

Ueber einige Producte der trockenen Destillation:

von *H. Heß* in St. Petersburg.

(Aus den Memoires de l'Academie des Sciences de St. Petersburg VI. Serie T. III.)

Ueber die Existenz zweier Reihen von Kohlenwasserstoffverbindungen.

In der Abhandlung, welche in dem XXXVI. Bd. von Poggend. Annalen S. 417 eingerückt ist, glaube ich bewiesen zu haben, daß 1) die Naphtha ein Product der trockenen Destillation sey, und 2) daß die natürliche, so wie die künstlich dargestellte, nach der Formel $C_{11}H^2$ zusammengesetzt sey. — Diesen letzten Punkt will ich noch mit einigen Worten beleuchten, bevor wir in dem Gegenstande weiter gehen; und zwar will ich dazu die Resultate meiner Analysen hier so zusammenstellen, daß ich den Kohlen- und Wasserstoff, den die Analysen gegeben, zusammengenommen zu 100 setze. Wo ein Verlust statt fand, da wird die denselben proportionale Zahl in der dritten Columnne aufgeführt.

	In 100 Thl.		Sauerstoff.
	C.	H.	
1) Natürliche Naphtha durch mehrmalige Destillation mit Schwefelsäure	85,66	16,00	
Dito mit Wasser und mit Kalilauge gereinigt (a. a. O. S. 426) .	86,95	14,70	
2) Naphtha aus Baku 1 Mal mit Wasser destillirt (a. a. O. S. 429) . .	85,66	14,34	0,45
3) Steinöl, einmal für sich destillirt .	85,95	14,05	3,62
4) Eine andere Portion von demselben Steinöl, ebenfalls für sich destillirt (a. a. O. S. 430. Nro. V.)	85,83	14,17	5,44

	In 100 Thl.		Sauerstoff.
	C.	H.	
5) Eine neue Portion Steinöl, ebenfalls für sich destillirt (a. a. O. S. 430 Nro. VI.)	86,85	14,01	6,25
6) Ebenfalls (a. a. O. S. 431. Nro. VII.)	85,74	14,27	3,76
	85,88	14,13	4,16
7) Künstliche Naphtha (a. a. O. S. 432)	85,97	14,08	4,81
	86,00	13,99	4,54
	86,13	13,87	4,86.
8) Dieselbe über Wasser abgezogen .	86,56	14,08	
CH ² enthält aber nach der Theorie	85,96	14,04.	

Betrachtet man nun das Verhältniß des Kohlenstoffs zu Wasserstoff, so wird man wohl überzeugt seyn, daß es das nämliche wie im ölbildenden Gase sey. Auch darf ich nicht mit Stillschweigen übergchen, daß die Herren Sell und Blanohet (Poggend. Ann. Bd. XXIX. S. 134.) und Hermann in Moskau (Pogg. Ann. Bd. XVIII. S. 386.) ähnliche Resultate erhalten hatten. Es bleibt mir nur noch übrig zwei Einwendungen zu begegnen: Einmal, woher der Verlust? zweitens aber, daß ich nicht reine bestimmte Verbindungen der Analyse unterwarf.

Was den Verlust zuvörderst anlangt, so pflegt man bei Analysen organischer Körper den Sauerstoff nur als Verlust zu erhalten. Da ich aber dem Gegenstande nicht vorgreifen wollte, so habe ich den von mir erhaltenen Verlust als Verlust angeführt und erkläre erst jetzt, nachdem ich mich durch Versuche davon überzeugt habe, daß er in Sauerstoff bestand. Das Nähere wird man im Verlaufe dieser Untersuchung finden.

Was die zweite Einwendung anlangt, so wird man hoffentlich aus dieser Arbeit sehen, daß die Elementar-Analysen der einzige Weg waren, der mich dem Ziele näher bringen konnte. Es liegt darin etwas Unwissenschaftliches, ein Hilfsmittel aus vorgefaßter Meinung zu vernachlässigen. Man sollte

sich nicht fürchten in schwierigen Fällen einige Analysen zu machen, selbst wenn man sich hernach genöthigt sehen sollte deren Resultate als unbrauchbar wegzusetzen, wohl hüte man sich aber daraus mehr zu schliessen, als mit Strenge daraus gefolgert werden kann.

In meinem ersten Aufsatze, wo ich das Steinöl abhandelte, hatte ich, von der chemischen Aehnlichkeit desselben mit dem Eupion geleitet, immer dahin gestrebt, zu zeigen, daß sie im Princip identisch seyen, und nur als ich auf künstlichem Wege, anstatt Eupion, Steinöl dargestellt hatte, welches dem natürlichen sowohl an physikalischen als auch an chemischen Eigenschaften und der Zusammensetzung ganz gleich war, nur dann überzeugte ich mich, daß Steinöl oder Naphtha und Eupion verschieden sind, da sie so verschiedene Siedpunkte besitzen. Es stellte sich also ganz von selbst die Aufgabe, das gegenseitige Verhältniß beider näher zu untersuchen, und dazu mußte Eupion bereitet werden. Im Verlauf der Arbeit stieß ich auf Gegenstände, die zuerst aufgeklärt werden mußten, und dieß soll in vorliegender Abhandlung geschehen.

Um Oeltheer zu gewinnen nahm ich das bei uns gebräuchliche Lampenöl (gereinigtes Hautöl). Zuerst versuchte ich, es aus einer Blase zu destilliren, stand aber bald davon ab und bediente mich mit viel Bequemlichkeit folgenden Apparates. Er besteht aus einem Flintenlauf, der in einem Ofen, wie man ihn zu Analysen organischer Körper gebraucht, angebracht ist. Sein vorderes Ende ist etwas gebogen, um in die obere Mündung der Schlangenhöhre eines Kühlfasses befestigt zu werden. Das hintere Ende wird mit einem Korkpfropfen verstopft; von oben ist aber ein Loch ausgebohrt, in welches ein Kork mit einem gebogenen Trichter eingesetzt wird. Nachdem der Flintenlauf durch Kohle erhitzt worden ist, läßt man das Oel aus einer Flasche, welche mit einer

Mariotteschen Röhre versehen ist, langsam in den Trichter fließen. Dadurch wird also der Flintenlauf ganz gleichmäßig mit Oel gespsist, und man hat es ganz in seiner Gewalt, die Destillation schneller oder langsamer zu leiten. Das untere Ende des Kühlrohrs ist mit einer Woulf'schen Flasche verbunden, diese mit einer zweiten, von der endlich ein Rohr nahe an den Ofen, der zum Erhitzen dient, geführt wird, und dort mit einem Gasbrenner endigt. Die Verbindungen der Vorlagen müssen alle sorgfältig gemecht seyn, damit nirgends anders Gas als durch den Brenner entweichen kann. Während des ganzen Verlaufes der Destillation entweicht brennbares Gas, welches am Ende angezündet, bei Abwesenheit alles andern Lichtes, den Arbeitsraum hinlänglich erhellt. — Es folgt aber diesem Gase eine höchst unerträgliche Gasart, welche, wenn sie nicht verbrennt, die Augen heftig zu Thränen reizt. Es ist Lampensäure, die sich während des ganzen Verlaufs in reichlicher Menge erzeugt, und wovon, ihrer Flüchtigkeit wegen, nur ein Theil mit den flüssigen Producten in der Vorlage condensirt wird. — Man destillirt auf diese Weise leicht 80 Unzen Oel in einem Tage. Am folgenden Tage muß der Flintenlauf von abgesetzter Kohle gereinigt werden, weil er sonst leicht nach zwei bis drei Tagen von derselben verstopft würde. Bei diesem Verfahren sammelt sich das abgekühlte Destillat in der ersten Vorlage an. In die zweite Vorlage oder Woulf'sche Flasche, durch welche das entweichende Gas streichen mußte, hatte ich eine Auflösung von ätzendem Kali vorgeschlagen. Der Versuch hatte kaum etliche Stunden gedauert, als die Kaliauflösung schon ganz gelb und trübe geworden war. Es bildete sich bald ein braungelber Niederschlag, der alle Eigenschaften des von Liebig unter dem Namen Aldehydharz beschriebenen Stoffes besaß. Wenn man es versucht, statt ätzendem Kali, eine gesättigte Auflösung von Ammoniak vorzuschlagen, so

wird es auch trübe, und es bildet sich darin ein weißer Niederschlag, der sich auch in allen Gasleitungsröhren absetzt, wo nur Ammoniakdämpfe mit den entweichenden Gasen in Berührung kommen.

Ob zwar nun die weiße Verbindung mir, nach einigen damit angestellten Versuchen, ganz und gar die Eigenschaften des Aldehyd-Ammoniaks zu besitzen schien, sie, sowie dieses von der Luft gelb ward, und eben denselben Geruch verbreitete, was ich an einer kleinen Portion Aldehyd-Ammoniak, welches ich der Gefälligkeit des Hrn. Dr. Fritzsche verdankte, prüfen konnte, so konnte ich doch nicht umhin, die Sache noch besonders zu untersuchen. Ich schlug nämlich statt Kalilauge und Ammoniak, Aether vor, und sättigte ihn hierauf mit trockenem Ammoniakgas, wobei die ganze Flüssigkeit zu einem Brei gestand. — Es hatte sich darin Aldehyd-Ammoniak gebildet, was auch die Probe mit salpetersaurem Silber bestätigte. *) — Ich werde nicht ermangeln in einer besondern Arbeit zu untersuchen, ob der von mir unter dem Namen Lampensäure bezeichnete Stoff mit Aldehydsäure identisch sey oder nicht. Diesesmal wollen wir uns mit dem flüssigen Destillate beschäftigen. Das von mir gebrauchte Oel hatte ein spec. Gewicht von 0,96, das erhaltene Destillat hatte im Mittel 0,93. Als eine hinreichende Portion davon gesammelt war, so wurde es aus einer kupfernen Blase, deren Deckel vollkommen luftdicht schloß, und also gar nicht verklebt zu werden brauchte, destillirt. Ein Thermometer, welches durch den Deckel in die Flüssigkeit tauchte, erlaubte während des ganzen Vorganges die Temperatur zu beobachten. Das Uebergehende wurde durch das nämliche Kühlfäß, wie

*) Man vergleiche hiermit die Entdeckung eines neuen Holzgeistes von Scanlan, *Annalen der Pharmac.* Bd. XIX. S. 288.

zuvor geleitet, die Abkühlung selbst aber immer vorsichtig durch Eis unterhalten. Die Flüssigkeit, die in die Blase gegossen wurde, hatte einen unerträglichen Geruch nach Lampensäure; sie fing bei 75° C. zu kochen an, dieser Kochpunkt stieg aber sehr bald auf 140° C. Was bis zu dieser Temperatur übergegangen war, hob ich für sich auf. Es war aber so flüchtig, ergriff so heftig die Augen und die Respirationsorgane, daß man den Gedanken aufgeben mußte, eine länger dauernde Arbeit in diesem Zustand vorzunehmen. In der That ist die Wirkung, welche es auf die Augen ausübt, so heftig, daß es bei jedermann augenblicklich ein heftiges Thränen-Ausströmen bewirkte. Als ich aber suchte die Flüssigkeit mit ätzendem Kali zu sättigen, so erhitze sie sich bis zum Kochen, der Kork wurde aus der Flasche mit Heftigkeit herausgeschleudert und es verdampfte schnell eine bedeutende Portion derselben. Diese Erfahrung belehrte mich also, daß ich die Producte nicht so früh fractioniren müsse; ich trieb daher später die Destillation bis 200° C., hob alsdann die übergegangene Flüssigkeit ab. Sie bestand aus 2 Schichten, die untere abgelagerte, aus Wasser, Essigsäure, Lampensäure etc. Sie wurde durch einen Scheidetrichter abgesondert, aber nicht weiter untersucht. Die obere Flüssigkeit wurde nun unter künstlicher Abkühlung mit ätzendem Kali gesättigt. Die Lauge benahm ihr den durchdringenden Geruch und färbte sich dabei gelblich; die so gereinigte Flüssigkeit wurde nun mit Wasser destillirt. Die erste Portion, welche bis 75° C. überging, zeigte ein spec. Gewicht von 0,711, sie war fast ganz farblos.

Zur weiteren Reinigung standen mir zwei Wege offen; ich konnte die Flüssigkeit mit Schwefelsäure behandeln, wie es Reichenbach gethan hat, oder sie blos wiederholten Destillationen unterwerfen. Ich versuchte sie beide, wurde aber bald gewahr, daß ich mit der Behandlung mit Schwefel-

säure nicht weit kommen würde; der Kochpunkt der Flüssigkeit wurde durch die Schwefelsäure eben nicht herabgebracht, das Gemenge erhitzte sich stark, bräunte sich, es trat eine Zersetzung ein, kurz alle Erscheinungen, welche Reichenbach einem starkem Gehalt an Essiggeist zuschreibt.

Ich schüttelte daher meine Flüssigkeit mit mehrmals erneuerten Quantitäten Wassers, sie erlitt aber keinen bemerkbaren Abgang, erhitzte sich mit Schwefelsäure nach wie vor, und selbst Destillationen über Wasser vermochten nicht ihre Eigenschaften zu ändern. Da wurde es mir dann klar, daß hier das Bräunen nicht von Essiggeist herrühren könne. Als Reichenbach den Essiggeist in den Producten der trockenen Destillation aufsuchte (Schweigger-Seidel's Jahrb. Bd. LXIX. S. 177.), so trennte er ihn durch Schütteln mit Wasser von Eupion. Nachdem er dessen Verhalten gegen Schwefelsäure geprüft und S. 184 seine Ansicht mitgetheilt, daß der Essiggeist nicht bloß aus der Zersetzung der essigsauren Salze hervorgeht, sondern ein Product der trockenen Destillation aller organischen Körper sey, unterstützte er seine Meinung durch folgende Worte: »In der That habe ich, als ich diese Untersuchung auf andere Theere ausdehnte, den Mesit auch im Steinkoblentheere, und in besonders reichlicher Menge im Thiertheere vorgefunden. Um sich davon zu überzeugen, darf man letzteren nur aus dem Wasserbade destilliren und die öligen Vorläufe mit starker Schwefelsäure mischen; während sich nun der eine Mischungstheil, das Eupion, abscheidet, geräth der andere, der Mesit, in heftige Erhitzung, Bräunung und gewöhnlich ins Kochen«. — Es springt nun in die Augen, daß in der citirten Argumentation ein logischer Schnitzer enthalten ist; denn, weil Mesit sich mit Schwefelsäure bräunt und erhitzt, folgt noch nicht, daß alles, was sich mit Schwefelsäure bräunt und erhitzt, Mesit sey. Es ist nicht zu verkennen, wie sehr diese Umkehrung eines *allgemein bejahenden*

Satzes und die daraus entsprungene falsche Meinung Reichenbach in allen seinen späteren Forschungen hinderlich gewesen ist. Im Vorbeigehen mag nun auch hier erwähnt werden, daß wenn Reichenbach es für gut befunden hat, den alten Namen Essiggeist mit dem von Mesit zu vertauschen, er diesen neuen Namen noch durch gar nichts gerechtfertigt hat, sondern nur einen neuen Schnitzer begeht, wenn er, wie S. 186, sagt: »Wenn aber ein Stoff mit *Essig* gar nichts gemein hat, sondern derselbe ein allgemeines Product der trockenen Destillation überhaupt ist das sich in allen Umständen und aus allen organischen Materien erzeugt etc.« Es scheint doch, daß Hr. Reichenbach es erst durch Versuche hätte darthun müssen, daß der Essiggeist mit dem Essig gar nichts gemein hatte, da doch Essig hier vorhanden, und dessen Zersetzung nicht unmöglich war, der Essiggeist also nur ein secundäres Product seyn konnte.

Da ich nun eingesehen hatte, daß ich wahrscheinlich mit etwas anderem als mit Essiggeist zu thun hatte, und der Versuch mich bald lehrte daß ich durch Schwefelsäure eine große Menge meines öligen Destillats zersetzen, dabei aber nur sehr wenig Eupion gewinnen würde, so entschloß ich mich den Weg der fortgesetzten Destillation fortzugehen, die Producte aber von Zeit zu Zeit zu analysiren um Winke über die Veränderungen, die sie in ihrer Zusammensetzung erlitten, zu bekommen.

Ich schüttelte daher die Flüssigkeit mit einer Auflösung von ätzendem Kali, bis es keine Spur mehr von Bräunung zeigte, und destillirte es dann aus dem Wasserbade. Die Vorlage wurde sorgfältig mit Eis und Salz abgekühlt, und der Antheil des Destillats, der bis 45° C. überging, für sich aufgehoben. Ich muß hier ausdrücklich bemerken, daß die Destillation unter vollständigem Kochen der Flüssigkeit betrieben wurde, so daß also das Destillat nicht etwa als Product

einer langsamen Verdunstung zu betrachten war, sondern in der That sein Kochpunkt unter $+45^{\circ}$ liegen mußte. Die so erhaltene Flüssigkeit hatte einen besonderen Geruch, der, ob zwar nicht mir, doch vielen andern Personen unangenehm vorkam. Ihr spec. Gewicht fand ich mit dem Aräometer bei $+20^{\circ}$ C. $= 0,648$. Ich gebe diese Zahl indessen nicht für ganz genau aus, weil die Bestimmung des spec. Gewichts einer so flüchtigen Flüssigkeit, zumal wenn sie sich durch die Wärme stark ausdehnt, besondere Vorsicht erfordert, die ich nicht an einer Flüssigkeit von noch unbeständigem Kochpunkt verschwenden wollte.

Der 2te Antheil des Destillats wurde abgehoben, als die Siedhitze der Flüssigkeit bis $+75^{\circ}$ gestiegen war. Der übrige Theil des Destillats, der zwischen 75° und 100° C. überging, wurde für sich aufgehoben; es ist wohl zu bemerken, daß, als die Destillation ganz abgebrochen wurde, in der Retorte noch ein Rückstand geblieben war, dessen Kochpunkt über 100° C. sich befand. Bei diesen Destillationen hatte ich Gelegenheit die interessante Beobachtung zu machen, daß die 3 Destillate, den Rückstand in der Retorte nicht mit gerechnet, mehr Raum einnahmen, als die ursprüngliche Flüssigkeit. — Es hatten also durch diese Absonderung die Theile der Flüssigkeit sich gleichsam von einander entfernt. — Dieß brachte mich auf die Vermuthung, daß vielleicht das Kochen an sich den Aggregatzustand dieser Flüssigkeit ohne Umwandlung in der Zusammensetzung verändere, und daß vielleicht darin der Grund liege, daß man noch nie einen beständigen Kochpunkt bei öligen Producten der trockenen Destillation gefunden habe. Um diese Vermuthung zu prüfen, schloß ich einen Antheil der leichteren Flüssigkeit in eine U-förmig gekrümmte Röhre. Der eine Schenkel wurde von einer bedeutenden Länge genommen, in den kurzen wurde ein Ther-

nometer eingeschmolzen, dann die Flüssigkeit eingefüllt, die ganze Röhre luftleer gepumpt und dann hermetisch zugeschmolzen. Indem nun das untere Ende in warmes Wasser gestellt wurde, wodurch die Flüssigkeit ins Kochen gerieth, so wurde der obere Theil durch Eis sorgfältig abgekühlt, so daß die condensirte Flüssigkeit immer wieder zurückströmte. Der Apparat wurde 2 Stunden im Kochen erhalten, ohne daß ich eine Veränderung im Kochpunkt mit Gewißheit bemerken konnte. Es war also sicher, daß der veränderliche Kochpunkt nur von dem gemengten Zustande der Flüssigkeit abhing.

Nun mußte ich wünschen über die Zusammensetzung der erhaltenen Flüssigkeit Auskunft zu erhalten. Ich untersuchte zuerst den minder flüchtigen Antheil, der bei $+45^{\circ}$ C. zu sieden anfang, und zerlegte eine unbestimmte Menge, um über das Verhältniß des Kohlenstoffs und Wasserstoffs Auskunft zu erhalten.

Der Versuch gab:

$$\bar{C} = 1,403 \text{ oder } C = 0,38794.$$

$$\bar{H} = 0,548 \text{ oder } H = 0,06087.$$

Das ist in 100 Theilen:

		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	86,43	1	85,96
Wasserstoff	13,57	2	14,04.
			<hr/>
			100,00.

Es läßt also dieser Versuch kein anderes Verhältniß der Atome vermuthen als 1 : 2. Der kleine Ueberschuß an Kohlenstoff mußte aber die Frage veranlassen, ob die von mir erhaltene Flüssigkeit nicht etwas Benzin enthielt, welches, ob zwar sein Kochpunkt bei 86° liegt, doch sehr gut sich hätte darin finden können. Ich setzte meine Flüssigkeit einer künstlichen Kälte von -20° aus, wobei sich aber nichts unterschied. Auch habe ich im verflorbenen Winter, wo die Kälte

bei uns so streng war, hinreichend Gelegenheit gehabt, ihre Einwirkung zu versuchen, aber stets ohne daß sich irgend etwas abgesetzt hatte.

Nun unterwarf ich die Flüssigkeit einer quantitativen Analyse. Von 0,592 wurde erhalten an Kohlensäure 1,891, an Wasser 0,712; dies gibt aber in 100 Theilen:

Kohlenstoff 85,51

Wasserstoff 13,55

99,06.

Nimmt man nun den Kohlenstoff und Wasserstoff zusammen in 100, so hat man, wie das erstemal, in 100 Theilen:

Kohlenstoff 86,48

Wasserstoff 13,52.

Ich legte jetzt Natrium-Metall in die Flüssigkeit und wurde bald gewahr, daß die Oberfläche des Metalls braun wurde. Die Flüssigkeit wurde also so lange mit Natrium geschüttelt, bis das Metall ganz blank blieb, über Natrium dann abdestillirt, ohne daß dieses anließ, und dann von Neuem der Analyse unterworfen.

III. Ich erhielt von 0,428 Flüssigkeit 1,34 Kohlensäure und 0,521 Wasser, oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff 86,57

Wasserstoff 13,60

100,17.

Es kann also diese Flüssigkeit keine andere Zusammensetzung haben als die des ölbildenden Gases, und es lieferte dieser Versuch den *factischen Beweis*, daß das Erwärmen der Flüssigkeit, wenn man sie mit Schwefelsäure behandelt, einen Gehalt von Essiggeist nicht nothwendig bedingt, denn, indem der Stoff, von dem gegenwärtig die Rede ist, keinen Sauerstoff ertheilt, also auch keinen Essiggeist, so konnte er dennoch nicht mit Schwefelsäure zusammengebracht werden, ohne

sich stark zu erhitzen. Die Flüssigkeit war, wie ich schon oben angeführt habe, eine gemengte, einmal weil sie keinen beständigen Kochpunkt hatte, und zweitens, weil sie, mit Schwefelsäure langsam und unter künstlicher Abkühlung gemischt, eine tief carmoisinrothe Verbindung lieferte, über welche sich eine ganz farblose Flüssigkeit lagerte. Die Ausbeute an dieser letzteren war nur gering, und selbst nach 2 Monaten hatte sie nur unbedeutend zugenommen. Abwechselnd mit Kalilauge und Schwefelsäure geschüttelt, nahm sie einen angenehmen moschusartigen Geruch an. Ich habe einen Versuch zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung gemacht, der mir aber nicht gelungen ist.

0,425 Gm. lieferten 1,3 Kohlensäure und 0,555 Wasser.

0,407 » » 1,235 » 0,550

Dies gibt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	81,76	83,93
Wasserstoff	14,50	14,75
	99,26	98,68.

Da beide Versuche mit derselben Flüssigkeit angestellt worden sind, so müßte man mehr Uebereinstimmung verlangen; ich glaube in der That, daß der Kohlenstoff in beiden zu klein ausgefallen ist, und daß der sehr gemengte Zustand der Flüssigkeit daran Schuld ist; indem sie anfangs bei 60° schon in vollem Sieden war, der letzte Antheil aber volle Glühhitze verlangte, um aus der Kugel ausgetrieben zu werden. In der That konnte es auch nicht anders seyn, als daß ich hier eine sehr gemengte Flüssigkeit bekommen mußte.

Was nun die leichteste von mir erhaltene Flüssigkeit anlangt, so habe ich sie auch einigen analytischen Versuchen unterworfen. Als die Flüssigkeit noch einmal mit Kalilauge geschüttelt worden war, und dann in einem ganz verschlossenen Apparate bei ganz gelinder Wärme abgezogen wurde, so war sie so flüchtig, daß sie bei dem Öffnen des Appa-

rates in Kochen gerieth. Nachdem das Kochen etwas nachgelassen hatte, so war sie doch noch so flüchtig, daß sie nicht mit der Hand gehalten werden konnte, ohne ins Sieden zu gerathen. Ich erhielt bei der Analyse folgende Resultate:

I.	0,539	Grm.	gaben	1,619	Kohlensäure	und	0,656	Wasser,
II.	0,4125	»	»	1,225	»	»	0,500	»
III.	0,4475	»	»	1,33	»	»	0,542	»
IV.	0,661	»	»	2,016	»	»	0,796	»
V.	0,498	»	»	1,536	»	»	0,614	»

Dies gibt in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	83,05	82,06	82,17	84,33	85,28
Wasserstoff	13,52	13,46	13,45	13,38	13,69
	96,57	95,52	95,62	97,71	98,97.

Nimmt man nun in jedem Versuch die Summen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs = 100, so erhält man folgende Zahlen für das Verhältniß beider Bestandtheile:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	86,00	85,90	85,93	86,30	86,16
Wasserstoff	13,99	14,08	14,06	13,69	13,83
	99,99	99,98	99,99	99,99	99,99.

Es ist also hier ganz genau das Verhältniß der Atome wieder wie 1:2. Die Flüssigkeit, welche ich der Analyse unterworfen hatte, veränderte die Kalialösung nicht, und konnte auch über Natrium-Metall abgezogen werden, ohne es zu verändern. Sie enthielt also höchst wahrscheinlich keinen Sauerstoff, ist aber auf jeden Fall zu flüchtig, um keinen Verlust bei der Analyse zu geben; den flüchtigsten Antheil aber erst abdestilliren zu lassen und bloß den Rückstand zu analysiren, hätte offenbar keinen Zweck gehabt. — Daß diese Flüssigkeit aber keinen Sauerstoff enthielt, glaube ich auch daraus schließen zu können, daß wenn man sie einige Zeit

in einer nicht vollkommen verschlossenen Flasche mit Kalilauge stehen liefs, sie die Lauge bald braun färbte, und sich dann ein Stoff absetzte, welchen ich für Aldehydharz zu halten allen Grund habe.

Als ich dieses bemerkte, so liefs ich einen Antheil von dieser leichten Flüssigkeit über Quecksilber mit reinem Sauerstoffgase in Berührung treten. Die Absorption fing am 1ten Tage schon an bedeutend zu werden, und nahm dann sehr bald so zu, dafs die Glocke mit Sauerstoff von Neuem gefüllt werden mufste. Als ich nun diese zum Theil oxydirte Flüssigkeit mit Kalilauge behandelte, so schieden sich reichlich Flocken von Aldehydharz ab. Es verdient also die Frage ganz besonders untersucht zu werden, ob durch Oxydation des von mir untersuchten flüssigen Kohlenwasserstoffs sich wirklich Aldehyd bilden, oder ob das Aldehydharz sich hier auch auf anderen Wegen bilden konnte. Diese Frage verdient um so mehr Berücksichtigung, als hier, glaube ich, das erste Beispiel der directen Oxydation eines Kohlenwasserstoffs geliefert wird. Auch die weniger flüchtige Flüssigkeit, welche ohne Verlust analysirt werden konnte, gab ganz das nämliche Resultat. In Beziehung auf die leichteste Flüssigkeit mufs ich hier bemerken, dafs sie, mit Schwefelsäure gemischt, selbst nach 2 Monaten keine Spur eines ungebundenen Kohlenwasserstoffs an der Oberfläche abschied. Auch theilte diese Flüssigkeit, welche mit Faraday's leichter Flüssigkeit beinahe zusammenfällt, die Eigenschaft, die Faraday an ihr bemerkt, dafs sie bei raschem Verdampfen am Ende einer Glasröhre einen krystallinischen Anflug bildet, der aber später selbst rasch verschwindet.

Es folgt also aus diesem Versuch, dafs der grösste Theil des von mir untersuchten Kohlenwasserstoffs mit Schwefelsäure verbunden war, und man sieht wohl, dafs auch das, was sich mit dieser Säure nicht verbunden hatte, eben kein

anderes Verhältniß mit Wahrscheinlichkeit zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff erwarten läßt als 1 : 2.

Die Producte der trockenen Destillation liefern also eine große Mannigfaltigkeit von Verbindungen, die alle in diesem Verhältniß des Kohlenwasserstoffs zu Wasserstoff sind. Sie zerfallen aber sämmtlich in 2 Reihen, die sich dadurch wesentlich von einander unterscheiden, daß die Verbindungen der einen Reihe zur Schwefelsäure gar keine Verwandtschaft zeigt, während die andere begierig sich damit verbindet. — Ich nenne die erste Reihe die *passive* Reihe, die zweite die *active* Reihe. Zur passiven Reihe gehören unter den jetzt schon bekannten Verbindungen das *Paraffin*, das *Steinöl*, in seinem verschiedenen Grade der Dichtigkeit, wahrscheinlich das *Eupion*, und endlich das *ölbildende Gas*. Zur zweiten Reihe gehören vorläufig noch wenige Verbindungen, als die von mir eben untersuchte Flüssigkeit und Faraday's gasförmiger Kohlenwasserstoff (C^2H^2). Wenn die Glieder dieser Reihe mit Schwefelsäure verbunden worden, so geben sie dann mit Kali besondere Doppelsalze. (Es wäre also möglich, daß Reichenbach's Napomor in diese Reihe gehörte.) Wenn aber die beiden hier unterschiedenen Reihen unter sich isomerisch sind, so kann man auch mit Bestimmtheit behaupten, daß in jeder Reihe die einzelnen Verbindungen sich zu einander wie *polymerische* Verbindungen verhalten, und darin liegt eben der Grund, warum die flüssigen Glieder (der passiven Reihe z. B.) mit den gegenwärtigen Mitteln nicht haben geschieden werden können. Es ist klar, warum nur die beiden äußersten Glieder, das ölbildende Gas und das Paraffin, haben isolirt werden können; das eine seines gasförmigen Zustandes wegen, das andere aber weil es fest ist und leicht krystallisirt, dadurch eben leicht abgesondert werden konnte. Wenn man also im vorliegenden Falle nicht eher an die Elementaranalyse hätte gehen wollen, als bis man Flüssigkeiten von

beständigem Kochpunkte gehabt hätte, so würde man vielleicht noch lange im Finstern getappt und immer neue Namen creirt haben, ohne die Wahrheit auch im Entferntesten ansichtig zu werden.

Wenn ich nun im Obigen verschiedene Reiben von Kohlenwasserstoff-Verbindungen unterschieden habe, so ist es etwas, was mit andern Thatsachen im Einklange steht. Die Veränderungen, welche viele unorganische Stoffe erleiden, indem sie aus dem für Säuren auflöslichen Zustand in einen nicht auflöslichen übergehen und umgekehrt, sind dem hieraus sich darbietenden Falle ganz analog. Die beiden Zustände des Phosphorwasserstoffgases sind in einem Betracht dem hier von dem Kohlenwasserstoff Gesagten ganz analog. Das eine Gas verhält sich activ zum Sauerstoff, während das andere sich dagegen als passiv verhält. — Es ist aber nothwendig im vorliegenden Falle die Frage aufzuwerfen: Was bedingt denn diese beiden verschiedenen Zustände des Kohlenwasserstoffs? — Da eine so wesentliche Frage nur durch Versuche beantwortet werden konnte, so hoffe ich, daß folgende Thatsachen zur Lösung derselben beitragen werden.

Indem ich das Oel auf oben angegebene Weise durch einen erhitzten Flintenlauf streichen ließ, untersuchte ich, ziemlich im Anfange der Operation, die erhaltene Flüssigkeit. Eine Portion davon wurde erst mit Wasser geschüttelt, dann in einer Glasretorte destillirt; die ersten Vorläufe für sich aufgehoben, und erst mit Kalilauge, dann aber mit Schwefelsäure behandelt. Es ergab sich dabei, daß sich die Flüssigkeit mit Schwefelsäure *nur wenig erhitzte*. Nun wurde mit der Zersetzung des Oeles fortgefahren, und aus dem rohen Oeltheere, wie S. 17 angegeben, die verschiedenen Antheile von leichter farbloser Flüssigkeit erhalten. — Diese verschiedenen Antheile verhielten sich aber ganz anders gegen Schwefelsäure, indem sie sich damit erhitzten, — die leichteste am

stärksten; es schied sich aus ihr auch kein passiver Kohlenwasserstoff. Der weniger leichte Antheil aber, der zwischen $+45^{\circ}$ und $+75^{\circ}$ übergegangen war, sonderte auch nun einen nicht unbedeutenden Antheil von passivem Kohlenwasserstoff aus *), was mit dem vorigen Versuche nun ganz und gar nicht stimmte. Bei der von mir gebrauchten Zersetzungsweise des Oeles war es aber nicht denkbar, daß der Fortgang der Operation einen Unterschied hätte bewirken können, indem vom Anfang bis zu Ende immer frisches Oel zersetzt wurde. Der Unterschied im Resultate konnte also nur von der Temperatur abhängen, und in der That glaubte ich bemerkt zu haben, daß im Anfange die Hitze weniger groß gehalten war, als zu den spätern Zeiten der Operation. Um mir darüber Gewissheit zu verschaffen, ließ ich mir ein Rohe aus dünnem Messing machen, legte es auf eine eiserne Rinne, wie sie dazu gebraucht wird, um bei den Analysen organischer Körper das Glasrohr darauf zu legen, und erhitze nun das Ganze mit Spirituslampen, die ich mir eigens zu dem Zwecke, so wie auch in der Absicht hatte verfertigen lassen, um bei den häufig zu wiederholenden Analysen das Kohlenfeuer entbehren zu können. Da diese Lampen ganz nach dem Princip der gewöhnlichen Spirituslampen mit doppeltem Zuge gebaut sind, so kann man damit die Hitze ganz nach Belieben reguliren.

Als nun Oel mit diesem Apparat bei bedeutend geringerer Hitze zersetzt wurde, so zeigte es sich, daß wenn man die leichten Vorläufe, nach gehörigen Behandlungen mit Wasser und Kalilauge, zuletzt mit Schwefelsäure mischt, sich diese zwar erwärmt, aber doch einen bedeutenden Antheil einer leichten Flüssigkeit ungebunden an der Oberfläche schwimmen

*) Natürlicherweise ein Gemenge von fast allen Gliedern der passiven Reihe.

läßt. Diese Flüssigkeit hat schon einen angenehmen kräftigen Blumengeruch, der durch weitere Behandlung mit Schwefelsäure ganz verschwindet. Wir sehen also offenbar, daß eine gewisse nicht zu hohe Temperatur die Bildung von passiven Verbindungen veranlaßt, während eine höhere Temperatur activen Kohlenwasserstoff erzeugt. Da das Steinöl aber meistens aus passivem Kohlenwasserstoff besteht, so scheint auch daraus zu folgern, daß die zu dessen Bildung thätige Temperatur eine gewisse Grenze nicht überschritten haben kann. In einer der nächsten mir bevorstehenden Arbeiten werde ich suchen die Anzahl der Grade, denen diese Temperatur entspricht, auszumitteln. In Beziehung auf Steinöl ist aber zu bemerken, daß es nicht ganz aus passivem Kohlenwasserstoff allein besteht, sondern wahrscheinlich mehr oder weniger von der activen Verbindung eingemengt enthält, und daß diese der Grund ist, warum manches Steinöl, wie das von mir untersuchte, welches aus der Purrechenskyschen Quelle bei Baku kam, fast ganz und gar nur passiv ist, und schon im natürlichen Zustande, ohne bevor abdestillirt worden zu seyn, mit Schwefelsäure sich nicht erhitzt, und dieser nur einen sehr unbedeutenden Antheil abgibt, da hingegen anderes Steinöl sich mit Schwefelsäure schon merklich erwärmt; was übrigens, wie sich von selbst versteht, auch anderen Producten, die seine Bildung begleiten, zugeschrieben werden kann.

In meiner Abhandlung über Steinöl habe ich bei der Analyse eines Steinöls stets einen Verlust erhalten, bevor es über Wasser abdestillirt worden ist. Dieser Verlust konnte nur dann auf Rechnung des Sauerstoffs gesetzt werden, wenn wirklich bewiesen wurde, daß das Steinöl solches enthielt, der Beweis war nicht schwer zu liefern. Ich ließ etwas vom erwähnten Steinöl über Quecksilber in ein Glasrohr mit Sauerstoff treten. Nebenbei stellte ich auf gleiche Weise ganz passives Steinöl hin. Dieses letztere hatte noch nach 14 Tagen

keine deutliche Absorbtion von Sauerstoff bewirkt, während in der andern Röhre, wo sich das Steinöl befand, welches zuvor mit Wasser destillirt worden war, bei der Analyse stets einen Verlust gegeben hatte, binnen 8 Tagen mehr als 6 Mal das Volumen des Steinöls an Sauerstoff absorbirt wurde.

Nach dem, was ich oben erwähnt habe, mußte sich mir nothwendig die Frage aufdrängen: ob es nicht möglich sey, den passiven Kohlenwasserstoff durch Hitze in activen zu verwandeln? Diese Möglichkeit ist, wie man sieht, keine nothwendige Bedingung, denn es ist denkbar, daß, wenn der Kohlenwasserstoff einmal die passive Form angenommen hat, eine erhöhte Temperatur dann keine weitere Veränderung ausübt, als nur die einzelnen Glieder der passiven Reihe in einander zu verwandeln. Ich ließ durch ein glühendes Rohr von Messing, das mit kleinen Nägeln ganz angefüllt war, langsam ganz passives Steinöl durchfließen. Als Schwefelsäure hernach damit geschüttelt wurde, so wurde es ganz braun und nahm einen, wenn auch nicht bedeutenden Theil der Flüssigkeit in sich auf. Auch muß ich noch bemerken, daß das Steinöl, nach Einwirkung der Wärme, ganz und gar den Geruch meines flüssigen activen Kohlenwasserstoffs angenommen hatte. Schwefelsäure benahm diesen Geruch ganz; es ist also aller Grund vorhanden, um zu glauben, daß einzelne Glieder der passiven Reihe durch Hitze in andere Glieder, wenn zwar auch nicht gerade die entsprechenden der activen Reihe, verwandelt werden können.

Schließlich muß ich noch bemerken, daß, wenn es durch künftige Bemühungen gelungen seyn wird, die verschiedenen Glieder der beiden Reihen zu isoliren, ihnen keine passendere Nomenclatur zu Theil werden kann, als die von Serullas für die Kohlenwasserstoff-Verbindungen vorgeschlagene.

(Poggendorffs Annal. Bd. XXXVIII. S. 378.)
