

lon, bei Sonora in Californien etc. besprach, schilderte er insbesondere die Graphitlager in Böhmen, Oesterreich und Bayern und gab historische und statistische Notizen über die Bleistiftfabrikation.

Auch der Bildung des Gr. im Hohofen und bei der Darstellung von caustischer Soda wurde unter Vorlegung von Proben gedacht und darauf hingewiesen, dass Gasretortenkohle kein Graphit sei.

64. Dr. W. Staedel: Ueber die Zersetzung der Ketone beim Erhitzen. Vorläufige Mittheilung.

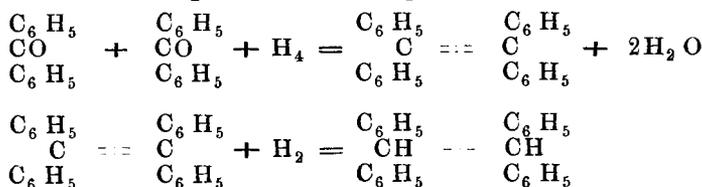
(Eingegangen am 2. März.)

Die letzte Mittheilung von Gräbe¹⁾ veranlasst mich schon jetzt über die Resultate einer Untersuchung zu berichten, welche sich noch im ersten Anfangsstadium befindet.

Ich habe Benzophenon mit dem 10fachen Gewicht Zinkstaub in einer Verbrennungsröhre schwach erhitzt. Es destillirt ein schwach gelblich gefärbtes Oel über, welches beim Abkühlen zu einer Krystallmasse erstarrte, bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder flüssig wurde. Beim Vermischen mit Alkohol lieferte es eine geringe Krystallabscheidung, die sich nach einiger Zeit etwas vermehrt hatte. Die Krystalle wurden von der Flüssigkeit getrennt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Sie bilden lange feine farblose Nadeln oder dicke Säulen, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 199—200°; in kaltem Weingeist sind sie fast unlöslich.

Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade verdampft und der flüssige Rückstand destillirt. Fast alles ging bei 255—265° über. Der kleine Rückstand im Destillirkölbchen scheint viel höher zu siedeln.

Ich habe bis jetzt weder die Krystalle noch das Oel analysirt. Wenn ich eine Vermuthung über die Natur der Krystalle äussern kann, so ist es die, dass dieselben Teträphenyläthylen oder Tetraphenyläthan sind, welche Substanzen ich mir entstanden denke durch Vereinigung zweier ihrer Sauerstoffatome beraubten Benzophenonmoleküle und nachherige Addition von H₂:

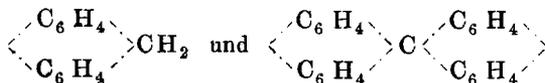


¹⁾ Diese Berichte VI. 125.

In dem Oele vermurthe ich Diphenylmethan; hiermit stimmt sowohl der Siedepunkt, als auch der sehr deutliche Geruch nach Orangen, den nach Zinke das Diphenylmethan besitzt.

Ich will bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, dass ich bei der Darstellung des Benzophenons stets eine bei 260—270° siedende Flüssigkeit entstehen sah, deren Reingewinnung mir bis jetzt noch nicht gelang, die mir übrigens nichts anderes als Diphenylmethan zu sein scheint.

Diese Resultate brachten mich auf den Gedanken, das Verhalten des Benzophenons beim Erhitzen für sich zu studiren, in der Erwartung, dass hierbei eine Verkettung der beiden Phenylgruppen unter Austritt von H_2 stattfinden würde, welcher Wasserstoff alsdann die Reduction der COGruppe zu CH_2 bewirken oder wenigstens der COGruppe den Sauerstoff entziehen könnte. Unter den hierbei entstehenden Produkten erwarte ich den Formeln



entsprechend zusammengesetzte Körper zu finden. Im Falle die erstere Verbindung entsteht, müsste das neuerdings von Fittig u. Ostermayer entdeckte Keton der Diphensäure sich gleichfalls unter den Zersetzungsprodukten finden.

Während beim Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub die Sauerstoffentziehung und Wasserstoffzuführung durch letzteren bewirkt wird, wird beim Erhitzen von Benzophenon für sich vermuthlich eine Verkettung der Phenylgruppen durch den in der Verbindung enthaltenen Sauerstoff insofern veranlasst werden, als derselbe vermöge seiner durch meine Versuche wahrscheinlich gemachten Tendenz zum Austritt eine Art von Oxydation bewirkt, welche dem Bestreben der Phenylgruppen, sich bei hoher Temperatur unter Wasserstoffaustritt zu vereinigen, zu Hülfe kommt.

Dass in der That dieses Bestreben der Phenylgruppen zur Vereinigung bei hoher Temperatur besteht, ist durch die Bildung des Diphenyls beim Erhitzen von Benzol bewiesen.

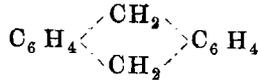
Was schliesslich die Bildung des Anthracens nach Arno Behr¹⁾ und eines Kohlenwasserstoffs $C_{14} H_{10}$ (vielleicht auch $C_{14} H_{12}$) nach Kekulé²⁾ bei der Benzophenondarstellung betrifft, so möchte ich bemerken, dass dieselbe durch das gleichzeitige Auftreten des Diphenyls erklärt wird, welche sowohl schon von Chancel³⁾ als noch neuerdings

¹⁾ Diese Berichte V, 840.

²⁾ Diese Berichte V, 810

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 72, 282.

von Brönnner¹⁾ beobachtet wurde. Auch die vermuthliche Bildung von Diphenylmethan lässt sich hierdurch erklären. Ich denke mir, dass der bei der Bildung des Diphenyls entstehende Wasserstoff sowohl die Reduetion des Benzophenons zu Diphenylmethan als auch des Anthrachinons zu Anthracen und zu einem Kohlenwasserstoff von der Formel



bewirkt. Nach Analogie der Entstehung von Diphenylmethan aus Benzophenon ist die Entstehung eines solchen Kohlenwasserstoffs sehr wahrscheinlich, und tritt derselbe vermuthlich bei dem Erhitzen von Anthrachiun mit Zinkstaub als Nebenprodukt neben Anthracen auf.

Ich bin damit beschäftigt, das besprochene Verhalten des Benzophenon näher zu studiren und die Untersuchung namentlich auch auf andere aromatische Ketone auszudehnen.

Tübingen, den 27. Februar 1873.

65. G. Brigel: Ueber das Blei, dessen Unreinigkeiten und deren Einfluss auf die technische Verwendung des Metalles.

(Eingegangen am 2. März.)

Das im Gebläseofen (Schlackenheerd) meistens aus ärmeren Erzen dargestellte Blei ist gewöhnlich etwas hart, während das im Flammofen erzeugte Blei immer weich, dehnbar und biegsam ist, daher aber eine geringe absolute Festigkeit hat: frisch geschnittenes oder gehacktes Blei zeigt einen starken Glanz, der aber an der Luft bald verschwindet; es färbt an Händen, Papier und leinen Stoffen stark ab. Es lässt sich walzen, ohne an den Kanten zu reissen, zeigt im geschmolzenen Zustande eine weisse Farbe und schönen glatten Spiegel; bei höherer Oxydation zeigen sich Anlauffarben, die durch Oxydation entstanden sind, welche sich aber nicht auffallend unterscheiden, wie bei unreinem Blei. Reines Blei zeigt im Ganzen wenig krystallinisches Gefüge und auf der Oberfläche ein gleichartig geschmolzenes Ansehen: zeigen sich jedoch auf der Oberfläche Krystallisationen, so rühren dieselben von der Ungleichheit des Erstarrens her. Solches Blei, das nahe zum Schmelzpunkte erhitzt, zeigt dann auf dem Bruche eine säulenförmige Absonderung. Besonders ist die weisse Farbe der Oberfläche und des Bruches ein Zeichen von reinem Blei; manche schlechte Bleisorten erscheinen in Folge von Unreinigkeiten auch ganz

¹⁾ ib. 151, 50.