

Dieser Widerspruch mit den Ergebnissen unserer Versuche wird sich jedoch ebenfalls lösen lassen, wenn es uns einmal gelingt, bei erneutem Auftreten von rothem Bleiweiss von einem solchen Blei und dem daraus gebildeten Produkt grössere Mengen, als uns bisher zur Verfügung standen, in die Hände zu bekommen.

Berlin, den 25. April 1872.

144. T. E Thorpe und John Young; Ueber die vereinigte Wirkung von Wärme und Druck auf die Paraffine.

(Eingegangen am 14. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer am 9. März 1871 vor der *Royal Society* gelesenen vorläufigen Mittheilung haben wir die vereinigte Wirkung von Wärme und Druck auf die festen Paraffine beschrieben. Wir haben gezeigt, dass diese Körper, in geschlossenen Gefässen einer hohen Temperatur ausgesetzt, unter Entwicklung von nur wenig Gas sich nahezu vollständig in Kohlenwasserstoffe verwandeln, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben. Diese Umwandlung kann leicht in kleinem Maassstabe bewirkt werden. Einige Gramm gewöhnlichen Paraffins werden in eine starke, V förmig gebogene Verbrennungsröhre eingeschmolzen; die Röhre ist mit Drahtgeflecht wohl umgeben und der das Paraffin enthaltende Schenkel in einem Gasverbrennungssofen seiner ganzen Länge nach mässig erhitzt. Wenn die Wärme geeignet regulirt wird, so destillirt das Paraffin rasch über und erstarrt in dem kalten Theil der Röhre. Die Gasflammen werden nun niedergeschraubt, die Röhre umgedreht und das Paraffin von Neuem destillirt. Nach wenigen Wiederholungen dieses Processes gewinnt das Paraffin Butterconsistenz und die Wärme der Hand genügt, es zu verflüssigen, und nach etwa einem Dutzend Destillationen bleibt der grössere Theil der Substanz beständig flüssig. Es scheint unerlässlich zu sein, das Paraffin auf diese Weise übersudestilliren und zu verdichten; durch blosses Erhitzen in der Röhre und Zurückfliessenlassen der verdichteten Dämpfe wird die Umwandlung in flüssige Produkte niemals erreicht. Auch scheinen nur die Paraffine vom höchsten Siedepunkt, welche unter gewöhnlichen Umständen fest sind, eine solche Umsetzung zu erfahren. Die Schnelligkeit, mit welcher die Verwandlung in flüssige Kohlenwasserstoffe vor sich geht, ist dem Anscheine nach abhängig von der complicirteren Zusammensetzung. Wir haben die Grenzen, innerhalb welcher Zersetzung stattfindet, nicht mit Bestimmtheit festgestellt, aber wir haben gefunden, dass eine Mischung von Paraffinen und Olefinen, welche bei etwa 255° siedet, in einer zuge-

schmolzenen Schenkelföhre wiederholt vorwärts und rückwärts destillirt werden konnte, ohne die geringste Veränderung zu erleiden.

Wir haben die Umwandlung festen Paraffins in flüssige Produkte in grösserem Maassstabe wiederholt, in der Hoffnung, Einblick in die Constitution der höheren Glieder der Kohlenwasserstoffreihe $C_n H_{2n+2}$ zu erhalten. Das hierzu verwandte Paraffin war aus Kohlen-schiefer dargestellt; es schmolz bei 46° und hatte (wenn es unter Druck erstarrt war) das spec. Gew. 0.906 bei 13° . Es bestand aus:

C:	85.14
H:	<u>14.81</u>
	99.95

3½ Kilo Paraffin lieferten etwa 4 Liter flüssiger Kohlenwasserstoffe, welche nach ihren Siedepunkten sich in folgender Weise schieden:

Siedepunkt, unter 100°	. . .	0.3 Liter
von $100-200^\circ$	1.0	-
von $200-300^\circ$	<u>2.7</u>	-
		4.0

Eine beträchtliche Menge Substanz, welche bei den Temperaturen des Quecksilberthermometers nicht überdestillirt werden konnte, blieb in der Retorte zurück und wurde beim Abkühlen fest. Wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether liess diese Substanz mit dem constanten Schmelzpunkt $41^\circ.5$ erhalten. Sie bestand aus:

C:	85.19
H:	<u>15.34</u>
	100.53

Die Einwirkung von Brom auf diesen Körper bewies, dass er der Reihe $C_n H_{2n+2}$ angehört. Wurde er in der oben beschriebenen Weise in einer geschlossenen Röhre erhitzt, so wurde er leicht in flüssige Kohlenwasserstoffe gespalten, welche sich als eine Mischung von Körpern der Formel $C_n H_{2n+2}$ und $C_n H_{2n}$ erwiesen.

Die vier Liter Flüssigkeit wurden einer systematischen fractionirten Destillation über Natrium unterworfen; der grössere Theil der Operation wurde in einem Apparate nach Warren vollzogen. Auf diese Weise wurden folgende Antheile abgeschieden (die Siedepunkte sind uncorrectirt):

1) 35—37°	7) 193—195°
2) 65—70°	8) 212—215°
3) 94—97°	9) 230—235°
4) 122—125°	10) 252—255°
5) 145—148°	11) 273—276°
6) 170—172°	12) 290—295°

Mit Hilfe von Brom wurde gezeigt, dass alle diese Portionen Mischungen von Kohlenwasserstoffen der Aethylen- und Sumpfgasreihe seien und es wurde mit Hilfe desselben Reagens auch bei jeder der Versuch gemacht, die relative Menge der Glieder jeder dieser Reihe zu bestimmen. Hierbei zeigte sich, dass in den niedriger siedenden Antheilen (bis zu 200°) die Glieder der Sumpfgasreihe in merklich gleicher Menge vertreten waren, wie die Glieder aus der Reihe des ölbildenden Gases. So erwies sich der zwischen $65-70^{\circ}$ siedende Antheil als eine Mischung von gleichen Theilen Hexylen und Hexan; der Antheil vom Siedepunkte $94-97^{\circ}$ bestand ebenso aus äquivalenten Mengen von Heptylen und Heptan. In den höher siedenden Portionen ist jedoch der Körper der Sumpfgasreihe entschieden vorwaltend.

Nach der Behandlung mit Brom konnten die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$ in reinem Zustande dargestellt werden. Wir erhielten:

	Siedepunkte.			
Pentan	35—37 $^{\circ}$			
Hexan	67—68 $^{\circ}$	spec. Gew. bei 18 $^{\circ}$	0.6631	
Heptan	97—99 $^{\circ}$	- - - 18 $^{\circ}$.5	0.6913	
Octan	122—125 $^{\circ}$	- - - 15 $^{\circ}$.6	0.7165	
Nonan	147—148 $^{\circ}$	- - - 13 $^{\circ}$.5	0.7279	

Nach ihrem spec. Gewichte und ihren Siedepunkten gehören diese Kohlenwasserstoffe mit aller Wahrscheinlichkeit zur Klasse der normalen:



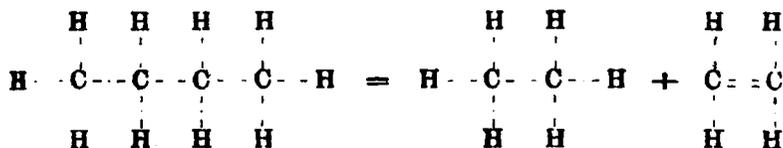
Die Gegenwart der Glieder aus der Aethylenreihe haben wir nicht nur durch die Einwirkung des Broms festgestellt, sondern wir haben auch eine Anzahl gebromter Produkte dargestellt, Wir erhielten so:

	Siedepunkte.		
$C_5 H_{10} Br_2$	184—188 $^{\circ}$		
$C_6 H_{12} Br_2$	195—200 $^{\circ}$	spec. Gew. 1.5967 bei 20 $^{\circ}$	
$C_7 H_{14} Br_2$	erleidet Zersetzung	- - - 1.5146 - 18 $^{\circ}$.5	
$C_8 H_{16} Br_2$	185—190 $^{\circ}$		
$C_8 H_{16} Cl_2$	bei etwa 235 $^{\circ}$	unter Zersetzung	
$C_9 H_{18} Br_2$	208—212 $^{\circ}$		

Wir haben ferner einige wenige Abkömmlinge der Glieder aus der Sumpfgasreihe dargestellt und die Einwirkung von Untersalpetersäure auf das bei $122-125^{\circ}$ siedende Gemisch untersucht.

Die Zersetzungsweise des Paraffins unter dem Einflusse von Wärme und Druck scheint eine allgemeine zu sein für die höheren Glieder der normalen Kohlenwasserstoffreihe. Wenn man bei den Paraffinen die Kohlenstoffatome in einfacher Bindung kettenartig an-

einandergereiht denkt, so ergibt sich die gleichzeitige Entstehung von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgas- und Aethylenreihe selbstverständlich als eine Lockerung der Affinitäten in der CH_2 -Gruppe. Unter dem Einflusse der Hitze werden diese Gruppen getrennt und vereinigen sich wieder zu gesättigten Kohlenwasserstoffen. Nehmen wir der Einfachheit wegen an, dass diese Zersetzung bei einem der niederen Glieder, beim Butan stattfindet, so mag sie auf folgende Weise dargestellt werden:



Wir können hinsichtlich des exacten Vorgangs bei dieser Zersetzung nur wenig directe Beweise darbringen: ob sie von einer stufenweisen Entbindung von Aethylen begleitet ist und das Hydrür eines Alkoholradicales mit höherem Kohlenstoffgehalt zurückbleibt oder ob das Paraffin auf einmal sich spaltet in ein Hydrür und einen Oelbildner, welche wie in der obigen Gleichung die nehmliche Anzahl Kohlenstoffatome enthalten. Keine dieser Annahmen ist durch das Experiment in mancher Weise begründet. Wenn die Einwirkung der Wärme die erstere Art der Zersetzung verursacht, so müssen wir nach lang fortgesetzter Erhitzung eine grössere Menge von Aethylen erhalten, besonders wenn der verflüssigte Theil reich an Hydrüren von niedrigerem Molekulargewicht ist; aber wie bereits bemerkt, ist die Verflüssigung mit einer verhältnissmässig nur geringen Gasentwicklung begleitet. Andererseits zeigte eine Bestimmung der Brommenge, welche nöthig war, um die über 200° siedenden Kohlenwasserstoffe bleibend roth zu färben, dass das Verhältniss der Hydrüre zu den Oelbildnern in den verschiedenen Mischungen stufenweise mit der Vergrösserung des Molekulargewichtes anwächst.

Es wäre ohne Zweifel interessant gewesen, das Mengenverhältniss der aus dem zersetzten Paraffin abgeschiedenen zwölf Portionen zu bestimmen. Aber wenn man bedenkt, dass deren Trennung nur nach mehreren tausend Destillationen bewirkt werden konnte, so wird es augenscheinlich, dass nach so lange fortgesetzter Behandlung die Quantitäten keinen Schluss erlauben auf die in der ursprünglichen Flüssigkeit enthaltenen Mengen. Doch scheint es, als ob die bei $94\text{--}97^\circ$ sowie die bei $122\text{--}125^\circ$ siedenden Flüssigkeiten, wenn überhaupt, jedoch nur um ein geringes weniger betrügen, als die bei $252\text{--}255^\circ$ und $273\text{--}276^\circ$ siedenden Theile.