

Ueber künstliches und mineralisches Paraffin ; von *P. Gotthard Hofstädter.*

Schon oft sind wissenschaftliche Entdeckungen gemacht worden, welche erst lange nachher eine Anwendung im Leben oder in der Industrie gefunden haben. Mit dem Paraffin scheint es fast ebenso zu gehen. Reichenbach hat vor einer Reihe von Jahren dasselbe gefunden, es aus den verschiedensten organischen Substanzen, auch aus Steinkohlen durch trockene Destillation erhalten und schon damals auf die vortrefflichen Eigenschaften dieses Körpers aufmerksam gemacht, welche eine vielseitige Anwendung erlaubten, wenn es gelänge, gröfsere Mengen davon auf wohlfeile Art zu gewinnen.

Seither wurden von Zeit zu Zeit in der Moldau, in Galizien, in Niederösterreich, in Frankreich, England und an andern Orten paraffinartige Materien in der Erde gefunden. Diese wurden von verschiedenen Chemikern und Mineralogen gewöhnlich unter dem Namen : Erdwachs, Ozokerit oder fossiles Paraffin zusammengefaßt, untersucht und beschrieben.

Zuerst machte darauf aufmerksam Meyer in der Naturforscher-Versammlung in Breslau 1833. Seine Substanz stammte aus Slanik im Packauer Districte in der Moldau. Glocker gab ihr zuerst den Namen Ozokerit oder Erdwachs. Magnus *) untersuchte ein Stück dieses Ozokerits von Meyer, fand seine Zusammensetzung identisch mit der des ölbildenden Gases, oder, was dasselbe ist, mit Paraffin, und überzeugte sich, dafs er trotz seiner anscheinenden Gleichförmigkeit ein Gemenge mehrerer Substanzen seyn müsse.

Schrötter **) untersuchte ebenfalls diesen Ozokerit

*) Ann. de Chim. et Phys. LV, 217.

**) Baumgartner's Zeitschrift f. Physik u. verwandte Wissenschaften, IV. Bd. 2. Heft, 173.

und fand dieselbe Zusammensetzung wie Magnus. Schrötter's Substanz schmolz bei der Temperatur des Waxes (also 62 bis 63° C.), hatte ein spec. Gewicht von 0,953, den Kochpunkt von 210° C.

Malaguti *) untersuchte den Ozokerit von Zietrisika, fand wieder die Zusammensetzung gleich der des ölbildenden Gases, trennte denselben durch Auflösen in Alkohol in Portionen von einem Schmelzpunkte von 75 bis 90° C. und des spec. Gewichtes von 0,845 bis 0,957. Er beobachtete, daß Salpetersäure darauf reagire, indem sich beim Sieden rothe Dämpfe entwickeln, sagt jedoch, daß das Wachs kaum eine Veränderung dadurch erleide. Malaguti macht ganz richtig die Bemerkung, daß der Ozokerit ein Gemenge verschiedener Substanzen sey von ungleicher Löslichkeit in Alkohol, aber gleicher Zusammensetzung, welches jedenfalls von Paraffin verschieden und vielfacher Anwendung fähig sey. Laurent untersuchte eine ähnliche Substanz aus dem bituminösen Schiefer aus Autun, welche aber einen Schmelzpunkt von 33° C. hatte. Walter **) untersuchte ein fossiles Wachs von Trouskawiez in Galizien; es schmolz bei 59° C., hatte einen Kochpunkt über 300° C. und eine Zusammensetzung wie die vorhergehenden. Er hielt es für wirkliches Paraffin.

Die fossilen krystallisirten Körper, welche unter den verschiedenen Namen: Scheererit, Hartit, Idrialit, Hatchetin, Middletonit etc. bekannt und untersucht wurden, gehören wohl nicht hierher, weil sie außer ihren abweichenden Eigenschaften auch eine von der des ölbildenden Gases verschiedene Zusammensetzung haben.

Im Herbste vor zwei Jahren übergab Herr Seybel dem Prof. Redtenbacher eine krystallinische, angeblich paraffin-

*) Ann. de Chim. et Phys. LXIII, 390.

**) Ann. de Chim. et Phys. 1840, LXXV, 214.

artige Substanz zur Untersuchung, welche in der Nähe von Bonn nebst flüssigen Oelen durch Destillation eines bituminösen Schiefers gewonnen wurde. Dieselbe wurde durch Pressen, Auflösen in Schwefelsäure, Abscheiden mit Wasser gereinigt und zeigte nebst ihren paraffinartigen Eigenschaften einen Schmelzpunkt von 55° C. Es ist bekannt, daß diese Substanz nun bei Bonn fabrikmäßig im Großen gewonnen, geprefst, mit Wasserdampf destillirt, zur Erzeugung von Lichtern verwendet wird. Die nachfolgenden Versuche wurden mit der ursprünglichen Substanz vorgenommen, welche nicht in der Fabrik gereinigt, sondern sich aus dem Destillate des bituminösen Schiefers abschied und, wie oben bemerkt, durch Pressen, mit Schwefelsäure und Wasser gereinigt war. Im vorigen Sommer erhielt Prof. Redtenbacher von seinem Freunde R. A. Smith in Manchester Nachricht, daß dort Hr. Young ebenfalls durch Destillation von Steinkohlen bei mäßiger Temperatur Paraffin gewinne und ein Patent auf diese Erzeugung zu nehmen gesonnen sey. Im Jenner laufenden Jahres überschickte Herr Robert Doms in Lemberg dem Prof. Redtenbacher ein paar Pfunde einer braunen, wachsartigen, erdwachs- oder paraffinähnlichen fossilen Substanz, welche in Borystow bei Drohobiez in Galizien vorkommt. Herr Doms schreibt darüber folgendes: „Sehr häufig in der Nähe unserer Salzformation am Rande der Karpathen kommen mächtige Thonmassen, angeschwängert mit Bergtheer, einer Lösung von Ozokerit, Paraffin, Brandharzen und Asphalt in Petrol vor. Die Gewinnung dieses Bergtheers zur späteren Darstellung des Petrols, um selbes statt des Camphins in Lampen zu verbrennen, worauf ich ein Patent für die Monarchie genommen habe, veranlafste mich, in Borystow bei Drohobiez einen Schacht abzuteufen, hoffend dieselben Verhältnisse wie in Baku am kaspischen Meere anzutreffen, wo einfache Brunnen ungeheure Mengen Naphta liefern. Wenige Spatenstiche

unter der Oberfläche fängt der bituminöse Thon an, der bei einem Schacht, den ich abteufte, in der siebenten und achten Klafter am meisten mit Bergtheer durchdrungen ist, in welcher Tiefe auch allein der Ozokerit in Ballen in den Thon eingeschlossen vorkam, und habe ich bei $\frac{3}{4}$ Cubikklafter Erdaushebung 220 Pfund rohen ausgeschmolzenen Ozokerits erhalten, während der Ihnen zukommende im ganz natürlichen Zustande ist. In den unteren Klaftern wird der Thon weniger bitumenreich und habe ich durch Bohrungen bis zur 16. Klafter noch nicht sein Liegendes erreicht.“

Das überschickte Erdwachs war weicher als Wachs, übrigens von wachsartiger Consistenz, schon für sich zwischen den Fingern leicht in jede beliebige Form knetbar und jede Art Eindruck annehmend. Farbe: dunkelschwarzbraun, an dünnen Schichten mit röthlichbraunem Lichte durchscheinend, mit schwachem Dichroismus ins Lauchgrüne, in dickeren Schichten undurchsichtig. Glanz: Fettglanz. Geruch: deutlich nach Naphta; kein Geschmack. Spec. Gewicht bei 25° C. = 0,944, Schmelzpunkt 60° C.

Da diese zwei Arten paraffinartiger Substanzen von Hrn. Seybel und Hrn. Doms in ihrer Anwendung von Wichtigkeit zu werden scheinen, so veranlafte mich Prof. Redtenbacher, dieselben in seinem Laboratorium in chemischer Beziehung näher zu untersuchen.

Da es sich vor allem um Vergleichung mit Paraffin handelte, hatte Herr v. Reichenbach die Güte, ein Stück Paraffin abzugeben, welches er aus Buchenholz dargestellt hatte. Der Schmelzpunkt desselben war 47°,5 C., das spec. Gewicht 0,862. In genügender Menge kochenden Alkohols aufgelöst, schied es sich beim Erkalten in reichlicher Menge krystallinisch ab. So wie v. Reichenbach in seiner Originalabhandlung über Paraffin schon bemerkte, lassen sich unter dem Mikroscope recht deutlich drei verschiedene Arten von

Krystallen erkennen. Sie erschienen mir als lange verfilzte Nadeln, als eckige Körner und als perlmutterglänzende Blättchen. Wenn das Paraffin nach und nach aus Alkohol krystallisirt wurde, so liefs es sich in mehrere Portionen von verschiedenem Schmelzpunkte trennen. Der im Alkohol löslichste Theil hatte einen Schmelzpunkt von 45° C., die darauf folgenden Portionen von 46°,5 bis 48° C. Daraus geht hervor, dafs das Paraffin in mehrere isomere Kohlenwasserstoffe von verschiedenem Schmelzpunkte durch Alkohol sich spalten läfst.

Auf dieselbe Weise wurde die Substanz von Bonn und die aus Galizien untersucht. Beide lösten sich bei genügender Menge Alkohols vollständig in demselben auf, nur das aus Galizien liefs eine kleine Menge Sand zurück. Beide schieden sich auf dieselbe Weise beim Erkalten der alkoholischen Lösung wie Paraffin ab und zeigten unter dem Mikroscope dieselben drei Arten von Krystallen, und zwar zuerst immer die nadelförmigen und eckigkörnigen und dann die perlmutterglänzenden Blättchen. Beide liefsen sich durch fractionirte Krystallisationen in Körper von verschiedenem Schmelzpunkte trennen, und zwar zeigte die Substanz aus Bonn in fünf verschiedenen Portionen einen Schmelzpunkt von 57 bis 61° C., die von Galizien in elf verschiedenen Portionen einen Schmelzpunkt von 60 bis 65°,5 C., nämlich :

Substanz von Bonn :

	I. Portion	II.	III.	IV.	V.
Schmelzpunkt :	57° C.	58,5	59	60	61.

Substanz aus Galizien :

	I. Portion	II.	III.	IV.	V.	VI.
Schmelzpunkt :	60° C.	60,5	61	61,5	62	63
	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	
	63,5	64	64,5	65	65°,5 C.	

Beim Verdampfen der letzten Mutterlage der galizischen Substanz blieb ein steinöartiger Körper zurück. Beide Sub-

stanzen zeigten aus Alkohol krystallisirt bei der Analyse die Zusammensetzung des ölbildenden Gases oder des Paraffin.

Und zwar gaben :

- I. Substanz aus Bonn, welche bei 61° C. schmolz, 0,320 Grm. mit Kupferoxyd und im Sauerstoffstrome verbrannt : 1,011 Grm. Kohlensäure und 0,4135 Wasser.
- II. Substanz aus Galizien, bei 61° C. schmelzend, 0,393 Grm. Substanz : 1,224 Grm. Kohlensäure und 0,5259 Wasser.
- III. Dieselbe bei 65°,5 schmelzend, 0,3281 Grm. Substanz : 1,032 Grm. Kohlensäure und 0,422 Wasser.

	berechnet		I.	II.	III.
C	6	85,71	86,16	84,94	85,78
H	1	14,29	14,36	14,87	14,29
	7	100,00.			
	Magnus	Schrötter	Malaguti	Walter	
C	85,75	86,20	85,8	86,2	85,85
H	15,15	13,79	13,7	14,1	14,28.

Den Kochpunkt dieser Substanzen untersuchte ich nicht, weil es bekannt ist, dafs die flüssigen so wie festen Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases durch die Destillation ihre Kochpunkte ändern.

Aus den vorhergehenden Versuchen geht hervor, dafs die paraffinartigen Substanzen aus Bonn und Galizien, wenn gleich in der Zusammensetzung und den sonstigen Eigenschaften mit Paraffin übereinstimmend, doch durch ihre Schmelzpunkte von demselben verschieden sind, dafs sie, sowie das Paraffin, selbst Gemenge mehrerer verschiedener isomerer Kohlenwasserstoffe, wahrscheinlich von hohen aber verschiedenen Aequivalenten sind.

Die Erfahrung, dafs die flüssigen Kohlenwasserstoffe der Fettdestillation mit concentrirter Salpetersäure sich oxydiren und flüchtige fette Säuren liefern, dafs ferner die fetten Säuren von hohem Aequivalente durch Salpetersäure Bernstein-

säure geben, veranlafsten mich, dieselbe Reaction mit dem Paraffin von Reichenbach und den Substanzen aus Bonn und Galizien vorzunehmen.

Ich habe jede der Substanzen mit einem grossen Ueberschusse von concentrirter Salpetersäure übergossen, durch mehrere Tage so lange unter Ersatz der verflüchtigten Säure mit derselben gekocht, bis jede Oelschicht verschwunden war und ein zur Probe herausgenommener Theil der Flüssigkeit mit Wasser sich kaum mehr milchig trübte. Zuletzt wurde die saure Flüssigkeit ziemlich weit eingedampft. Beim Erkalten schied sich aus allen dreien eine reichliche Krystallisation einer weissen Säure in körnigen Krystallen ab. Diese wurde aus Wasser umkrystallisirt und zeigte alle charakteristischen Eigenschaften der Bernsteinsäure.

Die Analyse des Silbersalzes gab folgende Resultate :

- 1) 0,3196 Grm. bernsteinsaures Silberoxyd aus Paraffin von Reichenbach gaben 0,208 Grm. Silber.
- 2) 0,4572 Grm. desselben Salzes gaben 0,2979 Grm. Silber.
- 3) 0,4887 Grm. desselben Salzes gaben 0,2605 Grm. Kohlensäure und 0,0543 Grm. Wasser.
- 4) 0,4852 Grm. desselben Salzes gaben 0,258 Grm. Kohlensäure und 0,0536 Grm. Wasser.
- 5) 0,389 Grm. bernsteinsaures Silberoxyd der Substanz aus Bonn gaben 0,253 Grm. Silber.
- 6) 0,7888 Grm. bernsteinsaures Silberoxyd der Substanz aus Galizien gaben 0,5127 Grm. Silber.
- 7) 0,7975 Grm. desselben Salzes gaben 0,430 Grm. Kohlensäure und 0,0918 Grm. Wasser ; somit :

			1.	2.	3.	4.	5.	6 u. 7.
C ₈	48	14,45	—	—	14,54	14,50	—	14,70
H ₈	4	1,20	—	—	1,23	1,23	—	1,28
O ₈	64	19,29	—	—	—	—	—	—
2 Ag	216	65,06	65,08	65,00	—	—	65,04	64,997

1 Aeq. bernsteins.

Silberoxyd . . 332 100,00.

Als die erste Krystallisation der Bernsteinsäure erhalten wurde, roch die Mutterlauge immer sehr stark nach Butter- und Valeriansäure. Die Menge der Substanz bei dem Reichenbach'schen Paraffin, so wie bei der aus Bonn, welche ich zur Disposition hatte, war so klein, daß ich die flüchtigen Producte nicht besonders auffing. Bei der Substanz aus Galizien unterwarf ich ein halbes Pfund der Reaction und erhielt 3 Lothe roher trockener Bernsteinsäure. Dabei fing ich auch die flüchtigen Producte besonders auf. Die gesammte überdestillirte Salpetersäure wurde zum Theile mit Kalkerde gesättigt und die flüchtigen fetten Säuren abdestillirt. Diese wurden neuerdings mit kohlensaurem Natron gesättigt und eingedampft. Die concentrirte Lösung dieser Natronsalze war gelb gefärbt, von einer kleinen Menge einer Nitroverbindung, welche sehr scharfen stechenden Geruch hatte, aber nicht in solcher Menge vorhanden war, daß sie abgeschieden und besonders untersucht werden konnte. Wurde das Natronsalz mit Schwefelsäure zerlegt, so zeigte sich das Glas mit öligen Striemen belegt, und es entstand ein sehr starker Geruch nach Buttersäure und Valeriansäure. Ich habe es für überflüssig gefunden, diese so bekannten Säuren besonders zu isoliren und einer Analyse zu unterziehen.

Eine kleine Menge, ein Quentchen, des moldauischen Ozokerits, welche ich der Güte des Hrn. Directors Partsch verdanke, wurde auf dieselbe Weise mit Salpetersäure behandelt; auch er schien im Rückstande dieselben Producte zu geben, doch war die Menge zu klein, um sichere Versuche damit anstellen zu können.

Das Paraffin von Reichenbach, die paraffinartigen Substanzen aus Bonn sowie aus Galizien geben also mit Salpetersäure dieselben Zerlegungsproducte, und zwar solche, welche den Schluß erlauben, daß ursprünglich alle diese Paraffine durch einen Reductionsprocess aus fetten Körpern entstanden

sind. v. Reichenbach theilte Prof. Redtenbacher die Beobachtung mit, dafs er durch Destillation rindenreicheren Holzes eine gröfsere Ausbeute an Paraffin erhalten zu haben glaube, wie vom blofsen Holz. Der Destillationsprocefs in einer Richtung hin, sowie der Procefs der Bildung der Steinkohlen und ähnlicher Körper ist ja doch stets ein und derselbe Reductionsprocefs.

Ueber ein eigenthümliches Verhalten albuminöser
Flüssigkeiten bei Zusatz von Salzen;
von *Rud. Virchow* *).

Bei der Frage nach der Entstehung der Wassersuchten ist schon wiederholt die Untersuchung auf gewisse Eigenthümlichkeiten des Blutes und der Transsudate geleitet worden, welche die Möglichkeit eines leichteren Austretens von Bluthbestandtheilen erklären sollten. In dem von mir herausgegebenen Handbuche der speciellen Pathologie und Therapie Bd. I, S. 195, Note 2 habe ich, bei Erörterung der mannichfachen Theorien über diesen Gegenstand, auch eine Beobachtung von Robin und Moyses angeführt, welche in dem hydropischen Eiweifs ein ganz eigenthümliches Verhalten gegen Salze constatirten.

Bernard hatte nämlich an dem pankreatischen Saft die Eigenthümlichkeit gefunden, dafs er durch Hitze, starke Säuren, Alkohol, Metallsalze coagulire, wie Eiweifslösung, während er sich in anderer Beziehung dem Käsestoff anschliesse,

*) Aus dem Archiv für patholog. Anat., Bd. VI, Heft 4, vom Verf. mitgetheilt.