

In derselben Weise wurde das Anilin im Kreosotöl des Handels nachgewiesen. Das Phenyl-azo- $\beta$ -naphtol schmolz bei 126°, die reducirende Spaltung ergab die Base mit ihren charakteristischen Reactionen.

$C_{16}H_{12}N_2O$  Berechnet N 11,3 Gefunden 11,5; 11,4 Proc.

Oben wurde mehrfach die Isolirung des Naphtalins mit Pikrinsäure erwähnt. Es seien noch einige Beobachtungen angeführt, welche bei Übertragung dieser Methode auf eine bestimmte Theerfraction angestellt wurden. Im Jahre 1876 hat Burg<sup>1)</sup> hochsiedende Theeröle mit Pikrinsäure versetzt, aus dem Pikrat Halogenverbindungen hergestellt und daraus durch Zinkstaubdestillation einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_{18}H_{12}$  erhalten. Heusler<sup>2)</sup> hat 1892 Naphtalin mit Pikrinsäure aus Solaröl isolirt. Beide Substanzen neben Chrysen<sup>3)</sup> und Picen<sup>4)</sup> sind die einzigen krystallisirenden aromatischen Kohlenwasserstoffe geblieben, welche wir als Bestandtheile des Braunkohlentheers kennen, während vom Steinkohlentheer eine grosse Anzahl bekannt geworden ist. Einige Versuche zeigten nun, dass aus allen Fractionen von 200° bis 450° aromatische Kohlenwasserstoffe sich mit Pikrinsäure isoliren liessen, welche jedoch ölig blieben; auch die beim Kochpunkt des Anthracens übergehenden Antheile waren nicht zum Krystallisiren zu bringen. Eine Ausnahme machte die Fraction um 300°. Das aus der Verbindung mit Pikrinsäure erhaltene Öl erstarrte und das gesuchte Acenaphten schien gefunden, krystallisirt es doch aus einer Steinkohlentheerfraction um 300° beim Erkalten aus. Die Untersuchung zeigte aber, dass ein bisher unbekannter Kohlenwasserstoff vorlag. Zur Darstellung fängt man von einer Blase des Grossbetriebes, in welcher paraffinarmes Pressöl destillirt wird, eine mittlere Fraction auf und destillirt sie zwei- oder dreimal, bis 80 Proc. laut Siedeanalyse von 290° bis 320° übergehen. 4,5 l einer solcher Fraction wurden auf 100° erwärmt und 350 g Pikrinsäure darin aufgelöst, die auskrystallisirenden rothen Nadeln wurden abfiltrirt, durch dreimaliges Anrühren mit Gasolin und Wiederabfiltriren gewaschen. Das Waschen des Pikrates ist zur guten Krystallisation des Kohlenwasserstoffs erforderlich. Das staubtrockne krystallinische Pulver wurde mit 4 l Wasser und 150 cc Ammoniak zum Sieden erhitzt, das Gemisch heiss im Scheidetrichter geschieden: die

Hauptmenge des ölförmigen Kohlenwasserstoffs kann unten abgelassen werden, das übrige wird abfiltrirt. Die wässrige Ammonipikratlösung liefert die Hälfte der angewandten Pikrinsäure wieder zurück; das ölige Gemisch wird ausgeäthert. Das Öl erstarrt nach dem Verjagen des Äthers zu einem Kuchen. 4,5 l der Fraction lieferten 21 g auf Thon abgepresste Krystalle, rund 0,5 Proc.

Der Kohlenwasserstoff schmilzt bei 117° und destillirt bei 300° bis 303°, das Destillat erstarrt sofort zu einer harten Masse von schwach naphtalinartigem Geruch. Er sublimirt bei Wasserbadtemperatur langsam in glänzenden Nadeln, schmilzt nicht auf kochendem Wasser, sondern sublimirt mit den Wasserdämpfen. Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Aceton, Photogen sind gute Lösungsmittel, Alkohol und Eisessig liefern beim Erkalten lange, bündelförmige Nadeln von seidenartigem Glanz, ohne Fluorescenz. Der Kohlenwasserstoff ist vollkommen gesättigt und beständig gegen Permanganat. Die Analyse stimmt auf die Formel  $C_{16}H_{18}$ .

$C_{16}H_{18}$  Berechnet C 91,35 H 8,65 Proc.  
Gefunden - 91,16, 91,20 - 8,86, 9,00 -

Das Pikrat entsteht beim Vermischen alkoholischer Lösungen der beiden Bestandtheile und krystallisirt aus Alkohol in rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 154°.

$C_{22}H_{21}N_3O_7$  Berechnet N 9,6 Gefunden 10,0 Proc.

Der Dinitrokörper krystallisirt aus Eisessig, ein Bromderivat ist aus Benzol in farblosen glänzenden Nadeln zu erhalten.

Der Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 117° kommt im Gelböl, Rothöl, Fettöl und Paraffinöl des Handels vor und dürfte auch im Steinkohlentheer enthalten sein. Die weitere Untersuchung wird darüber Aufschluss bringen.

### Über eine neue Methode zur Bestimmung der Erstarrungstemperatur.

Aus dem chemischen Laboratorium der Fabriken „A. M. Shukoff“ St. Petersburg.

Mitgetheilt von

Dr. A. A. Shukoff.

In No. 16 d. Z. macht Eg. v. Boyen auf die Unzuverlässigkeit der Angaben über Schmelz- bez. Erstarrungstemperatur aufmerksam. Auf dem III. Internationalen Congress für angewandte Chemie habe ich diese Frage ausführlich behandelt, besonders was die Bestimmung des Talgtiters anbelangt, und sei hier auf den Artikel in der „Chem. Revue“ 1899, 11 verwiesen; die von mir empfohlene

<sup>1)</sup> Ber. 9, 1207.  
<sup>2)</sup> Ber. 25, 1635.  
<sup>3)</sup> Ber. 12, 1889.  
<sup>4)</sup> Ber. 13, 1834.

Methode wurde in unserem Laboratorium in verschiedenen Richtungen geprüft und nicht nur zur Bestimmung des Talgtiters (200 bis 300 jährlich) angewandt, sondern auch zur Bestimmung der Erstarrungstemperatur aller möglichen Körper mit Erfolg benutzt.

Der Apparat<sup>1)</sup> ist eine Abänderung des zu kryoskopischen Bestimmungen benutzten Eykmann'schen; er besteht aus einem 3 cm weiten und 11 cm hohen cylindrischem Gefäss, das in ein anderes, 5 cm weites eingeschmolzen ist; zwischen beiden Gefässen ist eine Crooke'sche Leere hergestellt, so dass das innere Gefäss vom sogenannten Dewar'schen Vacuummantel umschlossen ist.

Die Bestimmung wird derart vorgenommen, dass das innere Gefäss mit der klar geschmolzenen Substanz beschickt wird und mittels eines Korkstopfens ein in  $\frac{1}{5}^{\circ}$  getheiltes Thermometer in der Mitte des Gefässes befestigt wird; etwa  $5^{\circ}$  oberhalb der erwarteten Erstarrungstemperatur fängt man an, den Apparat stark und regelmässig von oben nach unten zu schütteln und hört mit dem Schütteln erst dann auf, wenn der Inhalt deutlich trüb und undurchsichtig geworden ist; je nach der Substanz bleibt die Temperatur beim Erstarren längere Zeit constant (z. B. Paraffin) oder sie fängt an zu steigen und erreicht ein Maximum, wo sie wiederum einige Zeit constant bleibt; das Steigen der Temperatur ist sehr verschieden und kann bei einigen Fetten bis zu  $5^{\circ}$  betragen, ist man in Bezug auf die Höhe des erwarteten Erstarrungspunktes unsicher, so kann man einen Vorversuch ausführen, indem man mit dem Schütteln bis zum Erscheinen der ersten Krystalle wartet, man wiederholt dann den Versuch, wie oben beschrieben.

In der folgenden Tabelle sind einige von uns gemachte Bestimmungen zusammengestellt. Besonders ist auf die sonst sehr schwierig und ungenau bestimmbaren Erstarrungstemperaturen für niedrig schmelzende Fette (Cacaoöl, Cocosöl) sowie von Gemischen von Ölsäure und Stearinsäure; diese Bestimmungen sind theilweise durch das Eintauchen des Apparates in kaltes Wasser, theilweise an kühlen Tagen im Freien ausgeführt.

Die Bestimmungen der Erstarrungstemperatur des Paraffins, sowie Mischungen von Paraffin und Mineralölen lassen sich auch sehr scharf durchführen; überhaupt scheint dieser Apparat ganz allgemein, besonders in schwierigen Fällen mit Erfolg anwendbar zu sein.

<sup>1)</sup> Zu beziehen von Franz Hugershoff Leipzig. Abbild. nächstes Heft.

Tabelle.

Hammeltalg, Titer 48,5	43,2
Cacaobutter	26,2
Cocosöl	22,6; 22,7
Fettsäuren aus Cottonöl	33,0
- - Sesamöl	23,4
- - Rapsöl	16,5
Oleinsäure (Saponificat)	9,0
- + 1 Proc. Stearin ( $51^{\circ}$ )	10,6
- + 3 - - -	13,1
- + 5 - - -	15,2
Paraffin schottisch 118 bis 120 F.	50,4; 50,4; 50,4
Ceresin	68,0
Schuppenparaffin galizisch	47,0
- + 10 Proc. Spindelöl	45,8
- + 40 - - -	39,8
- + 63 - - -	34,8
Phenol (käufliches)	40,1
Diphenylamin	52,7; 52,7

St. Petersburg, Mai 1899.

## Über Lagerungsverluste und Selbstentzündung von Steinkohlen.

Von

Ferd. Fischer.<sup>1)</sup>

Schon Plinius erwähnt die Selbstentzündung organischer Stoffe. Im Anfang des 18. Jahrh. tauchte die sonderbare Ansicht auf, dass bei lebenden Menschen die Selbstentzündung und Selbstverbrennung vorkommen könne. Erst den Ausführungen Liebig's<sup>2)</sup>, besonders seiner ausführlichen Abhandlung von 1850<sup>3)</sup> gelang es, diesen Aberglauben allmählich zu beseitigen.

Bekannt ist die Selbstentzündung organischer Stoffe, wie Heu, Kleie, Putzwohle u. dgl., ferner dass manche Steinkohlen beim Lagern an Werth verlieren (bes. Verkokung und Gasausbeute) oder auch sich selbst entzünden<sup>4)</sup>. Nach dem Berichte einer englischen Commission von 1877 verunglückten 1874 von 4485 Schiffen mit Kohlen nach Asien, Afrika und Amerika 60 Schiffe durch Selbstentzündung; von 77 Schiffen mit über 2000 t Ladung verunglückten 7 durch Selbstentzündung<sup>5)</sup>. Nach der von der deutschen Spediteur- und Rhedereizeitung geführten Statistik haben in den Jahren 1889 bis

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung in Königshütte.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. u. Ph. (1844) 50, 331.

<sup>3)</sup> J. v. Liebig: Reden und Abhandlungen (Leipzig, 1874) S. 83 bis 114.

<sup>4)</sup> Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe S. 584; W. Döring, Feuer im Schiff, (Hamburg 1888); H. Walter, Schiffbruch im indischen Ocean (Leipzig, 1892); L. Häpke, Selbstentzündung von Schiffsladungen u. dgl. 2. Aufl. (Bremen 1893); Steinkohlenladungen in Kauffahrteischiffen, bearbeitet im Auftrage des Reichsamts des Innern (Berlin 1889).

<sup>5)</sup> Vgl. Z. Bergh. 1877, 303.