

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Chemie des Steinkohlentheers

mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe

Die Rohmaterialien

Schultz, Gustav

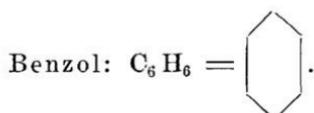
Braunschweig, 1900

Kohlenwasserstoffe

Nach G. Kraemer¹⁾ besteht der Steinkohlentheer — bei Zugrundelegung der im Grossbetriebe aus einer grossen Anzahl deutscher Gastheere erhaltenen Ausbeuten — durchschnittlich aus:

Benzol und Homologen	2,50 Proc.
Phenol und Homologen	2,00 "
Pyridin (Chinolinbasen)	0,25 "
Naphtalin (Acenaphten)	6,00 "
Schweren Oelen	20,00 "
Anthracen, Phenanthren	2,00 "
Asphalt (löslichen Bestandtheilen des Pechs)	38,00 "
Kohle (unlöslichen Bestandtheilen des Pechs)	24,00 "
Wasser	4,00 "
Gasen und Verlusten	1,25 "

Kohlenwasserstoffe.



Isolirung aus Steinkohlentheer siehe S. 30.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,885 bei 15°, welche in der Kälte zu einer Krystallmasse erstarrt, die bei 4° schmilzt. Siedepunkt 80,5°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Ein Gemenge von Benzol und Wasser siedet bei 69°.

Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln: Alkohol, Aether, Methylalkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, wird es leicht gelöst. Andererseits ist es ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Jod, Fette, Harze, Asphalt, Oele, Alkalöide und viele andere organische Substanzen.

Angezündet brennt das Benzol mit leuchtender, stark russender Flamme. Durch Oxydations- und Reductionsmittel wird es nur sehr schwer angegriffen. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom entstehen je nach den Bedingungen Additionsproducte oder Substitutionsproducte. Lässt man Jod in Gegenwart von Jodsäure, Chlor oder Brom in Gegenwart von Jod, Antimonchlorid oder anderen Halogenüberträgern auf Benzol einwirken, so bilden sich nur Substitutionsproducte. Salpetersäure erzeugt in der Kälte Mononitrobenzol, ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure bildet je nach Temperatur und Concentration Mononitrobenzol, drei isomere

¹⁾ Schilling's Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1891.

Dinitrobenzole (Hauptproduct *m*-Dinitrobenzol) oder Trinitrobenzol. Lässt man concentrirte Schwefelsäure auf Benzol einwirken, so entsteht je nach der Concentration, Menge der Säure oder der Temperatur Sulfobenzid, Benzolmonosulfosäure oder Benzoldisulfosäure. Die Pikrinsäureverbindung des Benzols ist unbeständig.

Physiologische Wirkungen¹⁾. Die Dämpfe des Benzols wirken anästhesirend. Jedoch sind auch einige Fälle von Benzolvergiftung mit tödtlichem Ausgange zu verzeichnen. Innerlich genommen wird das Benzol in ziemlich grossen Dosen vertragen. Es verwandelt sich im thierischen Organismus in Phenol, resp. die aus demselben entstehende Phenylschwefelsäure.

Erkennung. Das Benzol lässt sich durch seinen Siedepunkt, sein Erstarren in einer Kältemischung, seine Beständigkeit gegen Oxydationsmittel und die Bildung von Nitrobenzol (in Anilin überzuführen) und von Dinitrobenzol (Schmelzpunkt 89°) leicht erkennen.

Untersuchung und Werthbestimmung.

a) Destillation.

Man destillirt 100 ccm Benzol und bestimmt, wie viel Volumprocente bis 100° übergehen.

Es destillirten z. B. von 100 Raumtheilen Benzol von:

	30 Proc.	50 Proc.	90 Proc.
bis 85°	0 Proc.	0 Proc.	25 Proc.
" 90°	2 "	4 "	70 "
" 95°	12 "	26 "	83 "
" 100°	30 "	50 "	90 "
" 105°	42 "	62 "	94 "
" 110°	70 "	71 "	97 "
" 115°	82 "	82 "	98 "
" 120°	90 "	90 "	99 "

Wie ein 90-procentiges Benzol verhält sich bei der Destillation eine Mischung von 70 Proc. Benzol und 30 Proc. Toluol.

b) Prüfung auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe und Thiophen.

Das Handelsbenzol muss gut mit Schwefelsäure gewaschen sein. Es soll farblos sein und darf beim Schütteln mit Schwefel-

¹⁾ Grandhomme, Die Fabriken der Actiengesellschaft vorm. Meister, Lucius und Brüning zu Höchst am Main in sanitärer und socialer Beziehung. 4. Aufl., S. 6 (Frankfurt a. M., Verlag von Mahlau u. Waldschmidt 1896).

säure von 66° B. letztere nur schwach färben. Tritt bei dieser Reaction eine starke Bräunung der Schwefelsäure ein, so ist dadurch ein Gehalt des Benzols an ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe und an Thiophen angezeigt. Letzteres wird ausserdem noch durch die Isatinreaction nachgewiesen.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und das Thiophen werden durch Schwefelsäure polymerisirt oder in Sulfosäuren verwandelt¹⁾. Auf Grund dieses Verhaltens wird auch an die Producenten das Verlangen gestellt, dass nur gewisse Bruchtheile des Handelsbenzols von der Schwefelsäure aufgenommen werden dürfen. Auch benutzt man das Verhalten gegen Brom zur Beurtheilung der Reinheit des Benzols. Da die ungesättigten Kohlenwasserstoffe (und auch das Thiophen) sich mit Brom zu farblosen Bromiden vereinigen, so kann man den Gehalt des Handelsbenzols an diesen Beimengungen durch Titriren mit Bromwasser feststellen. Beim Eingiessen einer Salpetersäure von 40° B. in Benzol dürfen keine weissen Dämpfe entstehen; beim Schütteln damit soll sich das Benzol nicht färben.

c) Prüfung auf einen Gehalt an Schwefelkohlenstoff.

Auf Schwefelkohlenstoff kann mit alkoholischer Kalilösung (Bildung von krystallisirendem xanthogensaurem Kali) oder alkoholischem Ammoniak (Bildung von Schwefelcyanammonium) geprüft werden.

Schwefelkohlenstoff im Rohbenzol verschleiert den wahren Gehalt an Benzol; es ist daher nöthig, ihn bei einer genauen Analyse zu entfernen. Dieses geschieht nach Nickels²⁾ in hinreichendem Maasse durch zweimaliges halbstündiges Schütteln des Benzols, das erste Mal mit 10, das zweite Mal mit 15 Volumprocenten einer gesättigten Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol. Nach dem Abfiltriren des xanthogensauren Kalis wird das Filtrat mit Wasser gewaschen, um den Alkohol zu entfernen und der Rückstand nach Schütteln mit Gyps (zur Entfernung des Wassers) destillirt. Letzteres geschieht am besten mit einem Dephlegmator, z. B. mit einem Linnemann'schen oder Hempel'schen Aufsatz. Das specifische Gewicht ist nach dem Entfernen des Schwefelkohlenstoffs niedriger. Nach Nickels wird das specifische Gewicht des Benzols durch 1 Vol.-Proc. Schwefelkohlenstoff um 0,0033, durch 2 Vol.-Proc. um 0,0065, durch 3 Vol.-Proc. um 0,0093 erhöht.

¹⁾ Vergl. auch D. R.-P. Nr. 79208 (Ausscheidung von Thiophen aus Rohbenzol mittelst Aluminiumchlorid). — ²⁾ Chem. News 43, 148 250; (1885), 52, 170.

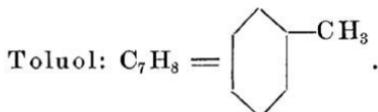
d) Prüfung auf gesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

Ein Gehalt an Petroleumkohlenwasserstoffen, welche sich bei der Darstellung des Theers neben Benzol bilden und daher im Rohbenzol finden, aber auch dem Handelsbenzol absichtlich zugesetzt sein können, wird durch die Bestimmung des specifischen Gewichtes und durch die Behandlung mit Salpeterschwefelsäure nachgewiesen. Das specifische Gewicht der Petroleumkohlenwasserstoffe, welche in dem Rohbenzol vorkommen, ist erheblich niedriger (0,65 bis 0,75) als das des Benzols und dessen Homologen (0,87 bis 0,89). Durch Salpeterschwefelsäure werden die ersteren nicht angegriffen, während das Benzol und dessen Homologen in hochsiedende Nitrokörper übergehen, welche leicht durch Destillation von den unangegriffenen Kohlenwasserstoffen getrennt werden können. Ferner ist zu bemerken, dass Theerasphalt von Benzol und dessen Homologen, aber nicht von Petroleumwasserstoffen gelöst wird.

Verwendung. Das Benzol dient zur Darstellung von Nitrobenzol, Dinitrobenzol und Benzoldisulfosäure resp. der daraus erzeugten Basen und Resorcin, welche Substanzen dann wieder als Ausgangsmaterialien für eine grosse Anzahl von künstlichen Farbstoffen dienen.

100 Thle. Benzol liefern der Theorie nach: 157,6 Thle. Nitrobenzol, 119,2 Thle. Anilin, 215,3 Thle. Dinitrobenzol, 155,1 Thle. Dimethylanilin und 191,0 Thle. Diäthylanilin.

Es findet ferner Anwendung zum Carburiren von Leuchtgas, als Mittel gegen Hautexantheme, Krätze, Parasiten an Hausthieren etc. Ferner als Lösungsmittel von Fetten, Harzen, Guttapercha, Kautschuk, Alkaloïden und wird daher zur Bereitung von Lacken und Firnissen in der sog. chemischen Wäsche und zur Trennung des in ihm löslichen Chinins von dem in ihm unlöslichen Cinchonin benutzt.



Isolirung aus Steinkohlentheer siehe S. 31.

Eigenschaften. Farblose, bei 111° siedende Flüssigkeit, welche auch bei -20° nicht erstarrt. Es besitzt bei 15° das spec. Gew. 0,872. Löslichkeit und Lösungsvermögen entsprechen denen des Benzols. Bei der Oxydation geht es in Benzoësäure über. Concentrirte Salpetersäure resp. ein Gemenge derselben mit Schwefelsäure verwandelt es je nach Mengenverhältnissen und Temperatur in ein Gemenge der drei Mononitrotoluole resp. der daraus ent-

stehenden Di- und Trinitrotoluole. Chlor verwandelt im Dunkeln oder bei zerstreutem Tageslicht das Toluol in Substitutionsproducte, bei denen Wasserstoffatome des Benzolrestes durch Chlor ersetzt sind, im hellen Sonnenlicht, resp. in der Wärme entstehen Benzylchlorid, Benzalchlorid und schliesslich Benzotrichlorid.

Handelsproduct, Prüfung, Verwendung. Das Toluol findet sich stets in dem Handelsbenzol und macht in den höher siedenden Sorten desselben sogar den Hauptbestandtheil aus. Seine Anwesenheit ist zu der Bereitung einiger Farbstoffe aus dem Rohbenzol, z. B. des Fuchsin, nothwendig.

Das Handelstoluol muss gut gewaschen sein und darf sich mit concentrirter Schwefelsäure nur hellbraun färben. Die Werthbestimmung geschieht durch Destillation und zwar müssen bis 120° von dem rohen Toluol mindestens 90 Proc. überdestilliren. An reines Toluol werden hingegen weit höhere Anforderungen gestellt, und muss dasselbe möglichst von 110 bis 113° überdestilliren (besonders 111 bis 112°).

Toluol findet zu der Darstellung von Nitrotoluol und Toluidin, von Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid resp. Benzaldehyd und Benzoësäure Verwendung.

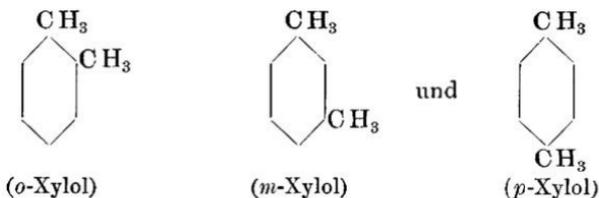
100 Thle. Toluol geben der Theorie nach: 148,9 Thle. Nitrotoluol, 116,3 Thle. Toluidin und 115,3 Thle. Benzaldehyd.

Das Toluol dient ausserdem als Lösungsmittel für Harze und Fette.

Xylol: C_8H_{10} .

Isolirung aus Steinkohlentheer siehe S. 31.

Das im Steinkohlentheer vorkommende Xylol ist kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus den drei isomeren Kohlenwasserstoffen:



Das Hauptproduct (ca. 60 Proc.) ist das *m*-Xylol; *o*-Xylol und *p*-Xylol finden sich in wechselnder Menge (10 bis 25 Proc.) im Theerxylol.

Eine Trennung der Isomeren wird in der Technik nicht vorgenommen; jedoch werden die daraus hergestellten Amidoxylole (Xylidine) für gewisse Zwecke getrennt (siehe unten).

Die Unterschiede in den Eigenschaften und dem Verhalten der drei isomeren Kohlenwasserstoffe gehen aus folgender Tabelle hervor:

	Orthoxylol	Metaxylol	Paraxylol
Schmelzpunkt	flüssig	flüssig	15°
Siedepunkt	141 bis 142°	139°	137,5 bis 138°
Spec. Gew.		0,8668 bei 19°	0,8621 bei 19,5°
oxydirt mit {	verd. Salpeters. . .	<i>o</i> -Toluylsäure (Schmelzp. 102°)	<i>m</i> -Toluylsäure (Schmelzp. 106°) und <i>p</i> -Toluylsäure (Schmelzp. 178°)
	Permanganat . . .	Phtalsäure wird verbrannt	Isophhtalsäure
Chromsäure	eine Sulfosäure	zwei Sulfos.	Terephhtalsäure
Schwefelsäure von 66° B.			nicht verändert
„ rauchende	„	„	eine Sulfosäure
Schmelzp. d. Sulfochloride	52°	α) 34° β) flüssig	26°
„ „ Sulfamide .	144°	α) 137° β) 96°	148°

Werthbestimmung des Handelsproductes.

Das Xylol muss gut mit Schwefelsäure gewaschen sein und darf sich daher mit concentrirter Schwefelsäure nur hellbraun färben. Der Siedepunkt des Productes muss ziemlich gedrängt liegen, z. B.:

bis 138°	10 Proc.
„ 139°	70 „
„ 140°	88 „
„ 140,5°	90 „

Das in dem Xylol vorkommende Thioxen¹⁾: C₆H₈S, siedet bei 136,5 bis 137,5° und besitzt das spec. Gew. 0,9755 bei 17,5°.

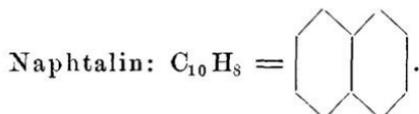
Um den Gehalt des Theerxylols an den drei Xylofen und den neutralen Oelen (Kohlenwasserstoffen der Fettreihe) zu bestimmen, hat J. Levinstein²⁾ eine Methode vorgeschlagen, welche sich auf das verschiedene Verhalten dieser Körper gegen Salpetersäure, concentrirte Schwefelsäure und rauchende Schwefelsäure gründet.

Nach Radziszewski und Wispek³⁾ lassen sich selbst geringe Mengen von *p*-Xylol im *o*- oder *m*-Xylol leicht erkennen, wenn man den Kohlenwasserstoff mit einer zur Ueberführung in Xylylenbromide unzureichenden Menge Brom (z. B. 24 Thle. Brom auf 10 Thle. Kohlenwasserstoff statt der berechneten 32 Thle.) behandelt; ist *p*-Xylol zugegen, so scheidet sich zunächst beim Abkühlen das

¹⁾ Ber. (1885) 18, 566, 1636, 2252, 2300. — ²⁾ J. Soc. Chem. Ind. (1884) 3, 77; Ber. (1884) 17, 444; Ind. (1884) 163. — ³⁾ Ber. (1885) 18, 1280.

bei 143,5° schmelzende *p*-Xylylenbromid in Form eines pulverigen Niederschlages ab.

Den Angaben Levinstein's gegenüber bemerkt A. Reuter (Ber. 17, 2028), dass durch sehr verdünnte Salpetersäure die Isomeren aus *m*-Xylol nicht vollständig entfernt werden, dass aber eine Salpetersäure von derjenigen Concentration, wie sie Levinstein anwendete, auch das *m*-Xylol angreift und zwar zu *m*-Toluylsäure oxydirt. Ferner wird *p*-Xylol schon von gewöhnlicher Schwefelsäure, wenn auch bedeutend schwerer als seine Isomeren, angegriffen (Ber. 18, 2268, 2674). Ein Gehalt der Rohxylole an Xylolparaffin erhöht die Widerstandsfähigkeit auch der Isomeren ganz erheblich. Endlich lassen sich dem Xylolparaffin die letzten Mengen von *p*-Xylol, immer noch begleitet von geringen Mengen der Isomeren, nur mit einem grossen Ueberschuss rauchender Schwefelsäure vollständig entziehen.



Isolirung aus Steinkohlentheer siehe S. 32.

Eigenschaften. Fast unlöslich in reinem, etwas löslich in alkalischem oder organische Substanzen enthaltendem Wasser. In Ligroin ist es schwer, in Benzol oder Aether sehr leicht löslich, mit heissem Toluol oder absolutem Alkohol ist es mischbar. 100 Thle. absoluten Alkohols lösen 5,29 Thle. Naphtalin bei 15°, 100 Thle. Toluol 31,94 Thle. Naphtalin bei 16,5°. Das Naphtalin ist in geschmolzenem Zustande ein gutes Lösungsmittel für Indigo, Schwefel, Phosphor etc. Es bildet aus Alkohol Blättchen oder monokline Tafeln, welche bei 80° schmelzen, und siedet bei 217°. Sein spec. Gew. ist 1,1517 bei 15°; in flüssigem Zustande 0,9774 bei 79,2°. Mit Wasser- oder Alkoholdämpfen leicht flüchtig. Auch bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich schon langsam. In einer Ammoniakatmosphäre verdampft es leichter als in Luft, Wasserstoff u. s. w. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder mit Natriumbichromat und Schwefelsäure liefert Naphtalin Phtalsäure, mit Chromsäure in Eisessig entsteht α -Naphtochinon und Phtalsäure, mit Braunstein und Schwefelsäure Dinaphtyl und Phtalsäure. Angezündet verbrennt es mit einer leuchtenden, stark russenden Flamme.

Der Kohlenwasserstoff liefert mit einigen Nitrokörpern moleculare Verbindungen, von denen die charakteristische Pikrinsäureverbindung bei 149° schmilzt.

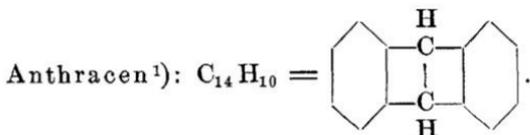
Rauchende Salpetersäure, resp. ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, verwandelt das Naphtalin in Mono-, Di-, Tri- und Tetrasubstitutionsproducte. Chlor liefert Additionsproducte (darunter das früher für Phtalsäure dargestellte Naphtalintetra-

chlorid) und Substitutionsproducte, Brom nur Substitutionsproducte. Schwefelsäure erzeugt je nach Menge, Concentration oder Temperatur Monosulfosäuren, Disulfosäuren oder Sulfone.

Anwendung. Es dient in der Farbenfabrikation wesentlich zur Bereitung von Phtalsäureanhydrid für Eosine, künstlichem Indigo etc., von Naphtylaminen und von Naphtolen, resp. den daraus hergestellten Sulfonsäuren für Azofarbstoffe, ferner zum Carburiren von Leuchtgas bei der sogenannten Albocarbonbeleuchtung, ausserdem in der Medicin und als insectenvertreibendes Mittel.

Handelsproduct und Prüfung. Das Naphtalin kommt in fast chemisch reinem Zustande in den Handel. Es muss weiss sein und darf sich mit concentrirter Schwefelsäure nicht schwarz färben. Der Erstarrungspunkt geschmolzenen Naphtalins muss bei 80° liegen. Ausserdem muss das Naphtalin den richtigen Siedepunkt haben, ohne Rückstand flüchtig und frei von Phenolen und Chinolinbasen sein.

Um eine Naphtalinprobe auf ihren Gehalt an Phenolen zu prüfen, werden 1 bis 2 g derselben mit ca. 30 ccm verdünnter Natronlauge gekocht. Man lässt erkalten, filtrirt von dem erstarrten Naphtalin ab, versetzt das Filtrat mit Bromwasser und Salzsäure. Bei Gegenwart von Phenolen wird nach der Menge derselben eine Trübung oder ein Niederschlag von Bromphenolen erhalten. Chinolinbasen werden nachgewiesen, indem man das Naphtalin in concentrirter Schwefelsäure löst, die Lösung in Wasser giesst, das Naphtalin abfiltrirt, das Filtrat alkalisch macht und destillirt. Dabei gehen die Chinolinbasen mit den Wasserdämpfen über und sind leicht an ihrem Geruch zu erkennen.



Isolirung aus Steinkohlentheer siehe S. 33.

Eigenschaften. Das Anthracen wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Kälte und auch beim Erwärmen nur wenig aufgenommen, am reichlichsten noch von heissem Benzol, dessen Homologen und von kochendem Eisessig. In Wasser ist es unlöslich.

¹⁾ Das Anthracen und seine Derivate etc. von G. Auerbach (2. Aufl. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1880): Das künstliche Alizarin von C. Grabe und C. Liebermann (Abdruck aus dem Amtlichen Bericht über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873); Dasselbe übersetzt von Prud'homme, Monit. (1879) [3] 9, 394—428; Anthracen und künstliches Alizarin von A. Kopp, ibid. (1878) [3] 8, 1147—1168; Ind. (1878) 1, 405; Jahresber. 1878, 1187; Geschichte des Alizarins und verwandter Farbstoffe von W. H. Perkin, *Journal of the society of arts* (1879) 27, 572—601; Monit. (1879) [3] 9, 971—1013; Ind. (1879) 2, 347.

Versmann¹⁾, Perkin²⁾ und G. v. Becchi³⁾ haben die Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs in verschiedenen Flüssigkeiten bestimmt. Nach ihren Beobachtungen lösen sich in 100 Theilen:

	Thle. Anthracen
Alkohol vom spec. Gew. 0,794 = 100 Gew.-Proc. bei 16°	0,076
„ „ „ „ „ „ „ „ „ 78°	0,830
Aether „ 15°	1,175
Schwefelkohlenstoff „ „	1,478
Eisessig „ „	0,444
Chloroform „ „	1,736
Petroleum „ „	0,394
Ligroin (Siedep. 70 bis 100°) „ „	0,115
Benzol nach Perkin „ „	0,976
„ „ Versmann „ „	1,661
Toluol „ 16,5°	0,920
„ „ 100°	12,940

Es bildet in krystallisirtem Zustande Blättchen oder monokline Tafeln, welche bei 213° schmelzen. Wenige Grade über 360° siedet es ohne Zersetzung. In reinem Zustande ist der Kohlenwasserstoff blendend weiss mit blauvioletter Fluorescenz. Letztere wird schon durch geringe Mengen gelber Beimengungen aufgehoben. Setzt man eine Lösung von gelb gefärbtem Anthracen dem Sonnenlichte aus, so wird es gebleicht und nimmt die blaue Fluorescenz an.

Dabei verwandelt sich der Kohlenwasserstoff in die Paraanthracen⁴⁾ genannte (labile?) Modification, welche von Lösungsmitteln viel weniger als das Anthracen aufgenommen wird. Das Paraanthracen schmilzt erst bei 244° und verwandelt sich dabei wieder in Anthracen. Gegen Salpetersäure oder Brom ist es viel beständiger als Anthracen und wird bei 100° nicht angegriffen. Rauchende Salpetersäure löst es auf und führt es in Anthracen und Anthrachinon über. Chromsäure verwandelt es nur langsam in Anthrachinon. Mit Pikrinsäure verbindet sich das Paraanthracen nicht.

Mit Pikrinsäure vereinigt sich Anthracen in Benzol oder in einer bei 30 bis 40° gesättigten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure zu einer Verbindung von der Formel: $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, welche rothe, glänzende, bei 170° schmelzende Nadeln bildet. Dieselbe ist in Benzol leicht löslich; von Alkohol, Wasser oder Alkalien wird sie schon in der Kälte leicht zerlegt. Oxydationsmittel verwandeln das

¹⁾ Jahresb. f. 1874, 423. — ²⁾ Ind. (1879) 2, 350. — ³⁾ Ber. (1879) 12, 1879. Die erheblichen Abweichungen der Beobachtungen von Versmann einerseits und v. Becchi und Perkin andererseits rühren daher, dass die Letzteren mit einem vollständig reinen Anthracen gearbeitet haben. — ⁴⁾ Fritzsche, J. pr. Ch. (1867) 101, 333; Gräbe und Liebermann, Ann. (1870) Suppl. 7, 264; E. Schmidt, J. pr. Ch. (1874) N. F. 9, 248.

Anthracen in das leicht zu erkennende Anthrachinon, welches durch Kochen mit Wasser, Zinkstaub und Natronlauge mit rother Farbe in Lösung geht. Chlor und Brom liefern mit Anthracen zuerst Additionsproducte und dann Substitutionsproducte. Mit starker Salpetersäure entsteht zuerst Anthrachinon, dann Dinitroanthrachinon. Löst man Anthracen in concentrirter Schwefelsäure auf, so entstehen zwei isomere Disulfosäuren.

Nachweis und Werthbestimmung.

Anthracen ist durch seinen Schmelzpunkt, seine Schwerlöslichkeit, die charakteristische Pikrinsäureverbindung und seine Ueberführung in Anthrachinon und Alizarin zu erkennen. Im rohen Anthracen wird es am besten durch Verwandlung in Anthrachinon mittelst Eisessig und Chromsäure nachgewiesen und bestimmt. Das Rohanthracen enthält je nach seiner Bereitungsart verschiedene Mengen von Anthracen, die von 30 bis 90 Proc. wechseln können. Ausser Anthracen können in dem Rohanthracen folgende Substanzen vorkommen (siehe nebenstehende Tabelle).

Zur quantitativen Bestimmung des Anthracens behandelte man dasselbe früher mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn u. s. w., trocknete den dabei erhaltenen Rückstand und brachte ihn als Anthracen in Rechnung. Diese Methoden sind jedoch vollständig unbrauchbar, weil die Rohanthracene je nach der Zusammensetzung und der Verarbeitung der Theere, aus denen sie gewonnen wurden, sehr wechselnde Mengen von Anthracen und dessen Begleitern enthalten. Sind in dem Rohmaterial überwiegend leicht lösliche Substanzen vorhanden, so geht viel Anthracen mit in die Lösung, und wird ein zu geringer Gehalt an demselben gefunden. Kommen hingegen grössere Mengen von schwer löslichen Körpern (Carbazole, Chrysen) vor, so ergiebt die Analyse mehr Anthracen, als thatsächlich in dem Rohproduct enthalten ist.

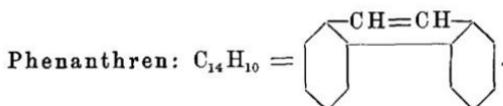
Diejenige Methode, nach welcher heute in den Fabriken der Gehalt eines Rohanthracens an Anthracen bestimmt wird, beruht auf folgenden Principien. Das Anthracen geht bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung in das neutrale Anthrachinon über, welches bei der weiteren Einwirkung des Oxydationsmittels und bei 100° durch concentrirte Schwefelsäure nicht angegriffen wird. Die anderen Bestandtheile des Rohmaterials werden durch dasselbe Oxydationsmittel unter den unten folgenden Bedingungen entweder vollständig verbrannt oder in Säuren umgewandelt, welche man dem Reactionsproduct durch Alkalien entziehen kann, oder sie

Bestandtheile des Rohanthracens.

	Formel	Schmelzpunkt Grad	Siedepunkt Grad	Löslichkeit in heissem Alkohol, Benzol etc.	Schmelzpunkt des Pikrats Grad	Oxydationsproduct mit Chromsäure
Acenaphthen	$C_{12}H_{10}$	99	280	leicht	123	Naphthalsäure
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	113	295	"	82	Diphenylketon
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	100	340	"	143	Phenanthrenchinon und Diphensäure
Carbazol	$C_{12}H_9N$	238	355	schwer	182	—
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	213	360	"	170	Anthrachinon, gegen CrO_3 beständig
Akridin	$C_{13}H_9N$	107	über 360	leicht	—	—
Fluoranthren	$C_{15}H_{10}$	109	360	"	183	Diphenylketoncarbonsäure
Pseudophenanthren	$C_{16}H_{12}$	115	360	"	147	ein Chinon (Schmelzpunkt 170°)
Pyren	$C_{16}H_{10}$	149	360	"	217	Pyrochinon
Methylanthracen	$C_{15}H_{12}$	200	360	schwer	—	Anthrachinoncarbonsäure (Anthrachinon)
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	250	360	"	163	Chrysochinon
Parachrysen (Picen?)	?	320	360	"	—	—
Phenylnaphtylcarbazol (Chrysofen?)	—	330	360	"	—	$C_{16}H_6O_3$, $C_{16}H_9NO_2$ und Phthalsäure

gehen in chinonartige Körper über, die mit Schwefelsäure bei 100° in Wasser oder Alkalien lösliche Sulfosäuren liefern. Man verfährt z. B. wie folgt. 1 g Rohanthracen wird mit 45 ccm Eisessig in einem Kolben von 500 ccm Inhalt am aufsteigenden Kühler gekocht. Während die Lösung siedet, setzt man innerhalb zweier Stunden tropfenweise eine Lösung von 15 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser hinzu. Hierauf kocht man noch zwei Stunden, lässt dann 12 Stunden stehen, mischt das Reactionsproduct mit 400 ccm kaltem Wasser und lässt dasselbe wieder drei Stunden stehen. Dann wird das Anthrachinon abfiltrirt, zuerst mit Wasser, darauf mit kochendem, alkalischem und endlich wieder mit heissem, reinem Wasser ausgewaschen. Man spritzt dann den Niederschlag vom Filter in eine Schale, verdampft das Wasser, trocknet den Rückstand bei 100°, mischt ihn mit 10 Thln. Schwefelsäure von 1,88 spec. Gew. und erhitzt ihn 10 Minuten lang bei 100°. Die so erhaltene Lösung von Anthrachinon wird in eine flache Schale gegossen und 12 Stunden an einen feuchten Ort gestellt, damit sie genügend Wasser anzieht. Dann giesst man 200 ccm kaltes Wasser hinzu, filtrirt den ausfallenden Niederschlag von Anthrachinon ab und wäscht ihn zuerst mit Wasser, dann mit alkalischem und zuletzt mit heissem, reinem Wasser aus. Endlich wird das Anthrachinon in eine tarirte Schale gespritzt, das Wasser verdampft und der Rückstand getrocknet und gewogen. Zur Aschenbestimmung wird das Anthrachinon durch Erhitzen verflüchtigt, die Schale geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen ergiebt die erhaltene Menge Anthrachinon. Letztere wird, um sie auf Anthracen zu berechnen, mit $\frac{178}{208} = 0,8557$ multiplicirt.

Carbazol lässt sich an der Reaction gegen Schwefelsäure, welche etwas Salpetersäure enthält, erkennen, womit es dunkelgrün gefärbt wird.



Darstellung. Das Ausgangsmaterial für das Phenanthren bilden die leicht in Ligroin oder Benzol löslichen Antheile des Rohanthracens, welche nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels zunächst der fractionirten Destillation unterworfen werden. Die zwischen 310 bis 340° übergelenden Producte bestehen der Hauptsache nach aus Phenanthren, und kann aus diesen der Kohlenwasserstoff nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ziemlich, wenn auch nicht vollständig rein und frei von Anthracen, Fluoren, Akridin und Carbazol dargestellt werden.

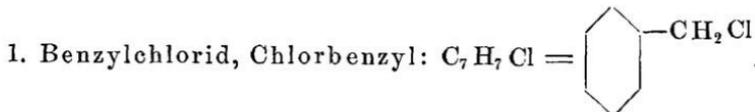
Eigenschaften. Das Phenanthren ist unloslich in Wasser, ziemlich in kaltem (in circa 50 Thln. bei 13 bis 14°), leicht in heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Benzol löslich. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16° 2,62 Thle., bei 78° 10,8 Thle. Phenanthren. 100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° 33,02 Thle., bei 100° Phenanthren in allen Verhältnissen. Es krystallisirt in reinem Zustande in weissen, schwach blaulich fluorescirenden Blättchen. Es schmilzt bei 100° und siedet bei 340° (Thermometerfaden ganz im Dampf). Durch Sublimation ist es nur in kleinen Krystallen zu erhalten. Mit Pikrinsäure liefert das Phenanthren in Alkohol oder Benzol eine goldgelbe, bei 145° schmelzende Verbindung: $C_{14}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3.OH$, welche gegen Alkohol ziemlich beständig ist; dieselbe erfordert bei 50° 36 bis 38 Thle. 95 proc. Alkohols zu ihrer Lösung. Wird das Phenanthren mit Oxydationsmitteln behandelt, so geht es zunächst in Phenanthrenchinon, bei weiterer Oxydation in Diphensäure (Diorthodiphenyldicarbonsäure) über. Schwefelsäure verwandelt das Phenanthren in Sulfosäuren. Mit Salpetersäure werden Nitroproducte erzeugt.

Anwendung. Phenanthren wird in der Technik neuerdings in beschränktem Maasse zur Herstellung einiger Farbstoffe benutzt.

Halogenderivate.

Chlorderivate des Toluols.

Der Eintritt von Chlor oder Brom in das Toluol findet successiv statt und zwar je nach den Umständen in den aromatischen Rest oder die Seitenkette. In zerstreutem Tageslichte oder bei völligem Abschluss des Lichtes oder bei Gegenwart von Jod erfolgt stets die Bildung der einfach und mehrfach substituirtten Chlortoluole oder Bromtoluole, während in directem Sonnenlichte (oder weniger gut in der Wärme) (bei Abwesenheit von Jod) Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrìchlorid (resp. Benzylbromid etc.) erhalten werden [Beilstein¹⁾, Schramm²⁾].



Darstellung. Chlor wird so lange in belichtetes oder siedendes Toluol eingeleitet, bis letzteres so viel zugenommen hat, als die Theorie verlangt (37,5 Proc.). Das Toluol befindet sich gewöhnlich in Glasballons, welche im Chlorcalciumbade erhitzt werden. Man condensirt die Dämpfe durch eine Kùhlschlange und leitet die entweichende Salzsäure in Wasser. Das Reactionsproduct wird schliesslich mit schwach alkalischem Wasser gewaschen und durch Rectification von unverändertem Toluol und höher siedenden chlorreichen Producten getrennt.

¹⁾ Ann. (1866) 139, 331. — ²⁾ Ber. (1884) 17, 2922; (1885) 18, 350, 606, 1272.