

Untersuchungen über das Stuppfett.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt** und **M. v. Schmidt**.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1881.)

Bekanntlich findet sich bei der hüttenmännischen Verarbeitung der Quecksilbererze in den Condensationskammern ausser dem metallischen Quecksilber ein Nebenproduct, der „Stupp“, welcher selbst bereits Gegenstand ausführlicher Untersuchung¹ gewesen, und in welchem ein neuer Kohlenwasserstoff, das Idryl von dem Einen von uns entdeckt worden ist.

Der Stupp enthält noch grosse Quantitäten Quecksilber, welches zum Theil durch mechanische Behandlung daraus gewonnen wird; immerhin bleiben auch nach dieser noch 15—20 Procent davon zurück. Dieses Product wird nun zur weiteren Ausbeutung des Quecksilbers nochmals in die Muffelöfen zurückgebracht. Es finden sich dann in den Condensationsräumen ausser Quecksilber und staubförmigem Stupp auch Klumpen einer zähen, schmierigen Masse, welche den Namen „Stuppfett“ führt.

Diese Details, welche der Eine von uns aus einem Vortrage des k. k. Ministerialrathes v. Friese erfuhr, als er bereits grosse Quantitäten von Stupp zur Darstellung von Idryl in Angriff genommen hatte, veranlassten denselben, seine Aufmerksamkeit diesem Materiale zuzuwenden, weil es wegen seines geringen Quecksilbergehaltes, zum mindesten ein bequemerer Arbeiten in Aussicht stellte. Die k. k. Bergdirection in Idria, welche demselben schon wiederholt in der lebenswürdigsten Weise entgegengekommen ist, hat seinem Wunsche um Überlassung von Stuppfett durch Übersendung von 32 Kilogramm dieses interessanten Productes entsprochen, wofür ihr hiemit der aufrichtigste Dank gesagt wird.

¹ Sitzb. d. k. Akad. d. Wissenschaften LXXVI. II. Abth. Juli-Heft.

Schon nach oberflächlicher Untersuchung war zu entnehmen, dass der Stupp und das Stuppfett sich nicht nur durch die Menge der beigemengten anorganischen Stoffe unterscheiden, sondern dass auch die organischen Bestandtheile in diesen beiden, einander so nahestehenden Materialien, theilweise wenigstens, verschieden wären. Wir haben uns daher entschlossen, das Stuppfett einer gründlichen systematischen Untersuchung zu unterziehen, in der Hoffnung, vielleicht auch in diesem zu neuen Körpern zu gelangen.

Das Product, wie es uns aus Idria zukam, bestand aus schweren Klumpen von nicht genau definirbarer, bei einzelnen Stücken mehr gelber, bald auch grünlicher, bei wenigen bräunlicher Farbe. Alle hatten aber eine deutliche krystallinische Beschaffenheit und waren durch die ganze Masse von einem zähen Öle durchsetzt, dessen Quantität übrigens nicht so gross war, dass es etwa durch mechanische Mittel von dem krystallinischen Theile hätte getrennt werden können.

Beim Berühren fühlte sich die Masse fettig an und hinterliess auch auf Papier gebracht, einen durchscheinenden Fleck. Auf dem Platinbleche brannte sie unter starkem Russen mit Hinterlassung von nur sehr geringen Mengen fixen Rückstandes. Metallisches Quecksilber war mit freiem Auge in derselben nicht zu entdecken und auch beim Auflösen in Lösungsmitteln blieb ein nur geringer unlöslicher, schwarzer, pulveriger Rückstand, in dem Quecksilberkügelchen nicht zu unterscheiden waren.

Nachdem, wie bereits erwähnt, bei Verarbeitung des Stuppfettes neben dem zunächst in Aussicht genommenen Zwecke der Reindarstellung von Pyren und Idryl in grösseren Quantitäten, auch die Zusammensetzung desselben ermittelt werden sollte, haben wir, um auch die Auffindung von eventuell in sehr geringer Menge vorhandenen Verbindungen zu ermöglichen, die Bearbeitung des ganzen zur Verfügung stehenden Quantum unternommen. Wie aus Nachstebendem ersichtlich ist, wäre es auch thatsächlich kaum möglich gewesen, den einen oder anderen der aufgefundenen Stoffe bei Anwendung kleinerer Mengen an Untersuchungsmateriale von den übrigen zu trennen, nachdem von denselben in den 32 Kgrm. nur 1—2 Grm. enthalten waren.

Die erste rohe Trennung wurde dadurch ausgeführt, dass das Stuppfett mit zur vollständigen Lösung ungenügender Menge

Alkohols in Portionen zu 2 Kgrm. gekocht wurde. Das Unlösliche blieb im Kolben als schwarze, flüssige Masse zurück, von welcher die heisse, alkoholische Flüssigkeit abgegossen wurde. Dieser schwarze, geschmolzene, schwerlösliche Theil erstarrt beim Erkalten zu einer schwarzen, körnig krystallinischen Substanz, die wir als Fraction *A* bezeichnen.

Aus dem heiss abgegossenen Alkohol scheidet sich beim Kochen sehr bald eine bedeutende Quantität hellgelb gefärbter, krystallinischer Körner aus, die als Fraction *B* besprochen werden sollen, und welche weitaus die Hauptmenge des Materials ausmachen. Der von diesem abfiltrirte Alkohol wurde vollständig abdestillirt, der Rückstand enthält die Gesammtmenge der öligen Stuppfettbestandtheile als braune, dicke Flüssigkeit, aus welcher sich bei längerem Stehen noch ziemlich bedeutende Quantitäten gelber, krystallinischer Massen abscheiden, die durch Filtration an der Luftpumpe von dem Öle getrennt werden konnten. Zur vollständigen Entfernung des Öles wurde das Feste mit kaltem Alkohol in einer Reibschale verrieben, dieser abfiltrirt und das nach dem Abdestilliren rückständige Öl mit der Hauptmenge vereinigt.

Der etwa 4 Klgrm. betragende krystallinische Theil stellte sich als identisch mit *B* heraus, und wurde ganz so verarbeitet, wie bei Besprechung dieser Fraction beschrieben werden wird; den flüssigen Theil bezeichnen wir mit *C*.

Untersuchung der Fraction *A*.

Bei anhaltender Behandlung der schwarzen, krystallinischen Masse mit kochendem Alkohol ging ein bedeutender Antheil in Lösung, die alkoholische Flüssigkeit setzt beim Erkalten gelbe Krystalle ab, von denen noch mehr beim Abziehen des Alkohols erhalten werden; diese Krystallisationen wurden ganz so behandelt, wie dies später von Fraction *B* beschrieben werden soll, und zeigten sich mit dieser auch in Bezug auf ihre qualitative Zusammensetzung identisch; es soll also, trotzdem die Trennung mit denselben durchgeführt wurde, hier nicht weiter davon die Rede sein. Der vom Alkohol nicht aufgenommene Antheil stellte eine schwarze, zähflüssige Schmiere dar, welche nun mit siedendem Benzol erschöpfend behandelt wurde. Ungelöst blieb ein

schwarzes Pulver, welches nichts Organisches mehr enthielt, und dem Quecksilberkügelchen in geringer Menge beigemischt waren.

Das Gewicht dieser gesammten, von 32 Klgrm. Stuppfett stammenden mineralischen Bestandtheile betrug 150 Grm. Die Zusammensetzung derselben wurde durch die qualitative Analyse ermittelt.

In Säuren löslicher Antheil:

Quecksilber (theils regulinisch, theils in Form von Schwefelquecksilber), Eisen, Mangan, Thonerde, Kalk, Magnesia.

In Säuren unlöslicher Theil:

(2·29% des Gesamtstückstandes) Gyps und Thon.

Der Gehalt an Quecksilber (regulinisch und in Form von Schwefelquecksilber) betrug $Hg=76\cdot35\%$ des mineralischen Rückstandes.

Der niedere Procentsatz an mineralischen Stoffen, von welchen metallisches Quecksilber nur einen kleinen Bruchtheil ausmacht, dürfte die weitere hüttenmännische Verarbeitung des Stuppfettes auf Quecksilber kaum zu einer lohnenden machen.

Von der Lösung in Benzol wurde letzteres abdestillirt, wobei eine dunkelgefärbte Krystallmasse hinterblieb, aus welcher durch wiederholtes Auskochen mit grossen Mengen absoluten Alkohols eingutkrystallisirender Kohlenwasserstoff extrahirt werden konnte, während eine theerige Masse ungelöst blieb, welche um so weniger weiter berücksichtigt wurde, als ihre Menge eine geringe war.

Der so gewonnene rohe Kohlenwasserstoff wurde durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff, Umkrystallisiren aus Benzol und schliesslich durch Sublimation gereinigt.

Der Schmelzpunkt der weissen Blättchen lag bei 248° und konnte durch weitere Krystallisation oder Sublimation nicht höher erhalten werden. Die Analyse führte zur Formel $C_{18}H_{12}$.

0·2000 Grm. Substanz gaben 0·6940 Grm. Kohlensäure und 0·0965 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet für $C_{18}H_{12}$</u>
C . . . 94·64	94·73
H . . . 5·36	5·27

Auch die Dampfdichte, nach V. Meyer im Bleibade ausgeführt, wies auf dieselbe Molecularformel hin.

0.0835 Grm. Substanz lieferten bei $t=21.5^\circ$ und $B=766.7$ Mm.:

$V=9.5$; woraus sich ableitet:

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{12}$
D. . . . 7.54	7.89

Bei Oxydation einer kleinen Quantität dieses Kohlenwasserstoffes entstand ein rothes Oxydationsproduct, welches die für Chrysochinon charakteristische kornblumenblaue Färbung seiner Lösung in concentrirter SO_4H_2 lieferte, so dass wir wohl berechtigt sind, diesen Kohlenwasserstoff als Chrysen anzusprechen, wofür auch die analytischen Daten sprechen.

Im Stupp hat seinerzeit ¹ der Eine von uns einen hochschmelzenden Kohlenwasserstoff aufgefunden, dessen procentische Zusammensetzung ebenfalls mit jener des Chrysens zusammenfiel. Damals ausgeführte Versuche, dessen Dampfdichte zu bestimmen, misslangen in Folge Zersetzung der Substanz; auch war der Schmelzpunkt höher liegend bei 254° beobachtet worden.

Es konnte daher nicht entschieden werden, ob der damals aufgefundene Körper Chrysen war.

Wir sind jetzt geneigt, diese Frage dahin zu entscheiden, dass der seinerzeit im Stupp gefundene Körper von Chrysen verschieden gewesen sei. Unmittelbar nach dem Erscheinen der ersten Arbeit über Idryl gelang es nämlich Knecht ² anstandslos nach V. Meyer's Methode im Schwefeldampf unter Anwendung Wood'scher Legirung die Dampfdichte des Chrysens zu bestimmen, bei welcher Operation der bei 254° schmelzende Kohlenwasserstoff aus Stupp bei mehreren Versuchen Resultate lieferte, die eine stattgefundene Zersetzung ausser allen Zweifel stellten. Auch nach der Luftverdrängungsmethode lässt sich die Dichte des Chrysens leicht bestimmen, wie dies schon früher V. Meyer, ³ neuerdings wir nachgewiesen haben.

Bemerkenswerth ist übrigens, dass wir einen Körper, dem die an dem Kohlenwasserstoff aus Stupp beobachteten Eigenschaften zukämen, im Stuppfett nicht aufgefunden haben, trotzdem wir um so viel grössere Quantitäten des letzteren verarbeitet haben. Der Grund hiefür liegt wahrscheinlich darin, dass

¹ L. c.

² Ber. d. d. chem. Ges. X. pag. 2073.

³ Ebendasselbst, XI. pag. 2259.

die geringe Menge dieses im Stupp vorkommenden Kohlenwasserstoffs bei der hohen Temperatur, der er bei der nochmaligen Verarbeitung des Stupp im Muffelofen ausgesetzt wird, zerfällt.

Untersuchung der Fraction B.

Dieses Kohlenwasserstoffgemenge entsprach, wie aus Folgendem ersichtlich, im Wesentlichen der Natur und dem Mischungsverhältnisse seiner Bestandtheile nach, jenen Stuppextracten, welche bereits vor längerer Zeit von dem Einen von uns untersucht worden sind. Die Trennungsmethode war wie die damals angewandte auf die verschiedene Löslichkeit der Pikrinsäureverbindungen in Alkohol beruhend.

Wir beschränken uns auf die Angabe, dass wir dieses Gemenge in Portionen à 1 Klgrm. in siedendem Alkohol auflösten, und diese Lösung mit einer alkoholischen Auflösung von je 1·2 Klgrm. Pikrinsäure, ebenfalls in der Siedehitze, zusammenbrachten, den sofort ausgeschiedenen Niederschlag durch Filtration durch grobe Leinwand und Pressen in einer Schraubenpresse von der Flüssigkeit trennten, aus welcher sich inzwischen wieder Pikrinsäureverbindungen abschieden, die wieder abfiltrirt wurden, und dies so lange fortsetzten, bis sich die Flüssigkeit ganz abgekühlt hatte und nichts mehr absetzte. Es wurde dann etwa die Hälfte des Alkohols abdestillirt, das nach dem Abkühlen Auskrystallisirende wieder entfernt, und je zwei Filtrate von zwei Portione. Dann vereinigt, von denen wieder die Hälfte des Alkohols abdestillirt wurde. In dieser Weise wurde mit der ganzen Masse verfahren und aus jeder Portion 4—5 Fractionen von Pikrinsäureverbindungen erhalten, deren Schmelzpunkt um so höher lag, je schwerer löslich dieselben waren. Die Verbindungen von gleichem Schmelzpunkt wurden immer vereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt bis die Temperatur, bei welcher Schmelzung eintrat, sich nicht mehr änderte.

Diese in wenigen Zeilen beschriebene Trennung war eine ungemein zeitraubende und mühevollen Arbeit. Wir haben weit über tausend Fractionen in Händen gehabt und auf ihre Schmelztemperatur untersucht. Wir können auch nicht unterlassen, an dieser Stelle zu erwähnen, dass wir in diesem Theile der Untersuchung, welcher auch noch die weitere Unannehmlichkeit

mit sich brachte, dass wir durch viele Monate mit grossen Quantitäten Pikrinsäure operiren mussten, mit anerkanntem Eifer durch Herrn Stud. chem. V. Tedeschi unterstützt wurden.

Es wurden schliesslich drei reine Pikrinsäureverbindungen erhalten, welche durch Ammoniak zerlegt wurden; die dadurch erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden einer weiteren Reinigung behufs Analyse unterzogen.

Die schwerstlösliche Pikrinsäureverbindung hatte den der Pyrenverbindung eigenthümlichen Schmelzpunkt 222° ; der aus derselben durch Kochen mit Ammoniak leicht zu erhaltende Kohlenwasserstoff hatte als Rohproduct den Schmelzpunkt 146° , wie er seinerzeit von dem Einen von uns für Pyren beobachtet worden ist. Inzwischen fanden Fittig und Hintz,¹ dass dieses höher (bei 148 bis 149°) schmelze, und wir können dies nach unseren neuen Bestimmungen des aus grossen Quantitäten Alkohols umkrystallisirten und sublimirten Pyrens nicht nur bestätigen, sondern anführen, dass er bei 149 bis 150° liege.

Bei der Analyse gaben:

0.1760 Grm. Substanz 0.6120 Grm. Kohlensäure und 0.0811 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}$
C	94.83	95.05
H	5.12	4.95

Die zweite isolirte Pikrinsäureverbindung verflüssigte sich bei 185° , der ihr zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff bei 110° . Er hatte, aus Alkohol umkrystallisirt, die dem Idryl eigenthümliche Krystallform, schöne, lange Nadeln. Auch seine Zusammensetzung entsprach jener für diesen Kohlenwasserstoff von dem Einen von uns ermittelten.

0.3082 Grm. Substanz gaben 1.0679 Grm. Kohlensäure und 0.1387 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{10}$
C	94.50	90.73
H	5.00	5.27

¹ Ber. d. d. chem. Ges. X. pag. 2143.

Als dritte reine Verbindung wurde eine bei 144° schmelzende erhalten, deren Kohlenwasserstoff nahezu die Hälfte des ganzen Stuppfettes betrug. Dieser schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 100° und hat die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Phenanthrens.

0.2376 Grm. Substanz gaben 0.8202 Grm. Kohlensäure und 0.1233 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet für $C_{14}H_{10}$</u>
C 94.15	94.38
H 5.77	5.62

Den unterhalb 144° schmelzenden Pikrinsäureverbindungen waren, wenn auch in geringer Menge, weisse Blättchen von mit Pikrinsäure nicht verbundenen Kohlenwasserstoffen beigemischt; auch haftete, namentlich den leichter löslichen, deutlich Diphenylgeruch an, die allerletzten Fraktionen enthielten überdies auch noch flüssige Bestandtheile, welche sich aus dem ganzen Materiale hier angesammelt hatten, und welche ihnen eine etwas schmierige Consistenz verliehen.

Es wurden diese Fractionen zunächst unter Zusatz von noch etwas Pikrinsäure mit zur Lösung genügenden Mengen Alkohols aufgeköcht, worauf der Schmelzpunkt des zuerst beim Abkühlen herausfallenden, auf die Gegenwart der zuletzt besprochenen Kohlenwasserstoffe schliessen liess. Die so successive gewonnenen Partien wurden mit jenen von gleichem Schmelzpunkt aus der Hauptmasse von *B* vereinigt. Immerhin blieb noch eine nicht unbedeutliche Quantität von Pikrinsäureverbindungen, deren Schmelzpunkt zwischen 87° und 120° lag, und welche durch Krystallisation nicht reiner zu werden schienen, ausserdem noch leichter schmelzbare, schmierige Antheile, welche weiter unten besprochen werden sollen. Sie wurden daher mit Ammoniak zerlegt und die Kohlenwasserstoffe für sich destillirt.

Beim Versuch, jetzt wieder Pikrate daraus darzustellen, zeigte sich, dass dieselben sich beim Umkrystallisiren leicht zerlegen. Es gelang hingegen durch Pressen der Kohlenwasserstoffe zwischen Fliesspapier und öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol weisse, bei 210° schmelzende Blättchen zu isoliren,

welche nach einmaliger Sublimation bei 213° flüssig wurden. Bei Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entstand ein bei 270° schmelzendes Chinon, welches durch SO_4H_2 in eine Sulfosäure umgewandelt wurde, deren Kalischmelze die alizarinblaue Färbung hatte.

Es war dieser Kohlenwasserstoff also, wie auch dessen Analyse beweist, Anthracen.

0·1435 Grm. Substanz gaben 0·4956 Grm. Kohlensäure und 0·0748 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$
C . . .	94·19	94·38
H . . .	5·79	5·62

Die Mutterlaugen enthielten noch Phenanthren und Diphenyl, welches an seinem Geruche erkannt wurde. Diese kleine Quantität wurde mit dem oben erwähnten leichtest löslichen, etwas schmierigen und dunkel gefärbten Antheile der Fraction *B* vereinigt und das Ganze in einer grossen Retorte mit Wasserdämpfen destillirt. Es geschah dies in der Erwartung, dass auf diese Weise das sich mit Pikrinsäure nicht verbindende Diphenyl zum grössten Theile übergetrieben werden könne, bevor die Pikrinsäureverbindungen der anderen Kohlenwasserstoffe durch die Wasserdämpfe zersetzt würden. Es gelang in der That, so eine kleine Quantität Diphenyl zu erhalten, welche mit jener vereinigt wurde, die später aus dem flüssigen Antheil des Stuppfettes abgesondert wurde.

Die in der Retorte zurückbleibende, beinahe schwarze Masse wurde nun mit Ammoniak versetzt und abermals mit gespanntem Wasserdampf destillirt, was hiebei übergang, wurde als Phenanthren erkannt. Der Retortenrückstand wurde von der wässrigen Lösung abgehoben und für sich destillirt. Das Destillat wurde abermals mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung aufgeköcht. Es schied sich aus der Lösung neben festen Pikrinsäureverbindungen ein rothes Öl aus, welches durch Absaugen entfernt wurde, die Pikrinsäureverbindungen wurden scharf gepresst, wiederholt umkrystallisirt und lieferten, so behandelt, nach dem Zerlegen mit Ammoniak eine weitere Menge Phenanthren.

Das rothe Öl wurde ebenfalls durch Ammoniak von Pikrinsäure befreit. Es erstarrt nach einiger Zeit zum Theile; das Flüssige wurde mit der Hauptmasse der flüssigen Producte vereinigt, während das Feste nach entsprechender Reinigung die Eigenschaften des Anthracens hatte.

Untersuchung des flüssigen Theiles C.

Dieser 7—8 Liter betragende Theil, ein braunes, dickflüssiges Öl, wurde zunächst aus einer grossen Kupferretorte destillirt. Die Flüssigkeit fängt bei 200° an überzugehen. Das erste Destillat (α), welches in dem Intervall 200—260° übergeht, erstarrt grösstentheils nach dem Erkalten zu einer weissen, krystallinischen Masse; von 260—300° geht ein hellgelbes Öl (β) über, welches erst nach längerem Stehen bei Winterkälte eine geringe Menge krystallinischer Körner ausscheidet; von 300 bis 350° erhält man wieder zum grössten Theile krystallinisches Destillat (γ), und über der Thermometergrenze destillirt, ein theilweise erstarrendes, gelb gefärbtes Öl (δ), während in der Retorte eine relativ geringe Menge schwarzen, pechartigen Rückstandes zurückbleibt, der nicht weiter berücksichtigt wurde.

Diese Destillate waren in Schalen aufgefangen worden, welche über Nacht bei Winterkälte in Schnee gekühlt blieben, um möglichst viel der in den Ölen aufgelösten festen Substanzen zur Ausscheidung zu bringen. Diese wurden dann möglichst rasch durch eine Saugpumpe vom Flüssigen getrennt und zwischen Fliesspapier in einer Schraubenpresse gepresst. Diejenigen der erhaltenen Öle, deren Siedepunkt unter 360° lag, wurden vereinigt, für sich nochmal destillirt, wobei wieder Destillate erhalten wurden, welche theilweise erstarrten; das Feste wurde abermals durch Filtration vom Flüssigen getrennt und mit den correspondirenden Fractionen der ersten Destillation vereinigt; diese Behandlung wurde sehr häufig wiederholt, bis das gesammte noch flüssige Product, soferne es unter 360° überging, nur mehr etwas über 300 Kubikcentimeter betrug.

Die aus den Fractionen (α) isolirten Krystalle wurden geschmolzen und nach dem Erstarren nochmals gepresst, wobei wieder etwas Flüssiges erhalten wurde, welches mit der Hauptmasse vereinigt wurde. Der Presskuchen, zweimal aus Alkohol

unkrystallisirt, wonach der Schmelzpunkt constant bei 79° blieb. Dieser, sowie Geruch und Aussehen, leichte Sublimirbarkeit und der Schmelzpunkt der beim Vermischen gesättigter alkoholischer Lösung mit Pikrinsäurelösung entstehenden gelben Nadeln der Pikrinsäureverbindung (149°), liessen diesen Kohlenwasserstoff leicht als Naphtalin erkennen. Hiemit stimmen auch die analytischen Beobachtungen.

0·2577 Grm. Substanz gaben 0·8875 Grm. Kohlensäure und 0·1561 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₈
C	93·90	93·75
H	6·74	6·25

Die Dampfdichte wurde nach der Quecksilberverdrängungsmethode bestimmt.

Angewandte Substanz	= 0·0520
Angewandtes Quecksilber	= 1008·5
Ausgeflossenes Quecksilber	= 255·4
Anfangstemperatur des Quecksilbers	= 21°
Temperatur des Bades	= 246°
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	= 102 Mm.
Barometerstand	= 757 Mm.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₈
D =	4·33	4·43

β. Die aus diesen Destillaten (260—300°) erhaltenen festen Substanzen hatten deutlichen Diphenylgeruch, waren aber leicht als nicht rein zu erkennen, nachdem sie theilweise Pikrinsäureverbindungen lieferten, die der fractionirten Krystallisation unterworfen, Productegaben, von denen die schwerstlöslichen bei 140°, die leichtest löslichen bei 100° schmolzen. Durch fortgesetzte fractionirte Krystallisation, Absubliren des Diphenyls am Wasserbade auf grossen Uhrgläsern und unter Trichtern konnte einerseits Diphenyl als Sublimat, andererseits reine Naphtalinpikrinsäure (Schmelzpunkt 149°) erhalten werden. Ausserdem wurde noch eine bei weiterem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht mehr verändernde Substanz erhalten, welche bei 93°

flüssig wurde und citronengelbe, compacte Krystalle darstellte. Die Fractionen, deren Schmelzpunkte zwischen 90° und 149° lagen, wurden vorläufig bei Seite gestellt und später mit correspondirenden des flüssigen Theiles von β vereinigt.

Aus den Mutterlaugen wurden noch grössere Mengen Diphenyls durch entsprechende Behandlung rein erhalten. Schmelzpunkt 70° .

0·2438 Grm. Substanz gaben 0·8345 Grm. Kohlensäure und 0·1468 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}$
C . . .	93·39	93·51
H . . .	6·69	6·49

Die von den krystallinischen Ausscheidungen von β getrennten Öle wurden nun einer systematischen, fractionirten Destillation unterworfen, und hiebei die Vorlage jedesmal gewechselt, wenn das Thermometer um 5 Grade gestiegen war. Der erste Tropfen ging bei 220° über. Das über 300° bis 350° Destillirende wurde mit (γ), die geringe Quantität des Rückstandes mit (δ) vereinigt. Beim Abkühlen war in jedem Destillat eine mehr oder weniger bedeutende Menge erstarrt. Es wurde nun das Feste überall entfernt und das Flüssige jeder Fraction, von der niedersten anfangend, wieder fractionirt, wobei wieder theilweise erstarrende Destillate übergingen. Als diese Operation etwa 30mal wiederholt wurde, war die Quantität des Flüssigen auf ein sehr geringes Quantum reducirt. Ein längeres Stehenbleiben des Thermometers war nie beobachtet worden, die Temperatur stieg bei jeder Destillation beinahe stetig. Bei Prüfung der Destillate stellte sich heraus, dass auch eine vollständige Trennung der hier vorhandenen Substanzen nicht durchgeführt sei, und es wurde daher abermals zur weiteren Reinigung die Darstellung der Pikrinsäureverbindung unternommen.

Es wurden die aus β erhaltenen 43 festen und flüssigen Fractionen einzeln in Alkohol aufgelöst und mit der entsprechenden Menge heisser, alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Aus den ersten festen Fractionen (220 — 245°) konnte nach mehrmaligem Umkrystallisiren leicht Naphthalinpikrinsäure identificirt

werden, während noch leichter schmelzbare Krystallisationen mit solchen von gleichem Schmelzpunkt aus höher siedenden Partien vereinigt wurden. Die festen Fractionen von 245—260° ergaben hauptsächlich Diphenyl, welches nach bereits oben beschriebener Art gereinigt wurde; in dem bei 260—280° Übergangenen wurde in grösserer Menge jene auch schon erwähnte Verbindung vom Schmelzpunkt 93° vorherrschend neben wenig Diphenyl gefunden.

Die kleine Menge, welche zwischen 280—300° übergegangen war, ergab etwas Phenanthrenpikrinsäure und Diphenyl, welches am Geruche erkannt werden konnte, überdies noch wenig von dem bei 94° schmelzenden Körper und eine kleine Quantität einer Pikrinsäureverbindung, welche constant bei 156° schmolz.

Überblicken wir die Ergebnisse der Behandlung mit Pikrinsäure bei dem Flüssigen, so kommen wir zu folgenden Resultaten:

Die am leichtesten flüchtigen Fractionen 220—245° gaben jede beim Vermischen ihrer alkoholischen Lösung, selbst wenn diese siedend und verdünnt waren, sofort einen sehr hellgelben pulverigen Niederschlag, welcher sich durch seine ungemein grosse Schwerlöslichkeit in Alkohol und seine äusseren Eigenschaften, von allen anderen bisher vorgekommenen Pikrinsäurefällungen unterschied. Da der Schmelzpunkt aller dieser Niederschläge nahezu derselbe, um 190° liegend, war, wurden diese vereinigt aus Benzol umkrystallisirt, wobei der Schmelzpunkt der in hellgelben, feinen Nadeln anschliessenden Substanz auf 194° stieg. Aus den Filtraten gewinnt man Nadeln von bei 130° bis 150° schmelzenden Verbindungen, aus denen durch sehr häufiges Umkrystallisiren Substanzen von constantem Schmelzpunkt in geringer Menge isolirt wurden, und zwar eine bei 149° (Naphtalinpikrinsäure), eine zweite bei 119° und eine bei 99° schmelzende.

Aus den zwischen 246° und 300° siedenden flüssigen Partien wurden wieder kleine Quantitäten von allen in der niederer siedenden Fraction gefundenen Substanzen durch sehr häufige fractionirte Krystallisation abgeschieden, mit Ausnahme jener bei 194° schmelzenden. Überdies war hier Naphtalinpikrinsäure in sehr geringer Menge vorhanden.

Ausser jenen bereits besprochenen Substanzen sind demnach in der Fraction β des flüssigen Antheiles noch eine Reihe von Substanzen gefunden worden, deren Natur erst zu ermitteln war, und zwar:

1. Gelbe, in derben Krystallen auftretende Pikrinsäureverbindungen vom Schmelzpunkt 93° .
2. In orangerothem Nadeln auftretende, bei 156° schmelzende Pikrinsäureverbindung.
3. Schwerlösliche, in hellgelben Nadeln aus Benzol erhaltene, bei 194° schmelzende Pikrinsäureverbindung.
4. Gelbe, bei 119° und
5. Gelbe, bei 99° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Verbindung.

1. Die gesammten bei 93° schmelzenden Fractionen wurden nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch der Schmelzpunkt auf 94° stieg. Bei weiterer Krystallisation blieb er unverändert und die successive herausfallenden Krystalle wurden sämmtlich bei derselben Temperatur flüssig, so dass der Körper als vollkommen rein angesehen werden konnte.

Die Pikrinsäureverbindung wurde nun mit Ammoniak zerlegt, mit heissem Wasser, unter welchem die abgeschiedene Verbindung schmilzt, wiederholt gewaschen und destillirt; es ging das Ganze bei $280\text{--}283^\circ$ (uncorrigirt, über. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt die Substanz grosse, weisse Blättchen von angenehm aromatischem, an Diphenyl erinnernden Geruche dar, die bei $80\text{--}81^\circ$ schmelzen. Dieser Körper, welchen wir für einen Kohlenwasserstoff hielten, gab bei der Analyse Zahlen, welche bewiesen, dass er Sauerstoff enthält.

I. $0\cdot2031$ Grm. Substanz gaben $0\cdot6350$ Grm. Kohlensäure und $0\cdot0900$ Grm. Wasser.

II. $0\cdot2597$ Grm. Substanz gaben $0\cdot8131$ Grm. Kohlensäure und $0\cdot1147$ Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	
I	II
C. $85\cdot27$	$85\cdot38$
H $4\cdot92$	$4\cdot91$

Diese Zahlen führen zur einfachsten Formel $C_{12}H_8O$, welche verlangt:

Berechnet für $C_{12}H_8O$	
C . . .	85·71
H . . .	4·76
O . . .	9·52

Diese Formel ist aber die des zuerst von Lesimple,¹ dann von Hofmeister² und zuletzt von Gräbe³ nach verschiedenen Methoden dargestellten Diphenylenoxyds. Bei Vergleichung der Eigenschaften unserer Substanz mit jener des Diphenylenoxyds fand sich auch eine solche Übereinstimmung derselben, dass nicht mehr daran zu zweifeln war, wir hätten es wirklich mit diesem Körper zu thun. Auffallend war nur der Umstand, dass wir diese sauerstoffhaltige Substanz als Additionsproduct mit Pikrinsäure erhalten hatten, da man damals nicht wusste, dass das Diphenylenoxyd, welches zur Zeit, als wir diese Versuche ausführten, der einzige bekannte Vertreter dieser Gruppe von Körpern war, sich mit Pikrinsäure verbinde. Wir stellten uns daher nach der Methode von Gräbe durch Destillation von Phenol mit Bleioxyd, reines Diphenylenoxyd dar, welches mit demselben Thermometer gemessen, gleichen Siede- und Schmelzpunkt hatte, wie das aus Stuppfett erhaltene, und welches auch eine bei 94° schmelzende, in gelben Krystallen anschliessende Pikrinsäureverbindung lieferte. Bemerken wollen wir hier, dass die Ausbeute an Diphenylenoxyd, die wir bei der allerdings nur einmal ausgeführten Darstellung hatten, eine viel bessere war, als von Gräbe angegeben wird, wir erhielten nämlich aus 100 Grm. Phenol 9·5 Grm. Diphenylenoxyd, während Gräbe „nie mehr wie im Maximum 3—4 %“ gewinnen konnte.

Seither sind übrigens von Gräbe und Knecht,⁴ dann von Knecht und Unzeitig⁵ und v. Arx⁶ mehrere in diese Körper-

¹ Ann. d. Chem. u. Pharm. 138, pag. 375.

² Ebendasselbst, 159, pag. 211.

³ Ebendasselbst, 174, pag. 190.

⁴ Ann. d. Chem. u. Ph. 202, pag. 1.

⁵ Ber. d. d. chem. Ges. XIII, pag. 1724.

⁶ Ebendasselbst, XIII, pag. 1716.

gruppe gehörende Substanzen entdeckt, und auch deren Pikrinsäureverbindungen dargestellt worden, so dass die Fähigkeit, sich additionell mit Pikrinsäure zu vereinigen, ihnen gerade so eigenthümlich zu sein scheint, wie den meisten aromatischen Kohlenwasserstoffen. Während aber von diesen neuen Substanzen angegeben wird, dass sich je ein Molekül derselben mit zwei Molekülen Pikrinsäure verbinde, geschieht dies, wie aus nachstehender Analyse hervorgeht beim Diphenylenoxyd nach gleichen Molekülen. 0·16246 Grm. Substanz gaben 0·6778 Grm. Diphenylenoxyd und 1·0156 Grm. pikrinsaures Ammoniak.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8O + C_6H_2(NO_2)_3OH$
Diphenylenoxyd.	41·72	42·32
Pikrinsäure.	58·19	57·68

2. Nachdem von dieser Verbindung nur sehr kleine Mengen, etwa zwei Gramm vorhanden waren, musste auf ein weiteres Umkrystallisiren verzichtet und sofort die Spaltung durch Ammoniak herbeigeführt werden. Der abgeschiedene Kohlenwasserstoff krystallisirte aus Alkohol sofort in vier bis fünf Centimeter langen, schönen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 94° lag; da er sich beim abermaligen Umkrystallisiren nicht änderte, konnte die Substanz analysirt, und deren Dampfdichte bestimmt werden.

I. 0·2343 Grm. Substanz gaben 0·8022 Grm. Kohlensäure und 0·1364 Grm. Wasser.

II. 0·2330 Grm. Substanz gaben 0·7982 Grm. Kohlensäure und 0·1352 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{10}$
	I	II	
C . . .	93·37	93·55	93·51
H . . .	6·47	6·45	6·49

Wie aus den, neben die gefundenen Zahlen gesetzten berechneten ersichtlich, entspricht die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffes der Formel $C_{12}H_{10}$ sehr genau, und die Dampfdichten beweisen dass durch sie auch dessen Moleculargrösse ausgedrückt wird.

I. 0·1142 Grm. Substanz gaben bei $t=20^\circ$ und $B=743\cdot2$ Mm.
 $V=18\cdot4$ Cc.

II. 0·0434 Grm. Substanz gaben bei $t=17\cdot5^\circ$ und $B=748\cdot6$ Mm.
 $V=6\cdot8$ Cc.

Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{10}$
I	II	
D. . . . 5·37	5·44	5·33

Es sind bisher nur zwei Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{12}H_{10}$ bekannt, Diphenyl und Acenaphten. Nach dem bisher Mitgetheilten war ersteres in diesem Falle ausgeschlossen. Vergleicht man aber die Eigenschaften des letzteren mit jenen unseres Körpers, so findet sich eine sehr nahe Übereinstimmung soferne man auf die zuletzt durch Behr und van Dorp¹ ausgeführten Untersuchungen Rücksicht nimmt, welche insoferne grösseres Vertrauen verdienen, wie die früher von Berthelot² und Gräbe³ publicirten, als die Versuche mit grösseren Mengen angestellt worden sind. Diese Übereinstimmung erstreckt sich auf alle Angaben mit Ausnahme des Schmelzpunktes der Pikrinsäureverbindung, welchen wir bei 154° , Behr und van Dorp bei 160° — 161° bestimmt hatten. Als wir aber die kleine, von den Analysen erübrigte Quantität des Kohlenwasserstoffes wieder in Pikrat verwandelten und dessen Schmelzpunkt beobachteten, fanden wir ebenfalls 160° , können also behaupten, der zuletzt besprochene Körper sei Acenaphten.

3. Diese Verbindung zeigte die auffallende Erscheinung, dass sie mit wässerigem Ammoniak oder Kali zerlegt, eine Lösung des pikrinsauren Salzes lieferte, die ganz klar blieb.

Der Geruch, welcher bei Anwendung von Kali aber auftrat, erinnerte so sehr an denjenigen des Chinolins, dass hiedurch ein Fingerzeig gegeben war, der zur Identificirung der Substanz führen konnte. Die geringe Menge, welche wir von diesem Körper isoliren konnten, liess es rathsam erscheinen, durch Vergleich der Schmelzpunkte der Pikrate verschiedener Basen der Pyridin- und Chinolinreihe mit jenem unseres Körpers einen Anhaltspunkt zur

¹ Ann. d. Chem. u. Ph. 172, pag. 263.

² Ebendasselbst, Suppl. 5, pag. 372.

³ Ebendasselbst, 163, pag. 363.

Beurtheilung der Natur desselben zu gewinnen, nachdem ja der Geruch dieser Körper ein sehr ähnlicher ist.

Wir haben daher zunächst aus Chinolin, welches wir aus Cinchoninsäure durch Destillation mit Kalk darstellten, und welches wir in bekannter Weise reinigten, die Pikrinsäureverbindung dargestellt, und fanden deren Schmelzpunkt bei 203° liegend. Ausserdem haben wir denselben Versuch mit Skraup's synthetischem Chinolin¹ ausgeführt, dessen Pikrat ebenfalls bei 203° flüssig wird. Beide Pikrate fallen beim Vermischen der alkoholischen Lösungen ganz so wie es bei unserer Verbindung der Fall gewesen, als hellgelbes Pulver heraus, welches beim Umkrystallisiren aus Benzol in Form von feinen, hellgelben Nadeln auskrystallisirt. Die nahe Übereinstimmung der Schmelzpunkte machte es daher schon wahrscheinlich, dass unsere Base aus dem Stuppfett wirklich Chinolin sei.

Das Pikrat wurde nun mit Ätzkali versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Es ging eine milchig trübe, deutlich nach Chinolin riechende Flüssigkeit über, die auf Zusatz von Salzsäure klar wurde; die salzsaure Lösung lieferte, auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft, sehr bald ein in Nadeln krystallisirendes Salz. Dieses wurde in ziemlich starker Salzsäure aufgelöst und mit Platinchlorid versetzt, die Flüssigkeit zur Auflösung des entstandenen gelben Niederschlages gekocht und dann im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk stehen gelassen. Es krystallisiren bald schöne Nadeln des Platindoppelsalzes heraus, die abfiltrirt mit wenig Wasser gewaschen und zwischen Papier gepresst wurden.

0·3546 Grm. Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0·4642 Grm. Chlorsilber und 0·1057 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(\text{C}_9\text{H}_7\text{NHCl}) + \text{PtCl}_4$
Cl. .	32·26	32·77
Pt. .	29·75	29·44

¹ Die Herren Dr. Weidel und Dr. Skraup hatten die Freundlichkeit uns die zu diesen Versuchen nöthigen Quantitäten Cinchoninsäure und Chinolin zur Verfügung zu stellen.

0·6763 Grm. lufttrockenen Salzes verloren bei 100° getrocknet
0·0339 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $2(\text{C}_9\text{H}_7\text{NHCl}) + \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
H ₂ O . . 5·01	5·09

Unser Platindoppelsalz krystallisirt demnach unter den gegebenen Umständen mit zwei Molekülen Krystallwasser. Diese Beobachtung steht im Widerspruche mit den bisherigen Angaben über den Krystallwassergehalt des Chinolin-Platinchlorid-Doppelsalzes. Während von dem Wassergehalt dieses Salzes in früheren Arbeiten überhaupt nicht die Rede ist, gibt Baeyer¹ an, es krystallisire mit Einem Molekül Wasser.

Diese Verschiedenheit ist vielleicht dadurch veranlasst, dass Baeyer das Salz aus Wasser, wir aus viel Salzsäure enthaltendem Wasser umkrystallisirten, und ist deshalb um so weniger an die Identität des Chinolins aus Stuppfett mit dem, anderer Provenienz zu zweife'n, als es gelungen ist, von dem aus dem Platindoppelsalz durch Destillation über Kalk bei möglichst niedriger Temperatur erhaltenen Chinolin, ein Pikrat darzustellen, welches bei 203°, also genau bei derselben Temperatur schmolz, wie jenes aus Cinchoninsäure-Chinolin und aus synthetischem Chinolin. Trotzdem hatten wir die Absicht den Wassergehalt, der Platindoppelsalze dieser Chinoline zu controliren, deren Ausführung aber durch die Mittheilung Dr. Skraup's überflüssig wurde, er habe diese Salze immer nur mit zwei Molekülen Krystallwasser zu beobachten Gelegenheit gehabt.

4. Die bei 119° schmelzende Pikrinsäureverbindung wurde mit NH₃ zerlegt und mit Wasserdämpfen destillirt, es geht mit denselben ein farbloses Öl über (etwa 2 CC.), welches abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und für sich destillirt wurde, wobei der Siedepunkt 230—231° beobachtet wurde. In einer Kältemischung blieb die farblose Flüssigkeit vollkommen klar.

0·2146 Grm. Substanz gaben 0·7304 Grm. Kohlensäure und
0·1402 Grm. Wasser.

¹ Ber. d. d. chem. Ges. XII, pag. 1322.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}$
C...	92·82	92·96
H..	7·25	7·04

Die Dampfdichte führte zur Molecularformel: $C_{11}H_{10}$.

0·0455 Grm. Substanz gaben bei $t = 22\cdot5^\circ$ und $B = 749\cdot5^{\text{mm}}$
 $V = 8\cdot0$ Cc.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}$
D=..	4·91	4·91

Es ist dieser flüssige Kohlenwasserstoff also das Methyl-
 naphtalin, welches Fittig und Remsen¹ synthetisch dargestellt
 haben und als dessen Siedepunkt $231\text{—}232^\circ$ fanden, während
 Ciamician,² der dasselbe aus den Destillationsproducten der
 Abietinsäure über Zinkstaub rein darstellte, den Schmelzpunkt
 seiner Pikrinsäureverbindung bei $116\text{—}117^\circ$ beobachtete.

5. Von dieser Verbindung war leider nur eine sehr geringe
 Menge vorhanden, auch ihr lag ein flüssiger Kohlenwasserstoff
 zu Grunde, dessen Siedepunkt nicht genau bestimmt werden
 konnte, aber jedenfalls zwischen $252\text{—}260^\circ$ lag. Nach Fittig
 und Remsen³ siedet Äthylnaphtalin constant bei $251\text{—}252^\circ$,
 nach Carnelutti⁴ bei $257\text{—}259\cdot5^\circ$ (Quecksilberfaden ganz im
 Dampf).

Der Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung liegt nach
 diesem Forscher bei 98° , während wir 99° ablasen. Es ist also
 wohl sicher, dass wir es mit dem Äthylnaphtalin zu thun hatten,
 eine Ansicht, die wir leider nicht durch analytische Belege
 stützen können, nachdem selbst die kleine Quantität, die wir
 besaßen, durch einen Unfall verloren ging.

Die Fraction (γ) des flüssigen Theiles vom Stuppfett enthielt
 nichts, was nicht schon in früher besprochenen Partien vorge-
 kommen wäre; vorherrschend war in derselben Phenanthren.

¹ Ann. d. Chem. u. Pharm. 155, pag. 114.

² Ber. d. d. chem. G. XI, pag. 272.

³ Ann. d. Chem. u. Pharm. 155, pag. 119.

⁴ Ber. d. d. chem. Ges. XIII, pag. 1671.

Das mit (δ) bezeichnete, über 360° destillirende Öl wurde zunächst mit Wasserdampf abgeblasen, wobei eine geringe Menge unter 360° siedender Öle abgetrieben werden konnte, die mit den entsprechenden Destillaten aus β verarbeitet worden sind. Der Rückstand wurde sehr häufig destillirt, wobei im Destillate jedesmal ein theilweises Erstarren erfolgte. Die festen Partien waren Gemenge von Pyren, Idryl und Phenanthren, die wie gewöhnlich in Pikrinsäureverbindungen verwandelt und durch fractionirte Krystallisation dieser aus Alkohol getrennt wurden. So oft auch die Destillation des Öles noch vorgenommen wurde, so war es doch nicht zu erreichen, dadurch entweder nur Flüssiges oder nur Festes zu erhalten. Es wurde daher mit dem auf etwa 120 CC. reducirten Öle versucht, durch Oxydation einen Aufschluss über die Natur der neben den bekannten gelösten, festen Kohlenwasserstoffen vorhandenen flüssigen Körper zu erhalten. Diese Versuche führten zu keinem brauchbaren Resultate, nachdem immer nur schmierige, rothe Oxydationsproducte erhalten wurden, aus denen keine reinen Verbindungen darstellbar waren.

Wir sind daher nicht in der Lage, über den hier in geringer Menge vorliegenden, flüssigen Körper weitere Aufklärung zu geben.

Als Bestandtheile des Stuppfettes wurden demnach festgestellt:

Chrysen	0·1	Acenaphten	0·003
Pyren	20·	Naphtalin	3
Idryl	12·	Methylnaphtalin ..	0·005
Anthracen	0·1	Äthylnaphtalin ...	0·003
Phenantren	45·	Diphenylenoxyd ..	0·3
Diphenyl	0·5	Chinolin	0·003
Mineralische Bestandtheile 0·5.			

Die neben diese Körper gesetzten Zahlen sollen eine Vorstellung von dem relativen Mengenverhältnisse geben und bedeuten Procente; selbstverständlich können sie aber nur annähernde Werthe sein, da ja die Trennungen unmöglich bis auf das Äusserste durchgeführt werden konnten und schliesslich doch noch gewisse Mengen von Gemischen übrigbleiben. Bei

Aufstellung dieser Zahlen musste also vielfach die Schätzung an die Stelle der Wägung treten. Immerhin glauben wir doch durch Aufführung derselben zur Vervollständigung der Kenntniss des Stuppfettes beizutragen.

Die Entstehung des Stuppfettes, obwohl nicht unter ganz gleichen Bedingungen wie jene des Steinkohlentheers stattfindend, ist doch im gewissen Sinne derselben vergleichbar, da in beiden Fällen trockene Destillation von organischen Substanzen hiezu Veranlassung gibt. Es ist daher einigermaßen auffallend, dass obwohl die bei Destillation der Quecksilbererze, aus den in denselben enthaltenen bituminösen Stoffen entstehenden Körper, der Mehrzahl nach schon im Steinkohlentheere gefunden wurden, doch die relativen Mengen derselben durchaus verschieden sind, so dass gerade jene Körper die in den meisten Steinkohlentheeren nur in sehr geringer Menge vorkommen, wie Pyren, Phenantren, hier vorherrschend sind. Es lässt dieses jedenfalls auf eine eigenthümliche Constitution dieser bituminösen Substanzen schliessen. Bemerkenswerth ist ferner das Vorkommen von Diphenylenoxyd, welches bisher nur auf synthetischem Wege dargestellt worden ist, um so mehr als keine Spur von Phenol oder anderen sauerstoffhaltigen Substanzen aufgefunden wurde. Eigenthümlich ist ferner auch, dass Chinolin als einziger basischer Körper auftritt, da es sonst in Producten der trockenen Destillation immer neben anderen Verbindungen der Pyridin- und Chinolinreihe, und neben Anilin und dessen Homologen aufzutreten pflegt.

Nicht unerwähnt soll bleiben, dass auch nicht die geringste Spur Idrialin im Stuppfett entdeckt werden konnte.

Schliesslich möchten wir noch die Ansicht aussprechen, dass das Stuppfett wohl auch in Zukunft eine technische Bedeutung kaum erlangen dürfte, da selbst, wenn, wie dies ja leicht stattfinden könnte, Phenantren oder Pyren in der Farbenindustrie Verwendung finden sollte, die beschränkte Production des Stuppfettes dessen Verarbeitung im kleinen Massstabe nicht mit Vortheil gestatten würde.