

wird durch wenig Wasser getrübt, durch grössern Zusatz wieder klar.

Der harzartige Körper, welcher sich in der Ruhe aus der Lösung des Myrrhoids in Wasser absetzt, scheint ein Hydrat des Myrrhoidins zu seyn.

Aether zieht aus dem Myrrhoid Spuren einer öligen, Papier befleckenden, harzähnlichen Substanz aus, welche sich aber in Wasser auflöst und demnach auch Myrrhoidin zu seyn scheint. Wp.

Myrrhoidin s. Myrrhoid.

Myrrhol s. Myrrhe.

N.

Nachtschattensäure, Solaninsäure ist eine noch problematische Säure, welche sich, nach Peschier, in allen Nachtschattenarten (*Solanum*) finden soll. Vermuthlich hat er es bei seinen Untersuchungen mit Aepfelsäure zu thun gehabt. Wp.

Nadeleisenerz pflegt man den in nadelförmigen Krystallen auftretenden Brauneisenstein zu nennen. Ein strahlig krystallinischer Brauneisenstein von Oberstein, sogenannter Lepidokrokit, besteht, nach v. Kobell, aus 90,53 Eisenoxyd und 9,47 Wasser; in einem zu deutlichen Krystallen ausgebildeten Nadeleisenerze von der Grube Restoomel bei Lostwithiel in England fand Yorke 89,95 Eisenoxyd, 10,07 Wasser, 0,82 Kieselerde und 0,16 Manganoxyd. Beide Analysen entsprechen sehr nahe der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{HO}$, welche 89,89 Eisenoxyd und 10,11 Wasser erfordert. Das Nadeleisenerz krystallisirt in rhombischen Säulen von $130^\circ 27'$. Dieselbe Gestalt, nur meist tafelförmig ausgebildet, besitzt der Göthit, welcher, nach v. Kobell, aus 86,35 Eisenoxyd, 11,38 Wasser, 0,51 Manganoxyd, 0,85 Kieselerde und 0,90 Kupferoxyd besteht. Dies entspricht nicht genau der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{HO}$, sondern eher $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{HO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{HO}$, wonach die Zusammensetzung 87,74 Eisenoxyd und 12,26 Wasser seyn sollte. Der gewöhnliche Brauneisenstein (brauner Glaskopf) hat die Zusammensetzung $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{HO}$. Vielleicht dürfte also der Göthit das vermittelnde Glied zwischen diesem und dem Nadeleisenerz ausmachen.

Th. S.

Nadelerz. Das Nadelerz von Beresow in Sibirien besteht, nach Frick's ¹⁾ Analyse, aus 16,61 Schwefel, 36,45 Wismuth, 36,05 Blei und 10,59 Kupfer (99,70), woraus sich die Formel $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3 + 2(3\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3)$ ableiten lässt. Es ist dies die Formel des Bournonit, nur mit dem Unterschiede, dass in diesem Sb_2S_3 anstatt Bi_2S_3 auftritt. Da Wismuthglanz, Bi_2S_3 , und Antimonglanz, Sb_2S_3 , isomorph sind, so lässt sich hieraus auf die Isomorphie von Nadelerz und Bournonit schliessen. Ersteres ist bisher nicht in so deutlichen Krystallen vor-

¹⁾ Annalen der Physik, Bd. XXXI, S. 529.

gekommen, dass dies durch Beobachtung hat bestätigt werden können. So viel lässt sich jedoch an den nadelförmigen Krystallen des Nadelerzes wahrnehmen, dass sie jedenfalls wie die des Bournonit zum rhombischen Systeme gehören. — Stahlgrau bis schwärzlich grau; metallglänzend. Nicht selten licht kupferroth oder gelblich angelauten. Spec. Gew. = 6,75. Weniger hart als Kalkspath. Findet sich in Quarz eingewachsen auf einigen Gruben der oben genannten Gegend. Auch zu Ullersreuth im Voigtlande und bei Schwarzenberg im Sächsischen Erzgebirge ist Nadelerz vorgekommen, an ersterem Orte in Brauneisenstein eingewachsen. Th. S.

Näpfchenkobalt i. e. Arsenik.

Nagelfluhe (Nagelfluhe) nennt man in der Schweiz ein durch die große Mannigfaltigkeit der darin vorkommenden Geschiebe ausgezeichnetes Conglomerat, welches zur Molasse-Gruppe gehört. Besonders mächtig tritt es im Rigi auf. Die aus der bindenden Grundmasse ähnlich wie Nagelköpfe hervorragenden Geschiebe haben die Veranlassung zu obiger Benennung gegeben. Th. S.

Nancysäure. Zuminsäure¹⁾ nannte Braconnot eine von ihm für eigenthümlich gehaltene Säure, von der jedoch Vogel und L. Gmelin gezeigt haben, dass sie im reinen Zustande nichts anderes sey, als Milchsäure. Sie bildet sich durch Gährung in einer Abkochung von Reis, Bohnen, Erbsen, Brechnüssen, im Runkelrübensaft; sie ist ferner in dem sogenannten Sauerkraute enthalten, endlich auch in der Gerberbrühe oder Schwellfarbe, d. h. in derjenigen sauren Flüssigkeit, die zum Schwellen der Häute dient und durch Einweichen der ausgegerbten Lohe in Wasser erhalten wird. In letzterer findet sie sich hauptsächlich an Kalk- und Talkerde gebunden. Braconnot stellte sie daraus nach folgendem Verfahren dar: die Flüssigkeit wird mit Eiweiß geklärt, hierauf zur Syrupsconsistenz eingedampft und dann einige Tage der Ruhe überlassen. Die sich ausscheidenden, braun gefärbten Krystalle von nancysaurer Kalk- und Talkerde werden zwischen Leinen gepresst. Dann bringt man sie durch Erwärmen und Zusatz von etwas Wasser zum Schmelzen, lässt wieder krystallisiren und presst von Neuem aus. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis die Salze fast entfärbt sind. Sie werden nun wieder in heißem Wasser aufgelöst. Die Auflösung vermischt man erst mit etwas Thonerdehydrat, dann mit Thierkohle und filtrirt noch warm. Aus dem farblosen Filtrate wird die Talkerde durch Kalkhydrat, und aus der jetzt nur Kalkerdosalz enthaltenden Flüssigkeit die Talkerde durch Oxalsäure abgetrennt. Nach dem Verdunsten des vom oxalsauren Kalke getrennten Filtrats bleibt die Säure als eine farblose, klebrige, unkrystallisirbare Masse zurück. Sie ist nicht flüchtig, sondern wird bei einer den Siedepunkt des Wassers etwas übersteigenden Temperatur unter Verbreitung stechender Dämpfe zersetzt. Mit Kali, Natron, Ammoniak, Thonerde, Baryt, Strontian und Bleioxyd liefert sie zerfließliche Salze, krystallisirbare hingegen mit Mangan, Nickel, Quecksilber, Silber, Kupfer, Eisen und Zink. Wp.

Naphaöl syn. mit Neroliöl s. d.

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys., [2] L., p. 396. — Journ. f. prakt. Chem., XVI, p. 75.

Naphduen nennt Gerhardt die Zersetzungsproducte des Naphtalins, welche im Ganzen 10 Aeq. Wasserstoff + Chlor oder Brom enthalten, bei den Chlorverbindungen z. B. die Naphtylchlorüre mit 1 Aeq. Chlorwasserstoff.

Fe.

Naphta ist eine Benennung des Steinöls. Mit dem Namen „Naphta“ hat man früher aber auch andere leichte, dünnflüssige, starkriechende Substanzen belegt. Der Schwefeläther z. B. hiess *Naphta vitrioli*, der Essigäther *Naphta aceti*, der Salpeteräther *Naphta nitri* u. s. w. Noch jetzt werden diese Namen von Aerzten bei ihren Verordnungen nicht selten benutzt.

Wp.

Naphtadil s. Harze, Fossile.

Naphtalamid syn. mit Phtalamid (s. d. Art.).

Naphtalan, Naphtalen, Naphtalin sind nach Laurent's Bezeichnungsweise die Naphtalinverbindungen, in welchen $5\frac{1}{2}$, $6\frac{1}{2}$ oder $7\frac{1}{2}$ Aeq. Wasserstoff durch Chlor oder analoge Körper ersetzt sind.

Fe.

Naphtalas, Naphtales, Naphtalis, Naphtalos, Naphtalus sind, nach der älteren Bezeichnung von Laurent, die Verbindungen des Naphtalins, in welchen 1, 2, 3, 4 oder 5 Aeq. Wasserstoff durch Chlor u. s. w. ersetzt sind, es wurden die Worte Chlor, Brom, Nitro u. s. w. vorgesetzt.

Jetzt bezeichnet Laurent damit die Verbindungen des Naphtalins, welche 6, 7 oder 8 Aeq. Chlor u. s. w. enthalten, setzt aber nur die Sylbe Chlo (nicht Chlor) vor, so dass also Chlonaphtalas nach der späteren Nomenclatur etwas sehr verschiedenes ist von Chlornaphtalas der früheren (s. darüber Naphtalin, Umwandlungen).

Fe.

Naphtalasoxyd, vielleicht Naphtyloxyd, s. Naphtyl-nitrür.

Fe.

Naphtalen syn. mit Naphtalin.

Naphtalidam syn. mit Naphtylamin.

Naphtalidam-Carbamid hat Delbos ein Zersetzungsproduct des oxalsauren Naphtylamins genannt (s. Naphtylaminsalze).

Fe.

Naphtalid. So bezeichnen Mitscherlich und darnach Löwig diejenigen Abkömmlinge des Naphtalins, in welchen weniger als 8 Aeq. Wasserstoff enthalten sind.

Fe.

Naphtalidin syn. mit Naphtylamin.

Naphtalin. Empirische Formel: $C_{20}H_8$; rationale Formel: $(C_{20}H_7)H$, Naphtylwasserstoff (Kolbe). Syn. Steinkohlentheercampher; Naphtum oder Naphtalen (Laurent); Zwei-Fünftel Kohlenwasserstoff, Dekaoctyl (Berzelius); Normal-Naphtalen (Gerhardt).

Das Naphtalin ist ein Kohlenwasserstoff, ein Product der trockenen Destillation organischer Körper; es ward 1820 von Garden im Steinkohlentheeröl entdeckt, später von Kidd, Faraday, Reichenbach, Dumas, Laurent, Liebig, Wöhler, Marchand, Mit-

scherlich, Regnault u. A. untersucht; Laurent hat namentlich die Producte der Umsetzung des Naphtalins entdeckt. Faraday fand im Naphtalin 5 Aeq. Kohlenstoff auf 2 Aeq. Wasserstoff; Ure fand 2 Aeq. Kohlenstoff auf 1 Aeq. Wasserstoff; Woskresensky's Analysen des Naphtalins nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet, stimmten mehr mit der Formel C_6H_2 oder C_8H_3 überein. — Die Analyse von Faraday hat sich als die richtige erwiesen und ist jetzt unzweifelhaft festgestellt; das Aequivalentgewicht des Naphtalins muss nach den Arbeiten von Laurent u. A. zu $C_{20}H_8$ angenommen werden; Berzelius nahm das Aequivalent dieses Kohlenwasserstoffes zu $C_{10}H_4$ an. Die verschiedenen und zahlreichen, aus dem Naphtalin zu erhaltenden Producte lassen sich am besten einreihen und übersichtlich darstellen, wenn man, nach dem Vorschlage Kolbe's ¹⁾, das Naphtalin als eine Wasserstoffverbindung des Naphtyls, Naphtylwasserstoff = $(C_{20}H_7)H$, betrachtet.

Das Naphtalin scheint ein sehr gewöhnliches Product der trockenen Destillation organischer Körper zu seyn, wenn die Zersetzung bei hoher Temperatur statt hat; es findet sich namentlich in grosser Menge im Steinkohlentheer der Gasfabriken, wie in dem bei der Gasfabrikation aus Harz oder Oel erhaltenen Theer, ebenso auch im Holztheer. Es entsteht bei der trockenen Destillation von Pech (Pelletier und Walter), bei der Kienrufsbereitung (Reichenbach), und bildet sich, wenn Alkoholdämpfe durch ein glühendes Rohr geleitet werden. Schon Saussure und später Thénard zeigten, dass hiebei sich ein krystallinischer Körper bildet; Reichenbach wies seine Identität mit dem Steinkohlentheer-Naphtalin nach; auch beim Glühen von essigsauren Salzen (Berthelot) oder beim Durchleiten von Campherdämpfen durch ein glühendes Rohr (Felix d'Arcet) bildet sich Naphtalin. Ebenso begegnen wir demselben in den Producten der trockenen Destillation von benzoesaurem Kalk (Peligot); wenigstens finden sich darin zwei, mit dem Naphtalin wenn nicht identische, doch isomere Kohlenwasserstoffe (Chancel²⁾).

Es scheint, dass das Naphtalin ein häufiges Zersetzungsproduct organischer Körper ist, und zwar organischer Körper der verschiedensten Zusammensetzung, ein Product, welches sich aber nur bei heller Rothglühhitze bildet. Dumas und Laurent glaubten früher, dass das Naphtalin schon fertig gebildet in den Steinkohlen enthalten sey; Reichenbach fand es nie in Steinkohlentheer, der durch Destillation von Steinkohlen in einer Glasretorte erhalten war; Young hat in neuester Zeit gefunden, dass Steinkohlen, bei möglichst niedriger Temperatur destillirt, ein Oel von der Zusammensetzung des Naphtalins geben, dass hiebei aber kein Naphtalin selbst erhalten wird. Es ist daher das Naphtalin unzweifelhaft ein Product der trockenen Destillation von Steinkohlen wie auch von Harzen, Alkohol und dergleichen.

Naphtalin ist wohl in jedem, bei hinlänglich hoher Temperatur, aus Holz wie aus Steinkohlen gewonnenen Theer enthalten. Zur Darstellung desselben benutzt man hauptsächlich den Steinkohlentheer der Gasfabriken, bei dessen Destillation besonders die zuletzt kommen-

¹⁾ Annalen der Chem. und Pharm., Bd. LXXVI, S. 40.

²⁾ Comptes rendus de l'Académie, T. XXVIII, p. 83. Annalen der Chem. und Pharm., Bd. LXXII, S. 279 und Pharm. Centralbl. 1849. S. 216.

den Oele so reich an Naphtalin sind, dass sie beim Erkalten erstarren. Nach Laurent nimmt man am besten Theer, der längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt war, wobei wahrscheinlich die das Naphtalin in Lösung haltenden Oele sich verändern; der Theer wird dann bei Luftzutritt erhitzt, um alles Wasser zu verdampfen, und danach in einer Retorte mit kupfernem Vorstofs und Vorlage destillirt. Zuerst geht ein gelbliches Oel über, das sich an der Luft dunkler färbt; es enthält Naphtalin, welches sich beim Abkühlen auf -10° abscheidet; später kommt ein dickflüssigeres Destillat, das in Folge seines großen Gehalts an Naphtalin schon bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. Es bildet sich auch bald ein Sublimat von Naphtalin. Zuletzt geht ein dunkelgelbes, zähes Oel über, das einen dem Naphtalin ähnlichen Körper enthält, den Dumas und Laurent als Anthracen, Paranahtalin (s. diesen Artikel) bezeichnen, einen Körper, den Reichenbach für unreines Naphtalin hält. Nach diesen destillirt noch eine gelbgefärbte Substanz über, die nicht näher untersucht ist. — Die ersten Destillate benutzt man nun zur Darstellung des Naphtalins; sie werden bei nicht zu hoher Temperatur nochmals destillirt; aus dem letzten Destillat scheidet sich bei 0° das unreine Naphtalin ab (Dumas).

Die Einwirkung von Chlor erleichtert die Abscheidung des Naphtalins, wie Brooke bei der Behandlung mit Chlorkalk und Schwefelsäure bemerkte. Laurent verfährt daher so, dass er von 10 Theilen Theer 5 Theile Oel abdestillirt, und dieses bei 0° vier Tage lang mit Chlorgas behandelt; es bildet sich Salzsäure unter Entwickelung eines nicht unangenehmen Geruchs; das durch die Einwirkung von Chlor schwarz gewordene Oel wird mit Wasser gewaschen, um die Salzsäure fortzunehmen, dann destillirt, und das Destillat auf -10° abgekühlt, wobei sich unreines Naphtalin abscheidet, das durch Pressen zwischen Papier gereinigt wird. Das gewöhnliche, unreine Naphtalin wird durch Abwaschen mit Weingeist von anhängendem Oel befreit, bis es, zwischen Papier gepresst, nicht mehr einen auch nach dem Trocknen noch bleibenden Oelfleck hinterlässt; es wird dann aus Alkohol umkrystallisirt, oder durch langsames Sublimiren gereinigt bis zur vollkommenen Entfärbung.

Das Naphtalin ist farblos, durchsichtig und krystallinisch; beim sehr langsamen Verdampfen einer ätherischen Lösung krystallisirt dasselbe in tafelförmigen, schiefen, rhombischen Prismen; es hat im reinen Zustande einen in der Ferne nicht unangenehmen Geruch; sein specifisches Gewicht ist 1,048 nach Ure, nach Reichenbach 1,153 bei 18° , wenn ganz luftfrei; sein Geschmack ist brennend aromatisch; es ist unlöslich in kaltem Wasser; mit heissem Wasser gekocht, wird dieses milchig, und das Filtrat hat einen schwachen Geruch und Geschmack nach Naphtalin. Es löst sich wenig in kaltem und wasserhaltigem Weingeist, leicht in siedendem, starkem Alkohol; eine Lösung von 1 Thl. Naphtalin in 4 Thln. siedendem Alkohol erstarrt beim Erkalten zu einem dicken Brei wolliger, schuppiger Naphtalinkrystalle. Aus verdünnten Lösungen krystallisirt es meistens in dünnen Tafeln oder Blättchen, selten in kurzen Säulen mit schiefer rhombischer Basis; aus einer verdünnten Lösung in 10 Thln. Alkohol bilden sich Krystallschuppen, die, wie zuweilen auch die Schuppen von chlorsaurem Kali, irisiren. In Aether, flüchtigen und fetten Oelen ist es leicht löslich; auch in Essigsäure und Oxalsäure soll es sich lösen. —

Das Naphtalin schmilzt bei $+79^{\circ}$; an der Luft verdampft es schon bei gewöhnlicher Temperatur in geringer Menge; mit Wasser gekocht, verdampft es vollständig, so dass es sich auf diese Weise destilliren lässt und dadurch leicht von empyreumatischen Stoffen gereinigt werden kann. Für sich siedet das geschmolzene Naphtalin erst bei $+212^{\circ}$ ($+220^{\circ}$). Langsam sublimirt, bildet es eine so außerordentlich lockere und leichte Masse, dass zuweilen 0,25 Gramm hinreichen, eine Literflasche zu füllen.

Das specifische Gewicht des Naphtalindampfes ist 4,5 (Dumas), wonach 1 Vol. Naphtalingas 5 Vol. Kohlenstoff und 4 Vol. Wasserstoff enthält. An offener Luft erhitzt, lässt sich der Naphtalindampf nur schwierig entzünden, und brennt dann mit stark rufsender Flamme.

Das Naphtalin für sich reagirt in Lösungen vollkommen neutral; es nimmt Chlor, Brom, Schwefelsäure u. s. w. auf, und durch Einwirkung dieser Körper entstehen zahlreiche Gruppen verschiedener Verbindungen.

Das Naphtalin wurde von Duspasquier als Heilmittel in Gaben von $\frac{1}{2}$ bis 2 Gramm angewendet, und zwar bei krankhaften Affectionen der Lungenschleimhaut statt Gummi Ammoniacum, Benzoe und ähnlicher Mittel.

Verwandlungen des Naphtalins.

Die mannigfachen Producte, welche sich durch Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure auf Naphtalin und seine Abkömmlinge bilden, sind namentlich von Laurent dargestellt, aber bei der grossen Anzahl dieser Verbindungen, die zum Theil noch in zahlreichen isomerischen Modificationen vorkommen sollen (nach Laurent), bleibt noch vieles zu untersuchen; unsere Kenntnisse ganz besonders über die rationelle Zusammensetzung der Körper und ihre Entstehung sind noch sehr mangelhaft. Dagegen sind die verschiedensten Arten der Benennung für die so zahlreiche Gruppe der Derivate vorgeschlagen, welche mannigfaltige Bezeichnungen uns mit vielen Namen bereichert, aber nicht nur nichts beigetragen haben, die Entstehung der einzelnen Producte übersichtlich darzustellen, sondern durch zahlreiche Synonyme die Uebersicht sehr erschweren.

Laurent nimmt als Aequivalent des Naphtalins $C_{20}H_8$ an; die einwirkenden Agentien können sich nun theils mit dem Naphtalin ohne Ausscheidung verbinden, theils können 1, 2, 3, 4 u. s. w. Aequivalente Wasserstoff durch die gleiche Anzahl von Aequivalenten Chlor, Brom, Untersalpetersäure u. s. w. ersetzt werden. Laurent bildete dann die Namen so, dass die Endungen ase, ese, ise, ose, use 1, 2, 3, 4 oder 5 Aequivalente durch Chlor, Brom u. s. w. substituirten Wasserstoff angeben: Chlornaphtalase, Bromnaphtalase u. s. w. Auf diese Weise können höchstens 5 Aequivalente an die Stelle des Wasserstoffs getretenes Chlor, Brom u. s. w. angezeigt werden; deshalb nennt Laurent später das Naphtalin Naphtum, und bezeichnet dann 1, 2, 3, 4, 5 Aequivalente ersetzten Wasserstoff durch die mit „Napht“ verbundenen Endsilben ase, ese, ise, ose, use; 6, 7 und 8 Aequivalente durch die Endigungen alase, alese, alise:

Naphtase ist also $C_{20}H_7X$ ($X = Cl$ oder Br oder NO_4); Naphtuse ist $C_{20}H_3X_5$; Naphtalase = $C_{20}H_2X_6$; Naphtalise ist $C_{20}X_8$. Durch

Vorsetzung der Silben Chlo, Bro oder Ni, wird bezeichnet, ob das X Chlor, Brom oder Untersalpetersäure ist. Wenn $\frac{1}{2}$ Aequiv. der den Wasserstoff substituierenden Körper in die Verbindung eingeht, so endigt sich der Name auf ane, ene, ine, one, une, weiter auf alane, alene etc. bei $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{7}{2}$, $\frac{9}{2}$, $\frac{11}{2}$, $\frac{13}{2}$ u. s. w. des Körpers.

Bei Producten, in denen Wasserstoff durch zwei verschiedene Körper ersetzt ist, werden beide Namen vorgesetzt; ein Chlora-Bromnaphtise ist ein Chlornaphtalin, das durch Brom zersetzt ist, und 1 Aeq. Chlor (Chlora) und 2 Aeq. Brom enthält, in dem also 3 Aequiv. Wasserstoff (ise) ersetzt sind; Brome-Chlonaphtose ist eine Bromverbindung, die durch Chlor zersetzt ist, und die 2 Aeq. Chlor auf 2 Aeq. Brom (Brome) enthält; Chlori - Bronaphtose enthält 3 Aeq. Chlor (Chlori) und 1 Aeq. Brom.

Da oft mehrere isomere Modificationen derselben Verbindung vorkommen, so werden diese durch die Buchstaben A, B, C... unterschieden. Es giebt nun auch eine Reihe isomorpher Verbindungen, deren einzelne Glieder dann denselben Buchstaben erhalten; so ist Chlornaphtylchlorür A isomorph mit Bichlornaphtylchlorür A (Laurent).

Gerhardt giebt dem Naphtalin den Namen »Naphtalen«; die Verbindungen des Naphtalins, in welchen ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor u. s. w. verdrängt und auch vollständig ausgeschieden ist, so dass die Summe der Aequivalente Wasserstoff + Chlor (oder Brom) wieder 8 beträgt, sind Naphtalenverbindungen. Ist 1 Aeq. des Wasserstoffs ausserdem noch mit 1 Aeq. Chlor u. s. w. verbunden, und dies als Chlorwasserstoff u. s. w. in der Verbindung geblieben, so dass die Summe der Aequivalente Wasserstoff + Chlor u. s. w. = 10 ist, so nennt er diese Verbindungen »Naphduen«; sind 2 Aeq. Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff noch mit dem veränderten Naphtalen verbunden geblieben, so muss also die Summe von Wasserstoff und Chloräquivalenten = 12 seyn; diese Verbindungen werden dann als Naphtessaren bezeichnet.

Berzelius, der die Laurent'sche Nomenklatur als unzuweckmäfsig und rauh verwirft, nimmt das Aequivalent des Naphtalins zu $C_{10}H_8$, und bildet nun die Namen der Verbindungen, indem er zuerst die Anzahl der Atome Kohlenstoff und dann die der Atome Wasserstoff in griechischen Zahlwörtern giebt, mit Anhängung der Silbe yl: Dekahexyl = $C_{10}H_8$ (in Atomen $C_{10}H_6$), u. s. w. Es ist begreiflich, dass diese Namen sehr hart und schleppend werden, und dabei oft die rationelle Zusammensetzung nicht genugsam bezeichnen.

Mitscherlich bezeichnet die Verbindungen, welche noch 8 Aequiv. Wasserstoff auf 20 Aeq. Kohlenstoff enthalten, als Naphtalinverbindungen; die, in welchen weniger als 8 Aeq. Wasserstoff enthalten sind, nennt er Naphtalidverbindungen.

Vom Naphtyl ($C_{20}H_7$), als einem veränderlichen Radical ausgehend, folgen wir der von Kolbe ¹⁾ vorgeschlagenen Nomenklatur.

Verwandlungen des Naphtylwasserstoffs.

1) Durch Chlor. Bei der Einwirkung von Chlor auf Naphtalin wird zuerst der ausserhalb des Radicals befindliche Wasserstoff durch

¹⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. LXXVI, S. 40.

Chlor ersetzt, und so Naphtylchlorür gebildet; bei weiterer Einwirkung wird auch der Wasserstoff des Naphtyls selbst durch Chlor substituirt und es entstehen Chlornaphtylchlorüre. Der verdrängte Wasserstoff geht in Salzsäure über, welche sich ganz abscheidet, oder nur theilweise, und zu 1 oder zu 2 Aeq. mit den gebildeten Naphtylchlorüren verbunden bleibt. Sehr oft entstehen (nach Laurent) unter verschiedenen Umständen Chlorüre von gleicher Zusammensetzung, aber verschieden in Krystallform, nach Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen. Bei näherer Untersuchung werden wahrscheinlich viele der isomeren Abarten schwinden, da bei einer Fruchtbarkeit wie die Laurent's es nicht unmöglich ist, dass sich bei Wiederholung der Untersuchung andere Ursachen zeigen werden, welche die oft geringen Abweichungen veranlassen. Seine Bestimmungen der Krystallform und die Winkelmessungen mögen besonders nicht frei von Beobachtungsfehler sein.

Durch die Einwirkung von Chlor auf Naphtalin bei gewöhnlicher Temperatur wird dieses zuerst flüssig, und es bildet so, unter Aufnahme von 2 Aequivalenten Chlor, ohne Abscheidung von gasförmiger Salzsäure: Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff $(C_{20}H_7)Cl \cdot HCl$, einen öartigen Körper, der durch weitere Aufnahme von Chlor fest wird und Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff bildet: $(C_{20} \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix}) \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\} Cl \cdot 2HCl$; in beiden Fällen hat das Naphtalin Chlor, 2 oder 4 Aequivalente, aufgenommen, ohne Abscheidung von Chlorwasserstoff. Von dem Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff existiren zwei isomere Modificationen, die sich durch verschiedene Löslichkeit in Alkohol, verschiedenen Schmelzpunkt und vielleicht durch abweichende Krystallform unterscheiden.

Den Chlorwasserstoffverbindungen wird bei der Destillation für sich, oder durch die Behandlung mit weingeistiger Kalilösung Chlorwasserstoff entzogen, und es bleiben dann die Chlorüre zurück; Naphtylchlorür $(C_{20}H_7)Cl$, ein öartiger Körper aus der einen Verbindung, Chlornaphtylchlorür $(C_{20} \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix}) \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\} Cl$ aus der zweiten; von diesem Chlornaphtylchlorür hat Laurent sieben verschiedene Modificationen dargestellt, die sich durch Krystallform, verschiedene Löslichkeit, und dadurch, dass sie wieder verschiedene Abkömmlinge bilden, unterscheiden.

Wird eine der oben genannten Verbindungen von Chlorwasserstoff mit Naphtylchlorür oder Chlornaphtylchlorür weiter mit Chlor behandelt, so bildet sich Salzsäure, und es entsteht, unter Aufnahme von Chlor, Bichlornaphtylchlorür - Bichlorwasserstoff $C_{20} \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} Cl \cdot 2HCl$, von welcher Verbindung wieder verschiedene isomere Modificationen bekannt sind.

Durch trockene Destillation dieser Verbindung, oder bei der Behandlung mit weingeistiger Kalilösung entsteht das Bichlornaphtylchlorür $C_{20} \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} Cl$, von dem, nach Laurent, wieder sieben verschiedene isomere Modificationen erhalten werden können.

Bei weiterer Einwirkung von Chlor auf Chlornaphtylchlorür $(C_{20} \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix}) \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\}$ nimmt dieses 4 Aeq. Chlor auf, und ohne Abscheidung von Salzsäure bildet sich Trichlornaphtylchlorür - Bichlorwasserstoff

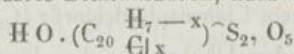
$(C_{20} \begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix}) Cl. 2HCl$; die verschiedenen isomeren Chlornaphtylchlorüre geben auch entsprechenden isomeren Trichlornaphtylchlorür - Bichlorwasserstoff. Durch Behandeln dieser Verbindung mit weingeistiger Kalilösung, oder durch Destilliren derselben für sich, wird das reine Trichlornaphtylchlorür $(C_{20} \begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix}) Cl$ erhalten, von dem Laurent drei isomere Verbindungen aufführt.

Durch fernere Einwirkung von Chlor in der Wärme auf Bichlornaphtylchlorür entsteht unter Entweichen von Salzsäuredämpfen zuerst Quintichlornaphtylchlorür $(C_{20} \begin{matrix} H_2 \\ Cl_5 \end{matrix}) Cl$, eine krystallinische Verbindung, die bei weiterer Einwirkung von Chlor endlich in Perchlornaphtylchlorür $(C_{20} Cl_7) Cl$ übergeht, einen krystallinischen Körper, in welchem aller Wasserstoff des Naphtalins durch Chlor ersetzt ist. Dieser Körper ist das letzte Glied der Reihe der Producte, welche durch Einwirkung von Chlor auf Naphtylwasserstoff entstehen, in dem also aller Wasserstoff auch im Radical durch Chlor eliminirt ist.

Durch Einwirkung von Brom auf die noch Wasserstoff haltenden Chlorüre von Naphtyl entstehen ähnliche Producte, wie durch weitere Einwirkung von Chlor, höhere Naphtylchlorüre, in denen gleichzeitig Brom enthalten ist, zum Theil auch mit 1 oder 2 Aeq. Bromwasserstoff verbunden.

Salpetersäure wirkt auf die Naphtylchlorüre zersetzend; es bildet sich eine Nitroverbindung, oder bei weiterer Einwirkung stickstofffreie Verbindungen von Chloralizyl(?): $(C_{18} \begin{matrix} H_5 - x \\ Cl_x \end{matrix}) O_2 \cdot C_2, \begin{matrix} O_2 - x \\ Cl_x \end{matrix}$. Endproducte der Einwirkung sind Phtalsäure, Oxalsäure und Salzsäure.

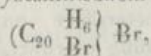
Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Naphtylchlorüre entstehen gepaarte Dithionsäuren, nach der Formel:



zusammengesetzt (s. d. Art. Naphtyldithionsäuren).

Endlich wirkt noch Schwefelammonium zerlegend auf Chlornaphtyle; diese Zersetzung ist noch wenig untersucht. (Die Beschreibung der Naphtylchlorüre und ihrer Zersetzungsproducte s. in d. Artikel: Naphtylchlorüre.

2) Durch Brom. Brom wirkt sehr energisch auf Naphtalin ein; es entwickelt sich sogleich Bromwasserstoff; man kennt hier keine Verbindung, die wie das Naphtylchlorür-Bichlorwasserstoff allen durch Brom entzogenen Wasserstoff noch als Bromwasserstoff mit dem Naphtylbromür verbunden enthält. Die zuerst hier entstehende Verbindung ist Naphtylbromür $(C_{20} H_7) Br$, ein flüchtiges Oel; gleichzeitig mit demselben bilden sich immer schon höhere Bromverbindungen; besonders wenn das Brom etwas zu lange und in größerer Menge einwirkt, so erstarrt die Masse bald durch Bildung von krystallinischem Bromnaphtylbromür:



welches durch weitere Einwirkung von Brom zuerst in Dibromnaphtylbromür $(C_{20} \begin{matrix} H_5 \\ Br_2 \end{matrix}) Br$, einen krystallinischen Körper, dann in Tribrom-

naphtylbromür - Bibromwasserstoff $(C_{20} \begin{matrix} H_4 \\ Br_3 \end{matrix})$ } Br. 2 HBr übergeht; zuweilen bildet sich hierbei auch, unter Entweichen von Bromwasserstoff, Tribromnaphtylbromür - Bromwasserstoff $= (C_{20} \begin{matrix} H_4 \\ Br_3 \end{matrix})$ } Br. HBr. Durch trockene Destillation der letzteren beiden Verbindungen wird reines Tribromnaphtylbromür $(C_{20} \begin{matrix} H_4 \\ Br_3 \end{matrix})$ } Br erhalten. Durch fortgesetzte Einwirkung von Brom auf die genannten Bromüre entsteht Quadriaphtylbromür - Bibromwasserstoff $(C_{20} \begin{matrix} H_3 \\ Br_4 \end{matrix})$ } Br. 2 HBr, ein krystallinischer Körper, der bei der trockenen Destillation ein Product liefert, welches nicht weiter untersucht, vielleicht Quadriaphtylbromür ist.

Chlor zersetzt die Bromüre zum Theil; es entstehen hier identische oder analoge Verbindungen, wie bei der Einwirkung von Brom auf Naphtylchlorüre.

Durch Einwirkung kochender Salpetersäure werden die Bromüre des Naphtyls ähnlich verändert, wie die Chlorüre; es bildet sich ein Nitronaphtylbromür, dann eine Brom haltende Säure, und als Endproducte der Einwirkung Phtalsäure und Oxalsäure.

Rauchende Schwefelsäure löst die Naphtylbromüre, und bildet damit gepaarte Dithionsäuren, von denen einige untersucht sind; sie haben die Zusammensetzung $= HO \cdot (C_{20} \begin{matrix} H_7 \\ Br_x \end{matrix})^{-x} S_2, O_5$ (s. in dem Art. »Naphtyldithionsäuren« die nähere Beschreibung dieser Körper und der Zersetzungsproducte).

3) Naphtalin und Chlorschwefel ¹⁾. Wird Naphtalin in kleinen Stücken zu erhitztem Schwefelchlorid gesetzt, so entweicht Salzsäure; setzt man dem Gemenge nach beendigter Einwirkung Wasser und Ammoniak zu, so scheidet sich eine weiche Masse ab, ein Gemenge von Schwefel und krystallinischem Chlornaphtylchlorür $(C_{20} \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix})$ } Cl, welches letztere sich durch kochenden Alkohol ausziehen lässt, und beim Erkalten der Lösung daraus in Nadeln krystallisirt mit Winkeln von 111 bis 112°; sie sind bei +51° schmelzbar. Das ist die Modification des Chlornaphtylchlorürs, welche Laurent mit C bezeichnet.

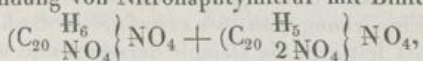
4) Jod wirkt nicht verändernd auf Naphtalin ein.

5) Freies Cyangas zersetzt das Naphtalin nicht. Wird Cyanquecksilber zusammen mit Naphtalin in schwachem Weingeist gelöst, und Chlor durch die Lösung geleitet, so scheidet sich Quecksilberchlorür ab, es zeigt sich der Geruch des Chlorcyans, und das Naphtalin ist verschwunden; statt dessen hat sich ein gelbes Oel gebildet, welches sich theils unterhalb der weingeistigen Flüssigkeit abgesetzt hat, theils noch im Weingeist gelöst ist, und durch Wasser daraus gefällt wird (Laurent). Das Product ist nicht weiter untersucht.

6) Naphtalin und Salpetersäure. Salpetersäure zersetzt das Naphtalin in der Kälte zwar langsam, aber doch vollständig, wenn man Naphtalin mit 5 bis 6 Theilen Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht übergießt, besonders im Anfang häufig umrührt, und die Säure 5 bis 6 Tage

¹⁾ Compt. rend. des trav. de chim. par Laurent et Gerhardt. 1850. p. 7; ferner Jahresbericht von Liebig und Kopp 1850. S. 499.

einwirken lässt. Kochende Salpetersäure zersetzt das Naphthalin schon in 15 bis 20 Minuten; hierbei entstehen Naphtylnitrüre, Producte, in welchen ein Theil des Wasserstoffs des Naphthalins durch Untersalpetersäure ersetzt ist. Zuerst entsteht Naphtylnitrür $(C_{20}H_7)NO_4$, ein krystallinisches Product, in welchem der ausserhalb des Radicals $(C_{20}H_7)$ stehende Wasserstoff durch Untersalpetersäure ersetzt ist. Wirkt Salpetersäure längere Zeit in der Siedhitze auf Naphthalin ein, so wird auch ein Theil des Wasserstoffs vom Naphtylradical durch Untersalpetersäure ersetzt, es entsteht Nitronaphtylnitrür $(C_{20} \begin{smallmatrix} H_6 \\ NO_4 \end{smallmatrix})NO_4$, ein feines krystallinisches Pulver; bei fortgesetztem Kochen bildet sich Binitronaphtylnitrür $(C_{20} \begin{smallmatrix} H_5 \\ 2NO_4 \end{smallmatrix})NO_4$, rhomboidale Tafeln; ausserdem entsteht zuweilen eine Verbindung von Nitronaphtylnitrür mit Binitronaphtylnitrür:



eine Verbindung, die Laurent als eigenthümlich betrachtet, da sie sich von den beiden Bestandtheilen durch ihre grössere Löslichkeit in Aether, und leichtere Schmelzbarkeit unterscheidet.

Bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure auf Naphthalin entstehen endlich Phtalsäure, Nitrophtalsäure und Oxalsäure, welche hauptsächlich in der sauren Mutterlauge enthalten sind, aus der sich die Naphtylnitrüre abgeschieden haben; Wasser fällt aus der sauren Mutterlauge alles Nitrür, während die drei genannten, in Wasser löslichen Säuren gelöst bleiben und aus der wässrigen Lösung beim Abdampfen erhalten werden. Die Phtalsäure und Oxalsäure bilden sich hier aus 1 Aeq. Naphthalin durch Aufnahme von 16 Aeq. Sauerstoff.

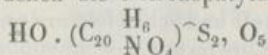


Die Nitrophtalsäure $HO \cdot (C_{16} \begin{smallmatrix} H_3 \\ NO_4 \end{smallmatrix})O_6$, welche sich zugleich bildet, ist Phtalsäure, in der 1 Aeq. Wasserstoff durch Untersalpetersäure ersetzt ist.

Die Veränderungen der Naphtylnitrüre durch weingeistige Kalilösung sind von Laurent untersucht; es bilden sich hierbei braune, in Wasser unlösliche Säuren.

Schwefelwasserstoff zersetzt die Nitrüre in weingeistiger, ammoniakalischer Lösung unter Abscheidung von Schwefel; es entsteht Wasser und eine sauerstofffreie, stickstoffhaltige Base; aus dem Naphtylnitrür erzeugt sich das Naphtylamin (s. d. Art.), und aus dem Nitronaphtylnitrür wird eine andere Base das Naphtidin, (s. d. Art.) erhalten.

Mit concentrirter Schwefelsäure bilden die Naphtylnitrüre Doppelsäuren, von denen die Nitronaphtyldithionsäure



näher untersucht ist.

Durch Einwirkung von neutralem schwefligsauren Ammoniak auf Naphtylnitrür hat Piria zwei höchst interessante Säuren erhalten, die Thionaphtamsäure oder Sulfonaphtylamidsäure und die Naphtionsäure, beide von gleicher empirischer Zusammensetzung, die erste aber eine gepaarte Schwefelsäure, der Sulfamidsäure analog, in welcher

Naphtylamid: $\left(\begin{smallmatrix} C_{20} & H_7 \\ & H \end{smallmatrix} \right) N = Npd$ eingetreten ist, $HO \cdot \left(\begin{smallmatrix} O_2 \\ Npd \end{smallmatrix} \right) SO_3$. Die mit ihr isomere Naphtionsäure ist eine Amidonaphtyldithionsäure = $HO \cdot C_{20} \left(\begin{smallmatrix} H_6 \\ NH_2 \end{smallmatrix} \right) S_2, O_6$.

Durch Einwirkung weingeistiger Kalilösung auf die Nitrüre bilden sich braune, humusartige, saure Körper.

Beim Destilliren der Nitrüre mit Baryt- oder Kalkhydrat erfolgt meistens Zersetzung unter Lichtentwicklung. (Vergl. über die Naphtylnitrüre und ihre Zersetzungsproducte den Artikel: »Naphtylnitrüre«.)

7) Naphtalin und Schwefelsäure. Man erhält hier verschiedene Producte, je nachdem man wasserfreie, oder rauchende Schwefelsäure, oder das Einfach-Schwefelsäurehydrat einwirken lässt.

a) Bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Naphtalin absorbiert letzteres die Dämpfe derselben und wird dadurch roth gefärbt; lässt man wasserfreie Schwefelsäure in einen Kolben überdestilliren, der trockenes Naphtalin enthält, so bildet sich unter Erwärmung und Entwicklung von wenig schwelliger Säure, eine rothbraune Flüssigkeit, die beim Erkalten geseht; hierbei ist darauf zu sehen, dass jeder Tropfen der überdestillirenden Säure auf freies Naphtalin fällt, sonst wird die zuerst entstandene Verbindung durch den Ueberschuss von Säure geschwärzt und zerstört; es entwickelt sich alsdann, unter Erwärmung, mehr schwellige Säure, und die Erhitzung kann selbst so weit steigen, dass die Masse sich entzündet. Wird das Product, welches bei vorsichtiger Behandlung von Naphtalin mit wasserfreier Schwefelsäure entstanden ist, mit kochendem Wasser behandelt, so scheidet sich ein flüssiger Körper ab, welcher geschmolzenes Naphtalin ist, gemengt mit Sulfonaphtalin und Sulfonaphtalid; die saure Lösung enthält Naphtyldithionsäure, Thionaphtalinsäure, Sulfoglutinsäure und sehr wenig freies Schwefelsäurehydrat.

Destillirt man das aus der wässerigen Lösung abgeschiedene Naphtalin mit Wasser, so geht der grösste Theil des reinen Naphtalins schnell mit den Wasserdämpfen fort, während in der Retorte ein Theil des Wassers mit einer fettartigen Substanz zurückbleibt. Durch Behandeln mit warmem, wasserhaltendem Weingeist wird dieser Rückstand in zwei Producte getrennt, einen löslichen Theil, das Sulfonaphtalin, und einen unlöslichen, das Sulfonaphtalid, welche beide von Berzelius entdeckt sind.

Sulfonaphtalin = $C_{20}H_8SO_2$ (Berzelius) oder Naphtylthionoxyd ($C_{20}H_7$) SO_2 , nach Kolbe; die Formel von Berzelius verlangt mehr Wasserstoff, als die Analyse gab; daher die Formel von Kolbe auch besser mit den analytischen Resultaten übereinstimmt. Ueberdies erklärt die Formel von Kolbe sehr einfach die Entstehung dieser Verbindung aus Naphtylwasserstoff und Schwefelsäure unter Abscheidung von Wasser; es entsteht bei der Einwirkung sowohl von wasserfreier, wie von rauchender oder von gewöhnlicher Schwefelsäure auf Naphtalin, im letzteren Fall in sehr geringer Menge; am besten stellt man es dar, indem man überschüssiges Naphtalin zu rauchender Schwefelsäure bringt, die Flüssigkeit mit Wasser zersetzt, und das abgeschiedene Naphtalin mit Wasser destillirt; der fettartige Rückstand wird mit wasserhaltendem Alkohol erhitzt, worauf beim Erkalten das Sulfonaphtalin in weissen, war-

zigen Massen krystallisirt. Es ist geruch- und geschmacklos, löst sich in kochendem Wasser so viel, dass die Lösung beim Erkalten opalisirt; in Alkohol ist es nur in geringen Mengen löslich, aus einer siedend gesättigten Lösung desselben scheidet es sich beim Erkalten pulverförmig ab; in Aether löst es sich leichter als in Alkohol. Das Naphtylthionoxyd schmilzt bei $+70^{\circ}$, und erstarrt beim Erkalten zu einer harzähnlichen, gelben Masse, die beim Reiben stark elektrisch wird; in einem offenen Gefäß stärker erhitzt, fängt es an zu rauchen, und es bildet sich ein krystallinisches, nicht weiter untersuchtes Sublimat, das nicht mehr Naphtylthionoxyd ist; bei der trockenen Destillation zersetzt es sich unter Entwicklung von schwelliger Säure. Bei längerem Erhitzen mit Salpetersäure oder Salpetersalzsäure löst es sich unter Zersetzung, aber ohne Bildung von Schwefelsäure; Wasser fällt aus der sauren Lösung einen blassgelben Körper, der in Alkohol und Ammoniak mit gelber Farbe löslich ist. Kalilauge löst selbst in der Siedhitze das Sulfonynaphtalin nicht auf.

Sulfonynaphtalid entsteht neben dem vorübergehenden Körper bei der Behandlung von Naphtalin mit wasserfreier oder rauchender Schwefelsäure, in sehr geringer Menge aber nur bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat; es ist von Berzelius entdeckt, der ihm die Formel $C_{24}H_{10}SO_2$ giebt, die aber durchaus nicht als zweifellos richtig zu betrachten seyn möchte, schon weil nur eine Analyse davon ausgeführt und nur der Kohlenstoff und der Wasserstoff bestimmt ist; eine Schwefelbestimmung dieser Verbindung ist gar nicht gemacht worden, und der Wasserstoffgehalt zu hoch angenommen, da die Rechnung 0,2 Procent mehr giebt als die Analyse. Nach den Resultaten der Elementaranalyse kann das Sulfonynaphtalid Naphtylthionoxyd seyn, welches noch etwas unverändertes Naphtalin zurückhält.

Das Sulfonynaphtalid bleibt beim Behandeln der fettartigen Masse mit wasserhaltendem Weingeist als ein weißes Pulver zurück, das sich in wasserfreiem Alkohol beim Kochen schwierig löst, und beim Erkalten, sowie beim Abdampfen der Lösung in krystallinischen Körpern sich abscheidet. Es ist unlöslich in Wasser, und wenig löslich in Aether, geruch- und geschmacklos, schmilzt weit unter $+100^{\circ}$, und erstarrt nicht krystallinisch. An offener Luft erhitzt, sublimiren daraus zwei neue Producte, von denen das eine krystallinisch, das andere amorph ist; bei der Destillation in einer Retorte zersetzt es sich unter Entwicklung von schwelliger Säure. Gegen Königswasser und Kalilösung verhält es sich ähnlich wie das Naphtylthionoxyd.

Bei der Einwirkung von Wasser auf die durch Behandeln des Naphtalins mit wasserfreier Schwefelsäure erhaltene Masse, entsteht eine saure Lösung, welche neben wenig freier Schwefelsäure hauptsächlich Naphtyldithionsäure und Thionaphtalinsäure (siehe diese unter: Naphtyldithionsäuren) enthält, daneben aber auch noch einige weniger untersuchte Säuren, von denen Berzelius die eine als Sulfolutinsäure oder Glutinunterschwefelsäure bezeichnet. Zur Abscheidung dieser Säure wird die saure, wässrige Lösung, nach Abscheidung des Naphtalins und der anderen in Wasser unlöslichen Bestandtheile, mit kohlensaurem Baryt gesättigt; es bildet sich ein röthlicher Niederschlag, schwefelsaurer Baryt, gemengt mit dem Barytsalze eines sauren Harzes und der Sulfolutinsäure. Durch Kochen des Niederschlags mit einer wässrigen Lösung von überschüssigem kohlensauren

Natron wird er zersetzt; die Lösung enthält jetzt sulfoglutinsaures und überschüssiges kohlen-saures Natron und Harz-Natron; beim Abdampfen der Lösung setzt sich eine klebrige Masse ab, ein Gemenge der neuen Natronsalze; dieses Gemenge wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, wobei sich eine pechähnliche Masse abscheidet, die ausgewaschen und dann in Ammoniak gelöst wird; die ammoniakalische Lösung fällt man mit essigsaurem Bleioxyd, wäscht den Niederschlag zuerst mit etwas kaltem Wasser aus und kocht dann mit Wasser; es bleibt Harz-Bleioxyd zurück, während das sulfoglutinsaure Bleioxyd sich löst. Diese Lösung wird nun mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Schwefblei scheidet sich sehr langsam ab; nach dem Absetzen wird die klare Flüssigkeit im luftleeren Raum abgedampft, wobei die Sulfoglutinsäure als eine farblose, glasartige, harte Masse erhalten wird, die in Wasser und in Alkohol und auch wenig in Aether löslich ist; die Lösung reagirt sauer. Die wässerige Lösung nimmt bei Zusatz von Salzsäure erst eine milchartige Beschaffenheit an, allmählig sammelt sich die Säure zu farblosen, durchsichtigen, zähen Tropfen. Durch Salpetersäure wird die Säure zersetzt. Die Sulfoglutinsäure sättigt die Basen und treibt selbst die Kohlensäure aus; versetzt man die wässerige Lösung der Säure nach und nach mit kohlen-saurem Alkali, so scheidet sich das Salz in terpen-tinähnlichen Tropfen aus. Alle Salze der Sulfoglutinsäure sind unkry-stallisirbar; das Barytsalz ist nicht ganz unlöslich, es bleibt daher ein Theil gelöst, wenn man die rohe saure Lösung mit kohlen-saurem Baryt sättigt.

b) Bringt man zu rauchender Schwefelsäure überschüssiges Naphtalin, so scheidet sich bei Zusatz von Wasser Naphtalin, gemengt mit Naphtylthionoxyd und Sulfonaphtalid, ab; die saure Lösung enthält freie Schwefelsäure, Naphtyldithionsäure und Thionaphtalinsäure, und wahrscheinlich noch andere in geringeren Mengen vorhandene Säuren, die aber nicht untersucht sind.

c) Einfach-Schwefelsäurehydrat löst das Naphtalin bei $+90^{\circ}$ vollständig auf, und wenn nicht zu viel Naphtalin genommen wurde, so scheidet sich, wenn die Säure etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in der Wärme einwirken konnte, bei Zusatz von Wasser, nur wenig unverändertes Naphtalin ab; die saure Lösung enthält Naphtyl-dithionsäure $\text{HO} \cdot (\text{C}_{20}\text{H}_7)^{\wedge} \text{S}_2, \text{O}_5$ und Thionaphtalinsäure $2 \text{HO} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{20} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_6 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\}^{\wedge} \text{S}_2, \text{O}_5$, das erstere eine

gepaarte Verbindung von Naphtyl mit Dithionsäure, das letztere eine Doppelsäure von Schwefelsäure mit Thionaphtyldithionsäure. (Näheres in d. Art. Naphtyldithionsäuren.) Außerdem bildet sich zuweilen, und stets nur in geringer Menge, eine andere Säure, die sich dadurch unterscheidet, dass ihr Barytsalz beim Erhitzen sich zersetzt, ohne mit Flamme zu brennen. Nach Faraday, der diese Säure zuerst bemerkte, bildet sie sich besonders, wenn 1 Theil Naphtalin in 2 Theilen Schwefelsäurehydrat gelöst, und die Lösung dann so stark erhitzt wird, als sie es ertragen kann, ohne schweflige Säure zu entwickeln. Das Barytsalz der unbekanntenen Säure schlägt sich dann, beim Sättigen der rohen sauren wässerigen Lösung durch kohlen-sauren Baryt, mit schwefelsaurem Baryt gemengt, nieder, und kann daraus durch Auskochen mit Wasser und Verdunsten der wässerigen Lösung erhalten werden. Es bilden sich kleine, harte Krystalle, die in Wasser und

in Alkohol schwer löslich sind; auf Platinblech erhitzt, glimmt dieses Barytsalz wie Zunder fort. Aus dem Bleisalz lässt sich durch Schwefelwasserstoff und Abdampfen die Säure als eine schuppig krystallinische Masse erhalten, die sich zart anfühlt, sich an der Luft nicht verändert, aber durch Einwirkung von Sonnenlicht gelbbraun färbt. Das Kalisalz dieser Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; es krystallisirt in Schuppen.

Das Barytsalz enthält dieselbe Menge Baryt wie der naphtyldithionsaure Baryt. Das Bleisalz ist dem Barytsalz ganz ähnlich. (Faraday, Berzelius.)

8) Naphthalin mit doppelt-chromsaurem Kali. Wird Naphthalin mit doppelt-chromsaurem Kali unter Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzt, so bilden sich, je nach der Concentration und der Temperatur der Lösung, verschiedene Producte. Laurent giebt an, dass er ein Mal einen schönen, rothen Farbstoff erhalten habe, der in Alkalien löslich war, und durch Säuren unverändert aus der Lösung gefällt wurde, er nennt ihn Carminaphton, seine Zusammensetzung soll $C_{18}H_4O_8$ seyn.

Ein anderes Product, welches sich unter nicht näher angegebenen Umständen bildet, ist die Naphteensäure (Laurent), deren Zusammensetzung $C_{10}H_8O_4$ seyn soll (Laurent); der Rückstand der Einwirkung von doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure mit Wasser behandelt, gab eine Lösung, aus der nach einigen Monaten Chromalaun krystallisirt war, gemengt mit kleinen, weissen Körnern. Diese letzteren wurden mit Alkohol abgewaschen und der Rückstand durch Sublimation gereinigt. Dieser Körper ist in Wasser schwer löslich, er schmilzt etwas über 100° . Sein Atomgewicht ist noch nicht bestimmt.

9) Naphthalin mit Fett. Ueber die Einwirkung von Fett auf Naphthalin hat Rossignon eine sehr unvollständige Untersuchung angestellt, und Angaben gemacht, ohne ihre Richtigkeit in irgend einer Art zu beweisen, daher diese Untersuchung ziemlich werthlos ist.

Wird ein Gemenge von 1 bis 2 Thln. Fett mit 1 Thl. Naphthalin Wochen lang der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so absorbiert es Sauerstoff und soll dann einen Kohlenwasserstoff enthalten, der ohne Russ brennt (?), und einen sauerstoffhaltenden Körper, den Rossignon, auch ohne Gründe dafür anzugeben, Naphtoleinsäure nennt. Durch Aether lässt sich diese Säure ansziehen, während der Kohlenwasserstoff sich darin nur schwierig löst, dagegen in reinem, siedenden Alkohol leicht löslich ist.

Die Naphtoleinsäure soll bei $+20^\circ$ schmelzen, bei $+75^\circ$ schon unter theilweiser Zersetzung schwache Dämpfe bilden, den Geruch des Naphthalins zeigen, wie Oel brennen, mit den erdigen Alkalien und den eigentlichen Metalloxyden unlösliche, unkrystallisirbare Salze bilden. Es fehlen alle nähere Angaben, warum die Säure als Naphtoleinsäure bezeichnet ist; die ganze Untersuchung kann daher keinen Anspruch auf Vertrauen machen.

Fe.

Naphthalinchlorid s. Naphtylchlorüre.

Naphthalinsäure syn. mit Phtalsäure (s. d. Art.), ein Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphthalin, welches nicht mehr 20 Aeq. Kohlenstoff enthält, daher auch nicht mehr als Naphthalinverbindung bezeichnet werden kann.

Fe.

Naphtalinschwefelsäure oder Naphtalinunterschwefelsäure syn. mit Naphtyldithionsäure (s. d. Art.). *Fe.*

Naphtalol nennt Gerhardt eine Verbindung = $C_{20}H_6O_4$, welche für sich nicht bekannt ist, und der Aldehyd der Chlornaphtisinsäure: $HO \cdot C_{20} \left\{ \begin{array}{l} H_4 \\ Cl \end{array} \right. O_5$ (s. Naphtylchlorür Verwandlungen 2) durch Salpetersäure) wäre; das Chloroxenaphtosoyd und das Chloroxenaphtalisoxyd (s. Naphtylchlorür durch Salpetersäure) sind nach ihm Doppelchlornaphtalol ($C_{20} \left\{ \begin{array}{l} H_4 \\ Cl_2 \end{array} \right. O_4$) u. Sechsfach-Chlornaphtalol ($C_{20}Cl_6O_4$).
Fe.

Naphtamein, ein Zersetzungsproduct des Naphtylamins (s. d. Art. Verwandlungen durch Sauerstoff). *Fe.*

Naphtan, Naphten, Naphtin, Naphton, Naphtun sind Verbindungen, in welchen $\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$, $3\frac{1}{2}$ oder $4\frac{1}{2}$ Aeq. Wasserstoff durch Chlor u. s. w. ersetzt sind (Laurent). (s. Naphtalin, Umwandlungen). *Fe.*

Naphtas, Naphtes, Naphtis, Naphtos, Naphtus nennt Laurent die Verbindungen des Naphtalins, in welchen 1, 2, 3, 4 oder 5 Aeq. Wasserstoff durch Chlor, Brom, Untersalpetersäure u. s. w. ersetzt sind; diese zu bezeichnen, werden die Sylben Chlo, Bro, Ni u. s. w. vorgesetzt (s. d. Art. Naphtalin, Umwandlungen). *Fe.*

Naphtein s. Braunkohlencampher.

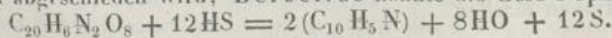
Naphten s. Naphta.

Naphtessaren nennt Gerhardt die aus dem Naphtalin entstandenen Körper, welche 12 Aeq. Wasserstoff + Chlor u. s. w. enthalten, bei den Chlorüren z. B. die Bichlorwasserstoff-Naphtylchlorüre.
Fe.

Naphtessäure, ein Zersetzungsproduct des Naphtalins durch Einwirkung von Chromsäure (Laurent). (s. Naphtalin, Verwandlung 8) durch Chromsäure). *Fe.*

Naphtidin, Seminaphtalidam. Eine organische Base, welche 1844 von Zinin entdeckt ward; ihre Formel ist: $C_{10}H_5N$ oder vielleicht $C_{20}H_{10}N_2$.

Sie entsteht bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitronaphtylnitriür, Laurent's Nitronaphtalese. 1 Aeq. Nitronaphtylnitriür, dessen empirische Zusammensetzung durch die Formel: $C_{20}H_6N_2O_8$ ausgedrückt wird, nimmt aus 12 Aeq. Schwefelwasserstoff 4 Aeq. Wasserstoff auf um 2 Aeq. der neuen Base zu bilden, die Zinin deshalb Seminaphtalidam nennt, während sich gleichzeitig Wasser erzeugt und Schwefel abgeschieden wird; Berzelius nannte die Base Naphtidin.



Nitronaphtylnitriür.

Naphtidin.

Zur Darstellung der Base wird das Nitronaphtylnitriür in wasserfreien Alkohol gebracht, der zuvor mit Ammoniakgas gesättigt ist; es braucht sich dabei nicht alles zu lösen. Die dunkelbraune Lösung wird mit trockenem Schwefelwasserstoff gesättigt, wobei sich jedenfalls alles Nitriür löst; die Flüssigkeit verändert ihre Farbe und wird zuletzt grün-

lich-braungelb. Beim Erhitzen derselben scheidet sich alsbald Schwefel ab; so oft dann das Kochen stofsweise erfolgt, muss filtrirt werden; setzt sich kein Schwefel mehr ab, so wird die Lösung mit Wasser versetzt, einige Minuten gekocht und siedend heifs filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich das Naphtidin in kupferrothen Krystallen ab. Der unlösliche Rückstand vom Auskochen bildet eine schwarze, pechähnliche Masse, die man wiederholt mit Wasser auskocht, so lange sie noch Naphtidin giebt. Die unreinen Krystalle werden in siedendem Wasser gelöst; die Lösung wird in eine Flasche filtrirt, die man damit ganz anfüllt, und verschlossen erkalten lässt.

Das reine Naphtidin krystallisirt beim Erkalten in gelben, fast metallisch glänzenden Krystallen, deren Farbe in's Kupferrothe spielt. Es löst sich wenig in kaltem, viel leichter in heissem Wasser; die Lösung ist bräunlich-rothgelb; in Aether oder Alkohol ist es leichter löslich, als in Wasser. Die trockene Base verändert sich an der Luft nicht, auch nicht bei $+100^{\circ}$; bei $+160^{\circ}$ schmilzt sie, und bei wenig erhöhter Temperatur sublimirt ein Theil derselben; bei $+200^{\circ}$ siedet sie und destillirt zum Theil unverändert über, ein grosser Theil wird aber dabei zersetzt. An der Luft erhitzt, lässt sie sich entzünden, und brennt mit rufsender Flamme, unter Verbreitung eines naphthalinartigen Geruchs.

Feucht oxydirt sich das Naphtidin leicht an der Luft und verwandelt sich dabei in einen braunen Körper. Aehnliche Veränderungen bewirken Chlor, Salpetersäure und chlorsaures Kali; die hier entstehenden Producte sind noch nicht weiter untersucht.

Naphtidin-Salze. Das Naphtidin ist eine schwache Basis, seine Salze sind meist schwer löslich in Alkohol; sie werden daher leicht erhalten, wenn eine weingeistige Lösung der Base nach und nach mit wässriger Säure versetzt wird, wobei darauf zu sehen ist, dass eine geringe Menge Basis im Ueberschuss bleibt; das entstehende Salz scheidet sich sogleich krystallinisch ab, so dass die Lösung, wenn sie nicht sehr verdünnt war, fast ganz erstarrt. Durch Auswaschen mit Alkohol werden die Salze gereinigt, und zuletzt im luftleeren Raum getrocknet, da sie sich feucht an der Luft leicht verändern. Salpetersaures Naphtidin lässt sich nicht darstellen, da die Säure selbst im verdünnten Zustande zersetzend auf die Base einwirkt. — Aus den wässrigen Lösungen der Salze fallen die Alkalien das Naphtidin als ein röthliches, krystallinisches Pulver.

Chlorwasserstoff-Naphtidin: $C_{10}H_5N, HCl$. Wenn eine weingeistige Lösung der Base mit concentrirter Salzsäure versetzt wird, so erstarrt sie zu einem Brei von silberglänzenden Blättchen. Im Vacuum über Kalk getrocknet, ist das Salz weifs und krystallinisch. Es ist schwer löslich in Wasser oder Alkohol. Das trockene Salz verändert sich nicht an der Luft, feucht oder in Lösung wird es braun, beim Erhitzen zersetzt es sich.

In Lösung mit Platinchlorid versetzt, bildet sich ein gelblich-braunes Pulver: $C_{10}H_5N, HCl + PtCl_2$.

Mit Quecksilberchlorid bildet es ein leicht lösliches, in weissen, silberglänzenden Blättchen krystallisirendes Salz.

Schwefelsaures Naphtidin: $C_{10}H_5N, HO.SO_3$. Die weingeistige Lösung der Base wird mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure bis zur nicht vollständigen Neutralisation versetzt; es bildet sich hierbei

ein krystallinischer Niederschlag; der ausgewaschene und abgepresste Krystallbrei wird im Vacuum getrocknet.

Das trockene Salz ist ein weißes, mattes Pulver, in Wasser und Weingeist schwer löslich, und wird dabei zum Theil zersetzt. Trocken verändert es sich auch bei $+100^{\circ}$ noch nicht an der Luft; feucht oder in Lösung färbt es sich dabei rasch braun.

Cyanwasserstoff scheint sich nicht mit Naphtidin zu verbinden; Schwefelcyanwasserstoff giebt ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Salz.

Das oxalsaure Naphtidin ist ein weißes Krystallpulver; aus der heißen alkoholischen Lösung scheidet es sich in krystallinischen Blättchen ab.

Phosphorsaures Naphtidin bildet schwer lösliche, weiße Schuppen, die aus der heißen Lösung unverändert krystallisiren.

Weinsaures Naphtidin bildet strahlenförmig gruppirte Krystallnadeln, die sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Aether schwer lösen.

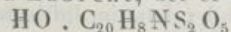
Fe.

Naphtinschwefelsäure oder Naphtinunterschweifelsäure syn. mit Thionaphtalinsäure (s. d. unter Naphtyldithionsäuren b).

Fe.

Naphtionsäure, Amidonaphtyldithionsäure, Sulfonynaphtalidamsäure. Die Naphtionsäure ¹⁾ ist von Piria als ein Product der Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Naphtylnitrür entdeckt. Ihre procentische Zusammensetzung ist dieselbe wie die der Thionaphtamsäure, nämlich bei 100° getrocknet $= \text{HO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_8\text{NS}_2\text{O}_5$; dem Verhalten nach ist die Naphtionsäure richtiger als Amidonaphtyldithionsäure $= \text{HO} \cdot (\text{C}_{20} \begin{matrix} \text{H}_6 \\ \text{H}_2\text{N} \end{matrix}) \text{S}_2, \text{O}_5$ (Kolbe) zu betrachten.

Identisch mit dieser Naphtionsäure von Piria ist unstreitig die Sulfonynaphtalidamsäure von Laurent, der er die Formel giebt:



und welche er durch Behandeln der Nitronaphtyldithionsäure (s. Naphtylnitrüre, Verwandlung 2) durch Schwefelsäure, und Naphtyldithionsäure, Verwandlung durch Salpetersäure) mit Schwefelammonium, und weiter auch durch Erhitzen des sogenannten Carbamid-Naphtalidams mit Schwefelsäure erhält (s. Naphtylamin-Salze: oxalsaures Naphtylamin).

Die bei der Bereitung des rohen thionaphtamsauren Ammoniaks (s. Thionaphtamsäure unter Naphtylnitrüre, Verwandlung durch schwefligsaures Ammoniak) erhaltene Mutterlauge enthält naphtionsaures Ammoniak; dieses Salz wird durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, dabei schlägt sich unreine Naphtionsäure als ein röthlich-weißes Pulver nieder, welches durch eine violettrothe, harzige Substanz und andere Zersetzungsproducte der Thionaphtamsäure verunreinigt ist. Um dieselbe zu reinigen, wird sie zuerst mit kaltem Wasser, und später mit Alkohol abgewaschen, so lange, bis diese Flüssigkeiten farblos abfließen; da die Luft aber verändernd auf die feuchte Säure einwirkt, so wäscht man in einem Verdrängungsapparat und mit ausgekochtem Wasser aus. Die

¹⁾ Literatur s. unter Thionaphtamsäure.

rohe Säure wird dann in Natron- oder Kalksalz verwandelt, das Salz durch Umkrystallisiren farblos dargestellt, mit reiner Salzsäure zersetzt, und der Niederschlag zuletzt bei Abschluss der Luft zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

Die Naphtionsäure, aus kalten Lösungen gefällt, ist ein weißes, dem Asbest ähnliches, voluminöses Pulver, aus siedenden Lösungen schlägt sie sich in kleinen, weißen, leichten, seideartigen Krystallen nieder; sie ist geruch- und geschmacklos, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur nur in 2000 Thln. Wasser, in der Siedhitze ist sie etwas leichter löslich; auch in Alkohol ist sie kaum löslich. Bei 100° getrocknet, verliert sie 1 Aeq. Krystallwasser. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt sie, unter Bildung von schwelliger Säure und Verbreitung eines aromatischen, dem Bittermandelöl ähnlichen Geruchs.

Die Naphtionsäure ist sehr beständig, concentrirte Salzsäure wirkt selbst beim Kochen weder lösend, noch verändernd auf dieselbe ein; Schwefelsäure löst sie in mässiiger Wärme, und Wasser fällt sie wieder aus dieser Lösung; erst beim Erhitzen bis 220° wird sie durch Schwefelsäure gefärbt unter Entbindung von schwelliger Säure.

Oxydirende Körper wirken zersetzend auf die Naphtionsäure ein; schon die Luft verändert wenigstens die feuchte Säure langsam; verdünnte Salpetersäure scheidet dieselbe unverändert aus ihren Salzen ab; concentrirte Salpetersäure, besonders wenn sie heiß ist oder salpetrige Säure enthält, zersetzt die Säure unter Bildung eines braunen Harzes. Chlorgas, in die Lösung eines naphtionsauren Salzes geleitet, färbt dieselbe braun, und es scheidet sich alsbald ein Harz von gleicher Farbe aus; doppelt-chromsaures Kali für sich, oder mit Salpetersäure versetzt, hat eine ähnliche Wirkung.

Naphtionsaure Salze. Die Naphtionsäure ist eine starke Säure, und neutralisirt die Alkalien vollständig; mit den Metalloxyden bildet sie sauer reagirende Salze; schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkt sie zersetzend auf die essigsuren Salze. Die naphtionsauren Salze sind alle löslich und krystallisirbar; sie sind oft durch eine fremde Substanz schwach röthlich gefärbt, und werden davon am besten durch Krystallisiren aus schwachem Alkohol gereinigt, wobei der Farbstoff gelöst bleibt.

Die Lösungen der naphtionsauren Salze sind ähnlich schillernd, wie die sauren Chininlösungen; 1 Thl. Natronsalz in 200000 Thln. Wasser gelöst, zeigt noch ein Opalisiren. Aus den Lösungen der Salze scheidet die Mineralsäuren die Naphtionsäure ab; Essigsäure zersetzt die wässerigen Lösungen nicht, in weingeistiger Lösung zersetzt sie nur einzelne Salze und diese unvollständig.

Naphtionsaures Ammoniak. Dieses Salz ist in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich, aber krystallisirt nur schwierig.

Naphtionsaurer Baryt. Man löst 1 Thl. Chlorbaryum und 2 The. krystallisirtes naphtionsaures Natron in 10 Thln. kochendem Wasser; beim Erkalten der Lösung krystallisirt naphtionsaurer Baryt, der durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt wird. — Auch durch Sättigen von Barytwasser mit Naphtionsäure kann man dieses Salz erhalten. Es krystallisirt aus einer concentrirten, siedenden Lösung in glimmerartigen, weißen Blättchen, die einen schwachen Stich in's Rothe zeigen. Aus verdünnten Lösungen, die erst beim Erkalten krystallisiren, erhält man es in großen, durchsichtigen, rhombischen Blättchen.

Die Krystalle des Barytsalzes verwittern außerordentlich schnell, und werden undurchsichtig. Es liefs sich daher der Gehalt an Krystallwasser in den Salzen nicht bestimmen.

Naphtionsaures Bleioxyd: $\text{PbO} \cdot (\text{C}_{20} \begin{smallmatrix} \text{H}_6 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}) \text{S}_2 \cdot \text{O}_5 + 2 \text{HO}$.

Wird salpetersaures Bleioxyd in einer hinreichend concentrirten Lösung von naphtionsaurem Natron in der Wärme gelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Bleisalz in roth gefärbten Nadeln. Es löst sich etwas in Wasser; die Lösung röthet Lackmus, durch längeres Kochen wird sie roth und krystallisirt dann nicht mehr. Die Krystalle sind in Alkohol nicht löslich; bei $+ 150^\circ$ verlieren sie 2 Aeq. Krystallwasser.

Naphtionsaures Kali: $\text{KO} \cdot (\text{C}_{20} \begin{smallmatrix} \text{H}_6 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}) \text{S}_2 \cdot \text{O}_5$. Die rohe Säure wird in der Siedhitze mit kaustischem Kali neutralisirt; die Flüssigkeit bräunt sich dabei; beim Erkalten krystallisirt unreines Kalisalz, das sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus möglichst wenig Alkohol reinigen lässt. Die Krystalle sind wasserfrei, bilden kleine, glimmerartige, schwach gefärbte Blättchen, die ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol sind; bei Gegenwart von Kali löst es sich in Wasser wie in Alkohol viel weniger, als in reinem Wasser oder Alkohol.

Naphtionsaurer Kalk: $\text{CaO} \cdot (\text{C}_{20} \begin{smallmatrix} \text{H}_6 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}) \text{S}_2 \cdot \text{O}_5 + 8 \text{HO}$.

Die rohe Säure wird mit Kalkmilch gekocht, und das Filtrat abgedampft; die gebildeten Krystalle werden durch Waschen mit Alkohol von einer harzartigen Substanz befreit; durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, mit Zusatz von etwas Thierkohle, erhält man das Salz rein. Die Grundform der Krystalle ist ein monoklinoedrisches Prisma mit der basischen Endfläche, welche zu der stumpfen Kante des Prismas unter einem Winkel von $48^\circ 38'$ geneigt ist. Die Flächen des Prismas bilden in den diagonalen Seitenkanten $i:i$ einen Winkel von $117^\circ 4'$.

Die einzelnen Krystalle sind weiß, fettglänzend, in Masse zeigen sie eine rosenrothe Färbung; sie sind nicht ganz durchsichtig; an der Luft verändern sie sich nicht; bei 100° verlieren sie 7 Aeq. Krystallwasser, bei 140° erst entweicht das achte Aequivalent. — Sie lösen sich leicht in Wasser; die Lösung reagirt neutral, färbt sich allmähig an der Luft. In Alkohol ist das Salz nicht löslich.

Naphtionsaure Magnesia: $\text{MgO} \cdot (\text{C}_{20} \begin{smallmatrix} \text{H}_6 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}) \text{S}_2 \cdot \text{O}_5 + 8 \text{HO}$.

Zur Darstellung des Salzes lässt man kohlenaure Magnesia mit der rohen Säure und Wasser sieden; aus dem Filtrat krystallisirt ein etwas gefärbtes Salz, das durch mehrmaliges Lösen in schwachem Alkohol umkrystallisirt und gereinigt wird. Das Magnesiasalz krystallisirt aus heißen concentrirten Lösungen in langen, zweiflächig zugeschärften, rhombischen Prismen, welche 8 Aeq. Krystallwasser enthalten, sie absorbiren bei gewöhnlicher Temperatur rasch Feuchtigkeit und werden undurchsichtig. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge giebt beim Abdampfen im Vacuum roth gefärbte, monoklinoedrische Prismen mit der basischen Endfläche, deren schärfere Kanten $76^\circ 22'$ messen, und an denen die basische Endfläche unter $46^\circ 57'$ zu den schärferen Prisma-kanten geneigt ist. Diese Krystalle enthalten 10 Aeq. Krystallwasser, das bei 100° nur zum Theil fortgeht.

Naphthionsaures Natron: $\text{NaO} \cdot (\text{C}_{20} \begin{matrix} \text{H}_6 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}) \text{S}_2, \text{O}_5 + 8 \text{H}_2\text{O}$.

Die rohe Säure wird mit kohlenurem Natron und etwas 60 procentigem Weingeist erwärmt; die aus dem Filtrat erhaltenen Krystalle werden gepulvert, mit einer concentrirten Lösung von Aetznatron in Alkohol ausgewaschen; den Rückstand endlich löst man in der geringsten Menge schwachen Alkohols, mit Zusatz von etwas Thierkohle. Daraus krystallisirt alsdann das naphthionsaure Natron in weissen, oder schwach gelblichen, monoklinoedrischen Prismen; das trockene Salz verändert sich an der Luft nicht, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, die Lösung schmeckt schwach süßlich, färbt sich an der Luft, besonders leicht im Sonnenlicht, braun. Eine gesättigte Lösung des Salzes in Wasser oder Weingeist wird durch die fixen Alkalien gefällt. Das Salz ist unlöslich in Aether. Bei 100° verlieren die Krystalle 7 Aeq. Wasser, erst bei $+130^\circ$ geht das letzte Krystallwasser fort. Das getrocknete Salz nimmt an der Luft wieder 8 Aeq. Wasser auf, und zeigt dann in wässerigen Lösungen alle Eigenschaften des nicht getrockneten Salzes; in wässrigem Alkohol löst es sich jedoch erst beim Kochen vollständig, und krystallisirt aus der Lösung beim Erkalten in blumenkohlartig zusammengewachsenen Krystallen, die aber bald wieder in die ursprüngliche monoklinoedrische Form übergehen.

Naphthionsaures Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot (\text{C}_{20} \begin{matrix} \text{H}_6 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}) \text{S}_2, \text{O}_5 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Beim Versetzen einer Lösung von naphthionsaurem Natron mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd schlägt sich das Silbersalz als ein weisses, käsiges Pulver nieder, welches sich zuweilen schnell in kleine, diamantglänzende Krystalle verwandelt, die gleiche Zusammensetzung haben mit dem pulverigen Niederschlag. Das Salz ist im Wasser etwas löslich; am Licht wird es grau, ohne sich weiter zu zersetzen. Bei 120° verliert es die 2 Aeq. Wasser.

Naphthionsaures Silberoxyd - Ammoniak: $\text{AgO} \cdot (\text{C}_{20} \begin{matrix} \text{H}_6 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}) \text{S}_2, \text{O}_5 + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Wird das Silbersalz in heissem Wasser mit Zusatz von etwas Ammoniak gelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Silberoxyd-Ammoniaksalz in weislich-grauen Krystallkörnern; am Licht verändert es sich wenig, beim Erwärmen verliert es Wasser und Ammoniak gleichzeitig.

Naphthionsaures Zinkoxyd. Das Zinksalz wird erhalten, indem man 1 Thl. schwefelsaures Zinkoxyd und 2 Thle. naphthionsaures Natron in wenig siedendem Wasser löst; beim Erkalten krystallisirt es in grossen, dem Naphtalin ähnlichen Blättchen von Perlmutterglanz. Es löst sich in Wasser, und in der Wärme selbst in wasserfreiem Alkohol. Erst bei $+150^\circ$ verliert es alles Krystallwasser.

Die Lösung von naphthionsaurem Natron wird von Eisenchlorid ziegelroth gefällt, von Platinchlorid hellgelb; Goldchlorid färbt sie zuerst roth, und dann schlägt sich reducirtes Gold nieder; schwefelsaures Kupferoxyd fällt naphthionsaures Natron nicht, werden die Lösungen zusammen abgedampft, so schlägt sich Kupferoxydul nieder; Ferrocyan-, Ferridcyankalium und weinsaures Antimonoxyd-Kali zeigen keine bestimmte Reaction.

Fe.

Naphtol s. Naphta.

Naphtoleinsäure ist ein Product der Einwirkung von Fett auf Naphtalin (s. Naphtalin, Verwandlungen 9) durch Fett). Fe.

Naphtum nennt Laurent das Naphtalin.

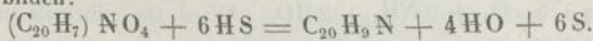
Naphtyl¹⁾. Kolbe betrachtet das Naphtalin ($C_{20}H_{18}$) dem Benzol analog, als eine Wasserstoffverbindung eines Radicals ($C_{20}H_7$), des Naphtyls. Durch Einwirkung von Chlor, Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. auf das Naphtalin entstehen dann Verbindungen des Naphtyls mit Chlor, Untersalpetersäure u. s. w., Naphtylchlorüre, Naphtylnitrür u. s. w. Aber auch der Wasserstoff des Radicals kann bis zu einem gewissen Grade durch Chlor u. s. w. ersetzt werden, und das Radical ist dann Chlornaphtyl, Bichlornaphtyl u. s. w., oder Nitronaphtyl, Binitronaphtyl und so fort.

Von einem solchen, bis zu einem gewissen Grade veränderlichen Radicale ausgehend, ist es allein möglich, die zahlreichen Umsetzungsproducte des Naphtalins zu gruppiren und übersichtlich zu ordnen, wie Kolbe es zuerst gezeigt hat. Fe.

Naphtylamin, Naphtalidin, Naphtalidam. Diesen letzten Namen, aus Naphtalin und Ammoniak gebildet, gab Zinin einer von ihm 1842 entdeckten künstlichen organischen Base.

Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel: $C_{20}H_9N$; sie enthält die Elemente von Naphtyl und Amid, lässt sich als Ammoniak betrachten, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Naphtyl ($C_{20}H_7$) ersetzt ist, = $C_{20}H_7 \left\{ \begin{array}{l} H_7 \\ H_2 \end{array} \right\} N$. Nach Berzelius ist sie eine gepaarte Base von $C_{20}H_6$ mit Ammoniak (NH_3).

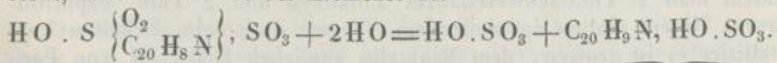
1) Das Naphtylamin entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die ammoniakalische Lösung des Naphtylnitrürs ($C_{20}H_7$)NO₄, indem dieses aus 6 Aequivalenten Schwefelwasserstoff den Wasserstoff aufnimmt und den Schwefel abscheidet, wobei sich Naphtylamin und Wasser bilden:



Naphtylnitrür

Naphtylamin

Die Bildung des Naphtylamins findet auch Statt, wie Piria gezeigt hat, bei dem Zerfallen der freien Thionaphtamsäure, welche durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Naphtylnitrür entsteht, unter Aufnahme der Elemente des Wassers:



Thionaphtamsäure

Schwefelsaures Naphtylamin

Um Naphtylamin darzustellen, übergießt man 1 Thl. Naphtylnitrür mit 10 Thln. starkem Weingeist, und setzt so viel Ammoniak zu, dass das Nitrür sich ganz oder zum größten Theil löst. Die Flüssigkeit wird sodann mit Schwefelwasserstoff übersättigt, bis die Lösung eine schmutzigrüne Farbe angenommen hat; sie enthält jetzt Naphtylamin-Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium in Weingeist gelöst. Versucht man den Alkohol abzudestilliren, so scheidet sich viel Schwefel ab,

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXVI, S. 39.

und die Flüssigkeit stößt beim Kochen so stark, dass die Destillation unterbrochen und die Flüssigkeit filtrirt werden muss, worauf das Filtrat weiter destillirt wird; dabei tritt aber bald wieder Abscheiden von Schwefel und damit das Stofsen ein. Es ist deshalb besser, die alkoholische Flüssigkeit mit Schwefelsäure zu versetzen; es entwickelt sich hierbei Schwefelwasserstoff, und schwefelsaures Ammoniak scheidet sich ab; bei Zusatz von mehr Schwefelsäure erstarrt die Flüssigkeit zu einem flüssigen Krystallbrei, in Folge der Abscheidung von schwefelsaurem Naphtylamin, da dieses Salz in Wasser, wie in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Das schwefelsaure Salz wird abfiltrirt, dann aus kochendem Weingeist umkrystallisirt und aus der Lösung in Wasser durch überschüssiges Ammoniak gefällt; nach wenigen Minuten scheidet sich das Naphtylamin krystallinisch aus, indem die Flüssigkeit sich mit meist glatten Nadeln füllt. (Zinin.)

2) Sehr leicht und rein lässt sich das Naphtylamin auch aus Thionaphtamsäure darstellen. Das Ammoniaksalz dieser Säure, welches durch Einwirkung des sauren schwefligsauren Ammoniaks auf Naphtylnitrit erhalten ist, wird, nachdem man es durch Krystallisation vom naphtionsauren Ammoniak getrennt hat, in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; bei Erwärmung der Flüssigkeit erfolgt alsdann die Zersetzung schon vor dem Sieden derselben; das schwefelsaure Naphtylamin scheidet sich in blättrigen, krystallinischen Massen ab; beim weiteren Erhitzen bis zum Sieden löst sich das Salz wieder, und alle Thionaphtamsäure wird dann vollständig zersetzt. Das beim Erkalten krystallisirende Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt, und dann in heißer wässriger Lösung mit Ammoniak zersetzt (Piria) ¹⁾.

3) Auch durch trockene Destillation eines thionaphtamsauren Salzes mit einem Ueberschuss von frisch gelöschtem Kalk kann man Naphtylamin in großer Menge und rein darstellen. Man nimmt hierzu chlorwasserstoffsaures Naphtylamin, wie es durch Kochen von thionaphtamsaurem Salz mit Zusatz von Salzsäure und Fällen der Schwefelsäure durch Chlorbaryum erhalten wird, und destillirt dasselbe nach dem Trocknen mit Kalkhydrat, worauf man reines Naphtylamin erhält (Piria).

Das reine Naphtylamin krystallisirt in feinen, weißen, seideglänzenden, flachen Nadeln; es hat einen starken, unangenehmen Geruch, schmeckt scharf und bitter, ist fast unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Aether oder in heißem Weingeist, aus welcher Lösung es durch Wasser niedergeschlagen wird. Es schmilzt bei $+50^{\circ}$ und destillirt bei über $+300^{\circ}$ als ein gelbliches Oel unzersetzt über; ein einzelner Tropfen des Oels erstarrt beim ruhigen Stehen oft erst nach längerer Zeit, aber augenblicklich beim Berühren zu einer, durch Einwirkung der Luft gelblich gewordenen, krystallinischen Masse. In gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt, sublimiren sich zuweilen einzelne lose Blättchen von Naphtylamin.

Zersetzungen des Naphtylamins. 1) Durch Sauerstoff oder Chlor. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt der Sauerstoff der Luft nur langsam auf festes Naphtylamin ein; sobald es flüssig ist, zeigt

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie LXXVIII, S. 62. — Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1850, S. 509.

sich diese Einwirkung stärker. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit gelber, rufsender Flamme und mit Zurücklassung von viel Kohle. Chlor verändert das Naphtylamin bei gewöhnlicher Temperatur nicht, im geschmolzenen Zustande wird es durch Chlor zum Theil zersetzt; es bildet sich eines Theils ein harzähnlicher Körper, anderen Theils chlorwasserstoffsäures Naphtylamin. Nicht zu sehr verdünnte Salpetersäure oder solche, die salpetrige Säure enthält, verwandelt die Naphtylbase in ein braunes Pulver, das sich in Weingeist mit rother Farbe löst; ein Theil des Pulvers bleibt in der Säure gelöst und scheidet sich erst beim Verdampfen derselben ab, zuweilen gemengt mit grün glänzenden, dem Murexid ähnlichen Schuppen.

Eisenchlorid, salpetersaures Silberoxyd, Goldchlorid und viele oxydirende Körper bringen in Naphtylaminlösungen einen schön azurblauen Niederschlag hervor, der bald nach seinem Entstehen purpurfarbig wird; dieser farbige Niederschlag enthält ein neues Zersetzungsproduct des ungefärbten Naphtylamins, das Naphtamein, welches 1850 von Piria entdeckt ward¹⁾. Die Färbung, welche die Naphtylaminosalze, wie die thionaphtamsauren Salze an der Luft annehmen, rührt wahrscheinlich immer von der Bildung von Naphtamein her.

Zur Darstellung von Naphtamein wird chlorwasserstoffsäures Naphtylamin in Alkohol gelöst, und mit so viel Wasser versetzt, dass die Lösung noch klar bleibt; ist die Lösung trübe geworden, so giebt man wieder etwas Weingeist zu; einer solchen Lösung wird nun, unter fortwährendem Umrühren, eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid tropfenweise, bis zum schwachen Ueberschuss zugesetzt, der entstandene Niederschlag zuerst mit Wasser abgewaschen, so lange er noch Salzsäure enthält, dann mit Alkohol ausgewaschen und der Rückstand im luftleeren Raum getrocknet.

Die Zusammensetzung des Naphtameins ist nicht ermittelt; die bei seiner Darstellung vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthält Chlorammonium und Eisenchlorür; demnach hat das Naphtylamin durch das Eisenchlorid Sauerstoff aufgenommen, oder Wasserstoff abgegeben, und die Elemente des Ammoniaks verloren.

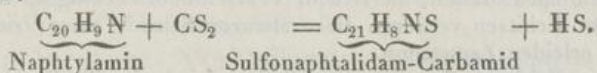
Das Naphtamein ist ein amorphes, leichtes Pulver von dunkler Purpurfarbe, dem Orcein ähnlich, in Wasser, Ammoniak und Kali unlöslich, auch in Alkohol löst es sich nur wenig, in Aether dagegen leicht und mit Purpurfarbe; beim Verdunsten der Lösung fällt das Naphtamein wieder als amorphes Pulver nieder. Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe in der Kälte mit indigoblauer Farbe, durch Wasser wird es unverändert daraus gefällt. In concentrirter Essigsäure löst es sich mit schön violetter Farbe; Wasser fällt es aus dieser Lösung nicht, eben so wenig Weinsäure; dagegen wird es durch viele andere Säuren und Salze aus der essigsäuren Lösung abgeschieden: durch Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Oxalsäure, durch die Alkalien, und viele schwefelsaure, salpetersaure und phosphorsaure Salze; auch durch essigsäures Bleioxyd, durch viele Chloride, durch Ferrocyankalium und durch Ferridcyankalium.

Beim Erhitzen schmilzt das Naphtamein und zersetzt sich, unter

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie LXXVIII, S. 64. — Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1850, S. 507.

Entwicklung eines aromatischen Dampfes bilden sich Dämpfe von Naphtylamin, unter Zurücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle.

2) Durch Kohlenstoff. Werden verdünnte Lösungen von Naphtylamin und Schwefelkohlenstoff in absolutem Alkohol mit einander gemengt, so setzen sich nach kurzer Zeit farblose, glänzende Punkte eines neuen schwefelhaltigen Körpers ab; die Mutterlauge enthält Schwefelwasserstoff-Naphtylamin. Der abgeschiedene krystallinische Körper wird durch Waschen mit heißem Wasser gereinigt; der Entdecker dieser Verbindung, Delbos, nennt ihn Sulfonaphtalidam-Carbamid¹⁾, und nimmt an, er sey entstanden aus 1 Aeq. Naphtylamin und 1 Aeq. Kohlenstoff unter Abscheidung von 1 Aeq. Schwefelwasserstoff.



Ob diese Zusammensetzung die richtige ist, wissen wir nicht, da die von Delbos aufgestellte Formel 0,2 bis 0,3 Wasserstoff mehr verlangt, als er gefunden hat; auch ist die Menge des Schwefels nicht bestimmt. Die Constitution dieses Körpers kennen wir nicht, es scheint die Schwefelverbindung eines Radicals zu seyn, dessen Sauerstoffverbindung durch trockene Destillation des oxalsauren Naphtylamins entsteht, die Delbos unrichtigerweise Naphtalidam-Carbamid genannt hat.

Die Schwefelverbindung ist unlöslich in Wasser und Alkohol; bei hoher Temperatur wird sie zersetzt; verdünnte Säuren verändern sie nicht; eine weingeistige Kalilösung bildet beim Kochen damit Schwefelkalium und Naphtalidam-Carbamid.

Salze des Naphtylamins. Das Naphtylamin ist eine nicht sehr starke Base; sie reagirt nicht auf Lackmus, und wird aus ihren Salzen durch Ammoniak abgeschieden. Ihre Salze zeigen noch schwach den Geruch und Geschmack der Base; viele sind krystallisirbar. Im feuchten Zustande verändern sie sich an der Luft meist leicht; durch Eisenchlorid, salpetersaures Silberoxyd und Goldchlorid erleiden sie dieselbe Veränderung wie die freie Base.

Chlorwasserstoffsäures Naphtylamin: $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{N}, \text{HCl}$. Dieses Salz wird erhalten durch Auflösen der Base in reiner Salzsäure, die ganz eisenfrei seyn muss (weil sich sonst Naphtamein bildet), oder durch Kochen von thionaphtaminsaurem Ammoniak mit Zusatz von Salzsäure, und Fällen der gebildeten Schwefelsäure aus der siedenden Lösung durch Chlorbaryum. Aus der heiß gesättigten, wässrigen Lösung krystallisirt das chlorwasserstoffsäure Naphtylamin in langen, asbestartigen Nadeln, aus Alkohol in glänzenden Schuppen. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, bei Zusatz von concentrirter Salzsäure fällt es aus nicht zu verdünnten Lösungen nieder. Bei $+200^\circ$ sublimirt das Salz in wollähnlichen Massen. Das trockene Salz verändert sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, feucht absorbt es Sauerstoff und färbt sich.

Chlorplatin-Chlorwasserstoff-Naphtylamin: $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{N}, \text{HCl} + \text{PtCl}_2$. Eine weingeistige Lösung von salzsaurem Naphtylamin

¹⁾ Annales de chim. et phys. [3] XXI, p. 68. — Annalen der Chem. u. Pharm. LXIV, S. 370. — Journal für prakt. Chem. XLII, S. 244. — Pharm. Centralblatt, 1847, S. 637.

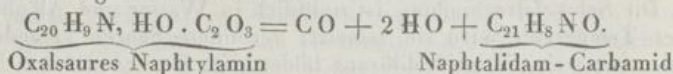
wird durch Zusatz von Platinchlorid gefällt; der bräunlichgelbe Niederschlag ist krystallinisch, löst sich schwer in Wasser, in Weingeist oder Aether, und krystallisirt aus heifs gesättigten Lösungen beim Erkalten grösstentheils heraus.

Chlorquecksilber - Chlorwasserstoff - Naphtylamin. Das salzsaure Naphtylamin wird auch durch eine weingeistige Lösung von Quecksilberchlorid gefällt; der gelbliche, käsige Niederschlag löst sich in heissem Weingeist, und krystallisirt beim Erkalten.

Oxalsaures Naphtylamin: $C_{20}H_9N, HO.C_2O_3 + aq.$ Das neutrale Salz krystallisirt in schmalen, dünnen Blättchen, das saure oxalsaure Naphtylamin ($C_{20}H_9N, HO.C_2O_3 + HO.C_2O_3$) in weissen, warzenähnlichen Massen, die sich in Wasser oder Weingeist lösen.

Beim Erhitzen verlieren die oxalsauren Salze Wasser, sie schmelzen und erleiden Zersetzung.

Beim Erhitzen des neutralen Salzes wird ein Theil des wasserfreien Salzes zerlegt in Naphtylamin, Kohlensäure und Kohlenoxyd, die beiden Zersetzungsproducte der Oxalsäure; ein anderer Theil zerfällt in Wasser, Kohlenoxyd und eine neue Verbindung, die sehr uneigentlich Naphtalidam-Carbamid¹⁾ genannt ist, weil sie die Elemente des wasserfreien kohlsauren Naphtylamins minus der Elemente des Wassers enthält (Delbos). Letzterer Zersetzungsprocess lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Wird das oxalsaure Naphtylamin in einer Retorte destillirt, so findet sich dieses Carbamid nebst freiem Naphtylamin in der Vorlage; beim Auskochen des Destillats mit Alkohol bleibt der neue Körper zurück, während die Base sich löst (Delbos). Sehr leicht lässt sich dieser Körper darstellen, wenn man saures oxalsaures Naphtylamin bis zum vollständigen Schmelzen erhitzt und dann mit Alkohol auskocht.

Das Naphtalidam-Carbamid ist eine weisse, etwas seidenartige Masse, die am Licht bald roth wird; es ist unlöslich in Wasser und löst sich selbst in kochendem Alkohol kaum. Ueber 300° destillirt es über, und zersetzt sich dabei grösstentheils unter Zurücklassung von Kohle. Verdünnte Säuren wirken durchaus nicht darauf ein; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wird es unter Entwicklung von Kohlensäure zerlegt, und aus der mit Wasser versetzten Masse scheidet sich eine gepaarte Schwefelsäure, Sulfonaphtalidamsäure;

$HO.(C_{20}\left\{\begin{smallmatrix} H_8 \\ NH_2 \end{smallmatrix}\right\})S_2O_5$ (Laurent) ab, die mit der Naphtionsäure (s. d.) gleich zusammengesetzt, und wahrscheinlich mit ihr identisch ist. In siedender weingeistiger Kalilösung löst es sich ohne Zersetzung, denn Wasser fällt es daraus vollkommen unverändert. Hiernach verhält es sich nicht wie ein Amid; über seine Constitution lässt sich jedoch nichts sagen, denn entweder ist es noch nicht rein dargestellt, oder es ist selbst noch seine Zusammensetzung zweifelhaft; Delbos hat

¹⁾ Annales de chim. et phys. [3] XXI, p. 68. — Annalen der Chem. u. Pharm. LXIV, S. 370. — Journ. für prakt. Chem. XLII, S. 244. — Pharm. Centrbl. 1847, S. 637.

nur Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt, und fand dabei immer 0,1 bis 0,2 Wasserstoff weniger als er berechnet hatte.

Phosphorsaures Naphtylamin. Eine verdünnte weingeistige Lösung der Base erstarrt bei Zusatz von gewöhnlicher Phosphorsäure; das abgeschiedene Salz ist schwer in kaltem Wasser oder Alkohol löslich; aus der siedend gesättigten, wässrigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in weissen, silberglänzenden Schuppen, aus der siedenden weingeistigen Lösung in weissen Nadeln. An der Luft röthet es sich schnell.

Pyrophosphorsaures Naphtylamin. Eine weingeistige Lösung von geglühter Phosphorsäure schlägt aus der alkoholischen Lösung von Naphtylamin ein weisses, pulveriges Salz nieder, das sehr schwer in Wasser oder Weingeist löslich ist.

Salpetersaures Naphtylamin. Schwache Salpetersäure, die frei ist von salpetriger Säure, löst das Naphtylamin beim Kochen auf ohne es zu zersetzen, die Lösung ist farblos; beim Abkühlen der concentrirten Flüssigkeit setzt sich das salpetersaure Salz in kleinen, glänzenden Schuppen ab.

Starke Salpetersäure zersetzt das Naphtylamin beim Kochen.

Schwefelsaures Naphtylamin: $C_{20}H_9N, HO.SO_3$. Das Naphtylamin löst sich in concentrirter Schwefelsäure klar auf, ohne dass sich selbst bei 0° Krystalle abscheiden; bei Zusatz von Wasser erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei des schwefelsauren Salzes. Dieser bildet sich auch beim Lösen der Base in siedender verdünnter Schwefelsäure.

Das Salz krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in weissen, silberglänzenden Schüppchen, die den Geruch und Geschmack der freien Base zeigen; es löst sich schwer in kaltem Wasser oder Weingeist, in kochendem Weingeist zwar auch nur langsam, aber doch in solcher Menge, dass die Lösung beim Erkalten fast fest wird. Die Lösung des neutralen Salzes reagirt sauer, färbt die Haut erst dunkelroth, dann braun.

Das trockene Salz verändert sich an der Luft nicht; feucht oder in Lösung der Luft ausgesetzt, wird es roth. Trocken zerfällt es bei $+100^\circ$ zu einem mehlartigen Pulver; bei höherer Temperatur wird es zersetzt unter Entwicklung von schwefliger Säure. In einer Retorte destillirt, erhält man in der Vorlage Wasser und etwas Naphtylamin, und im Rückstand bleibt Kohle.

Fe.

Naphtylbromüre. Das Brom wirkt sehr energisch auf Naphtalin ein, indem sich sogleich Bromwasserstoff entwickelt, und es ist hier daher keine Verbindung bekannt, die, analog dem Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff, oder dem Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff, noch allen Wasserstoff des Naphtylwasserstoffs enthält.

Die bis jetzt zum Theil nur oberflächlich untersuchten Naphtylbromüre hat Laurent dargestellt, sie sind:

- a) Naphtylbromür: $(C_{20}H_7) Br$.
- b) Bromnaphtylbromür: $(C_{20} \begin{matrix} H_6 \\ Br \end{matrix}) Br$.
- c) Bibromnaphtylbromür: $(C_{20} \begin{matrix} H_5 \\ Br_2 \end{matrix}) Br$.

d) Tribromnaphtylbromür-Bibromwasserstoff: $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_4 \\ Br_3 \end{Bmatrix}) Br. 2HBr.$

e) Tribromnaphtylbromür-Bromwasserstoff: $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_4 \\ Br_3 \end{Bmatrix}) Br. HBr.$

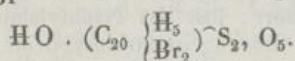
f) Tribromnaphtylbromür: $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_4 \\ Br_3 \end{Bmatrix}) Br.$

g) Quadribromnaphtylbromür-Bibromwasserstoff: $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_3 \\ Br_4 \end{Bmatrix}) Br. 2HBr.$

Verwandlungen der Bromüre: 1) durch Chlor: Bromnaphtylchlorüre und Chlornaphtylbromüre (siehe unter Naphtylchlorüre.); 2) durch Salpetersäure, Binitronaphtylbromür:

$(C_{20} \begin{Bmatrix} H_5 \\ 2NO \end{Bmatrix}) Br$; 3) durch Schwefelsäure: a) Bromnaphtyldithion-

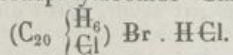
säure $HO \cdot (C_{20} \begin{Bmatrix} H_5 \\ Br \end{Bmatrix}) S_2, O_5$; b) Bibromnaphtyldithionsäure:



a) Naphtylbromür.

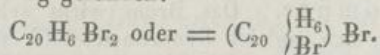
Bromnaphtalas. Bronaphtas. Bromnaphtalen. Naphtalidbromür. a-Bromnaphtalid. Diese von Laurent entdeckte Verbindung besteht aus $(C_{20} H_7) Br$; sie entsteht durch Einwirkung von flüssigem Brom auf Naphtalin. Setzt man zu Naphtalin einige Tropfen Brom, so findet eine heftige Einwirkung statt, Bromwasserstoff entweicht, und es bildet sich ein farbloses, flüchtiges Oel, welches Naphtylbromür, gemengt mit höheren Bromüren, enthält, von denen es sich nicht wohl reinigen lässt.

Das Oel wird durch Destillation zersetzt, durch weingeistige Kalilösung jedoch nicht angegriffen; Chlor verwandelt es, indem 2 Aeq. Chlor eintreten, in Chlornaphtylbromür-Chlorwasserstoff:



b) Bromnaphtylbromür.

Bromnaphtales. Bronaphtes. Dibromnaphtalin. Dekahexylbromür. Doppelbrom-Naphtalen. Naphtalidbromid. bBromnaphtalid. Laurent hat für diese Verbindung die Zusammensetzung gefunden:



Wenn man Brom in gelinder Wärme so lange auf Naphtalin einwirken lässt, als sich noch Bromwasserstoff entwickelt, so erstarrt die anfangs ölarartige Masse beim Erkalten krystallinisch; durch Umkrystallisieren der Masse aus Weingeist erhält man das Bromnaphtylbromür in langen, farblosen, sechsseitigen Prismen krystallisiert. Das Bromür ist geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist oder Aether; es ist schmelzbar und erstarrt bei $+59^\circ$ zu einer faserig-krystallinischen Masse; bei höherer Temperatur destillirt es ohne Zersetzung. An der Luft erhitzt, lässt es sich entzünden, brennt aber nur so lange es erhitzt wird.

Chlor wirkt in der Wärme zersetzend auf das Bromür ein, und verwandelt es in Chlornaphtylchlorür. Schwefel lässt sich mit dem Bromür ohne Veränderung zusammen schmelzen; beim Erkalten trennen sich beide von einander; ist das Gemenge jedoch hinlänglich stark erhitzt, so bleibt es noch bei -12° flüssig, und hinterlässt beim Destilliren einen schwarzen Rückstand, während Bromwasserstoff und Schwefelwasserstoff entweichen. — Salpetersäure verändert das Bromür nur beim Kochen; concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht bemerkbar darauf ein; Kalium zerlegt es unter Feuererscheinung.

c) Bibromnaphtylbromür.

Bromnaphthalise. Bronaphtise. Tribromnaphthalin. Dreifachbrom-Naphtalen. Die Verbindung besteht aus $C_{20}H_5Br_3$ oder $(C_{20} \begin{matrix} H_5 \\ Br_2 \end{matrix}) Br$; sie ist von Laurent entdeckt; zu ihrer Darstellung wird Tribromnaphtylbromür-Bromwasserstoff oder Quadribromnaphtylbromür-Bibromwasserstoff in einer Retorte erhitzt; dabei entweichen Dämpfe von Brom, und in der Retorte bleibt ein Gemenge von Bromnaphtylbromür mit Bibromnaphtylbromür, das durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung scheiden sich zuerst Krystalle von Bibromnaphtylbromür ab. Es bildet feine, platte Nadeln, welche in Weingeist sehr wenig, in Aether ziemlich leicht löslich sind, bei $+60^{\circ}$ ungefähr schmelzen; die geschmolzene Masse erstarrt zuweilen erst bei gewöhnlicher Temperatur.

d) Tribromnaphtylbromür-Bibromwasserstoff.

Bronaphtesbromür. Dekahexylsuperbromid. Sechsfachbrom-Naphtessaren. Diese von Laurent entdeckte Verbindung ist $C_{20}H_6Br_6$ oder $(C_{20} \begin{matrix} H_4 \\ Br_3 \end{matrix}) Br \cdot 2HBr$. Sie entsteht bei fortgesetzter Einwirkung von Brom auf Naphtalin oder Bromnaphtylbromür. Das sich bildende weiße, krystallinische Pulver wird mit Aether abgewaschen. Es ist wenig löslich selbst in siedendem Aether; beim langsamen Verdampfen krystallisirt es aus der Lösung in mikroskopischen Tafeln. Beim Destilliren in einer Retorte wird der Körper zersetzt, Bromwasserstoff und etwas Brom gehen fort, und im Halse der Retorte scheidet sich Tribromnaphtylbromür ab.

e) Tribromnaphtylbromür-Bromwasserstoff.

Bronaphtessubbbromür. Fünffachbrom-Naphduen. Dieser von Laurent entdeckte Körper hat die Formel $C_{20}H_5Br_5$ oder $(C_{20} \begin{matrix} H_4 \\ Br_2 \end{matrix}) Br \cdot HBr$. Er bildet sich zuweilen bei directer Einwirkung von Brom auf Naphtalin neben der vorigen Verbindung; er ist leichter löslich in Aether als diese, und lässt sich dadurch trennen. Aus der ätherischen Lösung scheidet er sich beim langsamen Abdunsten als weißes, flockiges Pulver aus mikroskopischen Krystallen bestehend ab, aber durch Destillation wird er zerlegt in einen krystallinischen Körper (Tribromnaphtylbromür?) in Brom und Bromwasserstoff.

f) Tribromnaphtylbromür.

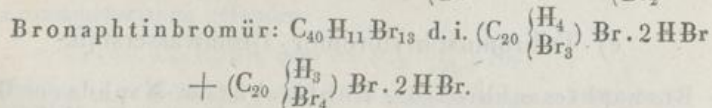
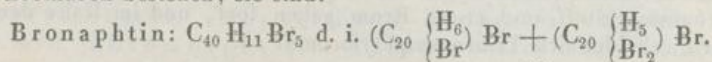
Bronaphtos. Vierfachbrom-Naphtalen. Laurent stellte diesen Körper dar; er enthält $C_{20}H_4Br_4$ oder $(C_{20} \begin{smallmatrix} H_4 \\ Br_3 \end{smallmatrix}) Br$. Wird eine der beiden vorhergehenden Verbindungen destillirt, so entwickelt sich Bromwasserstoff und etwas Brom; der weiße Rückstand enthält neben Tribromnaphtylbromür etwas Bibromnaphtylbromür. Um beide Körper zu trennen, werden sie in einer starken, nachher zuzuschmelzenden Glasröhre mit Aether übergossen, und damit auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten sucht man die kleinen, schiefwinkligen, glänzenden Prismen aus. Sie sind sehr wenig in Alkohol oder Aether löslich, lassen sich destilliren und mit alkoholischer Kalilösung kochen, ohne sich zu verändern.

Neben diesen Krystallen bilden sich noch sehr feine, nadelförmige Krystalle, die Laurent für eine isomere Modification hält.

g) Quadribromnaphtylbromür-Bibromwasserstoff.

Bronaphtisbromür. Siebenfachbrom-Naphtessaren. Diese auch von Laurent entdeckte Verbindung ist: $C_{20}H_5Br_7$ oder $(C_{20} \begin{smallmatrix} H_3 \\ Br_4 \end{smallmatrix}) Br. 2HBr$. Sie entsteht bei anhaltender Einwirkung von überschüssigem Brom auf Bromnaphtylbromür oder Naphtalin, zuletzt unter Einfluss des Sonnenlichtes. Die krystallinische Masse wird aus Aether umkrystallisirt; die erhaltenen Krystalle müssen dann mit der Pincette ausgesucht werden. Es sind schiefe, rhomboidische Säulen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether; schmelzbar; bei höherer Temperatur destilliren sie, unter Entwicklung von Bromdämpfen (und Bromwasserstoff?) und Bildung eines anderen, weiter nicht untersuchten Körpers.

Laurent hat außer den genannten Verbindungen noch zwei andere Bromüre dargestellt, welche wohl keine besondere Verbindungsstufen sind, sondern aus zwei mit einander gemengten oder verbundenen Bromüren bestehen; sie sind:



Verwandlungen der Naphtylbromüre.

1) Durch Chlor. Chlor treibt aus den Bromüren das Brom theilweise aus und tritt an seine Stelle; es entstehen Verbindungen, die Chlor und Brom enthalten (s. bei „Naphtylchlorüre, Verwandlungen durch Brom“); bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor wird wahrscheinlich alles Brom verdrängt werden können.

2) Durch Salpetersäure. Die Endproducte der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtylbromür sind Oxalsäure und Phtalsäure; als Zwischenproducte entstehen bromhaltende Nitroverbindungen, von denen Laurent eine untersucht hat, das

Binitronaphtylbromür, Binitrobromnaphthalin, Bromdinitronaphthalin, Nitrebronaphtis ¹⁾; eine Verbindung, deren Zusammensetzung ist: $(C_{20} \begin{matrix} H_5 \\ 2NO_4 \end{matrix}) Br$. Sie entsteht, wenn Bromnaphtylbromür mit kochender Salpetersäure behandelt wird, bis es sich vollständig gelöst hat; bei Zusatz von Wasser scheidet sich jetzt ein dickflüssiges Oel ab, welches beim Erkalten erstarrt. Durch mehrmaliges Krystallisiren aus einem Gemenge von Alkohol und Aether erhält man das Binitronaphtylbromür als eine gelbe Substanz; sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und leicht in Aether, rasch erhitzt verpufft sie.

Die wässrige Lösung, woraus sich das Oel abgeschieden hat, enthält Oxalsäure und eine bromhaltende Säure, wahrscheinlich Bromphtalsäure.

3) Durch Schwefelsäure. Schwefelsäure löst die Naphtylbromüre; es bilden sich gepaarte Dithionsäuren mit einem Naphtylbromür als Paarling, indem 1 Aeq. Sauerstoff aus der Schwefelsäure mit 1 Aeq. Wasserstoff aus dem Naphtylbromür sich zu Wasser vereinigt. Laurent hat zunächst die Säuren untersucht, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtylbromür und auf Bromnaphtylbromür entstehen, die Bromnaphtyldithionsäure und die Bibromnaphtyldithionsäure (s. bei Naphtyldithionsäure).

Fe.

Naphtylchlorüre. Wenn Chlor auf Naphtylwasserstoff $(C_{20}H_7) H$ einwirkt, so entstehen Naphtylchlorüre und Chlorwasserstoffsäure, welche letztere entweder zu 1 oder 2 Aequivalenten mit dem gebildeten Chlorür verbunden bleibt oder fortgeht; den chlorwasserstoffhaltigen Chlorüren kann der Chlorwasserstoff durch weingeistige Kalilösung oder auch durch Destillation für sich entzogen werden.

Das Chlor kann nicht nur den aufserhalb des Naphtyls $(C_{20}H_7)$ stehenden Wasserstoff ersetzen, sondern auch den Wasserstoff des Radicals, theilweise oder selbst ganz verdrängen. Wenn nur ein Theil des Wasserstoffs im Naphthalin durch Chlor substituirt wird, so könnte man zweifelhaft seyn, ob zuerst der im Radical enthaltene, oder der aufserhalb desselben stehende Wasserstoff verdrängt ist, ob z. B. zuerst $(C_{20}H_7).Cl$

Naphtylchlorür entsteht oder $(C_{20} \begin{matrix} H_7 \\ Cl \end{matrix}) H$ Chlornaphtylwasserstoff, ob das Chlornaphtylchlorür $(C_{20} \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix}) Cl$ nicht Bichlornaphtylwasserstoff

ist: $(C_{20} \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix}) H$. Die erstere Ansicht ist die gewöhnlichere, und wir behalten bei der Nomenclatur der folgenden Verbindung die Ansicht bei, dass zuerst der aufserhalb des Radicals stehende Wasserstoff durch

¹⁾ Compt. rend. des trav. de chim. par Laurent et Gerhardt. 1850, p. 6. — Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1850, S. 499. — Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXVI, S. 300.

Chlor, Brom u. s. w. ersetzt wird. Für die zweite Ansicht spricht vielleicht das Verhalten der Naphtylchlorüre gegen Schwefelsäure und die Zusammensetzung der entstehenden Dithionsäuren; so bildet sich aus Chlornaphtylchlorür $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_6 \\ Cl \end{Bmatrix} Cl)$ und 2 Aeq. Schwefelsäure: Bichlornaphtyldithionsäure $= (C_{20} \begin{Bmatrix} H_5 \\ Cl_2 \end{Bmatrix}) S_2, O_6$; es wäre hier einfacher zu sagen: Bichlornaphtylwasserstoff $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_5 \\ Cl_2 \end{Bmatrix} H)$, verbindet sich mit 2 Aeq. Schwefelsäure $S_2 O_6$ unter Abscheidung von HO , so dass $S_2 O_6$ an die Stelle von H tritt.

Die durch Chlor aus Naphtalin entstehenden, salzsäurefreien Producte bilden eine fortlaufende Reihe von $(C_{20} H_7) Cl$ bis zu $(C_{20} Cl_7) Cl$; bis jetzt sind nur zwei Glieder in dieser Reihenfolge unbekannt, das Quadrichlornaphtylchlorür $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_3 \\ Cl_4 \end{Bmatrix} Cl)$, und das Sextichlornaphtylchlorür $(C_{20} \begin{Bmatrix} H \\ Cl_6 \end{Bmatrix} Cl)$. Einige der bekannten Glieder können mit 1 oder mit 2 Aeq. Chlorwasserstoff verbunden erhalten werden. Von den meisten dieser Verbindungen sind mehrere isomerische Modificationen dargestellt.

Die Chlorverbindungen, welche bis jetzt aus dem Naphtylwasserstoff erhalten wurden, sind:

- a) Naphtylchlorür - Chlorwasserstoff: $(C_{20} H_7) Cl . H Cl$.
- b) Naphtylchlorür: $(C_{20} H_7) Cl$.
- c) Chlornaphtylchlorür - Bichlorwasserstoff: $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_6 \\ Cl \end{Bmatrix} Cl) . 2 H Cl$.
- d) Chlornaphtylchlorür: $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_6 \\ Cl \end{Bmatrix} Cl)$.
- e) Bichlornaphtylchlorür - Bichlorwasserstoff: $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_5 \\ Cl_2 \end{Bmatrix} Cl) . 2 H Cl$.
- f) Bichlornaphtylchlorür - Chlorwasserstoff: $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_5 \\ Cl_2 \end{Bmatrix} Cl) . H Cl$.
- g) Bichlornaphtylchlorür: $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_5 \\ Cl_2 \end{Bmatrix} Cl)$.
- h) Trichlornaphtylchlorür - Bichlorwasserstoff: $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_4 \\ Cl_3 \end{Bmatrix} Cl) . 2 H Cl$.
- i) Trichlornaphtylchlorür: $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_4 \\ Cl_3 \end{Bmatrix} Cl)$.
- k) Quintichlornaphtylchlorür: $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_2 \\ Cl_5 \end{Bmatrix} Cl)$.
- l) Perchlornaphtylchlorür: $(C_{20} Cl_7) Cl$.

Diese Verbindungen werden zersetzt 1) durch Brom, und es entstehen:

- a) Bromnaphtylchlorür - Bichlorwasserstoff: $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_6 \\ Br \end{Bmatrix} Cl) . 2 H Cl$.
- b) Chlornaphtylbromür - Chlorwasserstoff: $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_6 \\ Cl \end{Bmatrix} Br) . H Cl$.
- c) Chlorbromnaphtylchlorür: $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_5 \\ Cl \\ Br \end{Bmatrix} Cl)$.

- d) Bichlorbromnaphtylbromür-Bichlorwasserstoff: $\left(C_{20} \begin{matrix} H_4 \\ Cl_2 \\ Br \end{matrix} \right) Br. 2HCl.$
- e) Bichlorbromnaphtylchlorür: $\left(C_{20} \begin{matrix} H_4 \\ Cl_2 \\ Br \end{matrix} \right) Cl.$
- f) Chlorbibromnaphtylchlorür-Bibromwasserstoff: $\left(C_{20} \begin{matrix} H_4 \\ Cl \\ Br_2 \end{matrix} \right) Cl. 2HBr.$
- g) Chlorbibromnaphtylchlorür: $\left(C_{20} \begin{matrix} H_4 \\ Cl \\ Br_2 \end{matrix} \right) Cl.$
- h) Tribromnaphtylchlorür-Bibromwasserstoff: $\left(C_{20} \begin{matrix} H_4 \\ Br_3 \end{matrix} \right) Cl. 2HBr.$
- i) Trichlorobromnaphtylbromür-Bichlorwasserstoff: $\left(C_{20} \begin{matrix} H_3 \\ Cl_3 \\ Br \end{matrix} \right) Br. 2HCl$
- k) Trichlorobromnaphtylbromür: $\left(C_{20} \begin{matrix} H_3 \\ Cl_3 \\ Br \end{matrix} \right) Br.$

2) Durch Salpetersäure, und es entstehen:

a) Oxychloronaphtalose: $(C_{18} H_8 Cl_6 O_2 ?).$

b) Oxychloronaphtalose: $C_{20} H_4 Cl_2 O_4.$

c) Chlornaphtisinsäure: $HO . C_{20} H_4 Cl O_5.$

d) Oxychloronaphtalose: $C_{20} Cl_6 O_4.$

e) Chloroxenaphtalose: $HO . C_{20} Cl_5 O_5.$

3) Durch Schwefelsäure, und es entstehen:

a) Chlornaphtyldithionsäure: $HO . C_{20} \begin{matrix} H_5 \\ Cl \end{matrix} \sim S_2, O_5.$

b) Bichlornaphtyldithionsäure: $HO . (C_{20} \begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix}) \sim S_2, O_5.$

c) Trichlornaphtyldithionsäure: $HO . (C_{20} \begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix}) \sim S_2, O_5.$

d) Quadrachlornaphtyldithionsäure: $HO . (C_{20} \begin{matrix} H_3 \\ Cl_4 \end{matrix}) \sim S_2, O_5.$

4) Durch Schwefelammonium. Noch nicht genau untersuchte Verbindungen.

a) Naphtylchlorür - Chlorwasserstoff.

Naphtalinchlorür. Salzsäures Chlonaphtas oder salzsäure Chlornaphtalas (Laurent). Doppelt-Chlornaphtalin (Berzelius). Doppelt-Chlornaphtalin (Gerhardt). Naphtalidchlorür (Mitscherlich). Die Zusammensetzung dieses von Dumas und Laurent entdeckten Körpers ist: $(C_{20} H_7) Cl. HCl$ (Kolbe), (oder nach Berzelius $C_{20} H_8 Cl_2$). Dieses Product entsteht, wenn Chlorgas über Naphtalin geleitet wird; das Naphtalin schmilzt, und verwandelt sich ohne Entwicklung von Salzsäure in ein ölartiges Chlorür. Sobald Körner sich abzuscheiden anfangen, lässt man die Einwirkung des Chlors aufhören, erwärmt die Masse, die neben freiem Naphtalin auch schon ein höheres Chlorür enthält, auf etwa 60°, wobei aus den beiden genannten Körpern durch Einwirkung auf einander und ge-

gegenseitige Zersetzung noch mehr öliges Chlorür entsteht, gießt dann dieses nach dem Erkalten von dem festen Chlorür ab, mischt es mit Aether und setzt es einer Temperatur von -10° aus, wobei sich noch festes Chlorür abscheidet. Die ätherische Lösung wird dann mit Alkohol gemengt, der freien Verdunstung überlassen, wodurch eine Abscheidung von flüssigem Chlorwasserstoff-Naphtylchlorür erfolgt. Die zuerst erhaltenen Portionen können noch etwas festes Chlorür enthalten, die letzten Portionen enthalten noch etwas freies Naphtalin beige-mengt, die mittleren Portionen sind jedenfalls am reinsten.

Das Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff ist eine gelbliche, öartige Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin unlöslich, es löst sich leicht in Alkohol und Aether. Mittelst eines Doctes lässt es sich entzünden, und brennt dann mit rufsender, grün gesäumter Flamme.

Durch Destillation für sich wird ein Theil der Verbindung zersetzt in Naphtylchlorür und freie Salzsäure; es bedarf oft wiederholter Destillationen, um die Zersetzung vollständig zu machen; etwas leichter wird es bei der Destillation mit weingeistiger Kalilauge zersetzt, aber auch hier ist wiederholte Destillation nöthig, ehe dem Chlorür alle Salzsäure entzogen wird. Auch von Kalium wird das salzsaure Naphtylchlorür langsam angegriffen. — Siedende Salpetersäure zersetzt dasselbe langsam und nur bei 3 bis 4 Tage lang fortgesetztem Kochen; es bildet sich ein öartiges Product und eine saure Lösung, und lassen sich daraus Naphtylchlorür, Laurent's Oxychloronaphtalose und Oxychloronaphtalose und Chlornaphtalinsäure erhalten.

Chlor verwandelt den Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff in der Kälte in Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff; bei Einwirkung in der Wärme entstehen unter Entwicklung von Salzsäure Trichlornaphtylchlorür und höhere Chlorüre.

b) Naphtylchlorür.

Chlornaphtas. Chlornaphtalas (Laurent). Ikodekateserylchlorür (Berzelius). Chlornaphtalen (Gerhardt). a-Chlornaphtalid (Löwig). Naphtalidchlorür (Mitscherlich). Die Zusammensetzung dieses Körpers = $(C_{20}H_7)$ Cl.

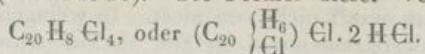
Dieses von Laurent entdeckte Oel bildet sich aus der vorigen Verbindung durch Destillation für sich oder beim Behandeln mit weingeistiger Kalilösung. Es ist schwierig rein zu erhalten; man muss den Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff längere Zeit mit weingeistiger Kalilösung kochen und dann mehrere Mal destilliren.

Das Naphtylchlorür ist ein farbloses Oel, welches sich in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löst; es lässt sich für sich und über Kali ohne Zersetzung destilliren; in der Kälte nimmt es Chlor auf und bildet Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff; bei der Einwirkung in der Wärme entwickelt sich Salzsäure und es geht dann salzsäurefreies Bi- oder Trichlornaphtylchlorür über. Mit dem doppelten Volum englischer Schwefelsäure erwärmt, bildet es Chlornaphtyldithionsäure.

c) Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff.

Salzsaures Chlornaphtales. Naphtalinbichlorid (Laurent). Vierfach-Chlornaphtalin. Vierfachchlor-

Naphtessaren (Gerhardt). Die Formel dieser Verbindung ist:



Es giebt zwei isomere Modificationen desselben.

1) Man leitet bei gewöhnlicher Temperatur oder bei etwa $+50^\circ$ Chlor bis zur Sättigung über Naphtalin; gegen das Ende der Operation wird die Masse dickflüssig, und ist nach dem Erkalten dem erhärteten Olivenöl ähnlich. Durch wenig kalten Aether lässt sich das beigemengte salzsaure Naphtylchlorür entziehen, wobei dann die neue Verbindung rein als ein weißes Pulver zurückbleibt, das in der 30fachen Menge von kochendem Aether gelöst, beim Erkalten daraus in rhomboidalen Tafeln oder kurzen Säulen krystallisirt. Dieser Körper zeigt einen starken Geruch, ist unlöslich in Wasser, in Alkohol ziemlich schwer, in Aether, besonders beim Sieden, leichter löslich. Bei $+160^\circ$ schmilzt er, und wird beim Erkalten fest und krystallinisch, an der Luft erhitzt, lässt er sich mittelst eines Dochtes entzünden. An offener Luft in offenen Gefässen erhitzt, sublimirt ein kleiner Theil der Verbindung unverändert; bei der Destillation aus einer Retorte wird er zersetzt, indem sich, unter Abscheidung von Salzsäure, Chlornaphtylchlorür bildet; dasselbe Product entsteht bei der Destillation über Kalihydrat, oder beim längeren Sieden mit einer weingeistigen Kalilösung. Kalium zersetzt das salzsaure Chlornaphtylchlorür unter sehr heftiger Einwirkung und Abscheidung von Kohle. Chlor, Brom und Jod wirken nur in der Wärme auf den Körper ein. Salpetersäure zersetzt ihn bei längerem Kochen; wird er längere Zeit mit concentrirter Salpetersäure in einer Retorte mit Vorlage gekocht, und die Salpetersäure abdestillirt, so enthält der Rückstand Phtalinsäure und Oxalsäure, und im Destillat ist neben Salpetersäure ein flüchtiger, öliger Körper, der sich durch Abwaschen mit Wasser und Destilliren damit rein erhalten lässt. Dieser Körper ist von Marignac entdeckt ¹⁾; Gerhardt nennt ihn Doppeltchlor Doppelnitroformen; die einfachste aus der Analyse sich ergebende Formel ist $C_8H_4Cl_2NO_4$. Dieses Oel ist farblos, durchsichtig, es hat ein specif. Gewicht von 1,68 bei 15° , es riecht sehr stark dem Chlorcyan ähnlich, die Dämpfe greifen die Augen an; es löst sich wenig in Wasser und Salpetersäure oder Salzsäure, in Weingeist oder Aether ist es leicht löslich; für sich siedet es über 100° , mit Wasser lässt es sich bei 100° vollständig überdestilliren. Wässrige Kalilösung zersetzt das Oel nicht; mit weingeistiger Kalilösung erwärmt, bildet sich ein krystallinischer, beim Erhitzen mit Verpuffung zersetzbarer Körper. Auch von Quecksilber wird es in der Hitze verändert unter Bildung von Chlor, Kohlensäure und Stickoxydgas (Marignac).

Rauchende Schwefelsäure löst das doppeltsalzsaure Chlornaphtylchlorür unter Abscheidung von Salzsäure und Bildung einer festen, im Wasser unlöslichen Substanz und einer löslichen gepaarten Säure, die wahrscheinlich Bichlornaphtyldithionsäure ist.

¹⁾ Ein öartiger Körper mit denselben Eigenschaften, und wahrscheinlich mit obigem identisch, bildet sich in nicht unbeträchtlicher Menge bei der Behandlung von schwefligsaurem Kohlenchlorid ($CCl_2 \cdot SO_2$, aus der Verbindung $CCl_4 \cdot SO_2$ durch Zinnchlorür oder schweflige Säure erhalten) mit starker Salpetersäure. Das hierbei überdestillirende Oel ist intensiv blau gefärbt, kann aber durch oft wiederholtes Schütteln mit wässriger Kalilauge farblos erhalten werden.

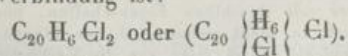
Von verdünnten Säuren und Alkalien wird das Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff nicht verändert. In weingeistiger Lösung wird es durch Schwefelammonium gefällt als ein schwefelartiges Pulver (s. weiter unten Verwandlungen 4) durch Schwefelammonium).

2) β -Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff, β -Naphtalin-Bichlorid. Diese der vorigen isomere Verbindung ist von Laurent entdeckt, ihre Formel ist also auch $(C_{20} \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix}) Cl \cdot 2HCl$ oder $C_{20}H_8Cl_4$; sie entsteht, wenn man auf Naphtalin nur so lange Chlor einwirken lässt, bis die Masse dickflüssig geworden ist, die dann neben Chlorwasserstoff-Naphtylchlorür die beiden isomeren Verbindungen von Bichlorwasserstoff-Chlornaphtylchlorür enthält. Die salbenartige, weiche Masse wird mit etwas kaltem Aether angerührt, 48 Stunden bei 0° erhalten und dann zwischen Leinwand gepresst, die festen, salzsaureren Chlornaphtylchlorüre bleiben zurück, eine geringe Menge derselben scheidet sich auch noch aus dem abgelaufenen Aether bei wiederholtem Erkalten aus. Die feste, abgepresste Masse wird in wenig Aether, der mit $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ Alkohol gemengt ist, gelöst; man lässt die Lösung in nicht ganz verschlossenen Gefäßen an der Luft stehen; es scheiden sich dann allmählig die beiden isomeren Chlorüre ab. Zu ihrer Trennung werden sie in kochendem Alkohol gelöst; beim langsamen Erkalten krystallisirt zuerst die gewöhnliche Verbindung, später erst beim langsamen Verdunsten scheidet sich der β -Körper ab, besonders zuletzt rein. Man sammelt nur die letzten Portionen, und wäscht, um sie zu reinigen, mit etwas kaltem Aether, dieser löst die Verbindung β augenblicklich auf, die Krystalle der gewöhnlichen Verbindung aber um so langsamer, je größer sie sind.

Das β -Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff ist farb- und geruchlos, es krystallisirt in kleinen, undeutlichen Blättchen, ist unlöslich in Wasser, aber sehr löslich in Alkohol, Aether oder Steinöl. Es ist schmelzbar, erstarrt dann aber erst etwa 10° unterhalb des Schmelzpunktes. Durch Destillation wird es unter Entwicklung von Salzsäure zersetzt, es bildet sich ein Oel und festes Chlornaphtylchlorür, und zwar die Modification C von Laurent mit Winkeln von $110^\circ 30'$. — Beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung bilden sich ähnliche Producte, wie bei der trockenen Destillation; der feste Körper ist aber die isomere Modification F (nach Laurent) des Chlornaphtylchlorürs. — Durch Behandeln mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelammonium erleidet es eine ähnliche Zersetzung, wie die vorige Verbindung.

d) Chlornaphtylchlorür.

Chlonaphtes. Chlornaphtales (Laurent). Dekahexylchlorür (Berzelius). Naphtalidchlorid (Mitscherlich). b-Naphtalidchlorid (Löwig). Doppeltchlor-Naphtalen (Gerhardt). Dichlornaphtalin. Die Formel dieser von Laurent entdeckten Verbindung ist:



Laurent führt hievon sieben isomere Verbindungen auf, indem er, nach Art mancher Botaniker, so wie er eine Abweichung in der nur allgemein bezeichneten Löslichkeit oder in dem Winkelverhältniss der Krystalle

zu finden glaubte, sogleich eine neue Species aufstellt. Da er bis jetzt fast allein diese Verbindungen untersucht hat, so kann man nur seinen Angaben folgen, es einstweilen dahin gestellt seyn lassend, ob alle von ihm aufgeführten Modificationen wirklich zu unterscheiden sind.

Vier der Chlornaphtylchlorüre bilden sich bei der Destillation von Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff, zwei weitere entstehen beim Kochen dieser Verbindung mit weingeistiger Kalilösung, und das siebente Chlornaphtylchlorür wird erzeugt bei Einwirkung von Chlor auf Nitronaphtylnitrür. — Die Chlorüre sind theils flüssig, theils fest; sie zeigen eine verschiedene Löslichkeit in Alkohol und Aether, sowie verschiedene Schmelzpunkte. An der Luft erhitzt, lassen sie sich entzünden und verbrennen mit rufsender Flamme unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs, wie ihn alle chlorhaltigen Verbindungen des Naphtalins zeigen.

Die Chlornaphtylchlorüre lassen sich unzersetzt destilliren und mit alkoholischer Kalilösung kochen. Durch Kalium werden sie bei $+ 30^{\circ}$ bis 40° unter Feuererscheinung zersetzt. Chlor verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur damit; es bilden sich hierbei aus den verschiedenen Chlorüren oft wieder isomere Modificationen höherer Chlorüre. Brom verhält sich ähnlich wie Chlor. — Salpetersäure wirkt nicht auf die Verbindungen ein (?), Schwefelsäure löst sie.

1) Chlornaphtylchlorür C. Wird Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff destillirt, so bildet sich ein öliges Destillat, aus dem sich beim Erkalten, zuweilen schon nach einigen Minuten, oft erst in mehreren Stunden, nadelförmige Krystalle abscheiden; sie werden durch Abgießen von dem Oel befreit, die nadelförmigen Krystalle für sich ausgesucht und in Aether mit Zusatz von einigen Tropfen Alkohol gelöst. Beim langsamen, freiwilligen Verdampfen der Lösung, bleibt das Chlorür C in farblosen, sehr langen, nadelförmigen rhombischen Prismen zurück; die Winkel der Säule betragen ungefähr $110^{\circ} 30'$ und $69^{\circ} 30'$. Die Krystalle sind sehr lang, zugespitzt, farb- und geruchlos, lösen sich ziemlich leicht in Alkohol, etwas weniger leicht in Aether, schmelzen bei $+ 44^{\circ}$, und erstarren schnell zu einer faserig-krystallinischen Masse. Chlor und Brom verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit diesem Chlorür ohne Ausscheidung von Wasserstoff; bei der Einwirkung in der Wärme verwandelt Chlor dasselbe in verschiedene isomere Trinaphtylchlorüre oder auch in höhere Chlorüre; in rauchender Schwefelsäure löst es sich in der Wärme auf, und Wasser fällt aus der Lösung einen gallertartigen, in heißem Wasser löslichen Körper.

2) Chlornaphtylchlorür F. Beim Erkalten des öligen Destillats, welches aus dem Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff erhalten wird, scheiden sich, oft noch vor den Nadeln des Chlorürs C, rhomboidale Blättchen ab; diese sind das neue Chlorür F; man löst dieselben in Aether, und lässt sie aus dieser Lösung durch freiwilliges Verdunsten krystallisiren. Sie bilden rhombische Blättchen mit Winkeln von 77° und 103° , sind sehr löslich in Alkohol und Aether, und lassen sich dadurch von unzersetztem Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff, wenn etwas mit überdestillirt seyn sollte, leicht trennen. Dieses Chlorür schmilzt bei 101° ; die geschmolzene Masse wird beim Erkalten schuppig. Gegen Chlor und Brom verhält es sich äh-

lich wie die vorige Verbindung; von rauchender Schwefelsäure wird es gelöst; Wasser fällt es nicht mehr aus der Lösung.

3) Chlornaphtylchlorür X. Das Destillat von Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff hinterlässt, nachdem alles Krystallinische sich abgeschieden hat, bald mehr, bald weniger Oel; dieses wird in wenig Alkohol gelöst, dann auf -8° bis 10° erkältet, um alles Krystallinische abzuschneiden, und darauf der flüssig gebliebene Antheil mit Wasser zersetzt, wo sich das Chlorür X abscheidet. Chlor verwandelt dieses Oel in Trichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff, das bei der Behandlung mit weingeistiger Kalilösung, oder bei der Destillation für sich Trichlornaphtylchlorür E giebt.

4) Chlornaphtylchlorür A. Diese Verbindung bildet sich besonders, wenn man das Naphtalinchlorid (Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff) 4- bis 5mal destillirt, wodurch die Modification C ganz zerstört wird. Dieser Körper ist flüssig, wie die Modification X, unterscheidet sich von dieser nur dadurch, dass das bei der Behandlung mit Chlor daraus erhaltene Oel beim Destilliren für sich oder beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung das Trichlornaphtylchlorür A giebt.

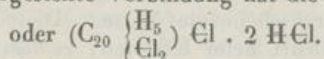
5) Chlornaphtylchlorür AD. Parachlornaphtales. Wird der Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff längere Zeit und wiederholt mit weingeistiger Kalilösung gekocht, so lange sich noch Chloralkalium dabei bildet, und das Product dann mit Wasser gefällt, so erhält man ein bald schneller, bald langsamer erstarrendes Oel. Dieses wird in Alkohol mit Zusatz von etwas Aether gelöst, worauf sich beim Erkalten feine Nadeln des Chlornaphtylchlorürs AD abscheiden. Es schmilzt bei $+28^{\circ}$ bis 30° und erstarrt bei etwa $+18^{\circ}$, oft noch darunter. Durch Chlor wird es in Bichlornaphtylchlorür AC verwandelt, durch Brom in Chlorbromnaphtylchlorür A. Rauchende Schwefelsäure zeigt dasselbe Verhalten wie gegen das Chlornaphtylchlorür C.

6) Chlornaphtylchlorür E. Aus der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher die vorige Verbindung krystallisirte, scheiden sich beim freiwilligen Verdampfen grofse, glänzende Nadeln ab, sechsseitige Prismen mit rhombischer Basis. Diese Krystalle sind leicht löslich in Alkohol und Aether und schmelzen bei $+31^{\circ}$.

7) Chlornaphtylchlorür G. Wird Nitronaphtylnitrür in der Wärme mit Chlor behandelt, so bildet sich bei höherer Temperatur Bichlornaphtylchlorür A; stieg die Temperatur aber nicht über den Schmelzpunkt des Nitrürs, und hörte die Einwirkung des Chlors auf, ehe alles Nitrür zersetzt war, so ist der Rückstand ein Gemenge von flüssigem Chlorwasserstoff-Bichlornaphtylchlorür und Chlornaphtylchlorür G mit etwas Nitrür. Bei Zusatz von wenig Aether löst sich zuerst das Bichlorür auf und wird entfernt; bei Zusatz von mehr Aether erfolgt dann die Auflösung des Chlorürs G, das beim Verdampfen des Aethers krystallisirt und durch Umkrystallisiren und Sublimiren gereinigt wird. Die Krystalle sind nadelförmig, lösen sich weniger in Alkohol und Aether, als die übrigen Chlorüre, schmelzen bei $+95^{\circ}$, und bilden beim Erkalten eine strahlig-krystallinische Masse; auf dem Sandbade, unter einer Glocke, bis ungefähr 100° erhitzt, lassen sie sich gut sublimiren.

e) Bichlornaphtylchlorür - Bichlorwasserstoff.

Chlonaphtaschlorür, Gechlortes Naphtalinbichlorid (Laurent). Fünffachchlor-Naphtessaren (Gerhardt). Diese von Laurent dargestellte Verbindung hat die Formel $C_{20}H_7Cl_5$



Sie wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf die beiden Verbindungen von Chlorwasserstoff mit Naphtylchlorür, oder schwieriger bei Einwirkung von Chlor auf Naphtalin bei nicht zu hoher Temperatur. Es bilden sich hier gleichzeitig zwei isomere Modificationen.

1) Die erste krystallisirt aus der ätherischen Auflösung sehr leicht in großen rhombischen Säulen, schmilzt bei $+105^\circ$ und erstarrt oft erst bei 54° . Durch Destillation für sich, so wie durch Kochen mit weingeistiger Kalilösung erleidet sie eine Zersetzung unter Abscheidung von Salzsäure und Bildung von Bichlornaphtylchlorür. Rauchende Schwefelsäure scheidet auch die Salzsäure ab, und bildet damit eine Trichlornaphtyldithionsäure. Bei Einwirkung von Salpetersäure wird sie durch Aufnahme von Sauerstoff verändert.

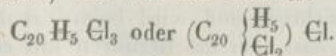
2) Gleichzeitig mit der schön krystallisirenden Verbindung bildet sich eine isomere, öartige Modification, die ein der vorigen ähnliches Verhalten zeigt.

f) Bichlornaphtylchlorür - Chlorwasserstoff.

Chlornaphtes-Subchlorür. Von Laurent dargestellt, aber nicht näher untersucht; es ist daher ungewiss, ob diese Verbindung wirklich, wie er angiebt, die entsprechende Zusammensetzung $C_{20}H_6Cl_4$ oder $(C_{20} \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix}) Cl + HCl$ hat. Diese ölige Verbindung ist bei der Einwirkung von Chlor auf Nitronaphtylnitür erhalten.

g) Bichlornaphtylchlorür.

Chlonaphtis. Chloronaphtalis. Trichlor-Naphtalin. Dekapentylchlorid. Dreifachchlor-Naphtalen. Laurent hat auf verschiedenem Wege sieben isomere Modificationen dieses Chlorürs dargestellt, alle von der Formel:



1) Bichlornaphtylchlorür A. Man behandelt das Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff in der Wärme, zuletzt bei Einwirkung des directen Sonnenlichts mit Chlor; es bildet sich ein dickflüssiges Oel, das mit wenig Aether gelöst und einige Stunden auf 0° erkaltet wird, wodurch sich feste Chlorüre, besonders Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff abscheiden. Die davon abgegossene ätherische Lösung giebt nach dem Verdunsten ein dickflüssiges Oel, das mit einer weingeistigen Kalilösung gekocht wird; diese Operation wiederholt man mit frischer Kalilösung so oft, bis das Oel in einen festen, krystallinischen, schmelzbaren Körper verwandelt ist, der endlich durch nöthigenfalls wieder-

holtes Umkrystallisiren aus einem Gemenge von 3 bis 4 Theilen Aether und 1 Theil Weingeist gereinigt wird.

Das Bichlornaphtylchlorür krystallisirt in gestreiften, oft 1 bis 2 Zoll langen Säulen, ist farb- und geruchlos, löst sich nicht in Wasser, in Alkohol ist es selbst in der Siedhitze wenig löslich, dagegen leicht in Aether. Die Krystalle sind weich, lassen sich wie Wachs kneten, und geben so eine durchscheinende Masse. Dieses Chlorür schmilzt bei $+75^{\circ}$ und krystallisirt beim Erkalten; es lässt sich ohne Veränderung destilliren. Chlor verwandelt dasselbe leicht in Trichlornaphtylchlorür A; Salpetersäure wirkt nur sehr langsam darauf ein, so dass nach 48stündigem Kochen des Gemenges schwach gelbliche Krystalle erhalten wurden, die Kohlenstoff, Wasserstoff, Chlor und Untersalpetersäure im Aequivalentverhältniss 80:15:12:5 enthalten, also ein Gemenge von Chlornitüren. Concentrirte Schwefelsäure löst das Bichlorür in der Wärme und bildet damit einen in kaltem Wasser unlöslichen, in heißem Wasser löslichen Körper. Kalium zersetzt es in der Wärme unter Lichtentwicklung; Kalilauge wirkt aber nicht darauf ein.

2) Bichlornaphtylchlorür AC. Diese Verbindung bildet sich bei Behandeln des geschmolzenen Chlornaphtylchlorürs A mit Chlor unter Salzsäureentwicklung. Die dabei entstandene weisse Substanz wird aus einem Gemenge von Aether und Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisirt in sechsseitigen Säulen, die weich sind wie die vorigen, aber sich leichter in Alkohol lösen, als jene, und bei $+66^{\circ}$ schmelzen. Im Uebrigen verhält sich diese Modification ähnlich der vorigen.

3) Bichlornaphtylchlorür G. Wird krystallisirtes Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff mit weingeistiger Kalilösung gekocht und die Lösung mit Wasser versetzt, so fällt ein Gemenge von drei isomeren Bichlornaphtylchlorüren nieder, A, G und C. Ein Zusatz von wenig Aether löst zuerst die Modification A auf, darauf wird der Rückstand in mehr Aether, mit Zusatz von etwas Alkohol, gelöst; aus dieser Lösung krystallisirt beim langsamen, freiwilligen Verdampfen die Modification G. Diese Krystalle sind rhombische Säulen mit Winkeln von 130° und 50° , sehr zerbrechlich, schmelzen bei $+70^{\circ}$; in dünnen Schichten auf einer Glasplatte geschmolzen, ist die Masse durchsichtig und weich, und wird beim ruhigen Stehen langsamer, sogleich aber beim Berühren undurchsichtig und hart.

4) Bichlornaphtylchlorür C. Es bildet sich neben dem vorigen und krystallisirt zuletzt aus der ätherischen Lösung in feinen, festen, langen Nadeln, deren Form eine rhombische Säule mit Winkeln von 67° und 113° ist. Sie schmelzen bei $+70^{\circ}$ bis 80° ; die geschmolzene Masse ist durchsichtig, und wird beim Erkalten nach und nach undurchsichtig, ohne dass aber das Berühren mit einem festen Körper diese Umwandlung beschleunigt.

5) Bichlornaphtylchlorür D. Das bei der Destillation von Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff für sich erhaltene Destillat besteht aus einem Gemenge der beiden Modificationen A und D von Bichlornaphtylchlorür. Durch wenig Aether wird zuerst A, dann der Rückstand in einer größeren Menge Aether mit Zusatz von etwas Alkohol gelöst und daraus krystallisirt. Die glänzenden Krystalle sind sechsseitige Säulen, leicht löslich in Aether, lösen sich aber wenig in Alkohol, schmelzen bei $+88^{\circ}$ bis 90° ; die geschmolzene Masse ist nach dem Erkalten weich und durchscheinend, und besteht aus langen Nadeln mit

moirirter. Oberfläche: sehr allmählig wird die Masse undurchsichtig und hart.

6) Bichlornaphtylchlorür AD. Laurent hat diese Modification dargestellt durch Kochen eines Gemenges der Bichlorwasserstoffverbindungen von Chlornaphtylchlorür und Bichlornaphtylchlorür mit weingeistiger Kalilösung. Wird die Lösung mit Wasser gefällt und der Niederschlag mit wenig Aether behandelt, um einige sehr lösliche Producte zu lösen, so bleibt die Modification AD von Bichlornaphtylchlorür zurück. Dieses nimmt man mit kochendem Aether auf; es krystallisirt daraus in weissen, seidenartigen Nadeln, die sich sehr wenig in Alkohol, etwas mehr in Aether lösen; sie schmelzen erst gegen $+ 160^{\circ}$, die erkaltete Masse ist zuerst auch weich und durchscheinend, wird aber bald hart und undurchsichtig.

7) Bichlornaphtylchlorür AE. Wird das rohe Oel von Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff mit rauchender Schwefelsäure schwach erwärmt, so entweichen Dämpfe von Salzsäure; aus der braunen Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Wasser, nach dem Erkalten, eine braune, weiche Masse ab, welche Bichlornaphtylchlorür A und AE und ein Oel enthält, während sich in der sauren Lösung Trichlornaphtyldithionsäure befindet. Die braune Masse wird erst mit Wasser und dann mit etwas Aether gewaschen, der Rückstand in Aether gelöst, und 2- oder 3mal daraus krystallisirt. Das Bichlorür schieft hierbei in nadelförmigen, sechsseitigen Krystallen an, die bei $+ 93^{\circ}$ schmelzen: nach dem Schmelzen sind sie zuerst weich, werden aber bald hart und brüchig. — Brom zersetzt es unter Entwicklung von Bromwasserstoff, und bildet einen krystallinischen, in Aether fast unlöslichen Körper.

h) Trichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff.

Chlornaphteschlorür-Chlorwasserstoff. Chlornaphtalose. Naphtalinperchlorür. Vierfach gechlortes bChlornaphtalid. Dekahexylsuperchlorid. Sechsfachchlornaphtessaren. Die Zusammensetzung dieser von Laurent entdeckten Verbindung ist $C_{20}H_6Cl_6$ oder $(C_{20} \begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix}) Cl. 2 H Cl$. Sie entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Chlornaphtylchlorür, welches das Chlor schon in der Kälte aufnimmt; sobald die Masse fest wird, muss die Einwirkung des Chlors durch Erwärmung unterstützt werden: es findet hierbei eine vollständige Absorption des Chlors statt ohne Entwicklung von Salzsäure. Die verschiedenen isomeren Chlornaphtylchlorüre geben (nach Laurent) auch isomere Modificationen von Trichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff.

1) Wird das feste Chlornaphtylchlorür C mit Chlor behandelt und das Product mit Aether geschüttelt, so bleibt die neue Verbindung als ein weisses Pulver zurück, das aus kochendem Aether in geschmack-, farb- und geruchlosen, glänzenden Prismen krystallisirt; diese sind schwerlöslich in Weingeist und in kaltem Aether, schmelzen bei 141° , die Masse erstarrt krystallinisch; die Verbindung lässt sich zum grossen Theil unverändert sublimiren, durch wiederholte Destillation wird sie theilweise zersetzt; Chlorgas verwandelt dieselbe bei höherer Temperatur unter Bildung von Perchlornaphtylchlorür. Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure greifen sie nicht an; Kalium zersetzt sie unter

lebhafter Lichtentwicklung; Kalihydrat verändert sie nicht; beim Erhitzen mit weingeistiger Kalilösung wird sie langsam angegriffen unter Bildung von Trichlornaphtylchlorür K.

2) Das Trichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff A entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Chlornaphtylchlorür A; es ist flüssig, und bildet bei der Destillation für sich oder beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung die Modification A des Trichlornaphtylchlorürs.

3) Das Trichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff X wird durch Behandlung des Chlornaphtylchlorürs X mit Chlor erhalten; es ist ein Oel, das mit weingeistiger Kalilösung gekocht, oder destillirt, Trichlornaphtylchlorür E liefert.

i) Trichlornaphtylchlorür.

Chlonaphtos. Chloronaphtalos. Dekatetrylchlorid. Vierfachchlor-Naphtalen. d-Chlornaphtalid. Laurent hat von dieser Verbindung auch wieder mehrere (vier) isomere Modificationen dargestellt, deren Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_4Cl_4$ oder $(C_{20} \begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix}) Cl$ entsprechen.

1) Trichlornaphtylchlorür A. Behandelt man Naphtalin, oder besser Bichlornaphtylchlorür A in der Siedhitze so lange mit Chlor, als noch Salzsäure entweicht, so wird dem Naphtalin langsam die Hälfte seines Wasserstoffs entzogen. Das rohe Product wird in Aether mit etwas Weingeist gelöst und daraus wiederholt umkrystallisirt. Das Trichlornaphtylchlorür krystallisirt in vier- oder sechsseitigen Nadeln mit Winkeln von 120° ; die Krystalle sind weich, so dass sie sich kneten lassen; es ist wenig löslich in Weingeist und auch schwierig in Aether, schmilzt bei $+106^\circ$ und ist nach dem Erkalten blättrig, lässt sich ohne Zersetzung sublimiren, brennt, an der Luft erhitzt, mit rufsender, grün gesäumter Flamme, und wird durch Säuren und Alkalien nicht zersetzt; Chlor verwandelt es in der Wärme in Quintichlornaphtylchlorür; concentrirte Schwefelsäure löst es, und kaltes Wasser scheidet einen in siedendem Wasser löslichen Körper ab.

2) Das Trichlornaphtylchlorür K wird erhalten durch Zersetzen der Bichlorwasserstoffverbindung C beim Kochen mit einer weingeistigen Kalilösung. Das Trichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff muss mehrere Stunden mit weingeistiger Kalilösung, die man 4- bis 5mal erneuert, gekocht werden; man erhält so eine krystallinische, durch etwas braunes Oel verunreinigte Masse, die durch Abpressen zwischen Papier, Auflösen und Krystallisiren aus einem Gemenge von Alkohol und Aether gereinigt wird.

Das so erhaltene Trichlornaphtylchlorür krystallisirt in sehr dünnen und kurzen Nadeln, die sich schwer in Alkohol und Aether, besser in Steinöl lösen; sie schmelzen bei $+125^\circ$ und erstarren nach dem Erkalten zu einer trüben Masse.

Durch Destilliren wird dieser Körper nicht zersetzt, wenigstens hat das Destillat noch dieselbe Zusammensetzung, es ist aber in Alkohol und Aether weniger löslich als vor dem Destilliren, und krystallisirt aus den Lösungen in seideartigen, mikroskopischen Nadeln, die bei $+160^\circ$ schmelzen und dann krystallinisch erstarren.

Auch durch Behandeln von Naphtylnitriir mit Chlor wird, nach Laurent, bei $+ 160^{\circ}$ schmelzbares Trichlornaphtylchlorür erhalten.

3) Trichlornaphtylchlorür B. Das Trichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff B wird für sich destillirt, wobei sich Salzsäure entwickelt; das Destillat ist ein Gemenge der beiden isomeren Modificationen A und B; Aether löst aus demselben zuerst die Verbindung A, und lässt B zurück, das darauf in einer grossen Menge Aether in der Siedhitze aufgenommen und durch Erkalten daraus krystallisirt erhalten werden kann. Die schiefen rhomboidischen Säulen schmelzen bei $+ 125^{\circ}$, beim Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch.

4) Trichlornaphtylchlorür E. Diese Verbindung wird aus dem flüssigen Trichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff X erhalten, sowohl beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung, als beim Destilliren für sich. Das Product wird zwischen Papier abgepresst, und mit etwas Aether gekocht, um das anhängende Oel zu entfernen, dann aus einer grossen Menge Aether oder Steinöl krystallisirt. Die Krystalle sind farblos, biegsam, seidenartig, fast unlöslich in Alkohol und Aether, in der Hitze aber in Steinöl sehr leicht löslich; sie schmelzen bei $+ 170^{\circ}$, die Masse wird nach dem Erkalten krystallinisch.

k) Quintichlornaphtylchlorür.

Chlonaphtalas A. Sechsfachchlor-Naphtalen. Diese von Laurent entdeckte Verbindung ist $= C_{20}H_2Cl_6$ oder $(C_{20} \begin{smallmatrix} H_2 \\ Cl_6 \end{smallmatrix}) Cl$.

Um sie darzustellen, wird Bichlornaphtylchlorür in der Wärme mit Chlorgas behandelt, so lange Salzsäure entweicht, und das erhaltene Product durch Krystallisation aus Alkohol und Aether, worin es schwer löslich ist, gereinigt. Das Quintichlornaphtylchlorür bildet weiche, sechsseitige Säulen, die sich drehen lassen ohne zu brechen; sie lösen sich kaum in Alkohol oder Aether, aber leicht in Petroleum, sie schmelzen und erstarren bei $+ 143^{\circ}$, sind ohne Zersetzung destillirbar, verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure verändern die Verbindung nicht, kochende Salpetersäure zersetzt dieselbe langsam und bildet Chloroxenaphtalisoxyd. Durch Kali wird es nicht verändert.

l) Perchlornaphtylchlorür.

Chlonaphtalis A. Ueberchlornaphtalen. Dieser von Laurent entdeckte Körper ist frei von Wasserstoff; seine Formel $= (C_{20}Cl_7) Cl$. Er wird erhalten, wenn man überschüssiges Chlor auf fortwährend flüssig erhaltenes Bichlornaphtylchlorür längere Zeit einwirken lässt. Das rohe Product wird aus Alkohol und Aether, worin es schwerlöslich ist, umkrystallisirt oder in Steinöl gelöst, und durch Aether aus dieser Lösung gefällt. Die Krystalle sind schwach gelb gefärbte, leicht zerbrechliche, nadelförmige Säulen mit Winkeln von $112^{\circ} 30'$ und $67^{\circ} 30'$. Sie schmelzen bei $+ 172^{\circ}$, die Masse erstarrt bei 138° krystallinisch, und wird weder durch Destillation für sich, noch durch Kochen mit weingeistiger Kalilösung zersetzt.

Außer den genannten Verbindungen führt Laurent noch mehrere auf, die auf 20 Aeq. Kohlenstoff eine ungerade Zahl von Atomen Wasserstoff und Chlor, also je $x + \frac{1}{2}$ Aeq. dieser Elemente enthalten; sie

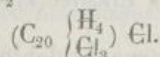
als eigene Verbindungen anzuerkennen, dürfte etwas zu weit führen; da sie überdies keine besonderen Eigenschaften darbieten, so dürfte es genügen, sie mit Namen anzuführen; sie sind:

1) Laurent's Chlonaphtanchlorür, dessen empirische Formel $C_{40}H_{15}Cl_9$ ist, ist ein Gemenge oder eine Verbindung von 1 Aeq. Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff — $(C_{20} \begin{smallmatrix} H_5 \\ Cl_2 \end{smallmatrix}) Cl. 2HCl$ mit 1 Aeq.

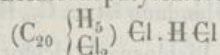
Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff $(C_{20} \begin{smallmatrix} H_6 \\ Cl \end{smallmatrix}) Cl. 2HCl$.

2) Naphtalinchlorür mit Chlonaphteschlorür von Laurent, $C_{80}H_{29}Cl_{19}$, das ist 1 Aeq. Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff $(C_{20} \begin{smallmatrix} H_6 \\ Cl \end{smallmatrix}) Cl. 2HCl$ und 3 Aeq. Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff $3[(C_{20} \begin{smallmatrix} H_5 \\ Cl_2 \end{smallmatrix}) Cl. 2HCl]$.

3) Chlonaphton von Laurent, dessen empirische Formel: $C_{40}H_9Cl_7$, ein Gemenge oder eine Verbindung von 1 Aeq. Bichlornaphtylchlorür $(C_{20} \begin{smallmatrix} H_5 \\ Cl_2 \end{smallmatrix}) Cl$ mit 1 Aeq. Trichlornaphtylchlorür



4) Chlonaphtenchlorür von Laurent mit der Zusammensetzung $C_{40}H_{13}Cl_9$, danach eine Verbindung oder ein Gemenge von gleichen Aequivalenten Bichlornaphtylchlorür-Chlorwasserstoff



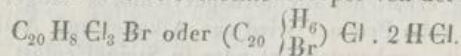
mit Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff $(C_{20} \begin{smallmatrix} H_5 \\ Cl_2 \end{smallmatrix}) Cl. 2HCl$.

Verwandlungen der Naphtylchlorüre.

1) Durch Brom. Brom entzieht dem wasserstoffhaltigen Naphtylchlorür einen Theil des Wasserstoffs; es tritt an die Stelle des Wasserstoffs in das Radical, unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoff, der fortgeht, oder mit dem Bromochlorür verbunden bleibt. Aehnliche, zum Theil identische Verbindungen entstehen bei Einwirkung von Chlor auf Naphtylbromüre.

a) Bromonaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff 1).

Naphtalinbichloribromid. Bromdreifachchlor-Naphtesaren. Ein von Laurent entdeckter Körper von der Zusammensetzung:



Um diese Verbindung darzustellen wird β -Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff in einem verschließbaren Glase mit Brom versetzt, welches man 48 Stunden einwirken lässt, darnach das unverbundene Brom, so wie das unveränderte Naphtylchlorür mit lauwarmem Alkohol fortgenommen, und der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst. Beim frei-

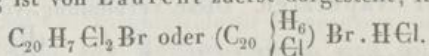
1) Compt. rend. des trav. de Chim. par Laurent et Gerhardt, 1850. p. 5. — Annalen der Chem. u. Pharm. LXXVI, S. 299.

willigen Verdunsten der Lösung krystallisirt die neue Verbindung in farblosen, schiefen rhombischen Säulen, die sich leicht in Aether lösen, doch nicht so leicht wie das β Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff.

Durch Destillation für sich, wie durch Erhitzen mit weingeistiger Kalilösung wird die Verbindung zersetzt; welche Producte sich dabei bilden, ist nicht angegeben.

b) Chlornaphtylbromür-Chlorwasserstoff.

Bromnaphthassubchlorür. Bromdoppeltchlor-Naphduen. Diese Verbindung ist von Laurent zuerst dargestellt; ihre Formel:



Wird Naphtylbromür mit Chlorgas behandelt, so verdickt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich die neue Verbindung ab. Durch Krystallisiren aus kochendem Alkohol wird sie gereinigt und krystallisirt dann in rhombischen Tafeln, die bei $+165^\circ$ schmelzen. Bei der trockenen Destillation erleidet sie Zersetzung, wobei Dämpfe von Salzsäure, Bromwasserstoff und freiem Brom entweichen.

c) Chlorbromnaphtylchlorür.

Chlorebronaphtis A. Bromdoppeltchlor-Naphthalen. Die Zusammensetzung ist, nach Laurent: $C_{20}H_5Cl_2Br$ oder $(C_{20} \begin{matrix} H_5 \\ Cl \\ Br \end{matrix}) Cl$.

Es entsteht durch Einwirkung von Brom auf Chlornaphtylchlorür A; man übergießt dieses mit Brom, und lässt es einen oder zwei Tage stehen. Das Product wird dann zuerst mit etwas Alkohol und Ammoniak abgewaschen und der Rückstand in kochendem Weingeist gelöst und daraus krystallirt. Die Krystalle sind sechsseitige Nadeln mit Winkeln von 120° bis 121° , farblos, lösen sich leicht in Alkohol, noch mehr in Aether, schmelzen bei 80° , und die vollständig erstarrte Masse sieht moiréartig aus. Die Verbindung lässt sich destilliren und mit weingeistiger Kalilösung kochen, ohne sich zu verändern.

d) Bichlorbromnaphtylbromür-Bichlorwasserstoff.

Bronaphteschlorür. Doppeltbromvierfachchlor-Naph-tessaren. Diese von Laurent entdeckte Verbindung hat die Formel: $C_{20}H_6Cl_4Br_2$ oder $(C_{20} \begin{matrix} H_4 \\ Cl_2 \\ Br \end{matrix}) Br \cdot 2HCl$; sie entsteht, wenn

Chlorgas über geschmolzenes Bromnaphtylbromür geleitet wird; es bildet sich hierbei ein dickes Oel, das mit Aether ausgezogen wird, wobei sich ein krystallinischer, durch Umkrystallisiren zu reinigender Körper abscheidet. Die neue Verbindung wird dadurch in farblosen, schiefen rhombischen Säulen erhalten, die sich in Alkohol und Aether schwer lösen, bei $+155^\circ$ schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren. Durch Destillation wird das Bichlorbromnaphtylbromür-Bichlorwasserstoff zersetzt, es entweicht Salzsäure, Bromwasserstoff und Brom-

dämpfe, und man erhält ein Gemenge von Bichlorobromnaphtylchlorür
 $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_4 \\ Cl_2 \\ Br \end{Bmatrix}) Cl$ und Bichlornaphtylchlorür $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_5 \\ Cl_2 \end{Bmatrix}) Cl$.

Auch beim Kochen mit einer weingeistigen Kalilösung wird es verändert; es bildet sich dabei ein, in feinen Nadeln krystallisirender Körper, der in Aether ziemlich leicht löslich ist.

e) Bichlorobromnaphtylchlorür.

Bromachlonaphtose A. Chloribronaphtose A. Bromdreifachchlor-Naphtalen. Diese Verbindung, von Laurent dargestellt, hat die Formel: $C_{20}H_4Cl_3Br$ oder $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_4 \\ Cl_2 \\ Br \end{Bmatrix}) Cl$. Dieser Chemiker stellt sie so dar, dass Bichlornaphtylchlorür A mit Brom übergossen, der Einwirkung des directen Sonnenlichtes ausgesetzt wird, wobei sich Bromwasserstoff entwickelt.

Oder man lässt Chlorgas auf geschmolzenes Bromnaphtylbromür einwirken, und kocht den Rückstand mit einer weingeistigen Kalilösung.

Aus Aether, der mit wenig Alkohol versetzt ist, erhält man die Verbindung in feinen Nadeln krystallisirt, die wachstartig weich sind, sich ziemlich leicht in Aether, aber schwer in Alkohol lösen; sie sind schmelzbar, die Masse erstarrt bei $+ 105$ bis 110° ; bei höherer Temperatur lässt sie sich unverändert destilliren.

f) Chlorbibromnaphtylchlorür - Bibromwasserstoff.

Chlonaphtesbromür. Dekahexylsuperbromid. Doppeltchlorvierfachbrom - Naphtessaren. Die Verbindung hat die Formel: $C_{20}H_6Cl_2Br_4$ oder $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_4 \\ Cl \\ Br_2 \end{Bmatrix}) Cl.2HBr$, und entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Brom auf Chlornaphtylchlorür $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_6 \\ Cl \end{Bmatrix}) Cl$, indem 4 Aeq. Brom, ohne Entwicklung von Bromwasserstoff aufgenommen werden. Ueberschüssiges Chlornaphtylchlorür wird mit Brom übergossen; aus der Lösung setzt sich bald eine weißse, krystallinische Kruste ab, die mit Aether abgewaschen und dann aus kochendem Aether krystallisirt wird; es scheiden sich schiefe rhombische Säulen ab. Diese sind farblos, schwerlöslich in Alkohol oder Aether, schmelzen über 100° unter Entwicklung von Bromdämpfen, bei stärkerem Erhitzen geht alles Brom fort und es bleibt Chlornaphtylchlorür zurück. Die Krystalle werden durch Kochen mit einer weingeistigen Kalilösung zersetzt, wobei sich ein krystallisirbarer, in Alkohol und Aether leicht löslicher Körper bildet, der ein Gemenge verschiedener Chlorobromüre ist.

g) Chlorobibromnaphtylchlorür.

Chlorebronaphtos. Bromechlonaphtos B. Doppeltchlor-doppeltbrom - Naphtalen. Dieser von Laurent ent-

deckte Körper: $C_{20}H_4Cl_2Br_2$ oder $(C_{20} \begin{matrix} H_4 \\ Cl \\ Br_2 \end{matrix}) Cl$ wird so dargestellt,

dass man geschmolzenes Bromnaphtylbromür A zuerst in der Wärme, zuletzt im Sonnenlicht, mit Chlor behandelt und das erhaltene Oel mit einer weingeistigen Kalilösung kocht. Die abgeschiedene Masse wird zuerst mit wenig Aether behandelt, wobei die Verbindung zurückbleibt, welche man dann aus einer größeren Menge kochenden Aethers umkrystallisirt. Die Krystalle sind lange, schiefe rhombische Säulen, die sich kaum in Alkohol oder Aether lösen, bei $+166^\circ$ schmelzen, und bei höherer Temperatur unzersetzt destilliren.

Wird Brom auf Chlornaphtylchlorür F gegossen, so löst sich dieses unter Entwicklung von Bromwasserstoff, und bald erstarrt die Masse krystallinisch; man erhält die Krystalle durch Abwaschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus kochendem Aether. In der Form sind diese Krystalle (nach Laurent) etwas verschieden von den vorigen; sie schmelzen bei $+170^\circ$, sonst haben sie gleiche Zusammensetzung und gleiche Eigenschaften.

b) Tribromnaphtylchlorür - Bibromwasserstoff.

Chlorabronaphtesbromür. *Bibromure de naphthalin chlorobromée.* Chlorfünffachbrom - Naph tessaren. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist $= C_{20}H_6ClBr_5$ oder $(C_{20} \begin{matrix} H_4 \\ Br_3 \end{matrix}) Cl \cdot 2HBr$. Die Verbindung entsteht bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf Naphtylchlorür in gelinder Wärme, wobei sich viel Bromwasserstoff entwickelt; die Masse wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Aether gereinigt; die Krystalle sind kleine, stark glänzende, schiefe rhombische Säulen, die bei $+110^\circ$ schmelzen, dabei aber schon zersetzt werden unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Bromdämpfen.

i) Trichlorobromnaphtylbromür - Bichlorwasserstoff.

Bromechlonaphtischlorür. Bronaphtesperchlorür. Bibromchlornaphthalinbichlorid. *Bichlorure de naphthalin chlorobibromée.* Doppeltbromfünffachchlor - Naph tessaren. Diese Verbindung hat die Formel: $C_{20}H_5Cl_5Br_2$, oder $(C_{20} \begin{matrix} H_3 \\ Cl_3 \\ Br \end{matrix}) Br \cdot 2HCl$; sie ist von Laurent entdeckt, und wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes Bromnaphtylbromür, zuletzt in der Wärme; aus dem resultirenden flüssigen Oel scheiden sich bei Zusatz von wenig Aether krystallisirende Substanzen ab; das zurückbleibende Oel wird wiederholt mit Chlor behandelt, wobei sich dann zuletzt ein krystallinisches Gemenge dieser und der folgenden Verbindung ausscheidet. Dieses wird in kochendem Aether gelöst, und daraus krystallisirt zuerst diese Verbindung in schiefen rhomboidischen Säulen, die sich schwer in Aether lösen und bei $+150^\circ$ schmelzen. Werden die Krystalle etwas über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so ist die Masse nach dem Erkalten amorph und weich, wird sie dann gelinde angewärmt, so krystallisirt sie in schiefen rhombischen Tafeln.

Eine nur dimorphe Modification dieser Verbindung ist höchst wahrscheinlich das Bronaphtesperchlorür von Laurent, welches nach seiner früheren Angabe $C_{20}H_6Cl_5Br_2$ seyn sollte, also 1 Aeq. Wasserstoff mehr enthalten müsste, als das Trichlorbromnaphtylbromür-Bichlorwasserstoff. Zur Annahme dieser wenig wahrscheinlichen Formel bestimmte Laurent der Umstand, dass dieser Körper in geraden rhombischen Säulen krystallisirt.

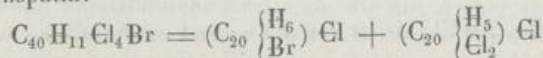
k) Trichlorbromnaphtylbromür.

Chloribronaphtus. Bromechlonaphtus. Doppeltbromdreifachchlor-Naphtalen. Diese von Laurent dargestellte Verbindung ist $C_{20}H_3Cl_3Br_2$ oder $\left(C_{20} \begin{matrix} H_3 \\ Cl_3 \\ Br \end{matrix} \right) Br$; sie wird als ein weißes Pulver erhalten durch Behandeln der vorigen Verbindung mit einer siedenden Lösung von Kalihydrat in Alkohol. In Aether gelöst, erhält man sie in schiefen Säulen mit rhombischer Basis. Diese Krystalle lassen sich ohne Veränderung destilliren.

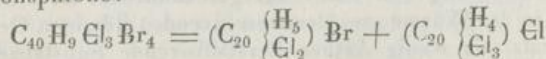
Eine isomere Verbindung (Chloribronaphtus nach Laurent) wird erhalten, wenn man Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff, mit Brom übergossen, einen Monat lang unter Einwirkung des Sonnenlichts stehen lässt; es ist ein weißes Pulver, in Aether fast unlöslich und ohne Zersetzung destillirbar.

Die aufgeführten Chlorobromüre oder Bromochlorüre sind alle von Laurent entdeckt und untersucht; er führt von diesen auch mehrere isomere Modificationen an und unterscheidet die gleich zusammengesetzten Verbindungen, je nachdem sie durch Einwirkung von Brom auf Naphtylchlorüre oder durch Einwirkung von Chlor auf Naphtylbromüre, und je nachdem sie aus isomeren Modificationen entstanden sind. Seine Unterscheidungen gründen sich auf abweichende Krystallformen, oder verschiedene Winkel der Krystalle und verschiedene Schmelzpunkte. Ob seine Angaben in dieser Hinsicht begründet sind, müssen spätere Untersuchungen zeigen. Jedenfalls wird man seine weiteren Chlorbromüre mit halben Aequivalenten nicht als eigenthümlich zu betrachten nöthig haben; er führt von diesen an:

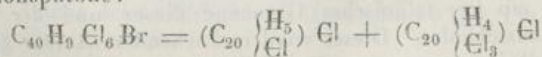
Chlorebronaphtin:



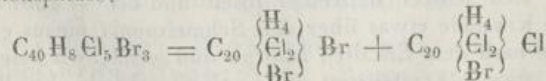
Chlorenbronaphtone:



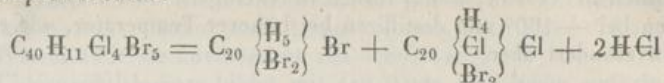
Bromanchlonaphtone:



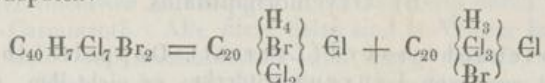
Bromenchlonaphtose:



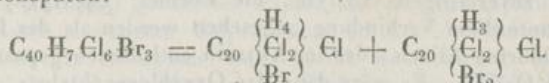
Chlorebronaphtinbromür:



Bromachlonaphten:

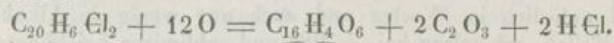


Bromenachlonaphtun:



Es lassen sich diese Verbindungen auch noch als aus anderen gemengt annehmen, und können wahrscheinlich noch viele solche Chlorobromüre zusammen krystallisirt erhalten werden.

2) Durch Salpetersäure. Wird Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff oder Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff mit starker Salpetersäure längere Zeit gekocht, so erhält man neben Salzsäure und einem flüchtigen, dem Chlorcyan ähnlich riechenden Oel (vergl. Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff Seite 461), Phtalsäure (Naphtalinsäure von Laurent, oder Dekatetrylsäure von Berzelius) und Oxalsäure:



Chlornaphtylchlorür Phtalsäure Oxalsäure.

Dies sind die Endproducte der Oxydation, denen jedoch andere intermediäre Producte vorausgehen.

Wird Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff oder Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff mehrere Tage mit dem 5- bis 6fachen Gewicht Salpetersäure gekocht, so erhält man eine saure Flüssigkeit und ein dickliches, gelbes Oel.

Die saure Flüssigkeit enthält Salpetersäure, Phtalsäure und eine nicht näher untersuchte, in Wasser lösliche Säure, die sich beim Concentriren in öligen Tropfen aus der Lösung abscheidet, und mit Kali, Ammoniak und Kalk krystallisirbare Salze giebt.

Das in Salpetersäure nicht gelöste Oel enthält verschiedene Substanzen, namentlich Oxychloronaphtose, Oxychloronaphtalenos und Chlornaphtalinsäure. Wird nach deren Abscheidung das rückständige Oel destillirt, so erhält man fast reines Bichlornaphtylchlorür.

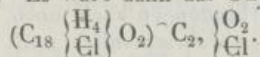
a) Oxychloronaphtalenos

ist eines dieser von Laurent entdeckten Producte der Einwirkung von Salpetersäure, welches nach einer einzigen unsicheren Analyse die Formel: $C_{18}H_8Cl_6O_2$ haben soll. Man erhält diesen Körper, wenn man das durch Salpetersäure erhaltene Oel in Aether löst, die abgeschiedene Substanz abfiltrirt und die ätherische Lösung dann der freiwilligen Verdunstung überlässt; es bilden sich kleine, farblose Säulen; diese werden zuerst mit wenig Aether, dann mit Kalilauge abgewaschen, und zuletzt in kochendem Alkohol gelöst, woraus beim Erkalten glänzende rhombische Prismen auskrystallisiren. Diese Krystalle sind un-

löslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist oder Aether; sie schmelzen bei $+160^{\circ}$ und destilliren bei höherer Temperatur, wie es scheint, unverändert über.

b) Oxychlornaphtalos.

Chloroxenaphtosoyd (Laurent). Doppeltchlor-Naphtalol ist auch von Laurent entdeckt; er giebt ihm, nach einer nicht ganz zuverlässigen Analyse, die Formel: $C_{20}H_4Cl_2O_4$; nach Kolbe könnte diese Verbindung angesehen werden als das Bioxychlorid des gechlorten Alizyls, des im Alizarin enthaltenen gepaarten Radicals: $(C_{18}H_5O_2)^-C_2$. Es wäre dann das Oxychlornaphtalos:



Um diesen Körper darzustellen, wird der durch Salpetersäure gebildete ölige Körper mit seinem gleichen Volum Aether gemischt, und die Lösung nach einer halben Stunde abfiltrirt, der gelbe, pulverige Rückstand mit einer verdünnten Lösung von kaustischem Kali gekocht, wobei sich Chlornaphtalinsäure löst, während Oxychlornaphtalos im Rückstand bleibt, welches durch Auflösen in der 30- bis 40fachen Menge von siedendem Weingeist krystallisirt erhalten wird. Die mikroskopischen, glänzenden, gelben Krystalle werden am Licht schwarz, sie sind unlöslich in Wasser und auch nur wenig in Alkohol oder Aether löslich, schmelzen bei $+98^{\circ}$ und sublimiren bei höherer Temperatur ohne Zersetzung in schiefwinkligen, länglichen Blättchen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Oxychlornaphtalos mit rothbrauner Farbe ohne Zersetzung, Wasser fällt es wieder unverändert; eine siedende weingeistige Kalilösung verändert es nicht; kochende Salpetersäure verwandelt es in Chlornaphtisinsäure.

c) Chlornaphtisinsäure.

Chlornaphtalinsäure. Einfachgechlortes Wasserstoff-Naphtalat ist von Laurent entdeckt. Ihre Formel ist $HO \cdot C_{20}H_4ClO_5$, vielleicht ist sie Chloralizylsäure und ihre rationelle Formel dann $HO \cdot (C_{18} \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} O_2) C_2 \cdot O_3$ (Kolbe). Ueber die Constitution dieser Säure ist noch zu wenig bekannt, um sagen zu können, welche Formel die wahre Zusammensetzung ausdrückt. Um die rohe Säure, welche sich unrein aus der ätherischen Lösung des durch Salpetersäure entstandenen Oels abgeschieden hat, zu reinigen, wird sie in ihrem 15- bis 20fachen Volumen Weingeist, mit Zusatz von etwas kohlen-saurem Kali, in der Siedhitze gelöst; aus der mit Salpetersäure neutralisirten Flüssigkeit scheidet sich die Säure krystallinisch ab. Enthielt die rohe Säure noch Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff, so ist es besser, sie in kaustischem Kali zu lösen und mit Salpetersäure zu fällen.

Die aus schwachem Alkohol abgeschiedenen Krystalle bestehen aus je zwei zusammenhängenden Blättchen mit einspringenden Winkeln; sie sind gelblich, durchsichtig, geruchlos, verändern sich nicht an der Luft, schmelzen bei ungefähr $+200^{\circ}$, beim Erkalten wird die Masse krystallinisch und besteht aus rechtwinkligen Prismen mit einspringenden Winkeln. Bei höherer Temperatur destillirt die Chlornaphtisinsäure.

säure unverändert über. Sie ist unlöslich in Wasser und löst sich nur wenig in kochendem Alkohol und Aether; concentrirte Schwefelsäure löst sie, Wasser fällt sie unverändert aus der Lösung.

Die Chlornaphtisinsäure bildet mit den Basen nur schön gefärbte Salze in verschiedenen Abstufungen von schön Gelb durch Orange und Roth zum Carminroth. Alle diese Salze sind in Wasser fast unlöslich, auch das Kali- und Ammoniaksalz sind wenig löslich, jedoch krystallisirbar. Wegen der starken Färbung kann man eine Lösung der Säure oder ein damit getränktes Papier als ein sehr empfindliches Reagens auf Basen anwenden. Salpetersäure entzieht den Salzen ihre Base; beim Glühen der trockenen Salze bleibt Metallchlorid, gemengt mit Kohle, zurück, und es bildet sich ein flüchtiger, krystallisirbarer Körper.

Chlornaphtisinsaures Ammoniak. Man stellt dieses Salz direct durch Sättigen der Säure mit der Base dar; es krystallisirt aus der siedenden Lösung in schwachem Weingeist in seidenartigen, carmoisinrothen Nadeln; beim Erhitzen wird es zersetzt und bildet ein krystallinisches Sublimat; im Rückstande bleibt Kohle.

Chlornaphtisinsaurer Baryt. Zu seiner Darstellung wird eine Lösung von Chlorbaryum mit dem Ammoniaksalz gefällt; das Salz setzt sich bei verdünnten Lösungen allmählig in sehr dünnen, orange-gelben, glänzenden Nadeln ab, die bei $+100^{\circ}$ getrocknet, röthlich werden.

Chlornaphtisinsaures Bleioxyd. Wird eine weingeistige Lösung von essigsauerm Bleioxyd mit einer siedenden weingeistigen Lösung von Chlornaphtisinsäure zersetzt, so scheidet sich das Bleisalz in seideglänzenden, vierseitigen Prismen ab. — In basisch-essigsauerm Bleioxyd entsteht ein pulveriger, orangefarbener Niederschlag.

Chlornaphtisinsaures Kali. Um dieses Salz krystallisirt zu erhalten, wird 1 Thl. Kalihydrat in 10 bis 15 Thln. Wasser oder Alkohol gelöst und die Lösung siedend mit der Säure gesättigt; beim Erkalten krystallisirt das Salz in carmoisinrothen, seideglänzenden Nadeln.

Die Lösung des Kali- oder Ammoniaksalzes, in der 30fachen Menge Wasser gelöst, fällt weiter: Alaunlösung orange; schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenoxydul braun; schwefelsaures Cadmiumoxyd roth, der schwere Niederschlag besteht unter dem Mikroskop aus glänzenden, gelblichen, schweren Nadeln, die kreuzweise zusammensitzen; Chlorcalcium wird erst nach einigen Minuten gefällt, der Niederschlag besteht aus röthlich-gelben Nadeln; Chlorkobalt wird sogleich carminroth gefällt, nach dem Trocknen ist der Niederschlag braun und nimmt beim Reiben eine prächtige rothe Farbe an; in essigsauerm Kupferoxyd bildet sich ein carminrother, krystallinischer Niederschlag; Magnesiumsalze werden nicht gefällt, der Niederschlag in Quecksilberchlorid ist rothbraun; in einer Lösung von salpetersauerm Silberoxyd entsteht in der Kälte ein gelatinöser, blutrother, in der Hitze ein krystallinischer, carminrother Niederschlag; aus Strontiumchlorid scheiden sich röthlich-gelbe Krystallnadeln ab.

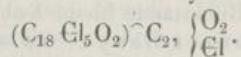
d) Dichlorbinitronaphtylchlorür.

Chlorinaphtus. Trichlorbinitronaphtalin $C_{20}H_3Cl_3 \cdot 2NO_4$
 oder $C_{20} \left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ Cl_2 \\ (2NO_4) \end{array} \right\} Cl$. Das Dichlornaphtylchlorür wird nur sehr lang-

sam beim Kochen mit Salpetersäure zersetzt, so dass, wenn 8 bis 10 Gramme des Chlorürs in einer Retorte 48 Stunden mit Salpetersäure gekocht werden, nur ein Theil verändert wird. Beim Umkrystallisiren der Masse aus Aether erhielt Laurent gelbe Krystalle, die weich sind und die Elemente Wasserstoff, Chlor und Untersalpetersäure in einem solchen Verhältniss enthalten, dass sie sich betrachten lassen als ein Gemenge von 3 Aeq. Bichlornitronaphtylchlorür (Chlorinaphtos nach Laurent) mit 1 Aeq. Bichlorbinitronaphtylchlorür oder von 5 Aeq. Bichlorbinitronaphtylchlorür mit 3 Aeq. Bichlornaphtylchlorür.

e) Oxychlornaphtalis.

Chloroxenaphtalisoxyd (Laurent). Sechsfachchlor-Naphtalol. Dieser von Laurent entdeckte Körper ist $= C_{20} Cl_6 O_4$, nach Kolbe vielleicht Perchloralizyl-Bioxychlorid



Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Quintinaphtylchlorür; die Zersetzung desselben geht aber so langsam vor sich, dass man 10 Gramme des Chlorürs 3 bis 4 Tage mit überschüssiger Salpetersäure kochen muss. Es wird eine saure, wässrige Lösung erhalten, aus der bei Zusatz von Wasser sich eine weisse, krystallinische Masse abscheidet, wahrscheinlich gechlorte Phtalsäure (Chlophthalinsäure Laurent); bei der wässrigen Lösung ist eine gelbe, harzartige Masse erhalten, die zuerst mit Aether abgewaschen und dann in kochendem Steinöl gelöst wird; schon nahe unter dem Siedepunkt des Oels setzen sich glänzende, goldgelbe Schuppen ab, die nochmals aus Steinöl umkrystallisirt werden.

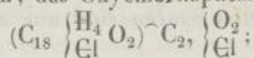
Dieser Körper ist in Wasser und Alkohol unlöslich, er löst sich in kochendem Aether und scheidet sich beim Erkalten in leichten, glänzenden Schuppen ab. Er schmilzt bei hoher Temperatur und destillirt größtentheils unverändert über. Durch kochende Salpetersäure wird er verändert. Kali und Ammoniak zersetzen das Chloroxenaphtalisoxyd, es bildet sich neben Chlormetall augenblicklich ein schönes, carminrothes Salz, aus welchem Säuren einen neuen Körper abscheiden, die

f) Die Chloroxenaphtalesinsäure.

Fünffachgechlortes Wasserstoff-Naphtalat oder Fünffachchlor-Naphtalat (nach Gerhardt), von Laurent entdeckt, dessen Zusammensetzung ist $HO \cdot C_{20} Cl_5 O_5$, oder nach Kolbe möglicherweise Perchloralizylsäure $= HO \cdot (C_{18} Cl_5 O_2) \cdot C_2, O_3$. Die aus dem Kalisalz gefällte rohe Säure wird durch Krystallisiren aus Aether, oder Auflösen in Kali und Fällen mit Säure gereinigt. Sie entsteht aus dem Chloroxenaphtalisoxyd durch Entziehung von Chlor und Eintreten von Sauerstoff: $C_{20} Cl_6 O_4 + KO = C_{20} Cl_5 O_5 + KCl$.

Die Säure bildet mit Kali und Ammoniak rothe Salze, die in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Wasser nur wenig löslich sind. Um sie krystallisirt zu erhalten, wird eine siedende Lösung der Säure in Weingeist mit der Base gesättigt.

Die durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Naphtylchlorüre entstehenden Verbindungen stehen also in einem einfachen Verhältniss zu einander. Als das gemeinschaftliche Radical lässt sich das Alizyl $[(C_{18}H_5O_2)^{\wedge}C_2]$ ansehen; das Oxychlornaphtalos ist:



das Oxychlornaphtalis ist: $(C_{18} Cl_5 O_2)^{\wedge} C_2 \begin{matrix} O_2 \\ Cl \end{matrix}$; ebenso ist die Chlornaphtalinsäure: $HO \cdot (C_{18} \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} O_2)^{\wedge} C_2, O_3$, und die Chloroxenaphthalinsäure: $HO \cdot (C_{18} Cl_5 O_2)^{\wedge} C_2, O_3$ (Kolbe).

3) Durch Schwefelsäure. Schwefelsäure löst viele Naphtylchlorüre auf und bildet mit ihnen unter Abscheidung von Wasser gepaarte Dithionsäuren, in denen ein chlorhaltiges Naphtylradical als Paarling enthalten ist. Bei Behandlung von Naphtylchlorür oder Chlornaphtylchlorür mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich Chlornaphtyldithionsäure und Bichlornaphtyldithionsäure (Zinin).

Bichlornaphtylchlorür und Trichlornaphtylchlorür bilden mit Schwefelsäure die Trichlornaphtyldithionsäure und die Quadrichlornaphtyldithionsäure (Laurent).

Das Quintichlornaphtylchlorür scheint sich dagegen nicht mit Schwefelsäure zu verbinden.

4) Durch Schwefelammonium ¹⁾. Versetzt man die siedende weingeistige Lösung von β -Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelammonium, so wird die Flüssigkeit braun, trübt sich dabei fast augenblicklich, und es scheidet sich ein hellgelber Niederschlag aus, der wie Schwefelblumen aussieht. Die Analyse dieses Körpers gab Zahlen, die zwischen den Formeln $C_{20}H_7ClS_4 \cdot 2HO$ und $C_{20}H_6Cl_2S_4 \cdot 4HO$ liegen. Dieser Körper ist fast unlöslich in Alkohol oder Aether; bei der Destillation wird er zersetzt; es bilden sich zwei Oele und Salzsäure, und Kohle bleibt zurück. Er löst sich beim Sieden in einer weingeistigen Kalilösung; Wasser fällt aus der Lösung eine gelbe, zähe Flüssigkeit. Siedende Salpetersäure zersetzt die Schwefelverbindung und bildet ein Oel, das beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser krystallisirt.

Das krystallinische Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff verhält sich gegen Schwefelammonium ähnlich, wie das vorige. Die Zusammensetzung des erhaltenen schwefelartigen Niederschlags ist $C_{20}H_8Cl_4S_2$ mit 2 HO oder 4 HO.

Fe.

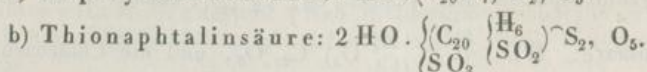
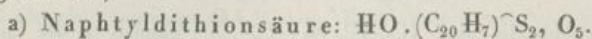
Naphtyldithionsäuren sind gepaarte Säuren, welche Naphtyl oder einen Abkömmling desselben als Paarling von Schwefel enthalten. Sie entstehen durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, indem sich gleichzeitig aus dem Sauerstoff der Schwefelsäure und dem Wasserstoff des Naphtyls Wasser bildet, welches mit der entstandenen Dithionsäure als Hydratwasser verbunden bleibt.

Auch die Bromüre, Chlorüre und Nitrüre des Naphtyls bilden bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure gepaarte Dithionsäuren, in welchen ein Bromür, Chlorür oder Nitrür des Naphtyls der Paarling

¹⁾ Compt. rend. des trav. de Chim. par Laurent et Gerhardt 1850, p. 4. — Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1850, S. 439.

ist. Diese Säuren entstehen aus den Bromüren, Chlorüren und Nitrüren unter gleichen Umständen wie die Naphtyldithionsäuren aus reinem Naphtylwasserstoff.

Von den durch Einwirkung von Schwefelsäure auf reines Naphtalin entstehenden gepaarten Säuren sind nur zwei genauer untersucht (vergl. S. 438):



a) Naphtyldithionsäure.

Naphtalinschwefelsäure (Faraday). Naphtalinunterschweifelsäure (Berzelius). Sulfanaphtansäure (Laurent). Sulfonaphtalinschwefelsäure. Normal-Sulfonaphtalat. Diese gepaarte Schwefelsäure ist von Faraday entdeckt, und später namentlich von Berzelius, Liebig, Wöhler, Regnault u. A. untersucht.

Ihre Formel ist: $\text{HO} \cdot (\text{C}_{20}\text{H}_7)^{\wedge} \text{S}_2, \text{O}_5$ (Kolbe), (nach Berzelius: $\text{HO} \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_4 + \text{S}_2\text{O}_5$).

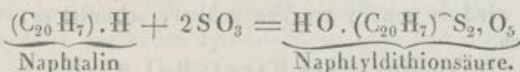
Sie wird am besten so dargestellt, dass man durch Aufkochen concentrirtes Schwefelsäurehydrat in einem verschlossenen Glase auf $+90^\circ$ erwärmt und dann geschmolzenes wasserfreies Naphtalin in kleinen Stücken nach und nach einträgt, so lange es noch aufgenommen wird, so dass nach halbstündigem Erwärmen, auf Zusatz von Wasser nichts, oder nur wenig wieder abgeschieden wird. Ist die Säure mit Naphtalin gesättigt, so wird sie in Wasser gelöst; es scheidet sich beim Erkalten zuerst etwas unverändertes Naphtalin ab; das saure Filtrat wird mit kohlen-saurem Baryt gesättigt, um die freie Schwefelsäure abzuscheiden, wobei zugleich etwas Farbstoff mit dem schwefelsauren Baryt niederfällt. Die davon abfiltrirte Salzlösung enthält naphtyldithionsauren und thionaphtalinsauren Baryt. Um beide zu trennen, concentrirt man die Lösung durch Abdampfen, und mischt sie mit ihrem doppelten Volum Weingeist; es fällt dann thionaphtalinsaurer Baryt pulverförmig nieder, während das Salz der Naphtyldithionsäure gelöst bleibt, und nach dem Abdestilliren des Alkohols aus der Flüssigkeit auskrystallisirt (Liebig und Wöhler).

Eine zweite Art der Abscheidung der Naphtyldithionsäure aus der sauren Lösung ist die, dass man letztere nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts nach und nach mit noch nassem kohlen-sauren Baryt versetzt, bis sie allmählig durch Abscheiden von Schuppen des naphtyldithionsauren Baryts eine breiartige Beschaffenheit annimmt; dieses Salz bildet sich zuerst und ist in der sauren Flüssigkeit wenig löslich. Das abgeschiedene Salz wird abfiltrirt, abgepresst und aus wenig kochendem Wasser umkrystallisirt. Von der Reinheit des naphtyldithionsauren Baryts kann man überzeugt seyn, wenn seine weingeistige Lösung durch essigsames Bleioxyd nicht getrübt wird (Berzelius).

Um die Säure aus dem Barytsalz zu scheiden, wird der Baryt durch Schwefelsäure gefällt, die überschüssige Schwefelsäure durch kohlen-saures Bleioxyd fortgenommen, und das Blei aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen; die von Schwefelwasserstoff befreite

Flüssigkeit wird dann im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft, wobei eine syrupdicke Flüssigkeit bleibt, die nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt.

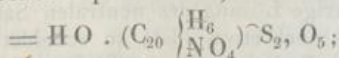
Faraday hielt diese Säure für eine Verbindung von unverändertem Naphtalin mit Schwefelsäure ($C_{20}H_8 + 2SO_3$); Berzelius zeigte, dass sie Unterschwefelsäure enthalte, wie er annimmt, mit Naphtalin verbunden ($C_{20}H_8S_2O_5$); aus Regnault's Untersuchung ergab sich, dass die Säure Naphtalin — 1 Aeq. Wasserstoff, also Naphtyl enthalte, verbunden mit Unterschwefelsäure; diese Zusammensetzung, welche von Laurent bestätigt wurde, erklärt dann auch auf einfache Weise die Bildung der Säure:



Die trockene Naphtyldithionsäure ist krystallinisch, farblos, hart und spröde; sie hat einen stark sauren und bitteren, hintennach metallischen Geschmack, enthält neben basischem Wasser noch 2 Aeq. Krystallwasser = $HO.(C_{20}H_7)^{\wedge}S_2O_5 + 2HO$, das sich nicht durch Erwärmen abscheiden lässt. Sie zerfließt an feuchter Luft, ist in allen Verhältnissen in Wasser, sehr leicht auch in Weingeist löslich, sowie auch in Baum- oder Terpentinöl. Die concentrirte wässrige Lösung wird beim Erwärmen zuerst gelb, darauf braun, und enthält dann einen gelben Farbstoff, der auch in die meisten Salze übergeht; er lässt sich nur aus dem Barytsalz abscheiden, wenn man dieses mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und die Lösung darauf mit etwas Bleioxyd behandelt (Berzelius).

Die Naphtyldithionsäure schmilzt bei $+90^\circ$ bis 100° , nach dem Erkalten erstarrt sie wieder krystallinisch; über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich leicht, bei $+120^\circ$ fängt sie an sich zu schwärzen, bei höherer Temperatur entweicht neben schwefliger Säure noch Schwefelsäure und etwas Naphtalin; der Rückstand enthält jedoch noch immer, selbst wenn er bis zum schwachen Glühen erhitzt war, etwas unzersetzte Naphtyldithionsäure.

Verwandlungen der Naphtyldithionsäure. Mit Salpetersäure behandelt, wird die Naphtyldithionsäure in Nitronaphtyldithionsäure (Laurent's Sulfaninaphtesinsäure) verwandelt,



diese Säure ist, nach Laurent's neueren Untersuchungen, nicht blofs isomer, sondern identisch mit der Dithionsäure, welche durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Naphtylnitrür ($C_{20}H_7NO_4$) entsteht (siehe „Naphtylnitrür, Verwandlungen durch Schwefelsäure“); sie giebt auch bei der Behandlung mit Schwefelammonium Naphtionsäure.

Bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtyldithionsäure entsteht Binitronaphtyldithionsäure = $HO.(C_{20}) \left\{ \begin{array}{l} H_5 \\ 2(NO_4) \end{array} \right\}^{\wedge} S_2O_5;$

das Ammoniak Salz dieser Säure: $NH_4O.(C_{20}) \left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ 2NO_4 \end{array} \right\}^{\wedge} S_2O_5$, krystallisirt in gelben Nadeln; die Lösung desselben wird von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zersetzt, wobei sich eine neue Säure

bildet, vielleicht Nitrosulfonaphtalidamsäure oder Nitronaphtionsäure (Laurent)¹⁾.

Naphtyldithionsaure Salze. Sie sind alle in Wasser, viele auch in Alkohol löslich, haben einen bitteren, fast metallischen Geschmack; an der Luft erhitzt, entzünden sie sich und brennen mit rufsender Flamme; sie geben bei der trockenen Destillation schweflige Säure und Kohlensäure, und im Rückstande bleibt, je nach der Hitze, die einwirkt, und der Natur der Base, ein schwefelsaures Salz, oder ein Metallsulfid mit Kohle gemengt, zurück.

Naphtyldithionsaures Ammoniak. Das Salz krystallisirt in feinen, an der Luft nicht veränderlichen Nadeln; beim Abdampfen der Lösung wird es sauer; trocken erhitzt, schmilzt es, zersetzt und entzündet sich.

Naphtyldithionsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot (\text{C}_{20}\text{H}_7)\text{S}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$. Das aus der wässrigen Lösung krystallisirte Salz bildet feine, lockere, sich fast fettig anfühlende Krystallschuppen; aus einer kochend gesättigten Lösung in wässrigem Weingeist krystallisirt es in großen, durchsichtigen Blättern, die beim Trocknen undurchsichtig und silberglänzend werden. Das Salz ist in Wasser löslich, mehr aber in reinem, als in solchem, welches freie Säure enthält: nach Regnault lösen 100 Thle. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur $1\frac{1}{7}$ Thl. des Salzes, in der Siedhitze $4\frac{3}{4}$ Thle.; nach Berzelius ist es in viel größerer Menge löslich, es löst sich aber so langsam, selbst in der Wärme, dass man durch Auflösen des festen Salzes nicht wohl eine gesättigte Lösung erhält. Auch löst es sich in wasserfreiem Weingeist und Aether.

Beim Erhitzen verliert das Salz 1 Aeq. Wasser; stark erhitzt, entzündet es sich an der Luft; in einer Retorte erhitzt, zersetzt es sich über $+260^\circ$; dabei bildet sich Naphtalin, Theer, Kohlensäure und schweflige Säure, und in der Retorte bleibt schwefelsaurer Baryt, gemengt mit Schwefelbaryum und Kohle.

Naphtyldithionsaures Bleioxyd: $\text{PbO} \cdot (\text{C}_{20}\text{H}_7)\text{S}_2\text{O}_5$. Das neutrale Salz verhält sich ganz wie das Barytsalz; es ist leicht in Wasser löslich, sowie auch in Alkohol; die Gegenwart freier Säure vermindert seine Löslichkeit. Aus einer in der Wärme gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirt es in Blättchen, die sich wie Glimmer leicht spalten lassen.

Wird die wässrige Lösung des neutralen Salzes mit Bleioxyd gekocht, so lange sich noch etwas löst, so scheidet sich beim Erkalten ein pulverförmiges, basisches Salz: $2\text{PbO} \cdot (\text{C}_{20}\text{H}_7)\text{S}_2\text{O}_5$ ab. — Mit noch mehr Bleioxyd gekocht, bildet sich eine weiche, unlösliche, beim Erkalten erhärtende Verbindung, welche 4 Aeq. Bleioxyd auf 1 Aeq. Säure enthält.

Naphtyldithionsaures Kali: $\text{KO} \cdot (\text{C}_{20}\text{H}_7)\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Das Kalisalz krystallisirt in kleinen, weissen, glänzenden Flittern; es ist luftbeständig, verliert in der Wärme 1 Aeq. Wasser; in Wasser ist es nicht sehr leicht löslich.

Naphtyldithionsaures Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot (\text{C}_{20}\text{H}_7)\text{S}_2\text{O}_5$. Zur Darstellung des Silbersalzes wird Silberoxyd in der wässrigen Säure gelöst; beim freiwilligen Verdunsten bilden sich glimmerar-

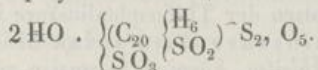
¹⁾ Compt. rend. de l'académ. XXXI. p. 537. — Journ. für prakt. Chem. LII. S. 58. — Pharm. Centralbl. 1851, S. 157.

tige Schuppen; es ist an der Luft unveränderlich, löst sich bei $+ 20^{\circ}$ in 10 Thle. Wasser; das gelöste Salz wird auch durch anhaltendes Sieden nicht zersetzt.

Von den naphtyldithionsauren Salzen der übrigen Basen ist wenig bekannt; die naphtyldithionsauren Salze von Eisenoxydul, Kupferoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Strontian und Zinkoxyd sind krystallisirbar; das Kalk- und Magnesiasalz krystallisiren schwierig; das Natronsalz verhält sich ganz wie das Kalisalz, nur zeigt es den metallischen Geschmack stärker, als irgend ein anderes; die Lösung von Quecksilberoxydul in Naphtyldithionsäure trocknet zu einer weissen Salzmasse ein, die durch Wasser und Alkohol zersetzt wird unter Zurücklassung eines gelben, basischen Salzes; das Quecksilberoxydulsalz, durch Auflösen des Oxyds in der Säure dargestellt, ist gelb und zerfließlich.

b) Thionaphtalinsäure.

Thionaphtyldithionschwefelsäure. Naphtinunterschwefelsäure. Naphtinschwefelsäure. Sulfonaphtinschwefelsäure. Diese Säure ist von Berzelius entdeckt, der dafür die unwahrscheinliche Formel: $C_{22}H_9O_2 + 2S_2O_5$ aufstellte; Laurent ¹⁾ gab als richtige Zusammensetzung, nach seiner Ansicht $4SO_3 \cdot C_{20}H_8$; Kolbe bezeichnet sie als eine Doppelsäure von Schwefelsäure mit Thionaphtyldithionsäure, sie ist dann:



Das Säurehydrat enthält die Elemente von 1 Aeq. Naphtalin und 4 Aeq. Schwefelsäurehydrat. Die Thionaphtalinsäure entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Naphtalin neben der Naphtyldithionsäure; um sie von dieser zu trennen, wird die saure Flüssigkeit, welche durch Auflösen von Naphtalin in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser erhalten ist, ungefähr zur Hälfte mit kohlensaurem Baryt gesättigt; es scheidet sich dabei hauptsächlich naphtyldithionsaurer Baryt ab; die von diesem Salz abfiltrirte Flüssigkeit wird sodann vollständig mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, die Lösung im Wasserbade abgedampft, und dann in das zwei- bis dreifache Volum Alkohol gegossen; hierbei scheidet sich nun der thionaphtalinsaurer Baryt in körnigen Krystallen aus. Um dieselben zu reinigen, werden sie mit Alkohol abgewaschen. Aus dem Barytsalz wird die Säure mittelst Schwefelsäure abgeschieden, die überschüssige Schwefelsäure durch Bleioxyd fortgenommen, und aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff das Blei gefällt. Beim Abdampfen der Lösung im Vacuum trocknet sie zu einer blättrig-krystallinischen, nicht ganz farblosen Masse ein.

Die Thionaphtalinsäure fühlt sich talkartig an, schmeckt sauer, dabei aber auch bitter, und wird an der Luft nicht feucht (?); am Licht färbt sie sich. Sie ist leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Die thionaphtalinsauren Salze verhalten sich im Ganzen wie die naphtyldithionsauren, sie sind leicht in Wasser löslich, in Alkohol jedoch weniger als diese; haben einen bitteren, etwas metallischen

¹⁾ Compt. rend. des trav. de chim. 1849, p. 390. — Annalen der Chem. und Pharm. LXXII, S. 297.

Geschmack, ertragen eine hohe Temperatur, ehe sie zersetzt werden; bei der Zersetzung entwickeln sich Dämpfe von Naphtalin und ein eigenthümlich sauer riechendes Gas.

Thionaphtalinsaurer Baryt: $2\text{BaO} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{20} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_6 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{S}_2, \text{O}_5$. Das

Barytsalz löst sich in kaltem Wasser so äußerst langsam, dass man es für unlöslich halten könnte, selbst in siedendem Wasser ist es so wenig löslich, dass es fast unmöglich ist, auf diese Weise eine gesättigte Lösung zu erhalten. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung wird das Salz in nicht krystallinischen Massen erhalten; in Weingeist ist es schwerlöslich, aber nicht unlöslich. Die neutralen Lösungen des Salzes färben sich beim Erhitzen schwach; aus einer schwach sauren Lösung scheidet sich wieder farbloses Salz ab.

Thionaphtalinsaures Bleioxyd: $2\text{PbO} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{20} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_6 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{S}_2, \text{O}_5$

+ 4HO. Das Bleioxydsalz ist dem vorigen sehr ähnlich; es ist leicht löslich in Wasser, aber fast ganz unlöslich in Weingeist; dadurch lassen sich die Barytsalze von Naphtyldithionsäure und Thionaphtalinsäure scheiden, wenn man die weingeistige Lösung beider mit naphtyldithionsaurem Bleioxyd versetzt, es fällt alsdann thionaphtalinsaures Bleioxyd nieder.

Das bei 100° getrocknete Salz enthält noch 4 Aeq. Wasser, die erst bei 220° fortgehen.

Von den übrigen Salzen der Thionaphtalinsäure ist wenig bekannt.

Das thionaphtalinsäure Ammoniak bleibt nach dem freiwilligen Verdunsten als weiße, körnige Salzmasse zurück; beim Verdampfen seiner Lösung in der Wärme wird es sauer.

Das thionaphtalinsäure Kali bleibt beim freiwilligen Verdunsten als ein weißes, körniges Salz zurück; welches in Alkohol schwer löslich ist.

Das thionaphtalinsäure Natron krystallisirt schwer. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich.

c) Bromnaphtyldithionsäure.

Bromsulfonaphtalinsäure¹⁾. Diese gepaarte, von Laurent entdeckte Säure entsteht bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtylbromür; sie hat die Formel: $\text{HO} \cdot \left(\text{C}_{20} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_6 \\ \text{Br} \end{array} \right\} \right) \text{S}_2, \text{O}_5$. Zu ihrer Darstellung wird Naphtylbromür in gelinder Wärme in rauchender Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, und mit Kali neutralisirt, darauf die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, und filtrirt, wobei etwas Naphtylbromür zurückbleibt. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich ein Krystallbrei aus, der auf ein Filter gebracht und etwas abgewaschen, dann aus siedendem Weingeist krystallisirt wird; die Krystalle sind das Kalisalz der Bromnaphtyldithionsäure.

Bromnaphtyldithionsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot \left(\text{C}_{20} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_6 \\ \text{Br} \end{array} \right\} \right) \text{S}_2, \text{O}_5$. Zur Darstellung dieses Salzes wird die nicht zu verdünnte Lösung des

¹⁾ Compt. rend. des trav. de chim. par Laurent et Gerhardt, 1849, p. 392.
— Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1849, S. 440.

Kalisalzes mit heißer, concentrirter Chlorbaryumlösung gemischt, wobei sich ein krystallinischer, in kaltem Wasser kaum löslicher Niederschlag bildet.

Bromnaphtyldithionsaures Kali: $\text{KO} \cdot (\text{C}_{20} \begin{matrix} \text{H}_5 \\ \text{Br} \end{matrix}) \text{S}_2, \text{O}_5,$

wird nach dem angegebenen Verfahren aus der rohen Säure rein erhalten. Es ist krystallinisch, in kaltem Wasser wenig löslich, bei der Siedhitze löst es sich ziemlich leicht in Wasser oder Alkohol. Kochende Salpetersäure zersetzt dasselbe; aus der sauren Lösung wird, durch Abdampfen zur Trockne, Auflösen des Rückstandes in Wasser und Neutralisation mit Kali, ein gelber, pulveriger Niederschlag erhalten, der in kaltem Wasser kaum löslich ist; getrocknet entzündet er sich beim Erhitzen in einem Glasrohr. Ob dieser Körper ein Nitronaphtylbromürkalium: $(\text{C}_{20} \begin{matrix} \text{H}_5 \\ \text{Br} \\ \text{NO}_4 \end{matrix}) \text{K}$ sey, wie Laurent meint, ist nicht näher untersucht.

Die Lösung von bromnaphtyldithionsaurem Kali fällt die nicht zu verdünnten Lösungen von Chlorcalcium und von essigsaurem Bleioxyd weiß; die Lösungen der Salze von Kobalt, Mangan, Magnesia, Nickel, Quecksilber, Silber und Zink werden davon nicht gefällt.

d) Dibromnaphtyldithionsäure.

Dibromsulfonaphtalinsäure. Von Laurent entdeckte Säure; ihre Zusammensetzung ist $\text{HO} \cdot (\text{C}_{20} \begin{matrix} \text{H}_5 \\ \text{Br}_2 \end{matrix}) \text{S}_2, \text{O}_5.$ Sie entsteht beim Auflösen von Bromnaphtylbromür in heißer, rauchender Schwefelsäure; die erhaltene Lösung wird mit Wasser verdünnt, mit Kali gesättigt, und darnach siedend filtrirt; beim Erkalten krystallisirt das Kalisalz; durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol wird es rein erhalten.

Bibromnaphtyldithionsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot (\text{C}_{20} \begin{matrix} \text{H}_5 \\ \text{Br}_2 \end{matrix}) \text{S}_2, \text{O}_5.$

Zur Darstellung des Barytsalzes wird eine siedende Lösung des Kalisalzes mit einer heißen, verdünnten Lösung von Chlorbaryum versetzt; beim Erkalten krystallisirt das Barytsalz in mikroskopischen Nadeln.

Bibromnaphtyldithionsaures Kali: $\text{KO} \cdot (\text{C}_{20} \begin{matrix} \text{H}_5 \\ \text{Br}_2 \end{matrix}) \text{S}_2, \text{O}_5.$

Dieses Salz verhält sich ganz ähnlich wie das bromnaphtyldithionsaure Kali.

e) Chlornaphtyldithionsäure.

Chlorsulfonaphtalinsäure. Chlornaphtalasunterchwefelsäure. Sulfo-b-chlornaphtalidschwefelsäure. Diese Säure ist von Zinin entdeckt; ihre Formel ist: $\text{HO} \cdot (\text{C}_{20} \begin{matrix} \text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{matrix}) \text{S}_2, \text{O}_5,$ sie entsteht bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Naphtylchlorür. Beim Auflösen von Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff in heißer rauchender Schwefelsäure entsteht unter Entwicklung von Salzsäure eine chlorhaltige, gepaarte Säure, die vielleicht identisch ist mit der aus Naphtylchlorür erhaltenen (Laurent).

Zur Darstellung der Säure wird 1 Volum Naphtylchlorür mit 2 Volumen englischer Schwefelsäure gemischt, und die Masse unter Umrühren eine Stunde lang auf $+140^{\circ}$ erwärmt. Es entsteht eine durchsichtige, bräunliche Flüssigkeit, die beim Abkühlen für sich keine Veränderung erleidet, bei Zusatz von einigen Tropfen Wasser aber zu einer weissen, butterartigen, kaum krystallinischen Masse geseht; diese wird auf einem Ziegelstein ausgebreitet, worin sich die freie Schwefelsäure einsaugt, während die gepaarte Säure als weisse Masse zurückbleibt.

Die Chlornaphtyldithionsäure ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann unter Verbreitung eines naphthalinartigen Geruchs; sie sättigt die Basen leicht und bildet meist leichtlösliche Salze.

Chlornaphtyldithionsaures Ammoniak ist eine weisse, leicht lösliche, nicht krystallisirbare Masse.

Chlornaphtyldithionsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot (\text{C}_{20} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_6 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right\}) \text{S}_2, \text{O}_5$.
Das Barytsalz krystallisirt in mikroskopischen, mattweissen Nadeln und ist schwer löslich; bei 150° getrocknet, ist es wasserfrei.

Chlornaphtyldithionsaures Kali: $\text{KO} \cdot (\text{C}_{20} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_6 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right\}) \text{S}_2, \text{O}_5$ ist ein mattes, weisses, in Wasser und Alkohol ziemlich schwerlösliches Pulver.

Das gelöste Ammoniaksalz giebt mit Bleioxydsalzen einen weissen, pulverförmigen, fast unlöslichen, mit Eisenoxydsalzen einen weissen, flockigen, mit Kupferoxydsalzen einen bläulichen, mit Silbersalzen einen weissen, käsigen, bei $+100^{\circ}$ schon sich zersetzenden Niederschlag; alle diese Niederschläge sind in Wasser etwas löslich.

f) Bichlornaphtyldithionsäure.

Chlornaphtalesunterschweifelsäure. Dichlorsulfonaphtalinsäure. Sulfoc-chlornaphtalidschwefelsäure. Diese Säure ist auch von Zinin entdeckt; sie hat die Zusammensetzung $\text{HO} \cdot (\text{C}_{20} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_5 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right\}) \text{S}_2, \text{O}_5$, und ist eine Verbindung von Bichlornaphtyl mit Unterschweifelsäure. Sie wird erhalten bei der Behandlung von Chlornaphtylchlorür mit Schwefelsäurehydrat. Die Darstellungsmethode ist genau dieselbe wie bei der Chlornaphtyldithionsäure.

Bei Einwirkung von heisser rauchender Schwefelsäure auf Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff entsteht Salzsäure und eine gepaarte chlorhaltige Dithionsäure, wahrscheinlich Bichlornaphtyldithionsäure (Laurent).

Die Bichlornaphtyldithionsäure ist eine butterartige, weisse, in Wasser leicht lösliche Masse.

Das Bichlornaphtyldithionsaure Ammoniak ist ein sehr leicht lösliches, nicht weiter untersuchtes Salz.

Bichlornaphtyldithionsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot (\text{C}_{20} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_5 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right\}) \text{S}_2, \text{O}_5$, ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in weissen, silberglänzenden Nadeln.

Bichlornaphtyldithionsaures Kali: $\text{KO} \cdot (\text{C}_{20} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_5 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right\}) \text{S}_2, \text{O}_5,$

dem Barytsalz ganz ähnlich.

Bichlornaphtyldithionsaures Silberoxyd:

$\text{AgO} \cdot (\text{C}_{20} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_5 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right\}) \text{S}_2, \text{O}_5,$

ist schwerer löslich als das Kalisalz; es krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen.

g) Trichlornaphtyldithionsäure.

Chlornaphthalisunterschweifelsäure. Trichlornaphthalinunterschweifelsäure¹⁾. Sulfo-d-chlornaphthalidschweifelsäure. Diese von Laurent zuerst dargestellte Säure hat die Formel:

$\text{HO} \cdot (\text{C}_{20} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_4 \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix} \right\}) \text{S}_2, \text{O}_5,$

und entsteht durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Bichlornaphtylchlorür, oder auf Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff. Man löst das Bichlornaphtylchlorür in rauchender Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit Wasser und neutralisirt sie mit Kali; es bildet sich sogleich ein gallertartiger Niederschlag, der in kochendem Wasser gelöst und darauf filtrirt, nach dem Erkalten wieder gallertartig gesteht. Die durchscheinende Masse zeigt sich unter dem Mikroskop als aus langen, in einander verflochtenen Nadeln bestehend. Diese werden auf einem Filter mit kaltem Wasser abgewaschen, in siedendem Wasser gelöst und die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Es entsteht wieder ein gallertartiger, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, der nun in der Wärme mittelst verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird, um die Trichlornaphtyldithionsäure in wässriger Lösung zu erhalten; beim Erkalten scheidet sich die Säure als eine durchscheinende Gallerte aus, welche aus feinen Nadeln besteht. Die Masse wird getrocknet und aus Alkohol krystallisirt, wodurch die Säure als ein dünner Krystallbrei erhalten wird.

Die freie Säure sättigt die Basen leicht, und zersetzt selbst die Salze anderer Säuren, so die schwefelsauren Salze von Nickel, Kupfer und Bittererde und selbst von Kali und Natron, auch das salpetersaure Kali und Natron, so wie Chlorbaryum und Chlorcalcium.

Trichlornaphtyldithionsaures Ammoniak ist leicht in Wasser und in Ammoniak löslich; wird die Lösung dieses Salzes zu einer Lösung von Chlorcalcium, Chlorbaryum, oder von schwefelsaurer Magnesia gesetzt, so bleibt die verdünnte Flüssigkeit in der Wärme klar, gesteht aber beim Erkalten gallertartig.

Trichlornaphtyldithionsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot (\text{C}_{20} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_4 \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix} \right\}) \text{S}_2, \text{O}_5.$

Dieses Salz wird aus einer verdünnten, siedenden Lösung von Chlorbaryum durch das Kalisalz gefällt; die Flüssigkeit gesteht beim Erkalten, da das Salz 300 bis 400 Theile Wasser zur Lösung gebraucht.

Trichlornaphtyldithionsaures Kali: $\text{KO} \cdot \text{C}_{20} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_4 \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix} \right\} \text{S}_2, \text{O}_5.$

¹⁾ Compt. rend. des trav. de chim. par Laurent et Gerhardt, 1849, p. 394. Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1849, S. 441. — Annalen der Chem. u. Pharm. LXXII, S. 297.

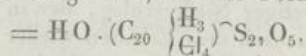
Das durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Salz ist fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser. Die Lösung besteht beim Erkalten zu einem, aus kleinen, durchscheinenden Blättchen bestehenden Krystallbrei. Das Salz ist selbst in kochendem Alkohol wenig löslich.

Trichlornaphtyldithionsaures Kupferoxyd-Ammoniak: $\text{CuO} \cdot (\text{C}_{20} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_4 \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix} \right\}) \text{S}_2, \text{O}_5 + 2\text{NH}_3 + 4\text{HO}$. — Wird trichlornaphtyldithionsaures Ammoniak zu einer Lösung von essigsauerm Kupferoxyd gesetzt, dann freies Ammoniak hinzugefügt und erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten die neue Verbindung in lilafarbigem, schleimigen Fäden ab, von ähnlicher Beschaffenheit, wie z. B. die Fäden, welche sich bei längerem Stehen aus einer Weinsäurelösung absetzen.

Beim Trocknen wird das Salz blau, dabei geht aber mit dem Wasser immer Ammoniak fort.

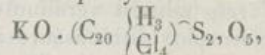
h) Quadrichlornaphtyldithionsäure.

Tetrachlorsulfonaphthalinsäure ¹⁾. Diese gepaarte Säure, von Laurent zuerst dargestellt, hat die Formel:



Trichlornaphtylchlorür wird in warmer rauchender Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Kali gesättigt, wobei sich das Salz in krystallinischen Flocken abscheidet, die ausgewaschen und getrocknet werden.

Das quadrichlornaphtyldithionsaure Kali:



ist fast unlöslich in kaltem Wasser, selbst in siedendem Wasser löst es sich wenig; in Alkohol ist es leicht löslich. Die alkoholische Lösung des Salzes fällt die weingeistige Lösung von essigsauerm Baryt nur bei Zusatz von Wasser.

i) Nitronaphtyldithionsäure.

Diese Säure entsteht sowohl bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtylnitrür (s. d. Art.), wie bei Behandlung von Naphtyldithionsäure mit Salpetersäure. Bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure geht sie in Binitronaphtyldithionsäure über (siehe Naphtyldithionsäure, Verwandlung durch Salpetersäure, und Naphtylnitrüre, Verwandlung durch Schwefelsäure).

Die Nitronaphtyldithionsäure geht bei Behandlung mit Schwefelammonium in die Amidonaphtyldithionsäure über, welche als identisch angesehen werden muss mit der Naphthionsäure von Piria (Naphthionsäure).

Bei der Behandlung von Binitronaphtyldithionsäure mit Schwefelammonium soll (nach Laurent) eine Säure entstehen, die vielleicht Nitronaphthionsäure ist (vergl. S. 481). Fe.

¹⁾ Compt. rend. des trav. de Chim. 1849, p. 397. — Jahresbericht von Liebig und Kopp. 1849, S. 442. — Annalen der Chem. u. Pharm. LXXII, S. 300.

Naphtylnitriire. Diese sind die Verbindungen von Untersalpetersäure mit unverändertem Naphtyl ($C_{20}H_7$), oder mit solchem, in dem ein Theil des Wasserstoffs auch durch Untersalpetersäure vertreten ist. Sie entstehen bei Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin, indem sich Wasser bildet, und Untersalpetersäure an die Stelle des ausgetretenen Wasserstoffs im Naphtalin tritt. Bis jetzt kennen wir

- 1) Naphtylnitriir: $(C_{20}H_7)NO_4$;
- 2) Nitronaphtylnitriir: $(C_{20} \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix})NO_4$;
- 3) Binitronaphtylnitriir: $(C_{20} \begin{matrix} H_5 \\ 2NO_4 \end{matrix})NO_4$;
- 4) Nitronaphtylnitriir mit Binitronaphtylnitriir: $(C_{20} \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix})NO + (C_{20} \begin{matrix} H_5 \\ 2NO_4 \end{matrix})NO_4$.

Bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure auf die genannten Körper entsteht Phtalsäure und Nitrophtalsäure (s. d. Art. Phtalsäure) und Oxalsäure (s. Naphtalin, Verwandlungen durch Salpetersäure).

a) Naphtylnitriir.

Nitronaphtalas. Ninaphtas. Nitro-Naphtalen. a-Nitronaphtalid. Diese von Laurent entdeckte Verbindung, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin entsteht, ist: $(C_{20}H_7).NO_4$ oder, nach Berzelius, salpeterigsaures Ikodekatesseryloxyd oder Dekahexyloxydul $C_{20}H_7O.NO_3$.

Kalte Salpetersäure wirkt nur sehr langsam auf Naphtalin ein, zersetzt es aber vollständig, schneller geht die Einwirkung in der Wärme von Statten.

Zur Darstellung von Naphtylnitriir wird 1 Theil Naphtalin mit 5 bis 6 Gewichtstheilen Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht übergossen; man lässt das Gemenge 5 bis 6 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, muss aber, besonders im Anfange, fleißig umrühren, um das Zusammenballen des Naphtalins zu verhindern, weil sonst im Innern der Masse reines Naphtalin zurückbleiben könnte. Das gelbe Product, mit kaltem Wasser ausgewaschen, ist reines Naphtylnitriir, da sich bei der Einwirkung in der Kälte keine secundären Producte bilden und keine salpetrige Säure sich entwickelt (Piria). Schneller kann man das Nitriir darstellen, wenn man Naphtalin mit starker Salpetersäure kocht; es wird bald flüssig und sammelt sich auf der Oberfläche als eine ölige Schicht, die nach 15 bis 20 Minuten alle Eigenschaften des Naphtalins verloren hat, und beim Erkalten zu einem Gewebe von gelben Krystallen erstarrt, welche ein röthlichgelbes Oel einschließen. Um die Krystalle zu reinigen, wird die Masse zwischen Löschpapier abgepresst, dann in kochendem Alkohol bis zur Sättigung gelöst, wobei sich am Boden der Flüssigkeit ein Oel sammelt, während die alkoholische Lösung beim Verdunsten Krystalle von Naphtylnitriir absetzt, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden (Laurent).

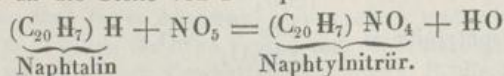
Das bei der Einwirkung in der Wärme neben dem Nitriir sich bildende Oel scheint ein secundäres Zersetzungsproduct zu seyn, da sich in der Kälte (nach Piria) nichts davon bildet.

Die Dämpfe von rauchender Salpetersäure werden von Naphtalin

schon in der Kälte absorbiert, und dadurch letzteres in Nitrür umgewandelt; daneben entsteht auch ein flüssiges Oel, welches aber verschieden scheint von dem beim Kochen mit Salpetersäure entstehenden.

Rohe rauchende Salpetersäure zersetzt das Naphtalin auch schon in der Kälte, unter Erzeugung von Naphtylnitriür nebst verschiedenen anderen Producten.

Die Bildung des Naphtylnitriüres erklärt sich einfach so, dass aus Naphtalin und Salpetersäure Wasser gebildet wird, und 1 Aeq. Untersalpetersäure an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff im Naphtalin tritt:



Das Naphtylnitriür krystallisirt in schwefelgelben, vierseitigen Prismen mit sehr langer, vierseitiger Zuspitzung. Es ist unlöslich in Wasser, aber sehr löslich in Alkohol oder Aether; die Lösungen reagiren ganz neutral. Es schmilzt bei $+43^\circ$, beim Erstarren steigt das Thermometer wieder auf $+54^\circ$ (Laurent)? Zuweilen bleiben einzelne Tropfen nach dem Erkalten flüssig, erstarren aber dann plötzlich beim Berühren mit einem festen Körper. Bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Mengen sublimirt das Nitrür unverändert in feinen Nadeln; werden grössere Mengen und rasch erhitzt, so verbrennt es plötzlich mit Detonation und rother Lichtentwicklung, wobei sehr viel Kohle im Rückstande bleibt; auf Platinblech erhitzt, brennt es mit rother, rufsender Flamme.

Das Naphtylnitriür wird durch Chlor in der Wärme zersetzt; es bildet sich ein gelblich-rothes Oel, das beim Erkalten erstarrt und aus dem durch Umkrystallisiren reines Trichlornaphtylchlorür erhalten wird.

Von Brom wird es in ähnlicher Weise wie von Chlor zersetzt, unter Bildung von Bromnaphtylbromür.

Jod verändert es nicht.

Mit Schwefel erwärmt, schmilzt es und löst den Schwefel auf; beim stärkern Erhitzen kommt es in's Sieden; man erhält, unter Entwicklung von schwefeliger Säure, ein Gemenge von einem in Aether löslichen, grünen Körper und anderen darin unlöslichen Substanzen.

Kalium zersetzt das Naphtylnitriür schon bei $+43^\circ$ plötzlich unter Lichtentwicklung und Abscheidung von Kohle.

Schwefelwasserstoff verändert das Naphtylnitriür in weingeistiger ammoniakalischer Lösung und bildet eine Base, das Naphtalidin oder Naphtylamin (s. d. Art.).

Salzsäure verändert das Naphtylnitriür nicht.

Schwefelsäure löst es ohne Zersetzung, und Wasser fällt dasselbe wieder unverändert; wird die Lösung in Schwefelsäure erwärmt, so entsteht eine gepaarte Säure, die Nitronaphtyldithionsäure.

Mit schwefligsaurem Ammoniak gekocht, wird das Naphtylnitriür verwandelt; es bilden sich die Ammoniaksalze zweier neuer Säuren, der Thionaphtamsäure (S. 495) und der Naphtionsäure.

Kali in concentrirter, wässriger Lösung greift das Naphtylnitriür selbst beim Kochen kaum an, die Flüssigkeit wird jedoch schwach braun. Eine siedende weingeistige Kalilösung löst es mit rother Farbe; bei fortgesetztem Erhitzen geht die Zersetzung immer weiter, was sich daran erkennen lässt, dass eine Probe der alkalischen Flüssigkeit, mit

Schwefelsäure versetzt, sich zuerst grün, dann blau, später violett färbt. Bei längerem Erhitzen findet eine gänzliche Zersetzung des Nitrürs statt, und es bleibt eine voluminöse, kohlige Masse zurück.

Wird das Naphtylnitrür mit der 8- bis 10fachen Menge Baryt oder Kalk gut gemischt, und das Gemenge in einer vollständig damit gefüllten Retorte sehr vorsichtig (weil sonst dasselbe sich plötzlich unter Detonation zersetzen könnte) erhitzt und destillirt, so entwickelt sich Ammoniak und etwas unzersetztes Naphtylnitrür destillirt über; neben einem braunen Oel, welches viel Naphtalin enthält, verdichtet sich außerdem im Halse der Retorte ein dickflüssiges Oel, das beim Erkalten erstarrt; in der Retorte selbst bleibt beim Kalk etwas Kohle zurück.

Das im Retortenhalse verdichtete gelbe, ölige Liquidum ist hauptsächlich ein stickstofffreier, sauerstoffhaltender Körper, der durch Behandeln mit Aether von den Beimengungen befreit wird. Das reine Product nennt Laurent, der es entdeckte, Naphtalasoxyd ¹⁾, weil es die Zusammensetzung $C_{20}H_7O$ haben soll. Ist diese richtig, so wäre es Naphtyloxyd oder Naphtalidoxyd; Berzelius nennt es Ikodekateseryloxyd oder Dekahptyloxydul. Die gelbe, krystallinische Substanz ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich schon in der Kälte mit schön veilchenblauer Farbe; Wasser fällt den Körper unverändert aus dieser Lösung. Bis $+ 250^{\circ}$ erhitzt, fängt er an zu sublimiren ohne zu schmelzen, erst bei höherer Temperatur schmilzt er und kommt dann zum Kochen; es bildet sich ein gelbes Gas, das sich zu gelben Nadeln und Blättchen verdichtet.

b) Nitronaphtylnitrür.

Nitronaphtales. Ninaphtes C. Doppelnitro-Naphtalen. Dinitronaphtalin. b-Nitronaphtalid. Salpetrigsaures Dekahexyloxyd. Von Laurent entdeckt; seine Zusammensetzung ist $C_{20}H_6 \cdot 2NO_4$ oder $(C_{20} \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix}) NO_4$, oder nach Berzelius $C_{10}H_3O \cdot NO_3$. Zur Darstellung dieser Verbindung wird Naphtalin längere Zeit mit starker Salpetersäure gekocht; dabei vermischt sich die zuerst entstehende ölige Schicht vollständig wieder mit der Säure, wenn diese ungefähr bis zum Volumen des Oels eingekocht ist. Lässt man die ganze Flüssigkeit nun erkalten, so erstarrt sie krystallinisch; die krystallinische Masse wird dann auf einem Trichter zuerst mit lauwarmem Wasser abgewaschen, dann in kochendem Weingeist gelöst und daraus krystallisirt. Das so erhaltene Nitrür ist ein Pulver, bestehend aus farblosen, mikroskopischen Krystallnadeln.

Das Nitronaphtylnitrür löst sich nicht in Wasser, wenig selbst in siedendem Alkohol, etwas leichter in Aether; die Lösung ist neutral. Es schmilzt bei $+ 185^{\circ}$, und sublimirt, in geringer Menge erhitzt, bei etwas höherer Temperatur in kleinen Nadeln unzersetzt; werden mehrere Gramme des Nitrürs auf Einmal erwärmt, so detonirt es, die Masse wird rothglühend und es bleibt eine reichliche Menge Kohle zurück.

Chlor zersetzt das Nitrür in der Wärme und bildet Chlornaph-

¹⁾ Die einzige von Laurent mit 0,150 Gramme Substanz angestellte Elementaranalyse stimmt schlecht mit der Formel überein; weitere Untersuchungen müssen über die Richtigkeit desselben entscheiden.

tylchlorür oder Bichlornaphthylchlorür. Mit Schwefel geschmolzen, wird es verändert, eine poröse Kohle bleibt zurück und es entwickelt sich schwellige Säure und Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff zersetzt das Nitrür in weingeistiger ammoniakalischer Lösung und bildet eine schwache Base, das Naphtidin (s. d. Art). Laurent erhielt durch Zersetzung des Nitronaphthylnitrürs mit Schwefelammonium, unter nicht angegebenen Umständen, eine carminrothe Base, die er für Nitronaphthylamin oder Nitronaphthalidam hält, aber nicht näher untersucht hat.

Salzsäure und verdünnte Salpetersäure greifen das Nitrür nicht an, selbst ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure wirken beim Kochen nicht darauf ein.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Nitronaphthylnitrür in der Wärme; war die Lösung gesättigt, so scheidet sich ein Theil beim Erkalten in Krystallen ab und Wasser fällt die saure Lösung. Es bildet sich hier keine gepaarte Säure.

Kochende wässrige Kalilösung greift das Nitrür nur wenig an, es entwickelt sich jedoch etwas Ammoniak und die Lösung wird braun. Kalte weingeistige Kalilösung färbt sich dadurch gelblich-roth, beim Kochen damit entweicht etwas Ammoniak, und die Lösung wird zuerst roth, dann braun.

Mit Baryt oder Kalk gemengt und destillirt, wird das Nitrür zersetzt; es entweicht Ammoniak, und Naphtalin neben einem braunen, weiter nicht untersuchten Oel destillirt über, während der Kalk kohlehaltig zurückbleibt.

c) Binitronaphthylnitrür.

Nitronaphthalis. Ninaphtis G. c-Nitronaphthalid. Dreifachnitro-Naphtalen. Trinitronaphthalin. Dieses von Laurent entdeckte Nitrür ist $C_{20}H_5 \cdot 3NO_4$ oder $(C_{20} \left\{ \begin{array}{l} H_5 \\ 2NO_4 \end{array} \right\} NO_4)$. Es bildet sich erst, wenn Naphtalin mehrere Tage lang mit Salpetersäure gekocht wird. Das hierbei entstehende krystallinische Product ist ein Gemenge verschiedener Nitrüre. Um sie zu trennen, wird die ganze Masse zuerst mit Aether ausgezogen, der Rückstand sodann mit so viel Weingeist erwärmt, dass beim Erkalten etwa die Hälfte gelöst bleibt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiren beim langsamen Verdampfen rhomboidale Lamellen, gemengt mit Nadeln, welche letztere man so gut wie möglich zu trennen sucht; die ersten werden in Alkohol gelöst und umkrystallisirt (Laurent).

Wird Naphtalin mehrere Tage mit Salpetersäure in einer Retorte gekocht und die übergegangene Säure von Zeit zu Zeit in kleinen Portionen in das Gefäß zurückgegossen, so scheidet sich nach einiger Zeit das Binitronaphthylnitrür als ein unlöslicher Körper aus; die überstehende Säure wird abgegossen, der Rückstand mit kochendem Wasser ausgezogen, getrocknet, dann fein zerrieben und mit kochendem Aether behandelt, zuletzt aus kochendem Weingeist krystallisirt (Maignac).

Das Binitronaphthylnitrür bildet geruchlose, schwach gelbliche rhomboidale Tafeln, welche häutig unregelmäßig gezeichnet erscheinen (Laurent), oder ein krystallinisches Pulver (Maignac). Es löst sich nicht in Wasser, ist aber in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei

+ 210° (Laurent), oder etwas über 100° (Marignac), und erstarrt beim Erkalten zu einer faserigen Masse.

Auf einer Glastafel in geringer Menge erhitzt, verflüchtigt es sich unzersetzt; rasch erhitzt, verpufft es schwach mit röthlichem Licht; in einer Glasröhre destillirt, detonirt es und entzündet sich.

Chlor färbt das Binitronaphtylnitriur zuerst rosenroth und zer setzt es nach und nach vollständig.

Salpetersäure und Schwefelsäure lösen dasselbe in gelin der Wärme ohne Veränderung auf; Wasser schlägt es wieder nieder; beim Erhitzen mit den Säuren erleidet es eine Zersetzung.

In wässriger Kalilauge löst es sich langsam; in weingei stiger Kalilösung aber schnell, und färbt sich nach einiger Zeit erst roth oder beim Erhitzen sogleich braun, unter Ammoniakentwicklung. Dabei bildet sich neben einer braunen, humusartigen Säure auch Blau säure und Ameisensäure (Marignac).

Mit Kalk erhitzt, verbrennt das Binitronaphtylnitriur.

Eine isomere Modification des Binitronitriurs (GL), das frühere Nitronaphtal (Laurent), wird zuweilen erhalten, wenn das Naphtalin oder die Mutterlaugen, aus welchen die Nitriure sich abgeschieden ha ben, längere Zeit mit Salpetersäure gekocht werden. Beim Erkalten bilden sich dann oft klare Krystalle, die zuerst mit Salpetersäure, dann mit Wasser und nach dem Trocknen mit Aether abgewaschen werden, um ein anhängendes Harz fortzunehmen. In einem zugeschmolzenen Glasrohr mit Aether auf 100° erhitzt, erhält man dieses Nitriur in klei nen, glänzenden, schiefen rhombischen Säulen, die bei + 215° schmel zen und sich sonst gleich wie das Binitronaphtylnitriur verhalten (Lau rent).

d) Nitronaphtylnitriur mit Binitronaphtylnitriur.

Ninaphtine A. Nitronaphtaleis. Verbindung von e-Ni tronaphtalid mit b-Nitronaphtalid. Diese Verbindung ist von Laurent entdeckt; sie ist: $C_{20}H_6 \cdot 2NO_4 + C_{20}H_5 \cdot 3NO_4$ oder $(C_{20} \begin{Bmatrix} H_6 \\ NO_4 \end{Bmatrix})NO_4 + (C_{20} \begin{Bmatrix} H_5 \\ 2NO_4 \end{Bmatrix})NO_4$. Zu kochender Salpetersäure wird nach und nach so viel Naphtalin gesetzt, als die Säure löst; darauf erhält man die Flüssigkeit so lange im Sieden, bis sich auf dem Boden ein ölartiger Körper abscheidet. Dieser ist nach dem Erkalten gelb und wachsartig und wird, zur Entfernung der Säure, zuerst mit Was ser, dann mit Alkohol abgewaschen, darauf einige Minuten mit Aether gekocht, wobei Nitronaphtylnitriur ungelöst zurückbleibt. Aus der äthe rischen Lösung krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in nicht ganz verschlossenen Gefäßen das neue Nitriur heraus und in der Mutterlauge bleibt ein ölartiger Körper. Die aus der ätherischen Lösung erhalte nen Krystalle werden zuerst aus warmem Aether, dann aus kochendem Weingeist krystallisirt, um sie vollständig zu reinigen; die Verbindung schießt dann in federfahnenartig gruppirten Nadeln an.

Sie ist schwach gelb, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und unlöslich in Aether, schmilzt schon in kochendem Weingeist und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig-krystallini schen Masse.

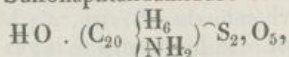
Dieses Nitrür unterscheidet sich von dem Nitronaphtylnitrür und dem Binitronaphtylnitrür nur durch gröfsere Löslichkeit in Aether und leichtere Schmelzbarkeit, deshalb hält Laurent es nicht für ein blofses Gemenge beider Bestandtheile; sonst hat es jedoch alle Eigenschaften der beiden Nitrüre.

Verwandlungen der Naphtylnitrüre.

1) Durch Chlor. Die Naphtylnitrüre werden in der Wärme durch Chlor vollständig in der Art zerlegt, dass sich Naphtylchlorüre bilden, die bei fortgesetzter Einwirkung natürlich mehr Chlor aufnehmen.

2) Durch Schwefelsäure. Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtylnitrür ($C_{20}H_7.NO_4$) entsteht eine gepaarte Säure: $HO \cdot (C_{20} \left\{ \begin{smallmatrix} H_6 \\ NO_4 \end{smallmatrix} \right\})^{\wedge} S_2, O_5$, die Nitronaphtyldithionsäure, Nitrosulfnaphthesinsäure von Laurent. Es ist dieselbe Säure, welche bei Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtyldithionsäure: $HO \cdot (C_{20}H_7)^{\wedge} S_2, O_5$, gebildet wird (s. Naphtyldithionsäure). Laurent hielt früher die letztere Säure, welche er Sulfaninaphthesinsäure nannte, für verschieden von der ersten; neuere Untersuchungen haben ihm jedoch gezeigt, dass beide identisch sind.

Die Nitronaphtyldithionsäure giebt mit Ammoniak ein krystallisirbares Salz; mit Schwefelammonium behandelt, wird dieselbe zersetzt; es bildet sich die Sulfonaphthalidamsäure von Laurent ¹⁾



welche letztere wahrscheinlich identisch ist mit der Naphtionsäure von Piria.

3) Durch schwefligsaures Ammoniak. Die schweflige Säure wirkt zerlegend auf die Nitrüre ein; bis jetzt ist nur (von Piria) die Wirkung des schwefligsauren Ammoniaks auf das reine Naphtylnitrür genauer untersucht. Piria ²⁾ erhielt durch Einwirkung des schwefligsauren Ammoniaks zwei neue Säuren: die Thionaphtamsäure und die Naphtionsäure, beide von gleicher procentischer Zusammensetzung, aber sehr verschiedenem Verhalten, so dass sie eine wesentlich abweichende Constitution haben müssen.

Zur Darstellung der Säuren werden 200 Grm. Naphtylnitrür, welches durch Einwirkung von kalter Salpetersäure auf Naphtalin erhalten ist, in 1 Kilogr. Alkohol gelöst; die Lösung wird erwärmt und mit 1 Kilogramm einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak von 1,24 spec. Gewicht, unter fortwährendem Erwärmen, gemengt und das Gemenge von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst röthlich, dann gelblich, welche Farbe sie dann ferner beibehält. Nachdem dieselbe einige Zeit im schwachen Sieden erhalten wurde, scheiden sich krystallinische Krusten von saurem schwefligsaurem Ammoniak ab; da-

¹⁾ Compt. rend. des trav. de chim. par Laurent et Gerhardt, 1849, p. 390. Annalen der Chem. u. Pharm. LXXII, S. 297.

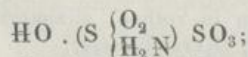
²⁾ Sull' azione del solfito d'ammoniacca sulla nitronaftalina e sui prodotti che da quella derivana. Pisa, 1850. — Annalen der Chem. u. Pharm. LXXXVIII, S. 31. Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1850, S. 500. — Pharm. Centralblatt, 1851, S. 380. — Annales de chim. et phys. [3] XXXI, p. 217.

bei reagirt die Lösung sauer; man setzt nun pulverförmiges kohlen- saures Ammoniak hinzu bis zur alkalischen Reaction; so oft bei fortgesetz- tem Kochen wieder saure Reaction eintritt, wird eine hinreichende Menge kohlen- saures Ammoniak zugesetzt, um die Lösung alkalisch zu machen, weil die Thionaphtamsäure in der sauren Flüssigkeit sich leicht zersetzt.

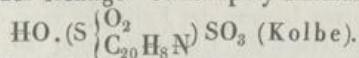
Nach etwa achtstündigem gelindem Sieden ist alles Naphtylnitrür umgewandelt, was sich daran erkennen lässt, dass ein Tropfen der Flüssigkeit in Wasser gebracht, sich vollkommen klar löst. Nach ruhi- gem Stehen und Erkalten trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, die untere wässrige ist eine Lösung von schwefligsaurem und schwe- felsaurem Ammoniak, die obere, dem Volum nach beträchtlichere, eine alkoholische Lösung von Thionaphtamsäure und Naphtionsäure. Die letztere Flüssigkeit wird in einer Schale bis zur öligen Consistenz abge- dampft und zum Erkalten hingestellt; dabei bilden sich blätterige, orangegelbe Krystalle von thionaphtamsaurem Ammoniak; die davon abgegossene Mutterlauge enthält hauptsächlich naphtionsaures Ammo- niak, und dient zur Darstellung der Naphtionsäure (s. d. Art.).

Thionaphtamsäure,

von Piria 1850 entdeckt, hat die empirische Formel: $\text{HO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_8\text{NS}_2\text{O}_5$; hiernach unterscheidet sie sich von dem Naphtylnitrür $[(\text{C}_{20}\text{H}_7) \cdot \text{NO}_4]$, aus dem sie entstanden ist, dadurch, dass sie im wasserfreien Zustande die Elemente desselben $+ \text{HO} + \text{S}_2$ enthält. Die Thionaphtamsäure ist nur in Verbindung mit Basen bekannt, im freien Zustande zerlegt sie sich, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, unter Aufaahme der Ele- mente des Wassers, sogleich in schwefelsaures Naphtylamin ($\text{C}_{20}\text{H}_9\text{N} \cdot \text{SO}_3$) und freie Schwefelsäure. Die Thionaphtamsäure ist daher zweifellos der Sulfamidsäure und Sulfanilidsäure analog zusammengesetzt und eine gepaarte Schwefelsäure, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Naphtylamin, — 1 Aeq. Wasserstoff ($\text{C}_{20}\text{H}_9\text{N} - \text{H}$) oder durch 1 Aeq. Naphtylamid: $\text{C}_{20}\text{H}_7\text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_7 \\ \text{H} \end{array} \right\}$ N ersetzt ist; die Sulfamidsäure ist



die Thionaphtamsäure oder richtiger Sulfonaphtylamidsäure ist



Hiernach wäre die Sulfonaphtylamidsäure so entstanden, dass das Naphtylnitrür ($\text{C}_{20}\text{H}_7 \cdot \text{NO}_4$) unter Aufnahme von 1 Aeq. HO und Ab- gabe von 5 Aeq. O zu Naphtylamid $[(\text{C}_{20}\text{H}_7) \text{HN}]$ reducirt worden wäre, welches dann mit schwefliger Säure und Schwefelsäure zusam- mentritt.

Die wasserfreie Sulfonaphtylamidsäure zerlegt sich bei Abschei- dung aus ihren Salzen, unter Aufnahme der Elemente von 1 Aeq. Was- ser, in 1 Aeq. Naphtylamin und 2 Aeq. Schwefelsäure; man kann sie daher zur Darstellung von Naphtylamin und Naphtylaminsalzen verwen- den (s. „Naphtylamin“).

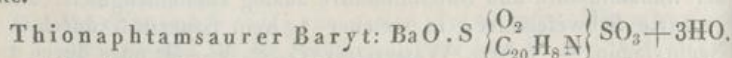
Die thionaphtamsauren Salze sind alle löslich und krystalli- sirbar; sie krystallisiren meist in großen, perlmutterglänzenden Blätt- chen, zeigen eine schwach röthliche oder amethystblaue Färbung, die vielleicht immer von der Einwirkung der Luft herrührt, so dass die

Salze zum Theil, wenigstens im reinen Zustande, farblos seyn würden, wie sie jedoch nie zu erhalten sind; ihre ganz neutralen, noch schneller ihre sauren Lösungen, verändern sich, besonders bei Einwirkung von Wärme und Sonnenlicht, sehr rasch an der Luft; der Sauerstoff wirkt hier wahrscheinlich auf das Naphtylamid und verwandelt es in ein violettes Harz. Die Menge des Farbstoffes ist so gering, das die mehr oder weniger gefärbten Salze keinen Unterschied in der Zusammensetzung zeigen; in alkalischen Lösungen sind sie weniger leicht veränderlich als sonst; sie zeigen eine viel grössere Beständigkeit, wenn auch die Menge des freien Alkalis so gering ist, dass sie auf Reagenspapiere eine kaum merkbare basische Reaction ausübt.

Wird die Lösung eines neutralen thionaphtamsauren Alkalis längere Zeit, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, auf $+ 80^{\circ}$ bis 90° erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit schnell, und es scheidet sich bald aus der Lösung eine flüssige, harzige Substanz ab, während die Lösung selbst freie Schwefelsäure neben schwefelsaurem Naphtylamin enthält. Freie Säuren, selbst Essigsäure, beschleunigen diese Zersetzung.

Wird ein thionaphtamsaures Salz mit einem Ueberschuss von Kalkhydrat in einer Retorte destillirt, so erhält man als Destillat Naphtylamin.

Thionaphtamsaures Ammoniak. Das rohe Salz, wie es bei der Behandlung von Naphtylnitriur mit schwelligsaurem Ammoniak aus der alkoholischen Lösung durch Abdampfen erhalten wird, muss durch Auflösen in seinem doppelten Gewicht kochenden Wassers, unter Zusatz von etwas freiem Ammoniak und Umkrystallisiren, gereinigt werden. Es krystallisirt in rothen, glimmerartigen Blättchen, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und an der Luft sehr veränderlich; verschiedene Analysen gaben daher sehr von einander abweichende Resultate.



Man erhält dieses Salz durch Mischen einer concentrirten kochenden Lösung von thionaphtamsaurem Kali mit Chlorbaryum; das Barytsalz krystallisirt beim Erkalten in rothen, glimmerartigen Blättchen; beim Erhitzen verliert es 3 Aeq. Krystallwasser.

Thionaphtamsaures Bleioxyd. Man setzt zu einer kochenden, concentrirten Lösung des Kalisalzes eine concentrirte, siedende Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, aber so, dass das erste Salz im Ueberschuss bleibt, weil sich sonst ein Doppelsalz von thionaphtamsaurem und salpetersaurem Bleioxyd bildet. Beim Erkalten der kochend gemischten Lösungen krystallisirt das Bleisalz und bildet nach dem Trocknen ein rothes, krystallinisches Pulver, das in Wasser sehr wenig löslich, und in Alkohol fast ganz unlöslich ist.

Thionaphtamsaures Bleioxyd mit essigsäurem Bleioxyd:

$\text{PbO.S} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{C}_{20}\text{H}_8\text{N} \end{array} \right\} \text{SO}_3 + \text{PbO.C}_4\text{H}_3\text{O}_3.$ Dieses Salz scheidet sich in Form von Blättchen ab, wenn concentrirte Lösungen von thionaphtamsaurem Kali und essigsäurem Bleioxyd, letzteres mit Essigsäure schwach angesäuert, siedend zusammengebracht werden. Das Salz ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, in siedendem löst es sich etwas mehr. Lufttrocken, verliert es auch bei höherer Temperatur kein Wasser.

Thionaphtamsaures Kali: $\text{KO.S} \left\{ \begin{matrix} \text{O}_2 \\ \text{C}_{20}\text{H}_8\text{N} \end{matrix} \right\} \text{SO}_3$. Es wird aus dem rohen Ammoniaksalz der Thionaphtamsäure dargestellt durch Kochen desselben mit kohlenurem Kali, so lange sich noch ammoniakalische Dämpfe entwickeln. Der Ueberschuss an kohlenurem Kali verhindert seine Zersetzung und befördert wesentlich die Krystallisation durch Verringerung der Löslichkeit. Das thionaphtamsaure Kali krystallisirt in perlmutterglänzenden, der Borsäure ähnlichen Blättchen; es löst sich leicht in reinem Wasser, bei Zusatz von kaustischem oder kohlenurem Kali ist es weniger löslich; in Alkohol löst es sich nicht beträchtlich. Es verliert selbst bei $+150^\circ$ nichts am Gewicht.

Thionaphtamsaures Natron. Das Natronsalz lässt sich aus dem rohen thionaphtamsauren Ammoniak auf gleiche Weise darstellen, wie das Kalisalz. Es krystallisirt in röthlichen Blättchen von Glasglanz, ist wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser; in wässerigen Lösungen von kohlenurem Natron löst es sich um so weniger, je concentrirter diese sind.

Die Verbindungen der Thionaphtamsäure mit Kalk oder Magnesia sind in Wasser löslich und den übrigen Salzen ähnlich.

4) Durch Schwefelammonium. Wird Schwefelwasserstoff in eine weingeistige ammoniakalische Lösung von Naphtylnitriur ($\text{C}_{20}\text{H}_7.\text{NO}_4$) geleitet, so bildet sich durch Zersetzung des erstern (6 HS) eine Base, das Naphtylamin (s. d. A.) $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{N}$, die mit Schwefelwasserstoff verbunden bleibt, außerdem bildet sich noch Wasser (4 HO), und Schwefel (6 S) scheidet sich ab.

Wird das Nitronaphtylnitriur, ($\text{C}_{20} \left\{ \begin{matrix} \text{H}_6 \\ \text{NO}_4 \end{matrix} \right\} \text{NO}_4$), auf gleiche Weise in weingeistiger, ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff (12 HS) behandelt, so bilden sich neben Wasser (8 HO) und Schwefel (12 S) 2 Aeq. einer anderen aber schwächeren Base ($\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}$), welche Naphtidin genannt worden ist (s. d. A.).

5) Durch weingeistige Kalilösung. Eine weingeistige Kalilösung löst die Naphtylnitriure mit gelber oder rother Farbe auf, die sich namentlich beim Kochen, unter Entwicklung von Ammoniak, schnell bräunt; Salpetersäure fällt aus diesen Lösungen braune, humusartige Säuren, von Laurent entdeckt, deren Zusammensetzung und Verhalten aber sehr wenig genau bekannt ist.

Nitronaphtalesinsäure; Laurent giebt für die Säure, deren Aequivalentenzahl nicht bestimmt ist, die empirische Formel: $\text{C}_{32}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}_3$. Zu ihrer Darstellung wird Nitronaphtylnitriur mit weingeistiger Kalilösung eine Viertelstunde gekocht, die Lösung dann heiß mit Salpetersäure neutralisirt, worauf sich die Säure als ein voluminöses, braunes Pulverniederschlägt, das mit heißem Wasser ausgewaschen wird. Sie ist getrocknet braunschwarz, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, zersetzt sich bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen, wird durch Salpetersäure angegriffen und in ein hellbraunes Pulver verwandelt, das sich in überschüssiger Säure löst, und durch Wasser wieder in hellgelben Flocken niederschlägt, welche in Weingeist löslich sind und beim Erhitzen verpuffen; auch ihre Verbindungen mit Kali und Ammoniak verpuffen.

Die Nitronaphtalesinsäure giebt mit den Alkalien braunschwarze, lösliche, aber unkrystallisirbare Salze, die beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen verglimmen.

Die Nitronaphtalisinsäure von unbekanntem Atomgewicht hat, nach Marignac, die empirische Formel: $C_{12}H_3O_5N$. Diese Säure wird durch Kochen von Binitronaphtylnitrür mit einer weingeistigen Kalilösung und Fällen der braunen Lösung mit Salpetersäure dargestellt. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag ist glänzend schwarz, dem Anthracit ähnlich, fast unlöslich in Wasser und Alkohol, die Lösungen färben sich schwach gelb; die Säure ist ganz unlöslich in Aether, wird durch Erhitzen zersetzt; concentrirte Salpetersäure löst sie beim Erhitzen unter Entwicklung salpetriger Säure. Die schwarze Säure löst sich in reinen und kohlen-sauren Alkalien, ohne aus letzteren die Kohlensäure auszutreiben, mit brauner Farbe; die Lösungen trocknen zu unkrystallinischen, klebrigen Massen ein.

Nitronaphtaleisinsäure nennt Laurent die aus dem sogenannten Nitronaphtaleis durch Einwirkung weingeistiger Kalilösung erhaltene braune Substanz; er giebt ihr die rohe Formel: $C_{26}H_8O_6N_3$, das Atomgewicht ist nicht bestimmt; sie verhält sich ähnlich den früheren Säuren.

Auch das Nitronaphtal giebt bei der Behandlung mit weingeistiger Kalilösung und Neutralisiren der Lösung einen braunen, den vorhergehenden ähnlichen Niederschlag.

6) Durch Baryt oder Kalk. Bei der Destillation der Naphtylnitrüre mit Baryt oder Kalk erfolgt eine Zerlegung derselben, häufig unter Verpuffen. Diese Zersetzung ist nur bei dem Naphtylnitrür ($C_{20}H_7NO_4$) genauer untersucht, wo sich ein stickstoffreier Körper ($C_{20}H_7O$), vielleicht Naphtyloxyd bildet. (s. Naphtylnitrür). Fe.

Naphtyloxyd, nach Laurent's Analyse der Zusammensetzung nach ein Oxyd des Naphtylradicals, ist das Product, welches durch Destillation von Kalk oder Baryt mit Naphtylnitrür (s. d. Art.) entsteht. Fe.

Naphtylwasserstoff ist nach Kolbe das Naphtalin.

Narcein. Krystallinischer, schwach basischer Bestandtheil des Opiums, in welchem es von Pelletier¹⁾ aufgefunden wurde. Nach der Analyse dieses Chemikers besteht es aus: $C_{32}H_{24}NO_{16}$, nach Couërbe²⁾ aus: $C_{28}H_{20}NO_{12}$. Die Analysen weichen im Kohlenstoff-Gehalt sehr bedeutend von einander ab.

Man erhält das Narcein, nach Pelletier, auf folgende Weise: Ein kalt bereiteter, wässriger Opiumauszug wird bis zur Extractdicke verdunstet und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen, wobei Narcotin zurückbleibt. Die Lösung enthält Morphin, Narcein und einige andere Bestandtheile des Opiums. Sie wird mit Ammoniak schwach übersättigt und bis zur Verflüchtigung von überschüssigem Ammoniak gekocht, worauf sich beim Erkalten Morphin ausscheidet. Aus dem Filtrat wird mit Barytwasser Meconsäure abgeschieden, ein Ueberschuss von Baryt mit kohlen-saurem Ammoniak entfernt, und die erhaltene Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz verdunstet, worauf nach einiger Zeit das

¹⁾ Journ. de Pharm. XXI, p. 535. Annal. de Chim. et de Phys. L, p. 240. Annal. der Pharm. V, S. 163 u. XVI, S. 47.

²⁾ Annal. de Chim. et de Phys. Juin 1835, Annal. der Pharm. XVII, S. 171.

Narcein in Krystallen anschießt. Sie werden durch Pressen von der Mutterlauge befreit, und durch Umkrystallisiren aus absolutem Weingeist und Waschen mit Aether gereinigt.

Das Narcein bildet lange, haarfeine, farblose Nadeln, von schwach bitterem Geschmack. Es löst sich in 230 Thln. kochendem und in 375 Thln. kaltem Wasser; von Weingeist wird es ziemlich leicht aufgenommen, in Aether ist es unlöslich. Es schmilzt bei 92° und erstarrt beim Erkalten undeutlich krystallinisch; bei 110° wird es gelb, bei der trockenen Destillation giebt es eine saure Flüssigkeit, ein braunes balsamisch riechendes Harz, und einen in Nadeln sublimirenden Körper, dessen Lösung durch Eisenoxydsalze blau gefärbt wird. — Das Narcein ist eine noch schwächere Base, wie das Narcotin, es löst sich zwar in verdünnten Säuren, scheidet sich aber beim Verdampfen derselben unverändert wieder ab. Leitet man trockenes Chlorwasserstoffgas über Narcein, so wird ein Theil des Gases aufgenommen, man erhält eine gelbe Masse, die beim Befeuchten mit Wasser blau wird und sich in mehr Wasser farblos auflöst. Beim Abdampfen wird die farblose Lösung zuerst violett, später wieder blau. Auch mit anderen Mineralsäuren werden blaue Verbindungen erhalten, wenn eine geringe Menge Wasser zugegen ist. Die Lösungen enthalten unverändertes Narcein. Salpetersäure zersetzt das Narcein unter Bildung von Oxalsäure und einer bitteren, nicht näher bekannten extractartigen Materie. Nach Berzelius erhält man beim Vermischen der salzsauren Narceinlösung mit Natriumplatinchlorid eine in dunkelgelben Prismen krystallisirende Platinverbindung.

Str.

Narcitin¹⁾ ist der Name eines eigenthümlichen Körpers, welchen Jourdain in mehreren Arten von Narcissus, namentlich N. Pseudo-Narcissus, N. Tazetta und N. poëticus aufgefunden hat. Er findet sich in allen Theilen der Pflanze, hauptsächlich aber in den Zwiebeln, ist weiß, durchscheinend, hat einen schwachen Geruch und Geschmack, zerfließt an der Luft und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Essig. Die Zwiebeln der Wiesennarcisse (N. Pseudo-Narcissus) geben 37 Proc., die Blüthen 25 Proc. dieses Stoffs. Er scheint ein sicheres Brechmittel zu seyn.

Außerdem fand Jourdain in den trockenen Zwiebeln der Wiesennarcisse Gummi, Gerbsäure, ätherisches Oel, Salze und Holzsubstanz.

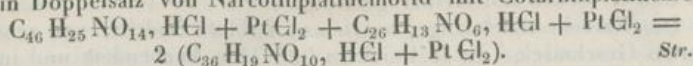
Wp.

Narcogenin. Wird eine Lösung von salzsaurem Narcotin mit einem großen Ueberschuss von Platinchlorid gekocht, so zerfällt das Narcotin, unter Aufnahme von 4 Aeq. Sauerstoff, in Cotarnin, Opiansäure und Wasser (s. Narcotin). Wendet man zur Zersetzung des Salzes einen möglichst kleinen Ueberschuss von Platinchlorid an, so ist die Ausbeute an Cotarnin gering, und aus der erkaltenden Lösung krystallisirt eine Platinverbindung in langen, hellorange gelben Nadeln, die Blyth²⁾ der Formel: $C_{30}H_{19}NO_{10}, HCl + PtCl_2$, entsprechend zusammengesetzt fand. Blyth ist der Ansicht, dass in diesem Salze eine neue Base: $C_{30}H_{19}NO_{10}$, enthalten sey, die er Narcogenin nennt, es gelang ihm aber nicht, dieselbe zu isoliren. Bei den Abscheidungsver-

¹⁾ Repert. f. d. Ph. LXXI, S. 338. Buchner's Repertor, XIX, S. 338.

²⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. I, S. 44.

suchen zerfiel sie in Narcotin und Cotarnin; es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass Blyth's Narcogenin-Platinchlorid nichts anderes war, als ein Doppelsalz von Narcotinplatinchlorid mit Cotarninplatinchlorid:



Narcotein. Zersetzungsproduct des Narcotins durch Bleisuperoxyd und Schwefelsäure; s. Narcotin.

Narcotin, Opian. Schwach basischer, krystallinischer Bestandtheil des Opiums: von Derosne¹⁾ entdeckt, von Liebig, Regnault, Wöhler, Blyth²⁾ u. A. untersucht. Formel: $\text{C}_{46}\text{H}_{25}\text{NO}_{14}$.

Das Narcotin wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Morphiums gewonnen. Das wässerige Opiumextract enthält neben der ganzen Menge des Morphins nur eine geringe Quantität Narcotin; der größte Theil desselben bleibt im Rückstande, aus welchem es mit verdünnter Salzsäure ausgezogen werden kann. Aus der salzsauren Lösung fällt man es mit kohlsaurem Natron, extrahirt den getrockneten Niederschlag wiederholt mit siedendem 80% Weingeist, verdampft auf $\frac{1}{3}$ des Volums, und überlässt den Rückstand in einem flachen Gefäße der freiwilligen Verdunstung. Nach etwa 24 Stunden ist alles Narcotin angeschossen; es wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist gereinigt.

Hat man das Opium, zur Darstellung von Morphin, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, so kann das Narcotin aus der Lösung durch Zusatz von Kochsalz gefällt werden. Der flockige Niederschlag wird in Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden ist, gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, und mit einem fixen Alkali gefällt.

Aus weingeistiger oder ätherischer Lösung krystallisirt das Narcotin in ziemlich großen, farblosen, glänzenden Prismen mit rhombischer Basis, seltener wird es in perlmutterglänzenden Schuppen erhalten. In fester Form hat es keinen Geschmack, die Lösungen schmecken intensiv bitter, reagiren aber nicht alkalisch. Es ist, nach Duflos, in heißem und in kaltem Wasser unlöslich. Von siedendem 85% Weingeist sind 20 Thle., von kaltem 100 Thle. zur Auflösung erforderlich. Aether nimmt bei Siedhitze $\frac{1}{50}$ seines Gewichts an Narcotin auf, wovon sich beim Erkalten $\frac{3}{4}$ Thle. wieder ausscheiden. Auch von flüchtigen und fetten Oelen wird es gelöst.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Narcotin mit gelber Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung braun. Wird der Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure zugesetzt, so entsteht eine blutrothe Lösung, deren Farbe auf Zusatz von etwas mehr Salpetersäure verschwindet. — Von concentrirter Salpetersäure wird das Narcotin ohne Färbung aufgenommen, beim Erwärmen färbt sich die Lösung gelb.

Narcotin wirkt weniger giftig als Morphin; 30 Gran sind jedoch hinreichend, um einen Hund ziemlich rasch zu tödten.

Vom Morphium unterscheidet sich das Narcotin hauptsächlich durch seine Unlöslichkeit in kaustischen Alkalien, durch Löslichkeit in Aether, und durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid. Die Lösungen der Nar-

¹⁾ Annal, de chim. XLV, p. 257.

²⁾ Annal, der Pharmac, VI, S. 35; XXVI, S. 27; XXIX, S. 60; L, S. 1 u. S. 29.

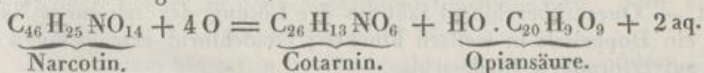
cotinsalze werden durch neutrales Eisenchlorid nicht gefärbt, Morphinumsalze erhalten dadurch eine tiefblaue Färbung.

Das Narcotin verliert bei 130° nicht an Gewicht, es schmilzt bei 170° und erstarrt wieder bei 130°. Erfolgt die Abkühlung langsam, so bilden sich deutliche Krystalle, bei rascher Abkühlung erstarrt es zu einer amorphen Masse. Wenige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wird es gelb. Bei 220° bläht es sich, unter Entwicklung von Ammoniakgas, stark auf; der Rückstand besteht aus Humopinsäure: $\text{HO} \cdot \text{C}_{40} \text{H}_{18} \text{O}_{13}$ (Bd. II, S. 917), dem eine noch nicht näher bekannte organische Base beigemengt ist. Mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre auf 200° erhitzt, löst es sich zu einer neutralen rothgelben, sehr bitter schmeckenden Flüssigkeit.

Verdünte Kalilösung wirkt bei Siedhitze nicht auf Narcotin ein; kochende concentrirte Lauge verwandelt es in eine öltartige Kaliverbindung. (s. Narcotinsäure). Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht, nach Wertheim¹⁾, eine flüchtige sauerstofffreie Base, vielleicht Aethylamin.

Chlorgas zersetzt das Narcotin unter Bildung von Chlorwasserstoff; die Zersetzung erfolgt rasch bei 100°. Man erhält eine gelbe Masse, die im Wasser aufquillt und sich theilweise löst. Der in Wasser unlösliche Theil wird von Weingeist aufgenommen. Beide Lösungen enthalten noch unzersetztes Narcotin.

Durch Oxydation mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, oder mit überschüssigem Platinchlorid (das Platinchlorid verwandelt sich dabei in Platinchlorür), zerfällt das Narcotin, unter Kohlensäure-Entwicklung in Cotarnin (s. d. im Supplem.) und in Opiansäure. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Kohlensäure von einem secundären Zersetzungsprocess herrührt. Nimmt man für die Opiansäure die Formel: $\text{HO} \cdot \text{C}_{20} \text{H}_9 \text{O}_9$, und für das Cotarnin die von Laurent vorgeschlagene Formel: $\text{C}_{26} \text{H}_{13} \text{NO}_6$ an, so lässt sich die Zersetzung sehr einfach durch folgende Gleichung erklären;



Nach Blyth soll bei Anwendung von weniger Platinchlorid, als zu dieser Zersetzung erforderlich ist, neben Opiansäure noch eine andere Base, des Narcogenin (s. d.), erhalten werden, doch erscheint die Existenz desselben noch zweifelhaft. — Nach Marchand kann durch Oxydation des Narcotins sogar eine dritte Base, Narcotein, entstehen, wenn Bleisuperoxyd mit einer Auflösung von schwefelsaurem Narcotin übergossen und bei Siedhitze tropfenweise mit Schwefelsäure vermischt wird. Die filtrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen das Narcotein als braune, höchst bitter schmeckende Masse, die sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether auflöst. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit schön rother Farbe, von Salpetersäure mit gelber Farbe gelöst. Durch fortgesetzte Behandlung mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure soll das Narcotein in Opiansäure übergehen.

Das Narcotin ist eine sehr schwache Base. Die Verbindungen desselben mit schwächeren Säuren werden schon durch Zusatz von

¹⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. LXXIII, S. 208; LXXXII, S. 311. Journ. f. pr. Chem. LIII, S. 431. Jahresh. v. Liebig u. Kopp. 1851, S. 469.

Wasser, unter Abscheidung von Narcotin, fast vollständig zersetzt. Auch durch basisch essigsaures Bleioxyd kann das Narcotin aus der essigsauren Lösung gefällt werden, wodurch es sich von allen übrigen Pflanzenbasen unterscheidet. Es bildet aber unter Umständen mit Säuren krystallisirbare Salze, die sich größtentheils in Wasser, Alkohol und Aether auflösen. Die Salzlösungen reagiren sauer und haben einen intensiv bitteren Geschmack; Gerbsäure erzeugt darin einen dickflockigen, weißen Niederschlag, kaustische, kohlensaure und zweifach kohlensaure Alkalien fällen das Narcotin in mikroskopischen, nadelförmigen Krystallen, die sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht auflösen.

Essigsaures Narcotin. Eine Auflösung von Narcotin in verdünnter Essigsäure zersetzt sich während des Abdampfens vollständig. Wird Narcotin in concentrirter Essigsäure bis zur Sättigung aufgelöst, und die Lösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdampft, so bilden sich allmählig Krystallnadeln, die sich in einer geringen Menge Wasser ohne Rückstand auflösen, durch mehr Wasser aber vollständig zersetzt werden.

Salzsaures Narcotin: $C_{46}H_{25}NO_{14}$, HCl, wird als syropförmige Masse erhalten, die sich nach längerem Aufbewahren an einem trockenen und warmen Orte in ein Krystallgewebe verwandelt, wenn man Salzsäure mit Narcotin sättigt und die Lösung in gelinder Wärme verdunstet. Es entsteht auch, wenn trockenes Salzsäuregas über Narcotin geleitet wird. Aus einer siedend gesättigten Lösung schießt es, nach Robiquet, in sehr regelmäßigen, schwach grünlich gefärbten Krystallen an.

Salzsaures Narcotin-Platinchlorid: $C_{46}H_{25}NO_{14}$, HCl + PtCl₂, scheidet sich beim Vermischen der Lösung des vorigen Salzes mit Platinchlorid in gelben Flocken, oder bei größerer Concentration als krystallinischer Niederschlag ab. Es wird sowohl durch anhaltendes Waschen, wie durch einen größeren Ueberschuss von Platinchlorid zersetzt. — Quecksilberchlorid fällt aus der Lösung des salzsauren Narcotins ein Doppelsalz in weissen Flocken; Goldchlorid erzeugt einen gelben pulverförmigen Niederschlag.

Schwefelsaures Narcotin wird erhalten durch Sättigen von verdünnter Schwefelsäure mit Narcotin, und Verdampfen der Lösung. Es bleibt als zähe, allmählig hart werdende Masse zurück, die sich in Wasser ohne Zersetzung auflöst. Str.

Narcotinsäure. Wird Narcotin längere Zeit mit einer sehr concentrirten Kalilösung gekocht, so bilden sich ölartige, in der Lauge niedersinkende Tropfen, die nach hinreichendem Kochen diese Form einige Tage beibehalten; später werden sie krystallinisch durch Abscheidung von Narcotin. Es wird dabei weder Kohlensäure gebildet, noch nimmt man Ammoniak-Entwicklung wahr. Wöhler¹⁾, der dies Verhalten des Narcotins beobachtete, nennt die ölartige Verbindung narcotinsaures Kali, Berzelius²⁾ betrachtet sie als eine Verbindung von Kali mit Narcotin, ähnlich dem Bleioxyd-Kali u. a. und nennt sie Narcotin-Kali. — Das narcotinsaure Kali ist in Wasser und Weingeist leicht

¹⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. L, S. 23.

²⁾ Berzelius' Lehrbuch d. Chem. 5. Aufl. V, S. 48.

löslich, die Lösungen sind gelb, und haben einen sehr bitteren Geschmack. Beim Kochen zersetzt sich die wässrige Lösung unter Abscheidung von Narcotin vollständig; sehr rasch erfolgt die Zersetzung auf Zusatz von Säuren. Selbst durch Kohlensäure und durch Salmiak wird Narcotin abgeschieden. Baryt- und Kalksalze werden vom narcotinsauren Kali nicht gefällt, in Silber- und Bleisalzen entstehen Niederschläge. Das narcotinsaure Bleioxyd ist in Weingeist löslich, und scheint aus 2 Aeq. Bleioxyd und 1 Aeq. Narcotin zu bestehen. *Str.*

Narcotische Stoffe heißen diejenigen Substanzen, welche eine betäubende Wirkung auf das Gehirn ausüben. Es gehören dazu mehrere Alkaloide, wie Morphin, Atropin, Hyoscyamin, Daturin, Coniin, Nicotin und die Pflanzen, woraus sie bereitet werden, ferner manche flüchtige, starkriechende Flüssigkeiten, wie Blausäure, Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w., die schon durch bloßes Einathmen wirken. *Wp.*

Nasenschleim ist das Absonderungsproduct der Schleimhaut der Nasenhöhle. Er unterscheidet sich nicht wesentlich von anderen Schleimarten; vergl. daher Artikel Schleim. *F.*

Nasenstein oder Nasenconcrement ist eine harte, grauweiße oder gelbgrün gefärbte Masse, welche aus eingetrocknetem Nasenschleim sich bildet. Dieselbe besteht aus Schleim und kohlensaurer nebst phosphorsaurer Kalkerde. Brandes fand eine solche Concretion bestehend aus 79,6 phosphorsaurer Kalkerde, 6,4 kohlensaurer Kalkerde und 14,0 thierischer Substanz, Kochsalz nebst Verlust. Römer erhielt 90 Proc. phosphorsaure Kalkerde, 5 Proc. kohlensaure Kalkerde, 5 Proc. thierischer Materie. Herberger untersuchte ein Concrement, welches 46 Proc. eingetrockneten Schleims und wenig feuerbeständige Salze enthielt. *F.*

Natrium, Natronium, Sodium, Natronmetall. Dieser einfache Körper gehört zu den sogenannten Leichtmetallen. Sein chemisches Zeichen ist Na, sein Atomgewicht = 287,2.

Das Natrium kommt in der Natur niemals rein vor, sondern immer nur in Verbindung mit anderen Elementen, namentlich mit Chlor und Sauerstoff. Das Chlornatrium findet sich in größter Menge im Meerwasser und in den Soolquellen aufgelöst; auf dem Lande bildet es hier und da sehr bedeutende Lager unter dem Namen Steinsalz. Als Natron, mit Sauerstoff verbunden, kommt das Natrium vor im salpetersauren Natron, gleichfalls Lager bildend, ferner im schwefelsauren und kohlensauren Natron, den so häufigen Bestandtheilen der Mineralquellen, als phosphorsaures Natron, das sich im thierischen Organismus findet, außerdem verbunden mit Kieselsäure und anderen elektronegativen Körpern in manchen Mineralien.

Das Natrium wurde 1807 zuerst von H. Davy dargestellt, indem er Natronhydrat der zersetzenden Einwirkung einer sehr kräftigen Volta'schen Säule unterwarf. Gay-Lussac und Thénard fanden später, dass es sich auch durch Einwirkung von metallischem Eisen auf Natronhydrat in der Glühhitze erhalten lasse. Gegenwärtig gewinnt man es aber durch heftiges Glühen von kohlensaurem Natron mit Kohle in eisernen Destillationsapparaten. Was die Einrichtung der Apparate, so wie die Ausführung der Reduction des Natriums betrifft, so kann

man füglich auf den Artikel Kalium verweisen, da in dieser Hinsicht zwischen beiden Metallen kein Unterschied stattfindet.

Als Vorsichtsmaßregel ist jedoch Folgendes zu bemerken: erstlich muss das angewendete kohlen saure Natron ganz frei von schwefelsaurem Natron seyn, weil das aus letzterem durch die reducirende Wirkung der Kohle sich bildende Schwefelnatrium das Eisen angreift und den Apparat zerstört. Ein solches reines kohlen saures Natron kann man sich nöthigenfalls durch Verkohlung von essigsauerm Natron darstellen. Zweitens darf das Gemisch von kohlen saurem Natron und Kohle nicht zu flüssig werden, weil es sonst spritzt und das zum Abzug der Natriumdämpfe bestimmte Rohr verstopft. Man verhütet dies dadurch, dass man das Verhältniss der Kohle erhöht. Nach Schödl er erhält man eine gute Beschickung, wenn man 1 Pfd. trocken es kohlen saures Natron mit $\frac{1}{4}$ Pfd. feinem Kohlenpulver mengt und dann noch $\frac{1}{2}$ Pfd. grobes Kohlenpulver hinzugefügt. Sie soll $4\frac{1}{2}$ Unze Natrium liefern. Nach Gmelin kann man auch 66 Unzen krystallisirt es kohlen saures Natron mit 6 Unzen feinem Kohlenpulver unter fleissigem Umrühren im eisernen Kessel zur Trockne bringen und der staubigen Masse 12 Unzen gröblich gestossene Kohle hinzufügen.

Das Natrium bildet nach der Reduction mehr oder weniger grosse Kugeln, welche sich dadurch vereinigen lassen, dass man sie unter heissem Steinöl durch starkes, nicht zu dichtes Leinen presst. Es ist silberweiss, stark glänzend. Sein specif. Gewicht ist nach H. Davy = 0,9348, nach Gay-Lussac und Thénard bei $+ 15^{\circ}$ = 0,97223. Es krystallisirt in Würfeln, und eine frische Schnittfläche desselben zeigt unter Terpentinöl eine krystallinische Textur. Bei $- 20^{\circ}$ ist das Natrium ziemlich hart, bei 0° sehr dehnbar; bei gewöhnlicher Temperatur hat es die Consistenz des Waxes; bei $+ 50^{\circ}$ ist es weich, bei $+ 90^{\circ}$ vollkommen flüssig. Nach Davy, Gay-Lussac und Thénard ist es weniger flüchtig als Kalium; Mitscherlich behauptet das Gegentheil. Die Verflüchtigung soll, nach Gay-Lussac und Thénard, durch einen geringen Gehalt an Kalium sehr befördert werden, deshalb empfehlen diese Chemiker bei ihrer Darstellungsmethode dem Natronhydrat etwas Kalihydrat hinzuzusetzen. Das Kalium wird nachher dadurch entfernt, dass man die reducirten Metalle, mit Terpentinöl bedeckt, der Luft aussetzt, wo dann das Kalium sich bald oxydirt und vom Terpentinöl aufgelöst wird, während das Natrium unverändert bleibt. In ganz trockener Luft oxydirt sich das Natrium, nach Bonsdorf, bei gewöhnlicher Temperatur nicht, an feuchter Luft geht es allmählig, unter gleichzeitiger Anziehung von Sauerstoff und Wasser, in Natronhydrat über, welches als Kruste das unveränderte Metall umschliesst. Beim Erhitzen in trockener Luft oder in Sauerstoffgas verbrennt es lebhaft zu Natron; doch bedarf es zum raschen Verbrennen einer viel stärkeren Hitze, als Kalium. In Wasser löst es sich bei abgehaltener Luft rasch unter starker Erhitzung und Entwicklung von Wasserstoffgas als Natronhydrat auf. Wirft man Natrium bei Luftzutritt auf Wasser, so rotirt es als eine glänzende, allmählig an Umfang abnehmende Kugel, unter steter Entwicklung von Wasserstoff, auf der Oberfläche desselben hin und her, bis es sich gänzlich als Natronhydrat aufgelöst hat. Zur Entzündung kommt es hierbei jedoch nicht, wie bei gleicher Behandlung des Kaliums; diese tritt aber ein, sobald das Wasser auf $+ 40^{\circ}$ erwärmt wird. Nächst dem Kalium hat das Natrium die grösste Ver-

wandschaft zum Sauerstoff; es reducirt daher die meisten oxydirten Körper, sowohl Säuren als Basen.

Wp.

Natrium, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Elementen.

Die qualitative Bestimmung des Natriums geschieht fast ausschließlich mit in Wasser löslichen Verbindungen desselben, und zwar auf die im Artikel »Natronsalze« angegebene Art. Unlösliche Verbindungen desselben, z. B. gewisse Silicate, unterwirft man einer vorläufigen Behandlung, wodurch sie aufgeschlossen werden.

Die quantitative Bestimmung des Natriums oder Natrons wird in der Weise ausgeführt, dass man ein in Wasser lösliches, leicht wasserfrei zu erhaltendes Salz desselben darstellt, dessen Zusammensetzung bekannt ist. Die Auflösung desselben dampft man in einer Porcellan- oder Platinschale zur Trockne ab und glüht den Rückstand im Platintiegel. Aus dem Gewicht des Geglühten wird dann das des Natriums berechnet. Es versteht sich, dass, wenn mit dem Natron zugleich andere Körper sich in Auflösung befinden, diese auf geeignete Weise abgeschieden werden müssen. Gewöhnlich wählt man zu dieser quantitativen Bestimmung das schwefelsaure Salz und führt solche Verbindungen des Natriums oder Natrons, welche flüchtige Säuren enthalten, in schwefelsaures Natron über, indem man sie mit Schwefelsäure erhitzt, wodurch der flüchtige Körper ausgeschieden wird. Kommt Natrium oder Natron in Verbindung mit organischen Substanzen vor, welche sich durch Behandlung mit Schwefelsäure nicht verflüchtigen lassen, so verkohlt man dieselben, zieht das gebildete kohlen saure Natron mit Wasser aus und verwandelt dieses in schwefelsaures Salz. Hierbei entsteht leicht ein Verlust, indem die entweichende Kohlensäure etwas von der Flüssigkeit mit fortreißt. Man verdünnt sie deshalb und setzt die Schwefelsäure in kleinen Portionen zu, indem man das Gefäß nach jedesmaligem Zusatz mit einem nach unten convexen Glase bedeckt. Es ist kaum zu vermeiden, dass man bei diesen Operationen einen Ueberschuss von Schwefelsäure anwendet. Derselbe wird dadurch entfernt, dass man über das eingetrocknete, im Platintiegel gelind geglühte schwefelsaure Salz ein auf einem kleinen Platinbleche liegendes Stückchen kohlen saures Ammoniak bringt und, nachdem der Tiegel mit seinem Deckel lose bedeckt worden, eine starke Glühhitze anwendet. Die völlige Entfernung der Schwefelsäure erkennt man daran, dass die geglühte Masse bei wiederholter Behandlung mit kohlen saurem Ammoniak nichts mehr an Gewicht verliert.

Man kann das Natrium auch als Chlornatrium oder als kohlen saures Natron bestimmen. Im ersteren Falle hat man zu berücksichtigen, dass das Chlornatrium beim Erhitzen verknistert, wodurch leicht ein Verlust entsteht, wenn das Gefäß nicht bedeckt wird. Auch darf das Chlornatrium nicht zu stark geglüht werden, weil es etwas flüchtig ist.

Das kohlen saure Salz wird einfach geglüht.

Was die Trennung des Natriums von anderen Elementen betrifft, so können hier nur die häufiger vorkommenden Fälle in Betracht gezogen werden. Namentlich kommt es darauf an, die Scheidung von anderen Metallen und Basen, nicht aber auch von gewissen elektronegativen Körpern anzugeben, da diese in den betreffenden Artikeln ihre Erledigung finden. Auch wird immer vorausgesetzt, dass man das Natrium mit den davon zu scheidenden Körpern bereits in Auflösung

habe. In diesem Falle geschieht die Trennung desselben von den durch Schwefelwasserstoff aus sauren und von Schwefelammonium aus neutralen Lösungen fällbaren Metallen durch diese beiden Körper, welche jene als Schwefelmetalle niederschlagen, während die Natriumverbindung in Auflösung bleibt. Vom Eisenoxyd und von der Thonerde kann man das Natron auch dadurch scheiden, dass man ersteres mit ätzendem, letztere mit kohlensaurem Ammoniak fällt. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann neben der Natronverbindung auch ein Ammoniaksalz, welches durch Abdampfen und Glühen entfernt werden muss. Waren die Basen an Schwefelsäure gebunden, so hat man schwefelsaures Ammoniak zu verflüchtigen. Dieses zersetzt sich theilweise, indem Ammoniak fortgeht und freie Schwefelsäure zurückbleibt. Letztere ist dann durch Behandlung des Glührückstandes mit kohlensaurem Ammoniak auf die oben angegebene Weise zu entfernen. Natürlich wird das Glühen auch dann nothwendig, wenn man ein Metall durch Schwefelammonium vom Natrium geschieden hat. Ein Ueberschuss des Schwefelammoniums wird zuvor durch Zusatz einer Säure zersetzt, der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt und dann erst das Abdampfen und Glühen vorgenommen.

Von Baryt und Strontian trennt man das Natron mittelst Schwefelsäure. Jene werden dadurch gefällt, dieses bleibt in Auflösung. Vor dem Filtriren lässt man die Flüssigkeit kurze Zeit digeriren, damit sich die Niederschläge gehörig absetzen und nicht mit durch's Filter gehen. Man kann auch die Erden durch kohlensaures Ammoniak fällen.

Von der Talkerde scheidet man das Natron durch oxalsaures Ammoniak, welches mit der ersteren einen unlöslichen Niederschlag giebt. Ist die Flüssigkeit sauer, so muss sie zuvor mit Ammoniak neutralisirt werden, weil der oxalsaure Kalk in freier Säure löslich ist.

Zur Trennung der Talkerde vom Natron giebt es mehrere Methoden. Nach Rose sucht man beide als Chlormetalle in Auflösung zu bringen, dampft die Flüssigkeit zur Trockne ab und glüht die Salze, unter Zusatz eines Stückchens kohlensauren Ammoniaks. Dies Glühen wird mehrere Male mit neuen Portionen kohlensauren Ammoniaks und unter jedesmaliger Befeuchtung der Salzmasse wiederholt, bis sie nicht mehr an Gewicht verliert. Das Chlormagnesium verwandelt sich hierbei zuletzt gänzlich in Talkerde, während das Chlornatrium unzersetzt bleibt. Man scheidet beide durch Wasser, welches Chlornatrium auflöst und Talkerde zurücklässt. Berzelius empfiehlt, die concentrirte Auflösung des Chlormagnesiums und Chlornatriums mit Quecksilberoxyd zu mischen und einzutrocknen. Das Chlormagnesium wird dadurch in Talkerde verwandelt, das Quecksilberoxyd aber in Quecksilberchlorid, welches sich mit Chlornatrium zu einem löslichen Doppelsalze verbindet. Man trennt dieses von der Talkerde durch Behandlung der trockenen Masse mit Wasser und Filtriren. Das Filtrat wird zur Trockne abgedampft und durch Glühen das Quecksilberchlorid verflüchtigt. Das Chlornatrium bleibt zurück. Liebig hat eine Scheidung mit Schwefelbaryum vorgeschlagen, welche sich auf die Schwerlöslichkeit des Schwefelmagnesiums in Wasser gründet. Dabei ist es gleichgiltig, an welche Säuren die Basen gebunden sind. Waren sie als schwefelsaure Salze in Auflösung, so enthält der Niederschlag schwefelsauren Baryt und Schwefelmagnesium, die Auflösung aber Schwefelnatrium und überschüssig

zugesetztes Schwefelbaryum. Man versetzt letztere mit Schwefelsäure und filtrirt den entstandenen schwefelsauren Baryt ab. Die Flüssigkeit wird zur Trockne gebracht und der Rückstand, welcher aus schwefelsaurem Natron besteht, wenn er überschüssige Schwefelsäure enthält, mit Anwendung von kohlensaurem Ammoniak geglüht. Chlornatrium und Chlormagnesium geben mit Schwefelbaryum Schwefelmagnesium als Niederschlag und in der Auflösung bleibt Chlornatrium, Chlorbaryum und überschüssig zugesetztes Schwefelbaryum. Die beiden letzten trennt man von dem erstern durch Schwefelsäure wie oben. Diese Methode ist deshalb nicht ganz genau, weil das Schwefelmagnesium in Wasser nicht völlig unlöslich, sondern nur schwer löslich ist. Heintz giebt endlich folgendes Verfahren an: die Auflösung des Natron- und Talkerde-Salzes wird mit überschüssigem Ammoniak und Salmiak versetzt. Letzterer muss nöthigenfalls in solcher Menge zugegeben werden, dass eine etwa entstandene Trübung der Flüssigkeit dadurch verschwindet. Man fällt hierauf die Talkerde durch phosphorsaures Ammoniak und wäscht den Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde mit ammoniakhaltigem Wasser. Aus der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit schlägt man die Phosphorsäure mit salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd in der Siedhitze nieder, entfernt den Ueberschuss des Bleisalzes aus der noch warmen Flüssigkeit durch ein Gemisch von ätzendem und kohlensaurem Ammoniak und filtrirt. Das Filtrat enthält jetzt das Natronsalz nebst Ammoniaksalzen. Letztere werden durch Abdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes entfernt.

Die Trennung des Natrons vom Ammoniak gründet sich auf die Flüchtigkeit aller Verbindungen des letztern.

Vom Kali wird das Natron auf folgende Art geschieden. Zunächst sucht man die beiden Basen in Chlorverbindungen zu verwandeln. Sind sie mit flüchtigen und schwachen Säuren verbunden, so geschieht dies leicht durch Zusatz von Salzsäure und Erhitzen; kommen sie aber mit stärkeren und nicht flüchtigen Säuren, z. B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, vor, so erreicht man seinen Zweck durch Fällung mit Chlorbaryum. Ein Ueberschuss des letztern wird durch kohlen-saures Ammoniak niedergeschlagen und die Flüssigkeit, welche nun Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium enthält, zur Entfernung des letztern abgedampft und geglüht. Erstere wägt man dann gemeinschaftlich und gießt eine Auflösung von Platinchlorid darauf, die hinreichend seyn würde, die Masse ganz in Natriumplatinchlorid zu verwandeln, wenn sie nichts Anderes als Chlornatrium enthielte, und bringt sie fast zur Trockne. Dann behandelt man sie mit Weingeist, welcher Natriumplatinchlorid auflöst und Kaliumplatinchlorid zurücklässt. Letzteres wird mit Weingeist ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Aus dem Gewicht berechnet man den Gehalt an Chlorkalium. Was dieser weniger beträgt, als die vorhin gemeinschaftlich gewogenen Chlormetalle, ist Chlornatrium. Will man sich mit der Berechnung des letzteren auf diese Weise nicht begnügen, so kann man auch die Auflösung des Natriumplatinchlorids durch Verdampfen von Weingeist befreien, alsdann wieder in Wasser auflösen und das Platin durch Schwefelwasserstoff abscheiden. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun nur noch Chlornatrium und Salzsäure. Sie wird abgedampft, der Rückstand geglüht und gewogen, wodurch sich die Menge des Chlornatriums ergibt.

Natriumamalgam s. Amalgame.

Natriumamid. Formel: $\text{Na} \cdot \text{NH}_2$. Diese dem Kaliumamid ganz analoge Verbindung entsteht, wenn Natrium über Quecksilber in trockenem Ammoniakgas erhitzt wird. Letzteres zersetzt sich hierbei, indem so viel Wasserstoffgas frei wird, als das angewandte Natrium aus Wasser entwickelt haben würde. Was vom Ammoniak nach dieser Ausscheidung des Wasserstoffs übrig bleibt, entsprechend der Formel NH_2 , wird vom Natrium absorbiert, welches dabei zuletzt schmilzt und sich in einem olivenfarbenen Körper, das Natriumamid, verwandelt. Dieses hat nach dem Erkalten einen krystallinischen Bruch und ist schwerer als Wasser, da es in Sassafrasöl untersinkt. Es leitet die Elektrizität nicht, brennt in Sauerstoffgas lebhaft; dabei entsteht Natronhydrat und Stickstoff wird frei. An feuchter Luft zerfließt das Natriumamid nach und nach und geht, unter Entwicklung von Ammoniak, in Natronhydrat über. Dieselbe Zersetzung findet statt, nur weit heftiger, wenn das Natriumamid in Wasser gebracht wird. *Wp.*

Natriumbromür, Bromnatrium, bromwasserstoffsaures Natron, Brometum natricum, Natrium bromatum, Natrum hydrobromicum. Formel: NaBr .

Dieses Salz findet sich in mehreren Soolen, z. B. in der von Kreuznach, Friedrichshall, Offenau, Ludwigshall, Rappenu und anderen. Auch soll es im Wasser des mittelländischen Meeres enthalten seyn. Zur Darstellung desselben neutralisirt man Bromwasserstoffsäure mit kohlensaurem Natron, oder zersetzt Eisenbromür mit kohlensaurem Natron in der Siedhitze. Man kann auch Brom in kaustischer Natronlauge auflösen und das zugleich mit dem Bromnatrium sich bildende bromsaure Natron entweder durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit zersetzen, oder indem man sie zur Trockne abdampft und den Rückstand so lange glüht, bis sich kein Sauerstoff mehr daraus entwickelt.

Das Bromnatrium ist dem Chlornatrium sehr ähnlich. Eine concentrirte Auflösung desselben in Wasser giebt bei $+ 30^\circ$ würfelförmige Krystalle, welche wasserfrei sind und mehr alkalisch als salzig schmecken. Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man schiefe rhombische Säulen mit 4 Aeq. Krystallwasser. Diese sind wasserhell, schmelzen beim Erhitzen und hinterlassen endlich wasserfreies Bromnatrium. Sie lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie luftbeständig.

Eine wässrige Auflösung von Bromnatrium löst noch mehr Brom, jedoch scheint es keine Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung zu geben, wenigstens nicht in fester Form. *Wp.*

Natriumchlorür, Chlornatrium, salzsaures Natron, Kochsalz, Seesalz. Formel: NaCl .

Das Natriumchlorür ist in der Natur außerordentlich verbreitet. Es kommt nicht nur in sehr mächtigen Lagern als Steinsalz vor, z. B. bei Wieliczka, sondern es macht auch die größte Menge der im Meerwasser und in den sogenannten Salzsoolen aufgelösten Salze aus. Außerdem findet es sich in sehr vielen thierischen Flüssigkeiten.

Ueber Gewinnung und Darstellung des Natriumchlorürs, vergl. d. Art. Kochsalz.

Das im Handel vorkommende Natriumchlorür ist nicht vollkommen rein, es enthält vielmehr häufig schwefelsaures Natron, schwefelsaure Magnesia, Chlorcalcium, Chlormagnesium und Verbindungen von Jod und Brom mit Natrium und Magnesium, wodurch sein Geschmack scharf und bitter wird. Auch veranlassen diese Salze, besonders Chlorcalcium und Chlormagnesium, dass das Natriumchlorür leicht Wasser anzieht. Um es rein darzustellen, schlägt man zuerst die Talkerde mit Kalkmilch nieder, entfernt dann die Schwefelsäure durch Chlorbaryum und kocht endlich das Filtrat mit kohlensaurem Natron oder Ammoniak, wodurch Kalk und Baryt gefällt werden. Oder man fällt erst mit Chlorbaryum die Schwefelsäure aus und zersetzt darnach die Erdsalze mit kohlensaurem Natron, dessen etwaiger Ueberschuss mit Salzsäure neutralisirt wird. Die Jod- und Brom-Verbindungen lassen sich nur durch Umkrystallisiren entfernen.

Das Natriumchlorür krystallisirt in durchscheinenden Würfeln und Octaedern, oder in hohlen quadratischen Pyramiden. Es enthält kein Krystallisationswasser, nur wenn es schnell krystallisirt, schließt es mechanisch etwas Wasser ein, welches beim Erhitzen der Krystalle ein Verknistern derselben veranlasst. Lässt man jedoch das Natriumchlorür aus einer gesättigten Lösung bei -10° krystallisiren, so nimmt es Krystallisationswasser auf, nach Fuchs 61,69 Proc. oder 6 Aeq., nach Mitscherlich aber nur 38,02 Proc. oder 4 Aeq., und bildet grofse, wasserhelle Säulen, die an der Luft schon nahe über -10° verwittern, über 0° zerfliefsen und ein aus kleinen Würfeln bestehendes Pulver hinterlassen. Bei der leisesten Berührung werden sie undurchsichtig und behalten dann auch über 0° ihre äufere Gestalt, während ihr Inneres aus Würfeln besteht.

Ehrenberg hat beobachtet, dass sich beim Verdunsten einer verdünnten Kochsalzlösung bei $+15^{\circ}$ auf einer Glasplatte zunächst grofse, platte, sechsseitige Tafeln der wasserhaltigen Verbindung bilden, die sich beim weiteren Eintrocknen langsam, zuweilen aber auch plötzlich in Würfel verwandeln.

Das Natriumchlorür schmeckt rein salzig. Beim Rothglühen schmilzt es und bildet beim Erkalten eine krystallinische Masse; in der Weifsglühhitze ist es flüchtig, doch weniger als Chlorkalium. Nach Fuchs bedarf ganz reines Natriumchlorür bei jeder Temperatur zwischen 0° und $+100^{\circ}$ 2,7 Thle. Wasser zur Lösung; nach Unger löst sich 1 Thl. desselben in 2,77 Thle. Wasser von $+0^{\circ}$ und in 2,56 Thle. kochendem. Die heifs gesättigte Lösung setzt jedoch nur beim Erkalten in offenen Gefäfsen Krystalle ab, nicht aber in verschlossenen. Fremde Salze befördern die Auflöslichkeit des Natriumchlorürs bedeutend, setzt man aber eine in der Kälte gesättigte Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium zu einer ebenfalls in der Kälte gesättigten Lösung von Natriumchlorür, so fällt ein Theil des letztern nieder. Concentrirte Salzsäure bewirkt gleichfalls einen Niederschlag.

In Weingeist ist das Natriumchlorür um so löslicher, je mehr Wasser derselbe enthält, in absolutem Alkohol ist es fast unlöslich. Durch Glühen mit Kalium wird das Natriumchlorür zersetzt; beim Schmelzen desselben mit Schwefel bildet sich etwas Schwefelnatrium. Die stärkeren Säuren, z. B. Schwefelsäure, entwickeln daraus schon bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure; Kleesäure bewirkt in höherer Temperatur nur theilweise eine Zersetzung, Essigsäure gar nicht. Beim

Glühen mit Kieselsäure findet eine Salzsäureentwicklung statt, wenn Wasserdampf zugehen ist. Schmilzt man Natriumchlorür mit eisenhaltigem Thon zusammen, so oxydirt sich das Natrium auf Kosten des Eisenoxyds zu Natron, welches sich mit der Thonerde und Kieselsäure verbindet, während das Eisen sich mit dem Chlor als Chloreisen verflüchtigt. Hierauf beruht die Anwendung des Natriumchlorürs zum Verglasen von Töpferwaare. Wenn nämlich der damit gefüllte Brennofen in voller Gluth ist, so wirft man Kochsalz hinein, welches sich verflüchtigt, auf dem Geschirr condensirt und, indem es sich mit der Masse desselben zersetzt, die Oberfläche mit einer Glasdecke bekleidet. Eine Auflösung von Natriumchlorür mit Bleioxyd digerirt, giebt Aetznatron und basisches Chlorblei. Wp.

Natriumcyanür, *Cyannatrium*, *Cyanetum natrium*, blausaures Natron, *Natrum hydrocyanicum*. Formel: NaCy oder NaC_2N .

Dieses Salz kann, wie das sehr ähnliche Cyankalium, auf verschiedene Weise bereitet werden. Die gewöhnlichste Darstellungsmethode ist folgende: Cyaneisennatrium wird gepulvert und entweder im Trockenschranke, oder durch gelindes Erhitzen auf einer Platte, völlig von Krystallwasser befreit. Dann glüht man dasselbe in einer gusseisernen oder schmiedeeisernen Flasche, deren Hals mit einem unter Wasser mündenden Gasleitungsrohre versehen ist, bis sich kein Stickstoff mehr entwickelt, eine Probe der geschmolzenen Masse beim Erkalten völlig weiß ist und mit Eisenchlorid keinen blauen Niederschlag, sondern eine braune Färbung giebt. Man behandelt hierauf den Inhalt des Apparats mit Wasser, filtrirt die Auflösung ab und bringt sie durch Abdampfen und Erkalten zum Krystallisiren. Vorausgesetzt, dass die Hitze nicht zu groß ist, bleibt bei dieser Operation das Cyannatrium unverändert, aber das Cyaneisen zerfällt in Stickstoff und Kohleneisen, welches letztere beim Filtriren der Auflösung zurückbleibt.

Um eine mögliche Zersetzung des Cyannatriums durch das Wasser zu vermeiden, kann man die geglühte Masse auch mit 60 procentigem Weingeist heiß ausziehen, bei dessen Erkalten das meiste Cyannatrium auskrystallisirt. Oder endlich lässt sich auch die Trennung des Cyannatriums vom Kohleneisen auf mechanischem Wege bewerkstelligen, indem man die geschmolzene Masse eine Zeit lang flüssig erhält, damit das Kohleneisen sich absetze, und sie dann erkalten lässt. Das reine Cyannatrium lässt sich darnach vom Kohleneisen abnehmen.

Will man das Cyan, welches auf diese Weise zerstört wird, nicht preisgeben, so verfährt man nach folgender Methode: man schmilzt gleiche Aequivalente trockenes Cyaneisennatrium und trockenes kohlen-saures Natron (3 Thle. des ersteren mit 1 Thl. des letzteren) bei Glühhitze in einem bedeckten Porcellantiegel, bis die Gasentwicklung nur noch schwach ist und eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe beim Erstarren rein weiß wird, gießt alsdann das gebildete Gemenge von Cyannatrium und cyansaurem Natron vom abgeschiedenen metallischen Eisen in eine zuvor erwärmte Porcellanschale ab, oder zieht es nach dem Erkalten mit Wasser oder Weingeist aus.

Die Verunreinigung mit cyansaurem Natron rührt daher, dass sich bei der ersten Wirkung des kohlen-sauren Natrons auf das Cyaneisen kohlen-saures Eisenoxydul bildet. Dieses zerfällt, wie wenn es für sich

allein erhitzt wird, in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Eisenoxydoxydul, welches letztere dann durch das schon gebildete Cyannatrium reducirt wird, wobei dieses theilweise in cyansaures Natron übergeht. Dieser Gehalt an cyansaurem Natron ist übrigens für die meisten Anwendungen des Cyannatriums von keinem Belang.

Weniger gebräuchlich als die angegebenen Darstellungsarten ist die Neutralisation von Blausäure mit Aetznatronlauge, sowie die Zersetzung einer wässerigen Lösung von Cyanquecksilber mit Einfach-Schwefelnatrium, oder von Cyanbaryum mit schwefelsaurem Natron. Im erstern Falle entsteht als Niederschlag Schwefelquecksilber, im letztern schwefelsaurer Baryt und in der Lösung bleibt Cyannatrium, welches durch Abdampfen gewonnen wird.

Das Cyannatrium hat in seinen Eigenschaften die größte Aehnlichkeit mit dem Cyankalium. Es schmilzt noch vor dem Rothglühen und krystallisirt beim Erkalten in Würfeln. Diese sind hygroskopisch und riechen, durch Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure, nach Blausäure. In Wasser ist das Cyannatrium leicht löslich; auch in Spiritus löst es sich, und zwar um so besser, je wasserhaltiger er ist. In 95procentigem Alkohol ist es unlöslich und wird dadurch aus der wässerigen Lösung gefällt. Diese reagirt stark alkalisch; ihr Geschmack ist gleichfalls alkalisch, zugleich aber auch bitter nach Blausäure. Bei gewöhnlicher Temperatur hält sie sich zwar, aber beim Kochen derselben unter Ausschuss der Luft entwickelt sich Ammoniak und ameisensaures Natron bleibt in der Flüssigkeit: $\text{NaC}_2\text{N} + 4\text{HO} = \text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{HO}_3 + \text{NH}_3$. Beim Kochen der Lösung unter Luftzutritt wird Blausäure frei und das Cyannatrium verwandelt sich mehrentheils in kohlensaures Natron. Wie das Cyankalium geht das Natriumcyanür leicht in cyansaures Natron über, wenn es mit verschiedenen Oxyden, z. B. Braunstein, arseniger Säure, Antimonoxyd, Zinnoxid, Bleioxyd, Eisenoxyd, Kupferoxyd u. s. w. zusammengeschmolzen wird. Es wirkt kräftig reducirend. Die meisten dieser Oxyde verlieren durch dasselbe allen Sauerstoff. Mehrere Metalle, z. B. Eisen, Zink, Nickel lösen sich in der wässerigen Auflösung des Cyannatriums bei abgeschlossener Luft, unter Entwicklung von Wasserstoff, auf, andere, z. B. Silber und Gold, nur bei Luftzutritt. Im letztern Falle wird eine dem sich auflösenden Metalle äquivalente Menge Natrium durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, dessen Cyan dafür an das Metall tritt. Wegen dieser Wirkung des Cyannatriums auf die Metalle darf man bei der Bereitung desselben die wässerige Lösung nicht lange mit dem reducirt Eisen in Berührung lassen; indem sich von Neuem Cyaneisennatrium bilden würde.

Mit Schwefel schmilzt das Cyannatrium zu Schwefelcyannatrium zusammen. Dieses bildet sich auch, wenn man verschiedene Schwefelmetalle, z. B. Schwefelantimon, damit erhitzt, wobei die Metalle regulinisch abgeschieden werden.

Das Cyannatrium kann auf verschiedene Weise verunreinigt seyn, was zum Theil von schlechter Aufbewahrung, zum Theil von fehlerhafter Darstellung herrührt. Zu diesen Verunreinigungen gehört kohlensaures Natron. Dieses bleibt bei der Auflösung des Cyannatriums in Spiritus zurück.

Einen Gehalt an Cyaneisennatrium erkennt man daran, dass die Lösung des Salzes, mit ein wenig reinem Eisenoxydsalz, dann mit Salzsäure gemischt, Berlinerblau giebt. Cyansaures Natron, welches nach der zwei-

ten Bereitungsart immer darin seyn muss, verräth sich dadurch, dass der in kochendem Weingeist von 36° Baumé lösliche Theil des Cyannatriums mit Säuren Kohlensäure entwickelt; ameisensaures Natron giebt Veranlassung, dass sich das Cyannatrium beim Glühen schwärzt. Wp.

Natriumeisencyanid } s. Ferrid- u. Ferrocyannatrium.
Natriumeisencyanür }

Natriumfluorür, Fluornatrium, flusssaures oder fluorwasserstoffsäures Natron, *fluoretum natricum*, *Natron hydrofluoricum*. Formel: NaF. Man kann dieses Salz auf zweierlei Weise darstellen, entweder durch Neutralisiren von Fluorwasserstoffsäure mit kohlen-saurem Natron oder durch Erhitzen eines Gemenges von 10 Thln. Kieselfluornatrium mit 11,2 Thln. wasserfreiem kohlen-saurem Natron, welches mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt ist. Unter Entwicklung von Kohlensäure erstarrt die Masse zu einem Klumpen, welcher nach dem Erkalten zerrieben und nun nochmals mit einer größern Menge Wasser ausgekocht werden muss. Wenn man gleich anfangs viel Wasser anwendete, so würde die Kieselsäure sich gallertartig abscheiden und durch Wiederauflösen in der heißen Flüssigkeit das Salz verunreinigen. Die filtrirte Auflösung muss hierauf in Metallgefäßen abgedampft werden, weil Glas davon angegriffen wird. Bei einer gewissen Concentration fängt sie an zu opalisiren, indem sich noch etwas Kieselsäure ausscheidet. Man bringt nun das Salz völlig zur Trockne und glüht den Rückstand, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Durch Wiederauflösen und Abdampfen in gelinder Wärme bekommt man endlich cubische Krystalle, wenn das Salz völlig rein ist, oder Octaëder bei einem Ueberschuss von kohlen-saurem Natron, oder auch wohl opalisirende Rhomboëder, welche durch Umkrystallisiren von etwas Kieselsäure befreit werden müssen und dann in Würfel übergehen.

Das Natriumfluorür löst sich in 25 Thln. kaltem Wasser. Die Anflösung geht aber sehr langsam vor sich und das Salz muss zuvor fein zerrieben seyn. In heißem Wasser ist es um nichts auflöslicher, weshalb eine kochendheiße Lösung beim Erkalten keine Krystalle absetzt. Eine Auflösung, welche bis zum Erscheinen einer Salzhaut abgedampft worden ist, enthält 1 Thl. Salz auf 23 Thle. Wasser. Alkohol nimmt von Fluornatrium nur eine Spur auf. Es ist schwerer schmelzbar, als Glas. Kieselsäure befördert die Schmelzbarkeit, ohne das Salz zu zersetzen.

Saures Natriumfluorür = NaF + HF entsteht beim Uebersättigen des neutralen Salzes mit Fluorwasserstoffsäure. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, viel leichter dagegen in kochendem. Aus einer kochend gesättigten Lösung scheidet es sich größtentheils in feinen Krystallen ab. Beim freiwilligen Verdunsten erhält man es in Rhomboëdern, welche beim Erhitzen Fluorwasserstoffsäure verlieren und, ohne Veränderung ihrer Gestalt, opak werden. Wp.

Natriumjodür, Jodnatrium, jodwasserstoffsäures Natron, *Jodetum natricum*, *Natrium jodatam*, *Natrum hydriodicum*. Formel: NaI.

Dieses Salz findet sich in der Mutterlauge, welche bei Bereitung

der Soda aus Varec oder Kelp zurückbleibt, nach Herberger auch in der aus dem Badeschwamm dargestellten Schwammkohle, sowie in mehreren Mineralwässern, z. B. denen von Kreuznach, Friedrichshall und Offenau. Zur Darstellung desselben giebt es mehrere Wege; man neutralisirt Jodwasserstoffsäure mit kohlenurem Natron, oder zersetzt Eisenjodür oder Eisensesquijodid im Kochen mit kohlenurem Natron; ferner kann man Jod in Aetznatronlauge bis zur braunen Färbung derselben lösen und Schwefelwasserstoffgas hindurch leiten, wodurch einestheils das in der Flüssigkeit befindliche jodsaure Natron, unter Abscheidung von Schwefel, reducirt, andertheils Jodwasserstoffsäure gebildet wird, die nach dem Filtriren mit kohlenurem Natron zu neutralisiren ist; ebenso gelingt die Darstellung durch Zersetzung von Jodbaryum mit kohlenurem Natron oder endlich durch Auflösen von soviel Jod in Aetznatronlauge, bis sie anfängt, braun zu werden, und Glühen der eingetrockneten Salzmasse entweder für sich, oder mit einem Zusatz von Kohle (vergl. d. Art. Kaliumjodür).

Was die letzte Methode betrifft, so muss man berücksichtigen, dass jodsaures Natron beim gelinden Glühen, wenn kein freies Natron vorhanden ist, unter gleichzeitiger Entwicklung von Sauerstoff und Jod in eine Verbindung übergeht, welche der Formel: $2\text{NaO} \cdot \text{IO}$ entspricht. Diese löst sich schwierig in kaltem Wasser. Die Lösung bläut rothes Lackmuspapier und bleicht es darauf. Von kochendem Wasser wird sie leicht aufgelöst, zugleich aber auch in Jodnatrium, Natron und jodsaures Natron zersetzt, welches letztere sich durch Alkohol ausfällen lässt. $3(2\text{NaO} \cdot \text{IO}) = 3\text{NaO} + 2\text{NaI} + \text{NaO} \cdot \text{IO}_5$.

Da sich nun bei der Auflösung von Jod in Natronlauge immer neben Jodnatrium jodsaures Natron bildet, so wird man beim Glühen der eingetrockneten Salzmasse die obengenannte Verbindung erhalten, welche bei Behandlung des Glührückstandes mit Wasser in die eben erwähnten Körper zerfällt, folglich eine alkalisch reagirende und jodsaures Natron enthaltende Flüssigkeit liefert. Man kann daher auf diesem Wege nur dann reines Jodnatrium erhalten, wenn man die Auflösung der geglühten Masse einestheils mit Jodwasserstoffsäure neutralisirt, andertheils das darin enthaltene jodsaure Natron mit Schwefelwasserstoffgas reducirt, oder, was dasselbe ist, indem man etwas Jod darin auflöst und Schwefelwasserstoff hindurchleitet, bis Entfärbung eingetreten ist. — Auch das Glühen der trockenen Salzmasse mit Kohle hat seine Nachteile, da Jodnatrium, wenn es längere Zeit unter freiem Luftzutritt mit Kohle geglüht wird, sich grofsentheils in kohlenures Natron verwandelt.

Das Jodnatrium krystallisirt bei $+40 - 50^\circ$ in wasserfreien Würfeln, dem Kochsalz ähnlich. Die Krystalle schmelzen schwieriger und sind weniger flüchtig als Jodkalium. Beim Erkalten gestehen sie zu einer perlgänzenden, strahligen Masse. Beim Schmelzen unter Luftzutritt wird etwas Natrium oxydirt und eine entsprechende Menge Jod frei. Auch bei Aufbewahrung in lufthaltigen Gefäfsen färben sie sich durch frei gewordenes Jod rosenroth. An feuchter Luft zerfließt das Jodnatrium. 100 Thle. Wasser von $+14^\circ$ lösen 173 Thle. davon auf. Auch in Alkohol ist es löslich.

Bei gewöhnlicher Temperatur schieft das Jodnatrium in wasserhellen, grofsen, gestreiften, sechsseitigen Tafeln an, welche 20 bis 23 Proc. Wasser enthalten. Diese schmelzen in gelinder Wärme; beim Erhitzen werden sie wasserfrei. Uebrigens sind sie weniger der Zer-

setzung unterworfen, als das wasserfreie Salz. An feuchter Luft zerfließen, an trockener verwittern sie und lösen sich in 0,6 Thln. kaltem Wasser; auch in mäfsig starkem Alkohol sind sie löslich.

Das Natriumjodür geht mit jodsaurem Natron mehrere Verbindungen ein. Nach Mitscherlich erhält man eine solche, der Formel: $\text{NaI} + \text{NaO} \cdot \text{IO}_3 + 20\text{HO}$ entsprechend, durch freiwilliges Verdunsten einer Auflösung von Jod in Natronlauge, welche keinen Ueberschuss davon enthält, bei einer Temperatur von $+15^\circ$. Sie schieft in sechsseitigen Prismen an. Von kaltem Wasser wird sie aufgelöst; heifses Wasser und Alkohol bewirken eine Zersetzung in jodsaures Natron und Jodnatrium. Jodsaures Natron, welches sich bei $+5^\circ$ gebildet hat, geht ebenfalls in diese Verbindung über, wenn man es mit einer concentrirten Auflösung von Jodnatrium übergießt und bei $+15^\circ$ einige Zeit stehen lässt. Penny erhielt unter ganz ähnlichen Umständen eine andere Verbindung, deren Zusammensetzung sich durch die Formel: $3\text{NaI} + 2(\text{NaO} \cdot \text{IO}_3) + 38\text{HO}$ ausdrücken liefs. Anfangs hatte sich jodsaures Natron ausgeschieden, welches aber allmählig in das neue Salz überging. Diese Verbindung war weifs, geruchlos, von scharfem, salzigem Geschmack. Sie löste sich in kaltem und heifsem Wasser; Alkohol schied jodsaures Natron daraus ab.

Eine wässerige Lösung von Jodnatrium kann noch mehr Jod aufnehmen und färbt sich dadurch braun; in fester Form kennt man jedoch keine Verbindung des Jods mit Natrium, die mehr als 1 Aeq. des ersteren auf 1 Aeq. des letzteren enthielte. *Wp.*

Natriumlegirungen. Drei Maafs Arsenpulver vereinigen sich noch vor dem Glühen mit 1 Maafs Natrium unter schwacher Luftentwicklung zu einer spröden, feinkörnigen Masse, welche sich an der Luft schnell oxydirt und von Wasser, unter Bildung von Arsenwasserstoffgas und Wasserstoffarsen, zersetzt wird. Eine erdige, kastanienbraune Verbindung, welche sich gegen Sauerstoff und Wasser ebenso verhält, bekommt man aus 2 Maafs Natrium und 1 Maafs Arsenik. Dieselbe entsteht beim Erhitzen von Natrium in Arsenwasserstoffgas.

Antimon verbindet sich mit Natrium unter Feuererscheinung bei einer Temperatur, die etwas über dem Schmelzpunkte des ersteren liegt. Eine Legirung, dargestellt aus 4 Maafs Antimonpulver und 1 Maafs Natrium, ist sehr spröde und auf dem Bruche dem Glockengut ähnlich. Sie zersetzt sich schnell an der Luft und braust mit Wasser und verdünnten Säuren stark auf. Durch heftiges und anhaltendes Glühen von gleichen Theilen Antimon und ameisensaurem Natron in einem bedeckten Tiegel oder von Antimon mit Natronseife, oder endlich von 8 Thln. Antimon mit 4 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. Kohle erhält man gleichfalls Legirungen des Natriums mit Antimon. Die erstere ist pyrophorisch.

4 Maafs Zinkfeile und 1 Maafs Natrium verbinden sich erst bei dunkler Glühhitze zu einer bläulich grauen, spröden, faserigen Legirung, die sich an der Luft langsam oxydirt, von Wasser langsam, von verdünnten Säuren aber rasch, unter Wasserstoffentwicklung, zersetzt wird. Wismuth, in demselben Verhältnisse mit Natrium erhitzt, giebt eine gelbgraue, spröde, feinkörnige Masse. Zinn vereinigt sich mit Natrium, unter Luftentwicklung, zu einer weifsen, spröden, feinkörnigen, Blei zu einer blaugrauen, wenig dehnbaren Legirung, welche durch ein grö-

fseres Verhältniss von Natrium spröder wird. Diese Legirungen kann man auch durch Glühen von verkohlter Natronseife mit den entsprechenden Metallen gewinnen. Ihr Verhalten an der Luft, gegen Wasser und verdünnte Säuren, ist gleich dem der Zinklegirung.

Mit Platin geht das Natrium beim Erhitzen leicht eine Verbindung ein, mit Quecksilber vereinigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Zischen und starker Feuerentwicklung, wenn man die beiden Metalle in einem trockenen, mit Deckel versehenen Mörser zusammenreibt. Das Amalgam hat die Farbe des Quecksilbers. Bei 30 Thln. Quecksilber auf 1 Thl. Natrium ist es fest, zeigt blättrigen Bruch und lässt sich feilen, bei 40 Thln. Quecksilber ist es zwar noch fest, lässt sich aber nicht mehr feilen, bei 60 Thln. ist es breiartig, bei 64 Thln. krystallisirt es undeutlich, bei 80 Thln. ist es bei $+ 21^{\circ}$ breiartig, bei 86 Thln. bildet es eine Masse, die einzelne, kleine, körnige Krystalle enthält, bei 100 Thln. ist es dickflüssig und besteht aus einem festen und flüssigen Theile, bei 128 Thln. ist es völlig flüssig.

Ein Natriumamalgam erhält man auch im Kreise der Volta'schen Säule, wenn man Quecksilber in einer Schale mit concentrirter Natronlauge übergießt und dann das Quecksilber mit dem negativen, das Natron mit dem positiven Poldrahte in Verbindung setzt.

Diese verschiedenen Amalgame verlieren ihr Quecksilber schon vor dem Glühen. An feuchter Luft und im Wasser zersetzen sie sich, unter Wasserstoffentwicklung, in Quecksilber und Natron; verdünnte Säuren bewirken dasselbe. Mit feuchten Ammoniaksalzen giebt das Natriumamalgam Ammoniumamalgam und ein entsprechendes Natronsalz. Mit Baryt-, Strontian- und Metall-Salzen zersetzt es sich bei Gegenwart von etwas Wasser in ein Natronsalz, welches die Säure dieser Salze enthält, und in eine Verbindung des Quecksilbers mit Baryum, Strontium etc. Eisen und Platin werden davon amalgamirt.

Wp.

Natriumoxyd, }
Natriumoxydhydrat } s. d. Art. Natron.

Natriumsuboxyd, *Suboxydum natricum*. Wahrscheinliche Formel: Na_2O .

Diese niedrigste Oxydationsstufe des Natriums entsteht durch Erhitzung von Natrium in Luft, die nicht Sauerstoff genug enthält, um das höhere Oxyd hervorzubringen.

Das Natriumsuboxyd bildet eine graue, nicht metallglänzende, brüchige Masse, welche Wasser zersetzt und brennbarer ist als Natrium.

Wp.

Natriumsulphhydrat, *Sulphhydras natricus*, Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, Hydrothion-Schwefelnatrium. Formel: NaS.HS .

Dieses Schwefelsalz kann sowohl auf trockenem, als nassem Wege bereitet werden. Erhitzt man Natrium in überschüssigem Schwefelwasserstoff, so zersetzt es einen Theil desselben unter lebhafter Feuererscheinung, indem Schwefelnatrium gebildet und Wasserstoffgas abgeschieden wird. Das erstere absobirt dann von unzersetztem Schwefelwasserstoffgas noch so viel, dass der Schwefel in beiden gleich ist. Leichter erhält man das Natriumsulphhydrat auf folgende Art: Man leitet über wasserfreies kohlensaures Natron, welches sich in einer Tubulat-

retorte befindet, einen Strom von Schwefelwasserstoff, bis alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, und erhitzt dann das Salz zum Glühen. Den Gasstrom unterhält man so lange, bis alles kohlen saure Natron zer setzt ist, was man daran erkennt, dass sich kein Wasser mehr bildet. Darauf lässt man das Salz in dem Gase erkalten.

Auf nassem Wege stellt man das Schwefelsalz folgendermaassen dar: Schwefelwasserstoffgas wird in reine Aetznatronlauge eingeleitet, welche sich in einer Tubulatretorte befindet, woraus zuvor alle atmosphärische Luft durch Wasserstoff ausgetrieben worden ist. Man lässt das Gas so lange zuströmen, als es absorbirt wird. Nun ersetzt man den Schwefelwasserstoff wieder mit reinem Wasserstoffgase und dampft, während dieses durch den Apparat geht, die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke ein, worauf man sie in der verstopften, mit dem Gase gefüllten Retorte erkalten lässt. Bei völligem Luftausschluss ist sie ganz ungefärbt, hat aber die Luft Zutritt gehabt, so hat sie von einem Gehalte an einer höheren Schwefelungsstufe des Natriums eine blassgelbe Farbe. Sie liefert nach einiger Zeit farblose Krystalle von Natriumsulfhydrat. Diese zerfliessen an der Luft und sind auch in Alkohol löslich. Die Auflösung in Wasser schmeckt zugleich scharf, alkalisch und bitter und färbt die meisten Körper vorübergehend grün. Säuren und gepulverte elektronegative Schwefelmetalle entwickeln daraus Schwefelwasserstoffgas, jene doppelt so viel als diese. Kocht man die Auflösung für sich oder mit gepulvertem Schwefel, so wird gleichfalls Schwefelwasserstoffgas frei. Im ersteren Falle bildet sich Einfach-Schwefelnatrium, im zweiten eine höhere Schwefelungsstufe des Natriums. Wp.

Natriumsulfocyanür, Schwefelcyanatrium, Rhodannatrium (Berzelius), schwefelblausaures Natron.
Formel: $\text{Na} \cdot \text{C}_2\text{NS}_2$.

Dieses Salz lässt sich darstellen durch Neutralisation von Schwefelblausäure mit kohlen saurem Natron, sowie durch Auflösen von Schwefel in einer Lösung von Cyanatrium, im Verhältniss von 2 Aeq. des erstern zu 1 Aeq. des letztern. Endlich kann man es auch in derselben Weise darstellen, wie man gewöhnlich das Schwefelcyankalium bereitet. Man schmilzt nämlich ein inniges Gemenge von 2 Thln. Cyaneisennatrium mit 1 Thl. Schwefel in einem Glaskolben oder bedeckten Porcellantiegel bei gelinder Hitze so lange, bis die Masse ruhig fließt und eine Probe derselben, in Wasser gelöst, mit Eisenoxydsalzen kein Berlinerblau mehr giebt, sondern eine blutrothe Färbung hervorruft. Nach dem Erkalten pulvert man die schwarze Masse und zieht sie mit Wasser aus. Die Auflösung ist anfangs farblos, wird aber an der Luft bald roth, indem das darin neben Schwefelcyanatrium enthaltene Eisen sulfocyanür in Sulfocyanid übergeht. Noch ehe diese Veränderung vorgegangen ist, versetzt man die Lösung mit kohlen saurem Natron, so lange dadurch ein Niederschlag entsteht, filtrirt und dampft bis auf ein geringes Volumen ab. Die rückständige Flüssigkeit wird mit Alkohol vermischt und der dadurch entstehende Niederschlag abfiltrirt. Bei längerem Stehen des Filtrats bildet sich zuweilen nochmals ein Absatz. Dieser wird gleichfalls abfiltrirt und die Flüssigkeit dann durch Abdampfen des Alkohols zur Krystallisation gebracht.

Der Vorgang hierbei ist dieser: Beim Erhitzen des Gemenges von Cyaneisennatrium mit Schwefel vereinigt sich der letztere sowohl mit

dem Cyannatrium, als mit dem Cyaneisen und giebt damit in Wasser lösliche Verbindungen. Das Eisensulfocyanür hat indess nur wenig Bestand, es zerfällt zum Theil in Schwefeleisen, Schwefelkohlenstoff und Mellan, welches letztere einen Theil schon gebildeten Schwefelcyannatriums zersetzt, wodurch Mellannatrium entsteht. Das nicht zersetzte, und bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit in Auflösung gegangene Eisensulfocyanür wird durch das kohlen-saure Natron zerlegt, wobei auf der einen Seite kohlen-saures Eisenoxydul, auf der andern eine neue Portion Schwefelcyannatrium entsteht. In der Flüssigkeit kann nun noch etwas überschüssig zugesetztes kohlen-saures Natron oder Cyaneisennatrium enthalten seyn, welches der Einwirkung des Schwefels entgangen war. Diese werden durch den Alkohol abgeschieden. Das Mellannatrium, wenn es vorhanden ist, krystallisirt aus der alkoholischen Flüssigkeit später aus; nach der Destillation des Alkohols schieft endlich das Schwefelcyannatrium an.

Noch einfacher ist die Bereitung des Schwefelcyannatriums, wenn man 1 Aeq. wasserfreies Cyaneisennatrium, 1 Aeq. trockenes kohlen-saures Natron und 8 Aeq. Schwefel unter Abschluss der Luft zusammen schmilzt und gelinde glüht. Die geschmolzene Masse wird darnach mit Weingeist ausgezogen und filtrirt. Auf dem Filter bleibt Schwefeleisen und schwefelsaures Natron, das Filtrat liefert Krystalle von reinem Schwefelcyannatrium.

Hierbei entsteht zuerst Schwefelcyannatrium und Schwefelcyaneisen durch Verbindung eines Antheils Schwefel mit den Bestandtheilen des Cyaneisennatriums; ferner bildet sich durch Wechselwirkung zwischen dem Schwefel und dem kohlen-sauren Natron Schwefelnatrium und unterschwelligsaures Natron, welches letztere beim Glühen in schwefelsaures Natron übergeht; endlich zersetzt das Schwefelnatrium das Eisensulfocyanür, wobei Schwefeleisen und Natriumsulfocyanür entstehen.

Das Natriumsulfocyanür ist ein sehr zerfließliches Salz. Es löst sich leicht in Wasser und schieft aus dieser Lösung, beim Abdampfen unter der Glocke über Schwefelsäure, langsam in rhombischen Tafeln an. Auch in Alkohol ist es löslich und krystallisirt daraus leichter, als aus Wasser. An der Luft erhitzt, zeigt das Schwefelcyannatrium zuweilen ein Erglühen. Mit mälsig concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt es anfangs, unter Absatz gelber Flocken, Blausäure und Schwefelblausäure, darauf schwellige Säure, Schwefelkohlenstoff und Cyangas; zuletzt bleibt schwefelsaures Natron. Wp.

Natriumsulfuret. Schwefelnatrium. Das Natrium verbindet sich mit Schwefel wahrscheinlich in eben so vielen Verhältnissen, wie das Kalium; genauer bekannt ist indess nur das Einfach-Schwefelnatrium oder Monosulfuret, dessen Formel: NaS .

Dieses Monosulfuret lässt sich auf nassem und trockenem Wege darstellen. Im erstern Falle verfährt man folgendermaassen: eine beliebige Menge Aetznatronlauge wird in zwei gleiche Theile getheilt. In die eine Hälfte leitet man bis zur vollen Sättigung Schwefelwasserstoffgas. Ein Ueberschuss des Gases wird durch Aufkochen der Flüssigkeit in einer Retorte ausgetrieben, durch welche man während dessen Wasserstoffgas leitet. Alsdann fügt man die andere Hälfte der Natronlauge hinzu und concentrirt durch Abdampfen in einer Retorte. Wenn dies

hinlänglich geschehen ist, schießt das Schwefelnatrium in wasserhaltigen Krystallen an.

Das Natron wird hierbei durch das Schwefelwasserstoffgas zuerst in Schwefelnatrium verwandelt, welches dann noch einmal so viel Schwefelwasserstoff aufnimmt und damit wasserstoffschwelliges Schwefelnatrium bildet. Kommt die andere Hälfte des Natrons hinzu, so tritt abermals eine Wechselwirkung zwischen diesem und dem Schwefelwasserstoff ein, in Folge dessen Wasser und Schwefelnatrium entstehen.

Auf trockenem Wege erhält man das Einfach-Schwefelnatrium durch Glühen von wasserfreiem schwefelsauren Natron mit Kohle oder indem man Schwefelwasserstoffgas über grobzerstossenes Natronhydrat leitet. Im ersten Falle nimmt die Kohle den Sauerstoff, sowohl der Base, als der Säure hinweg, doch soll, nach Gay-Lussac, stets eine kleine Menge Natron unreducirt bleiben, so dass das Schwefelnatrium etwas mehr als 1 Aeq. Schwefel enthält. Im zweiten Falle bildet sich Wasser unter Wärmeentwicklung, die bis 100° steigt, wodurch das gebildete Wasser nebst dem des Natronhydrats zum Theil verflüchtigt wird.

Das auf nassem Wege bereitete wasserhaltige Schwefelnatrium krystallisirt in rechtwinkligen, vierseitigen Prismen mit vierseitiger Zuspitzung. In einer Retorte erhitzt, schmelzen die Krystalle in ihrem Krystallwasser, und nach dem Entweichen desselben bleibt Schwefelnatrium als eine weiße Masse zurück. Beim Glühen greift es das Glas an; dabei oxydirt sich etwas Natrium und das übrige Schwefelnatrium verwandelt sich zum Theil in Zweifach-Schwefelnatrium, welches gelblich ist. An der Luft werden die Krystalle des Schwefelnatriums oberflächlich feucht, oxydiren sich aber zugleich so rasch zu unterschwefligsaurem Natron, dass sie nicht völlig zerfließen. In Wasser sind sie leicht löslich. Die Auflösung ist farblos, bläut rothes Lackmuspapier und schmeckt alkalisch, zugleich hepatisch. In Alkohol sind die Krystalle zwar auch löslich, doch viel weniger, als in Wasser, so dass eine concentrirte wässrige Lösung, durch Alkohol erst niedergeschlagen, durch einen Ueberschuss desselben aber wieder aufgelöst wird. Eine wässrige Auflösung des Schwefelnatriums entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff, ohne Abscheidung von Schwefel.

Das durch Glühen von Kohle mit schwefelsaurem Natron bereitete Schwefelnatrium bildet eine fleischrothe, durchscheinende Masse, welche in der Glühhitze flüchtig ist. An der Luft erhitzt, verwandelt es sich allmählig in schwefelsaures Natron; von Wasser wird es unter Temperaturerhöhung aufgelöst.

Wenn man gleiche Theile trockenes kohlen-saures Natron und Schwefel zusammen glüht, so erhält man eine Masse, welche sich, nach Vauquelin, als ein Gemenge von Vierfach-Schwefelnatrium mit schwefelsaurem Natron betrachten lässt. Letzteres bleibt bei der Behandlung mit Alkohol zurück, das Vierfach-Schwefelnatrium aber krystallisirt theils in gelben, büschelförmig gruppirten Nadeln, theils in Würfeln von gleicher Farbe. Die Auflösung dieser Krystalle, sowie aller höheren Schwefelungsstufen des Natriums in Wasser ist gelb. Wp.

Natriumsuperoxyd, *Superoxydum* s. *Hyperoxydum natricum*.
Formel: Na_2O_3 oder, nach Millon, NaO_2 . Es entsteht, wie die analoge Verbindung des Kaliums, wenn Natrium in einer hinreichenden Menge

trockenen Sauerstoffgases oder atmosphärischer Luft auf einer Scheibe von Silber oder geschmolzenem Chlornatrium erhitzt wird; desgleichen beim Glühen von Natron oder Natronhydrat, in Berührung mit Luft, oder Sauerstoffgas, oder endlich beim Glühen des salpetersauren Natrons.

Das Natriumsuperoxyd bildet eine schmutzig grünlich-gelbe Masse, welche die Elektrizität nicht leitet und schwerer schmelzbar ist, als Natronhydrat oder Kaliumsuperoxyd. Von Wasser und Kohlensäure wird es, unter Entwicklung von Sauerstoff, in Natronhydrat und kohlen-saures Natron verwandelt. Kohle und Zinn oxydiren sich beim Erhitzen auf Kosten desselben ohne, Phosphor mit Feuererscheinung. In schwefligsaurem Gase erhitzt, giebt es Schwefelnatrium und schwefelsaures Natron.

Wp.

Natriumtelluriet, Tellurnatrium. Das Natrium verhält sich zum Tellur ähnlich wie das Kalium. (Vergl. d. Art. Kalium-telluriet.)

Wp.

Natrocalcit s. Gay-Lüssit.

Natrolith oder Natron-Mesotyp ist ein Mesotyp (s. d.) von der Formel $\text{NaO} \cdot \text{SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3 + 2\text{HO}$. Th. s.

Natron, Natrum, Natriumoxyd, Soda, ätzendes oder kaustisches Natron, Mineral-Alkali, mineralisches Laugensalz, *Oxydum natricum*, *Soude*. Formel: NaO . Mischungsgewicht 387,2.

Dieses basische Oxyd des Natriummetalls ist lange mit dem Kali verwechselt worden, bis Duhamel und Marggraf in den Jahren 1736 und 1758 den Unterschied erkannten. Natron und Kali begreift man aber noch heutiges Tages unter dem gemeinschaftlichen Namen der fixen Alkalien, im Gegensatz zu dem flüchtigen Alkali, dem Ammoniak. Laugensalz nennt man das Natron, weil es, gleich dem Kali, durch Auslaugen gewisser Aschen gewonnen wird und endlich mineralisches Laugensalz oder Mineral-Alkali, weil seine Verbindungen mehr im Mineralreiche, als in Vegetabilien vorkommen, im Gegensatz zum Kali, das darum Pflanzenalkali oder vegetabilisches Laugensalz genannt wird.

Im reinen Zustande kommt das Natron nicht in der Natur vor, dagegen sind seine Verbindungen mit Säuren sehr verbreitet. Als kohlen-saures Salz findet es sich in vielen Mineralquellen, in den Natronseen von Aegypten und Ungarn, wo es auch häufig aus der Erde wittert. Ebenso bestehen die Efflorescenzen, welche man zuweilen an alten Mauern findet, nicht selten aus kohlen-saurem und schwefelsaurem Natron. Ferner ist die Asche der Strand- und See-Gewächse, bekannt unter dem Namen Barilla, Varec oder Kelp, grofsentheils nichts anderes, als kohlen-saures Natron. Schwefelsaures Natron ist ein Bestandtheil vieler Mineralquellen, und salpetersaures Natron bildet in Chile ganze Lager. Phosphorsaures Natron kommt in thierischen Flüssigkeiten vor, und Natronsalze mit verschiedenen vegetabilischen Säuren finden sich in Pflanzen. Viele Mineralien enthalten Natron. Es kommt vor im Glauberit, Gay-Lüssit, Kryolith; in Verbindung mit Kieselsäure nebst anderen Basen im Chabasit, Analcim, Natrolith, Thomsonit, Eudialit, Albit, Natron-Spodumen, Labrador, Nephelin, Hauyn, Sodalith, Brewicite, Cancrinit und Achmit. Sehr kleine Mengen desselben findet man im Bolus, Pechstein, Bimsstein, Obsidian, Itnerit und Pinit; Spuren

von Natronsalzen finden sich in der Steinkohle, in allen Arten Kalksteinen und Dolomit, im Talk, Asbest, Smaragd, Braunstein, Rotheisenstein, Wasserblei und Grauspiefsglanzerz. Borsaures Natron kommt in mehreren asiatischen Seen vor. Dem Vorkommen von Steinsalz, welches vor Entdeckung des Chlors als salzsaures Natron betrachtet wurde, verdankt das Natron den Namen Mineral-Alkali.

Die Reindarstellung des wasserfreien Natrons oder Natriumoxydes geschieht durch Verbrennung von Natrium in trockener Luft, oder in trockenem Sauerstoffgas bei sehr erhöhter Temperatur. In niedrigerer Temperatur würde sich bei einem Ueberschuss des Sauerstoffs Natrium-superoxyd bilden. Ferner kann man reines Natron gewinnen, indem man Natrium mit Natronhydrat im Verhältniss der Atomgewichte zusammenschmilzt, oder durch Erhitzen von 1 Aeq. Natrium mit 1 Aeq. Wasser, wobei letzteres, unter Wasserstoffentwicklung, zersetzt wird.

Das wasserfreie Natron findet keine Anwendung, wohl aber das Natronhydrat oder Aetznatron, sowie dessen Auflösung in Wasser, die sogenannte kaustische oder Aetz-Natronlauge. Die gebräuchlichste Methode, dieses Hydrat darzustellen, besteht in Folgendem: Eine Auflösung von 3 Thln. krystallisirtem kohlensaurem Natron in mindestens 15 Thln. Wasser wird in einem blanken, eisernen Kessel zum Kochen erhitzt; darauf trägt man mittelst eines eisernen Spatels nach und nach Kalkbrei hinein, dargestellt aus 1 Thl. gebranntem Kalk mit 3 Thln. Wasser. Man sorgt dafür, dass das Kochen nicht unterbrochen wird, und rührt nach jedem Zusatz gut um.

Hierbei verbindet sich der Kalk mit der Kohlensäure des kohlensauren Natrons und bildet damit einen unlöslichen Niederschlag, während das Natron in dem Wasser als kaustisches Natron aufgelöst bleibt. Diese Zersetzung findet jedoch nur bei gehöriger Verdünnung der Auflösung statt. Concentrirte Lösungen von kohlensaurem Natron werden eben so wenig kaustisch, wie die von kohlensaurem Kali. Ob nun alles kohlensaure Natron in Aetznatron übergegangen sey, erkennt man daran, dass eine kleine abfiltrirte Probe der Lauge beim Eingießen in verdünnte Schwefelsäure keine Kohlensäure mehr entwickelt. Noch genauer ist die Probe mit Kalkwasser: bei völliger Kausticirung wird dieses nämlich von der Lauge nicht getrübt. Zeigt sich bei diesen Proben die letztere nicht kohlensäurefrei, so muss noch mehr Kalkbrei hinzugesetzt werden. Dies wird aber nur dann vorkommen, wenn man entweder sehr unreinen Kalk angewendet oder denselben nicht gehörig gelöscht und zu rasch zugesetzt hat. Im letzteren Falle hüllt der sich bildende kohlensaure Kalk leicht etwas Kalkhydrat ein und hindert dadurch dessen Einwirkung auf das kohlensaure Natron. Wenn die Lauge völlig kaustisch ist, so entfernt man das Gefäß vom Feuer, versieht es, um die Anziehung von Kohlensäure aus der Luft zu verhüten, mit einem gut schließenden Deckel und stellt es zum Abkühlen und Absetzen des Kalkniederschlags bei Seite. Nach einigen Stunden zieht man die klare Flüssigkeit mittelst eines Glashebers in gut verschließbare Glasgefäße ab und lässt sie hierin nochmals absetzen, wenn etwa etwas kohlensaurer Kalk mit übergerissen wäre. Der Rückstand im Kessel wird noch ein- oder zweimal mit neuen Portionen Wasser erhitzt, um alles Natron daraus zu gewinnen und die durch Absetzenlassen geklärte Flüssigkeit gleichfalls abgezogen. Alle in den Glasgefäßen völlig klar gewordenen Laugen bringt man endlich in dem mittlerweile wieder ge-

reinigten Kessel, oder besser noch in einem Silberkessel, auf ein starkes Feuer und lässt sie darin einkochen. Je rascher dies Kochen stattfindet, desto besser wird das Wiederanziehen von Kohlensäure vermieden. Soll dieses gänzlich verhindert werden, so muss das Einkochen in silbernen Destillationsgefäßen vorgenommen werden. Gläserne oder porcellanene Gefäße können nicht in Anwendung kommen, weil das Aetznatron Kieselsäure und Thonerde daraus auflöst. Wenn das Hydrat so weit abgedampft ist, dass es ölarartig fließt und sich zu verflüchtigen anfängt, so gießt man es auf eine blanke Platte oder in Formen und bringt es nach dem Erkalten in Gläser mit luftdicht schließenden Stöpseln.

Man kann zwar Aetznatronlauge auch in der Kälte darstellen, indem man eine Auflösung von kohlenstoffsaurem Natron mit Kalkbrei in gut verschlossenen Gefäßen häufig schüttelt und dann absetzen lässt; diese Bereitung ist aber nicht vortheilhaft, weil die Kausticirung nur langsam erfolgt und der sehr voluminöse Kalkniederschlag viel Lauge eingeschlossen hält.

Eine andere Methode, Aetznatron darzustellen, ist folgende: Schwefelsaures Natron wird in concentrirtem Barytwasser aufgelöst, bis eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit mit Chlorbaryum, welches mit Salzsäure sauer gemacht worden ist, einen Niederschlag giebt. Es bildet sich hierbei unlöslicher schwefelsaurer Baryt, indem das schwefelsaure Natron seine Schwefelsäure an den Baryt abtrifft und sich selber in Aetznatron verwandelt. Der durch die Probe angedeutete Ueberschuss von schwefelsaurem Natron in der Lauge kann durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser entfernt werden. Oder man kocht dieselbe bis zur Syrupsdicke ein und mischt sie dann mit Alkohol, welcher Aetznatron auflöst und schwefelsaures Natron abscheidet. Die alkoholische Auflösung wird abgegossen und durch Kochen in offenen Gefäßen, oder besser im silbernen Destillationsapparate, größtentheils vom Alkohol befreit, dann in einer silbernen Schale vollends abgedampft. Die dabei als Zersetzungsproduct des Alkohols sich erzeugende harzartige Substanz nimmt man von der Oberfläche ab.

Endlich erhält man auch Aetznatron durch Zersetzung von schwefelsaurem Natron mit reinem Aetzkali. 1000 Thle. krystallisirtes schwefelsaures Natron erfordern zu ihrer Zersetzung 254 Thle. geschmolzenes Aetzkali. Das dabei sich bildende, schwerlösliche schwefelsaure Kali krystallisirt aus der gehörig abgedampften Flüssigkeit größtentheils heraus; den noch in der Lauge befindlichen Rest desselben scheidet man nach gehöriger Concentration mit Alkohol ab und verfährt überhaupt wie oben.

Das wasserfreie Natron bildet eine graue Masse von muschligem Bruch, welche in der Rothglühhitze schmilzt und nur schwierig sich verflüchtigen lässt. Es leitet die Electricität nicht. Sein specif. Gewicht ist $\approx 2,805$. Organische Substanzen werden davon zerstört; doch wirkt es weniger ätzend als Kali. In Wasser löst es sich mit bedeutender Wärmeerzeugung auf, beim Abdampfen der Auflösung erhält man aber statt des Natrons Natronhydrat, welches, nachdem es geschmolzen worden ist, aus 1 Aeq. Natron und 1 Aeq. Wasser besteht. Durch Erhitzen lässt sich das Hydratwasser vom Natron nicht wieder trennen, sondern nur durch Verbindung des letztern mit einer Säure, z. B. Kieselsäure oder Borsäure, womit man das Hydrat erhitzt.

Das Natronhydrat bildet eine weiße, undurchsichtige, spröde

Masse von faserigem Bruch. In eisernen Gefäßen dargestellt, ist es mehr oder minder graugrün gefärbt und hinterläßt beim Auflösen in Wasser, unter Entwicklung von Sauerstoffgas, Eisenoxyd. Der Sauerstoff rührt wahrscheinlich von etwas Eisensäure her, die sich beim Schmelzen gebildet hatte. Das specif. Gewicht des Natronhydrats ist = 2,00. Beim Erhitzen schmilzt es vor dem Rothglühen, in der Rothglühhitze selber verflüchtigt es sich, schwerer jedoch als Kalihydrat. In Wasser und Alkohol löst es sich in allen Verhältnissen. Eine concentrirte wässerige Lösung setzt bei starker Kälte vierseitige Tafeln ab, die sich bei Erhöhung der Temperatur wieder auflösen. Ihr Wassergehalt ist nicht bekannt. An der Luft zieht das Natronhydrat Wasser und Kohlensäure an und geht zuletzt ganz in kohlensaures Natron über. Es wird dabei zuerst feucht, dann aber wieder trocken, weil kohlensaures Natron ein verwitterndes Salz ist.

Die Auflösung des Natronhydrats in Wasser oder die Aetznatronlauge ist eine farblose, klare Flüssigkeit, welche sich jedoch leicht durch organische Substanzen, durch Staub und dergleichen gelb, selbst braun färbt. In diesem Falle entwickelt sie beim Erwärmen einen eigenthümlichen Geruch, den sogenannten Laugengeruch. Ihr specif. Gewicht ist höher als das des Wassers, so auch ihr Siedepunkt. Im sehr concentrirten Zustande hat sie eine öartige Consistenz. In den nächstfolgenden Tabellen ist der Gehalt der Natronlauge an Natronhydrat bei einem gewissen specifischen Gewicht angegeben (nach Tünnermann).

Specif. Gew.	Proc.	Specif. Gew.	Proc.	Specif. Gew.	Proc.
1,4285	30,220	1,3198	22,363	1,1042	7,253
1,4193	29,616	1,3143	21,894	1,0948	6,648
1,4101	29,011	1,3125	21,758	1,0855	6,044
1,4011	28,407	1,3053	21,154	1,0764	5,440
1,3923	27,802	1,2982	20,550	1,0675	4,835
1,3836	27,200	1,2912	19,945	1,0587	4,231
1,3751	26,594	1,2843	19,341	1,0500	3,626
1,3668	25,989	1,2775	18,730	1,0414	3,022
1,3586	25,385	1,2708	18,132	1,0330	2,418
1,3505	24,780	1,2642	17,528	1,0246	1,813
1,3426	24,176	1,2578	16,923	1,0163	1,209
1,3349	23,572	1,2515	16,319	1,0081	0,604
1,3273	22,967	1,2453	15,714	1,0040	0,302

Man prüft die Natronlauge auf einen möglichen Gehalt an Kalkerde, wenn nämlich bei der Bereitung zu viel von dieser hinzugefügt worden ist, durch tropfenweisen Zusatz von kohlensaurem Natron, wodurch der Kalk gefällt wird. Ein Gehalt an Kohlensäure verräth sich durch Aufbrausen beim Zusatz einer Säure oder durch eine Trübung, wenn Kalkwasser zugegossen wird. Schwefelsäure entdeckt man durch Barytwasser oder nach Uebersättigung der Lauge mit Salzsäure durch Chlorbaryum. Kieselsäure verräth sich beim Neutralisiren der Lauge mittelst einer Säure durch Abscheidung weißer Flocken. Weil die Natronlauge aus der Luft rasch Kohlensäure anzieht und die Korksubstanz leicht auflöst, so muss sie in Gläsern aufbewahrt werden, deren Glasstöpsel genau schliessen. Im concentrirten Zustande greift sie aber

auch das Glas an, besonders an mattgeschliffenen Stellen, und kittet dadurch öfters die Stöpsel so fest in die Mündungen der Gläser, dass man jene ohne diese zu beschädigen nicht herausbringen kann. Es ist darum gut, die Stöpsel mit ein wenig Talg einzureiben oder lieber jedesmal die Lauge, wenn man ihrer bedarf, mit einer Pipette aus dem Glase zu nehmen.

Hinsichtlich seiner Verwandtschaften steht das Natron nur dem Kali nach und scheidet demnach alle Basen, aufser diesem, aus ihren Verbindungen ab. Natronlauge auf die Haut gebracht, macht sie schlüpfrig und löst dieselbe, wenn sie concentrirt ist, zuletzt ganz auf. Ueberhaupt werden eine Menge organischer Substanzen durch das Natron zerstört, und hierauf beruht seine Anwendung (als Aetzlauge, kohlen-saures Natron oder Seife) zum Waschen. Trockenes Natronhydrat, mit oxydirbaren Substanzen zusammengeschmolzen, wirkt als kräftiges Oxydationsmittel, indem das Hydratwasser desselben unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt wird und das gebildete Oxyd mit dem Natron zusammentritt. Aus stickstoffhaltigen Substanzen entwickelt sich bei der Behandlung mit Natronhydrat Ammoniak.

Wp.

Natronalaun s. Alaun.

Natronhydrat s. d. Art. Natron.

Natronlauge s. d. Art. Natron.

Natronalpeter s. Salpetersaures Natron.

Natronsalze. Das Natrium bildet mit Sauerstoff nur ein basisches Oxyd, bekannt unter dem Namen Natrum oder Natron. Das Monosulfür des Natriums, sowie die entsprechenden Verbindungen desselben mit Selen und Tellur, sind gleichfalls Basen, welche sich mit den Sulfiden, Seleniden und Telluriden zu Salzen verbinden. Wenn man die wenig beständigen Verbindungen des Natriums mit 2 und 3 Aequivalenten Brom und Jod nicht in Betracht zieht, so bildet das Natrium mit den Salzbildern nur solche Salze, in welchen 1 Aeq. Natrium mit 1 Aeq. des Salzbilders verbunden ist. Nächst dem Kalium und Kali haben Natrium und Natron die stärkste Verwandtschaft zu den elektro-negativen Stoffen und werden daher öfters statt jener angewendet, um diese von anderen Körpern zu trennen.

Die Natronsalze sind größtentheils farblos, ausgenommen die, deren elektronegativer Bestandtheil an sich entweder gefärbt ist, oder überhaupt gefärbte Salze giebt, z. B. chromsaures Natron, Ferrocyan-natrium. Sie sind ferner im Wasser meistens auflöslich und leicht kry-stallisirbar. Manche derselben nehmen eine große Menge Krystallwasser auf und verlieren einen Theil desselben bei geringer Erwärmung, indem sie zerfallen. Bei raschem Erhitzen zergehen sie zum Theil erst in dem Krystallwasser, und schmelzen dann nach der Verdampfung des-selben. Sie sind zwar meistens feuerbeständig, einige aber verlieren, wenigstens zum Theil, im Glühen ihre Säuren, z. B. zweifach kohlen-saures Natron; die Haloïdsalze sind alle flüchtig. Wie die Kalisalze reagiren mehrere Natronverbindungen in ihrer Auflösung alkalisch, be-sonders solche mit schwacher Säure, z. B. kohlen-saures Natron.

Zur Erkennung des Natrons, wenn es sich als Base oder Salz in Auflösung befindet, giebt es nur wenige Mittel, man schließt fast nur

aus dem Mangel anderweitiger Reactionen auf seine Gegenwart. Weder mit Platinchlorid, noch mit Ueberchlorsäure, weder mit Weinstein- säure, noch mit Pikrinsalpetersäure geben die Natronsalze einen Niederschlag; dadurch unterscheiden sie sich wesentlich von den Kalisalzen. Charakteristisch ist die Fällung der Natronsalze durch metaantimonsaures Kali. Sie findet, nach Wackenroder, noch bei tausendfacher Verdünnung statt und wird durch Umrühren beschleunigt. Der Niederschlag ist krystallinisch. Baryt-, Strontian- und Kalk-, Talk- und Thonerdesalze werden indessen auch von metaantimonsaurem Kali gefällt, weshalb man sich daher erst von deren Abwesenheit überzeugt haben muss, ehe man auf Natron schliessen darf. Die Natronverbindungen werden ferner durch die gelbe Färbung erkannt, welche sie der äusseren Löthrohrflamme ertheilen, wenn man die Spitze der inneren Flamme auf einen Platindraht richtet, an welchen eine Kugel derselben angeschmolzen ist. Diese Reaction der Natronsalze zeigt sich selbst noch bei einer beträchtlichen Beimengung eines Kalisalzes. Einige Natronsalze, z. B. Chlornatrium, färben auch schon die Flamme einer gewöhnlichen Spirituslampe stark gelb, wenn man sie auf den Docht derselben streut.

Wp.

Natronseife s. Seife.

Natronspodumen. Mit diesem Namen belegte Berzelius eine von ihm entdeckte und analysirte Feldspathart, aus einem Granite der Stockholmer Gegend. Später hat man dieselbe als eine sehr weit verbreitete Feldspathspecies erkannt und ihr den — jetzt allgemein gebräuchlichen — passenderen Namen *Oligoklas* (s. d.) gegeben. Th. S.

Natronweinstein s. Weinsaures Natron-Kali.

Neapelgelb wird eine (meist orange) gelbe, sehr haltbare Oel- und Schmelzfarbe genannt, welche hauptsächlich aus antimonsaurem Bleioxyd besteht, je nach der Bereitung aber auch zum Theil wohl Antimonoxyd enthält, oder statt Bleioxyd etwas Zinkoxyd: neben diesen Hauptbestandtheilen sind in der Farbe Eisenoxyd, Thonerde, Kieselerde, kohlensaurer Kalk, kohlensaures Bleioxyd u. s. w. zuweilen als Verunreinigungen oder unwesentliche Bestandtheile enthalten.

Die Vorschriften zur Darstellung dieser Farbe sind sehr zahlreich.

Nach älteren Vorschriften wird eine Legirung von (1 Thl.) Blei mit ($\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ Thln.) Antimon calcinirt; die Oxyde werden mit Zusätzen von wenig ($\frac{1}{12}$ — $\frac{1}{8}$ Thl.) Weinstein, ($\frac{1}{16}$ — $\frac{1}{8}$ Thl.) Kochsalz, ($\frac{1}{12}$ Thl.) Alaun oder ($\frac{1}{24}$ Thl.) Salmiak gemengt und in mäfsiger Rothglühhitze in offenen Gefäßen gebrannt. — Oder man glüht ein Gemenge von 1 Thl. Bleiweiß mit 3 Thln. *Antimonium diaphoreticum*, 1 Thl. Salmiak und 1 Thl. Alaun oder Pottasche. Die Masse wird bei mäfsiger Rothglühhitze calcinirt und nach dem Erkalten mit Wasser ausgelaugt.

Manche der hierbei gebräuchlichen Zusätze sind unnöthig, theils auch irrationell, so der Zusatz von Salmiak oder Weinstein u. dergl.

Ein vorzügliches Neapelgelb wird erhalten, wenn man 1 Thl. gepulverten, eisenfreien Brechweinstein (weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali) mit 2 Thln. gepulvertem salpetersauren Bleioxyd und 4 Thln. Kochsalz mengt, und das Gemenge dann zwei Stunden in einem hessischen Tiegel bei mäfsiger Rothglühhitze erhält, so dass es schmilzt, aber