

das Auftreten von der vermuthlichen Aethyloxybenzoësäure nicht beobachtet habe. Es zersetzt sich im Gegentheil diese Verbindung zu Benzoësäure nach der allbekanntesten Reaction.

Die citronengelbe Säure vom Schmelzpunkt 135° wie die von 128° liefern, allerdings nur einem Versuche zufolge, dieselbe Diazoverbindung wie die der gelben Nitrosäure von 142° Schmelzpunkt.

Obschon ich die hier niedergelegten Beobachtungen als das Resultat von lang fortgesetzten Controlversuchen geben und ich an Verunreinigungen meiner Säuren füglich nicht glauben kann, so behalte ich mir doch vor, späterhin darüber des Näheren zu berichten.

Marburg, den 30. Mai 1878.

307. Al. Letny: Ueber die Zersetzung des Petroleums und des Braunkohlentheers durch Ueberhitzen.

(Eingegangen am 20. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Folge des in diesen Berichten XI, Heft 7 erschienenen Aufsatzes von HH. Liebermann und Burg: „Ueber die Zersetzung des Braunkohlentheeröls in der Glühbitze“ und der in derselben Nummer der Berichte erfolgten vorläufigen Ankündigung über Arbeiten der HH. Salzmann und Wichelhaus mit demselben Gegenstande, sehe ich mich veranlasst mitzutheilen, dass diese Untersuchung von mir schon im vorigen Jahre ausgeführt und in der Februar-Sitzung der russisch-chemischen Gesellschaft vom Jahre 1877 mitgetheilt worden ist. Ausserdem ist dieselbe Mittheilung in diesen Berichten X, 412 erwähnt. Die HH. Salzmann und Wichelhaus erwähnen in ihrer Ankündigung des Aufsatzes von Hrn. Lissenko, der im Dingler'schen Journale erschienen ist und in welchem Hr. Lissenko sich direkt auf die von mir im Journale der russisch-chemischen Gesellschaft schon veröffentlichte Arbeit bezieht. Folglich muss meine Arbeit, wenigstens im Auszuge, letzteren Herren bekannt gewesen sein.

Ein ausführlicher Bericht meiner Untersuchungen wird im polytechnischen Journale erscheinen; hier will ich nur in Kürze darüber berichten. Die Arbeiten wurden im grossen Maassstabe ausgeführt. Ich leitete Petroleumrückstände von Baku (spec. Gew. 0.87, Siedepunkt 270° C.) durch eine glühende, horizontal liegende Retorte, die eine Länge von 7 Fuss und einen Durchmesser von 1 Fuss hatte, und die mit verkohltem Holze angefüllt war. Die Gase und Dämpfe, welche aus der Retorte entwichen, wurden durch eine Reihe von Vorlagen und Kühlern geleitet und die Gase dann in einem Gasbehälter angesammelt. In den am nächsten zur Retorte befindlichen Vorlagen, verdichtete sich eine theerartige Masse, die ein spec. Gew. von 1.012 und einen Siedepunkt von 125° C. zeigte. Wurde diese Masse wie-

der durch dieselbe mit Kohlen angefüllte Retorte geleitet, so zersetzte sie sich nur wenig, gab eine unbedeutende Menge von Gasen und verdichtete sich wieder in den Vorlagen zu einem dicken Theere mit dem spec. Gew. = 1.207. Bei der trockenen Destillation begann derselbe bei 80° C. zu sieden und man erhielt

bis zu 200°	13.9 pCt.	}	Wasser 2.3 pCt.,
			bis zu 90° Benzol 4.6 pCt.,
			bis zu 145° Toluol und Homologe 5.2 pCt.,
von 200 — 270°	26.9 pCt.	}	Naphtalin u. unverändertes Petroleum,
von 270 — 340°	8.6 pCt.		

der über 340° siedende Antheil wurde in drei Theilen aufgefangen:

		}	Petroleum 9,3 pCt.,
a) 12 pCt.			Phenanthren rohes 2.7 pCt.,
			- 1) reines 0.76 pCt.,
		}	Petroleum 5.2 pCt.,
b) 7.5 pCt.			Anthracen rohes 2.4 pCt..
			- 2) reines 0.8 pCt.,
		}	Petroleum 6.04 pCt.,
c) 8 pCt.			Anthracen rohes 1.94 pCt.,
			- reines 1.5 pCt.;

in der Retorte blieben zurück $\frac{20.6 \text{ pCt.}}{97.5 \text{ pCt.}}$.

Wurde in grösserem Maasstabe gearbeitet, so erhielt man von diesem Theere ungefähr 40 pCt. des angewandten Petroleums.

In den von der Retorte entfernten Vorlagen, und hauptsächlich im Kühler verdichtete sich eine leicht bewegliche, röthliche Flüssigkeit mit dem spec. Gew. 0.904. Dieselbe begann bei 73° C. zu sieden und bestand hauptsächlich aus Benzol, Toluol, Xylol, Cumol und Naphtalin, höhere Produkte enthält sie fast gar nicht.

Ferner leitete ich Petroleum-Rückstände durch eine glühende, eiserne Röhre, dessen Durchmesser 2 Zoll und deren Länge 4 Fuss betrug. Angefüllt war dieselbe mit Holzkohle. Die Zersetzung ging besser von statten, wenn der Durchmesser der Röhre kleiner war, und nur 1 Zoll betrug. Aus 100 Gr. der Petroleum-Rückstände mit dem spec. Gew. 0.87 wurden erhalten bei einem Röhren-Durchmesser von 2 Zoll 23.9 Gr. Theer vom spec. Gew. 0.88 und 30.1 Liter eines Gases, das mit russender Flamme brannte, von 1 Zoll 46.4 Gr. Theer vom spec. Gew. 0.89 und 59 Liter Gas.

Ohne Kohle ging die Zersetzung schlechter von statten, die Röhre wurde durch sich niederschlagende Kohle verstopft, wobei bemerkt werden konnte, dass die Zersetzung anfang gut von sich zu gehen,

1) Fittig und Ostermayer. Ann. Chem. und Pharm. 166, 368.

2) Luck. Zeitschr. f. Annal. Chem. Bd. 12, p. 474.

wenn das Innere der Röhre sich mit einer Kohlschicht bedeckt hatte. Die Zersetzung findet gleichmässiger statt und die Ausbeute an Theer ist grösser, wenn die Röhre mit platinirter Kohle angefüllt wird, man erhält dann aus 100 Gr. der Petroleum-Rückstände (vom spec. Gew. 0.87) an Theer 66.6 Gr. vom spec. Gew. 0.89 und 75.2 Liter eines Gases, das beim Brennen nicht russt.

Die von mir benutzten Petroleum-Rückstände bestanden der Analyse nach aus 14.09 pCt. H und 85.6 pCt.; eine andere Analyse ergab 14.06 pCt. H und 85.9 pCt. C. Beim Durchleiten eines solchen Petroleums durch eine Röhre mit platinirter Kohle erhielt ich einen Theer, der aus 12.47 pCt. H und 87.5 pCt. C bestand. War die Röhre mit gewöhnlicher Holzkohle gefüllt, so gab die Analyse 13.2 pCt. H und 85.32 pCt. C. Es wird folglich die Frage, welcher Stoff am besten zur Zersetzung geeignet, leicht entschieden. Der Stoff muss die Eigenschaft haben, mittelst seiner Oberfläche die Gase zu absorbiren, und je grösser diese Absorptions-Fähigkeit ist, desto vollständiger geht die Zersetzung vor sich und desto grösser ist die Ausbeute. Jedenfalls muss man der Holzkohle oder im Allgemeinen einer porösen Kohle den Vorzug geben. Es ist auch ganz einerlei, ob die Retorte mit Kohle oder mit Bimstein, der mit einem Anflug von feinvertheilter Kohle bedeckt ist, angefüllt wird.

Bei Versuchen in kleinem Maassstabe, wenn das Petroleum durch eine enge Röhre geleitet wurde, erhielt ich keine festen Kohlenwasserstoffe, die ganze Masse des Theeres bestand aus Benzol, Toluol, Xylol und Cumol, mit einer sehr unbedeutenden Beimengung von Amylen, Hexylen und Heptylen. Die Ursache davon liegt natürlich in dem Umstande, dass die Dämpfe eine verhältnissmässig dünne Kohlschicht zu durchstreichen hatten. Hierin stimmen meine Beobachtungen mit den Angaben von Liebermann und Burg überein. Bemerkenswerth ist, dass nur beim Arbeiten in grossem Maassstabe, ausser den flüssigen Kohlenwasserstoffen, auch festes Naphtalin und Anthracen erhalten werden, was natürlich von der Grösse der Kohlschicht abhängt, welche die Petroleumdämpfe zu durchstreichen haben. Je grösser diese Schicht ist, desto mehr feste Kohlenwasserstoffe werden gebildet.

Es wäre noch hinzuzufügen, dass ausser Petroleum und Braunkohlentheer, unter diesen Bedingungen auch die Produkte der trockenen Destillation des (natürlichen) Asphalts, der harzigen Schiefer, die letzten Rückstände von der Destillation des Petroleums, u. s. w. sich in aromatische Kohlenwasserstoffe zersetzen. Leitet man dagegen durch eine glühende, mit Kohlen gefüllte Röhre, Benzol, Toluol u. s. w., so erleiden dieselben keine Veränderung und werden unverändert wiedergewonnen.

St. Petersburg, 1./13. Mai 1878.

Chem. Laborat. d. technolog. Institutes.