

Auflösungen gefällt erscheint es in spröden, abfärbenden, dunkelblauen Massen mit Kupfer-Strich und -Glanz. Es ist geschmack- und geruchlos, nicht unzerstört destillirbar, giebt bei der Destillation Ammoniak. In Wasser ist es unlöslich, löslich aber in Säuren, und nur aus Essigsäure mit unveränderter Farbe durch Alkalien abscheidbar. Die Auflösung in Essigsäure wird durch die kleinste Spur Alkali schon blau gefärbt. — Es verbindet sich mit Thonerde und Zinnoxid, und kann auf Zeuge niedergeschlagen werden, wobei es ein Blau giebt, das durch Licht, Wasser, Seife, Ammoniak, Wein und Urin nicht geändert wird. Darauf bezieht sich der Name Pittakall (von *καλλος* schön und *πιττα* Harz). Zusammensetzung unbekannt.

Chrysen und Pyren.

Diese von *Laurent* entdeckte Körper sind Produkte der trocknen Destillation fetter, harziger Körper, so wie der Steinkohlen, und werden aus dem Theer der Leuchtgas-Fabriken durch eine neue Destillation erhalten. Die zuletzt übergehenden Produkte bestehen aus einer gelben oder röthlichen weichen Masse, und einem dicken Oele, in dem sich Kristallblättchen erkennen lassen; der Hauptbestandtheil der in dem Hals der Retorte verdichteten Masse besteht aus Chrysen, in der Vorlage befindet sich das Pyren. Beide lassen sich durch Aether trennen, indem sich das Pyren löst, während Chrysen zurückbleibt. Durch Abkühlung des Aethers, der zum Reinigen des Chrysens gedient hat, in einem Kältemischung kristallisirt das Pyren aus.

Chrysen. Formel $C_5 H_2$ (*Laurent*). In reinem Zustande gelb, pulvrig, kristallinisch, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser und Alkohol, schwerlöslich in Aether, wenig in siedendem Terpentinöl und daraus kristallisirbar.

Durch Salpetersäure, Brom und Chlor, so wie durch Schwefelsäurehydrat wird Chrysen zersetzt. Sehr kleine Quantitäten Chrysen färben Schwefelsäurehydrat in der Wärme schön grün.

Chrysen schmilzt bei $230 - 235^\circ$ und erstarrt kristallinisch nadelförmig, in höherer Temperatur ist es unter theilweiser Zersetzung flüchtig, auf glühenden Kohlen entzündlich.

Der Formel nach besitzt Chrysen die nämliche Zusammensetzung wie *Idrialene*.

Durch Behandlung mit Salpetersäure entsteht aus dem Chrysen eine gelbrothe unlösliche Verbindung (*nitrite de Chrysenase*), sie ist nach der Formel $C_{12} H_6 O_4 N_2$ zusammengesetzt; durch weitere Behandlung mit Salpetersäure entsteht ein neuer Körper, der nach der Formel $C_{24} H_{10} N_4 O_9$ zusammengesetzt ist (*Nitrite de Chrysene*).

Pyren. Formel $C_{10} H_2$ (*Laurent*). Aus Alkohol kristallisirt das Pyren in rhomboidalen microscopischen Blättchen, es ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol und Aether, aus beiden kristallisirbar, in Terpentinöl ist es leicht löslich; es schmilzt bei $170 - 180^\circ$ und gesteht zu einer im Bruch blättrig-kristallinischen Masse; destillirt in höherer Temperatur ohne Veränderung. Durch Schwefelsäure wird Pyren verkohlt. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Pyren entsteht eine Verbindung, zusammengesetzt nach der Formel $C_{15} H_{10} O_4 N_2$. (*Laurent* bezeichnet sie mit *nitrite de pyrenase*.)

Brandöl und Brandharz.

Die beschriebenen Produkte der trocknen Destillation des Holzes sind stets begleitet von flüchtigen öl- oder salbenartigen, mehr oder weniger gefärbten Substanzen, welche die Hauptmasse des sogenannten Theers ausmachen. Der Theer enthält eine beträchtliche Menge Ammoniak, von dem sich übrigens eine gewisse Menge auch an Essigsäure gebunden in der wässerigen Flüssigkeit vorfindet.

Durch wiederholte Destillation mit Wasser von den flüchtigsten ölartigen Verbindungen befreit, hinterläßt der Theer eine den Harzen ähnliche Substanz, die sich leicht mit Alkalien verbindet.

Produkte der trocknen Destillation der Braunkohle.

Unter den Produkten der Destillation der Braunkohlen verdient als das Bemerkenswerthe ein butterartiges brenzliches Oel erwähnt zu werden, von dem in der Medicin, nach den Erfahrungen von Dr. *Lucas*, gegen Gicht und Lähmung nützliche Anwendungen gemacht worden sind. Die Braunkohlen enthalten sehr ungleiche Mengen einer durch Alkohol und Aether ausziehbaren Materie, die in ihren Eigenschaften zwischen Harz und Bergtalg steht und vorzugsweise das erwähnte Destillationsprodukt zu liefern scheint. *Bley* erhielt von 36 Pfund Braunkohlen 6 Unzen brenzliches Oel von butterartiger Consistenz, graubrauner Farbe, von durchdringendem Geruch, dem ätherischen thierischen Oele ähnlich, und ein Brandharz, was dem Castoreum sehr ähnlich riecht. Die übergehende wässrige Flüssigkeit besaß eine alkalische Reaction und enthielt schwefelsaures und essigsames Ammoniak, so wie Salmiak. Nach *Bley* ist das empyreumatische Braunkohlenöl kreosothaltig, und *J. E. Simon* erhielt aus dem Braunkohlentheer durch eine neue Destillation ein flüchtiges paraffinhaltiges Oel, was in sofern sich ähnlich wie flüchtiges Bernsteinöl verhält, als es mit Salpetersäure ein harzartiges Produkt liefert, was identisch ist in allen seinen physikalischen Eigenschaften mit dem sogenannten künstlichen Moschus.

Produkte der Destillation der Steinkohlen.

Die Steinkohlen liefern bei der trocknen Destillation im Anfange derselben vorzüglich brennbare Gase, welche Gemenge sind von Sumpfgas, ölbildendem Gas, Schwefelwasserstoffgas und Wasserstoffgas. Das relative Verhältniß dieser Gase wechselt je nach der Temperatur, in welcher die Destillation vorgenommen wurde, und kann ziemlich genau durch das spezifische Gewicht derselben bemessen werden. Es ist bekannt, daß ölbildendes Gas durch eine hohe Temperatur zerlegt wird in Kohle, die sich absetzt, und in Sumpfgas, daß das Sumpfgas zuletzt unter denselben Bedingungen sich zersetzt in Kohle und Wasserstoffgas; es wird durch Schwefel, welcher in allen Steinkohlen in der Form von Schwefelkies enthalten ist, zerlegt in Kohle und Schwefelwasserstoff.

Der in den Fabriken von Leuchtgas erhaltene Theer enthält Ammoniak und eine Menge der merkwürdigsten Produkte, von denen manche stickstoffhaltig sind und den Charakter der organischen Basen besitzen. Die flüchtigen stickstofffreien Produkte sind mehrere an Flüchtigkeit ungleiche Oele, Karbolsäure, Naphtalin etc. Unter den wässrigen Produkten der Destillation verdient hier kohlen-saures Ammoniak noch besonders erwähnt zu werden.

Karbolsäure und Phenylverbindungen.

Durch Behandlung des bei der Rectification von Steinkohlentheer erhaltenen flüchtigen Oels mit Kalkmilch erhielt *Runge* eine in Wasser lösliche Verbindung, aus der sich durch Zusatz von Säuren ein ölartiger Körper abschied, welcher die Eigenschaft besaß, mit allen Basen salzartige Verbindungen zu bilden; er ist von ihm unter dem Namen *Karbolsäure* beschrieben worden. *Laurent* erhielt den nämlichen Körper durch Behandlung des Steinkohlenöls mit Kalilauge an Kali gebunden, er beschrieb ihn als das Hydrat eines organischen Oxids, dem er den Namen *Phenyl* beilegte; der letztere ist in den von der Karbolsäure abgeleiteten Verbindungen beibehalten worden.

Die von *Laurent* untersuchten Verbindungen sind:

Karbolsäure	$C_{12} H_{10} O, H_2 O$
Karbol-Schwefelsäure	$C_{12} H_{10} O, H_2 O, 2SO_2$
Chlorphenessäure	$C_{12} H_6 Cl_2 O, H_2 O$
Chlorphenissäure	$C_{12} H_4 Cl_6 O, H_2 O$ (identisch mit <i>Erdmann's</i> Chlorindoptensäure).
Bromphenissäure	$C_{12} H_4 Br_6 O, H_2 O$
Nitrophenessäure	$C_{12} H_6 (2N_2 O_4) O, H_2 O$
Nitrophenissäure	$C_{12} H_4 (3N_2 O_4) O, H_2 O$ (identisch mit Picrin- säure).

Karbolsäure, Phenylhydrat. Dieser Körper ist in vorzüglicher Menge in dem rectificirten Steinkohlentheeröl enthalten, was bei $150-200^\circ$ übergeht. Zur Darstellung schüttelt man dieses Oel mit seinem doppelten Volumen einer mäfsig starken Kalilauge, oder Kalkmilch, scheidet die wässrige Schicht von dem obenaufschwimmenden Oele ab und versetzt sie mit Salzsäure, wodurch Karbolsäurehydrat in der Form eines schweren Oels abgeschieden wird. Zur weiteren Reinigung unterwirft man sie der Rectification für sich oder mit Zusatz von 5 p. c. Kalihydrat (*Runge*). Im Anfang geht ein Gemenge von Karbolsäure mit Wasser, zuletzt reines Karbolsäurehydrat über.

Das Karbolsäurehydrat stellt für gewöhnlich eine farblose ölähnliche Flüssigkeit ohne Wirkung auf Lackmus und Curcuma dar, von starkem Lichtbrechungsvermögen. Unter Umständen, deren Grund *Runge* nicht erforschen konnte, erhält man diese Säure kristallisirt und zwar oft in zweizölligen durchsichtigen Nadeln, die bei 15° noch nicht schmelzen; jedoch verliert diese kristallisirte Substanz das Vermögen, ihre feste Form zu behaupten, selbst in verschlossenen Gefäßen, aus unbekanntem Gründen. (*Runge*, Pogg. XXXII. S. 310.)

Die Kristalle des Karbolsäurehydrats, mit Luft in Berührung, werden schnell flüssig; es scheint, dafs eine Spur Feuchtigkeit hinreicht, um sie flüssig zu machen; denn die Analyse der flüssigen und festen Substanz gab *Laurent* sehr nahe die nämliche Zusammensetzung. (*Ann. de chimie et de phys.* T. III. 1841. p. 199.)

Das kristallisirte Karbolsäurehydrat schmilzt bei $34-35^\circ$ und siedet bei $187-188^\circ$ (*Laurent*), bei $197,5^\circ$ (*Runge*); die flüssige Substanz ist farblos durchsichtig, öllartig, im Geruch dem Biebergel oder Kreosot äusserst ähnlich, der Geschmack ist brennend ätzend. Auf die Haut gebracht entsteht ein Brennen, mit Wasser benetzt erscheint die Stelle weifs und erhaben, sie wird später roth und glänzend und schuppt sich ab. Mit Karbolsäure benetzte Baumwolle auf den Schenkel eines Kaninchens gelegt, bewirkt ein Zusammenziehen des Felles, nach 12 Stunden zeigt sich dieses wie am Muskel angeklebt, hat eine schorfartige Härte und ist wie abgestorben. Auf blutende Wunden gebracht bringt es eine Gerinnung hervor, ohne die Blutung zu stillen.

Das Karbolsäurehydrat besitzt ein spec. Gewicht von 1,062 bei 20° (*Runge*), von 1,065 bei 18° (*Laurent*), es ist in einer Flamme entzündlich und brennt mit rufsender Flamme, es löst in der Wärme Schwefel und Iod in reichlicher Menge und ohne davon eine Veränderung zu erfahren auf. Durch Chlor und Brom wird es unter Salzsäureentwicklung zersetzt, durch Behandlung mit Salpetersäure geht es in Picrinsalpetersäure über.

Taucht man einen Eichenspan in Karbolsäure und dann in mäfsig starke Salpetersäure, so nimmt er eine dunkelblaue Farbe an, die sehr bald in braun übergeht (*Runge, Laurent*), dieselbe erscheint mit Salzsäure (*Runge*).

Schwefelsäurehydrat löst sich in allen Verhältnissen ohne Veränderung mit Karbolsäurehydrat mischen, eine Mischung beider zu gleichen Volumtheilen löst sich vollständig in Wasser (*Runge*), sie enthält Karbol-schwefelsäure (*Laurent*). Mit Weingeist, Alkohol, Aether ist das Karbolsäurehydrat in allen Verhältnissen mischbar, 100 Theile Wasser lösen

bei 20° 3,26 Theile auf, Zusatz von Kochsalz scheidet den gelösten Theil ölartig ab. (*Runge*.)

Das Verhalten der Karbolsäure zu organischen Stoffen ist ganz interessant, und es soll deshalb, da es mancher nützlichen Anwendungen fähig ist, etwas ausführlicher beschrieben werden.

Indigo löst sich bei 100° in Karbolsäure mit hochblauer Farbe, die Lösung ist mit Alkohol und Aether ohne Veränderung mischbar, sie entfärbt sich übrigens nach einigen Stunden. Cautschuck und Bernstein werden davon nicht gelöst. Colophonium löst sich darin vollständig. Copal zerfließt darin zu einem dicken fadenziehenden Firnifs, der sich in mehr Karbolsäure vollkommen löst. An der Luft entweicht nach und nach die Karbolsäure und es bleibt ein glänzender Ueberzug zurück, der noch nach 6 Monaten eine weiche Beschaffenheit zeigt.

Abgeschnittene frische Pflanzen verwelken in einer gesättigten wässrigen Karbolsäurelösung sehr schnell. Ins Auge gestrichen verursacht die nämliche Lösung sehr heftigen Schmerz; Blut damit gemischt, gerinnt augenblicklich. Auf Blutegel und Fische wirkt sie äußerst giftig, sie sterben in wenigen Minuten und ohne convulsivische Bewegungen, die todtten Thiere trocknen an der Luft ohne zu faulen. Schwache Leimaufösungen werden durch Karbolwasser nicht getrübt, in concentrirten Lösüdgen entsteht eine milchige Trübung, die bei mehr Wasser verschwindet. Trockener Leim quillt in Karbolwasser nicht auf, sondern verwandelt sich in eine zähe, weisse, klebrige Masse. Eiweifs gerinnt mit Karbolwasser zu einer weissen fadenartigen Masse, die bei einem Ueberschufs von Eiweifs in Wasser gelöst wird. Die unlösliche Verbindung trocknet zu einer durchsichtigen hornartigen Masse. Milch (Käsestoff) gerinnt mit Karbolwasser nicht, es sondern sich nur einige Flocken ab. Starkkriechender Käse verliert im Karbolwasser allen Geruch und wird weich und schmierig.

Durch Kalkmilch enthaarte Thierhaut wird auf der Haarseite, in Karbolwasser liegend, weifs, nach dem Trocknen hornartig und durchscheinend, in Wasser wird sie wieder weich und schlüpfrig wie eine frische Haut, *fault aber nicht mehr*. Ein mit Kalk nicht zubereitetes Hammelfell verhält sich auf eine andere Weise, das Karbolwasser giebt ihm eine lederartige Beschaffenheit, und nimmt ihm die Fähigkeit, in Wasser wieder weich und schlüpfrig zu werden. Schweinsblase wird in Karbolwasser weifs, nach dem Trocknen durchsichtig und spröder. Rohes Rindfleisch nimmt darin eine braune Farbe an, trocknet alsdann zu einer harten Masse ein, die durch Kochen nicht weich wird.

Faulendes Fleisch und faulende Fische verlieren in Karbolwasser augenblicklich ihren Geruch, ebenso Menschenexcremente; Harn damit gemischt, fault nicht. In allen angeführten Fällen geht die Karbolsäure eine Verbindung mit den Thierstoffen ein.

Kalium mit Karbolsäurehydrat zusammengebracht, bewirkt eine Entwicklung von Wasserstoffgas, es entsteht eine feste weisse kristallinische Masse, eine salzartige Verbindung von Kali mit Karbolsäure. (*Runge, Laurent*.)

Karbolsaure Salze. Karbolsäure verbindet sich leicht mit Metalloxiden und bildet damit mehrentheils lösliche Salze; sie sättigt die Alkalien vollkommen, allein die Salze besitzen eine alkalische Reaction auf Pflanzenfarben. Kalilauge verliert durch Sättigung mit Karbolsäure ihr Vermögen, das neutrale gelbe chromsaure Bleioxid in rothes basisches Salz zu verwandeln, und Ammoniak damit gesättigt verliert seine ihm eigenthümliche Wirkung auf Kupferoxidsalze.

Alle löslichen karbolsauren Salze ertheilen dem damit getränkten Fichtenholz die Eigenschaft, durch Befeuchten mit Salzsäure nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde intensiv dunkelblau zu werden.

Karbolsaures Kali. Diese Verbindung entsteht, wenn man Steinkohlentheeröl mit einer höchst concentrirten Kalilauge mischt; das Ganze ex-

starrt meistens zu einer kristallinischen Masse. Trocknes kohlen-saures Kali wird von Karbolsäure gelöst, die Mischung entwickelt keine Kohlen-säure (*Runge*); durch die Einwirkung von Kalium auf Karbolsäurehydrat erhält man unter Entwicklung von Wasserstoff kristallisirtes karbolsaures Kali, was nach dem Waschen mit Aether rein zurückbleibt. Das trockne Salz löst sich leicht in Wasser und Weingeist.

Karbolsaurer Baryt. *Laurent* erhielt aus Barytwasser, was, mit Karbolsäure übersättigt, zur Austreibung der überschüssigen Säure gekocht und zuletzt im leeren Raume abgedampft worden war, einen kristallinischen Salzzückstand, dessen Zusammensetzung, nach dem Barytgehalt berechnet, der Formel $C_{12}H_{10}O, BaO + 2aq$ entspricht.

Karbolsaurer Kalk. Kalkhydrat löst sich mit großer Leichtigkeit in der Karbolsäure unter Abscheidung von Wasser zu einem klaren Syrup, der sich in mehr Wasser vollständig auflöst. In der mit Kalk gesättigten wässrigen Auflösung sind auf 100 Karbolsäurehydrat enthalten 48,35 Kalk. Die Auflösung ist alkalisch und wird durch eingeleitete Kohlensäure theilweise zersetzt. Eine concentrirte wässrige Lösung von karbolsaurem Kalk wird durch Zusatz von Alkohol in weissen kristallinischen Körnern gefällt. (*Runge*.)

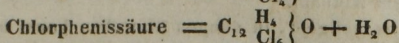
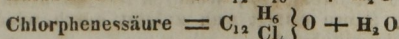
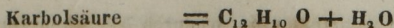
Karbolsaures Bleioxid. Die Karbolsäure bildet mit Bleioxid drei Verbindungen. Neutrales karbolsaures Bleioxid ist flüssig, farblos, ölar-tig, löslich in Weingeist; durch Zusatz von Wasser wird es zersetzt in ein weisses basisches Salz und in Karbolsäure, letzteres erhält man als einen weissen, frischgefälltem Chlorsilber ähnlichen Niederschlag durch Zusatz von basisch essigsauerm Bleioxid zu einer wässrigen Lösung von Karbolsäure; beim trocknen Erhitzen auf 200° schmilzt dieses Bleisalz und entläßt in höherer Temperatur reine Karbolsäure, später kommen Zersetzungsprodukte derselben. Bei 200° getrocknet enthält dieses Bleisalz 65,08 Bleioxid, was einer Verbindung von 2 At. Karbolsäure mit 3 At. Bleioxid entspricht.

Karbolschwefelsäure, Phenschwefelsäure (*Laurent*). Formel: $2SO_3, C_{12}H_{10}O + aq$ (*Laurent*). Eine Mischung von gleichen Theilen Karbolsäure und Schwefelsäurehydrat löst sich ohne Rückstand in Wasser (*Runge*), mit kohlen-saurem Baryt gesättigt bleibt in der Flüssigkeit ein Barytsalz, was durch Abdampfen kristallisirt und durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt wird; es fällt aus einer kochend gesättigten Lösung in Alkohol in Gestalt eines weissen Breies nieder, der aus sehr kleinen microscopischen Nadeln besteht. An der Luft getrocknet ist es nach der Formel $2SO_3, C_{12}H_{10}O, BaO, 4aq$ zusammengesetzt. Drei Atome Wasser entweichen bei 100° . (*Laurent*.)

Aus dem Barytsalz erhält man durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure Karbolschwefelsäure, sie schmeckt sauer und trocknet zu einem Syrup ein. Die Ammoniakverbindung dieser Säure ist kristallisirbar, durch Behandlung mit siedender Salpetersäure erhält man damit Picrinsal-petersäure.

Zersetzungsprodukte der Karbolsäure durch Chlor und Brom.

Durch die Einwirkung des Chlors auf Karbolsäure entstehen zwei Zersetzungsprodukte von sauren Eigenschaften. *Laurent*, welcher sie entdeckte, bezeichnet die eine mit *Chlorphenessäure*, die andere mit *Chlorphenissäure*; sie entstehen beide durch Substitution einer gewissen Quantität Wasserstoff in der Karbolsäure durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten Chlor. Bei der Bildung der Chlorphenessäure werden durch die Einwirkung von 8 At. Chlor auf 1 At. Karbolsäure, 4 At. Salzsäure gebildet und die andern 4 At. Chlor treten an die Stelle des hinweggenommenen Wasserstoffs. Eine ganz ähnliche Zersetzung geht bei der Bildung der Chlorphenissäure vor sich.



Nach den Untersuchungen von *Laurent* ist die Chlorphenissäure identisch in ihren Eigenschaften und Zusammensetzung mit *Erdmann's* Chlorindoptensäure, was durch spätere Analysen dieser Säure aus Indigo von *Erdmann* bestätigt worden ist.

Chlorphenessäure. Diese Säure besitzt eine ölartige Beschaffenheit und einen höchst durchdringenden Geruch, sie ist nicht in Wasser löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar; durch die Einwirkung von Chlor geht sie in die folgende Säure über.

Chlorphenissäure. Am einfachsten und in grösster Menge erhält man diese Säure, wenn das flüchtige Oel des Steinkohlentheers, was bei 170 — 190° siedet, mit Chlor theilweise gesättigt, sodann der Destillation unterworfen wird, und das Destillat, von dem man das im Anfang und das zuletzt Uebergehende getrennt hat, einer neuen Behandlung mit Chlor so lange unterwirft, bis es zu einer weichen kristallinischen Masse geworden ist. Man behandelt diese Masse mit wässerigem Ammoniak, bringt die Mischung zum Sieden und läßt die Flüssigkeit nach dem Filtriren erkalten, wo das Ammoniaksalz der Chlorphenissäure kristallisirt, aus dessen Auflösung die Chlorphenissäure durch Zusatz von Salzsäure gefällt wird. Die Chlorphenissäure besteht aus kleinen nadelförmigen Kristallen, welche bei 44° schmelzen und in höherer Temperatur ohne Zersetzung in feinen weissen langen Nadeln sublimiren. Diese Säure besitzt einen widrigen, sehr haftenden Geruch; sie ist in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol und Aether; sie löst sich in Schwefel- und Salzsäure und giebt mit Salpetersäure behandelt ein kristallinisches Produkt.

Durch die Einwirkung des Broms auf Karbolsäure entsteht *Bromphenissäure*, $\text{C}_{12} \text{H}_8 \text{Br}_6 \text{O} + \text{H}_2 \text{O}$ (*Laurent*). — Mit *satzsaurem Chlorophenis* bezeichnet *Laurent* das von *Mitscherlich* entdeckte Chlorbenzid, $\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{Cl}_{12}$ oder $\text{C}_{12} \text{H}_6 \text{Cl}_6 + \text{Cl}_6 \text{H}_6$. In einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat treten 3 Aeq. Salzsäure aus diesem Körper aus und es bleibt $\text{C}_{12} \text{Cl}_6 \text{H}_6$, eine Verbindung, die *Laurent Chlorphenis* genannt hat, obwohl sie aus den Phenylverbindungen nicht dargestellt werden kann.

Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf flüchtiges Steinkohlentheeröl.

Durch die Behandlung des flüchtigen Steinkohlentheeröls mit gewöhnlicher Salpetersäure entstehen, je nach der Dauer der Einwirkung, zwei Zersetzungsprodukte, von denen *Laurent* es wahrscheinlich gemacht hat, dafs sie aus der Karbolsäure entspringen. Beide enthalten die Bestandtheile der salpetrigen oder Untersalpetersäure, und sind ziemlich starke Säuren, die mit Basen charakteristische schöne Salze bilden. Die eine dieser Säuren bezeichnet *Laurent* mit *Nitrophenessäure*; die andere, *Nitrophenissäure*, ist identisch mit der aus Seide, Indigo, Salicin etc. auf einem ganz gleichen Wege entstehenden Picrinsalpetersäure. Wir beschreiben nur die erste dieser Säuren, da in Beziehung auf die andere durch *Laurent's* Untersuchung nichts Neues hinzugefügt worden ist.

Nitrophenessäure. Formel $\text{C}_{12} \text{H}_6 \text{N}_4 \text{O}_9 + \text{H}_2 \text{O}$ (*Laurent*). Mischt man nach *Runge* gleiche Theile Karbolsäure und Salpetersäure von 1,270 spec. Gewicht, so entsteht unter Erhitzen und Aufbrausen eine rothbraune Materie, welche nach *Laurent*, in der Siedhitze in verdünntem Ammoniak gelöst, nach dem Filtriren und Erkalten unreines nitrophenessaures Ammoniak giebt, was man durch fortgesetzte Kristallisation reinigt. Zuletzt löst man alles erhaltene Ammoniaksalz in siedendem Wasser und

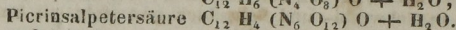
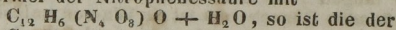
versetzt die Auflösung mit Salpetersäure, wodurch Nitrophenessäure gefällt wird. Die erhaltene Säure reinigt man zuletzt durch wiederholte Kristallisationen aus heissem Alkohol.

Die Nitrophenessäure ist hellgelb, in dünnen Blättchen kaum merklich gelb, sie ist geruchlos, in ihren Auflösungen von sehr bitterm Geschmack. Sie kristallisirt in geraden rechtwinklichen Prismen, sie schmilzt bei 104° und geseht nach dem Erkalten zu einer blättrig-kristallinischen Masse; in einem Luftstrom ist sie unzersetzt flüchtig, rasch und stark erhitzt verpufft sie mit rother Flamme und Rufsabsatz. Sie ist schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser löslich, und wird leicht von Alkohol und Aether aufgenommen. In der Wärme löst der Alkohol etwa ein Viertel seines Gewichtes; sie ist löslich in Salzsäure und Schwefelsäurehydrat ohne Zersetzung. Durch kochende Salpetersäure wird sie rasch in Picrinsalpetersäure übergeführt. Mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Berührung, oder mit Kalk und einem Eisenoxidulsalz, erleidet sie ganz ähnliche Veränderungen wie die Picrinsalpetersäure.

Nitrophenessäure Salze. In den nitrophenessäuren Salzen ist das Hydratwasser der Säure ersetzt durch ein Aeq. Metalloxid, mit Bleioxid bildet sie zwei basische Salze; sie sind mehrentheils von einer glänzend gelben oder rothen Farbe, das Baryt- und Kalisalz sind besonders ausgezeichnet, beide enthalten Kristallwasser, das Kalisalz 1 At., das Barytsalz 5 Atome. Das Silbersalz ist schwerlöslich in Wasser, in verdünnten Auflösungen erhält man keinen Niederschlag, es ist löslich in Weingeist.

Alle diese Salze verpuffen beim Erhitzen; stärkere Säuren scheiden aus ihren Auflösungen Nitrophenessäure ab.

Bezeichnet man die Formel der Nitrophenessäure mit



Wie man leicht bemerkt, enthält nach letzterer Formel die Picrinsalpetersäure den ganzen Kohlenstoffgehalt der Karbolsäure.

Aus dem über Kupferoxid rectificirten Steinkohlentheeröl hat *Runge* durch Behandlung mit Alkalien und Säure ausser der beschriebenen Karbolsäure noch fünf andere Stoffe erhalten, von denen drei die Eigenschaft besitzen, sich mit Säuren zu verbinden und mit manchen kristallisirbare Salze zu bilden; die beiden andern Produkte sind Säuren.

Die drei basischen Materien nennt *Runge* *Kyanol*, *Leukol*, *Pyrrol*; die zwei Säuren *Brunol*- und *Rosolsäure*. Da die Eigenschaften dieser Körper Interesse darbieten, so sollen in dem Folgenden zuerst ihre Darstellung, sodann ihre Eigenschaften ausführlich beschrieben werden.

Der Weg, auf welchem *Runge* die drei basischen Körper erhielt, ist sehr umständlich und kann kaum eine Methode zur Darstellung genannt werden. Anstatt nämlich das Steinkohlöl mit einer Säure zu behandeln, um die darin enthaltenen Stoffe in der Form von Salzen von dem Oel zu scheiden, schüttelt *Runge* 12 Steinkohlöl, 2 Kalkhydrat und 50 Wasser abwechselnd 6—8 Stunden lang, filtrirt die wässerige Auflösung von dem aufschwimmenden Oele ab und unterwirft sie der Destillation, wodurch karbolsaures Ammoniak, Leukol, Pyrrol und Kyanol in die Vorlage übergehen, während im Rückstand Karbol-, Brunol- und Rosolsäure bleibt. Das Destillat übersättigt *Runge* mit Salzsäure und destillirt es zum zweitenmal, wodurch Karbolsäure und salzsaures Pyrrol entfernt werden. Ammoniak, Kyanol und Leukol bleiben an Salzsäure gebunden im Rückstand. Durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge werden diese drei Substanzen von der Säure abgeschieden, bei der Destillation gehen sie mit Wasser in die Vorlage über. Das Destillat übersättigt *Runge* mit Essigsäure und unterwirft es einer vierten Destillation, das Uebergehende ist essigsaures Kyanol und Leukol, der grösste Theil des Ammoniaks bleibt als saures essigsaures Ammoniak zurück. Dem erhaltenen essigsauren

Kyanol und Leukol setzt man Oxalsäure zu und destillirt zum fünftenmal; hierbei wird die Essigsäure abgeschieden, und oxalsaures Kyanol, Leukol und Ammoniak bleiben in der Retorte. So lange hierbei reine Essigsäure übergeht, muß man zu dem Rückstände neue Portionen essigsäures Leukol und Kyanol zusetzen, bis das Uebergehende Kyanol enthält, was man daran sieht, daß es Fichtenholz gelb färbt. In diesem Fall ist die zugesetzte Oxalsäure gesättigt. Man dampft nun die Flüssigkeit in der Retorte, welche, wie erwähnt, oxalsaures Kyanol, Leukol und überdies noch Ammoniak enthält, im Wasserbade ab; der trockne Rückstand wird zu Pulver gerieben, er ist dunkelbraun, durch eine Materie gefärbt, welche in Alkohol leicht löslich ist. Zu ihrer Entfernung und zur Trennung des Leukol- und Kyanol-Salzes von dem Ammoniaksalze bringt man sie auf ein Filter und wäscht die Masse mit wenig Alkohol so lange, bis sie weiß geworden. Man fährt alsdann fort, Weingeist von 85 Procent aufzugießen, so lange dieser noch etwas auflöst. Durch dieß Verfahren gewinnt man oxalsaures Leukol und Kyanol in Auflösung, auf dem Trichter bleibt saures oxalsaures Ammoniak zurück. Man bringt die weingeistige Auflösung zur Trockne, löst das Gemenge von Leukol- und Kyanolsalz in der Wärme in wenig Wasser auf und läßt sie durch Verdampfen an der Luft kristallisiren. Zuerst bilden sich Kristalle von oxalsaurem Leukol in schönen Gruppen feiner Nadeln, später kristallisirt oxalsaures Kyanol in nesterartigen Anhäufungen von Blättchen; die letztern sind meistens bräunlich gefärbt. Man sondert beide Salze von einander und reinigt sie durch wiederholtes Auflösen und Kristallisiren aus Wasser und Weingeist. Das oxalsäure Leukol darf sich, mit einer Auflösung von Bleichkalk übergossen, nicht violettblau und Fichtenholzspäne nicht goldgelb färben, diese Reaction gehört dem Kyanolsalze an; letzteres ist schwierig von dem letzten Rest von Leukolsalz zu befreien. Das reine oxalsäure Kyanol darf, zwischen feuchten Fingern zerrieben, nicht phosphorartig riechen.

Man sollte denken, daß man zwei Destillationen sich ersparen könnte, wenn man das Gemenge von Leukol, Kyanol und Ammoniak, was man durch Destillation der salzsauren Salze dieser Basen mit Natronlauge erhält, geradezu mit Oxalsäure sättigen und wie zuletzt behandeln würde. Auch ist es wahrscheinlich, daß man durch bloßes Schütteln dieses Destillates mit Aether Leukol und Kyanol in Auflösung erhält.

Aus dem oxalsauren Kyanol erhält man durch Destillation mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron eine Auflösung von Kyanol in Wasser, welche das Kyanol beim Schütteln mit Aether an den Aether abgibt, aus welchem man es durch freiwillige Verdunstung in Gestalt einer farblosen, öligen Flüssigkeit von schwachem aber eigenthümlichem Geruch erhält. Das Kyanol ist flüchtig, es verdunstet an der Luft; es löst sich in Wasser, diese Auflösung besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben; es ist in Aether und Alkohol löslich. Pflanzen und Blutegel sterben in seiner wässrigen Auflösung. Durch Salpetersäure wird es in eine braunschwarze Masse verwandelt. Schwefelsäure färbt es beim Erwärmen braun.

Das Kyanol enthält Stickstoff. Metallsalze werden davon kaum verändert, in Bleisalzen entstehen durch seine wässrige Auflösung weiße Fällungen. Die Salze des Kyanols sind farblos; essigsäures Kyanol ist bei 100° flüchtig, nicht kristallisirbar.

Versetzt man verdünnte Schwefelsäure mit einem Ueberschuß von Kyanol, so erhält man nach dem Eintrocknen eine weiße, nicht zerfließliche Kristallmasse. Beim trocknen Erhitzen geht schwefligsaures Ammoniak über.

Salpetersaures Kyanol kristallisirt in farblosen, nicht zerfließlichen Nadeln; es ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Salzsaures Kyanol. Dieses Salz ist im trocknen Zustande sublimirbar. Nach Runge's Analyse enthalten 100 Theile dieses Salzes 20,63 Salzsäure.

Oxalsaures Kyanol. Aus der wässrigen Auflösung kristallisirt dieses Salz in Blättchen, aus der weingeistigen in sternförmig vereinigten Nadeln, welche bei 100° unveränderlich sind; in höherer Temperatur entweicht

Kyanol, es bleibt ein saures Salz. In Aether, Alkohol und Wasser ist dieses Salz wieder löslich, wie die andern Kyanolsalze.

Der leicht erkennbare Charakter des Kyanols, von dem sein Name abgeleitet ist, besteht darin, dafs es mit einer Auflösung von Bleichkalk eine intensiv veilchenblaugefärbte Flüssigkeit bildet. Schüttelt man 1 Th. Steinkohlentheeröl mit einer Auflösung von 1 Th. Bleichkalk in 20 Th. Wasser, so färbt sich das Oel dunkelroth und die wässrige Flüssigkeit schön blau, ganz wie eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxid-ammoniak. Durch den Bleichkalk wird das Kyanol in eine Säure verwandelt, die mit Basen blaue Verbindungen bildet, sie ist in der Bleichkalklösung an den freien Kalk gebunden. Durch überschüssiges Calor wird sie zerstört, es entsteht in diesem Fall eine orangegelbe Verbindung.

Als ein zweites Erkennungsmittel des Kyanols kann die Eigenschaft seiner Salze betrachtet werden, Fichtenholz oder weisses Hollundermark intensiv gelb zu färben, eine Farbe, welche dem Chlor widersteht. Was in dem Holze gefärbt wird, ist nicht die Holzfaser, sondern ein aus dem Holze durch Wasser und Weingeist ausziehbarer Stoff; daher Papier, Baumwolle, Leinwand, Wolle und Seide keine gelbe Farbe davon annehmen.

Leukol. Das Leukol ist ölarartig, riecht durchdringend, namentlich mit feuchter Haut in Berührung phosphorartig; es bildet mit Oxalsäure ein kristallisirendes Salz. Der an Blausäure und Phosphor erinnernde starke Geruch, der sich aus dem Steinkohlöl entwickelt, wenn es mit Kalkbrei gemischt wird, rührt vom Leukol her.

Pyrröl. Dieser Stoff verflüchtigt sich mit der Karbolsäure, wenn die Kalkmilch, welche man mit Steinkohlöl geschüttelt hat, mit Salzsäure versetzt der Destillation unterworfen wird; es macht einen Hauptbestandtheil der flüchtigen Produkte thierischer Körper aus, und kann aus dem wässrigen empyreumatischen Ammoniak (dem sog. Knochen- oder Hornspiritus) am leichtesten erhalten werden, wenn man beim Sättigen desselben mit einer Mineralsäure die sich entwickelnden Gase (Schwefelwasserstoff und Kohlensäure) durch mehrere Wouffische Flaschen mit Kalkmilch leitet; das sich mit entwickelnde Pyrröl wird von der alkalischen Flüssigkeit gelöst. Durch Destillation derselben geht es mit Wasser über. Die erhaltene wässrige Auflösung ist farblos, sie riecht nach Teiower Rüben und zeichnet sich dadurch aus, dafs sie durch Salpetersäure hochroth gefärbt wird und einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan eine purpurrothe Farbe ertheilt. In reinem Zustande soll dieser Körper gasförmig seyn; das Pyrröl ist jedenfalls eine sehr eigenthümliche Basis, insofern sie durch Säuren aus ihrer Verbindung im Knochenspiritus ausgetrieben wird.

Sättigt man Steinkohlöl, was bei der Rectification unmittelbar vor dem Naphthalin übergeht, mit salzsaurem Gas und setzt nachher Wasser zu, so nimmt dieses die salzsaure Verbindung einer organischen Basis auf, die man durch Destillation mit Kalilauge in Form eines farblosen Oels daraus erhält. Ueber Kalihydrat rectificirt, wird es rein erhalten. Diese Basis besitzt keine oder nur eine schwache Reaction auf Pflanzenfarben, sie geht mit allen Säuren im Wasser leicht lösliche Verbindungen ein, und enthält 85,5 Kohlenstoff, 5,32 Wasserstoff, 9,28 Stickstoff. Mit Platinchlorid entsteht in der salzsauren Auflösung ein gelber kristallinischer Niederschlag, nach dessen Platingehalt berechnet diese Basis nach der Formel $C_{18}H_{10}N_2$ zusammengesetzt ist. (Hofmann.)

Brunolsäure und Rosolsäure. Wenn die alkalische Flüssigkeit, die man durch Behandlung des Steinkohlentheeröls mit Kalkmilch erhalten hat, mit einer Säure versetzt wird, so scheidet sich ein Gemenge von Karbolsäure, Brunol- und Rosolsäure ab. Unterwirft man das braune Oel mit Wasser der Destillation, so geht Karbolsäure über und es bleibt in der Retorte ein brauner pechartiger Rückstand, welcher die letztgenannten Säuren enthält. Man löst ihn in etwas Weingeist und mischt diese Lösung mit Kalkmilch, wodurch rosolsaurer Kalk entsteht, der mit rosenrother

Farbe in Auflösung bleibt; brunolsaurer Kalk scheidet sich in der Form eines braunen Niederschlags ab.

Durch Behandlung des braunen Niederschlags mit Salzsäure wird der Kalk entfernt, es bleibt Brunolsäure in braunen Flocken zurück.

Zur Darstellung der Rosolsäure ist es am zweckmässigsten, wenn die rohe Kalkverbindung, die man durch Behandlung des Steinkohlenöls mit Kalkmilch erhalten hat, im Wasserbade bis zur Syrupdicke eingedampft und mit $\frac{1}{3}$ Weingeist vermischt wird, wo sich nach einigen Tagen hochroth gefärbte Kristalle von rosolsaurem Kalk absetzen. Man reinigt sie durch wiederholtes Auflösen in Wasser, Abdampfen, Zerlegen mit Essigsäure und Wiederauflösen in Kalkmilch. Wenn endlich die rosolsaure Kalkauflösung mit einer reinen rothen Farbe erscheint, so wird durch Zusatz von Essigsäure die Rosolsäure abgeschieden.

Rosolsäure. Die Rosolsäure ist eine harzartige Masse von orange-gelber Farbe, sie löst sich in Alkohol, nicht in Wasser, sie giebt mit geeigneten Beizen rothe Farben und Lacke, die an Schönheit denen aus Krapp und Cochenille gleichen; sie ist ein Produkt der Einwirkung des Alkali's auf das Steinkohlenöl; die alkalische Auflösung, welche aufangs farblos ist, wird durch stundenlanges Kochen roth und setzt in der Ruhe rosolsauren Kalk ab.

Brunolsäure. Diese Säure begleitet die Rosolsäure, sie ist glasig, braun, leicht zu pulvern.

Naphthalin. Formel $C_{10}H_8$. Atomgew. = 814,29.

Es wurde zuerst von *Garden* in dem Steinkohlentheer beobachtet, dann von *Kidd* ausführlicher beschrieben und benannt. Es bildet sich nach *Reichenbach* stets, wenn die trockene Destillation organischer Materien bei einer sehr hohen Temperatur vorgenommen wird, oder wenn die Destillationsprodukte einer grossen Hitze ausgesetzt, z. B. durch glühende Röhren geleitet werden. Andere glauben, dafs in jedem Theer Naphthalin enthalten sey in brenzlichen Oelen gelöst, und sich daraus leicht darstellen lasse, wenn diese zerstört werden, sey es nun durch erhöhte Temperatur (*Dumas*), oder durch die Einwirkung von Sauerstoff oder Chlor (*Laurent*). Auch bildet sich Naphthalin bei der Kienrufsbereitung, bei der Zersetzung des ölbildenden Gases durch Chlor, nach *Peligot* ebenfalls neben Benzen bei der Destillation von benzoesaurem Kalk und bei der Zersetzung des Camphors in glühenden Röhren; auch bei der Destillation von weifsem Pech wird es erzeugt (*Pelletier* und *Walter*).

Kidd erhielt es, als er Steinkohlentheer tropfenweise in einen roth-glühenden Cylinder leitete, vermischt mit den übrigen condensirbaren Destillationsprodukten. Nach *Laurent* wird Steinkohlentheer, der längere Zeit an der Luft gestanden hat, bis zur Verdampfung alles Wassers in offenen Gefäfsen erhitzt und alsdann der Destillation unterworfen. Zuerst geht ein gelbes, an der Luft schwarz werdendes Oel über, was bei Abkühlung bis zu -10° Naphthalin absetzt; später enthält das Oel so viel Naphthalin, dafs es von selbst zu einer weichen Masse erstarrt; zu Ende der Operation geht eine klebrige, orange-gelbe, an Paranahtalin sehr reiche Masse über. Leichter noch erhält man nach demselben das Naphthalin rein, wenn man von gewöhnlichem Steinkohlentheer die Hälfte abdestillirt; durch das Destillat wird mehrere Tage lang Chlorgas geleitet, wobei sich Salzsäure entwickelt, die sich nebst einer rothen Flüssigkeit zum grössten Theile in der Vorlage verdichtet; das ganz schwarz gewordene Oel wird durch Waschen mit Wasser von Salzsäure und von einer nicht näher untersuchten Substanz befreit, die durch Ammoniak in weifsen Flocken gefällt wird, welche sich bald zu grünen starkkriechenden Kugeln vereinigen; dann bis zur Verkohlung destillirt, das Destillat bis -10° abgekühlt, das Oel von dem sich absetzenden Naphthalin durch Pressen getrennt und dieses durch Lösen in Alkohol gereinigt. Auf diese Weise erhielt *Laurent* sehr bedeutende Ausbeute.

Das Naphtalin ist kristallinisch, durchsichtig, farblos, riecht eigenthümlich, in der Ferne nicht unangenehm, schmeckt brennend aromatisch. Bei langsamem Abdampfen der alkoholischen Lösung, sowie bei langsamer Sublimation kristallisirt es in dünnen Tafeln. Aus einer Lösung in 10 Th. Alkohol schieft es in schillernden Kristallschuppen an; das spec. Gewicht des geschmolzenen ist 1,048. Es schmilzt bei 79° , kocht bei 212° und das spec. Gew. seines Gases ist 4,528 (*Dumas*). Mit Wasserdämpfen destillirt es leicht über, ist schwer entzündlich und brennt mit leuchtender stark rufsender Flamme. Es besitzt weder alkalische noch saure Reaction, ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem nur wenig löslich, doch wird die kochend gesättigte Lösung beim Erkalten trübe; es löst sich in 4 Th. kochendem Alkohol, die Lösung geseht beim Erkalten; auch in Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist es leicht löslich; aus seiner warm gesättigten Lösung in Terpentinöl soll es in prismatischen Kristallen mit pyramidalen Zuspitzung anschiefsen. Es vereinigt sich mit Säuren. Seine Verbindungs- und Zersetzungsprodukte mit Schwefelsäure und Salpetersäure siehe unten. Von Salzsäure wird es nur wenig gelöst mit rother Farbe; in Essigsäure und Oxalsäure ist es leicht ebenfalls mit rother Farbe löslich, die heifs gesättigte essigsäure Lösung geseht beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse. Die durch Einwirkung von Chlor und Brom entstehenden Produkte siehe unten.

Verhalten des Naphtalins zu Schwefelsäure.

Wenn man Naphtalin in Schwefelsäurehydrat bei 90° bis zur Sättigung löst und die syrupdicke Auflösung an der Luft offen stehen läßt, so erstarrt sie durch Wasseranziehung zu einer schmutzig violetten, ganz festen Masse. Dasselbe kann durch Zumischen von einer kleinen Menge Wasser bewirkt werden. Auf einem trockenen Ziegelstein unter einer Glocke liegend, wird die Masse grauweifs und trocken, sie besteht aus glimmer- oder talkartigen Blättchen, welche sich in Wasser und Alkohol mit grofser Leichtigkeit lösen, sie bestehen aus einem kristallisirten Gemenge von zwei wasserfreien Säuren, von *Naphtalinunterschwefelsäure* und *Naphtinunterschwefelsäure*. (*Wöhler*.)

Naphtalinunterschwefelsäurehydrat. $C_{20}H_{16}S_2O_3$? in dem Barytsalz (*Berzelius*). Die aus dem Bleisalz dieser Säure durch Schwefelwasserstoff dargestellte saure Flüssigkeit giebt beim Abdampfen im leeren Raum über Schwefelsäure eine farblose, harte, kristallinische, spröde Masse, welche nach *Regnault* 3 At. Wasser enthält, bei 100° schmilzt und nach dem Erkalten wieder kristallinisch erstarrt, bei höherer Temperatur tritt unter Ausscheidung von sublimirendem Naphtalin Zersetzung ein; sie ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich, an feuchter Luft zerfliefslich, von saurem bittern Geschmack; in der Wärme abgedampft wird die Auflösung gelb, zuletzt braun; die gelbe Auflösung giebt, mit Bleioxid gesättigt, einen gelben bleioxidhaltigen Niederschlag und weifses naphtalinunterschwefelsaures Bleioxid.

Naphtalinunterschwefelsaure Salze. Alle bis jetzt untersuchten Verbindungen dieser Säure mit Basen sind in Wasser, viele davon auch in Alkohol löslich; die Salze haben einen bittern metallischen Geschmack, an der Luft erhitzt verbrennen sie mit Flamme. Mit Kalihydrat geschmolzen entsteht schwefelsaures und schwefligsaures Kali.

Naphtalinunterschwefelsaurer Baryt, kristallisirt. $C_{20}H_{16}S_2O_3, BaO, H_2O$ (*Berzelius*). Aus Wasser kristallisirt besitzt es die Form von kleinen Schuppen, aus Alkohol kristallisirt es in ziemlich grofsen, durchsichtigen, glänzenden Blättern, welche an der Luft matt werden und bei 100° alles Kristallwasser verlieren. 100 Theile Wasser lösen nach *Regnault* bei 15° 1,13, bei 100° 4,76 Theile auf.

Naphtalinunterschwefelsaures Bleioxid. $C_{20}H_{16}S_2O_3, PbO$ (*Berzelius*). Das oben erwähnte trockene Gemisch der beiden Säuren, die man aus Naphtalin durch die Einwirkung von Schwefelsäurehydrat erhält, löst man zur Darstellung dieses Salzes in Wasser und sättigt die Auflösung

mit kohlenurem Bleioxid. Man erhält unlösliches schwefelsaures Bleioxid, während das naphthalin- und naphthin-unterschwefelsaure Bleioxid in der Flüssigkeit gelöst bleiben. Man dampft zur Krystallisation ein und trennt beide Salze durch Alkohol. Das naphthalinunterschwefelsaure Bleioxid ist in heißem Alkohol löslich und daraus krystallisirbar, das naphthin-unterschwefelsaure Bleioxid wird nur in sehr geringer Menge davon aufgenommen. Aus Alkohol krystallisirt dieses Salz in schuppig verwebten Blättchen, durch freiwillige Verdunstung in ausgebildeten, in Blättchen wie Glimmer spaltbaren Krystallen. Nach *Regnault* bildet die Naphthalinunterschwefelsäure noch zwei basische Salze mit Bleioxid, wovon das eine doppelt, das andere 4mal soviel Bleioxid enthält wie das neutrale.

Naphthinunterschwefelsäure. $C_{11}H_9O, S_2O_5$ (*Berzelius*). Diese Säure ist in dem bei der Darstellung des naphthalinunterschwefelsauren Bleioxids erhaltenen, in Alkohol unlöslich zurückbleibenden Bleisalz enthalten, und kann daraus durch Zersetzung mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoffsäure erhalten werden. Im leeren Raume über Schwefelsäurehydrat trocknet die wässrige Lösung dieser Säure zu einer blättrig-kristallinischen Masse ein, welche stets etwas braun gefärbt ist, sie schmeckt sauer und bitter, wird an der Luft nicht feucht und färbt sich im Sonnenlicht stärker; ihre wässrige Lösung ist gelb, sie löst sich in Alkohol.

Naphthinunterschwefelsaure Salze. Die Salze, welche die Naphthinunterschwefelsäure mit Basen bildet, sind den naphthalinunterschwefelsauren ähnlich; sie schmecken bitter, werden in der Hitze unter Sublimation von etwas Naphthalin und Bildung von schwefliger Säure zerstört; sie sind in Wasser leicht-, in Alkohol schwerlöslich; sie sind schwierig in regelmäßigen Krystallen zu erhalten, meistens stellen sie unkrystallinische Massen dar.

Faraday erhielt bei der Sättigung der Auflösung des Naphthalins in Schwefelsäurehydrat mit Baryt noch ein anderes Barytsalz, was sich von den vorherbeschriebenen dadurch unterscheidet, daß es beim Erhitzen in der Luft nicht mit Flamme verbrennt, sondern blos verglimmt; es bleibt mit dem schwefelsauren Baryt, der sich abscheidet, gemengt und kann durch siedendes Wasser ausgezogen werden. Es hinterläßt nach der Calcination 41,93 (*Faraday*) bis 42,4 (*Berzelius*) schwefelsauren Baryt, und ist nicht näher untersucht.

Nach *Berzelius* enthält die Mutterlauge von der Bereitung der beiden naphthalinunterschwefelsauren Bleisalze noch ein drittes Bleisalz, dessen Säure nicht untersucht worden ist.

Verhalten des Naphthalins zu wasserfreier Schwefelsäure.

Läßt man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in ein Gefäß treten, worin Naphthalin im Schmelzen erhalten wird, so verwandelt sich das Naphthalin unter Absorption der Schwefelsäure in eine syrupdicke, schön rothe Flüssigkeit. Bei Ueberschufs von Naphthalin entsteht hierbei *Sulfonaphthalin* und *Sulfonaphthalid*, bei Ueberschufs von Schwefelsäure bildet sich *Glutinunterschwefelsäure* und die ebengenannten Körper, wiewohl beide in geringerer Menge; das *Sulfonaphthalin* entsteht ebenfalls bei der Behandlung des Naphthalins mit Schwefelsäurehydrat.

Glutinunterschwefelsäure. Vermischt man die gesättigte Verbindung des Naphthalins mit wasserfreier Schwefelsäure mit Wasser und neutralisirt die saure Flüssigkeit mit kohlenurem Natron und dampft ab, so scheidet sich glutinunterschwefelsaures Natron in Gestalt einer pechartigen Masse ab; man läßt das vorhandene schwefel- und kohlenure Natron auskrystallisiren, und vermischt die Mutterlauge, so wie das vorher abgeschiedene in wenig Wasser wieder aufgelöste Natronsalz, mit einem Ueberschufs von concentrirter Salzsäure, wodurch die Glutinunterschwefelsäure gefällt wird; sie ist terpentin- oder pechartig zähe, von brauner Farbe; man trocknet sie bei 50° bis zum Verjagen aller Salzsäure, löst sie in wässrigem Ammoniak und vermischt mit einer sehr verdünnten kochenden

Lösung von essigsäurem Bleioxid; es entsteht hierdurch ein gelbbrauner Bleiniederschlag, welcher einen harzähnlichen Körper enthält, das glutinunterschwefelsäure Bleioxid bleibt gelöst; die farblose Auflösung giebt nach dem Filtriren und Verdampfen reines glutinunterschwefelsäures Bleioxid, aus dem man die Säure durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoffsäure gewinnt.

Die Glutinunterschwefelsäure stellt trocken eine durchsichtige, glasartige, nicht krystallinische, harte Masse dar, von schwach gelber Farbe; sie schmeckt säuerlich, etwas bitter, löst sich in Wasser und Alkohol leicht, schwieriger in Aether. Die mäßig concentrirte wässrige Lösung wird durch starke Salzsäure milchähnlich trübe, die Säure setzt sich daraus allmählig in farblosen, durchsichtigen, zähen, klebrigen Tropfen ab. Die Salze sind mehrentheils löslich, nicht krystallisirbar; das Kalisalz giebt mit Kalihydrat ein Gemenge von schwefelsäurem und schwefligsäurem Kali.

Sulfonaphtalin und Sulfonaphtalid. Bei einem Ueberschuss von Naphthalin bleibt nach der Aufnahme von wasserfreier Schwefelsäure, wenn die gewonnene rothe Verbindung mit Wasser vermischt wird, eine Masse ungelöst, welche diese beiden Verbindungen nebst freiem Naphthalin enthält. Durch anhaltendes Sieden mit Wasser bis zum Verschwinden alles Naphthalingeruches kann das Naphthalin entfernt werden, Sulfonaphtalin und Sulfonaphtalid bleiben in diesem Fall in Gestalt eines in der Kälte erstarrenden Talges zurück. Beide werden durch Behandlung mit wasserhaltigem Alkohol getrennt, worin das erstere leicht löslich, das andere unlöslich ist.

Das *Sulfonaphtalin*, Formel $C_{20}H_{16}SO_2$ (*Berzelius*), krystallisirt aus der weingeistigen Auflösung warzenförmig, es ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei $70^\circ C.$ und erstarrt zu einer durchsichtigen, durch Reiben sehr elektrisch werdenden Masse, bei höherer Temperatur wird es unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt. Es löst sich nur wenig in Wasser, leichter in siedendem Alkohol, aus dem es beim Erkalten pulverförmig oder in klaren Tropfen niederfällt. Durch Königswasser wird es allmählig gelöst, ohne dass der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird. Von kochender Kalilauge wird es nicht angegriffen; nur durch Verbrennen mit einem Gemenge von Salpeter mit kohlen-säurem Kali kann der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt werden.

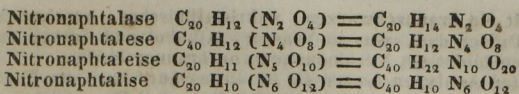
Die Naphthalinunterschwefelsäure enthält die Elemente von Sulfonaphtalin und Schwefelsäure, doch kann sie mit diesem Körper nicht hervor gebracht werden.

Das *Sulfonaphtalid*, Formel $C_{24}H_{20}SO_2$ (*Berzelius*), bleibt bei der Darstellung des Sulfonaphtalins als ein in Alkohol sehr wenig lösliches Pulver zurück. Durch Kochen mit wasserfreiem Alkohol wird es, obwohl schwierig, gelöst, die heisse Auflösung setzt es beim Erkalten in krystallinischen Körnern ab; es ist geschmack- und geruchlos, schmilzt nicht bei 100° und liefert bei trockner Destillation schweflige Säure; in einem schwachen Luftstrom erhitzt giebt es ein krystallinisches und ein nicht krystallinisches Sublimat. Gegen Königswasser und Kali verhält es sich wie Sulfonaphtalin; es ist in Aether wenig löslich.

Diese beiden Verbindungen, sowie die Glutinunterschwefelsäure und Naphthalinunterschwefelsäure sind von *Berzelius*, die Naphthalinschwefelsäure von *Faraday* entdeckt worden.

Zersetzungsprodukte des Naphthalins und einiger Verbindungen desselben durch Salpetersäure.

Durch die Einwirkung siedender Salpetersäure auf Naphthalin entstehen, je nach der Dauer der Einwirkung, verschiedene Produkte, welche auf gleichen Kohlenstoffgehalt mit dem Naphthalin weniger Wasserstoff und eine gewisse Menge Untersalpetersäure (N_2O_4) enthalten. Alle diese Produkte sind von *Laurent* entdeckt worden, sie besitzen nach ihm folgende Zusammensetzung:



Nitronaphtalase. Dieser Körper bildet vierseitige zugespitzte Prismen von gelber Farbe, er schmilzt bei 43°, geseht bei 54° (?), sublimirt in gelinder Wärme und verbrennt in höherer Temperatur mit einer schwachen Verpuffung; er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und daraus kristallisirbar; er ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und wird von Chlor und Brom zersetzt; er löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird von Wasser daraus wieder gefällt, in der Wärme tritt Zersetzung ein. Durch eine weingeistige Auflösung von Kalihydrat wird er mit rother Farbe gelöst, wässrige Kalilauge ist ohne Wirkung. Bei Destillation mit Aetzkalk erhält man Ammoniak, ein braunes Oel und ein dickes gelbes Liquidum, was in Aether nicht löslich ist, *Laurent* fand darin in 100 Theilen 89,08 C, 5,09 H und 5,83 O.

Nitronaphtalese, entsteht aus der vorhergehenden Verbindung durch weitere Behandlung mit Salpetersäure. Es stellt ein kristallinisches farbloses Pulver dar, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; es schmilzt und sublimirt bei 185°, rasch und stärker erhitzt erfolgt Zersetzung mit Detonation; es ist unlöslich in Wasser, wenig in heissem Alkohol, leichter in Aether. In Schwefelsäurehydrat in der Wärme löslich und daraus kristallisirbar; Salzsäure und Salpetersäure sind ohne Wirkung. Kalilauge damit gekocht färbt sich braun und entwickelt Ammoniak. Bei Destillation mit Kalk erhält man damit Ammoniak, Naphtalin und ein braunes Oel. Im Rückstand bleibt Kohle.

Nitronaphtaleise. Kristallisirt in federartig vereinigten Nadeln von schwach gelber Farbe, es ist unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol, ziemlich löslich in Aether, es schmilzt in siedendem Alkohol zu Oeltropfen, scheint ohne Veränderung zu destilliren, wird durch eine weingeistige Auflösung von Kalihydrat aufgelöst und beim Kochen vollkommen zersetzt, löst sich in Salpetersäure und ist daraus kristallisirbar.

Nitronaphtalise. Dieser Körper entsteht durch mehrtägiges Sieden von Naphtalin mit Salpetersäure; er stellt Nadeln oder verlängerte gezähnte Lamellen dar, deren Form ein scharfes Prisma mit rhombischer Basis ist; von schwach gelblicher Farbe, geruchlos, unlöslich in Wasser, wenig in siedendem Alkohol und Aether, er schmilzt nach *Marignac* etwas über 100°, nach *Laurent* bei 210°, auf einem Blech erhitzt leicht flüchtig, in einem geschlossenen Gefäße hingegen entzündet er sich, einen Rückstand von Kohle hinterlassend. In Salpetersäure und Schwefelsäurehydrat ist er in gelinder Wärme löslich. Durch eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol wird er zersetzt. (*Marignac, Laurent.*)

Nitronaphtale. Diefs ist das letzte Produkt der Zersetzung des Naphtalins durch Salpetersäure, es wird aus einem der vorher beschriebenen Produkte durch Hinwegnahme von Kohlenstoff gebildet. Das Nitronaphtale ist farblos oder schwach gelblich, es ist unter allen Verbindungen dieser Klasse das in Alkohol und Aether schwerlöslichste; die Kristalle sind klein und stellen schiefe Säulen mit rechtwinkliger Basis dar; es schmilzt bei 215° C., in seinen übrigen Eigenschaften verhält es sich wie das vorhergehende Produkt, mit dem es in seiner Zusammensetzung eine große Aehnlichkeit hat. *Laurent* giebt dafür die Formel $\text{C}_{58} \text{H}_{10} \text{O}_{11} \text{N}_6$, welche um 1 At. Sauerstoff und 2 At. Kohlenstoff von dem Nitronaphtalise differirt.

Zersetzungsprodukte der obigen Verbindungen mit Alkalien.

Nitronaphtalesinsäure. Entsteht aus dem Nitronaphtalese beim Auflösen und Kochen mit einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat, und wird aus dieser Auflösung durch verdünnte Salpetersäure gefällt. Diese

Säure stellt ein braunschwarzes, unkrystallinisches, geschmack- und geruchloses Pulver dar, was in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Mit Alkalien bildet sie Verbindungen von brauner Farbe.

Nach den Analysen *Laurent's* ist diese Säure nach der Formel $C_{32}H_{18}N_6O_8$ zusammengesetzt (gefunden 62,2 C — 3,2 H — 13,1 N — 21,5 O. Atomgewicht unbekannt).

Die Nitronaphtalesinsäure löst sich in Salpetersäure und erfährt beim Sieden damit eine Veränderung. Zusatz von Wasser bringt in dieser Auflösung einen flockigen gelben Niederschlag hervor, der in der Wärme verpufft und in Alkohol und Alkalien löslich ist. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Verdampfen eine andere krystallinische Säure.

Nitronaphtalesinsäure. Wird auf die nämliche Weise mit dem Nitronaphtaleise erhalten und besitzt die nämlichen Eigenschaften wie die Nitronaphtalesinsäure. Die Analyse gab 51,5 C — 2,6 H — 31,5 O — 14,4 N. (*Laurent.*)

Nitronaphtalisinsäure. Das Nitronaphtalise giebt ein ähnliches Produkt, wenn es durch eine weingeistige Auflösung von Kalihydrat zersetzt wird, ebenso das Nitronaphtale. Seine Zusammensetzung ist nach *Mari-gnac* $C_{12}H_6N_2O_4$.

Nitronaphtalsäure.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin entstehen neben den beschriebenen Produkten noch mehrere andere, welche entschieden saure Eigenschaften besitzen; sie bleiben in der von den Krystallen getrennten sauren Mutterlauge zurück, welche man erhält, wenn man Naphtalin bis zum Verschwinden des obenaufschwimmenden öligen Körpers (Nitronaphtalase) mit Salpetersäure gekocht und erkalten gelassen hat. Die saure Mutterlauge vermischt man mit Wasser, trennt durch ein Filter das niederfallende Nitronaphtalese und dampft sie bis zur Syrupconsistenz ab, wo sich nach dem Erkalten Krystalle der Nitronaphtalsäure absetzen. Die Mutterlauge, in der sie sich gebildet haben, giebt beim Neutralisiren mit Ammoniak und Verdampfen zwei Ammoniaksalze, das erste ist nitronaphtalsaures Ammoniak, das zweite phtalsaures Ammoniak. Die letzten Mutterlauge enthalten noch eine oder zwei leichtlösliche Säuren, welche durch Fällung mit Barytwasser und Zersetzung des Barytniederschlags durch Schwefelsäure daraus erhalten werden können.

Nitronaphtalsäure. Durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt erhält man die Nitronaphtalsäure in schönen rhomboidalen Tafeln oder durch Abstumpfung der spitzen Winkel in sechsseitigen Blättchen von schwach gelblicher Farbe, sie sind in kaltem Wasser schwer-, in heißem leichtlöslich, und lösen sich in Alkohol und Aether. Durch trockene Destillation schmelzen die Krystalle, verlieren Wasser und verwandeln sich in wasserfreie Säure, in stärkerer Hitze tritt Zersetzung ein unter Entwicklung von salpetriger Säure; es bleibt Kohle im Rückstand. Nach *Laurent's* Analyse ist diese Säure nach der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_{12}$ zusammengesetzt; sie ist eine zweibasische Säure. (*Mari-gnac, Laurent.*)

Bei sehr gelindem Schmelzen verliert diese Säure 2 At. Wasser, es sublimirt wasserfreie Nitronaphtalsäure in schönen weißen zolllangen Nadeln, ihre Formel ist $C_{16}H_6N_2O_{10}$. (*Mari-gnac, Laurent.*)

Das Silbersalz dieser Säure ist weiß, unlöslich in Wasser, es enthält 1 At. wasserfreie Säure in Verbindung mit 2 At. Silberoxid. (*Mari-gnac.*) Das Ammoniaksalz enthält 2 Aeq. Ammoniumoxid, $C_{16}H_6N_2O_{10}$, 2 Ad H_4O .

Zerlegt man nitronaphtalsaures Bleioxid mit Schwefelwasserstoff, so erhält man Schwefelblei und eine farblose schwachsaure Flüssigkeit, die sich selbst überlassen gelblich, zuletzt braunschwarz wird und einen braunschwarzen Körper fallen läßt, der sich beim Kochen leicht und schnell und in größerer Menge bildet, er ist löslich in Alkohol, nicht in Salzsäure, Aether und Wasser. Wird die von dem Schwefelblei abfiltrirte