

40. Erwin Willigk: Vorläufige Notiz über Oxydationsproducte des Paraffins.

(Eingegangen am 21. Februar.)

Wenn man Paraffin (fettfrei, beliebigen Ursprunges) mit einem Gemenge aus rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure unter geeigneten Vorsichtsmassregeln erhitzt, so erhält man ein Gemenge von Substanzen, die ihren wesentlichen Eigenschaften nach, der Fettsäure- (und Oelsäure-) Reihe angehören.

Die Producte sind, je nach der Dauer der Einwirkung qualitativ und quantitativ verschieden, indem einzelne Kohlenwasserstoffe der Paraffine den oxydirenden Einflüssen einen viel kräftigeren Widerstand leisten als andere.

Schon nach etwa $\frac{1}{4}$ stündiger Einwirkung lässt sich ein Theil des Paraffins leicht verseifen, während mehrstündiges Erhitzen mit den Oxydationsmitteln erforderlich ist, um die letzten Reste in Alkalien leicht löslich zu machen. Mit der fortschreitenden Oxydation nimmt die Consistenz der Masse ab; nach kürzerer Einwirkung lassen sich in der wachsartigen oder butterartigen Masse noch leicht krystallisirbare Substanzen nachweisen, während nach durchgreifender Oxydation eine ölartige, der Hauptmasse nach schon in kalter verdünnter Sodalösung lösliche Flüssigkeit resultirt, in welcher keine, oder nur sehr geringe Mengen krystallisirbarer Körper enthalten sind.

Je weiter die Oxydation getrieben wird, desto reichlicher entweichen neben Untersalpetersäure nach flüchtigen Fettsäuren riechende Dämpfe. Das Erhitzen muss in weiten Gefässen mit der Vorsicht vorgenommen werden, dass bei nicht zu hoher Temperatur stets Salpetersäure vorhanden bleibt, weil sonst die Masse sehr leicht übersteigt, was unfehlbar und zwar meistens unter Schwärzung derselben geschieht, wenn der Siedepunkt der Schwefelsäure erreicht wird. Ist durch Einwirkung der rauchenden Salpetersäure bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure das Paraffin soweit oxydirt, dass die Masse vollständig verseifbar wird, so lässt sich eine weitere Oxydation mit blosser Salpetersäure (am besten rauchender) vornehmen, die zwar langsamer wirkt, jedoch die Masse nicht so leicht übersteigen macht.

Es lassen sich nach dieser Methode leicht mehrere Pfund Paraffin auf einmal in Arbeit nehmen.

Eine Portion (etwa $\frac{1}{2}$ Pfund) Paraffin wurde in einem weiten Glaskolben soweit oxydirt, dass es die Consistenz von Schweineschmalz annahm, während dem Erhitzen wurden die entweichenden Dämpfe in einem Liebig'schen Kühler condensirt, in einem Kolben aufgefangen, die Flüssigkeit mit Sodalösung beinahe neutralisirt und hierauf unter Zusatz von Kochsalz der Destillation unterworfen; das saure Destillat wurde mit Baryt erwärmt, der Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure entfernt, und die filtrirte Flüssigkeit im Wasser-

bade zur Trockne gebracht. Das gelbe Salz, mit Wasser verrieben und mit Salzsäure zerlegt, schied auf der Oberfläche der Flüssigkeit Oeltropfen ab und zeigte den penetranten Geruch nach flüchtigen Fettsäuren. Der gelb gefärbte, intensiv nach flüchtigen Fettsäuren riechende Kolbeninhalt wurde von den Mineralsäuren getrennt und zur Entfernung der letzten Reste derselben wiederholt mit Wasser gewaschen, wobei sich dasselbe schwach gelb färbte und den Geruch nach flüchtigen Fettsäuren annahm.

Ein Theil dieser Masse wurde in 85procentigem Alkohol gelöst und in die Flüssigkeit trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich weisse Flocken abschieden; von diesen getrennt, wurde die Lösung mit Soda beinahe neutralisirt und mit Wasser gemengt, worauf sich auf der Oberfläche eine schwach grünlich gelbe ölartige Flüssigkeit von intensivem Obstgeruche abschied. Eine solche Flüssigkeit scheidet sich sogleich ab, wenn man die Masse mit entsprechenden Mengen von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure versetzt.

Ein weiterer grösserer Theil der Masse wurde mit Wasser unter Zusatz von Kochsalz in einem Strome von Kohlensäure (um das Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden) der Destillation unterworfen, das stark saure Destillat mit Baryt gesättigt, der Ueberschuss des letzteren mit Kohlensäure entfernt, und die filtrirte gelb gefärbte Flüssigkeit im Wasserbade (da sich keine Krystallisation zeigen wollte) zur Trockne verdampft. Im Wasser vertheilt und mit Salzsäure zerlegt, zeigte sich unter Abscheidung von Oeltropfen intensiver Geruch nach flüchtigen Fettsäuren.

Der Retorteninhalt wurde mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat kalt geschüttelt; ein wesentlicher Theil löste sich auf, die rothbraune Flüssigkeit wurde von dem unveränderten Rückstande getrennt und mit Salzsäure zerlegt. Es scheidet sich sogleich ein fettartiger Körper von graugelber Farbe ab.

Der in verdünnter Sodalösung unlösliche Theil der Masse wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, in sehr verdünnter Natronlösung gelöst und die klare, rothbraun gefärbte Flüssigkeit siedend mit Chlorbaryum gefällt. Es scheidet sich eine rothbraune schmelzende Masse ab, die nach dem Erkalten hart, spröde und harzartig wird und von der sich die Lösung völlig klar abgiessen lässt. Diese letztere mit Salzsäure zerlegt, scheidet eine beinahe flüssige, fettartige Masse von grüner Farbe ab, deren Menge sich auf Zusatz von Kochsalz vermehrt.

Das harzartige Barytsalz giebt mit Salzsäure zerlegt eine braune, halbfeste, weder aus Alkohol noch aus Holzgeist krystallisirbare und in beiden Lösungsmitteln nicht vollständig lösliche fettartige Substanz.

Da ich eben mit der Untersuchung dieser verschiedenen Oxyda-

tionsproducte beschäftigt bin, so will ich, um der Arbeit, deren Resultate ich bald vorlegen zu können hoffe, nicht vorzugreifen, keine weiteren Details anzuführen.

Prag, Februar 1870.

Correspondenzen.

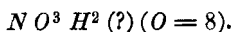
41. Ch. Friedel, aus Paris den 16. Februar 1870.

Sitzung der Academie vom 24. Januar.

Hr. Lecoq de Boisbaudran setzt seine Mittheilungen über die Licht-Spectren fort. Er führt u. A. an, dass er, geleitet durch eine Analogie mit dem Spectrum des Rubidiums, dahin gelangt ist, die eine von den drei gelben Linien des Kaliums zu halbiren, so dass die orangegelbe Gruppe des Rubidiums hervorgebracht wurde.

Hr. Maumené macht bei Gelegenheit der Veröffentlichung von Hrn. Fremy mehrere Methoden zur Darstellung von Oxyammoniak (Hydroxylamin) bekannt. 200 Grm. salpetersaures Ammoniak werden mit 2170 Grm. Salzsäure versetzt und zu dem Gemisch in kleinen Portionen und unter Abkühlung 522 Grm. Zinn hinzugefügt. — Der weitere Verlauf der Darstellung stimmt mit den Angaben von Hrn. Lossen überein.

Hr. Maumené ist der Ansicht, dass sich bei der Reduction salpetersaurer Salze noch andere Producte bilden können, z. B.



Sitzung der Academie vom 31. Januar.

Hr. Lallemand veröffentlichte Beobachtungen über die Umformung von octaedrischem Schwefel in unlöslichen. Eine concentrirte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff wird in ein Matras von Glas eingeschlossen und der Einwirkung von Sonnenstrahlen ausgesetzt, die durch eine Linse von Quarz oder Glas gesammelt werden. Nach einigen Secunden sieht man an der Stelle, wo das Lichtbündel in die Lösung fällt, einen gelben Fleck von unlöslichem Schwefel entstehen, dessen Umfang schnell wächst. Analysirt man das austretende Licht, so zeigt sich, dass das Licht-Spectrum aller zwischen die Linien G und H fallenden Strahlen entbehrt und dass das ultra-violette Spectrum gänzlich verschwunden ist. Es sind also die chemischen Strahlen absorbtirt worden und sie haben die Umwandlung bewirkt. In Schwefelkohlenstoff gelöster Phosphor zeigt dieselbe Erscheinung, aber weit weniger stark. Das heraustretende Licht enthält noch alle Lichtstrahlen, obgleich dieselben in der Nähe der Linie H eine merkliche Abschwächung zeigen.