eine geringe Steigerung der Temperatur wird diese chemische Verbindung schon wieder zersetzt. Es überwiegt nämlich, sowie die Temperatur bis zum Glühen gestiegen ist, die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Kohlenstoff die des Sauerstoffs zum Wasserstoff, und die des Kohlenstoffs zu beiden. Es tritt Sauerstoff mit Kohlenstoff als Kohlensäure und Kohlenoxyd aus. Die zurückbleibenden Molecule von Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff suchen eine neue chemische Gleichgewichtslage einzunehmen, die aber sehr bald durch die steigende Intensität der Wärme wieder gestört wird. Es geht dies eine Zeit lang so fort, bis bei steigender Temperatur das noch in niedrigerer Temperatur schlummernde Vereinigungsbestreben des Wasserstoffs zu dem Kohlenstoff als eine neue Ursache auftritt, die das chemische Gleichgewicht der rückständigen Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff beständig stört. Die Störung des chemischen Gleichgewichts und das beständige Streben, dasselbe wieder herzustellen, dauern nun so lange, bis sämtliche Molecule von Sauerstoff und Wasserstoff ausgetrieben sind, und nur reiner Kohlenstoff zurückbleibt. Das Austreiben der letzten Molecule des Wasserstoffs erfolgt aber sehr wahrscheinlich bei einer so hohen Temperatur, daß der Einfach-Kohlenwasserstoff selbst wieder zersetzt wird in Kohlenstoff und Wasserstoff, denn sämtliche Analysen von Leuchtgasen, die gegen das Ende der Destillation aufgefangen wurden, ergaben eine große Menge von freiem Wasserstoff.

Ueber die Producte der Destillation des Holzes; von *Demselden*.

Wird Holz in einem eisernen Cylinder erhitzt, so wird zuerst das hygroskopische Wasser ausgetrieben. Bei stei-

gender Temperatur nimmt das wässerige Destillat einen sauren Geschmack an. Dieses saure Destillat, der rohe Holzessig, ist stark gefärbt und trübe. In der Ruhe scheidet sich eine dickflüssige Masse, der Holztheer, ab. Während der Destillation entweicht eine große Menge Gas. Im Cylinder bleibt als Rückstand die Holzkohle.

Ein nicht bloß in wissenschaftlicher Beziehung, sondern auch in technischer Hinsicht so wichtiger Zersetzungsproceß, wie die Verkohlung des Holzes, hat schon oft die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen. Es ist aus den Untersuchungen hierüber viel Interessantes und Lehrreiches hervorgegangen. Es fehlte jedoch bis jetzt allen diesen partiellen Untersuchungen der nöthige Zusammenhang. Um diese Lücken auszufüllen und manches Widersprechende und Irrige zu beseitigen, habe ich eine Untersuchung dieser Producte der trockenen Destillation des Holzes vorgenommen, deren Ergebniss hier folgt.

Der beschränkte Raum dieser Annalen gestattete nicht, von jedem Körper eine vollständige Geschichte der bereits über denselben erschienenen Arbeiten zu geben. Ich habe mich meistens auf das Nothwendigste beschränkt, indem ich das Bekannte, da es sich in allen größeren Lehrbüchern der organischen Chemie findet, bei den Lesern dieser Annalen voraussetzen darf.

Holzessig.

Der rohe Holzessig hat eine rothbraune Farbe und einen eigenthümlichen Geruch. Derselbe ist, je nach der Natur des zur Destillation verwandten Holzes, und der Trockenheit desselben, von verschiedener Beschaffenheit, namentlich von ungleichem Gehalt an Essigsäure. Aber selbst bei zwei auf einander folgenden Destillationen von einem und demselben

Holze zeigt der erhaltene Holzeßig oft eine geringe Verschiedenheit. Der rohe Holzeßig besitzt einen unangenehmen sauren Geschmack, und trübt sich häufig bei dem Vermischen mit Wasser. Der rohe Holzeßig enthält eine große Anzahl theils flüchtiger, theils nicht flüchtiger Körper aufgelöst. Zu den ersteren gehören : die indifferenten Substanzen, wie der Holzgeist, die Acetone, und verschiedene flüchtige Oele ; basische Körper, Ammoniak und eine sehr geringe Menge einer oder mehrerer flüchtiger organischer Basen, von den stickstoffhaltigen Verbindungen des Holzes herrührend ; saure Körper, Essigsäure, theils frei, theils in gepaarter Verbindung, Kreosot, nebst einer geringen Menge einer oder mehrerer flüchtiger fetter Säuren. Die nicht flüchtigen Körper sind Zersetzungsproducte der flüchtigen Oele und ganz besonders des Paarlings der Essigsäure.

Diese letzteren bedingen die Farbe des rohen Holzeßigs und bleiben bei der Destillation desselben als Theer, oder, wenn die Destillation des Theers noch weiter fortgesetzt wird, als Pech zurück.

Bei dem Vermischen des rohen Holzeßigs mit Kalilösung erfolgt eine Trübung, die bei weiterem Zusatz von Kalilösung wieder verschwindet ; aber in kurzer Zeit trübt sich die klare, dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit durch die Ausscheidung eines braunen Körpers, der sich selbst bei dem Kochen nur in geringer Menge wieder auflöst.

Bei diesem Sättigen des Holzeßigs mit Kali verschwindet zugleich der eigenthümliche Geruch des Holzeßigs, der demnach von den flüchtigen Säuren herrührt.

Der rohe Holzeßig reducirt schon bei gewöhnlicher Temperatur salpetersaures Silberoxyd, mehr bei Zusatz von Ammoniak und Erwärmen. Mit concentrirter Schwefelsäure erfolgt unter Trübung eine stärkere Färbung. Mit einer Lö-

sung von saurem chromsaurem Kali nimmt derselbe eine tiefbraune Farbe an.

Bei der Destillation geht zuerst eine gelbliche Flüssigkeit über, welche die flüchtigsten Bestandtheile des Holzeßigs, als Holzgeist, Aceton u. s. w. enthält, und auf welche ich wieder zurückkommen werde. Hierauf folgt schwach saures Wasser, das von einer geringen Menge ausgeschiedenen Oels schwach getrübt und zugleich gelblich gefärbt ist. In dem Maße, als die Destillation fortschreitet, nimmt der Gehalt an Säure zu. Das Destillat besitzt bis zu dem Ende der Destillation eine gelbliche Farbe.

Während der Destillation nimmt der in der Retorte kochende Holzeßig eine immer dunkler werdende Farbe an. Es bleibt zuletzt eine klare syrupartige rothbraune Flüssigkeit, die sauer und schwach bitter schmeckt, zurück. Ich will diese Flüssigkeit einstweilen Holzeßigtheer nennen. Dieselbe trübt sich mit Wasser. Das durch Wasser Abgeschiedene ist dickflüssig, zähe, schwarzbraun, in dünnen Schichten dagegen rothbraun.

Der destillierte Holzeßig hat ganz den gleichen Geruch wie der rohe, und immer eine gelbliche Farbe. Bei den vielen Destillationen, die ich im Verlauf meiner Untersuchung damit vornahm, erhielt ich denselben bei der ersten Destillation niemals farblos.

Der Geruch, sowie die Farbe rühren hauptsächlich von flüchtigen Oelen her, die schwerer als Wasser sind, wie Furfurol, Kreosot u. s. w. Einige dieser flüchtigen Oele werden bei wiederholter Destillation des Holzeßigs zersetzt. Der mehrmals destillierte Holzeßig ist deshalb immer weniger gefärbt, ohne daß er aber selbst nach 4 Destillationen vollkommen farblos erhalten wird.

Bei jeder Destillation des destillierten Holzeßigs bleibt immer eine kleine Menge eines gefärbten Rückstandes von

ähnlicher Beschaffenheit, wie der bei der Destillation des rohen Holzeßigs.

Wird der einmal destillirte Holzeßig mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser eine gelbliche Farbe an, indem er die im Holzeßig enthaltenen Oele auszieht. Der Holzeßig wird hierdurch farblos, und wenn die Behandlung mit Aether wiederholt wird, nach dem Verflüchtigen des aufgelösten Aethers, geruchlos.

Der destillirte Holzeßig enthält dieselbe gepaarte Essigsäure, jedoch in geringerer Menge, wie der Zuckeressig. In dem Holzeßig ist mehr freie, als gepaarte Essigsäure vorhanden, während in dem Zuckeressig die gepaarte Essigsäure überwiegt.

Setzt man zu destillirtem Holzeßig nach und nach Kalilauge, so erfolgt eine Trübung, weil die in der freien Säure aufgelösten flüchtigen Oele sich abscheiden. Kocht man diese trübliche, gelbliche, noch saure Flüssigkeit, so wird dieselbe durch Verflüchtigen der Oele wieder klar. Uebersättigt man dieselbe jetzt mit Kalilauge, so wird dieselbe bei fortgesetztem Kochen und Abdampfen tief braun. Auf Zusatz von Salzsäure wird eine braune Substanz abgeschieden, ohne daß aber die Flüssigkeit ganz entfärbt wird, da die braune Substanz etwas löslich ist.

Vermischt man den destillirten Holzeßig sogleich mit einem Ueberschuß an Kalilauge, so verschwindet die oben erwähnte Trübung. Die Flüssigkeit nimmt nur eine etwas dunklere Farbe an. In sehr kurzer Zeit aber erfolgt in der ganzen Flüssigkeit eine Trübung durch die Ausscheidung eines gelben Körpers, der nach und nach eine gelbbraune Farbe annimmt, und sich nur theilweise in überschüssigem Kali mit brauner Farbe auflöst.

Der mehrmals mit Aether behandelte Holzeßig bleibt bei dem Uebersättigen mit Kalilösung klar, und nimmt nur eine

gelbliche Farbe an. Erst bei dem Kochen färbt sich derselbe braun.

Aus diesem Verhalten zu Kali ergibt sich, daß der destillierte Holzessig eine kleine Menge Furfurol, sowie von anderen flüchtigen Oelen, aufgelöst enthält, welche letztere sich von dem Furfurol durch die Unlöslichkeit der durch die Einwirkung von Kali entstandenen Körper in überschüssigem Kali unterscheiden. Ich werde auf diese Oele weiter unten nochmals zurückkommen. Sättigt man destillierten Holzessig bei gewöhnlicher Temperatur vollständig mit Kalkhydrat, so trübt sich die sogleich filtrirte klare gelbliche Kalklösung nach längerem Stehen, oder schneller bei dem Erwärmen, in Folge der Zersetzung der aufgelösten Oele durch die geringe Menge des freien Kalkhydrats. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich bei dem Abdampfen ein gelbbrauner Körper ab. Aus der concentrirten Kalklösung krystallisirt bei dem Erkalten essigsaurer Kalk mit einer kleinen Menge der Kalkverbindung der gepaarten Essigsäure in nicht schönen, gefärbten Krystallen. Wird das Ganze bis zur Trockne abgedampft und wieder aufgelöst, so zeigt sich bei dem Wiederabdampfen wieder eine geringe Zersetzung in der Bildung des gelbbraunen Körpers. Die Erscheinungen sind hier ganz die gleichen, wie bei dem Verdampfen der Kalklösung, durch Sättigen des destillierten Zuckeressigs mit Kalk erhalten. Der gelbbraune Körper entsteht durch die Zersetzung des Paarlings der Essigsäure.

Wird die Kalklösung während des Abdampfens durch etwas Salzsäure oder Essigsäure schwach angesäuert, so zeigt sich die so eben erwähnte Zersetzung nur in sehr geringem Maße. Es scheidet sich auf Zusatz von der Säure nur eine kleine Menge eines gelbbraunen Körpers ab, wodurch die stark gefärbte Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe

annimmt. Bei weiterem Verdampfen bis zur Trockne erhält man die Kalkverbindung fast weifs.

Wird diese Kalkverbindung stärker erhitzt, so erweicht dieselbe; sie bläht sich, indem Wasserdampf entweicht, stark auf, färbt sich braun, und läfst bei dem Auflösen in Wasser einen braunen Körper zurück. Die Auflösung ist tief braun gefärbt, sie wird aber auf Zusatz von wenig Salzsäure oder Essigsäure, durch welche eine kleine Menge einer gelbbraunen Substanz abgeschieden wird, wieder heller.

Bei diesem Erhitzen wird der Paarling der Essigsäure zersetzt, und je nach dem Grade der Erhitzung in verschiedene braune Körper umgewandelt. Die Zersetzung des Paarlings der Essigsäure erfolgt bei einer Temperatur, bei der der essigsäure Kalk nicht verändert wird.

Auf dieser Zersetzung des Paarlings der Essigsäure durch die Wärme beruht die von mir in diesen Annalen (B. LXXXII, 49) beschriebene Methode der Gewinnung der Essigsäure aus dem Holzessig. Ich habe dort diesen Zersetzungsprocefs als „scharfes Austrocknen“ bezeichnet. Ich will nun dafür den Ausdruck „schwaches Rösten“ gebrauchen.

Wird dieses schwach geröstete Kalksalz mit roher Salzsäure von 1,160 spec. Gewicht oder 20° Baumé destillirt, so wird Essigsäure von 8° Baumé = 1,06 spec. Gewicht, die ungefähr 40% wasserfreie Essigsäure enthält, erhalten. Diese Essigsäure besitzt nur einen schwachen brenzlichen Geruch, und ist nur mit einer ganz geringen Menge Salzsäure verunreinigt, insofern kein Ueberschufs an Salzsäure zur Zersetzung des Kalksalzes genommen wurde. In diesem Falle reicht eine Rectification der Essigsäure unter Zusatz von $\frac{1}{2}$ bis 1 Procent saurem chromsaurem Kali hin, um einerseits die geringe Menge Salzsäure zurückzuhalten, andererseits der Essigsäure den Beigeruch fast ganz zu nehmen.

Dieser Beigeruch rührt daher, daß der aus dem Paarling entstandene braune Körper bei stärkerem Erhitzen selbst wieder zersetzt wird, und die gewöhnlichen Producte der trockenen Destillation organischer stickstofffreier Körper liefert. Es läßt sich nun bei diesem Rösten über freiem Feuer nicht vermeiden, daß nicht stellenweise eine Ueberhitzung eintritt. Die gebildeten flüchtigen Zersetzungsproducte hängen theilweise dem essigsauren Kalk an und gehen bei der Destillation mit Salzsäure in die Essigsäure über.

Die Röstung des essigsauren Kalks ist auch wohl selten vollständig; es entgeht fast immer ein Theil der gepaarten Essigsäureverbindung der Zersetzung. Bei der folgenden Destillation mit Salzsäure geht mit reiner Essigsäure eine sehr kleine Menge der gepaarten Essigsäure über. Der gröfsere Theil der gepaarten Essigsäure, die noch in dem gerösteten Kalksalz vorhanden war, wird aber, da dieselbe in dem concentrirten Zustande nicht bestehen kann, bei der Destillation zersetzt. Der abgeschiedene Paarling, das Assamar, geht, wie in der früheren Abhandlung gezeigt wurde, bei dem Kochen mit Säuren in braune Körper über. Es bildet sich hierbei eine kleine Menge Ameisensäure und eine sehr geringe Menge eines flüchtigen Oels, das den Geruch des feinen Rums besitzt.

Ich habe manchmal, wenn das Kalksalz nur schwach geröstet wurde, Essigsäure erhalten, die diesen Geruch in ziemlichem Grade besafs.

Nach dem Gesagten enthält die Essigsäure, wie sie durch Destillation des gerösteten Kalksalzes mit Salzsäure gewonnen wird, fast immer eine sehr geringe Menge Ameisensäure, sowie der gepaarten Essigsäure. Beide werden durch die Rectification mit der oben angegebenen geringen Menge von saurem chromsaurem Kali zersetzt. Die Essigsäure ist, wenn das beschriebene Verfahren eingehalten wird, so rein, daß

sie bei dem Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure keine Färbung erleidet, und salpetersaures Silberoxyd selbst bei Ueberschuß an Ammoniak und Erwärmen nicht im Geringsten reducirt.

Es mag nun in gewissen Fällen, z. B. für den Absatz an Apotheken, der geringe brenzliche Geruch, den die Essigsäure manchmal besitzt, hinderlich seyn. In diesem Falle löst man das geröstete Kalksalz in kochendem Wasser auf, klärt die Lösung durch Stehenlassen oder Filtration durch ein leinernes Tuch, versetzt dieselbe mit etwas Salzsäure bis zur sauren Reaction, und dampft zur Trockne ab. Man erhält auf diese Art ein fast weißes Kalksalz, das bei der Destillation mit Salzsäure und Rectification der Essigsäure mit saurem chromsaurem Kali eine ganz geruchlose Essigsäure giebt. Dieses Wiederauflösen und Abdampfen verursacht dem Fabrikanten keine bedeutenden Kosten, indem sich auf oder neben den Verkohlungsöfen Einrichtungen zum Verdampfen anbringen lassen, wozu die sonst verlorene Wärme benutzt wird.

Ganz auf dieselbe Weise verfährt man mit rohem Holzessig. Man sättigt denselben in einem eisernen Kessel mit Kalkhydrat, nimmt von letzterem einen kleinen Ueberschuß, erhitzt bis zum Kochen, und setzt dasselbe einige Zeit fort.

Durch diesen Ueberschuß an Kalk wird das Ammoniak, sowie die übrigen organischen flüchtigen Basen ausgetrieben, die flüchtigen Oele, wie Furfurol und einige andere sich ähnlich verhaltende, zersetzt. Die in dem rohen Holzessig aufgelösten nicht flüchtigen Körper, welche bei der Destillation des rohen Holzessigs als Holzessigtheer zurückbleiben, scheiden sich theilweise schon bei dem Sättigen des rohen Holzessigs mit Kalk, theilweise bei dem Kochen mit dem Ueberschuß an Kalk ab. Nur ein kleiner Theil derselben bleibt mit dem Kalk verbunden aufgelöst. Durch den freien Kalk wird auch ein Theil der gepaarten Essigsäure zersetzt.

Die durch Absetzenlassen oder Filtration geklärte Kalklösung hat eine braunrothe Farbe, welche von braunen Substanzen herrührt, die mit dem Kalk eine lösliche Verbindung eingehen. Diese braunen Substanzen zeigen in ihrem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit den braunen, in Kali löslichen Körpern, die durch Einwirkung von Säuren auf Zucker oder Assamar entstehen. In Auflösung ist ferner noch vorhanden die Kalkverbindung des Kreosots, sowie einer flüchtigen fetten Säure.

Versetzt man die Kalklösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, so werden die braunen Körper, sowie das Kreosot und die flüchtige fette Säure abgeschieden. Die braunen Körper setzen sich grösstentheils ab; ein kleiner Theil derselben bleibt jedoch in Auflösung, wodurch die Kalklösung stets gefärbt ist, jedoch weniger als vor der Vermischung mit Salzsäure. Man kann nun die Kalklösung nochmals klären, oder ohne Weiteres abdampfen. Hierbei ballen die abgeschiedenen braunen Körper, da sie durch das zugleich abgeschiedene Kreosot und die fette flüchtige Säure erweichen, zusammen, und lassen sich durch Abschäumen entfernen.

Das Abdampfen kann in demselben Kessel, worin die Sättigung des rohen Holzessigs stattfand, vorgenommen werden, nachdem derselbe zuvor gereinigt wurde, oder besser, um dieses Reinigen desselben Kessels zu umgehen, in einem besonderen eisernen Kessel.

Die eingetrocknete Kalkverbindung hat eine braune Farbe; sie wird entweder in einem flachen eisernen Kessel, oder auf eisernen Platten geröstet. Sowie das Wasser vollständig ausgetrieben ist, wird die Kalkmasse wieder weich und bläht sich auf. Man bearbeitet nun die weiche Kalkmasse mit eisernen Geräthschaften und unterhält das Feuer einige Zeit.

Man braucht bei diesem Rösten nicht zu ängstlich zu seyn; denn der essigsaure Kalk verträgt eine ziemlich hohe

Temperatur, ehe er sich zersetzt, und wenn auch durch diese eine kleine Menge zersetzt wird, so ist der Schaden nicht gar groß.

Das geröstete Kalksalz hat eine schmutzig-braune Farbe. Dasselbe wird entweder gleich unmittelbar mit Salzsäure destillirt, oder nochmals aufgelöst, schwach angesäuert und zur Trockne verdampft. Der eingetrocknete essigsäure Kalk hat alsdann eine schmutzig-weiße Farbe.

Ich habe auf diese Art die Essigsäure aus rohem Holz-essig eben so rein erhalten, wie aus destillirtem.

War die Röstung zu unvollkommen, so muß bei der Rectification der erhaltenen Essigsäure mehr chromsaures Kali, als oben angegeben wurde, genommen werden.

Da nun das chromsaure Kali gegenwärtig keinen hohen Preis hat, und außerdem der grüngefärbte Rückstand von der Rectification der Essigsäure noch auf Chromoxyd verarbeitet werden kann, so ziehe ich die Anwendung des chromsauren Kalis der des Braunsteins, der weniger gut wirkt, vor. Kohlensaures Natron, das ich auch in einer früheren Abhandlung vorgeschlagen habe, ist noch weniger vortheilhaft, weil es nur die Salzsäure entfernt, ohne die kleine Menge der gepaarten Essigsäure zu zersetzen.

Essigsäure, die eine kleine Menge der gepaarten Essigsäure enthält, kann wohl für gewisse Zwecke, in den Kattundruckereien, eben so gut verwendet werden, wie ganz reine. Aber bei der Darstellung von reinen essigsäuren Salzen, namentlich des essigsäuren Bleioxyds, ist schon eine kleine Menge derselben sehr hinderlich, und verursacht größeren Verlust, als die Unkosten der Rectification mit saurem chromsaurem Kali betragen. Die Lösung des essigsäuren Bleioxyds, durch Sättigen solcher Essigsäure mit Bleioxyd erhalten, färbt sich bei dem Abdampfen, und muß alsdann mit Thierkohle entfärbt werden; außerdem hindert die Bleiverbindung der

gepaarten Essigsäure die Krystallisation des reinen essigsauren Bleioxyds. Man muß sich alsdann auf die Art helfen, wie ich in einer früheren Abhandlung angegeben habe.

Solche Essigsäure, die noch durch eine kleine Menge der gepaarten Essigsäure verunreinigt ist, färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure, und reducirt salpetersaures Silberoxyd bei Zusatz von Ammoniak, sowie chromsaures Kali bei dem Erwärmen.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, so sind drei Momente bei der Darstellung der Essigsäure aus Holzessig wohl zu beachten: Das Ansäuern der Kalklösung bei dem Abdampfen, das Rösten und die Rectification mit saurem chromsaurem Kali.

Das Rösten läßt sich nicht umgehen, wenn man nicht bei der Rectification eine große Menge des sauren chromsauren Kalis anwenden will. Damit man von letzterem so wenig wie möglich gebraucht, darf die Essigsäure nur eine kleine Menge Salzsäure enthalten. Man erreicht dieses einerseits, sowie zugleich andererseits doch eine vollständige Zersetzung des essigsauren Kalks, wenn man bei der Destillation von z. B. einem Centner essigsauren Kalks im Anfang einige Pfunde Salzsäure weniger nimmt, als man nach einem Versuche im Kleinen zur vollständigen Zersetzung erachtet, und diese erst gegen das Ende nachgießt, das zuletzt Uebergehende besonders auffängt, und wenn es zuviel Salzsäure enthält, einer folgenden Destillation des essigsauren Kalks zusetzt.

Die Rectification der Essigsäure kann ganz gut in einem kupfernen Kessel, mit Helm und Kühlröhre von Blei, vorgenommen werden, wenn die Essigsäure zur Darstellung von essigsaurem Bleioxyd verwendet werden soll. Auch kann man hierbei, wie ich in der früheren Abhandlung angegeben habe, reine Essigsäure erhalten. Man wird jedoch, wenn die

Essigsäure zu anderen Zwecken dienen soll, um einer möglichen Verunreinigung der destillirten Essigsäure durch aufgelöstes Bleioxyd zu begegnen, wohl thun, einen Helm von Porcellan oder Glas mit Kühlröhre von Glas anzuwenden. Denselben Zweck wird man wohl auch erreichen mit Helm und Kühlröhre aus Kupfer, das auf der inneren Seite stark, und zwar im Feuer, versilbert ist.

Ich habe hier das Verhalten des Holzessigs zu den Alkalien, besonders zu Kalk, sehr ausführlich beschrieben, um den Fabrikanten, die sich der hier beschriebenen Methode bedienen wollen, sichere Anhaltspunkte zu geben.

Man kann aus dieser Essigsäure von 1,061 spec. Gewicht, oder 8° Baumé, die ungefähr 40 pC. wasserfreie Essigsäure enthält, einen Gehalt, wie die Essigsäure gewöhnlich im Handel vorkommt, sehr leicht stärkere, ja sogar krystallisirte Essigsäure erhalten, wenn man dieselbe über wasserfreies Chlorcalcium abdestillirt, und das Destillat alsdann einer niederen Temperatur aussetzt. Ein Theil der Essigsäure krystallisirt, während der andere Theil flüssig bleibt. Der flüssige Theil wird abgegossen und nochmals über Chlorcalcium abdestillirt. Die auf diese Art concentrirte Essigsäure ist stark mit Salzsäure verunreinigt, da die concentrirtere Essigsäure Chlorcalcium in größerer Menge zersetzt, als die verdünntere Essigsäure. Davon läßt sie sich jedoch leicht durch eine Destillation mit Zusatz von wasserfreiem kohlensaurem oder essigsaurem Natron befreien. Da man nun das Chlorcalcium in sehr großer Menge als Nebenproduct erhält, und dasselbe durch Ausglühen in einem Flammofen leicht von allen organischen Substanzen befreien kann, so halte ich eine fabrikmäßige Darstellung der concentrirten oder wasserfreien Essigsäure nach diesem Verfahren für leicht ausführbar. Dieses Verfahren wurde bereits von Robiquet im Dictionnaire

technologique, deutsche Uebersetzung in Dingler's polyt. Journal Bd. IX, S. 443, beschrieben.

Die Gewinnung der Essigsäure nach der hier beschriebenen Methode halte ich in technischer Hinsicht für nicht unwichtig. Man erhält dieselbe zu einem so billigen Preise, daß man sie zur Darstellung von essigsauren Salzen, deren Verbrauch in Färbereien und Druckereien mit jedem Jahre zunimmt, sehr gut verwenden kann.

Die größte Menge Holz wurde bisher in Meilern verkohlt, indem die Kosten der Anlage einer Holzeessigfabrik und die Unterhaltung derselben bei den bedeutenden Fabrikationskosten der Essigsäure nach dem älteren Verfahren, verbunden mit der Umständlichkeit desselben, die Verkohlung von großen Quantitäten Holz in verschlossenen Apparaten nicht überall gestatteten.

Ich bin nun der festen Ueberzeugung, daß man in sehr holzreichen Gegenden die Verkohlung des Holzes mit großem Vortheil und Gewinn in verschlossenen Apparaten vornehmen kann, wenn man die Einrichtungen möglichst einfach macht, sich nur auf die Darstellung von essigsaurem Kalk beschränkt und diesen an besser gelegene Fabriken, welche die Salzsäure zu einem sehr niederen Preise sich verschaffen können, abzusetzen sucht.

Die Einrichtungen für die Darstellung des essigsauren Kalks sind sehr einfach. Man hat hierzu nur einen oder zwei eiserne Kessel, sowie eine eiserne Platte nothwendig, und den Kalk hierzu erhält man ja fast überall zu einem sehr billigen Preise.

Das einzige Material, welches man an solchen Orten, die meist abgelegen sind, weiterher beziehen muß, ist die Salzsäure, von der man aber nur wenig zum Ansäuern der Kalklösung nothwendig hat. Statt derselben läßt sich jedoch eben so gut Schwefelsäure anwenden, von welcher man begreiflich

dem Gewichte nach weniger als von der Salzsäure bedarf. Die Herbeischaffung von einigen Centnern Schwefelsäure für den jährlichen Bedarf wird selbst für ungünstig gelegene Orte mit nicht zu großen Unkosten verknüpft seyn.

Vergleichen wir nun das hier beschriebene Verfahren der Gewinnung der Essigsäure mit dem älteren von Mollerat, so ist dasselbe ungleich einfacher und weniger kostspielig, als letzteres.

Nach letzterem muß das essigsaure Natron, das man entweder durch directes Sättigen des Holzessigs mit kohlensaurem Natron oder Schwefelnatrium, oder durch Zersetzung des Kalksalzes mittelst schwefelsaurem Natron erhalten hat, bis zur völligen Zersetzung, Verkohlung, sämtlicher organischer Substanzen, mit Ausnahme der Essigsäure, geröstet werden. Diese Röstung ist nun wegen des üblen Geruchs, der sich hierbei entwickelt, sehr lästig, und, wie die Erfahrung lehrt, doch sehr schwierig vollkommen zu erreichen. Das geröstete und wieder umkrystallisirte essigsaure Natron enthält in der Regel noch eine kleine Menge fremder Substanzen, die bei der Destillation mit Schwefelsäure sich zersetzen, und die Essigsäure theils durch schweflige Säure, theils durch brenzliche Producte verunreinigen.

Die Verbindung des Kreosots, sowie der flüchtigen fetten Säure, mit Natron, sind nach meiner Erfahrung fast ebenso beständig, wie das essigsaure Natron. Man wird deßhalb wohl thun, die Auflösung des essigsauren Natrons bei dem Umkrystallisiren mit Essigsäure oder Schwefelsäure schwach sauer zu machen.

Aus dem Vorkommen der gepaarten Essigsäure in dem Holzessig erklärt sich nun, warum es nicht möglich ist, aus dem Holzessig, selbst wenn derselbe mehrmals destillirt und dadurch von allen nicht flüchtigen Substanzen befreit wurde, reine essigsaure Salze darzustellen. Da jedoch für den Ge-

brauch in den Färbereien und Kattundruckereien eine Vermischung der essigsauren Salze mit denen der gepaarten Essigsäure in sehr vielen Fällen der Anwendung nichts schadet, indem letztere sich wie die rein essigsauren Salze verhalten, so werden jetzt in den Holzessigfabriken derartige Salze aus destillirtem Holzessig dargestellt, die im Handel als holzessigsaure Salze vorkommen. Hierher gehört ganz besonders das holzessigsaure Bleioxyd, brauner Bleizucker genannt, wozu jetzt in einigen Holzessigfabriken der größte Theil des Holzessigs verwendet wird.

Den braunen Bleizucker erhält man entweder durch Auflösen von Bleioxyd in destillirtem Holzessig, oder dadurch, daß man die Dämpfe des Holzessigs auf Bleioxyd einwirken läßt. Wird Bleioxyd in destillirtem Holzessig bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst, bis die Lösung nicht mehr sauer reagirt, so erhält man eine gelbliche Bleilösung, die bei dem Erwärmen sich trübt, und eine kleine Menge eines schmutzig braunen Körpers abscheidet. Wird die geklärte Bleilösung, die demnach schwach basisch ist, durch Zusatz von etwas Essigsäure schwach angesäuert, und abgedampft, so krystallisirt bei hinlänglicher Concentration aus der gefärbten Lösung bei dem Erkalten essigsaures Bleioxyd in gefärbten kleinen warzenförmigen Krystallen; die davon getrennte Mutterlauge giebt, nach weiterem Verdampfen, bei dem Erkalten eine weiche braune Masse als Rückstand. Dampft man die saure Bleilösung sogleich bis zum gehörigen Grade der Concentration ab, so erhält man bei dem Erkalten eine gefärbte strahligh krystallinische Masse, die sich aber stets weich, schmierig anfühlt. Bleizucker von dieser Beschaffenheit ist nicht leicht verkäuflich.

Wird dagegen die schwach basische Bleilösung stark *)

*) Den Grad der Concentration bestimmt man mittelst besonders construirter Aräometer, die gewöhnlichen Aräometer sind wegen des hohen spec. Gewichts der Bleilösung nicht zu gebrauchen.

abgedampft, so erstarrt dieselbe bei dem Erkalten zu einer gelben oder gelbbraunen amorphen Masse, die sich fest und trocken anfühlt.

In dieser Form findet der braune Bleizucker am leichtesten Absatz bei den Färbern und Kattundruckern. Dieser Bleizucker löst sich mit gelblicher Farbe bis auf einen sehr geringen Rückstand im Wasser auf. Er ersetzt in sehr vielen Fällen den reinen Bleizucker. Der schwache Ueberschuß an Bleioxyd ist dem Färber und Kattundrucker sehr erwünscht, ganz aus dem gleichen Grunde, warum dieselben den basischen Alaun dem neutralen vorziehen.

Flüchtige Oele des Holzessigs, welche schwerer als Wasser sind.

Der Holzessig enthält in geringer Menge mehrere flüchtige Oele, die schwerer als Wasser sind. Dieselben flüchtigen Oele sind gleichfalls im Holztheer vorhanden. Man erhält dieselben aus dem Holzessig, wenn man den destillirten Holzessig, von dem die flüchtigen Flüssigkeiten, wie Holzgeist, Aceton u. s. w. abdestillirt sind, mit Aether schüttelt. Der Aether färbt sich hierbei gelb, während der Holzessig farblos wird. Wird der ätherische Auszug im Wasserbade abdestillirt, so scheidet sich aus der zurückbleibenden gelbgefärbten, sauer reagirenden Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser ein gelbbraunes Oel ab, das im Wasser untersinkt.

Dieses Oel ist nach seinem Verhalten zu Alkalien identisch mit dem Oel, welches Schweizer aus dem rohen Holzgeist abgeschieden hat. Das Oel hat einen eigenthümlichen Geruch nach geräuchertem Fleisch (geräucherten Fischen, Schweizer). In Kalilauge löst sich das Oel unter Entwicklung eines betäubenden Geruchs auf, der von einer geringen Menge einer organischen Basis herrührt, weil er auf Zusatz von Säure wieder verschwindet.

Die dunkel gefärbte alkalische Lösung trübt sich in kurzer Zeit durch Ausscheiden eines gelbbraunen Körpers, der Pyroxanthin enthält. Aus der abfiltrirten, noch stark gefärbten, alkalischen Flüssigkeit wird durch verdünnte Schwefelsäure ein anderer brauner Körper abgeschieden, und zugleich der Geruch des Kreosots wahrgenommen.

Aus diesen Reactionen ergibt sich, dafs das Oel, welches man aus dem Holzeßig, oder nach Schweizer aus der bei der Destillation des rohen Holzgeistes im Wasserbade zurückbleibenden sauren wässerigen Flüssigkeit, durch Behandeln mit Aether und Abdestilliren des ätherischen Auszugs erhält, ein sehr gemengtes Oel ist. Es enthält ein eigenthümliches Oel (Pyroxanthogen), das durch Einwirkung von Alkalien in Pyroxanthin übergeht; Kreosot; ferner mehrere flüchtige Oele, die durch Alkalien in braune Körper ungeändert werden, die in Kali theils löslich, theils unlöslich sind. Diese letzteren Oele sind unstreitig identisch mit den flüchtigen Oelen, die bei der Destillation des Zuckers erhalten werden, Furfurol u. s. w.

Aus dem Verhalten dieser Oele gegen Alkalien erklären sich nun leicht die Erscheinungen, welche man bei dem Sättigen des Holzeßigs mit Kali, Kalk und Bleioxyd wahrnimmt.

Flüchtige Flüssigkeiten des Holzeßigs.

Bei der Destillation des Holzeßigs geht, wie im Vorhergehenden bemerkt wurde, zuerst eine gelbliche Flüssigkeit von ätherartigem Geruch über. Wenn diese Flüssigkeit nochmals im Wasserbade destillirt wird, so enthält das Destillat alle diejenigen flüchtigen Substanzen, deren Siedepunkt unter 100° C. liegt, sowie eine kleine Menge der vorigen flüchtigen Oele. Außerdem finden sich noch darin in geringer Quantität die flüchtigen Oele, welche bei der Destillation des Holz-

theers zuerst übergehen, die man gewöhnlich mit Eupion bezeichnet und von denen ich an einem andern Orte gezeigt habe, daß dieselben Zersetzungsproducte der Essigsäure sind. Diese Flüssigkeit, welche man rohen Holzgeist nennt, trübt sich schwach mit Wasser. Der Hauptmenge nach besteht dieselbe aus essigsaurem Methyloxyd und den Acetonen (Aceton, Xylit, Mesit u. s. w.). Die gelbliche Farbe des rohen Holzessigs rührt einerseits von einer geringen Menge der im Vorhergehenden beschriebenen Oele, die schwerer als Wasser sind, anderseits von einer sehr flüchtigen gelblichen Flüssigkeit her, die in ihrem Verhalten zu Alkalien die größte Analogie darbietet mit der flüchtigen gelblichen Flüssigkeit, welche bei der Destillation des Zuckeressigs zuerst übergeht, und deren Siedepunkt zwischen 60 und 65° C. liegt. Der rohe Holzgeist wird in den Holzessigfabriken auf verschiedene Art gewonnen: Indem man bei der Destillation des rohen Holzessigs das zuerst Uebergehende besonders auffängt, oder nebenbei bei der Darstellung von braunem Bleizucker und der Gewinnung der Essigsäure aus rohem Holzessig. Vermischt man den rohen Holzgeist mit Kalilauge, so erfolgt eine starke Färbung und Trübung. Die sehr flüchtige gelbliche Flüssigkeit, die Furfurole, sowie das Pyroxanthogen werden nämlich durch das Kali umgeändert.

Im Großen sucht man diese Umänderungen, sowie zugleich die Zersetzung des essigsauren Methyloxyds, durch wiederholte Destillation des rohen Holzgeistes mit Kalkhydrat zu bewirken. Nach meiner Erfahrung aber werden dieselben nur dann vollständig erreicht, wenn man den Holzgeist unter öfterem Umschütteln oder Umrühren längere Zeit mit Kalkhydrat in Berührung läßt. Mehrmalige rasch hinter einander folgende Destillationen des rohen Holzgeistes mit Kalkhydrat erfüllen den Zweck nicht, denn es entgeht immer ein Theil des essig-

sauren Methyloxyds, sowie der leicht veränderlichen flüchtigen Oele der Zersetzung. Der Holzgeist färbt sich alsdann, selbst wenn er vollkommen farblos war, bei dem Aufbewahren.

Man gelangt schneller zum Ziele, wenn man den Holzgeist, nachdem derselbe einigemal über Kalkhydrat abdestillirt worden war, nochmals mit Kalkbrei und kohlen saurem Natron destillirt. Da das gebildete Actznatron in Holzgeist leicht löslich ist, so wird dadurch der letzte Rückhalt an essigsaurem Methyloxyd und den flüchtigen, durch Alkalien leicht veränderlichen Oelen zersetzt. Man destillirt den Holzgeist alsdann nochmals unter Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure, um eine kleine Menge von Ammoniak und einer organischen Basis zu binden, und rectificirt denselben über Aetzkalk.

Nach dieser Behandlung enthält der Holzgeist nur noch die Acetone (Aceton, Xylit, Mesit u. s. w.), sowie in geringer Menge die Zersetzungsproducte derselben. Obgleich sich die Acetone durch eine Behandlung mit Chlorcalcium leicht von dem Holzgeist trennen lassen, so ist hingegen eine vollständige Trennung des Holzgeistes von den Acetonen sehr schwierig. Im Großen ist mir diese vollständige Trennung, obgleich ich viele Versuche darüber angestellt habe, nicht gelungen.

Die gewöhnliche Trennungsmethode beruht auf der Eigenschaft des Holzgeistes, mit Chlorcalcium eine feste Verbindung einzugehen, die bei 100° C. beständig ist. Allerdings läßt sich durch eine Behandlung des Holzgeistes mit Chlorcalcium ein großer Theil der Acetone abscheiden. Die rückständige Chlorcalciumverbindung enthält jedoch, da die Acetone bei Gegenwart von Holzgeist sich auch mit dem Chlorcalcium verbinden, deswegen schon eine geringe Menge von denselben. Die Verbindung des Holzgeistes mit Chlorcalcium ist ferner verunreinigt durch die Zersetzungsproducte der Acetone, deren Siedepunkt über 100° C. liegt. Es ist klar, daß in einer

großen Menge Holzgeist eine ziemliche Menge dieser Körper ungeachtet ihres höheren Siedepunkts verdampft. Wenn nun die größere Menge des Holzgeistes durch das Chlorcalcium gebunden wird, so kann mit der kleineren Menge der von dem Chlorcalcium abdestillirten Flüssigkeit auch nur der kleinere Theil dieser Körper überdestilliren; der größere Theil bleibt in der Destillirblase mit der Verbindung des Chlorcalciums und des Holzgeistes zurück, und destillirt, wenn der Holzgeist unter Zusatz von Wasser abdestillirt wird, mit dem Holzgeist über. Hierzu kommt noch, daß die Verbindung des Chlorcalciums mit Holzgeist sich fest an die Wände anlegt, und als schlechter Wärmeleiter die Verbreitung der Wärme in die innere Masse hindert. Wenn man eine größere Menge von Holzgeist mit Chlorcalcium im Wasserbade behandelt, so steigt im Innern die Temperatur nicht über 80° C. Man kann alsdann nur die flüchtigeren Acetone einigermaßen vollständig abscheiden. Ich habe deshalb bei meiner früheren Untersuchung über den Holzgeist die flüchtigeren Flüssigkeiten, deren Siedepunkt über 70° C. liegt, auch nur in geringer Menge erhalten. Sie sind in größerer Menge in dem rohen Holzgeist vorhanden, als ich in meiner früheren Abhandlung angab. Wird der aus seiner Verbindung mit Chlorcalcium durch Wasser abgeschiedene Holzgeist einigemal über gepulverten Aetzkalk rectificirt und alsdann für sich in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer unter Beihülfe von Quecksilber destillirt, so beginnt derselbe bei 60° C. zu kochen. Der größere Theil geht unter fortwährendem Steigen des Thermometers zwischen 60 und 70° C. über, zuletzt erhebt sich aber das Thermometer auf 100° C. Es bleibt da, um reinen Holzgeist zu erhalten, nichts anders übrig, als das zuerst und zuletzt Uebergehende besonders aufzufangen, und das mittlere Destillat so oft umzudestilliren, bis der Siedepunkt constant wird.

Man kann zwar durch längere Einwirkung und wiederholte Destillation mit gepulvertem Aetzkalk einen grossen Theil der beigemischten Acetone und ihrer Zersetzungsproducte dem Holzgeist entziehen. Eine vollständige Zersetzung dieser letzteren durch den Kalk gelingt jedoch nicht. Ich habe solchen Holzgeist während eines ganzen Jahres mit gepulvertem Kalk in Berührung gelassen, während dieser Zeit öfters über eine frische Menge Kalk destillirt, und dennoch den Holzgeist nicht vollkommen rein erhalten.

Der Holzgeist verbindet sich viel schwieriger mit dem Kalk, als der Weingeist. Ich liess Holzgeist oft wochenlang über Kalk stehen, und doch ergab sich bei der Destillation häufig kein gröfserer Verlust als 1 bis 2 pC., manchmal aber war dieser Verlust viel bedeutender.

Wöhler umgeht die oben erörterten Schwierigkeiten in Betreff der Reindarstellung des Holzgeistes dadurch, dafs er aus unreinem Holzgeist, durch Destillation mit Schwefelsäure und oxalsaurem Kali, oxalsaures Methyloxyd darstellt, das leicht rein erhalten werden kann, und dieses mit verdünntem Kali zersetzt.

Da es so ungemein schwierig ist, aus rohem Holzgeist auf gewöhnliche Weise reinen Holzgeist zu erhalten, so erklären sich auch leicht die nicht ganz mit einander übereinstimmenden Angaben über den Siedepunkt und das spec. Gewicht des reinen Holzgeistes.

Den Siedepunkt fand ich = 64° C. bei 0,712^{mm} Barometerstand; das spec. Gewicht dieses Holzgeistes ist 0,796 bei $15,5^{\circ}$ C.

Die Analyse desselben lieferte folgendes Resultat :

0,244 Grm. gaben 0,337 Grm. Kohlensäure und 0,275 Grm. Wasser.

Dieses entspricht :

		berechnet		gefunden
2 Aeq.	Kohlenstoff	150,00	37,50	37,63
4 „	Wasserstoff	50,00	12,50	12,55
2 „	Sauerstoff	200,00	50,00	49,82
		400,00	100,00	100,00.

Dieser Holzgeist löst Aetzkali auf, ohne sich im geringsten zu färben. Bei dem Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure zeigt sich eine schwache Färbung, die auf Zusatz von mehr Holzgeist oder Wasser wieder verschwindet.

Holzessigtheer.

Hiermit will ich den Rückstand der Destillation des Holzessigs bezeichnen. Dieser Rückstand ist eine klare rothbraune syrupartige Flüssigkeit, welche sich mit Wasser trübt, ähnlich wie der Rückstand von der Destillation des Zuckeressigs. Die dickflüssige Masse, die hierdurch abgeschieden wird, und am Boden des Gefäßes sich ansammelt, hat eine schwarzbraune, in dünnen Schichten rothbraune Farbe, und ist von ähnlicher Beschaffenheit, wie die aus dem Zuckertheer durch Wasser abgeschiedene. Die darüber stehende wässerige Flüssigkeit ist noch stark gefärbt, schmeckt sauer und bitter, jedoch weniger stark und rein, als die entsprechende wässerige Flüssigkeit des Zuckertheers.

Die dickflüssige Masse wurde mehrmals mit einer größeren Menge Wasser ausgekocht, um Essigsäure, Assamar, sowie die flüchtigen Oele, wie Kreosot u. s. w., die sehr hartnäckig anhängen, zu entfernen. Der wässerige Auszug ist gefärbt, trübt sich bei dem Erkalten, besonders bei Zutritt der Luft, und nimmt bei dem Vermischen mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd eine dunkle Farbe an. Letztere Reaction rührt hauptsächlich von Kreosot her, außerdem von einer kleinen Menge eines Körpers, der sich in Berüh-

rung mit der Luft verändert. Dieser Körper konnte jedoch nicht weiter untersucht werden.

Nach öfterem Auskochen wird die in der Wärme noch weiche Masse bei gewöhnlicher Temperatur fest. Sie ist alsdann spröde und leicht zu pulvern. Dieselbe hat die größte Aehnlichkeit mit der auf gleiche Weise behandelten Substanz des Zuckerthurs, von welcher sie sich nur durch die dunklere Farbe unterscheidet, und besteht wie diese aus einem in Aether mit gelber Farbe löslichen, rothbraunen Harz, und einem braunen, in Alkohol löslichen Körper.

Das rothbraune Harz erweicht sehr leicht in der Wärme, und riecht alsdann stark nach Pech. Wenn es mehrere Tage einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt wird, so bleibt es bei dieser Temperatur fest, es verliert nach und nach diesen Pechgeruch, der demnach von einem sehr schwer flüchtigen Oele herrührt. Obgleich dieses Harz wahrscheinlich kein einfacher organischer Körper, sondern vielmehr ein Gemenge mehrerer, aus der Umsetzung der flüchtigen Oele entstandener Harze ist, so habe ich doch eine Analyse von demselben gemacht.

0,322 Grm. Substanz gaben 0,830 Grm. Kohlensäure und 0,215 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

Kohlenstoff	70,36
Wasserstoff	7,40
Sauerstoff	22,24
	<hr/> 100,00.

Der in Aether unlösliche braune Körper wurde mit kochendem Alkohol behandelt, worin sich derselbe bis auf eine sehr geringe Menge eines schwarzen Körpers mit tief braunrother Farbe auflöste. Die alkoholische Lösung setzt bei dem Erkalten noch eine kleine Menge dieses Körpers ab, sie reagirt schwach sauer und giebt mit einer weingeistigen Lösung von

essigsauerm Bleioxyd einen braunen Niederschlag. Es wird jedoch hier, wie bei der weingeistigen Lösung des rothbraunen Körpers aus dem Zuckertheer, nur ein kleiner Theil des braunen Körpers in Verbindung mit dem Bleioxyd abgeschieden. Sowie die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt, hört die Bildung des Niederschlags auf.

Der nach dem Verdampfen der alkoholischen Lösung zurückbleibende braune Körper hat noch einen schwachen Pechgeruch. Um ihn davon zu befreien, wurde derselbe in verdünntem Kali in der Wärme aufgelöst, die alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt, der abgeschiedene Körper einige Zeit mit Wasser gekocht, um das anhängende schwerflüchtige Oel zu entfernen, ausgewaschen, getrocknet, nochmals in absolutem Alkohol gelöst, und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet.

Der zurückbleibende braune Körper hat nun fast die gleiche Farbe, wie derjenige Körper aus dem Zuckertheer, den ich mit „rothbraune Substanz“ bezeichnet habe, und, wie die folgenden Analysen ergeben, eine ähnliche Zusammensetzung.

0,295 Grm. Substanz gaben 0,695 Grm. Kohlensäure und 0,136 Grm. Wasser.

0,309 Grm. einer anderen Substanz gaben 0,720 Grm. Kohlensäure und 0,142 Grm. Wasser.

Dies giebt in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	64,25	63,54
Wasserstoff	5,12	5,10
Sauerstoff	30,63	31,36
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Diese Zahlen fallen zwischen die nach den Formeln $C_{34}H_{16}O_{12}$ und $C_{32}H_{15}O_{12}$ berechneten.

Es ergibt sich wenigstens daraus, daß der braune Körper aus dem Assamar entstanden ist durch Austreten von Wasser und Ameisensäure. In dem Holzessig muß demnach wie in dem Zuckeressig eine kleine Menge Ameisensäure vorhanden seyn.

Aus der sauren wässerigen Flüssigkeit des Zuckeressigtheers läßt sich, wenn man dieselbe mit Kreide neutralisirt und im Uebrigen wie mit der sauren wässerigen Flüssigkeit des Zuckertheers verfährt, Assamar erhalten. Das Assamar ist in dem Holzessigtheer in nicht so großer Menge vorhanden, wie in dem Zuckeressigtheer, und wird nicht so rein erhalten, wie aus letzterem. Aus Holzessigtheer dargestellt, hat das Assamar einen unangenehmen bitteren Geschmack.

Holztheer.

Die dickflüssige, zähe, dunkelbraune Flüssigkeit, welche bei der Destillation des Holzes aus der sauren wässerigen Flüssigkeit, dem Holzessig, in der Ruhe sich abscheidet, der Holztheer, ist theils ein Gemenge, theils ein Gemische (Auflösung) von sehr verschiedenartigen Körpern. Der Holztheer hat einen ähnlichen Geruch, wie der Holzessig; er löst sich bis auf einen geringen Rückstand mit dunkelbrauner Farbe in Weingeist auf.

Bei der Destillation des Holztheers gehen zuerst mit saurem Wasser flüchtige, gelb gefärbte Flüssigkeiten von beständig steigendem Siedepunkt über. Diese bestehen, wie in einer früheren Abhandlung über das Eupion, mit welchem Namen man dieses Gemische bezeichnet, nachgewiesen wurde, hauptsächlich aus Zersetzungsproducten der Essigsäure. Hierauf folgt ein dickflüssiges, gelb gefärbtes Oel, das schwerer als Wasser ist, und als charakteristischen Bestandtheil Kreosot enthält. Wenn ungefähr die Hälfte des Theers abdestillirt ist, so wird die rückständige flüssige Masse bei dem Erkalten fest, und ist das, was man schwarzes Pech nennt.

Die zuerst übergegangene gelbe Flüssigkeit beginnt, wenn dieselbe für sich destillirt wird, schon bei 50° C. überzugehen; bei 60° C. zeigt sich schwaches Sieden; der Kochpunkt erhebt sich aber rasch auf 100° C. und darüber, und steigt zuletzt über 200° C. Sämmtliches Destillat ist gelb gefärbt. Es finden sich darin, aufser farblosen Flüssigkeiten, in geringer Menge gelb gefärbte flüchtige Substanzen von sehr verschiedenem Siedepunkt. Diese letzteren werden durch Kali verändert und in nicht flüchtige gefärbte Körper umgewandelt, die in Kali theils löslich, theils unlöslich sind. Ich halte dieselben wegen des gleichen Verhaltens zu Kali für identisch mit den flüchtigen Flüssigkeiten und Oelen, die als Zersetzungsproducte des Zuckers erhalten werden. Ein vollständiger Beweis dieser Annahme läßt sich bei den gegenwärtigen Hilfsmitteln der organischen analytischen Chemie, die eine Trennung solcher gemischten Flüssigkeiten nicht gestattet, unmöglich geben.

Die farblosen Flüssigkeiten sind theils sauerstofffrei, Kohlenwasserstoffe von der Formel $n(C_3H_2)$, theils sauerstoffhaltig. Das dickflüssige Oel, das in Wasser untersinkt, ist gleichfalls sehr gemischt. Wird dasselbe mit concentrirter Kalilauge behandelt, so erfolgt eine Zerlegung, sowie eine theilweise Umänderung, welche letztere sich durch Färbung, sowie durch Ausscheiden einer braunen Substanz offenbart. Ein Theil des Oels löst sich hierbei in der Kalilauge auf, ein anderer Theil, der noch aus den specifisch leichteren Flüssigkeiten besteht, schwimmt auf der Kalilauge. Nur der kleinere Theil dieses Oels besteht aus Kreosot.

Wird die alkalische Lösung gekocht, so erfolgt eine weitere Ausscheidung von in Kali unlöslichen Körpern, zugleich verflüchtigt sich eine sehr geringe Menge einer organischen Basis, sowie eine kleine Menge einer flüchtigen ölartigen Flüssigkeit, die gröfstentheils aus Kapnomor besteht.

Wird hierauf die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt, so scheidet sich gefärbtes Kreosot ab, das bei der Destillation schwach gelb gefärbt übergeht.

Das gelbe schwere Oel besteht demnach theils aus Flüssigkeiten, die leichter als Wasser sind, theils aus solchen Oelen, die durch Kali leicht verändert werden. Hierher gehören ausser dem Pyroxanthogen, das sich in Pyroxanthin umändert, die Furfurole.

Das auf diese Art erhaltene Kreosot ist noch nicht rein, es färbt sich bei dem Aufbewahren, auch besitzt dasselbe keinen reinen Geruch. Es muß nochmals in Kali aufgelöst und auf die folgende Weise behandelt werden.

Eine grössere Menge Kreosot erhielt ich aus der hiesigen Holzeessigfabrik, wo dasselbe aus dem schweren gelben Theeröl nach dem Verfahren von Reichenbach gewonnen wurde, nämlich durch wiederholtes Auflösen in Kalilauge, Erhitzen bis zum Kochen, Ausscheiden mit verdünnter Schwefelsäure und folgende Destillation mit Wasser.

Das auf diese Art dargestellte Kreosot färbt sich, selbst wenn es vollkommen farblos war, in kurzer Zeit, und nimmt eine gelbe Farbe an. Diese Färbung rührt von einem kleinen Rückhalt an den flüchtigen Oelen her, die wie das Furfurol sich bei dem Aufbewahren färben. Diese Oele werden nur durch einen Ueberschuß an Kali und längere Einwirkung bei dem Kochen gänzlich umgeändert.

Zur weiteren Reinigung wurde dieses Kreosot in überschüssiger concentrirter Kalilauge, worin es sich leicht und vollständig löste, aufgelöst und die Lösung mit Wasser vermischt. Es erfolgte hierdurch eine Trübung durch die Abscheidung einer kleinen Menge Oel, das sich auf der alkalischen Lösung ansammelte und davon getrennt wurde. Die klare

aber gefärbte alkalische Lösung des Kreosots wurde nun längere Zeit in einer Destillirblase gekocht, wobei mit dem Wasser ein farbloses Oel überdestillirte, das fast das gleiche spec. Gewicht wie das Wasser hat (Kapnomor). Das übergehende Wasser ist milchig, von etwas mit übergehendem Kreosot herrührend. Die Verbindung des Kreosots mit Kali wird nämlich immer in geringer Menge bei dem Kochen mit Wasser zersetzt, selbst wenn Kali in Ueberschuß vorhanden ist. Das Kochen oder die Destillation wurde nun so lange fortgesetzt, als noch Kapnomor überging, bis nämlich das milchige Wasser auf Zusatz von verdünnter Kalilösung wieder vollkommen klar wurde. Die in der Destillirblase zurückbleibende Verbindung des Kreosots mit Kali ist dunkel gefärbt. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure scheidet sich gefärbtes Kreosot ab.

Dieselbe wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, aber von letzterer etwas weniger genommen, als zur völligen Zersetzung nothwendig gewesen wäre. Man erreicht dies am besten auf die Art, daß man eine kleine Menge der alkalischen Kreosotlösung herausnimmt, zu dem Uebrigen verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction setzt, und das zuerst Herausgenommene nachgießt, so daß die Flüssigkeit wieder schwach alkalisch wird. Das Kreosot geht nun mit dem Wasser farblos über.

In der Destillirblase hatte sich eine in der Wärme weiche, bei gewöhnlicher Temperatur feste, pechartige Substanz abgeschieden. Die noch schwach alkalische Flüssigkeit trübte sich auf weiteren Zusatz von verdünnter Schwefelsäure; es schied sich noch eine kleine Menge sehr übelriechenden Kreosots ab. Der üble Geruch gehört einer flüchtigen fetten Säure an, die auch in geringer Menge im Holzeßig vorhanden ist.

Um diese übelriechende fette Säure von dem Kreosot zu trennen, muß demnach ein Ueberschuß von Schwefelsäure bei der Abscheidung des Kreosots vermieden werden.

Wird eine größere Menge Kreosot für sich in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer destillirt, so beginnt dasselbe bei 100° C. schwach zu kochen; es destillirt bei steigendem Thermometer Kreosot mit Wasser über. Bei 195° C. tritt starkes Kochen ein, und das Kreosot geht nun wasserfrei über. Das Thermometer erhebt sich aber schnell auf 200° C., bei welcher Temperatur das Kreosot rasch überdestillirt. Von da steigt das Thermometer sehr langsam. Der größte Theil des Kreosots geht bis 208° C. vollkommen farblos über. Wird die Destillation noch weiter getrieben, so geht unter fortwährend steigendem Thermometer schwach gelb gefärbtes Kreosot über; bei 220° C. bleibt eine kleine Menge einer braunschwarzen, in der Wärme dickflüssigen Flüssigkeit, die bei dem Erkalten fest wird, aber noch Kreosot enthält. Von dem Kreosot, das bis 208° C. überging, wurde eine kleinere Menge umdestillirt. Der größere Theil geht nun von 202 bis 205° C., der kleinere Theil von 205 bis 209° C. über. Auch hier färbt sich das Kreosot während des Kochens. Das zuletzt Uebergehende ist gelblich gefärbt, und es bleibt in der Retorte eine kleine Menge eines dickflüssigen Rückstandes, der bei dem Erkalten fest wird.

Das Steigen des Thermometers während der Destillation des Kreosots rührt einerseits daher, daß immer einige Zeit vergeht, bis das Thermometer in seiner ganzen Länge erwärmt ist, und die Wärme in einem Zustand des Gleichgewichts sich befindet, bis nämlich derjenige Theil des Thermometers, welcher außerhalb der Retorte sich befindet, eben so viel Wärme an die umgebende Luft abgibt, als er wieder empfängt, anderseits von einer geringen Zersetzung oder richtiger Umsetzung des Kreosots durch die Wärme her.

Je größer die Menge des Kreosots ist, die auf einmal destillirt wird, desto längere Zeit bleibt ein Theil desselben der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, desto größer ist die Menge des umgeänderten Kreosots, das als gefärbter Rückstand bleibt, und desto höher steigt zuletzt das Thermometer, weil die Verbindung oder Auflösung des noch unveränderten Kreosots mit dem veränderten durch die Wärme aufgehoben werden muß. Bei der Destillation einer nur kleinen Menge Kreosot geht dasselbe fast ohne alle Zersetzung über, auch erstrecken sich hier die Schwankungen des Thermometers nur auf einige Grade.

Sehr häufig liegt die Ursache des Steigens des Thermometers bei der Destillation einer Flüssigkeit darin, daß dieselbe nicht eine einzige Substanz, sondern ein Gemische von zweien oder mehreren ist. Aber dann ergeben die Analysen der zuerst und zuletzt übergehenden Flüssigkeiten verschiedene Resultate. Diefs ist nun bei dem Kreosot nicht der Fall. Die Analysen lieferten nämlich folgende Resultate :

- I. 0,350 Grm. Kreosot (Siedepunkt 202 bis 205° C.) gaben 0,930 Grm. Kohlensäure und 0,222 Grm. Wasser.
- II. 0,315 Grm. Kreosot von einer anderen Destillation (Siedepunkt 204 bis 206° C.) gaben 0,838 Grm. Kohlensäure und 0,201 Grm. Wasser.
- III. 0,262 Grm. Kreosot *) (Siedepunkt 206 bis 209° C.) gaben 0,695 Grm. Kohlensäure und 0,170 Grm. Wasser.

Diefs entspricht :

*) Dieses Kreosot war nochmals in Kalilauge gelöst; bei der Abscheidung wurde nur so viel verdünnte Schwefelsäure genommen, daß höchstens die Hälfte des Kreosots frei wurde.

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
24 Aeq.	Kohlenstoff	1800	72,72	72,48	72,53	72,35
14 "	Wasserstoff	175	7,07	7,04	7,10	7,16
5 "	Sauerstoff	500	20,21	20,48	20,37	20,49
1 "	Kreosot	2475	100,00	100,00	100,00	100,00.

Zur Bestimmung des Aequivalents wählte ich die basische Bleiverbindung, da sich die neutralen Salze hierzu nicht gut eignen.

Man erhält eine basische Bleiverbindung des Kreosots, wenn man eine Auflösung desselben in Ammoniak mit einer verdünnten Lösung von essigsaurem Bleioxyd, die mit Ammoniak versetzt ist, vermischt. Das Kreosot löst sich aber nur schwierig in Ammoniak auf. Man erhält jedoch leicht eine Verbindung des Kreosots mit Ammoniak, wenn man das Kreosot zuerst in dem mehrfachen Volumen absoluten Alkohols auflöst, und diese Lösung mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit vermischt. Diese Auflösung läßt sich mit einer großen Menge Wasser verdünnen, ohne daß eine Abscheidung von Kreosot erfolgt.

Die als ein weißer Niederschlag erhaltene basische Bleiverbindung wurde auf einem bedeckten Filter rasch ausgewaschen, zwischen Filtrirpapier gepreßt, unter der Luftpumpe und zuletzt bei 100° C. getrocknet, wobei sie aber nur unmerklich an Gewicht verlor.

- I. 0,562 Grm. dieser Bleiverbindung, mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,562 Grm. Kohlensäure und 0,128 Grm. Wasser.
- II. 0,349 Grm. derselben Substanz gaben 0,210 Grm. Blei und Bleioxyd, entsprechend 0,223 Bleioxyd = 63,89 pC. Bleioxyd.
- III. 0,618 Grm. der Bleiverbindung von einer andern Darstellung gaben 0,619 Grm. Kohlensäure und 0,139 Grm. Wasser.

IV. 0,686 Grm. derselben Substanz gaben 0,412 Grm. Blei und Bleioxyd, entsprechend 0,437 Grm. Bleioxyd = 63,70 pC. Bleioxyd.

Dies entspricht :

		berechnet		gefunden	
				I u. II.	III u. IV.
24 Aeq.	Kohlenstoff	1800,00	27,50	27,27	27,41
13 „	Wasserstoff	162,50	2,47	2,53	2,51
4 „	Sauerstoff	400,00	6,11	6,31	6,38
3 „	Bleioxyd	4183,92	63,92	63,89	63,70
		6546,42	100,00	100,00	100,00.

Die basische Bleiverbindung ist demnach : $C_{24}H_{13}O_4$, $PbO + 2 PbO$. Bei der Verbindung des Kreosots mit Bleioxyd wird 1 Aeq. Wasser abgeschieden; die rationelle Formel des Kreosots ist daher : $C_{24}H_{13}O_4 + HO$.

Diese Formel weicht von der auf die Analysen von Ettling *) berechneten ab. Ettling fand das Kreosot in 100 Theilen zusammengesetzt aus :

	I.	II.
Kohlenstoff	74,50	75,70
Wasserstoff	7,77	7,77
Sauerstoff	17,73	16,53
	100,00	100,00.

Die Ursache des größeren Gehaltes an Kohlenstoff und Wasserstoff ist wahrscheinlich in der nicht völligen Reinheit des von Ettling analysirten Kreosots zu suchen. Dasselbe war von Reichenbach selbst dargestellt, nahm aber bei dem Aufbewahren in einigen Monaten einen Stich ins Gelbe an (Liebig). Dieses Kreosot enthielt sehr wahrscheinlich noch Kapnomor, von welchem man die alkalische Lösung des Kreosots nur durch längeres Kochen befreien kann.

*) Diese Annalen VI, 209.

Das Kreosot ist in reinem Zustand vollkommen farblos, und an der Luft unveränderlich. Ich habe seit dem Monat Juni farbloses Kreosot in nur zum Theil gefüllten Gläsern, die von Zeit zu Zeit geöffnet wurden, in meinem Arbeitszimmer stehen, ohne dafs es sich im Geringsten gefärbt hat. Das spec. Gewicht fand ich etwas gröfser als Reichenbach, nämlich = 1,076 bei 15,5° C. Nach Reichenbach ist dasselbe 1,037 bei 20° C.

Das Verhalten des Kreosots zu andern Körpern fand ich übereinstimmend mit Reichenbach.

Kapnomor.

Mit diesem Namen bezeichne ich ein flüchtiges Oel, das aus dem rohen Kreosot auf die im Vorhergehenden beschriebene Weise erhalten wurde. Dasselbe stimmt in vieler Hinsicht mit dem flüchtigen Oel überein, das Reichenbach unter diesem Namen beschrieben hat, weicht aber in Manchem davon ab. Ich vermuthe deshalb, dafs Letzteres ein Zersetzungsproduct des hier beschriebenen Kapnomors ist, entstanden durch die Einwirkung von Schwefelsäure, die Reichenbach zur Reindarstellung seines Kapnomors anwendet.

Das Kapnomor erhielt ich durch Kochen einer stark alkalischen, verdünnten Lösung des Kreosots, das einfach durch Behandeln der schweren Theeröle mit Kalilauge, und Abscheiden mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wurde. Mit dem Wasser geht hierbei in nicht grofser Menge ein farbloses flüchtiges Oel über, das fast das gleiche spec. Gewicht wie das Wasser besitzt. Dasselbe wurde einigemal mit einer concentrirten Kalilauge behandelt, um es vollständig von Kreosot zu befreien, mit Wasser destillirt, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, um eine kleine Menge einer flüchtigen Basis zu entfernen, über Chlorcalcium entwässert, und für sich destillirt.

Das farblose Oel beginnt bei 180° zu kochen; der Siedepunkt erhebt sich aber rasch auf 200° C. Es destillirt nun unter fortwährendem langsamem Steigen des Thermometers das Kapnomor bis 208° C. über. Bei dieser Temperatur bleibt eine kleine Menge stark gefärbtes dickflüssiges Oel in der Retorte zurück. Das von 200 bis 208° C. übergehende Kapnomor wurde in drei Portionen aufgefangen, die bei der Analyse übereinstimmende Resultate gaben. Das Steigen des Thermometers während der Destillation des Kapnomors erfolgt demnach hier aus denselben Ursachen, die ich oben bei dem Kreosot entwickelt habe.

- I. 0,291 Grm. Kapnomor (Siedepunkt 200 bis 202° C.) gaben 0,865 Grm. Kohlensäure und 0,207 Grm. Wasser.
- II. 0,257 Grm. Kapnomor (Siedepunkt 202 bis 204° C.) gaben 0,765 Grm. Kohlensäure und 0,181 Grm. Wasser.
- III. 0,317 Grm. Kapnomor (Siedepunkt 204 bis 208° C.) gaben 0,943 Grm. Kohlensäure und 0,222 Grm. Wasser.

Dies entspricht :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
20 Aeq. Kohlenstoff	1500,00	81,64	81,16	81,18	81,31
11 „ Wasserstoff	137,50	7,48	7,89	7,81	7,77
2 „ Sauerstoff	200,00	10,88	10,95	11,01	10,92
	1837,50	100,00	100,00	100,00	100,00.

Vergleicht man diese für das Kapnomor angenommene Formel : $C_{20}H_{11}O_2$ mit der des Kreosots : $C_{24}H_{14}O_5$, so ergibt sich eine sehr einfache Beziehung des Kapnomors zu dem Kreosot. Das Kapnomor kann aus dem Kreosot entstehen, wenn sich aus letzterem 1 Aeq. wasserfreie Essigsäure abscheidet.

Das Kapnomor scheint in der That ein Zersetzungsproduct des Kreosots zu seyn, denn bei der Destillation der

trocknen Kaliverbindung des Kreosots geht ein dem Kapnomor ganz ähnliches Oel in geringer Menge über.

Da das Kapnomor sich mit dem Kreosot in Kali auflöst, obgleich es sonst unlöslich in Kalilauge ist, und erst bei dem Kochen mit einem Ueberschuß von Kali frei wird, so ist es sehr wahrscheinlich, daß dasselbe in chemischer Verbindung mit dem Kreosot in dem schweren Theeröl vorhanden ist.

Reichenbach trennt das Kapnomor von dem Kreosot dadurch, daß das Kreosot in immer schwächerer Kalilauge aufgelöst, und mit verdünnter Schwefelsäure wieder abgeschieden wird. Das Oel, das zuletzt in Kalilauge von 1,05 spec. Gewicht ungelöst bleibt, ist nach Reichenbach besonders reichhaltig an Kapnomor. Dasselbe wird nochmals mit Kalilauge von 1,20 spec. Gewicht geschüttelt, um dasselbe von Kreosot zu befreien.

Reichenbach erreicht durch dieses weitläufige Verfahren ganz dasselbe, was ich durch eine einmalige Destillation mit überschüssiger Kalilauge. Reichenbach behandelt nun das abgeschiedene Oel mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, womit das Kapnomor eine Verbindung eingeht, vermischt die purpurrothe Lösung mit Wasser, trennt das sich abscheidende Oel, sättigt die saure Flüssigkeit mit Ammoniak, verdampft zur Trockne, und erhitzt das trockne Salz in einer Retorte. Nach Reichenbach geht alsdann das Kapnomor, das in dem trocknen Salz an Schwefelsäure gebunden war, über. Dieselbe Operation wird nochmals wiederholt. Das erhaltene Oel wird mit Kalilauge gewaschen, über Chlorcalcium entwässert, für sich destillirt und die Destillation unterbrochen, wenn der Siedepunkt auf 180° C. gestiegen ist.

Durch diese Operationen erleidet das ursprüngliche Oel jedenfalls eine Veränderung, und dies mag die Ursache seyn,

warum meine Angaben nicht völlig mit denen Reichenbach's übereinstimmen.

Nach Reichenbach ist das Kapnomor eine klare farblose Flüssigkeit, von schwachem aber angenehmem, gewürzhaftem Geruch und 0,978 spec. Gewicht.

Das Kapnomor, wie ich dasselbe ohne Anwendung von concentrirter Schwefelsäure erhalten habe, ist eine klare farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, und 0,995 spec. Gewicht bei 15,5° C. Bei längerem Aufbewahren aber bekommt dasselbe einen Stich ins Gelbe.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich dasselbe mit purpurrother Farbe auf. Bei dem Vermischen mit Wasser verschwindet diese Farbe, die saure Flüssigkeit wird farblos. Es entsteht hierbei eine gepaarte Schwefelsäure, zugleich nimmt man einen eigenthümlichen Geruch wahr, der nach Reichenbach dem Kapnomor eigenthümlich seyn soll.

Die saure Flüssigkeit wurde mit Ammoniak übersättigt, und destillirt. Es geht mit dem Wasser eine sehr geringe Menge Oel über. Wird die bis zur Trockne abdestillirte Salzmasse noch stärker erhitzt, so erleidet dieselbe eine Zersetzung, es verflüchtigt sich Ammoniak, sowie eine ganz geringe Menge Oel, während der Rückstand sich schwärzt.

Das Kapnomor ist auch in geringer Menge in den bei der Destillation des Holztheers zuerst übergehenden flüchtigen Oelen, die leichter als Wasser sind, enthalten, und die Ursache des Gehaltes an Sauerstoff, den die Analysen der von 170 bis 180° C. übergehenden Oele ergeben. (Siehe meine Abhandlung über das Eupion.)

Reichenbach hat außerdem noch einige Körper aus dem Holztheer geschieden, die ich bis jetzt in dem Theer der hiesigen Holzesssigfabrik, wo Buchenholz destillirt wird, nicht finden konnte. Es gehört hierher das Picamar, Cedriret und Pittakall.

Das Picamar ist nach Reichenbach ein schwerflüssiges farbloses Oel, dessen Siedepunkt bei 270° C. ist, und das sich mit den Basen auf ähnliche Weise wie das Kreosot verbindet. Es unterscheidet sich von Letzterem dadurch, daß seine wässrige Lösung bitter schmeckt, während die des Kreosots süßlich und nach Rauch schmeckt. Vielleicht ist das Picamar nichts anderes als die chemische Verbindung des Kreosots mit Kapnomor.

Das Cedrret erhielt Reichenbach aus unreinem Kreosot, dessen Auflösung in Kali mit Essigsäure gesättigt wurde. Ein Theil des Oels scheidet sich hierbei ab, ein anderer Theil bleibt mit dem essigsauren Kali in Auflösung. Diese Lösung wird destillirt; das mittlere Destillat bringt mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd in kurzer Zeit einen rothen, aus Nadeln bestehenden Niederschlag hervor, der Cedrret ist.

Ich habe bei der Destillation des Kreosots das zu verschiedenen Zeiten Uebergehende oft auf diese Weise geprüft, aber niemals diese Reaction erhalten.

Pittacall nennt Reichenbach einen blauen Körper, der durch Einwirkung von Baryt auf eine in dem Theeröl enthaltene Substanz gebildet wird. Eine blaue Färbung habe ich oft beobachtet, wenn Kreosot mit wenig Kali bei Zutritt der Luft über 100° C. erwärmt wurde. Diese blaue Färbung verschwindet jedoch sehr schnell, und geht in eine braune über. Ich habe im Sinne, eine nochmalige Untersuchung dieser schweren Theeröle vorzunehmen, und hierbei ein anderes Trennungsvorfahren zu versuchen. Vielleicht läßt sich doch ein oder das andere von den Oelen, die durch Alkalien verändert werden, rein erhalten.

Pech.

Hiermit bezeichnet man den Rückstand der Destillation des Holztheers. Wird die Destillation des Holztheers noch

weiter fortgesetzt, als oben angegeben wurde, so geht nach Reichenbach Paraffin über, und zuletzt nach Laurent das Chrysen : $C_{24}H_{18}$, und das Pyren : $C_{16}H_{10}$.

Das Pech ist eine schwarze amorphe Masse, die bei dem Erwärmen weich wird, und hierbei einen eigenthümlichen Geruch (Pechgeruch) verbreitet, der von einem sehr schwer flüchtigen Oele herrührt. Das Pech löst sich bis auf einen geringen Rückstand mit dunkler Farbe in Weingeist und Kalilauge auf.

Das Pech enthält, aufser den oben genannten Kohlenwasserstoffen : mehrere Harze, die aus der Umsetzung oder Zersetzung der flüchtigen Oele entstanden sind, und theils nur in Weingeist, theils auch in Aether löslich sind; eine kleine Menge Kreosot, sowie eine oder mehrere organische Basen; hauptsächlich Zersetzungsproducte des Paarlings der Essigsäure, des Assamars.

Kocht man die alkalische Lösung des Pechs, so geht mit dem Wasser eine sehr geringe Menge von einem gefärbten Oel über, das einen betäubenden Geruch besitzt, und sich größtentheils in verdünnten Säuren auflöst. Wird die alkalische Lösung des Pechs mit verdünnter Salzsäure versetzt, so wird sogleich der üble Geruch der schon früher erwähnten flüchtigen fetten Säure bemerkbar. Die abgeschiedene schwarze Masse erweicht in der Wärme; bei dem Kochen derselben mit Wasser verflüchtigt sich Kreosot. Wird dieses Auflösen in verdünnter Kalilauge, Abscheiden mit verdünnter Salzsäure und Kochen der abgeschiedenen Masse mit Wasser mehrmals wiederholt, so erweicht die abgeschiedene schwarze Masse nicht mehr in der Wärme, da dieses Weichwerden hauptsächlich von einem Rückhalt von schwer flüchtigen Oelen, wie Kreosot u. s. w. herrührt, die mit den Harzen und den Zersetzungsproducten des Assamars innig verbunden sind. Die abgeschiedene schwarze pulverförmige Masse ist jedoch noch

löslich in Weingeist. Kocht man dieselbe längere Zeit mit verdünnter Salzsäure, so löst sich alsdann nur noch ein kleiner Theil derselben in Weingeist auf; der größte Theil ist unlöslich in Weingeist und verdünnter Kalilauge.

Dieser in den genannten Lösungsmitteln unlösliche Körper hat eine tief braunschwarze Farbe; im feuchten Zustand röthet derselbe Lackmuspapier; er geht mit Kali eine eben so schwerlösliche Verbindung ein, wie der braune Körper, der aus Zucker oder Assamar bei dem Kochen mit Salzsäure entsteht, und hat auch eine ähnliche Zusammensetzung wie jener.

Eine Analyse dieses Körpers lieferte folgendes Resultat :

0,281 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, gab 0,670 Grm. Kohlensäure und 0,124 Grm. Wasser.

Dies giebt in 100 Theilen :

Kohlenstoff	65,04
Wasserstoff	4,89
Sauerstoff	30,07
	<hr/>
	100,00.

Bei dem Erhitzen giebt dieser braune Körper die gewöhnlichen Producte der trockenen Destillation organischer, sauerstofffreier Körper. Der noch in Weingeist lösliche Theil des mit Salzsäure gekochten schwarzen Körpers ist nach dem Verdunsten der weingeistigen Lösung eine schwarze, in der Wärme erweichende Masse. Wird dieselbe mit Aether behandelt, so färbt sich derselbe braungelb; nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt ein in der Wärme weiches rothbraunes Harz zurück, das bei dem Erwärmen pechartig riecht, und längere Zeit einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt nach und nach fest wird.

Dieses Harz stimmt ganz mit dem rothbraunen Harz überein, das im Holzessigtheer vorhanden ist.

Der in Aether unlösliche, in Weingeist lösliche, schwarze

Körper erscheint nach dem Verdunsten des Weingeistes als ein schwarzes Pulver.

Eine Analyse dieses Körpers gab folgendes Resultat :

0,235 Grm. Substanz gaben 0,587 Grm. Kohlensäure und 0,118 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

Kohlenstoff	68,18
Wasserstoff	5,55
Sauerstoff	26,27
	<hr/> 100,00.

Ob dieser Körper ein Zersetzungsproduct des Assamars, oder eines der flüchtigen Oele, ein einfacher oder gemischter sey, kann ich nicht entscheiden.

Die Resultate dieser Untersuchung der nicht flüchtigen Bestandtheile des Holztheers stimmen in Vielem mit denen der Untersuchung von Berzelius (dessen Lehrbuch Bd. VIII, 489) überein, in Manchem weichen sie aber von letzteren ab. Es mag diels weniger daher kommen, dafs Berzelius den Theer von Birkenholz untersuchte, während diese Untersuchung auf den Theer von Buchenholz sich erstreckte, als vielmehr von dem verschiedenen Gange der Untersuchung. Ein Eintreten in diese Sache würde mich zu weit führen. Ich überlasse daher die Vergleichung dieser beiden Untersuchungen dem Leser, der sich speciell dafür interessirt.

Dieselben Substanzen, die sich im Theer finden, werden auch in dem Rufs, der sich aus dem Rauch bei der nicht vollkommenen Verbrennung verdichtet, vorhanden seyn.

Mulder hat den Rufs untersucht, der sich in einem Schornstein bei der Verbrennung von Holz und Torf ansammelte, und will hier eine constante Verbindung von Huminsäure mit Ammoniak und Naphthalin gefunden haben, aus welcher Verbindung sich aber weder das Ammoniak noch das Naphthalin auf gewöhnliche Weise abscheiden liefs.

Wenn nun schon die Untersuchung der Destillationsproducte des Holzes große Schwierigkeiten darbietet, so steigen dieselben noch mehr, wenn sie mit denen des Torfs gemengt sind. Es gehört nun viel dazu, aus einem solchen Gemenge eine constante Verbindung in der oben angegebenen Weise herauszufinden.

Es läßt sich freilich auch von jedem noch so gemengten Körper eine Analyse machen, und auf diese eine Formel berechnen. Aus dieser Formel, besonders wenn 4 Elemente darin auftreten, kann man alle möglichen organischen Verbindungen, bekannte und unbekannte, ableiten. Die Formel ist so geduldig wie das Papier, auf das sich auch alles schreiben und drucken läßt.

Vergleicht man nun die Zersetzungsproducte des Holzes mit denen des Zuckers, so ergibt sich, daß die Hauptproducte dieselben sind, nämlich: Essigsäure, theils frei, theils in gepaarter Verbindung, Assamar und Zersetzungsproducte desselben, sowie Furfurol. Außer diesen findet man aber unter den Destillationsproducten des Holzes noch viele andere Körper. Diese müssen demnach entweder aus den anderen Körpern, wie die inkrustirende Materie, Harze, die neben der Cellulose in dem Holze vorkommen, entstanden seyn, oder aber als secundäre Zersetzungsproducte betrachtet werden.

Hierher gehört zunächst der Holzgeist, sowie die in demselben zugleich vorkommenden Acetone (Aceton, Xylit u. s. w.), die flüchtigen Öle des Holztheers, die leichter als Wasser sind.

Letztere lassen sich am einfachsten als Zersetzungsproducte der Essigsäure betrachten, wie ich dies bereits an einem anderen Orte weitläufig erörtert habe.

Auch der Holzgeist scheint mir ein Zersetzungsproduct der Essigsäure zu seyn.

Wäre der Holzgeist ein primitives Zersetzungsproduct der Cellulose, so wäre es sehr wahrscheinlich, daß derselbe sich auch unter den Destillationsproducten des Zuckers finden würde. Dieß ist nun nicht der Fall. Auch wäre der Holzgeist wohl in größerer Menge in dem Holzeßig vorhanden, als es wirklich der Fall ist, denn die Menge des Holzgeistes beträgt nicht 1 pC. von dem Gewichte des Holzes.

Man könnte zwar den Holzgeist als ein primitives Zersetzungsproduct eines der anderen Körper, welche mit der Cellulose das Holz ausmachen, ansehen; allein dann hätte man die Bildung des Holzgeistes, und zwar in größerer Menge, als er sich unter den Destillationsproducten des Holzes findet, gewiß schon unter anderen Umständen wahrgenommen.

Berücksichtigt man, daß der Holzgeist fast nur in Verbindung mit Essigsäure in dem Holzeßig vorhanden ist, sowie die nahe Beziehung des Holzgeistes zu der Essigsäure, indem diese von Vielen für eine gepaarte Verbindung der Oxalsäure mit Methyl angesehen wird, so erscheint die Annahme, daß der Holzgeist ein Zersetzungsproduct der Essigsäure sey, so lange gerechtfertigt, bis nicht die Bildung des Holzgeistes auf eine andere Art nachgewiesen wird.

Die Entstehung des Holzgeistes aus der Essigsäure läßt sich auf zwei verschiedenen Wegen denken: Ein Aequivalent wasserhaltiger Essigsäure kann unter Verlust von 2 Aeq. Kohlenoxyd in Holzgeist übergehen.

1 Aeq. Essigsäure, 1 Aeq. Holzgeist und 2 Aeq. Kohlenoxyd

Die Essigsäure kann aber auch unter Aufnahme von Wasser in Holzgeist und Kohlensäure zerfallen, ähnlich wie der Zucker in Alkohol und Kohlensäure:

Die Bildung auf letztere Weise scheint mir die wahrscheinlichere. — Das Kreosot, das Pyroxanthogen, sind sehr wahrscheinlich Zersetzungsproducte der inkrustirenden Materialien, besonders der Harze. Das Kreosot hat grofse Aehnlichkeit mit dem Guajacol, das bei der Destillation des Guajakharzes entsteht.

Aus dem Gehalte des Holzes an fetten Substanzen und stickstoffhaltigen Materialien erklärt sich leicht das Vorkommen einer oder mehrerer flüchtiger fetter Säuren, von Ammoniak und anderen organischen Basen, unter den Destillationsproducten des Holzes.

Es mag wohl noch ein und der andere Körper als primitives Zersetzungsproduct der Bestandtheile des Holzes, so wie der Rinde desselben, unter den Destillationsproducten des Holzes sich finden, aber in so geringer Menge, dafs er der Untersuchung entgeht.

Als secundäre Zersetzungsproducte der vorhergehenden lassen sich ansehen: das Kapnomor, Paraffin, Chrysen, Pyren, sowie die Kohlenwasserstoffe, die Cahours in dem rohen Holzgeist nachwies, die ich aber in dem Holzgeist aus der hiesigen Fabrik nicht finden konnte.

Die Erscheinungen bei der Destillation des Holzes, so wie die gebildeten Producte, müssen in vieler Hinsicht von denen des Zuckers abweichen, weil die Zersetzung des Holzes unter ganz anderen Verhältnissen und Bedingungen erfolgt, wie die des Zuckers.

Da der Zucker, so wie die durch die erste Einwirkung der Wärme aus demselben entstandenen Körper, noch schmelzbar sind, und deshalb eine leichte Verbreitung der Wärme zulassen, so brauchen hier die umgebenden Wände nicht so stark erhitzt zu werden, als diefs bei dem Holze nothwendig ist. Auch reicht da die Erhitzung von einer Seite hin, während bei dem Holze die Wände von allen Seiten bis zum

Glühen erhitzt werden müssen, weil das Holz ein schlechter Wärmeleiter und nicht schmelzbar ist, und in Folge dessen die glühenden eisernen Wände in nicht gar großer Oberfläche unmittelbar berührt.

Die glühenden Wände des eisernen Cylinders wirken demnach mehr durch die von denselben ausstrahlende Wärme, als durch unmittelbare Berührung.

Die Temperatur steigt im Innern des Cylinders, besonders wenn derselbe einen ziemlichen Durchmesser hat, nur langsam, indem die Wärme zuerst zur Verflüchtigung des hygroscopischen Wassers gebunden wird. Wenn das Holz auf 200 bis 300° C. erhitzt ist, so beginnt die Zersetzung desselben, und die Bildung von Wasser, Essigsäure u. s. w. So lange dieselbe dauert, und die von den glühenden Wänden ausstrahlende Wärme zur Verflüchtigung von Wasser, Essigsäure u. s. w. verwendet wird, steigt die Temperatur des sich zersetzenden Holzes nicht über 400 bis 500° C., denn bei dieser letzteren Temperatur hört die Bildung der Essigsäure auf, und beginnt die Entwicklung der Gasarten, die nun mit steigender Temperatur zunimmt.

Die von dem sich zersetzenden Holze nach allen Seiten sich verbreitenden Dämpfe der flüchtigen Producte kommen theilweise mit den glühenden Wänden in Berührung, und werden da unter Abscheidung von Kohle zerstört, unter Bildung verschiedener Gasarten, wie Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe; theils werden dieselben schon in einer gewissen Entfernung von den glühenden Wänden durch die intensivere Wärme zersetzt oder umgeändert. Nur die in der Axe des Cylinders sich fortbewegenden Dämpfe entweichen fast unverändert *).

*) Die ungleiche Wirkung der Wärme will ich mit *zerstören*, *zer-*
setzen und *umändern* bezeichnen.

Der Paarling der Essigsäure wird sehr leicht durch die Einwirkung der Wärme umgeändert und zersetzt. Es erklärt sich hieraus, warum in dem Holzeßsig mehr freie als gepaarte Essigsäure und weniger Assamar vorhanden ist, und da bei der Zersetzung des Paarlings selbst wieder Essigsäure entsteht, warum, ungeachtet ein Theil der Essigsäure durch die glühenden Wände wieder zersetzt wird, doch in dem Holzeßsig mehr Essigsäure sich findet, als in dem Zuckeressig.

Die durch die bloße Umänderung des Paarlings entstandenen nicht flüchtigen Körper werden in dem feinzertheilten Zustande, worin sie sich finden, durch den Wasserdampf und die Gasarten fortgeführt, und bei der Condensation des Wasserdampfes verdichtet. Diese nicht flüchtigen Körper destilliren nicht über, wie man bisher annahm, so wenig als der feinzertheilte Kohlenstoff bei der Kienrufsbrennerei.

Der umgeänderte Paarling macht die Hauptmasse der nicht flüchtigen Bestandtheile des Theers aus.

Bei der Umänderung und Zersetzung der Essigsäure entstehen: der Holzgeist, die Acetone, die leichten flüchtigen Oele des Holztheers, worunter die Kohlenwasserstoffe von der Formel: $n(C_3H_2)$.

Die Furfurole zerfallen hierbei in Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe von der Formel $n(C_2H)$.

1 Aeq. Furfurol = Kohlenwasserstoff und 3 Aeq. Kohlensäure

Aus dem Kreosot entsteht zuerst das Kapnomor, und zuletzt verschiedene Kohlenwasserstoffe, wie Paraffin u. s. w.

Die Menge dieser secundären Zersetzungsproducte des Holzes hängt nun von verschiedenen Verhältnissen und Umständen ab. Sie ist um so größer, 1) je höher die Temperatur der glühenden Wände ist; 2) je größer die Oberfläche der Cylinder im Vergleich zu der Masse des Holzes, das destillirt wird; 3) je länger die Cylinder sind, weil als-

dann der grössere Theil der gebildeten flüssigen Producte einen desto längeren Weg in dem glühenden Cylinder zurückzulegen hat, und desto mehr mit den glühenden Wänden in Berührung kommt.

Die Einrichtungen für die Verkohlung des Holzes in eisernen Cylindern müssen demnach verschieden seyn, je nach dem Zwecke, den man erreichen will. Sind Essigsäure, Kreosot, Theer oder Pech die Hauptproducte, so muß man so viel wie möglich die secundären Zersetzungen durch die glühenden Wände zu vermindern suchen. Man muß die Cylinder von kleinerer Länge und möglichst großem Durchmesser nehmen, die Temperatur nicht so hoch steigern, oder, mit anderen Worten, langsam destilliren. Die hierbei erzeugten brennbaren Gase haben aber nur eine geringe Leuchtkraft, da dieselben hauptsächlich nur aus Kohlenoxyd und Einfach-Kohlenwasserstoff bestehen.

Die Erzeugung von stark leuchtenden Gasen kann nur auf Unkosten der primitiven Zersetzungsproducte des Holzes geschehen. Man muß diese, wie die Essigsäure sammt dem Paarling, die Furfurole, das Kreosot u. s. w., so viel wie möglich in Kohlenwasserstoffe von einem großen Gehalte an Kohlenstoff zu zersetzen suchen. Der Theorie nach müssen aus dem Kreosot, den Furfurolen, den flüchtigen Oelen und flüssigen Kohlenwasserstoffen von der Formel: $n(C_3H_2)$, die aus der Zersetzung der Essigsäure entstehen, gasförmige Kohlenwasserstoffe von hohem Kohlenstoffgehalt sich bilden, und es scheint auch nach den Versuchen, die man in München angestellt hat, daß in der practischen Durchführung keine allzu große Schwierigkeiten sich darbieten.

Die möglichst vollständige Zersetzung der genannten Körper in stark leuchtende Gase wird man erhalten, wenn man lange eiserne Cylinder, aber von kleinem Durchmesser nimmt, und dieselben mit dem Holz so rasch wie möglich bis

zum Glühen erhitzt. In diesem Falle wird auch die Zersetzung des Holzes, da die Menge desselben nicht grofs ist, in kurzer Zeit beendigt seyn.*

Aus Versuchen im Grofsen müssen sich nun die richtigen Dimensionen der Zersetzungscylinder, sowie der Grad der Hitze, oder die Zeit, die zur Zersetzung nothwendig ist, ergeben.

Ueber den Thierschit;

von *Justus Liebig*.

Vor einiger Zeit erhielt ich von dem General-Conservator der wissenschaftlichen Sammlungen des Staates, Herrn Geheime - Rath Dr. Friedr. von Thiersch, ein Stück von einer cannelirten Säule von weifsem Marmor vom Parthenon, zum Behufe der chemischen Untersuchung eines Ueberzuges, womit die Säule an ihrer äufseren Oberfläche bedeckt war, hauptsächlich um die Frage zu entscheiden, ob die Säule mit einer noch bestimmbaren Farbe übermalt gewesen sey.

Der Ueberzug bildete eine etwa liniendicke Kruste von der Härte des Flufsspaths; unter dem Mikroskop erschien diese im Sonnenlichte glänzend, opalähnlich, als eine Zusammenhäufung von kleinen Wärzchen von concentrischem Gefüge, bei unbewaffnetem Auge uneben, von schmutzig-grauer Farbe, die ganze Oberfläche des Steins bedeckend.

Eine Portion der abgekratzten Kruste löste sich in Essigsäure mit Aufbrausen, diese Lösung enthielt aufser Kalk keine fremde Substanz; der gröfste Theil war in Essigsäure unlöslich, löste sich aber leicht mit geringem Rückstande in Salpetersäure.