüssigkeit war durch das Brom zu dunkel geröthet, so dafs offenbar ein zu grofser Ueberschufs zugegeben worden war, wodurch die Menge des Oelbildners zu grofs erschien. Die zum Versuche verwandte Quantität des Kohlenwasserstoffs war zu gering und eine Wiederholung im gröfseren Mafsstabe wäre geboten gewesen. Jedoch wir waren gezwungen, mit unserem Material zu sparen, da wir keine zweckmäfsige Methode finden konnten, um die gebromte Verbindung von dem noch unangegriffenen Hydrür ohne Zersetzung zu trennen. Kochen mit alkoholischer Kalilauge gab ein sehr unbestimmtes Resultat.

Etwa 37 Grm. der gemengten Kohlenwasserstoffe wurden vorsichtig mit Salpeterschwefelsäure behandelt und die Mischung gekühlt, um die Reaction zu mäfsigen. Nach etwa 17 stündigem Stehen wurde das klare bernsteingelbe Oel abgehoben, wiederholt gewaschen und in einem Dampfstrom destillirt. Nachdem etwa ein Drittel der Flüssigkeit übergegangen war, erlitt das in dem Kölbchen Zurückbleibende plötzliche Zersetzung, wurde nahezu fest und entband reichliche Dämpfe von Stickoxydgas. Das Destillat, welches auf Wasser schwamm, wurde getrocknet und destillirt; es begann bei 169° zu sieden und ging vollständig unter 175° über. Nach so lange wiederholter Destillation über Natrium, bis das Metall nicht länger angegriffen wurde, blieb der Siedepunkt constant bei 166 bis 168°. Die Analyse ergab :

0,2090 Grm. des Hydrürs lieferten 0,6460 CO<sub>2</sub> und 0,2950 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
$C_{10}$	84,45	84,30
$H_{22}$	15,55	15,69
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,99.

Das spec. Gewicht war bei 13,5° C. 0,7394 bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Schorlemmer's Diamyl (Dekatyhydrür), durch Einwirkung von Natrium auf Amyljodid erhalten, siedet bei 158 bis 159° und hatte bei 14° ein spec. Gewicht 0,7275. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser Kohlenwasserstoff nicht das normale Hydrür ist, sondern zu dem bei 168° siedenden Dekatyhydrür in demselben Verhältnisse steht, wie das bei 30° siedende Amylhydrür zu dem isomeren, bei 39° siedenden, oder wie das bei 90° siedende Aethylamyl, spec. Gewicht 0,6819 bei 18°, zu dem normalen Heptylhydrür, dessen Siedepunkt 99° und dessen spec. Gewicht 0,6915 bei 18° ist. Das von Pelouze und Cahours aus Petroleum erhaltene normale Dekatyhydrür hatte das spec. Gewicht 0,735 bei 15°; das von Greville Williams in dem Oele aus Bogheadkohle gefundene Hydrür hatte das spec. Gewicht 0,7365 bei 18°.

Eine Dampfdichtebestimmung des Dekatyhydrürs aus Paraffin ergab die folgenden Zahlen :

Ballon mit Luft . . . . .	13,9745 Grm.
Temperatur der Luft . . . .	12° C.
Ballon mit Dampf . . . . .	14,2275 Grm.
Temperatur beim Zuschmelzen	222° C.
Eingeschlossene Luft . . . .	0,2 CC.
Inhalt des Ballons . . . . .	105,5 CC.

Dampfdichte berechnet für  $C_{10}H_{22}$  ( $H = 1$ ) 71 ; gefunden 72,8.

X. Der folgende Antheil der unter 200° siedenden Fraction destillirte constant zwischen 192 und 197°, wobei der gröfsere Theil etwa bei 193 bis 195° überging. Diese bei 193 bis 195° siedende Portion wurde mit Brom behandelt und folgendes Ergebnifs gewonnen :

## 24 Thorpe u. Young, über die vereinigte Wirkung

1)	7,63 Grm.	verbrauchten	4,76 Brom.
2)	7,18	"	" 4,09 "
Im Mittel	7,405	"	" 4,425 "

Eben so wurde die bei 195 bis 197° siedende Portion behandelt und auf 7,04 Grm. des Kohlenwasserstoffs 3,85 Brom verbraucht.

Angenommen, daß diese Fractionen Mischungen von Hendekatylyhydrür und Hendekatylen seien, so entsprechen 4,425 Grm. Brom 3,78 Grm. des Oelbildners, wonach 3,625 Grm. für das Hydrür bleiben; d. h. die Fraction ist eine Mischung von Hendekatylyhydrür und Hendekatylen in gleichen Verhältnissen.

Eine Bestimmung der Dampfdichte des bei 193 bis 195° siedenden Antheils gab folgende Zahlen :

Ballon mit Luft . . . . .	13,2640 Grm.
Temperatur der Luft . . . .	16° C.
Ballon mit Dampf . . . . .	13,5470 Grm.
Temperatur beim Zerschmelzen	261° C.
Eingeschlossene Luft . . . .	0,8 CC.
Inhalt des Ballons . . . . .	113 CC.

Dampfdichte gefunden 81,1; berechnet 77,5.

XI. *Zwischen 200 und 300° siedender Antheil.* — Bei lange fortgesetzter Destillation über Natrium schieden sich die ursprünglich innerhalb jener Grenzen siedenden 2½ Liter Flüssigkeit in folgende Fractionen :

- 1) 212 bis 215°.
- 2) 230 bis 235°      erstarrt bei — 14,5°.
- 3) 252 bis 255°      "      "      — 5,5°.
- 4) 273 bis 276°      "      "      + 2,0°.
- 5) 290 bis 295°.

Diese Siedepunkte sind uncorrectirt, die Erstarrungstemperaturen nur annähernd; der über 300° (nahe bei 315° C.) siedende Antheil erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur.

Die folgenden Detailangaben über die Resultate der Behandlung mit Brom zeigen, daß die einzelnen Antheile ausnahmslos aus Mischungen von Oelbildnern und Hydrüren bestanden.



Fraction 212 bis 215°.	4,48 Grm. verlangten	2,65 Brom.
" 230 bis 235°.	4,23 " "	1,92 "
" 252 bis 255°.	1) 9,38 " "	2,95 "
	2) 8,605 " "	2,67 "
	3) 5,13 " "	1,54 "
" 273 bis 276°.	7,39 " "	2,04 "

XII. Wie bereits erwähnt wurde bei der ersten Destillation des durch Spaltung der  $3\frac{1}{2}$  Kilo Paraffin erhaltenen Oels eine beträchtliche Menge einer Substanz erhalten, welche, da ihr Siedepunkt höher als die Temperaturen des Quecksilberthermometers lag, in der Retorte zurückblieb und beim Abkühlen erstarrte. Die rohe Substanz schmolz bei  $31^{\circ}$ , doch durch Umkrystallisiren mit Aether stieg der Schmelzpunkt. Deshalb wurde die ganze Menge in kleine Stücke geschnitten, über Filtrirpapier gestreut, um das anhängende Oel so weit wie möglich zu entfernen und hierauf wiederholt aus Aether umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt unverändert blieb. Der Körper schmolz nun beständig bei  $41,5^{\circ}$  und erstarrte bei  $40,5^{\circ}$  und konnte innerhalb der Temperaturen des Quecksilberthermometers nicht überdestillirt werden. Er krystallisirte aus Aether in schönen weissen atlasglänzenden Schuppen und gab beim Verbrennen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome die folgenden Zahlen :

0,3035 Grm. lieferten 0,9590  $\text{CO}_2$  und 0,419 Wasser.

C	85,19
H	15,34
	<hr/> 100,53.

*Einwirkung des Broms auf das bei  $41,5^{\circ}$  schmelzende feste Paraffin.* — Einige Gramm der Substanz wurden mit Schwefelkohlenstoff gelöst und vier kleine Tropfen Brom zugesetzt. Diese geringe Menge genügte, um die Flüssigkeit stark zu färben. Nach 12 bis 15 stündigem Stehen erschien die Färbung ungeändert und verschwand selbst nach 12 stündigem Erwärmen auf 60 bis  $70^{\circ}$  nicht. Als die Flüssigkeit

bis auf  $150^{\circ}$  erhitzt wurde, verschwand die Färbung nach einigen Stunden und beim Oeffnen der Röhre entwickelte sich Bromwasserstoff. Nochmals wurden etwa 10 Tropfen Brom zugegeben und die Flüssigkeit von Neuem auf  $150^{\circ}$  erhitzt, aber keine Verminderung der rothen Farbe der Lösung konnte bemerkt werden, obgleich beim Oeffnen der Röhre reichlich Dämpfe von Bromwasserstoff entbunden wurden. Diese Beobachtung scheint zu beweisen, dafs der bei  $41,5^{\circ}$  schmelzende Kohlenwasserstoff ein Glied der  $C_nH_{2n+2}$ -Reihe ist.

*Einwirkung der Hitze auf das bei  $41,5^{\circ}$  schmelzende Paraffin.* — Nachdem wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether keine Aenderung in dem Schmelzpunkte dieses Körpers mehr hervorbrachte und das Verhalten gegen Brom klar erwies, dafs er zur Sumpfgasreihe gehöre, so hielten wir es für interessant, die vereinigte Wirkung von Hitze und Druck auf denselben zu untersuchen. Die Einzelheiten des Versuches sind bereits in Abschnitt I gegeben. Nach sechs Destillationen war er vollständig in eine Flüssigkeit verwandelt. Dieselbe begann bei  $40^{\circ}$  zu sieden und etwa ein Sechstel ging unter  $100^{\circ}$  über, ein Drittel etwa zwischen  $100$  und  $200^{\circ}$  und der gröfsere Theil des Rückstands unter  $300$ ; die geringe in der Retorte zurückbleibende Menge erstarrte beim Abkühlen.

In einem zweiten Versuche wurde die Reaction des Broms auf die flüssigen Kohlenwasserstoffe quantitativ bestimmt.

Gewicht des angewandten Kohlenwasserstoffs . . . . 5,73 Grm.

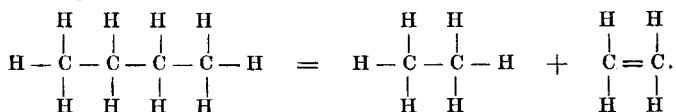
Gewicht des bis zur Röthung zugesetzten Broms . . . 3,07 „

Die Reaction des Broms war sehr kräftig und mußte durch Abkühlung gemäfsigt werden. — Diese Versuche ergaben mit Gewifsheit, dafs das feste Paraffin ( $C_nH_{2n+2}$ ) durch Hitze und Druck in eine Mischung von Hydrüren und Oelbildnern gespalten wurde.

Diese Art der Spaltung scheint wenigstens für die höheren Glieder der Reihe der normalen Paraffine allgemein gültig zu sein. Wenn die Constitution dieser Körper durch eine Kette versinnlicht wird, in welcher die Kohlenstoffatome in einfacher Reihe aneinandergeschlossen sind :



so muß man sich die gleichzeitige Bildung von Hydrüren und Oelbildnern dadurch verursacht denken, daß die Affinitäten einer gewissen Anzahl der  $\text{CH}_2$ -Gruppe gelockert werden. Unter dem Einflusse der Wärme lösen sich diese Gruppen los (vibriren außerhalb der Sphäre gegenseitiger Anziehung) und verbinden sich wieder, um gesättigte Kohlenwasserstoffe zu bilden. Nimmt man der Einfachheit wegen an, daß diese Zersetzung auch bei so niedrigen Gliedern der Reihe, wie beim Butylwasserstoff stattfinde, so mag dieselbe in folgender Art dargestellt werden :



Wir können nur unvollständigen Beweis für den wahren Zersetzungs Vorgang beibringen, ob er begleitet ist von einer stufenweisen Abstofung von Aethylen, wobei ein Hydrür mit einer größeren Anzahl von Kohlenstoffatomen zurückbleibt, oder ob das Paraffin einfach sich spaltet in ein Hydrür und einen Oelbildner mit gleichviel Kohlenstoffatomen, wie in der obigen Gleichung. Keine dieser Annahmen ist durch den Versuch in exacter Weise begründet. Wenn der Einfluss der Wärme die erstere Art der Zersetzung verursachte, so hätten wir nach lange fortgesetztem Erhitzen eine große Menge Aethylen erhalten müssen, besonders wenn der verflüssigte Antheil reich ist an Kohlenwasserstoffen von niedrigem Moleculargewicht; allein, wie wir bereits dargelegt, ist der Vorgang der Verflüssigung mit der Entbindung von ver-

hältnißmäfsig geringen Gasmengen verknüpft. Andererseits zeigt sich bei Betrachtung der Brommengen, welche zur bleibenden Röthung der unter 200° siedenden Kohlenwasserstoffe erforderlich waren, dafs das Verhältnifs der Hydrüre zu den Oelbildnern in den verschiedenen Mischungen mit der Zunahme des Moleculargewichts steigt. Es scheint somit, dafs die zwischen 200 und 300° siedenden Flüssigkeiten nicht Mischungen von Hydrüren und Oelbildnern nach gleichem Atomverhältnisse sind, wie die bei 65 bis 70° und 94 bis 97° u. s. w. siedenden Antheile.

Es wäre ohne Zweifel interessant gewesen, die relative Menge der zwölf aus den Zersetzungsproducten des Paraffins abgeschiedenen Antheile zu bestimmen. Aber wenn man bedenkt, dafs ihre Trennung nur nach einigen tausend Destillationen zu bewirken war, so wird es augenscheinlich, dafs die nach so langwieriger Behandlung erhaltenen Mengen kein zuverlässiges Zeugniß für die in der ursprünglichen Flüssigkeit vorhandenen Quantitäten ablegen. Dennoch haben wir den bestimmten Eindruck, dafs die bei 94 bis 97° und 122 bis 125° siedenden Mengen, wenn überhaupt, doch nur um ein Geringes niedriger waren, als die bei 252 bis 255° und 273 bis 276° siedenden.

---