

platinirter Asbest, für sich oder in Verbindung mit platinirter Kohle, noch besser anzuwenden sein. Bei solchen Krankheiten, wo der innerliche Gebrauch von Kohle sich heilsam erwies, möchte auch die platinirte Kohle mit Vortheil angewendet werden. Auch in Bunsen's Kohlenbatterie dürfte meiner Ansicht nach die Anwendung platinirter Kohle vortheilhaft sein.

Es ist klar, daß der Gehalt der Kohle an Platin fast beliebig gesteigert werden kann, je nach der Stärke der bei der Darstellung des Präparats angewendeten Platinlösung, und je nach dem Zweck zu welchem man dasselbe bestimmt. Fast in jeder Form und in jeder Gröfse läßt sich die platinirte Kohle erhalten, — Umstände, welche ihre Anwendbarkeit beträchtlich erweitern.

Ueber die Zusammensetzung des Kreosots; von E. v. Gorup-Besanez.

In einer früheren in diesen Annalen erschienenen Abhandlung *) glaube ich gezeigt zu haben, daß aus Buchenholztheer und nach Reichenbach's Angabe bereitetes Kreosot ein von der Phenylsäure ganz verschiedener Körper sei, und daß, wenn bisher die gegentheilige Ansicht vorgeherrscht hatte, dieß in dem Umstande lag, daß in der That das meiste gegenwärtig in den Handel kommende Kreosot aus Steinkohlentheer gewonnen wird und nichts ist wie unreine Phenylsäure.

Dagegen war es mir nicht möglich, die Formel des Kreosots definitiv festzustellen. Bei der Analyse des durch

*) Diese Annalen LXXXVI, 223.

wiederholte Rectification mit Berücksichtigung des Siedepunktes gereinigten Productes erhielt ich Zahlen, die mit den von Ettling früher erhaltenen vollkommene Uebereinstimmung zeigten. Während aber der Wasserstoff bei allen diesen Analysen so gut wie keine Schwankungen zeigte, obgleich das Material von verschiedenen Bereitungen herrührte, waren die Differenzen im Kohlenstoffgehalte doch so bedeutend (74,68 bis 75,82), daß sie außerhalb der Beobachtungsfehler fielen und nur in einer Differenz des Objectes ihren Grund haben konnten. Ich sprach deshalb auch in der oben erwähnten Abhandlung die Ansicht aus, daß der von mir dargestellte Körper noch nicht vollkommen rein gewesen, und wahrscheinlich mit geringen Mengen eines im Kohlenstoffgehalte verschiedenen, im Wasserstoffgehalte gleichen Körpers gemengt gewesen sei. Da es mir nun überdies nicht gelingen wollte, wohlcharacterisirte constante Verbindungen des Kreosots zu erhalten, so blieben mir für das Wagniß einer Formel keine anderen Anhaltspunkte übrig, als eine Reihe von chlorhaltigen Zersetzungsproducten, mit deren Zusammensetzung mir die Formel: $C_{26}H_{16}O_4$ für das Kreosot am Besten in Uebereinstimmung zu stehen schien, und die ich denn auch für das reine Product als wahrscheinlich bezeichnete.

Beinahe gleichzeitig und unabhängig von mir hatte Völckel im Laufe seiner Untersuchungen über die Producte der Destillation des Holzes sich mit dem Kreosot beschäftigt und seine Beobachtungen veröffentlicht *). Wenn durch selbe meine Ansicht von der Selbstständigkeit des Kreosots ihre volle Bestätigung erhielt, so kam dagegen Völckel in Bezug auf die Zusammensetzung und Formel desselben zu abweichenden Resultaten. Nach Völckel ist das nach

*) Diese Annalen LXXXVI, 66.

Reichenbach's Methode dargestellte Kreosot noch nicht rein, sondern durch einen kleinen Rückhalt von flüchtigen Oelen verunreinigt, die am Lichte sich färbend das Nachdunkeln des Kreosots bewirken und durch Rectification nicht getrennt werden können, da sie einen nahezu gleichen Siedepunkt besitzen, wie das Kreosot selbst; nur durch einen Ueberschufs von Kali und längere Einwirkung beim Kochen würden diese Oele gänzlich ungeändert.

Zur weiteren Reinigung löste daher Völckel sein Kreosot in überschüssiger concentrirter Kalilauge und verdünnte die Lösung mit Wasser; eine hierbei sich abscheidende geringe Menge Oel würde davon getrennt, und die Lösung in einer Destillirblase so lange gekocht, als noch ein leichtes farbloses Oel überging, bis nämlich das milchige Wasser auf Zusatz von verdünnter Kalilösung wieder vollkommen klar wurde. Die in der Blase zurückbleibende dunkel gefärbte Verbindung des Kreosots mit Kali wurde, um eine übelriechende fette Säure davon zu trennen, mit verdünnter Schwefelsäure in der Art neutralisirt, dafs die Flüssigkeit schwach alkalisch blieb, und es ging nun bei der Destillation das Kreosot mit dem Wasser farblos über. Das auf diese Weise erhaltene und durch mehrmalige Rectification weiter gereinigte Product färbte sich am Lichte auch nach monatelangem Stehen nicht im Geringsten, ging bei der Destillation zum gröfsten Theil zwischen 202 bis 208° C. über, hatte ein specifisches Gewicht von 1,076 bei 15,5° C. und gab bei der Analyse Zahlen, die zur empirischen Formel: $C_{24}H_{14}O_5$ führten. Aus einer basischen Bleiverbindung, die Völckel darstellte und für die er die Formel $C_{24}H_{13}O_4, PbO + 2 PbO$ entwickelte, schließt Völckel weiter, dafs bei der Verbindung des Kreosots mit Bleioxyd ein Aequivalent Wasser abgeschieden werde, und die rationelle Formel des Kreosots daher $C_{24}H_{13}O_4 + HO$ sei.

Ueber das Verhalten seines Kreosots zu andern Körpern giebt Völckel nur ganz kurz an, daß er es mit den Angaben Reichenbach's übereinstimmend gefunden habe, hebt aber in einer später erschienenen Notiz über das Verhalten des Kreosots zu Kalk in höherer Temperatur*), in der er auf meine Untersuchungen Bezug nimmt, und auf die ich weiter unten zurückkommen werde, hervor, daß sein Kreosot sich leicht in gewöhnlicher Essigsäure vollständig löste, und daß *die Löslichkeit des Kreosots in gewöhnlicher Essigsäure, so wie in ganz verdünnter Kalilauge, als ein Kennzeichen der Reinheit desselben angesehen werden könne.*

Stellen wir nun die von Völckel erhaltenen Resultate mit den meinigen zusammen, so ergibt sich, daß Völckel's Kreosot weniger Kohlenstoff und Wasserstoff enthielt, wie das meinige, ein höheres specifisches Gewicht besaß (1,076 Völckel, 1,040 v. Gorup-Besanez) und in verdünnter Kalilauge und gewöhnlicher Essigsäure vollkommen löslich war, während das meinige in diesen Menstruis sich nur zum Theil löste; endlich trat beim Erwärmen von Völckel's Kreosot mit Kalk keine Färbung ein, während meines sich beim Erwärmen damit schwärzlich färbte. Diefs sind die abweichenden Eigenschaften der beiden Producte. Dagegen waren beide aus Holztheer gewonnen, und zwar meines aus Buchenholztheer (aus welcher Holzgattung Völckel's dargestellt worden war, ist nicht angegeben), zeigten beim Sieden genau dieselben Erscheinungen, einerlei Siedepunkt, und gaben bei der Destillation mit gebranntem Kalk Oele von nahezu gleicher Zusammensetzung. Da Völckel den Zersetzungsproducten des Kreosots keine weitere Aufmerksamkeit geschenkt hat und auch über das allgemeine Verhalten desselben keine Angaben macht, so läßt sich die Parallele nicht weiter fortführen.

*) Diese Annalen LXXXVII, 306 ff.

Aus den vorhandenen Anhaltspunkten zieht Völckel in seiner oben erwähnten Notiz den Schluss, daß das von mir analysirte Kreosot, da es nicht mit kochender Kalilauge behandelt wurde, noch nicht rein war, und namentlich noch jene ölartigen Zersetzungsproducte enthielt, die das käufliche Kreosot stets enthält, und die nur durch längeres Kochen mit Kalilauge entfernt werden können. Das Criterium für die gänzliche Umänderung dieser Zersetzungsproducte beim Kochen mit Kalilauge ist nach Völckel das vollkommene Klarwerden des trüben, beim Kochen mit Kali übergehenden Destillates durch verdünnte Kalilauge, und die vollkommene Löslichkeit des nach seiner Methode gereinigten Kreosots in gewöhnlicher Essigsäure und verdünnter Kalilauge.

Es ist klar, daß in dieser Sachlage eine dringende Aufforderung für mich lag, durch neue Untersuchungen zu ermitteln, ob auf dem von Völckel angedeuteten Wege die Widersprüche in unseren beiderseitigen Resultaten sich lösen ließen, mit anderen Worten, zu ermitteln, ob in der That aus meinem Kreosot nach der von Völckel angegebenen Methode ein Product von gleicher Zusammensetzung und gleichen Eigenschaften mit dem seinigen erhalten werde; denn nur auf diesem Wege war der Beweis für die wesentliche Identität der beiden Producte zu liefern, und ein sicherer Anhaltspunkt für glücklichere Untersuchungen über die Constitution des Kreosots zu gewinnen. Mangel an Material und gehäufte Berufsgeschäfte machten es mir erst in vorigen Frühjahr möglich, ans Werk zu gehen, und nachstehende Untersuchungen auszuführen, die durch das Sommersemester unterbrochen, erst in den letzten Herbstferien so weit beendet wurden, als ich sie nun in nachstehenden Zeilen vorlege.

Vorerst überzeugte ich mich davon, daß das zu meinen Versuchen dienende Material, aus derselben Quelle, wie früher, von Herrn Batka, bezogen, und unter denselben

Garantien, — mit meinem früheren in allen Punkten vollkommen übereinstimmte.

Ein Civilfund dieses Kreosots wurde hierauf mit concentrirter Kalilauge vermischt, worin es sich mit brauner Farbe löste, nachdem vorher eine schmutzig-grüne milchige Trübung eingetreten war. Wurde jedoch diese alkalische Lösung mit Wasser verdünnt, so schied sich der größte Theil wieder ab. In Bezug auf die Angaben Völckel's liefs diese von letzteren abweichende Erscheinung eine doppelte Deutung zu. Entweder bestand mein Kreosot fast nur aus solchen in verdünnter Kalilauge unlöslichen Zersetzungsproducten und Oelen, hiergegen sprachen aber alle Eigenschaften desselben, — oder der Gehalt meines Kreosots an in verdünntem Kali unlöslichen Oelen war Ursache, dafs durch Verdünnung mit Wasser mit diesen Oelen der größte Theil des Kreosots mit ausgeschieden wurde. Ich gab letzterer Deutung den Vorzug, nachdem ich gefunden hatte, dafs wenn der sich abscheidende Theil wieder in concentrirter Kalilauge gelöst und die Lösung nun wieder mit Wasser verdünnt wird, ein viel gröfserer Theil in Lösung bleibt. Ich setzte deshalb so viel Kalilauge zu, dafs sich Alles wieder löste, und kochte in einer Destillirblase, wobei das nach jedesmaligem Kochen Uebergegangene immer wieder durch eine gleiche Menge Wasser ersetzt wurde. Die Erscheinungen waren folgende :

28. März. — 5 Stunden lang gekocht. Das Uebergegangene milchig, weifs, an der Oberfläche eine geringe Menge eines stark lichtbrechenden, farblosen, aromatisch riechenden Oeles schwimmend. Das Destillat klärt sich durch verdünnte Lauge nicht.

29. März. — 5 Stunden gekocht. Das Uebergehende milchig, aber etwas ins Gelbliche ziehend ; an der Oberfläche

gelbe Oeltropfen; löst sich in verdünnter Kalilauge nicht, ja scheint sich vielmehr dadurch noch stärker zu trüben.

30. März. — 5 Stunden lang gekocht. Das Uebergehende ist milchig, weiß, wird aber an der Luft bald röthlich, *endlich wunderschön purpurviolett*, nach längerer Zeit schmutzig braun. An der Oberfläche eine geringe Menge gelblichen Oeles. Löst sich in verdünnter Kalilauge nicht, entfärbt sich aber dadurch.

31. März. — 5 Stunden lang gekocht. Das Uebergegangene milchig, an der Luft *nicht* violett werdend, wenige gelbliche Oeltropfen an der Oberfläche, auf Zusatz von verdünnter Kalilauge noch immer nicht klar werdend.

1. April. — 5 Stunden lang gekocht. Das Uebergehende milchig, sich an der Luft wieder röthend, gelbliche Oeltropfen an der Oberfläche, durch verdünnte Kalilauge sich nicht vollständig klärend.

2. April. — 5 Stunden lang gekocht. Die Erscheinungen genau dieselben, wie am vorhergehenden Tage.

3. April. — 5 Stunden gekocht. Das Uebergegangene milchig, sich an der Luft *nicht mehr röthend*, keine Oeltropfen mehr zeigend, wurde auf Zusatz von verdünnter Kalilauge vollkommen klar und blieb auch nach längerem Stehen klar und farblos.

Der Rückstand in der Destillirblase, eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, wurde hierauf genau nach Völckel's Angabe mit verdünnter Schwefelsäure in der Art neutralisirt, daß noch das Kali etwas vorwaltete, und nun destillirt. Das Destillat bestand aus zwei Schichten, einem milchig getrüben Wasser, und aus einem am Boden der Flasche angesammelten, schweren, *hellbraun* gefärbten Oele. Nachdem ersteres von letzterem so vollständig als möglich auf mechanischem Wege getrennt worden war, wurde letzteres, das Kreosot, in einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Ther-

mometer der Rectification unterworfen, die zuerst übergehenden Antheile, ein Gemisch von Wasser und Kreosot, beseitigt und das von 200 bis 210° C. Uebergehende besonders aufgefangen. Bei der abermaligen Rectification dieses Antheils begann bei 120° C. schwaches Sieden, es zeigte sich ein milchiger Beschlag im Retortenhalse, von einer geringen Menge noch rückständigen Wassers herrührend, dann stieg das Thermometer unter fortwährendem schwachem Sieden, wobei jedoch nur wenige Tropfen übergingen, rasch bis auf 202° C., bei welcher Temperatur das Kreosot in schweren öligen Streifen rasch überdestillirte. Es wurde nun die Vorlage gewechselt, die Temperatur stieg schnell auf 205° C., blieb aber nun einige Zeit stationär, und stieg endlich auf 210° C., bei welcher Temperatur der grösste Theil des Kreosots übergegangen war. Der Rückstand in der Retorte hatte sich dunkel gefärbt, und es besaß das bis 216° C. noch Uebergehende und besonders Aufgefangene einen deutlichen Stich ins Gelbe.

Das zwischen 202 bis 210° C. übergegangene vollkommen farblose Destillat wurde 24 Stunden lang mit Stücken geschmolzenen Chlorcalciums in Berührung gelassen, und dann davon getrennt für sich aus einer vollkommen trockenen Retorte und Vorlage abermals rectificirt, und nur das zwischen 202 bis 210° C. Uebergehende aufgefangen.

Aus einem Civilpfunde Kreosot wurden auf diese Weise 3 bis 4 Unzen gereinigten Productes erhalten.

Die Eigenschaften desselben waren folgende: Vollkommen farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von unangenehmem, jedoch entschieden reinerem Geruche, als ihn das käufliche Kreosot zeigte, und etwas an den des Guajacols erinnernd. Spec. Gewicht bei 13° C. = 1,057. Verhält sich gegen Eisenoxydsalze, Gold-Platinsalze, so wie gegen einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspahn und gegen sal-

petersaures Silberoxyd vollkommen gleich dem von mir früher untersuchten Kreosot, *löst sich aber vollkommen und leicht auf in verdünnter Kalilauge und in gewöhnlicher Essigsäure.* Bei längerem Stehen an der Luft nimmt es einen Stich ins Gelbliche an, und in concentrirter Kalilauge gelöst färbt es sich schwach bräunlich, wird aber allmählig dunkler und dunkler, bis es eine dunkelbraune Färbung angenommen hat.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

- I. 0,233 Grm. gaben, mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, 0,639 Kohlensäure und 0,163 Wasser.
- II. 0,295 Grm. gaben 0,811 Kohlensäure und 0,208 Wasser.
- III. 0,3415 Grm. gaben 0,9373 Kohlensäure und 0,239 Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende procentliche Zusammensetzung und empirische Formel :

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
24 Aeq. Kohlenstoff	144	75,39		74,76	74,98	74,85
15 „ Wasserstoff	15	7,85		7,78	7,84	7,78
4 „ Sauerstoff	32	16,76		17,47	17,18	17,37
1 „ Kreosot	191	100,00		100,00	100,00	100,00.

Die aus diesen Beobachtungen sich unmittelbar ergebenden Schlüsse sind folgende :

Das zu meinen Untersuchungen verwendete Kreosot ist nicht identisch mit demjenigen, aus welchem Völckel durch Kochen mit Kali u. s. w. seinen Körper von der empirischen Formel $C_{24}H_{14}O_5$ erhielt; denn wäre es der Fall, so müßte ich bei absolut gleicher Behandlung meines Materials und bei genauester Berücksichtigung aller von Völckel gegebenen Anhaltspunkte diesen Körper ebenfalls erhalten haben, was aber, wie aus Obigem sich ergibt, nicht der Fall war. Da aber unsere beiderseitigen Producte unzweifelhaft durch trockene Destillation des Holzes aus Holztheer gewonnen und nach Reichenbach's Methode weiter gereinigt wurden,

so ergibt sich ferner, daß die auf diesem Wege erhaltenen Producte in ihrer Zusammensetzung variiren können, ein Satz, für den ich weiter unten noch einen ferneren Beleg beibringen werde. Nach Völckel muß, um ein Kreosot frei von gewissen, das käufliche verunreinigenden flüchtigen Oelen, und von der durch ihn gefundenen Zusammensetzung zu erhalten, das Kochen mit Kalilauge so lange fortgesetzt werden, bis das trübe Destillat auf Zusatz von verdünnter Kalilauge wieder vollkommen klar wird, und es ist die Löslichkeit des nach seiner Methode erhaltenen Kreosots in gewöhnlicher Essigsäure, sowie in ganz verdünnter Kalilauge, als ein Kennzeichen seiner Reinheit zu betrachten. In meinen Versuchen wurde das Kochen mit Kalilauge genau so lange fortgesetzt, bis das trübe Destillat auf Zusatz von verdünnter Kalilauge wieder vollkommen klar wurde, und das von mir nach Völckel's Methode gereinigte Kreosot war in ganz verdünnter Kalilauge und in gewöhnlicher Essigsäure leicht und vollkommen löslich, demungeachtet aber besaß es eine abweichende Zusammensetzung. So richtig daher die obigen Angaben Völckel's in Bezug auf das von ihm untersuchte Material sein mögen, so haben sie doch keine weitere Geltung für Reindarstellung des Kreosots überhaupt, und die Löslichkeit in Essigsäure und verdünnter Kalilauge ist keine dem Kreosot Völckel's ausschließlich zukommende Eigenschaft.

Auffallen muß es ferner, daß Völckel der eigenthümlichen Erscheinungen, welche während des Kochens des Kreosots mit Kalilauge die Destillate in verschiedenen Perioden der Operation darbieten, keine Erwähnung thut. In der That sind dieselben so prägnant, und deuten so sehr auf verschiedene Phasen complexer Zersetzungs Vorgänge, daß aus der Nichterwähnung derselben mit Wahrscheinlichkeit geschlossen werden dürfte, Völckel habe sie bei seinen Versuchen nicht beobachtet.

Die von Völckel in seiner oben mehrfach erwähnten Notiz über das von mir untersuchte Kreosot ausgesprochenen Folgerungen verlieren durch die so eben entwickelten Erwägungen ihre Stütze.

Vergleichen wir nun die Zusammensetzung des von mir nach Völckel's Angabe gereinigten Kreosots mit meinen früheren Analysen, die mit nur durch wiederholte Rectification gereinigtem Kreosot angestellt worden waren, so ergibt sich die bemerkenswerthe Thatsache, dafs wenn wir aus den acht von mir veröffentlichten Analysen das Mittel ziehen und dieses Mittel mit den Analysen vergleichen, die sich auf nach Völckel's Angabe gereinigtes Kreosot beziehen, die Zahlen eine sehr grofse Uebereinstimmung zeigen, wie nachstehende Zusammenstellung übersichtlich macht :

Nicht mit Kali gekocht Mittel aus acht Analysen		Mit Kali gekocht, nach Völckel		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	75,21	74,76	74,98	74,85
Wasserstoff	7,92	7,78	7,84	7,78
Sauerstoff	16,87	17,47	17,18	17,37
100,00		100,00	100,00	100,00.

Wir dürfen demungeachtet aber bei all dieser Uebereinstimmung nicht übersehen, dafs bei dem nicht mit Kali behandelten Kreosot sich, wenn gleich um ein Geringes, die Mittelzahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff höher stellen. Wir dürfen ferner nicht übersehen, dafs sich meine früheren Analysen auf Material von verschiedenen Bereitungen beziehen, und dafs in diesen Analysen allerdings Zahlen wie 74,68, 74,78, 74,76, 75,02 vorkommen, dafs aber in andern Analysen 75,72 und 75,82 Kohlenstoff gefunden wurden, und dafs sonach mit Kali behandeltes Kreosot einen durchschnittlich etwas niedrigeren Kohlenstoffgehalt bei der Analyse zu geben scheint. Was den Wasserstoff anbelangt, so ist auch

dieser bei dem mit Kali behandelten Kreosot ein durchschnittlich etwas geringerer, und zwar beträgt die Differenz mit Zugrundelegung der Mittelzahlen 0,12 pC., und mit Zugrundelegung der äußersten Schwankungen 0,2 pC. Bei der großen Uebereinstimmung der Zahlen für den Wasserstoff in den beiden Versuchsreihen unter sich, und bei der großen Genauigkeit der Wasserstoffbestimmung überhaupt dürfte auf diese Differenz einiges Gewicht zu legen sein und die Behandlung mit kochender Kalilauge eine Veränderung der Zusammensetzung allerdings bewirkt haben, da ja die Differenzen im Verhalten des mit Kali und des nicht mit Kali behandelten Kreosots, das höhere specifische Gewicht (1,057) des ersteren, sein etwas verschiedener Geruch und seine Löslichkeit in gewöhnlicher Essigsäure und verdünntem Kali deutlich genug für stattgefundene Veränderungen sprechen. Allein diese Zusammensetzungs-differenz ist jedenfalls sehr gering, und namentlich nicht außer Acht zu lassen, daß in einzelnen Analysen des nicht mit Kali behandelten Kreosots Zahlen erhalten wurden, die mit den obigen volle Uebereinstimmung zeigen. Es wäre nun freilich von Interesse, zu wissen, ob diese Proben, welche einen geringeren Gehalt an Kohlenstoff ergaben, nicht am Ende in gewöhnlicher Essigsäure und verdünnter Kalilauge löslich waren, und sich dadurch von den übrigen einzelnen Proben unterschieden, leider aber bin ich außer Stande, hierüber Aufschluß zu geben, da die allgemeinen Eigenschaften des Kreosots von mir ein- für allemal festgestellt wurden und ich damals Völckel's Arbeit noch nicht kannte. Es sind aber nun noch ein paar wesentliche Differenzen in dem Verhalten meines Kreosots hervorzuheben. Völckel giebt an, daß nach seiner Methode durch Behandlung mit Kali gereinigtes Kreosot vollkommen farblos sei, und auch nach mehrere Monate langem Stehen in nur zum Theil gefüllten Gläsern nicht die geringste Färbung ange-

nommen habe. Ich dagegen fand, daß sich mit Kali behandeltes Kreosot schon nach 8 Tagen, freilich sehr schwach, aber doch deutlich sichtbar gelblich färbte, während ich mich noch sehr wohl entsinne, Präparate von nicht mit Kali behandeltem Kreosot unter der Hand gehabt zu haben, bei welchen eine solche gelbliche Färbung erst viel später eintrat. Endlich giebt Völckel an, daß bei der Destillation seines mit Schwefelsäure partiell gesättigten Kreosot-Kali's das Kreosot mit dem Wasser farblos übergegangen sei, meines aber ging gelbbraun gefärbt über.

Die sich uns zunächst und von selbst aufdrängende Frage ist nun : Woher diese Differenzen? Rühren sie daher, daß ich mein Kreosot nicht lange genug mit Kali behandelt hatte, oder war mein Untersuchungsmaterial ein von dem Völckel's ganz wesentlich verschiedenes, oder wird durch die länger andauernde Einwirkung des Kali's auf Kreosot bei Kochhitze und Gegenwart von atmosphärischer Luft eine Zersetzung nicht allein gewisser Beimengungen, sondern des Kreosots selbst bewirkt, und lassen sich bei dieser Zersetzung gewisse Phasen beobachten? Was die erste Voraussetzung betrifft, so fehlen, da Völckel's Anhaltspunkte sich bei meinen Versuchen nicht stichhaltig bewiesen, vor der Hand alle maßgebenden Erscheinungen, um beurtheilen zu können, ob die Behandlung mit Kali lange genug fortgesetzt worden war, und es kann hier nur die Elementaranalyse entscheiden. Es müßte daher die Behandlung mit Kalilauge so lange fortgesetzt werden, bis die Analyse mit Völckel übereinstimmende Zahlen gäbe. An eine totale Verschiedenheit unseres beiderseitigen Untersuchungsmaterials scheint bei dem gleichen Ursprunge und bei den zahlreichen Analogieen desselben nicht zu denken zu sein, und es bleibt sonach nur übrig, zu erörtern, ob die letzte von mir frageweise ausgesprochene Ansicht eine ernstliche Erwägung verdient. Wir

glauben ja, und werden diese Meinung weiter unten näher zu begründen suchen.

Bevor wir aber auf diese Verhältnisse näher eingehen, beleuchten wir vor Allem die Rechtsansprüche, auf die Völckel die Legitimität seines Kreosols stützt. In wie ferne erscheinen die Formeln: $C_{26}H_{16}O_4$ oder $C_{14}H_{13}O_4$ weniger berechtigt als $C_{14}H_{14}O_5$, und wie weit geht eine Berechtigung dieser Formeln überhaupt? Wir glauben, sie haben als rationelle Formeln keinerlei Berechtigung, als empirische Formeln aber haben sie für verschiedene Producte gleiche Berechtigung.

Ich glaube wahrlich nicht nöthig zu haben, auf die Begriffsbestimmung rationaler Formeln in diesen Blättern einzugehen und des Langen und Breiten auseinanderzusetzen, welche Vorbedingungen vorhanden sein müssen, wenn an die Aufstellung einer rationalen Formel gedacht werden soll. Die Ueberzeugung aber glaube ich aussprechen zu sollen, daß Völckel sicherlich nicht im Ernste daran denkt, die rationelle Formel für das Kreosot dadurch festgestellt zu haben, daß er mit seinem Producte mehrere unter einander stimmende Analysen ausführte und eine basische Bleiverbindung desselben darstellte. Ueber den Werth der Bleioxydverbindungen zur Bestimmung des Aequivalents organischer Körper ist die Ansicht der Chemiker sicherlich längst festgestellt. Wenn wir aber demungeachtet diesen Weg, namentlich in neuester Zeit merkwürdig häufig einschlagen sehen, so kann man das, insofern die Prätension einer exacten Formelfeststellung damit verbunden wird, im Interesse der Wissenschaft nur beklagen. Wir halten es für vollkommen überflüssig, diese Ansicht näher zu begründen; erst jüngst hat Strecker in diesen Blättern in seiner Untersuchung der Galläpfelgerbsäure dieses Thema in eingehender Weise besprochen. Und wenn nun von der Galläpfelgerbsäure, also

doch immerhin einer Säure, wenn auch einer schwachen, mehr wie acht verschiedene Bleisalze dargestellt worden sind, was soll man von dem Kreosot, einer vollkommen indifferenten Substanz, erwarten, und welche Anhaltspunkte wird da man für die Beurtheilung der Basicität der Verbindungen haben? Von einer definitiven Feststellung der Formel des Kreosots könnte sonach auch dann keine Rede sein, wenn ich auf dem von Vöckel betretenen Wege zu denselben Resultaten gekommen wäre; da ich aber einen Körper von der empirischen Formel $C_{24}H_{15}O_4$ und Vöckel einen solchen von der Formel $C_{24}H_{14}O_5$ fand, und unser Untersuchungsmaterial, gleichen Ursprungs, fast in allen vergleichbaren Punkten übereinstimmte, so liegt der Schluss ziemlich nahe, daß es eben *zwei* Körper von den erwähnten empirischen Formeln giebt, die auf dem angegebenen Wege aus dem käuflichen Kreosot erhalten werden können, von denen aber nach den vorliegenden Daten keiner derart characterisirt ist, daß man ihn mit größerem Rechte für reiner halten könnte; denn in allen äußeren Eigenschaften übereinstimmend, unterscheiden sie sich nur durch eine geringe Differenz des specifischen Gewichtes, und wenn man es als einen Beweis geringerer Reinheit ansehen wollte, daß mein Kreosot sich am Lichte allmähig etwas gelblich färbt, so müßte erst bewiesen werden, daß das reine Kreosot zu denjenigen Verbindungen gehört, die am Lichte keine Veränderung erleiden, oder es wären Silbersalpeter, Quecksilberoxydul und Chlorsilber u. s. w. aus der Reihe der chemischen Verbindungen zu streichen. Welchen dieser beiden Körper man mit dem Namen Kreosot und wie den andern bezeichnen soll, ist ganz willkürlich und auch ziemlich gleichgültig, denn daß das Kreosot Reichenbach's, so wie er es erhielt, *kein* chemisches Individuum ist, ist nun klar, und wie viele chemische Individuen aus ihm

erhalten werden können, und welche ihre Constitution ist, wäre erst noch zu ermitteln.

So geringen Werth ich von vornherein auf Bleioxydverbindungen legen konnte, so wollte ich doch nach Völckel's Angaben versuchen, ob sich aus meiner gereinigten Substanz nach seiner Methode eine constante Bleiverbindung darstellen lasse. Zu diesem Behufe löste ich 2 bis 3 Grm. meines Kreosots in absolutem Alkohol, vermischte die Lösung mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit und verdünnte die Lösung mit etwa 200 CC. Wasser. Auf Zusatz einer gleichfalls verdünnten und mit etwas Ammoniak vermischten Solution von neutralem essigsauerm Bleioxyd zu dieser Lösung erfolgte ein in chloresilberähnlichen Flocken sich ausscheidender käsig-weißer Niederschlag. Derselbe wurde auf einem bedeckten Filter ausgewaschen, zwischen Fliesspapier geprefst, zuerst über Schwefelsäure und dann bei 100° C. getrocknet.

1,215 Grm. dieses Niederschlages gaben 0,765 PbO + Pb und 0,243 Pb, sonach 0,784 PbO = 64,52 pC.

Die Formel $C_{24}H_{14}O_3 + PbO + 2 PbO$ würde 64,80 pC. Bleioxyd verlangen.

So groß übrigens diese Uebereinstimmung ist, so lege ich auf sie doch keinen größeren Werth, als sie verdient, nämlich einzig und allein den, daß durch sie die mit allen übrigen Zusammensetzungs-differenzen parallel gehende Differenz meines Objectes weiter constatirt wird.

Ich habe aber gefunden, daß der Bleioxydgehalt des Niederschlages abhängig ist von der Modalität der Fällung, so, daß bei partieller Fällung die ersteren Parteen des Niederschlages weniger Bleioxyd enthalten, wie die späteren. Ich habe ferner gefunden, daß der Bleiniederschlag schon bei der Temperatur von 80 bis 90° C. seine Farbe ändert; anfänglich nämlich rein weiß, wird er allmähig grau, und wenn die Temperatur längere Zeit auf 100° C. erhalten wird,

so zeigen sich hier und da schwärzliche Punkte, Umstände, die doch wohl auf eine partielle Zersetzung deuten. Ich habe mich endlich überzeugt, daß die obige Bleiverbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur Kreosot verliert und sich zersetzt; denn als ich diese Verbindung, die 64,52 pC. Bleioxyd gegeben hatte und die ich in einem verschlossenen Gläschen aufbewahrt hatte, nach etwa 14 Tagen zur weiteren Controle einer vollständigen Analyse unterwarf, erhielt ich 67,96 pC. Bleioxyd, 21,78 Kohlenstoff und 2,03 Wasserstoff, Zahlen, welche genau mit der empirischen Formel $C_{18}H_6O_3 + 3 PbO$ stimmen. Endlich will ich noch bemerken, daß auch das Auswaschen dieser Niederschläge sehr schwierig ist, und daß von einem raschen Auswaschen derselben keine Rede sein kann, da es ungemein lange währt, bis dasselbe beendet erscheint. Wie viel unter diesen Umständen auf die Darstellung einer Bleiverbindung zu geben ist, überlasse ich der Beurtheilung des Lesers.

Ogleich durch die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate die Differenz meines Kreosots von dem Völckel's aufser allen Zweifel gesetzt war, glaubte ich mich doch dabei nicht beruhigen zu dürfen, und unterwarf daher das Kreosot einer abermaligen Behandlung mit Kali.

Diesmal ging die Auflösung in Kali ohne alle Abscheidung vor sich und es blieb auch bei der Verdünnung mit Wasser Alles gelöst. Das Kochen wurde vier Tage lang, jedesmal fünf Stunden ohne Unterbrechung, fortgesetzt. Die Löslichkeit des Uebergehenden in ganz verdünnter Kalilauge konnte aber diesmal nicht mehr als Anhaltspunkt gelten, denn es war das Uebergehende gleich vom Beginne der Operation in sehr verdünnter Lauge löslich. Die Erscheinungen waren folgende :

Das am ersten Tage Uebergehende war trübe, zeigte an der Oberfläche einige Oeltropfen und färbte sich beim Stehen

an der Luft *nicht*. Das am zweiten und dritten Tage aber Ueberdestillirende ward an der Luft *wieder allmählig purpurviolett*. Diese schön purpurviolette Färbung trat *sogleich* ein, wenn ein paar Tropfen Kalilauge zugesetzt wurden; etwas Ammoniak (eine Spur) und Eisenchlorid bewirkte eine schmutzig violette Trübung und dann eine milchfarbige Trübung. Am vierten Tage war das Destillat wieder farblos und es trat nun auch nach längerem Stehen und auf Zusatz von Kali keine Färbung mehr ein; die Operation wurde unterbrochen und nun ganz auf demselben Wege wie das erstemal das Kreosot ausgeschieden, destillirt und durch Rectification von Wasser befreit. Die Ausbeute betrug dießmal etwa eine Unze gereinigten Productes, dessen allgemeine Eigenschaften mit denen des zuerst Erhaltenen übereinstimmten. Die Analyse desselben gab folgende Zahlen:

0,334 Grm. gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,9005 Kohlensäure und 0,231 Wasser. Dieß giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	73,53
Wasserstoff	7,68
Sauerstoff	18,79
	<hr/> 100,00.

Vergleichen wir diese Zahlen mit den obigen, so ergiebt sich eine Abnahme des Kohlenstoffs um nahezu 1,5 pC. bei einer sehr unbedeutenden Abnahme des Wasserstoffs, aber immer noch keine Uebereinstimmung mit Völckel's Zahlen. Es wurde daher die geringe Menge noch übrigen Materials einer abermaligen Behandlung mit Kali unterworfen. Die Erscheinungen waren genau dieselben wie oben. Auch dießmal traten *nach etwa 5- bis 6 stündigem Kochen die eigenthümlichen purpurvioletten Färbungen des Destillats auf* und auch das Verhalten desselben gegen Kali und Eisenchlorid und Ammoniak war dasselbe. Nach 18 stündigem Kochen

wurde die Operation unterbrochen und das Kreosot ganz in derselben Weise abgeschieden und gereinigt, wie oben. Die ganze noch vorhandene Menge desselben betrug aber nach der Rectification nur mehr wenige Grammes. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,292 Grm. gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,786 Kohlensäure und 0,203 Wasser.

0,337 Grm. gaben 0,911 Kohlensäure und 0,234 Wasser.

Diesen Zahlen entspricht folgende procentische Zusammensetzung und empirische Formel :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
48 Aeq. Kohlenstoff	288	74,03	73,43	73,72
29 „ Wasserstoff	29	7,45	7,72	7,71
9 „ Sauerstoff	72	18,52	18,75	18,57
	389	100,00	100,00	100,00.

Es war sonach durch die dritte Behandlung mit Kalilauge eine wesentliche Aenderung in der Zusammensetzung des rückständigen Kreosots nicht bewirkt worden, obgleich die eigenthümlichen Charactere, welche auch dießmal das Uebergehende zeigte, auf stattgefundene Zersetzungsvorgänge deuteten. Es gelang ferner durch 73 stündiges Kochen mit Kalilauge nicht, einen Körper von der Zusammensetzung $C_{24}H_{14}O_5$ zu erhalten, wohl aber war dadurch ein Civilfund Kreosot auf wenige Grammes zusammengeschmolzen.

Da diese geringe Menge aber eine weitere Verfolgung des Gegenstandes nicht mehr gestattete, so bleibt mir vor der Hand nichts übrig, als den Versuch zu machen, ob eine einigermaßen zufriedenstellende Deutung der vorstehenden Beobachtungen möglich ist. Zu diesem Zwecke müssen wir aber etwas weiter ausholen.

Wenn wir die Analysen, welche mit solchem Kreosot angestellt wurden, das nach Reichenbach's Methode und aus

Holztheer bereitet wurde, — mit einander vergleichen, so ergibt sich, daß dieselben sehr wenig mit einander übereinstimmen, und alle diese Analysen zeigen auch mit dem von Völckel dargestellten Kreosot keine Uebereinstimmung. Diefs macht nachstehende Zusammenstellung anschaulich.

	v. Gorup-Besanez Mittel aus								
	Ettling		8 Analysen		Deville		Völckel		
Kohlenstoff	75,72	74,53	75,21	72,30	72,54	71,92	72,48	72,53	72,35
Wasserstoff	7,80	7,87	7,92	7,60	7,60	8,16	7,04	7,10	7,16
Sauerstoff	16,48	17,60	16,87	20,10	19,86	19,92	20,48	20,37	20,49
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Mein und Ettling's Kreosot besaßen gleiche Zusammensetzung. Ettling's wurde von Reichenbach selbst dargestellt, meines aus derselben Fabrik bezogen, aus der das Kreosot Reichenbach's stammt. Die dritte der Analysen Deville's aber bezieht sich ebenfalls auf ein Kreosot, welches von Reichenbach selbst bereitet wurde, und die beiden ersten auf von Pelletier dargestelltes Kreosot*). Diese Analysen aber zeigen weder unter sich, noch mit den Analysen Ettling's und meinen, noch endlich mit denen Völckel's Uebereinstimmung. Während sie mit den letzteren gleichen Kohlenstoffgehalt ergaben, beträgt die Differenz im Wasserstoffgehalte an 1 pC.

Der sich hieraus ergebende Schluß liegt nahe: das nach Reichenbach's Methode bereitete Kreosot besitzt keine constante Zusammensetzung, und es schwankt in den vorhandenen Analysen der Kohlenstoff von 75,82 bis 71,92 und der Wasserstoff von 8,16 bis 7,10. Wenn nun durch die bis nun vorliegenden Untersuchungen es außer allen Zweifel gesetzt ist, daß durch andauernde Behandlung mit Kalilauge das Kreosot ärmer an Kohlenstoff und Wasserstoff wird, so wird man

*) Ch. Gerhardt: *Traité de Chimie organique*. T. III, p. 18.

kaum irren, wenn man die verschiedene Zusammensetzung des Reichenbach'schen Kreosots sich daraus erklärt, daß eben die Behandlung mit Kalilauge, welche ja in der Reichenbach'schen Methode eine Hauptrolle spielt, bei den verschiedenen Producten nicht gleich lange und unter gleichen Bedingungen fortgesetzt wurde. An diesem Schlusse ändert es nichts, wenn vielleicht eingewendet würde, daß man für die Dauer der Behandlung mit Kali in der Löslichkeit des Productes in verdünnter Kalilauge einen festen Anhaltspunkt habe; denn obige Beobachtungen zeigen zur Genüge, daß dieser Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Reinheit des Kreosots, oder besser für die Beurtheilung der Zusammensetzung desselben keinen Werth habe. Je länger daher das Kreosot mit Kalilauge entweder kochend, oder bei gewöhnlicher Temperatur behandelt worden war, desto niedriger wird sein Kohlen- und Wasserstoffgehalt sein. Woher nun diese Erscheinung?

Nach Völckel's Ansicht daher, weil durch die Behandlung mit Kalilauge gewisse das Kreosot begleitende und seinen Kohlen- und Wasserstoff erhöhende, sein specifisches Gewicht erniedrigende ölartige Körper ungeändert, zerstört und getrennt würden. Ich dagegen glaube, weil dadurch eine Veränderung des Kreosots selbst hervorgerufen wird, welche sich durch Austritt von Wasserstoff und Aufnahme von Sauerstoff zunächst characterisirt. Es ist nun freilich an mir, diesen Satz zu begründen. Die Begründung aber scheint mir in den von mir bei der Behandlung des Kreosots mit Kali beobachteten Erscheinungen zu liegen.

Um den Kohlenstoffgehalt meines Kreosots von 75 pC. auf 73,4 pC. herabzudrücken, mußte ich das Kochen mit Kali durch 73 Stunden fortsetzen, und es wurde dadurch ein Civilfund meines Materials auf etwa 6 bis 8 Grm. reducirt. Wenn nun gleich durch das Uebergehen geringer Mengen

Kreosots mit dem Wasser während des Kochens, so wie durch die jedesmalige partielle Zersetzung des Kreosots bei der Rectification, so wie endlich durch die fractionirte Destillation, eine nicht ganz unbedeutende Verlustquelle gegeben ist, so ist doch sicherlich dieselbe nicht so bedeutend, ein so außerordentliches Zusammenschwinden des Materials im Verhältniss von etwa 80 : 1 zu erklären. Wären die Eigenschaften meines Kreosots von denen des Präparates Völckel's wesentlich abweichend, so könnte man sagen, es habe mein Kreosot meist nur solche Oele enthalten und nur sehr wenig wirkliches Kreosot; aber abgesehen von der etwas abweichenden Zusammensetzung, stimmten die Eigenschaften beider mit einander überein, und *sie gaben auch bei der Zersetzung durch Kalk nahezu gleich zusammengesetzte Zersetzungsproducte*, ja, Völckel zieht selbst den Schluss, dass die Differenz meiner Analysen darin gelegen sein mag, dass mein Kreosot solche Oele noch enthielt, da es sich am Lichte färbte. Diese Färbung rühre aber von einem *kleinen Rückhalte* an diesen oben genannten flüchtigen Oelen her. Es bleibt sonach kaum eine andere Annahme, als die einer Zersetzung des Kreosots selbst, und zwar eine solche, deren Wirkungen mit denen der Verwesung, einer langsamen Verbrennung, oder etwa mit denen des Sauerstoffs auf alkalische Lösungen von Gallussäure, Pyrogallussäure und Ellagsäure übereinstimmen und bei welcher zwei neben einander erfolgende Phasen anzunehmen wären, eine Zersetzung nämlich, bei der ein gröfserer Theil des Materials fortlaufende und weitgehende Umänderungen erleidet, während ein zweiter kleinerer Theil nur erst wenig verändert wird. Bekanntlich aber gehören die trockene Destillation organischer Körper, so wie überhaupt die auf Einwirkung höherer Temperatur basirten Vorgänge zu denjenigen, welche die complexesten Zersetzungs Vorgänge und namentlich solche veranlassen, bei welchen ein Theil des

sich zersetzenden Körpers erst eine geringe Veränderung erlitten hat, während ein anderer und gröfserer schon fast vollständig zerstört ist. In ähnlicher Weise dürfte die Zersetzung des Kreosots durch caustische Alkalien bei Gegenwart von Wasser und atmosphärischer Luft aufzufassen sein. Während ein Theil des Kreosots dadurch sehr weitgehend verändert und in Analogie mit anderen ähnlichen Zersetzungs Vorgängen vielleicht in Kohlensäure, Wasser und verschiedene flüchtige Producte zerlegt wird, ist ein anderer Theil weniger verändert und zunächst ärmer an Wasserstoff und reicher an Sauerstoff geworden. Diese Annahme hat von vornherein nichts gegen sich, da es ja ein Fundamentalsatz ist, dafs die Alkalien die organischen Verbindungen zur Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft disponiren, und dadurch mannigfache Producte, worunter gewöhnlich auch Kohlensäure, erzeugt werden; sie wird auferdem auch noch durch das allgemeine Verhalten des Kreosots, welches dasselbe übereinstimmend als eine sehr veränderliche Substanz erscheinen läfst, gestützt. In der That besitzt das Kreosot, mit Ausnahme der Fähigkeit, sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu verbinden, *viele Eigenschaften eines Aldehyds im weiteren Sinne*; es reducirt Silbersalze unter Abscheidung eines schönen Silberspiegels bei gelinder Erwärmung, es reducirt überhaupt alle edlen Metalloxyde und übermangansaure Salze, und es geht durch Oxydationsmittel, wie Silberoxyd und Salpetersäure, in Harze über; es wird ferner, wie ich gefunden habe, das Kreosot, über eine alkoholische Kalilösung destillirt, unter Bildung eines menthaähnlich riechenden Oeles partiell zersetzt; übereinstimmend wird angegeben (vgl. Gerhardt, *Traité de chim. org. T. III, p. 19*), dafs kalische Kreosotlösungen an der Luft und nach einiger Zeit sich bräunen; ich kann diese Thatsache nicht nur allein bestätigen, sondern ich habe auferdem gefunden, dafs Kreosot, mit Kalihydrat

längere Zeit stehen gelassen, sich zu einer *schwarzblauen* schwerflüssigen Masse verdickt. Völekel und ich haben übereinstimmend beobachtet, daß auch caustischer Kalk eine, wie es scheint, sehr complexe Zersetzung des Kreosots bewirkt, und wir beide fanden, daß *bei jeder Destillation des Kreosots schon ein Theil desselben zersetzt wird* und ein stark gefärbter verdickter Rückstand bleibt. Wenn man nun noch in Erwägung zieht, daß durch die Einwirkung schmelzenden Aetzkalis ebenfalls, wie ich beobachtete, Zersetzungen des Kreosots stattzufinden scheinen, so erschiene es wahrhaft unbegreiflich, wenn eine nach allen Daten so leicht veränderliche Substanz der gleichzeitigen Einwirkung caustischer Alkalien, atmosphärischer Luft und erhöhter Temperatur, wenn dieselbe namentlich Tage lang fortgesetzt wird, widerstehen würde. Aber auch die von mir während der Einwirkung der kochenden Kalilauge beobachteten Erscheinungen sprechen für stattfindende Zersetzungsvorgänge. Nach längerem Kochen zeigte sich bei der ersten Behandlung eine Röthung des Destillates an der Luft und dasselbe wurde allmähig schön purpurviolett; die noch später übergehenden Antheile aber zeigten diese Erscheinung nicht mehr und das Destillat blieb farblos. Wurde hierauf die kalische Kreosollösung in der Blase mit Schwefelsäure neutralisirt, so erfolgte heftiges Aufbrausen, obgleich kohlenensäurefreie Kalilauge verwendet worden war. Bei der zweiten Behandlung trat abermals Röthung des Destillats und zwar erst nach mehrstündigem Kochen ein, welche allmähig in Purpurviolett überging. Diese schön purpurviolette Färbung trat aber sogleich ein, wenn ein Paar Tropfen Kalilauge zugesetzt wurden, und Eisenchlorid mit einer Spur Ammoniak bewirkte eine schmutzig violette Färbung. Diese Erscheinungen verschwanden bei länger fortgesetztem Kochen ebenfalls wieder, und die nachherige Neutralisation mit Schwefelsäure bewirkte auch diesmal starkes

Aufbrausen. Die dritte Behandlung gab ganz ähnliche Resultate. Geht hieraus vor Allem hervor, daß bei diesen Vorgängen Kohlensäure gebildet wird, so scheinen mir auch die übrigen Momente kaum eine andere Deutung übrig zu lassen, als die oben entwickelte. Wären die die Röthung des Destillats bedingenden Producte in meinem Kreosot bereits fertig gebildet gewesen, so wären sie sicherlich bei einer bestimmten Periode der Destillation ein für allemal übergegangen; wären sie ferner durch die Einwirkung des Kalis auf gewisse das Kreosot begleitende Stoffe entstanden, so ist nicht einzusehen, warum nicht die Bildung dieser Producte so lange fortgedauert haben sollte, als noch etwas von den sie erzeugenden Stoffen vorhanden war. Da aber ein Zeitpunkt kam, wo eine derartige Bildung nicht mehr stattfand und das Uebergehende wieder farblos blieb, dieselben Erscheinungen sich aber bei der zweiten und dritten Behandlung wiederholten, so scheint es, daß sie eine bestimmte Phase der Zersetzung des Kreosots bezeichnen und derjenigen Reihe von Veränderungen angehören, welche die weiter fortgeschrittene Zersetzung eines Theils des Kreosots bezeichnen. Wird das rückständige Kreosot abermals mit Kali behandelt, so finden abermals ähnliche Zersetzungen des weniger veränderten Kreosots, eben des nun rückständigen statt und so fort. Einen weiteren Beleg meiner Ansicht finde ich in der Thatsache, daß nach der dritten Behandlung mit Kali die Zusammensetzung des rückständigen Kreosots sich nicht geändert hatte, demungeachtet aber das Destillat sich nach mehrstündigem Kochen wieder röthete, sonach wieder Zersetzungen stattgefunden hatten. Wären diese Veränderungen durch dem Kreosot nicht eigenthümliche Stoffe hervorgerufen gewesen, so hätte das Kreosot bei der Analyse differente Zahlen ergeben müssen, während es so recht gut denkbar ist, daß dießmal die Einwirkung wohl so weit ging, um

einen Theil des Kreosots weitergehend zu zersetzen, aber vielleicht nicht lange genug fortgesetzt worden war, um auch den andern rückständigen in seiner Zusammensetzung wesentlich zu verändern.

Völckel hat durch die Behandlung seines Kreosots in der mehrfach erwähnten Weise einen Körper von der empirischen Formel $C_{24}H_{14}O_5$ erhalten; dafs auch ich, wenn ich mit gröfseren Mengen Material gearbeitet hätte, einen solchen würde erhalten haben, scheint mir kaum mehr einem Zweifel zu unterliegen. Vergleicht man die Formel des von mir nach der ersten Behandlung mit Kali erhaltenen Körpers: $C_{24}H_{15}O_4$ mit der Völckel's, so ergiebt sich eine sehr einfache Beziehung derselben zu einander, sie unterscheiden sich einzig allein durch 1 Aeq. H— und 1 Aeq. O+, sonach würde aus meinem Körper durch Austritt und Oxydation eines Aequivalents H und Eintritt eines Aequivalents O der Körper Völckel's entstehen. Der von mir aber nach der zweiten Behandlung mit Kali erhaltene Körper liegt in seiner Zusammensetzung gerade in der Mitte von beiden, er läfst sich nämlich nahezu auf den Ausdruck $C_{24}H_{14\frac{1}{2}}O_{4\frac{1}{2}}$ zurückführen, so dafs in dieser stetigen und stufenweisen Oxydation und Dehydrogenisation des Kreosots ein weiterer Stützpunkt meiner Ansicht läge.

Es fragt sich nun, liefse sich das Kreosot von der Formel: $C_{24}H_{14}O_5$ durch fortgesetzte Behandlung mit Kali noch höher oxydiren? Die vorstehenden Beobachtungen geben einem Zweifel in dieser Beziehung schwerlich Raum, und ich glaube sogar, dafs man auf diesem Wege vielleicht dazu kommen würde, aus dem Kreosot einen Körper zu erhalten, dessen grofse Uebereinstimmung mit dem Kreosot die Chemiker frappirte. Ich meine das *Guajacol*.

Völckel, der sich mit diesem Körper zuletzt beschäftigte*),

*) Diese Annalen LXXXIX, 345 ff.

giebt ihm die Formel $C_{15}H_8O_4$. Er reinigte das Guajacol in derselben Weise wie sein Kreosot, und bestätigt die große Analogie der Eigenschaften beider. Ich glaube nicht, daß heute noch eine Formel, die eine unpaare Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten ergibt, einen anderen Werth beanspruchen kann, als den, der gefundenen Zusammensetzung einen einfacheren Ausdruck zu geben. Aus der von Völckel für das Guajacol gefundenen Zusammensetzung aber läßt sich eine mit dem Resultate der Analyse eben so gut stimmende andere Formel berechnen, die das Guajacol mit dem Kreosot in einer einfachen Beziehung stehend erscheinen liesse, nämlich die Formel $C_{48}H_{25}O_{13}$; sie verlangt:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
48 Aeq. Kohlenstoff	288	69,06	68,89	68,96
25 „ Wasserstoff	25	6,00	6,36	6,43
13 „ Sauerstoff	104	24,94	24,75	24,61
	417	100,00	100,00	100,00.

Die Formel Völckel's verlangt 69,23 pC. Kohlenstoff und 6,15 Wasserstoff, giebt also nicht geringere Differenzen der gefundenen und berechneten Zahlen. Nehmen wir eine allmälige Oxydation des Kreosots in der obigen Weise an, so wäre dann das Guajacol ein Glied in der Reihe dieser Vorgänge. Wir hätten dann:

$C_{24}H_{15}O_4$ mein Kreosot nach erster Behandlung mit Kalilauge,

$C_{24}H_{14\frac{1}{2}}O_{4\frac{1}{2}}$ „ „ „ zweiter „ „ „

$C_{24}H_{14}O_5$ Völckel's Kreosot,

$C_{24}H_{13\frac{1}{2}}O_{5\frac{1}{2}}$ }
 $C_{24}H_{13}O_6$ } fehlend.

$C_{24}H_{12\frac{1}{2}}O_{6\frac{1}{2}}$ Guajacol.

Außer dem Guajacol gehört noch das *Carvacrol* zu den dem Kreosot offenbar sehr verwandten Stoffen. Schweizer

giebt ihm die Formel $C_{26}H_{18}O_2$. Diese Formel steht zu der von mir für das nicht mit Kali gekochte Kreosot berechneten und auf die chlorhaltigen Zersetzungsproducte gestützten Formel in sehr einfachen Verhältnissen: $C_{26}H_{18}O_2 - 2H + 2O = C_{26}H_{16}O_4$. Diefs scheint mir insofern erwähnenswerth zu sein, als ein Uebergang auch des Carvacrols in Kreosot u. s. w. durch Oxydationsvorgänge im Bereiche einer gewissen Wahrscheinlichkeit läge.

Ogleich die so eben mitgetheilten Ansichten einigen Ankergrund in meinen Beobachtungen finden dürften, so bin ich doch weit entfernt, sie für mehr ausgeben zu wollen, als was sie sind: Hypothesen, und sie als etwas anderes zu betrachten denn als Gedanken, vielleicht nicht ungeeignet, nachfolgenden Forschern neue Wege und Gesichtspunkte anzuzeigen. Mögen sich die von mir aufgestellten Gesichtspunkte bestätigen oder nicht, jedenfalls wird ihre experimentelle Beleuchtung der Wissenschaft Nutzen und in das dunkle Gebiet der fraglichen Vorgänge mehr Licht bringen. Mir selbst gestalten es meine Verhältnisse nicht, diesen Gegenstand vor der Hand weiter zu verfolgen.

Ich halte es übrigens für meine Pflicht, bevor ich diese Mittheilungen schliesse, zu erklären, dafs mir nichts ferner liegt, als durch selbe den Werth der verdienstlichen Untersuchungen Völckel's im Geringsten schmälern zu wollen, und wenn ich durch dieselben die Frage über die Constitution des Kreosots nicht erledigt hielt, so habe ich eben so wenig die Präntention, durch die meinigen ein solches Resultat erzielt zu haben. Vielmehr glaube ich, und Herr Völckel wird hierin gewifs mit mir einverstanden sein, dafs auch nach unseren beiderseitigen Untersuchungen unseren Nachfolgern noch ein sehr dankbares Feld der Beobachtung gegeben ist, denn in Bezug auf die Constitution des Kreosots finden sie so gut wie Alles — noch zu thun. Es wird sich dabei

auch sicherlich herausstellen, wie die bis jetzt nicht erklärbare Thatsache zu deuten ist, daß durch Oxydation meines Kreosots durch Silberoxyd ein mit Völckel's Kreosot *isomeres Harz* erhalten wurde.

Beiträge zur chemischen Kenntniß des Fötuslebens; von Prof. Schloßberger in Tübingen.

Ein vollendetes Verständniß des Gewordenen, Fertigen besteht nicht ohne Kenntniß seines Entstehens und Reifens. Die Lehre vom feineren Bau des Thierkörpers hat erst von der Zeit an reifendere Fortschritte gemacht und sicherere allgemeine Gesichtspunkte gewonnen, seit die Anatomen der *Entwicklung* der Gewebe ihre eifrigsten Bemühungen zuwandten, und die genetische Methode ist nunmehr in der organischen Formenlehre für alle Zeiten eingebürgert.

Zu einer *chemischen* Entwicklungsgeschichte fehlen aber noch nahezu alle thatsächlichen Anhaltspunkte, so daß auch nicht die Grundlinien einer embryonalen Mischungslehre vorliegen. Darum dürften die nachstehenden Untersuchungen, zu denen mir die Ausarbeitung meiner vergleichenden Thierchemie den nächsten Anlaß gab, trotz ihres fragmentarischen Characters nicht ganz unwillkommen sein. Sie beschränken sich zunächst auf vier Embryonen von Kühen, welche ich vollkommen frisch, noch im unverletzten Uterus eingeschlossen und im Alter von 4, 6, 10 und 20 Wochen zur Untersuchung erhielt (drei davon verdanke ich der Güte des Hrn. Med.-Raths Hering). An den zu berichtenden Analysen theiligten sich mit Eifer und Sorgfalt meine beiden Assistenten, die Herren Hauff und Vogtenberger von hier, sowie Herr med. stud. Stayer von Stuttgart.