

Untersuchung des Steinkohlentheers;

von *Charles Blachford Mansfield.*

Mit dem Namen Steinkohlentheer bezeichnet man gewöhnlich die schwarze öartige Substanz, welche bei der Destillation verschiedener bituminöser Kohlen in der Rothglühhitze, gelegentlich der Darstellung des Leuchtgases in den gewöhnlichen Gasfabriken gewonnen wird. Die bei der Destillation der Kohle in niederer Temperatur auftretenden Stoffe habe ich keiner Untersuchung unterworfen und in der That kennt man noch sehr wenig die bei wechselnder Temperatur der Retorten eintretenden Aenderungen, sowie auch die Beziehungen zwischen dem Character des Products und der Natur der zersetzten Kohle.

Es ist bekannt, dafs dieser Steinkohlentheer aus einer grossen Anzahl öliger Bestandtheile besteht, von neutraler, saurer oder basischer Natur; die neutralen Stoffe bilden die überwiegende Masse, haben aber noch nicht die Aufmerksamkeit soviel auf sich gezogen, als sie verdienen. Es ist indessen bemerkenswerth, dafs von jeder dieser drei Klassen ein Repräsentant, eine Hauptrolle bei der Entwicklung der interessantesten Thatsachen der neueren Chemie gespielt hat; so haben Naphtalin, Anilin, Phenol wohl mit am meisten, durch ihre Substitutionsproducte und durch die Beziehungen, welche sie zu anderen Körpern zeigen, zu der Ausbreitung der Radicaltheorie beigetragen.

Unter den Säuren des Theers erwähne ich die Essigsäure, einige der Säuren aus der Cyanreihe und Schwefelwasserstoffsäure; doch gehören diese mehr zu dem wässerigen, als zu dem öligen Theil des Destillates. Von den öligen Säuren wissen wir nur wenig. Runge *) beschrieb deren drei, welche er Car-

*) Pogg. Ann. XXXI. 65, 513 und XXXII. 308, 328.

bolsäure, Rosolsäure und Brunolsäure nannte. Von beiden letzteren Säuren hat man seitdem nichts wieder gehört und ihre Existenz muß als zweifelhaft betrachtet werden. Das Vorhandenseyn von Carbolsäure im Theer wurde indessen durch Laurent *) bestätigt, der sie analysirte und unter dem Namen Phenyl oxydhydrat (Phenol, $C_{12} H_5 O$, HO) beschrieb. Es ist ferner wahrscheinlich, daß Kreosot ebenfalls vorhanden ist, wenn nicht etwa die von Reichenbach aus Holztheer dargestellte und so genannte Substanz mit der vorhergehenden im reinen Zustande identisch ist.

Von basischen Körpern ist Ammoniak reichlich vorhanden und Runge gab ferner drei weitere an, nämlich Pyrrol, Kyanol (Anilin $C_{12} H_7 N$) und Leukol (Leukolin $C_{12} H_8 N$), welche beiden letzten durch A. W. Hofmann auf die Liste der wirklich existirenden chemischen Körper gesetzt wurden. Von Pyrrol ist nichts weiter bekannt, als daß es, nach Runge's Angabe, eine gasförmige, in geringer Menge in dem Steinkohlentheer und dem thierischen Oele vorkommende Substanz ist. Nach der Beschreibung Runge's scheint die basische Eigenschaft, welche er ihm zuschreibt, ziemlich zweifelhaft. Indessen ist es wahr, daß das rohe Oel, besonders die flüchtigeren Theile desselben, einem in Salzsäure getauchten Fichtenspan eine rothe Farbe mittheilen, was Runge als charakteristische Reaction des Pyrrols anführt, sowie auch, daß es nach dem Schütteln mit verdünnten Säuren diese Eigenschaft verliert. Neuerdings hat Anderson **) die mit Anilin isomere, merkwürdige Basis Picolin ($C_{12} H_7 N$) dargestellt und analysirt, deren eigenthümlicher Geruch in den flüchtigeren Theilen des Theeröls vorwaltet.

Von den neutralen Substanzen ist der Kohlenwasserstoff Naphtalin ($C_{20} H_8$) allgemein bekannt und dadurch bemerkens-

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. III. 196.

**) Diese Annalen Bd. LX. S. 86.

werth, daß er in so großen Mengen in manchem Theer vorkommt, daß er fast ein Viertel der ganzen Masse ausmacht, während in anderen Sorten so wenig davon vorhanden ist, daß seine Darstellung daraus selbst eine ziemlich schwierige Sache.*) ist. Paranaftalin ($C_{10}H_{12}$?) ein anderer schöner fester Körper kommt gleichfalls reichlich vor, ist aber noch wenig bekannt; es wurde von Dumas entdeckt und von Laurent weiter untersucht, der ihm den Namen Anthracene gab. Diese Substanz ist vielleicht mit dem von Pelletier und Walter aus dem Harztheer erhaltenen Metanaftalin identisch, dem sie sowohl in der Zusammensetzung, als in vielen Eigenschaften gleicht, obgleich die letzteren Chemiker geneigt waren, beide Körper für verschieden zu halten. Chrysen ($C_{12}H_4$?) und Pyren ($C_{15}H_6$?) sind andere feste Kohlenwasserstoffe, die Laurent im Steinkohlentheer annimmt, über deren wahre Natur indessen noch einiger Zweifel herrscht. Die drei letzten Substanzen finden sich in dem am wenigsten flüchtigen Theile des Theers und bilden wahrscheinlich die Hauptbestandtheile des Kohlenpechs, indem sie die Stelle vertreten, welche Paraffin in dem Holztheer einnimmt; sie lassen sich nur in einer über 300° C. liegenden Temperatur verflüchtigen.

Mit den flüssigen, neutralen Oelen des Steinkohlentheers, welche gewöhnlich etwa die halbe Masse des Theers ausmachen, sind wir nur wenig bekannt und die vorliegende Untersuchung soll ein Beitrag zur Ausfüllung dieser Lücke seyn. Sie wurde

*) Wahrscheinlich enthält der jetzige Steinkohlentheer aus den Gasfabriken in London mehr Naftalin, als in früheren Zeiten. Diese interessante Substanz kann man sich in sehr großer Menge aus manchen Theerfabriken verschaffen, in denen sie sich, mit Paranaftalin vermengt, in körnigen krystallinischen Massen aus dem destillirten Oel abscheidet, von den Arbeitern Salzo „salts“ genannt. In dem Theer von Schottland oder dem nördlichen England, wo Cannelkohle hauptsächlich angewandt wird, ist Naftalin noch ein seltener Artikel.

auf Anregung des Herrn Dr. A. W. Hofmann begonnen und hauptsächlich in dem Laboratorium des „College of Chemistry“ in London unter seiner Leitung ausgeführt.

Die Bezeichnung Steinkohlen-Theeröl (Coal-naphla; oil of tar) wird in chemischen Werken, offenbar wegen der Unbekanntschaft mit der Natur und der Darstellungsweise desselben, gewöhnlich in unbestimmter Weise angewandt. Eine kurze Mittheilung der gewöhnlichen Behandlungsweise des Theers wird daher dazu beitragen, die folgenden Details übersichtlicher zu machen.

Steinkohlentheer *) ist eine schwarze, dicke, ölarartige Substanz, schwerer als Wasser und darin unlöslich, doch hält der

*) Das spec. Gewicht des Steinkohlentheers schwankt zwischen 1,120 bis 1,150; die leichtesten Sorten enthalten am meisten flüssiges Oel. Er übertrifft die meisten übrigen Theerarten an Dichtigkeit. Der durch Destillation von Buchen- oder Eichenholz gewonnene Theer hat etwa 1,110 spec. Gewicht; der aus harzreichem Holz dargestellte ist gewöhnlich noch leichter, Stockholmer Theer etwa von 1,040 spec. Gewicht. Eine Sorte von Petroleum, welche kürzlich von Dr. Ure (Pharm. Journ. Vol. 7. p. 485) beschrieben wurde und das aus der Erde in Derbyshire hervorkommt, ist noch viel leichter, indem es ein spec. Gewicht von nur 0,900 besitzt. Man hat häufig die Vermuthung aufgestellt, dafs in manchen Fällen Steinöl das Product der vulcanischen Hitze ausgesetzten Kohlenlager sey, und manche Chemiker haben die Identität des natürlichen Oels mit dem künstlich dargestellten behauptet. Das Erscheinen von Steinöl in einer Kohlengrube (in der Nähe von Alfreton) machte diese Frage sehr interessant. Ich verdanke der Güte des Dr. Ure eine Probe davon und fand, dafs der natürliche Theer hauptsächlich aus flüssigen Oelen, deren Siedepunct über 300° C. lag, bestand und welche kaum irgend eine feste Substanz und sehr wenig unter 200° siedendes Oel enthielten. Auch waren die physikalischen Eigenschaften, soweit sie sich durch eine oberflächliche Prüfung bestimmen liefsen, hinreichend von denen des Steinkohlentheeröls verschieden, um beide Substanzen als durchaus verschieden erscheinen zu lassen. Ihr Geruch ist ganz verschieden von dem des Theeröls oder von dem eines jeden Bestandtheils desselben, hat indessen mit dem, des aus bituminösem Schiefer gewonnenen Oels einige Aehnlichkeit.

Theer gewöhnlich eine beträchtliche Menge davon beigemischt. Die Destillation des Steinkohlentheers ist ein Gegenstand eines regelmässigen Fabrikbetriebes und geschieht gewöhnlich in grossen eisernen Retorten, welche viele hundert Gallonen fassen können. Die zuerst übergehenden Stoffe sind Ammoniak und wahrscheinlich permanente Gase; bei steigender Temperatur geht Wasser, beladen mit verschiedenen Ammoniakverbindungen, über, begleitet von einem stinkenden gelben oder braunen Oel, das auf der Oberfläche des Wassers schwimmt. Dieses ölartige Destillat nimmt allmählig an Menge und Schwere zu, während das Wasser in geringer Menge auftritt; nach einiger Zeit destillirt ein Oel über, das im Wasser untersinkt, worauf gewöhnlich die Retorte gewechselt wird und das bis dahin übergegangene wird unter der Bezeichnung leichtes Oel „light oil“ oder rohe Naphta „crude naphtha“ bei Seite gethan. Man erhält gewöhnlich aus dem Theer 5—10 pC. davon. Enthält der Theer viel Naphtalin, so wird ein grosser Theil des bei weiterer Destillation übergehenden schweren Oels beim Erkalten fest; häufig aber bemerkt man kein Zeichen von Festwerden, bis etwa 30 pC. des Theers übergegangen sind. Die Destillation beginnt bei diesem Zeitpunkt immer abzunehmen und gewöhnlich läßt man die Operation hiermit aufhören. Der in der Retorte bleibende schwarze Rückstand, der zu einer harten, glasartigen Masse beim Erkalten gesteht, ist Pech „pitch“ und wird zur Darstellung von Asphalt benutzt, oder man löst ihn in einem Theile des destillirten Oels auf und gewinnt so einen schwarzen, für Eisen häufig gebrauchten Firniss. Das schwere Oel, das in der zweiten Periode der Destillation übergeht, wird „dead oil“ genannt und wird in dem Folgenden als schweres Oel bezeichnet.

Soll die Destillation noch weiter fortgesetzt werden, so ist eine weit höhere Temperatur erforderlich und es wird daher nothwendig, das Pech in kleinere Retorten zu bringen. Das zunächst erhaltene Product ist nach dem Erkalten eine fettige

Substanz von Butterconsistenz, hauptsächlich Paranaphthalin; je weiter die Operation vorschreitet, um so mehr wird das Aussehen des Destillates harzartig und die Farbe gelblich. Wenn endlich die Hitze der Retorte sich der Rothgluth nähert, so verdichten sich die entweichenden Dämpfe in der Form eines glänzenden, orangefarbenen Pulvers, das geruchlos ist und zwischen den Fingern sich kneten läßt. Der nun in der Retorte bleibende Rückstand ist sehr schöner Coak, der mehr oder weniger porös, ausgezeichnet hart und schwer verbrennlich ist.

Das schwere Steinkohlen-Theeröl wird selten rectificirt, sondern gewöhnlich zur Darstellung von Lampenschwarz, zum Brennen in geringen Lampen, oder endlich zur Conservirung von Bauholz, das damit getränkt wird, verwendet. Seine antiseptischen Wirkungen sind auffallend und mögen theilweise den Kohlenwasserstoffen, woraus er hauptsächlich besteht, theils der Carbonsäure oder dem Kreosot zugeschrieben werden. Es enthält Anilin und Leukolin und wahrscheinlich andere weniger flüchtige Basen, die noch entdeckt werden müssen.

Das rohe leichte Theeröl wird entweder durch Erhitzen in Retorten oder durch Einleiten von Dampf rectificirt; in beiden Fällen bleibt ein Rückstand von schwerem Oel. Das rectificirte eichte Oel besitzt noch immer einen unangenehmen Geruch und nimmt beim Aufbewahren allmählig eine braune Farbe an. Man schreibt dieselbe gewöhnlich, und wahrscheinlich mit Recht, einer Oxydation zu. Das leichte Oel wird für den Handel ferner durch Behandlung mit einigen Substanzen gereinigt, welche den üblen Geruch desselben mehr oder weniger wegnehmen und zugleich die Umwandlung des Farbstoffes vollenden. Das gewöhnlich hierzu verwandte Mittel ist Vitriolöl, das durch Schütteln mit dem Destillate eine tiefrothe Farbe annimmt und die überstehende Flüssigkeit mehr oder weniger entfärbt. Nach abermaliger Destillation muß das Oel beständig farblos, frei von Naphtalin und ohne widrigen Geruch seyn.

Gegenstand des ersten Theils der Untersuchung war das rohe leichte Theeröl, wie es in der Fabrik gewonnen wird. Die aus den verschiedensten Fabriken erhaltenen Proben zeigten im Allgemeinen dieselbe Zusammensetzung, mit Ausnahme des sehr wechselnden Naphtalingehalts. Diefs rohe Oel ist eine gelbe oder braune bewegliche Flüssigkeit von 0,900 bis 0,950 spec. Gewicht, ziemlich stark nach Ammoniak, Picolin und andern unangenehmen Substanzen riechend.

Gewöhnlich fängt es gegen 100° C. zu sieden an und die Temperatur steigt hierauf allmählig bis zu 200 oder 220. Die letzten Portionen gestehen, im Falle viel Naphtalin vorhanden ist, gewöhnlich beim Erkalten und der Rückstand in der Retorte ist eine braune, pechartige Substanz. Indessen ist dieser Rückstand von dem, bei der ersten Destillation bleibenden Pech, verschieden und besteht hauptsächlich aus Oxydationsproducten der flüchtigen Substanzen des Theeröls; erhitzt man daher stärker, so tritt Zersetzung ein und es destillirt ein rothes Oel über, das einen ganz anderen Geruch besitzt, als alle Substanzen des Theeröls, begleitet von neugebildetem Wasser und es erscheint wenig oder kein Paranaftalin.

Untersuchung des leichten Theeröls. 2 Gallonen (9 Liter) des rohen Oels wurden mit einer Gallone einer erkalteten Mischung von 9 Wasser und 1 Schwefelsäure häufig bewegt. Nach der Trennung der beiden Flüssigkeiten wurde das Oel abgenommen und mit Wasser gewaschen. Es wurde hierauf in ähnlicher Weise mit einer verdünnten Potaschelösung behandelt und wieder gewaschen. Nach Wiederholung dieser Behandlung *)

*) Vor der Behandlung mit Säuren färbt das leichte Oel Tannenholz gelb, oder wenn dieses zuvor in Salzsäure getaucht war, purpurroth. Erstere Reaction gehört wahrscheinlich einem Anilinsalz, letztere vielleicht dem von Runge angegebenen Hydrot an. Es greift zugleich die Haut an, welche Eigenschaft Reichenbach dem Kreosot zuschreibt (diese Ann. IV, 275) und welche das schwere Oel in

mit Säure und Alkali hatte das Oel viel von seinem üblen Geruch verloren.

Das so gereinigte Oel wurde in kleineren Mengen, etwa 1 Quart auf einmal, in Glasretorten mit eingetauchtem Thermometer destillirt. Das Sieden begann bei etwa 100° C., der Thermometer stieg fortwährend und als er bei 150° stand, waren etwa zwei Drittel der ganzen Menge übergegangen; der grössere Theil des Rückstandes ging unter 200° über und als das Quecksilber etwas über 200° stand, fing das Uebergehende an beim Erkalten fest zu werden und war nun schwerer als Wasser. Es wurde vorläufig nur das unter 200° Uebergehende untersucht. Es ist meistens farblos, oder wenigstens nahezu, die letzten Portionen erscheinen blafsgelb. Während der Destillation wurde die Vorlage regelmäfsig, nach dem Steigen des Siedepuncts um 5°, gewechselt. Jedes der erhaltenen Producte wurde für sich abermals destillirt und gleichfalls von 5 zu 5° die Vorlage gewechselt. Jede einzelne Portion fing hierbei weit früher zu sieden an, als die Temperatur, bei der sie aufgefangen war, liegt und zugleich stieg allmählig der Thermometer weit höher, als derselbe bei der Gewinnung dieses Destillates gestanden hatte.

Man erhielt demnach eine zweite Reihe von Destillaten, für je 5 von 90—200°, welche, von einander getrennt, aufbewahrt wurden, auf gleiche Weise liefs sich hieraus wieder, durch eine dritte Destillation, eine Reihe von Flüssigkeiten von verschiedenem Siedepunct, aus jedem einzelnen Product der vorhergehenden Destillationen gewinnen. Hiermit liefs aber das Sinken des ersten Siedepuncts nach und das Steigen des Thermometers betrug in jeder einzelnen Retorte weit weniger, so dafs die

höherem Grade besitzt, so dafs die Haut an den Händen, nach dem Zusammenbringen damit, trocken wird und sich abschält. Diese Eigenschaften besitzt das gereinigte Oel nicht mehr, ob es gleich wenig an Volum abgenommen hat.

Substanzen sich der Reinheit näherten, oder wenigstens eine weniger complexe Zusammensetzung erreicht war.

Bei der ersten Destillation war das Volumen der einzelnen Portionen fast gleich groß, namentlich zwischen 100 und 170; bei den folgenden Destillationen destillirte indessen in einer bestimmten Temperatur mehr, als in anderen über.

Nach zehn Destillationen der ganzen Menge wurde so eine Reihe von Flüssigkeiten erhalten, deren Siedepuncte zwischen 60 und 190° lagen, die bei weitem größte Menge von Substanz wurde zwischen 60 und 70°, zwischen 80 und 85°, zwischen 110 und 115°, zwischen 140 und 145°, sowie zwischen 170 und 175° gewonnen, so daß die Mengen der bei dieser Temperatur siedenden Flüssigkeiten häufig das Dreifache mancher anderen waren.

Mit der Destillation wurde immer aufgehört, sobald das Destillat in der Vorlage anfang fest zu werden, so daß von den letzten Antheilen einer jeden Reihe eine gewisse Menge von Naphtalin entfernt wurde, bei jeder folgenden Rectification weniger, bis zuletzt alle unter 190° siedenden Flüssigkeiten davon frei waren.

In den ersten Destillationen nahm der Retorteninhalt bei fortgesetztem Kochen eine blafsbraune Farbe an, besonders bei dem zwischen 130—160° siedenden Antheil und der Farbstoff blieb als Rückstand in der Retorte. Die flüchtigeren Portionen hinterliessen bei den letzten Destillationen keinen Rückstand. Die Producte waren sämmtlich farblos; die über 140° übergegangenen nahmen aber beim Aufbewahren in Glasgefäßen eine schwache Färbung an und schieden eine braune Haut an dem Glase ab. Das spec. Gewicht dieser Flüssigkeiten war fast ganz dasselbe, nämlich zwischen 0,86 und 0,88; die flüchtigsten davon besaßen indessen das größte spec. Gewicht. Die in größerer Menge gewonnenen Producte besitzen sämmtlich eigenthümliche Gerüche, wodurch sie durch damit bekannte Personen leicht

unterschieden werden können, bei den dazwischen liegenden Portionen gehen dieselben allmählig in einander über; bei den flüchtigsten dieser Stoffe ist der Geruch stark und ätherisch, bei den weniger flüchtigen dagegen mehr aromatisch.

Ich habe, wie erwähnt, wenigstens fünf verschiedene Flüssigkeiten aus dem leichten Steinkohlen-Theeröl erhalten und es ist möglich, daß andere noch mehrere dazu fügen werden.

Oel, dessen Siedepunct zwischen 60—70° liegt. Diese Flüssigkeit ist durch einen lauchartigen Geruch characterisirt, welcher dem des Schwefelkohlenstoffs etwas ähnlich, von dem aller anderen Substanzen des Theeröls dagegen vollkommen verschieden ist. Es scheint, daß bei jeder Destillation ein Theil davon nicht condensirt wurde und entwich. Das leichte Oel enthält nur so wenig davon, daß von den zwei Gallonen des rohen Materials nur 1 Unze dieser Flüssigkeit erhalten wurde, weshalb die Untersuchung derselben verschoben wurde. Ich erwähne indessen, daß der größere Theil derselben eine Verbindung mit Schwefelsäurehydrat eingeht, aus welcher Wasser eine feste Substanz von aromatischem Geruch abscheidet.

Oel, dessen Siedepunct zwischen 80—85° liegt. Faraday hat schon vor langer Zeit in dem Steinkohlentheer die Gegenwart von „Doppelt-Kohlenwasserstoff“, den er in der Flüssigkeit aus Oelgas aufgefunden hatte, vermuthet, doch war seine Nachforschung erfolglos. Nachdem indessen Mitscherlich dasselbe Oel aus Benzoëssäure dargestellt hatte, woher es seinen Namen erhielt (Benzol) und die wahre Zusammensetzung desselben ($C_{12}H_6$) hierdurch festgestellt war, so gelang es A. W. Hofmann *), die Existenz des Benzols in dem Steinkohlentheeröl durch Reactionen nachzuweisen.

Da der Siedepunct des Benzols zu 85°,5 angegeben wird

*) Diese Annalen Bd. LV. S. 200.

und es bei 0° fest wird, so war es klar, daß man unter den flüchtigeren Producten nach ihm suchen mußte.

Die Menge des zwischen 80 und 90° siedenden Products betrug etwa eine Pinte. Es war klar, farblos, von starkem spirituösem Geruch, in welchem der des Benzols bei feinem Geruchsinne unterschieden werden konnte. Eine kleine Menge des bei 85—90°, bei der fünften Destillation aufgefundenen Products, wurde auf — 5° erkältet und war hierbei schnell fest und krystallinisch. Das zwischen 80 und 85° aufgefangene Oel verhielt sich ähnlich, während sowohl die über als unter jenen Siedepunkten aufgefundenen Producte kein Zeichen von Festwerden gaben. In einer Kältemischung von — 20° Temperatur wurde die zwischen 75—80° übergegangene Portion zum Theil zu einer krystallinischen Masse, die bei 80—90° aufgefangene wurde fast ganz fest, während die bei 90—95° und bei höheren Temperaturen erhaltenen Portionen keine Veränderung zeigten.

Es schien wahrscheinlich, daß sich durch Filtration und Auspressen das festgewordene Benzol von dem flüssigen Theil trennen lassen würde. Ein sehr einfacher Apparat — nach Art von *Beart's Kaffeemaschine* — führte hierbei zum Ziele. In ein hohles cylindrisches Gefäß paßt ein durchbohrter Kolben genau ein, woran ein Stück von starkem Tuch in der Art befestigt ist, daß beim Aufziehen des Kolbens die Flüssigkeit, in Folge des atmosphärischen Druckes, durch das Tuch unterhalb des Kolbens durchgepreßt wird. Die Temperatur des Filtrirapparates wurde durch eine Kältemischung bei — 10 bis — 12° erhalten und die Masse möglichst darin zusammengedrückt, damit die Luft keinen Durchgang durch dieselbe hat. Beim Aufziehen des Kolbens bleibt eine dem Schnee an Weisse und Gefüge ähnliche Masse auf dem Filter zurück, durch welches das flüssige Oel gepreßt wurde. Man bringt dieselbe auf einen Trichter, taucht die Kugel eines Thermometers hinein und läßt die Temperatur allmählig steigen, wobei das Geschmolzene abfließt. Anfangs

findet das Schmelzen rasch statt, langsamer, wenn die Temperatur sich dem Nullpunct nähert, der überschritten wird, bevor das Ganze schmilzt. Man wechselt von Zeit zu Zeit das Gefäß zum Auflangen, erkaltet jede Portion wieder für sich und behandelt sie in ähnlicher Weise weiter, wodurch neue Portionen erhalten werden, die bei 0° noch fest sind. Gewöhnlich steigt der Thermometer auf 4 oder 5°, bevor die ganze Masse schmilzt. Der zuletzt schmelzende Antheil ist eine etwas über 0° festwerdende Flüssigkeit, die in Glasgefäßen mit Platindraht bei 80° siedet und ohne Rückstand überdestillirt. Die Analyse, welche Hr. Nicholson ausführte, ist ein fernerer Beweis der Identität derselben mit Benzol.

0,2028 Grm., mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,6840 Grm. Kohlensäure und 0,1405 Grm. Wasser.

	berechnet	gefunden
C ₁₂	92,3	91,98
H ₆	7,7	7,69
	<hr/> 100,0	

Bei den folgenden Rectificationen der Oele, welche bei der fünften Rectification etwas über 90° siedeten, wurde nach obigem Verfahren ein weiterer Antheil von krystallisirbarer Flüssigkeit erhalten, so daß die zwei Gallonen leichtes Theeröl etwa eine Pinte fast reines Benzol lieferten.

Die so dargestellte Flüssigkeit krystallisirt zwar leicht bei 0°, läßt sich indessen ohne Veränderung in einem glatten Glasgefäß auf eine bedeutend niedrigere Temperatur erkalten, wenn man sie ganz ruhig läßt; bewegt man sie nun hierauf, oder besonders, wenn man sie in ein anderes Gefäß gießt, wird sie augenblicklich fest. Bei schnellem Festwerden hat sie das Aussehen von krystallinischem weißem Wachs oder von Camphor; auch entzündet sie sich, wie dieser, sogleich an einer Flamme und brennt, ohne sogleich zu schmelzen. Beim langsamen Abkühlen krystallisirt sie in prächtigen gekreuzten Blättchen, von

vollkommener Durchsichtigkeit, die zu farnkrautähnlichen Massen sich vereinigen, mit zahlreichen, im rechten Winkel auf die ursprüngliche Axe stehenden Aesten. Zahlreiche Versuche haben gezeigt, daß es bei gewöhnlichem Druck etwas über 80° , aber nicht über 81° siedet. Eine von Dr. Hofmann aus Benzoëssäure bereitete Probe von Benzol, zeigte in Glasgefäßen mit Metalldraht denselben Siedepunct, während sowohl Mitscherlich als Faraday denselben zu $85^{\circ},5$ angeben *).

Ein Versuch ergab die Dampfdichte dieser Flüssigkeit gleich 2,823; Mitscherlich fand die des Benzols zu 2,770; die Rechnung giebt 2,737.

Der Geruch ist identisch mit dem des aus Benzoëssäure dargestellten Benzols. Es ist äußerst leicht entzündlich und der aus der Flüssigkeit aufsteigende Dampf fängt an einer in die Nähe der Flüssigkeit gehaltenen Flamme schnell Feuer; bei dem Verbrennen scheidet sich eine enorme Menge von Kohle ab. Ein durch die Flüssigkeit geleiteter Strom von Wasserstoffgas brennt mit intensiv weißer Flamme; Sauerstoff bildet mit dem Dampf bei gewöhnlicher Temperatur ein äußerst explosives Gasgemenge.

Das specifische Gewicht der Flüssigkeit beträgt 0,85. Sie ist äußerst beweglich und die Blasen, die sich beim Schütteln bilden, verschwinden, bevor die Flüssigkeit ruhig geworden ist; hierdurch unterscheidet sich dieselbe leicht von den Kohlenwasserstoffen von höherem Siedepunct, welche um so mehr, je weniger sie flüchtig sind, die Blasen zurückhalten. Auch übertreffen sie das Benzol an Stärke der Lichtbrechung, obwohl das Benzol dieselbe in ziemlich hohem Grade zeigt. Benzol löst

*) Seitdem diese Versuche angestellt wurden, hat Kopp in einer sehr sorgfältigen Untersuchung, welche zum Theil die Feststellung der Siedepuncte einiger Körper zum Zweck hatte, nachgewiesen, daß der Siedepunct des Benzols bei einem Druck von 760 MM. Bar. bei $80^{\circ},4$ liegt.

manche Substanzen mit großer Leichtigkeit und in großer Menge auf; so z. B. manche Harze, Mastix; Camphor, Wachs, fette und ätherische Oele, Kautschuk und Gutta Percha. Seine große Flüchtigkeit giebt der Lösung der beiden letzten Substanzen die gute Eigenschaft, schnell und vollkommen zu trocknen, so daß beim Ausbreiten der Lösung auf ein Glas oder überhaupt eine polirte Oberfläche, eine Haut von Gummi zurückbleibt, welche sich leicht als dünne Membrane, von beliebiger Dicke, ablösen läßt und die alle Eigenschaften des ursprünglichen Materials besitzt. Streicht man dieselben Lösungen auf die Haut, so entsteht ein Ueberzug, der bei Wunden oder Verbrennungen sich sehr nützlich gezeigt hat und sich wohl bei manchen Hautkrankheiten sehr wohlthätig erweisen wird.

Es löst ferner Gummigutt in geringer Menge auf, Schellack noch weniger; indessen läßt es sich mit einer gesättigten Lösung von Schellack in Holzgeist oder Alkohol zu gleichen Volumen vermengen; diese Eigenschaft kann für Firnisfabrikanten nützlich seyn.

Copal und Anime werden nur wenig von dieser Flüssigkeit angegriffen, doch löst ihr Dampf während des Verdichtens beide Harze reichlich auf. Benzol löst ferner Chinin auf und läßt es beim Verdampfen in Krystallen zurück; der sich condensirende Dampf löst, besonders nicht ganz frisch gefälltes Chinin, reichlicher als die kochende Flüssigkeit auf. Auch Strychnin und Morphin werden, obgleich in geringer Menge, aufgelöst. Es löst Jod, Phosphor und Schwefel auf, letzteren beim Kochen in großer Menge, woraus indessen beim Erkalten der größte Theil krystallisirt.

Die Leichtigkeit, mit welcher der Dampf des Benzols von atmosphärischer Luft aufgenommen und bei gewöhnlicher Temperatur zurückbehalten wird, wurde mit großem Erfolg zu einem Beleuchtungsapparat benutzt, indem ein Luftstrom durch ein Gefäß mit dem flüchtigen Kohlenwasserstoff, mittelst Röhren zu

dem Brenner geleitet wurde, woraus es nach dem Anzünden wie Leuchtgas, mit ausgezeichnetem Glanze und großer Weisse verbrannte. Eine Mischung von Benzol mit Alkohol oder Holzgeist (1 Vol. Benzol und 2 Vol. Weingeist von 0,840 spec. Gew.) bietet ein ausgezeichnetes Material für tragbare Gaslampen dar und läßt sich mit Vortheil an der Stelle der gewöhnlichen Mischungen von Weingeist und Terpentinöl benutzen, vor denen es noch den Vortheil hat, daß man einen weit mehr Wasser enthaltenden Weingeist benutzen kann.

Daß das Einathmen der Dämpfe von Benzol eine Gefühllosigkeit für Schmerzen bewirkt, ist bekannt; in den bis jetzt bekannten Fällen erzeugte das aus Benzoësäure dargestellte Benzol gewisse Erscheinungen von Aufregung *). Dr. Snow, welcher kürzlich die Wirkungen des aus Theer dargestellten Benzols auf Mäuse untersuchte, giebt an, daß es Gefühllosigkeit hervorbringt, begleitet von convulsivem Zittern.

Die vielen Aussichten, durch welche das Benzol nützlich zu werden verspricht, unterstützen die Meinung, daß es später einen besonderen Gegenstand der Fabrikation und des Handels bilden wird. Es läßt sich in jeder beliebigen Menge aus Steinkohlentheer oder leichtem Theeröl gewinnen und im Falle nicht absolute Reinheit erforderlich ist, mit sehr geringen Kosten und ohne große Mühe. Die Mittheilung folgender Methode hierzu wird nicht ohne Interesse seyn.

Da der Siedepunct des Benzols mit dem des Alkohols von 0,825 (80° C.) übereinkommt, so ist klar, daß alle in den Branntweinbrennereien angewandten Destillationsverfahren sich auch zur Trennung des Benzols von den weniger flüchtigen Oelen benutzen lassen. Durch die folgende Methode läßt sich fast die ganze Menge dieses Kohlenwasserstoffs bei geringem Zeitaufwand gewinnen.

*) Dr. Snow, im Lancet 1848, und Simson, pharmac. Journ. Mai 1848.

Das leichte Steinkohlenöl (am besten das zuerst bei der Theerdestillation übergangene) wird in eine Metallretorte gebracht, über welcher sich ein offenes, mit Wasser gefülltes Gefäß befindet, das einen Wärmer oder eine Kammer enthält, in welche der Dampf unmittelbar eingeleitet wird, und zwar in der Art, daß die weniger flüchtigen, sich condensirenden Flüssigkeiten in die Retorte zurückfließen, während die leichter als Wasser flüchtigen Körper in Dampfform in einen anderen Condensator übergchen, der so kalt wie möglich gehalten wird. Das die erste Vorlage umgebende Wasser wird allmählig wärmer werden und zuletzt sieden und sobald dieses stattfindet (oder wenn bei irgend einer Periode durch Zusatz von kaltem Wasser das Wasser abgekühlt wird), so wird die Destillation aufhören, indem in der Retorte keine Flüssigkeit mehr ist, deren Dampf bei der Temperatur des Helmes, die niemals 100° übersteigen kann, nicht condensirt würde. Das Destillat wird zum zweiten Male in einem solchen Apparate rectificirt, wobei nun die Temperatur des ersten Condensators bei oder etwas unter 80° erhalten wird, und wobei der Theil zurückbehalten wird, welcher übergeht, bevor die Temperatur der Retorte 90° überstiegen hat; es wird hierdurch ein sehr flüchtiges Oel erhalten, das beim Erkalten auf — 20° ganz oder wenigstens zur Hälfte fest wird.

Dieses Product müßte mit etwa $\frac{1}{4}$ seines Volums Vitriolöl bewegt werden, oder besser noch mit etwa $\frac{1}{10}$ starker Salpetersäure und nach Entfernung derselben mit Vitriolöl wie oben. Man müßte es hierauf von der Säure trennen und destilliren, wobei wieder die unter 90° übergehende Flüssigkeit zurückbehalten wird. Das Destillat muß hierauf, mit Vitriolöl geprüft, vollkommen farblos bleiben und die Säure darf hierbei keine dunklere Farbe als strohgelb annehmen; sollte die Farbe dunkler seyn, so muß der Proceß wiederholt werden. Das Oel wird

hierauf mit Wasser und zuletzt mit einer alkalischen Lösung gut gewaschen.

Zur weiteren Reinigung benutzt man am besten das Gefrieren desselben. Man kann es einer Temperatur von -20° aussetzen (welche man leicht durch eine Mischung von Eis und Salz erhält), den festen Theil abfiltriren und auspressen, worauf derselbe nach der Behandlung mit Chlorcalcium zur Anwendung geeignet ist.

Die Behandlung mit Schwefelsäure geschieht in der Absicht, um alle vorhandenen basischen Substanzen zu entfernen, den braunen Farbstoff zu oxydiren und diejenigen neutralen Oele zu entfernen, welche sich mit Schwefelsäure verbinden. Unter diesen letzteren wird die Substanz von lauchartigem Geruch, welche flüchtiger als Benzol ist, weggenommen; während das Benzol der Einwirkung dieser Säure selbst beim Kochen widersteht. Die Salpetersäure unterstützt die Entfernung der oxydirbaren Substanzen und macht, durch Bildung von Nitrobenzol, zugleich den Geruch angenehmer.

Es wurde im Vorhergehenden erwähnt, dafs aus dem leichten Theeröl noch andere Oele von bestimmtem Siedepunct erhalten wurden. Dieselben wurden noch nicht mit der Genauigkeit untersucht, welche sie verlangen, doch wird eine Fortsetzung der Versuche beabsichtigt. Drei davon sind als bestimmte Verbindungen characterisirt, so dafs sie einstweilen vorläufig beschrieben werden mögen.

Oel, dessen Siedepunct zwischen 100 und 115° liegt. Schon sehr frühe wurde ein großer Reichthum an Destillat in diesem Puncte der Destillation beobachtet. Bei den späteren Destillationen schien der Siedepunct immer mehr sich gegen 113° zu neigen: eine beträchtliche Portion ging bei dieser Temperatur über. Die Substanz wurde noch nicht in so vollkommen reinem Zustande erhalten, dafs eine Analyse erforderlich schien:

in der That wurde ihr noch nicht besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Die basische Substanz indessen, welche man durch Einwirkung reducirender Mittel aus ihrer Nitro-Verbindung erhält, scheint fast nur aus gut krystallisirtem Toluidin zu bestehen, so dafs kein Zweifel bleibt, dafs Toluol (C_7H_8) einen der Hauptbestandtheile des leichten Steinkohlen-Theeröls ausmacht.

Der Siedepunct des Benzoëns (Toluol), welches Deville durch Destillation des harzartigen Theils des Tolubalsams erhielt, wurde von demselben zu 108 angegeben; Noad fand den, des aus Toluylsäure bereiteten Toluols zwischen 109 und 110°.

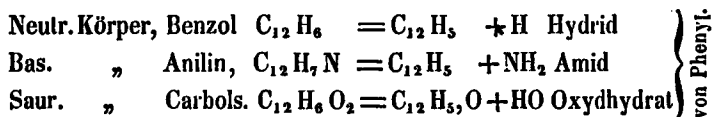
Oel, dessen Siedepunct zwischen 140 und 145° liegt. Die grösste Menge des Destillates von höherem Siedepunct geht zwischen 143 und 145° über. Dieses Oel zeigt alle Eigenschaften des Cumols ($C_{11}H_{12}$). Der Siedepunct des aus Cuminsäure, durch Destillation mit Kalk, bereiteten Cumols wurde zuerst von Gerhardt und Cahours zu 144° angegeben, neuerdings hat Abel denselben zu 145° festgestellt.

Oel, dessen Siedepunct bei 170—175° liegt. Der nächste hervorstechende Siedepunct liegt zwischen 170—172° und die hierbei übergelende Flüssigkeit zeigt im Geruch und anderen Eigenschaften grofse Aehnlichkeit mit Cymol ($C_{10}H_{14}$), dessen Siedepunct von Noad zu 171°,5 beobachtet wurde. Obgleich dieses Oel durch sein spec. Gewicht (0,857) zu dem leichten Theeröl gerechnet werden mufs, so findet es sich darin doch nur in geringer Menge, während das schwere Steinkohlentheeröl es reichlich enthält. Ich beabsichtige dasselbe daraus zu weiterer Untersuchung darzustellen.

Wenn die drei letzten Kohlenwasserstoffe in der That Toluol, Cumol und Cymol sind, so ist es interessant zu bemerken, dafs das Theeröl die vier einzigen bis jetzt bekannten Glieder der Reihe $C_6 + n(C_2H_2)$ unter seinen Bestandtheilen enthält. Auch scheint es hiernach nicht unwahrscheinlich, dafs die in jener

Reihe bis jetzt noch stattfindende Lücke ($n = 5$), worin eine Substanz erwartet werden muß, deren Siedepunct zwischen dem des Toluols und Cumols liegt, durch einen aus dem Theeröl zu gewinnenden Stoff ausgefüllt werden dürfte.

Auch folgende Bemerkung scheint mir der Erwähnung nicht unwerth; die Beziehungen, welche zwischen drei Bestandtheilen des Theeröls — einer aus jeder der drei Klassen — stattfinden, lassen sich nämlich folgendermaßen darstellen :



Ueber zwei neue Verbindungen von Phosphorsäure mit Aether;

von F. Vögel *).

Der Phosphorsäure und ihrem Verhalten zu organischen Körpern ist bis jetzt eine viel geringere Aufmerksamkeit geschenkt worden, als der Schwefelsäure. Boudet und Boullay stellten mittelst dieser Säure aus Alkohol Aether dar, Lassaigue, Pelouze und Liebig bildeten und untersuchten eine Aetherphosphorsäure, Kane Verbindungen, die wahrscheinlich Essiggeistäther mit Phosphorsäure und unterphosphoriger Säure enthalten. Frémy erkannte die im Gehirn vorkommende Oleophosphorsäure als eine gepaarte Phosphorsäure und Goble zeigte, daß die von Pelouze künstlich dargestellte Glycerin-Phosphorsäure sich im Eigelb vorfindet.

Diese Untersuchungen ließen mit Bestimmtheit erkennen, daß die Phosphorsäure ganz analoge Erscheinungen und Ver-

*) Auszug aus Pogg. Ann. LXXXV. 282.