

11) Bei den angestellten Versuchen ist der Einfluss der Temperatur jedenfalls sehr complicirter Art. Da bei der Verbrennungstemperatur meist ein Theil der Kohlensäure und des Wasserdampfes dissociirt ist, so kann sich diejenige Zusammensetzung der Gasmischung, welche nach der Abkühlung gefunden wird, erst bei sinkender Temperatur endgültig herstellen, und während die Temperatur sinkt, ändern sich wieder die Bedingungen des Gleichgewichtes. Jene Zusammensetzung wird deshalb einem Gleichgewicht entsprechen für einen unbekanntem Mittelwerth zwischen der Verbrennungstemperatur, die mit der Zusammensetzung der Gasmischung vor der Verbrennung wechselt, und der überall gleichen unteren Temperaturgrenze, bei welcher eben noch gegenseitige Einwirkung der betheiligten Gase möglich ist. Man kann darnach aus den Versuchen die Art des Zusammenhanges zwischen dem Affinitätscoefficienten und der Temperatur nicht näher bestimmen. Theoretische Betrachtungen verlangen, dass der Affinitätscoefficient mit steigender Temperatur zunehmen soll. Die Beobachtung bestätigt dies jedoch nur bei Versuchen mit niedrigeren Verbrennungstemperaturen. Wahrscheinlich greift bei höheren Verbrennungstemperaturen die Dissociation störend ein.

12) Die Zahlenwerthe des Affinitätscoefficienten, welche sich bei den früheren Versuchen zwischen 4 und 7 etwa bewegten, können nach den neuen Versuchen für niedrige Temperaturen noch beträchtlich kleiner werden, für die niedrigsten sogar kleiner als 1. Dies bedeutet, dass, umgekehrt wie bei hohen Temperaturen, die Affinität des Sauerstoffs zu Kohlenoxyd grösser ist als zu Wasserstoff. Es erinnert diese Thatsache daran, dass nach E. v. Meyer¹⁾ bei der durch Platinmohr vermittelten, langsamen Verbrennung bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls relativ mehr Kohlenoxyd verbrennt als Wasserstoff.

Heidelberg, im Januar 1879.

21. E. Lippmann und J. Hawliczek: Ueber das Eikosylen²⁾, ein Derivat des Braunkohlenparaffins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Handelsakademie.]

(Eingegangen am 27. December; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Untersuchungen von Hofstädter³⁾, Philipuzzi⁴⁾ und Anderen über Paraffine verschiedenen Ursprungs ergaben, dass diese complexe Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe darstellen. Ein Paraffin von bestimmtem Schmelzpunkte konnte leicht durch fractionirte

¹⁾ J. pr. Ch. [2], 13, 151.

²⁾ Die erste Mittheilung hierüber wurde im März v. J. in einem versiegelten Schreiben der kais. Akad. der Wissensch. übergeben.

³⁾ Wien. Akad. Ber. 13.

⁴⁾ Wien. Akad. Ber. 17.

Krystallisation in Portionen von verschiedenem Schmelzpunkte zerlegt werden. Die Richtigkeit dieser Thatsache konnten wir ebenfalls im Laufe dieser Untersuchung constatiren. Man war verschiedener Ansicht über die Constitution dieser Kohlenwasserstoffe. Schrötter, Dumas etc. hielten die Paraffine für Gemenge von Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n}$, während Anderson¹⁾ der Ansicht war, es wären Gemenge von $C_n H_{2n}$ und $C_n H_{2n+2}$; Reichenbach²⁾ nahm an, es gäbe nur eine Sorte von Paraffin, und die Eigenschaften desselben würden durch nicht zu beseitigende Verunreinigungen modificirt.

Thorpe und Young³⁾ ist es 1871 durch Vereinigung von Wärme und Druck gelungen, festes Paraffin in Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ zu spalten.

Bolley hat vor längerer Zeit durch Chloriren von Bonner Paraffin Derivate dargestellt $C_5 H_9 Cl$, $C_5 H_8 Cl_2$ etc., welche zur Formel $C_5 H_{10}$ führen. Abgesehen von der geringen Reinheit der Chloride war a priori das geringe Molekulargewicht unwahrscheinlich. Eine Wiederaufnahme der Versuche, durch Einwirkung von Chlor auf Paraffin gechlornte Derivate darzustellen, erschien um so wünschenswerther, als hierdurch das Molekulargewicht eines der Paraffine bestimmt werden könnte.

Bevor wir jedoch hier auf die Details der Untersuchung weiter eingehen, wird es nützlich sein, zu constatiren, dass beinahe sämtliche im Handel vorkommende Paraffine sauerstoffhaltig sind. Ozokeritparaffin von Wagemann (Schmelzp. $63^\circ C.$), welches wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt war, zeigte folgende Zusammensetzung: C 84.48, H 14.30.

Zur Entziehung des Sauerstoffes wurde dasselbe mit Natrium im zugeschmolzenen Rohre bei $250^\circ C.$ erhitzt. Das dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte Paraffin erwies sich jetzt als sauerstofffrei:

	I.	II.	III.
C	85.14	85.56	85.62
H	14.62	14.23	14.25
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99.76	99.79	99.87.

Bevor wir das aus der Fabrik von E. Müller in Halle bezogene Material (Braunkohlenparaffin) weiter verarbeiteten, wurde es wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei zeigte der im Lösungsmittel unlösliche Theil den Schmelzpunkt $37^\circ C.$ Durch wiederholte Behandlung mit Natrium in der Wärme wurde Sauerstoff entzogen, der Schmelzpunkt nicht geändert.

0.2036 g Substanz gaben 0.6368 g CO_2 und 0.2690 g H_2O , entsprechend 85.30 pCt. C und 14.68 pCt. H.

¹⁾ Jahresber. 1857.

²⁾ J. pr. Chemie 73.

³⁾ Diese Berichte V.

Chlorirung: Die Gewichtsverhältnisse, welche von Phosphor-pentachlorid und Paraffin angewendet wurden, waren 2 Theile Phosphor-pentachlorid und 1 Theil Paraffin. Paraffin und Phosphor-pentachlorid können nicht auf 215° C. erhitzt werden, ohne dass Verkohlungs-eintritt. Anfangs, als mit zugeschmolzenem Rohre gearbeitet wurde, verdünnte man das Paraffin mit Tetrachlorkohlenstoff, setzte die nöthige Menge Chlorphosphor hinzu und erhitzte einige Zeit auf die oben angegebene Temperatur. Das Paraffin löst sich im Tetrachlorkohlenstoff. Das Phosphor-pentachlorid spaltet sich in Phosphor-trichlorid und Chlor. Beim Oeffnen der Röhren war stets starker Druck von Salzsäuregas vorhanden.

Um jedoch grössere Mengen Paraffin verarbeiten zu können, wurde ein Ballon mit sehr weitem, aber kurzem Hals mit einem dreifach durch-bohrten Kork versehen. Durch die weite Bohrung mündete eine weite Glasröhre, welche durch einen weiten Kautschukschlauch mit einem Kolben, in welchem sich Phosphor-pentachlorid in abgewogener Menge befand, in Verbindung stand.

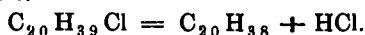
Durch die zweite Bohrung ging ein Thermometer, um die Tempe-ratur einzuhalten, endlich ermöglichte die dritte Bohrung die Verbin-dung mit einem abwärts gehenden Kühler.

Nachdem das Paraffin auf 170° C. erhitzt war, konnte leicht Phosphor-pentachlorid nach Belieben eingetragen werden. Das ent-standene Phosphor-trichlorid konnte bei dieser Anordnung leicht wieder gewonnen werden. Nur zum Schlusse einer Operation wurde auf 200° C. erhitzt. Dieser Apparat gestattet die Verarbeitung von 200 g Paraffin bei hinreichender Grösse des Ballons. Der Balloninhalt war nach Beendigung der Operation flüssig und mehr oder weniger braun gefärbt. Er wurde am Wasserbade einige Zeit noch erhitzt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, auf -15° C. abgekühlt, um etwa noch vorhandenes Paraffin herauszuschaffen, endlich durch ein auf -15° C. erkältetes Filter filtrirt. Das so gereinigte Chlorid erwies sich durch die Analysen als ein Gemenge verschiedener Chloride. Selbst im Vacuum konnte es nur unter theilweiser Salzsäureabspal-tung destillirt werden. Es konnte auf diese Weise ein bei 225—230° C. siedendes Oel erhalten werden, welches als $C_{20}H_{39}Cl$ anzusehen ist, obgleich es mit einem noch mehr Chlor enthaltenden Körper verunreinigt erscheint. Die Destillation im luftverdünnten Raume ging unter heftigem Stossen vor sich, welches weder durch Einlegen von Kohlenstäbchen, Glas, noch Platinabfällen gehoben werden konnte.

Die Analysen ergaben Folgendes:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{39}Cl$
C	75.91	—	76.31
H	11.90	—	12.40
Cl	12.58	12.57	11.28.

Dieses Chlorid war also durch Salzsäureabspaltung aus dem vorhergehenden $C_{20}H_{40}Cl_2$ entstanden. Durch Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck verlor es grösstentheils seinen Chlorgehalt in der Form von Salzsäure.



Durch wiederholtes Fractioniren und Rectificiren dieses Chlorides über Natrium konnte neben niedriger und höher siedenden Fractionen von unbestimmtem Siedepunkt eine farblose Flüssigkeit erhalten werden vom Siedepunkt $314-315^{\circ} C.$ (uncorr.), für welchen Kohlenwasserstoff ich den Namen Eikosylen ($\epsilon\iota\kappa\omicron\sigma\iota$) vorschlage. Die Analysen dieses Körpers ergaben, dass er noch sauerstoffhaltig war:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{38}$.
C	85.76	85.35	86.33
H	13.19	13.44	13.67
	98.95	98.79	100.00.

Durch wiederholtes Erhitzen mit Natrium im zugeschmolzenen Rohre konnte der Sauerstoff entzogen werden:

	Berechnet für $C_{20}H_{38}$		Gefunden	
C	86.33		86.30	86.33
H	13.67		13.35	13.43.

Eine Dichtebestimmung, ausgeführt im Piknometer bei $24^{\circ}C.$, ergab $D = 0.8181$.

Die Dampfdichtebestimmungen des Eikosylens, beim Siedepunkt des Schwefels nach der Methode von V. Meyer ausgeführt, ergaben, dass bei $440^{\circ} C.$ totale Zersetzung eintritt.

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{38}$	
	3.64		9.65	
	3.70		—	

Besondere Versuche mit mehr Substanz in evacuirten Röhren lehrten, dass bei $440^{\circ} C.$ reichliche Mengen von Grubengas und Homologen sich bilden. Da die Dampfdichte in diesem Falle keine Stütze für die Bestimmung des Molekulargewichtes bilden konnte, so wurden Brom- und Chlorderivate dargestellt, deren Analysen dann für diesen Zweck entscheidend angesehen werden mussten.

Das Eikosylen zeigt die Eigenschaften eines Olefins, verbindet sich mit Heftigkeit mit den Halogenen.

Chlorverbindung: In mit Tetrachlorkohlenstoff verdünnten Kohlenwasserstoff wurde ein sehr langsamer Chlorstrom geleitet. Das Gas wurde ohne Salzsäureentwicklung absorbiert. Nach Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs, welcher nur zur Mässigung der Einwirkung angewendet wurde, bleibt ein schweres, hellgelbes Oel zurück, welches, unter der Luftpumpe getrocknet, der Analyse unterworfen wurde:

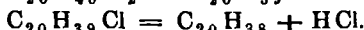
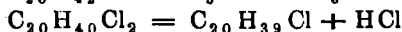
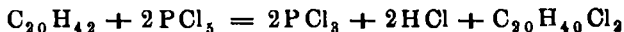
	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{38}Cl_2$	
C	68.59	68.57	68.76	
H	10.99	11.03	10.83	
Cl	20.28	20.28	20.34.	

Die Bestimmung der Dichte des Eikosylenchlorids, im Piknometer bei 24° C. ausgeführt, ergab $D = 1.013$.

Bromverbindung: Zur Darstellung der Bromverbindung wurde Brom dem mit Aether verdünnten Kohlenwasserstoff so lange zugefügt, als noch estereres verschwand. Der Aether hinterlässt, im Wasserbad verdunstet, ein gelbes, schweres Oel von der Zusammensetzung $C_{20}H_{38}Br_2$:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{38}Br_2$
C	54.92	54.40	54.79
H	8.59	8.66	8.67
Br	36.32	36.52	36.52.

Fasst man sämtliche erhaltene Resultate zusammen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass eine dem Eikosylen entsprechende Wasserstoffverbindung ($C_{20}H_{42}$ ¹⁾ mit zum Theil noch höher siedenden Kohlenwasserstoffen gemengt, das Braunkohlenparaffin zusammensetzt, und dann würde sich die Einwirkung des Phosphorpentachlorids folgendermassen erklären lassen:



Das Eikosylen wäre homolog mit dem Cetylen $C_{16}H_{30}$ ²⁾, als ein hohes Glied der Acetylenreihe anzusehen. Auch dieser letztere Kohlenwasserstoff verbindet sich mit 2 Br, anstatt mit vier.

Es war nun nicht ohne Interesse, andere Paraffine auch auf diesen Kohlenwasserstoff zu verarbeiten. Vergleichende Versuche lehrten, dass das Braunkohlenparaffin vom Schmelzpunkt 60° C. eine Menge nicht constant siedender Destillate liefert, wenn die correspondirenden Chloride wiederholt fractionirt werden. Auch ist der Siedepunkt der Destillate ein weit niedrigerer, bei 300° C. war beinahe Alles übergegangen. Günstiger gestalteten sich die Verhältnisse beim Ozokeritparaffin (Schmelzpunkt 63). Durch Erhitzen von 1 Gewichtsth. Paraffin mit 4 Gewichtsth. Phosphorpentachlorid wurden zunächst Gemenge von Chloriden erhalten und diese wieder mit Natrium fractionirt. Das so erhaltene Gemenge von Kohlenwasserstoffen gab eine zwischen 310—318 siedende Fraction, die in die Chlorverbindung $C_{20}H_{38}Cl_2$ übergeführt wurde.

Ihre Analyse bestätigte ihre Identität mit dem oben erwähnten Chlorid, woraus sich ergibt, dass der Ozokerit ähnlich dem Braunkohlenparaffin ebenfalls Eikosylen, wenn auch nur in viel geringerer Menge, liefert.

¹⁾ Anderson hat bereits, Jahrest. 1857, die Ansicht ausgesprochen, dass seinen Analysen gemäss, die englischen Paraffine als Gemenge von $C_{40}H_{82}$ ($C = 6$) mit höher siedenden Kohlenwasserstoffen zu betrachten seien.

²⁾ Chydenius, Compt. rend., B. 4.