

damit sie durch die Ausdehnung der Flüssigkeit und nicht erst durch die Bildung von Dämpfen gesprengt werden. Im ersten Falle geht die Zersprengung ganz leicht und ohne merkliche Dampfentwicklung vor sich. Für sehr flüchtige Flüssigkeiten, z. B. Aether, eignet sich der Apparat nicht. Bei der Verbrennung solcher Körper im Sauerstoffstrome können leicht Detonationen eintreten, und wenn diese auch nicht so stark sind, um die Röhren zu sprengen, so können sie doch leicht ein Misslingen des Versuches herbeiführen. Auch bedarf es überhaupt bei Körpern dieser Art, die gewöhnlich zu den leichtverbrennlichen gehören, der Anwendung des Sauerstoffes nicht. Bei der Verbrennung schwerer flüchtiger Körper, Naphtalin, Benzol, Nelkenöl u. s. w., haben wir nie Detonationen bemerkt.

Weiche Körper und zähe Flüssigkeiten, z. B. Wachs, fette Oele u. s. w., verbrennt man am besten in offenen Schiffchen. Die Leitung der Verbrennung ist jedoch in diesem Falle schwieriger als bei Substanzen, die man mit dem Oxyde mengen kann.

Wir haben oben als einen Vortheil der Verbrennung im Sauerstoffapparate die Schnelligkeit hervorgehoben, mit welcher die Operation ausgeführt werden kann. In der That bedarf nur die erste mit einer neuen Röhre ausgeführte Verbrennung aller angegebenen Manipulationen. Nachdem die erste Verbrennung beendet und der Chlorcalciumapparat abgenommen worden ist, verschliesst man die Verbrennungsröhre mit einem verbleiten Korke und kann sofort zur Einbringung einer neuen Substanz schreiten, da die Röhre nun blos geglühtes Kupferoxyd enthält.

Schliesslich wollen wir bemerken, dass der beschriebene Verbrennungsapparat von den HHrn. Lohme u. Comp. in Berlin, so wie vom Mechanikus Müller in Leipzig (blauer Hecht) auf Bestellung geliefert wird.

XXV.

Beschreibung einiger neuer organischer Basen, dargestellt durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Untersalpetersäure.

Von

Dr. N. ZININ.

(*Bullet. scient. de St. Pétersb. T. X. No. 18.*)

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf die Verbindungen der zusammengesetzten Radicale ist noch sehr we-

nig untersucht. Die Aufmerksamkeit der Chemiker war nur auf den Vorgang dieser Einwirkung, — auf die Veränderung der Zusammensetzung der Verbindungen, die der Einwirkung ausgesetzt waren, — gerichtet; man wandte den Schwefelwasserstoff an als einen Körper, der den anderen ihren Sauerstoff zu entziehen, oder ihn durch seinen Wasserstoff zu ersetzen vermag. Die Aufgabe aber, den Charakter zu bestimmen, welchen die verschiedenen Gruppen der Körper nach der Veränderung ihrer Zusammensetzung durch den Schwefelwasserstoff annehmen, ist unaufgelöst geblieben. Ich habe daher versucht, die Frage, wenigstens für einige Gruppen der Körper, zu beantworten. Bis jetzt war es mir nur möglich, die Veränderung des Charakters der Körper, welche bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe entstehen, wo die Aequivalente ihres Wasserstoffes durch eine gleiche Anzahl der Aequivalente der Untersalpetersäure ersetzt werden, zu bestimmen. Alle diese Körper geben, mit Schwefelwasserstoff behandelt — unter Verlust ihres Sauerstoffes — schwefelfreie organische Basen, welche schwächer sind als Ammoniak. In diesem Artikel werden die Eigenschaften und die Darstellungsweise dieser Basen und ihrer Salze, so wie auch ihre merkwürdige Zusammensetzung angegeben.

Die Versuche von Laurent haben uns gezeigt, dass bei der ersten Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin hauptsächlich eine besondere indifferente, aus alkoholischer Lösung in feinen gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, *Nitronaphtalase*, entsteht, welche sich wenig in Wasser löst, in Weingeist und Aether aber ziemlich leicht löslich ist. Nimmt man eine weingeistige Auflösung der Nitronaphtalase und leitet Schwefelwasserstoff in dieselbe, indem man sie etwas erwärmt, so bemerkt man, dass beim Röhlich-Grünelbwerden der lichtgelben Flüssigkeit sich in derselben Schwefelkrystalle absetzen. Giesst man nach einiger Zeit die Auflösung von dem sich gebildeten Niederschlage und destillirt den Weingeist ab, so scheidet sich aus der Flüssigkeit ein dickes schmutzig-grünes Oel, das beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. In der Flüssigkeit bilden sich mit der Zeit feine Nadeln von demselben Körper, denn er ist etwas löslich, auch in ganz schwachem Weingeist. Dieser Körper, den ich *Naphtalidam* zu nennen vorschlage, wird weit leichter und in beliebiger

Menge in einer kürzern Zeit erhalten, wenn man 1 Theil Nitronaphtalase in ungefähr 10 Th. starken Weingeist legt, die Flüssigkeit mit Ammoniak sättigt, wobei der unaufgelöst gebliebene Antheil der Nitronaphtalase sich entweder ganz oder nur zum Theil löst, und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt. Ist die ganze Quantität Nitronaphtalase aufgelöst und hat die Flüssigkeit eine dunkle, schmutzig gelblich-grüne Farbe erhalten, so lässt man sie einen Tag hindurch stehen; es setzt sich etwas Schwefel in nadelförmigen Krystallen ab, der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwindet fast vollkommen und ein starker Geruch nach Ammoniak wird wahrnehmbar. Destillirt man jetzt etwas Weingeist ab, so scheidet sich eine grosse Menge Schwefel aus und man kann die Destillation weiter nicht fortsetzen, denn durch das starke Stossen wird die Masse aus der Retorte ausgeschleudert; daher muss man die Flüssigkeit erkalten lassen, von dem Schwefel abgiessen und von Neuem einen Theil Weingeist abdestilliren, so lange der sich absetzende Schwefel es gestattet, dann wieder abstehen lassen, von dem Schwefel abgiessen und dieselbe Operation so oft wiederholen, bis sich kein Schwefel mehr abscheidet. Jetzt destillirt man so lange, bis die Flüssigkeit in der Retorte sich in 2 Schichten theilt; die untere Schicht ist das unreine Naphtalidam, die obere eine Auflösung desselben in schwachem Weingeist.

Naphtalidam ist eine starke organische Base, es verbindet sich mit allen Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren; in diesen Verbindungen kann die Säure und die Base ersetzt werden. In der Flüssigkeit, die man bekommt durch das Sättigen der weingeistigen Auflösung der Nitronaphtalase mit Ammoniak und mit Schwefelwasserstoff ist Schwefelwasserstoff - Naphtalidam enthalten; bei der Destillation der Auflösung zersetzt sich das Salz. Man kann also das Naphtalidam auf die folgende Art rein darstellen: Zu der im Vorhergehenden benannten Auflösung wird Schwefelsäure hinzugefügt, wobei sich bei dem starken, durch die Entwicklung des Schwefelwasserstoffes verursachten Aufbrausen nebst schwefelsaurem Ammoniak auch Schwefel abscheidet; setzt man noch Schwefelsäure zu, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer breiartigen Masse durch die Bildung des schwefelsauren Naphtalidams, welches ziemlich schwer

löslich ist, in Wasser wie auch in Weingeist. Das Salz wird durch zwei- oder dreimaliges Umkrystallisiren, am besten aus Weingeist, gereinigt. Die wässrige Auflösung desselben wird hierauf mit Ammoniak übersättigt; hierdurch entsteht eine momentane Trübung, welche nach einigen Minuten verschwindet, und es erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit seidenglänzenden feinen weissen, flach zusammengedrückten Nadeln, welche das reine Naphtalidam darstellen. Diese Substanz schmilzt bei 50° C., kocht ungefähr bei 300° und destillirt ohne Zersetzung; man kann es also aus dem unreinen Producte, das im Vorhergehenden beschrieben ist, durch Destillation vollkommen rein darstellen. Naphtalidam destillirt leicht und geht als eine klare, schwach gelbliche Flüssigkeit in die Vorlage über. Ein Tropfen dieser Flüssigkeit, den man auf ein Uhrglas fallen lässt, erstarrt manchmal lange nicht, wird aber bei der Berührung augenblicklich fest, so wie auch bei der Abkühlung auf 0°, und stellt dann eine weisse gelbliche krystallinische Masse dar. In Berührung mit der atmosphärischen Luft färbt sich das Naphtalidam violett, indem es wahrscheinlich Sauerstoff aufnimmt; diese Veränderung des Naphtalidams geht weit schneller vor sich, wenn der Körper im flüssigen Zustande in Berührung mit der Luft gelassen wird; deswegen muss man das Naphtalidam gleich nach der Destillation auf 0° abkühlen, damit es so schnell wie möglich erstarrt, und in hermetisch verschlossenen Gefässen aufbewahren.

Das Naphtalidam hat einen eigenthümlichen starken unangenehmen Geruch und einen starken bitteren beissenden Geschmack; es ist fast unlöslich in Wasser, äusserst leicht löslich in Weingeist und Aether. Versetzt man die weingeistige, nicht zu concentrirte Auflösung des Naphtalidams mit Wasser, so wird sie milchig und lässt Naphtalidam in Nadeln absetzen. Beim langen Aufbewahren des Naphtalidams in verschlossenen Gefässen bei 20—25° C. sublimirt es sich, denn man findet den obern Theil des Gefässes mit schönen langen schmalen Blättchen erfüllt, die sehr dünn, biegsam und durchsichtig sind. Naphtalidam reagirt nicht alkalisch auf Lakmuspapier; aus allen seinen Salzen wird es durch Ammoniak abgeschieden; beim Erhitzen auf einem Platinbleche brennt es mit gelber, stark russender Flamme und hinterlässt viel Kohle; es verbindet sich

mit allen Säuren zu weissen, meistens leicht krystallisirbaren Salzen; die Salze mit Sauerstoffsäuren enthalten 1 Aeq. Wasser, welches man, ohne das Salz zu zerstören, nicht abscheiden kann; die Salze mit Wasserstoffsäuren sind wasserfrei. Mit Platinchlorid verbindet sich das Naphtalidam zu einem schwerlöslichen Doppelsalze; mit Quecksilberchlorid ebenfalls; mit Jod scheint es auch Verbindung einzugehen. Das destillirte, das aus seinen Auflösungen krystallisirte, so wie auch das aus den Auflösungen seiner Salze durch Ammoniak präcipitirte Naphtalidam hat gleiche Zusammensetzung.

0,341 Gr. des destillirten Naphtalidams, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,203 Wasser und 1,0483 Kohlensäure; diess entspricht 6,61 p.C. Wasserstoff und 83,84 p.C. Kohlenstoff, das Atomgewicht des Kohlenstoffes zu 75 angenommen.

0,343 Gr. des krystallisirten und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Naphtalidams, ebenfalls mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,201 Wasser und 1,0565 Kohlensäure; diess entspricht 6,51 p.C. Wasserstoff und 84,00 p.C. Kohlenstoff.

0,361 Gr. des durch Ammoniak aus der sublimirten salzsäuren Verbindung präcipitirten und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Naphtalidams, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,2312 Wasser und 1,1105 Kohlensäure; diess entspricht 6,40 p.C. Wasserstoff und 83,90 p.C. Kohlenstoff.

0,5353 Gr. des destillirten Naphtalidams gaben 38,04 Cb.C. N bei 0° und 760 Mm.; diess entspricht 9,01 p.C. Stickstoff.

0,543 Gr. der Substanz, nach der Methode von Will und Varrentrapp verbrannt, gaben 0,8380 Platinsalmiak; diess entspricht 9,62 p.C. Stickstoff.

Wird das einfachste Verhältniss der Atomenanzahl genommen, so findet man, dass der Körper besteht aus:

	Ber.	Gef.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C ₂₀ = 1500,00	83,82	83,84	84,00	83,90	—	—
H ₁₈ = 112,50	6,28	6,61	6,51	6,40	—	—
N ₂ = 177,04	9,90	—	—	—	9,01	9,62
	1789,54	100,00.				

Naphtalidam ist folglich eine sauerstofffreie Base. In concentrirter Schwefelsäure (1,85 spec. Gewicht), bei geringem

Erwärmen, löst sich das Naphtalidam zu einer klaren Flüssigkeit, die selbst beim Abkühlen unter 0° keine Krystalle giebt; versetzt man aber die Auflösung mit Wasser, so erfüllt sie sich mit einer so grossen Menge von weissen schuppigen Krystallen, dass sie fest wird. Das durch dieses Verfahren oder durch das Auflösen des Naphtalidams in kochender verdünnter Schwefelsäure und Abkühlen der Auflösung dargestellte schwefelsaure Salz ist in weissen silberglänzenden Schüppchen krystallisirt, hat den Geruch und den Geschmack der Base in höherem Grade, reagirt sauer, ist schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist; in kochendem Weingeist löst es sich langsam, aber in ziemlich grosser Menge, so dass eine gesättigte Auflösung beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. In trockenem Zustande verändert sich das Salz auch in Berührung mit der Luft nicht; nass oder in Auflösung der Luft ausgesetzt, wird das Salz, eben so wie die Base, roth; die Auflösung des Salzes färbt die Haut erst dunkelroth, dann braun. Beim Erhitzen in der Retorte schmilzt das Salz und zersetzt sich unter Entwicklung schwefliger Säure; ein Theil der Base mit etwas Wasser geht in die Vorlage über und in der Retorte bleibt eine poröse leichte glänzende Kohle. In der Temperatur des siedenden Wassers zerfällt das Salz zu einem leichten mehmartigen matten Pulver. Die wässrige Auflösung des Salzes wird durch eine Auflösung des Chlorbaryums gefällt.

0,3835 Gr. des getrockneten Salzes gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,203 Wasser und 0,8705 Kohlensäure; diess entspricht in 100 Th. 5,88 p.C. Wasserstoff und 61,90 Kohlenstoff.

0,3525 Gr., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,187 Wasser und 0,806 Kohlensäure; diess giebt in 100 Th. 5,89 p.C. Wasserstoff und 62,10 p.C. Kohlenstoff.

0,700 Gr. des Salzes gaben, nach der Liebig'schen Methode verbrannt, 36,28 Cb. C. Stickstoff bei 0° und 760 Mm.; diess entspricht 6,57 p.C. Stickstoff.

0,647 Gr. gaben 32,6 Cb. C. Stickstoff bei 0° und 760 Mm.; folglich 6,42 p.C. Stickstoff.

0,4177 Gr. des Salzes, mit Salpeter und kohlensaurem Natron verpufft, gaben 0,257 schwefelsauren Baryt; folglich 8,48 p.C. Schwefel.

0,500 Gr., mit Chlorbaryum gefällt, lieferten 0,301 schwefelsauren Baryt; diess entspricht 8,29 p. C. Schwefel.

Die Zusammensetzung dieses Salzes kann also durch folgende Formel ausgedrückt werden:

	Ber.	Gef.	
		I.	II.
C ₂₀ =	1500,00	62,42	61,90
H ₂₀ =	125,00	5,20	5,88
N ₂ =	177,04	7,36	6,57
S =	201,16	8,36	8,48
O ₄ =	400,00	16,66	17,17
	2403,20	100,00	100,00

Das Salz enthält also auf 1 Aeq. Base 1 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Wasser, was der Zusammensetzung der Salze aller organischen Basen analog ist.

Mit einer wässrigen Auflösung der nicht geglühten Phosphorsäure erstarrt selbst die schwache Auflösung des Naphtalidams in Weingeist zu einer Masse von feinen nadelförmigen Krystallen; diese sind leicht löslich in kochendem Weingeist und Wasser; aus der weingeistigen Auflösung krystallisirt das Salz unverändert; das aus der wässrigen Auflösung krystallisirte stellt eine Masse von weissen silberglänzenden Schüppchen dar. An der Luft wird dieses phosphorsaure Salz noch schneller roth als das schwefelsaure.

Die weingeistige Auflösung der geglühten Phosphorsäure giebt in der weingeistigen Auflösung des Naphtalidams einen weissen pulverförmigen Niederschlag, welcher äusserst schwer löslich in Weingeist und in Wasser ist.

In schwacher, von salpetriger Säure freier Salpetersäure löst sich das Naphtalidam beim Kochen zu einer farblosen oder schwach röthlichen Flüssigkeit auf; aus der abgekühlten Auflösung krystallisirt das salpetersaure Naphtalidam in kleinen glänzenden Schüppchen. In starker Salpetersäure, besonders wenn sie salpetrige Säure enthält, verwandelt sich das Naphtalidam in ein braunes Pulver, das sich leicht in Weingeist zu einer rothen oder violettrothen Flüssigkeit auflöst. Nach dem Abdampfen der Auflösung bleibt das dunkelbraune Pulver unverändert zurück, auch bilden sich manchmal goldkäferfarbige, dem Murexid ähnliche Krystalle, die nach dem Abdampfen der Flüssigkeit mit dem braunen Pulver vermennt bleiben. Das braune

Pulver ist fast unlöslich in Wasser. Salpetersäure färbt alle Salze des Naphtalidams dunkelvioletthroth und verwandelt sie zuletzt in das braune Pulver.

Mit Oxalsäure giebt das Naphtalidam zwei Salze. Das eine krystallisirt in Häufchen von weissen matten Wärczchen, ist löslich in Weingeist und in Wasser, zersetzt sich bei der trocknen Destillation und giebt ein bräunlich-gelbes Pulver; in Wasser ist das Pulver unauflöslich; aus der weingeistigen Auflösung setzt es sich unverändert ab.

0,367 Gr. des Salzes gaben 0,1614 Wasser und 0,8368 Kohlensäure, folglich in 100 Th. 4,88 p. C. Wasserstoff und 62,18 p. C. Kohlenstoff; die Formel



giebt 4,71 p. C. Wasserstoff und 61,77 p. C. Kohlenstoff.

Das zweite Salz krystallisirt in schmalen dünnen silberglänzenden Blättchen, die sich sternförmig vereinigen. 0,333 Gr. des im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,160 Wasser und 0,8075 Kohlensäure; diess entspricht 5,33 p. C. Wasserstoff und 66,13 p. C. Kohlenstoff. Die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2 + \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{aq.}$ giebt 5,57 p. C. Wasserstoff und 66,96 p. C. Kohlenstoff.

Das salzsaure Naphtalidam ist ziemlich leicht löslich in Wasser, noch leichter aber in Weingeist und Aether; aus einer wässrigen Auflösung krystallisirt es in feinen asbestähnlichen Nadeln. Das Salz ist leicht sublimirbar und wird auf folgende Weise vollkommen rein dargestellt: man versetzt eine concentrirte Auflösung des Naphtalidams in Weingeist mit concentrirter Salzsäure im Ueberschusse; die Mischung erstarrt zu einer weissen festen Masse; man presst diese zwischen Fließpapier und befreit sie sorgfältig von Feuchtigkeit und überschüssiger Salzsäure im luftleeren Raume über Schwefelsäure und Aetzkalk; jetzt sublimirt man das erhaltene trockne Salz in einem gewöhnlichen Becherglase im Oelbade. Die Sublimation geht leicht bei einer Temperatur von ungefähr 200°; es zersetzt sich dabei nur ein unbedeutender Theil des Salzes. Das sublimirte Salz stellt eine leichte wollige Masse von weisser Farbe, bestehend aus feinen Nadeln, dar. In diesem Zustande verändert es sich nicht an der Luft; feucht oder in Auflösung wird es jedoch schneller als das schwefelsaure Salz

roth. Aus dem Weingeist krystallisirt das salzsaure Naphtalidam in kleinen glänzenden Schüppchen, dem schwefelsauren Salze ähnlich.

0,2581 Gr. des sublimirten Salzes, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,1365 Wasser und 0,6257 Kohlensäure; diess entspricht in 100 Th. 5,87 p.C. Wasserstoff und 66,12 p.C. Kohlenstoff.

0,3339 Gr. des sublimirten Salzes gaben 0,1687 Wasser und 0,8153 Kohlensäure, folglich in 100 Th. 5,61 p.C. Wasserstoff und 66,59 p.C. Kohlenstoff.

0,3608 Gr. des sublimirten Salzes gaben, mit reinem Aetzkalk und Kupferoxyd verbrannt, 0,2784 Chlorsilber, folglich enthält das Salz 19,03 p.C. Chlor.

Die Zusammensetzung des Salzes wird nach den angeführten Analysen durch folgende Formel ausgedrückt:

	Ber.	Gef.	
		I.	II.
$C_{20} = 1500,00$	66,82	66,12	66,59
$H_{20} = 125,00$	5,56	5,87	5,61
$N_2 = 177,04$	7,91	—	—
$Cl_2 = 442,65$	19,71	19,03	19,03
	<hr style="border: 0.5px solid black;"/>		
	2244,69	100,00.	

Das Salz besteht also aus 1 Aeq. Base und 1 Aeq. Salzsäure:



Eine weingeistige Auflösung des Sublimats giebt in einer ebenfalls weingeistigen von Naphtalidam oder von einem Salze dieser Base einen gelblichen käseartigen Niederschlag, der in kaltem Weingeist schwer löslich ist; in heissem löst er sich aber vollständig und fällt beim Abkühlen krystallinisch heraus.

Mit Platinchlorid verbindet sich das salzsaure Naphtalidam ebenfalls. Giesst man zu der spirituösen Auflösung des salzsauren Naphtalidams eine Auflösung von reinem Platinchlorid, so färbt sich die Flüssigkeit erst grün, dann setzt sich in derselben ein krystallinisches bräunlich-grüngelbes Pulver ab. Es ist schwer löslich in Wasser, noch schwerer in Weingeist und Aether; krystallisirt aus einer heissen Auflösung beim Abkühlen derselben unverändert. Um das Atomgewicht des Naphtalidams zu controliren, wurde das sorgfältig mit Weingeist

und Aether ausgewaschene und bei 100° getrocknete Pulver analysirt.

0,330 Gr. des Pulvers hinterliessen nach sorgfältigem Glühen 0,931 Platin; daraus berechnet man das Atomgewicht des Naphtalidams zu 1797,59; die Formel $C_{20}H_{18}N_2$ giebt 1789,54.

Was die Einwirkung des Chlors betrifft, so verhält sich das Naphtalidam auch wie die übrigen organischen Basen. Bei der gewöhnlichen Temperatur wird das Naphtalidam von trockenem Chlorgase nicht verändert; erwärmt man aber den Körper, bis er schmilzt, so findet eine heftige Einwirkung statt: ein Theil des Naphtalidams verwandelt sich in einen gelblich-braunen harzigen Stoff; die dabei gebildete Salzsäure verbindet sich mit dem unzersetzten Theile des Naphtalidams zu salzsaurem, welches man in dem obern Theile des Gefässes sublimirt findet.

Leitet man Chlorgas in eine wässrige Auflösung des salzsauren Naphtalidams, so färbt sie sich violettroth und dann scheidet sich ein braunes Harz ab. Bei dem freiwilligen Verdampfen der stark sauer gewordenen Flüssigkeit krystallisirt aus derselben eine goldgelbe Verbindung in langen durchsichtigen Nadeln. Die Bildung des Salmiaks bei der Einwirkung des Chlors auf Naphtalidam ist nicht wahrgenommen.

Sättigt man eine weingeistige Auflösung des durch Destillation gereinigten Nitrobenzids mit Ammoniak und behandelt dann die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, so lässt sie erst Schwefelkrystalle absetzen und erstarrt darauf beim langen Stehen und Abkühlen auf 0° fast ganz zu einer Masse von feinen gelben Nadeln, welche scharf starkbeissend schmecken und sich leicht in Weingeist und Wasser lösen. Wird die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage einen Tag hindurch sich selbst überlassen, dann gekocht, von dem sich ausgeschiedenen Schwefel abgegossen und destillirt, wobei man so verfahren muss, wie es bei der Beschreibung der Darstellung des Naphtalidams angegeben ist, so setzt sich zuletzt aus dieser Flüssigkeit ein gelbes schweres, nicht unangenehm, dem Benzin ähnlich riechendes Oel ab. Dieses Oel wird von der darüber stehenden Flüssigkeit getrennt und für sich destillirt. Das erhaltene Destillat stellt ein öliges Liquidum dar; es ist gelblich von Farbe, schwerer als Wasser, unlöslich in demselben; mit Alkohol und

Aether in allen Verhältnissen mischbar; destillirt unverändert bei ungefähr 200°; wird, in Berührung mit der atmosphärischen Luft aufbewahrt, nach einiger Zeit, von starker Salpetersäure aber augenblicklich roth gefärbt; schmeckt ziemlich scharf, beissend, riecht eigenthümlich; verbindet sich mit allen Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren (die daraus entstehenden Verbindungen sind meistens krystallisirbar und der doppelten Zersetzung fähig), unter denen die mit Sauerstoffsäuren 1 Aeq. Wasser enthalten, die mit Wasserstoffsäuren aber wasserfrei sind. Mit Platinchlorid giebt der ölige Körper ein bräunlich-gelbes, schwer in Weingeist und in Wasser lösliches Pulver. Mit Quecksilberchlorid bekommt man auch eine krystallinische Verbindung. Das Oel ist also eine neue organische Base; ich nenne sie ihrer Zusammensetzung und der Analogie mit Naphtalidam wegen *Benzidam*.

0,282 Gr. des sorgfältig gereinigten Körpers gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,1964 Wasser und 0,7976 Kohlensäure; diess entspricht 7,73 p.C. Wasserstoff und 77,11 p.C. Kohlenstoff.

0,321 Gr. des Benzidams, ebenfalls mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,2389 Wasser und 0,909 Kohlensäure, folglich in 100 Th. 7,50 p.C. Wasserstoff und 77,23 p.C. Kohlenstoff.

0,310 Gr. des Benzidams, nach der Methode von Will und Varrentrapp verbrannt, lieferten 0,725 Platinsalmiak; diess entspricht 46,03 Stickstoff, folglich in 100 Th. 14,84 p.C. Stickstoff.

Nimmt man das einfachste Verhältniss der Atomenanzahl, so wird darnach die Zusammensetzung der Base durch folgende Formel ausgedrückt werden können:

	Ber.	Gef.		
		I.	II.	III.
$C_{12} = 900,00$	77,41	77,11	77,23	—
$H_{14} = 87,50$	7,36	7,73	7,50	—
$N_2 = 177,04$	15,23	—	—	14,84
	<hr style="width: 100%;"/>			
	1164,54	100,00.		

Benzidam ist folglich eine sauerstofffreie Base. Sein schwefelsaures Salz, welches man durch Vermischen der concentrirten alkoholischen Auflösung des Benzidams mit starker Schwefelsäure, wobei das Gemisch zu einer weichen Masse von weisser Farbe erstarrt, krystallisirt aus Weingeist in feinen weissen

silberglänzenden Blättchen. Diese, dem Aeussern nach, sind den Krystallen des schwefelsauren Naphtalidams sehr ähnlich. Sie lösen sich in Weingeist und in Wasser sehr leicht auf, schmecken scharf, säuerlich bitter und besitzen den Geruch der Base; an der Luft werden sie rosenroth, besonders im feuchten Zustande; zersetzen sich bei der trocknen Destillation; beim Erhitzen auf Platinblech an der Luft verbrennen sie mit röthlicher russender Flamme und hinterlassen viel Kohle.

0,325 Gr. des Salzes gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,1728 Wasser und 0,5984 Kohlensäure; diess entspricht in 100 Th. 5,90 p.C. Wasserstoff und 50,21 p.C. Kohlenstoff.

0,501 Gr. des Salzes gaben 0,4226 schwefelsauren Baryt, folglich enthält das Salz 28,99 p.C. Schwefelsäure. Hieraus berechnet man die Formel:

	Ber.	Gef.
$C_{12} = 900,00$	50,61	50,21
$H_{16} = 100,00$	5,62	5,90
$N_2 = 177,04$	—	—
$SO_3 = 501,16$	28,18	28,99
$O = 100,00$	—	—
<hr/>		
	1778,20.	

Das Salz besteht also aus 1 Aeq. Base, 1 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Wasser.

Die salzsaure Verbindung krystallisirt aus einer weingeistigen Auflösung in schönen weissen glänzenden Blättchen; sie ist leicht sublimirbar und wird auf dieselbe Art wie das salzsaure Naphtalidam vollkommen rein dargestellt. Das sublimirte Salz ist ein weisses lockeres Pulver, aus lauter kleinen Nadeln bestehend, schmeckt salzig bitter und schärfer als das schwefelsaure Salz, sublimirt unverändert und löst sich sehr leicht in Weingeist und in Wasser auf.

0,3029 Gr. gaben 0,1745 Wasser und 0,6100 Kohlensäure; diess entspricht 6,42 p.C. Wasserstoff und 55,08 p.C. Kohlenstoff.

0,413 Gr. des Salzes gaben 0,445 Chlorsilber, folglich enthält das Salz 26,58 p.C. Chlor. Diese Analysen entsprechen der Formel:

	Ber.	Gef.
$C_{12} = 900,00$	55,56	55,08
$H_{16} = 100,00$	6,17	6,42
$N_2 = 177,04$	—	—
$Cl_2 = 442,65$	27,32	26,58
<hr/>		
1619,69.		

Die bräunlich-gelbe Verbindung des salzsauren Benzidams mit Platinchlorid wurde sorgfältig mit einem Gemische von Weingeist und Aether ausgewaschen, bei 100° getrocknet und dann analysirt.

0,3475 Gr. der Verbindung hinterliessen nach sorgfältigem Glühen 0,1127 Platin; das Atomgewicht des Benzidams, daraus berechnet, ist 1228,83; die Formel $C_{12}H_{14}N_2$ giebt 1164,54.

0,3942 Gr. der Verbindung gaben nach dem Glühen 0,1284 Platin, daraus berechnet man das Atomgewicht zu 1212,1.

Die übrigen Verbindungen des Naphtalins mit Untersalpetersäure geben auch eigenthümliche organische Basen; Nitronaphtalase z. B. giebt eine in feinen rothen Nadeln krystallisirende Base, welche sich mit Salzsäure zu einem weissen, in Schüppchen krystallisirenden Salze verbindet. Diese Basen, so wie auch einige andere Producte der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf verschiedene Körper, werde ich in einem andern Artikel abhandeln. Diesen aber endige ich mit der Beschreibung einer neuen Verbindung des Chlors mit Naphtalin. Behandelt man Chlornaphtalase mit concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur von ungefähr 140°, so scheidet sich auf der Oberfläche der braun gewordenen Flüssigkeit ein klarer öliges Stoff aus, der beim Abkühlen zu einer festen wachsähnlichen Masse erstarrt. Die braune Flüssigkeit enthält eine eigenthümliche, Schwefel und Chlor (?) enthaltende Säure, die mit Baryt ein schwer lösliches krystallinisches Salz giebt *). Der wachsartige Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, krystallisirt aus einer weingeistigen Auflösung in langen seidenglänzenden biegsamen Nadeln, welche kneibar wie Wachs und

*) Die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieser Säure, so wie auch der Producte der Einwirkung der Schwefelsäure auf Chlornaphtalase, behalte ich mir vor, in einer bald folgenden Abhandlung zu beschreiben.

geschmack- und geruchlos sind. Sie schmelzen bei 74° , kommen bei 200° in's Kochen und destilliren unverändert über. Von einer wässrigen Auflösung des Aetzkali's werden sie nicht angegriffen, von Kalitinctur werden sie aufgelöst, krystallisiren aber unverändert aus.

0,3288 Gr. des Körpers gaben 0,0683 Wasser und 0,632 Kohlensäure; diess entspricht 2,30 p.C. Wasserstoff und 52,42 p.C. Kohlenstoff.

0,353 Gr. gaben 0,0768 Wasser und 0,6833 Kohlensäure, folglich enthält der Körper in 100 Th. 2,43 H und 52,79 p.C. C.

0,407 Gr. lieferten 0,728 Chlorsilber; diess giebt 44,12 p.C. Chlor. Hieraus berechnet man die Formel:

	Ber.	Gef.	
$C_{20} = 1500,00$	51,89	52,42	52,79
$H_{10} = 62,50$	2,16	2,30	2,43
$Cl_6 = 1327,95$	45,96	44,12	44,12.

Dieser Körper würde nach der Nomenclatur von Laurent den Namen *Chlornaphtalise* erhalten.

Bemerkung zu vorstehender Abhandlung des Hrn. Zinin, von J. Fritzsche. (Ebend. S. 352.)

Der höchst interessanten Abhandlung des Hrn. Zinin muss ich die Bemerkung nachschicken, dass die in derselben unter dem Namen *Benzidam* als neu bezeichnete Base nichts Anderes ist als *Anilin*. In seinen Eigenschaften sowohl als auch in der Zusammensetzung und der Constitution der Salze stimmt das *Benzidam* so vollkommen mit dem *Anilin* überein, dass gar kein Zweifel über ihre Identität obwalten kann.

XXVI.

Ueber die Galle.

Im 20. Bande S. 73 dies. Journ. theilten wir einen Auszug der Arbeit über die Galle mit, welche Berzelius für die Bearbeitung seines *Lehrbuches* unternommen hatte. Die Arbeit konnte bis zur Herausgabe des *Lehrbuches* nicht vollendet werden. Der Verf. hat aber später die Versuche fortgesetzt und