

Ueber einige Produkte der Einwirkung des schwefligsauren Ammoniaks auf Nitronaphtalin;

von *R. Piria*.*)

Die wichtigen Resultate, welche *Zinin* bei der Behandlung der Nitroverbindungen gewisser organischer Substanzen mit Schwefelammonium erhielt, bestimmten mich, ähnliche Versuche vorzunehmen, bei welchen ich dieses Reagens durch andre reducirende Körper ersetzte, um zu ermitteln, ob die dadurch erhaltenen Producte immer dieselben bleiben, oder nach Maßgabe des einwirkenden Körpers Unterschiede darbieten.

Nachdem ich viele vergebliche Versuche angestellt hatte, fand ich, daß das *schwefligsaure Ammoniak* auf die organischen Substanzen des Typus $M - n H + n (NO_2)$ energisch einwirkt, indem es dieselben in neue Producte verwandelt. Die Untersuchung dieser Producte bot einige Resultate dar, welche mir die Aufmerksamkeit der Chemiker zu verdienen scheinen.

Bei vorläufigen Versuchen mit verschiedenen in diese Kategorie gehörigen Körpern stellte sich heraus, daß die Nitrobenzoësäure, die Nitrodragonsäure, das Nitronaphtalin, das Binitronaphtalin, die Trinitrophensäure und die Nitrosalicylsäure durch die Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak wesentlich verändert werden, und sich in verschiedene eigenthümliche und durch ihre Eigenschaften ausgezeichnete Producte verwandeln. Da indessen die so erhaltenen Körper sehr leicht durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft verändert werden, und da ihre Reindarstellung nicht wenige Schwierigkeiten darbietet, so schien es mir am besten, die Untersuchung dieser neuen Zer-

*) *Sull' azione del solfito d'ammoniaca sulla nitronaftalina e sui prodotti che da quella derivano. Pisa 1850.* Vom Verfasser mitgetheilt.

setzungsweise mit dem Nitronaphtalin zu beginnen, welches am leichtesten und in großer Menge dargestellt werden kann.

Ich muß voraus bemerken, daß ich bei Gelegenheit der Darstellung großer Quantitäten Nitronaphtalin darauf geführt wurde, das gewöhnlich in den Werken über Chemie hierzu empfohlene Verfahren in etwas zu modificiren. Das Naphtalin wird nämlich, den gewöhnlichen Angaben entgegen, schon in der Kälte von Salpetersäure angegriffen, wenn diese nur sehr concentrirt genommen wird, und nach fünf oder sechs Tagen vollständig in fast reines Nitronaphtalin verwandelt, ohne daß dabei secundäre Producte entstanden, oder salpetrigsaure Dämpfe entwickelt würden. Die besten Verhältnisse sind 1 Gewichtstheil Naphtalin auf 5 oder 6 Gewichtstheile der Salpetersäure des Handels von dem spec. Gew. 1,33. Man muß dabei zur Beförderung des Contactes, besonders am Anfang, das Gemenge der beiden Substanzen oft mit einem Glasspatel umrühren, um ein Zusammenballen des Productes zu verhindern, weil dieses sonst eine gewisse Quantität des Naphtalins in seiner Masse zurückhalten und dadurch der Einwirkung der Säure entziehen würde.

Das so erhaltene Product zeigt eine rein citrongelbe Farbe und enthält nichts von jener röthlichen öligen Flüssigkeit, welche gewöhnlich das in der Wärme dargestellte Nitronaphtalin begleitet. Nach dem Auswaschen mit destillirtem Wasser in einem Glastrichter, bis zum Verschwinden der sauren Reaction, kann man es sogleich der Einwirkung des schwefl. Ammoniaks unterwerfen, ohne daß man erst nöthig hätte, es aus Alkohol krystallisiren zu lassen. Mit Hülfe dieser Methode gelang es mir, die zu beschreibenden Körper in großer Menge darzustellen und dieselben leichter zu untersuchen.

Nach mehreren Versuchen, um die zur Darstellung der neuen Producte günstigsten Bedingungen und Verhältnisse zu bestimmen, überzeugte ich mich, daß folgendes Verfahren

am besten zum Ziele führt. Man erwärmt 1 Kilogramm Alkohol mit 200 Grammen des rohen, auf die eben angegebene Art erhaltenen Nitronaphtalins in einem Kolben auf dem Sandbad, und setzt, nachdem alles gelöst ist, 1 Kilogr. einer Lösung von schwefligs. Ammoniak von 1,24 spec. Gew. unter fortwährendem Erwärmen hinzu, wobei man von Zeit zu Zeit umschüttelt. Die Mischung nimmt alsbald eine röthliche Färbung an, dann wird sie gelblich und bleibt so bis zu Ende der Operation. Läßt man die Flüssigkeit fortwährend schwach sieden, so bildet sich auf der inneren Wand des Kolbens eine dicke krystallinische Kruste von zweifach - schwefligsaurem Ammoniak; diese Kruste verdickt sich in der Art, daß das Sieden der Flüssigkeit häufig durch plötzliche Dampfwicklungen unterbrochen wird, welche leicht das Springen des Kolbens bewirken könnten, wenn diesem Uebelstand nicht abgeholfen würde. Prüft man die Flüssigkeit, nachdem sich die krystallinische Kruste gebildet hat, so findet man gewöhnlich eine saure Reaction, und in diesem Falle muß man so lange pulverförmiges kohlen-saures Ammoniak zusetzen, bis die Reaction alkalisch geworden ist und bis zur vollkommenen Lösung der Krystalle. Dieses muß man wiederholen, so oft sich die saure Reaction zeigt. Unterläßt man diese Vorsichtsmaßregel, so wird die Thionaphtamsäure, welche eine der Hauptproducte der Zersetzung ist, größtentheils zerstört und es bildet sich eine große Menge einer harzigen Materie, welche den regelmäßigen Fortgang der Operation hindert und die Reindarstellung der übrigen Producte erschwert.

Bedient man sich der angegebenen Mengen, so ist nach einem achtstündigen gelinden und ununterbrochenen Sieden gewöhnlich die Operation vollendet. Um darüber gewiß zu sein, braucht man nur einen Tropfen der Flüssigkeit in ein Glas Wasser zu gießen; sobald das Wasser nicht mehr getrübt wird, kann man sicher sein, daß alles Nitronaphtalin zersetzt ist.

Die aus dieser ersten Behandlung erhaltene Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten: die obere, beträchtlichere ist eine alkoholische Lösung der Zersetzungsproducte des Nitronaphtalins; die untere Schicht besteht aus einer gesättigten wässerigen Lösung des durch die Zersetzung gebildeten schwefelsauren Ammoniaks und des überschüssig angewandten schwefligsauren Ammoniaks.

Man gießt nun die obere Schicht ab und concentrirt sie in einer Schale über offenem Feuer, bis sie eine ölige Consistenz hat; dann läßt man sie vierundzwanzig Stunden lang an einem kühlen Orte stehen. Die Flüssigkeit verwandelt sich in eine Masse von blätterigen, orangegelben Krystallen, welche das Ammoniaksalz einer Säure sind, die ich als *Thionaphtamsäure* bezeichne.

Das so dargestellte thionaphtamsaure Ammoniak läßt sich in ein Kalisalz umwandeln, welches dann zur Darstellung anderer Salze dient, die man leicht durch doppelte Zersetzung erhält.

Ich beginne mit der Beschreibung eines andern Productes, welches nicht weniger reichlich als das thionaphtamsaure Ammoniak vorhanden ist und welches man aus der Mutterlauge auszieht.

Die dicke und unkrystallisirbare Mutterlauge, von welcher man die Krystalle des thionaphtamsauren Ammoniaks getrennt hat, enthält das Ammoniaksalz einer anderen Säure, die ich *Naphtionsäure* nennen werde. Man kann diese Säure leicht isoliren, indem man sie mit Salzsäure aus der Flüssigkeit abscheidet. Diese Säure neutralisirt die Alkalien vollkommen, und bildet mit allen Basen lösliche Salze, welche sich durch die Schönheit und Größe ihrer Krystalle auszeichnen. Erhitzt man die Mutterlauge, welche das naphthionsaure Ammoniak enthält, auf 100° und setzt Salzsäure im Ueberschufs zu, so wird aus dem schwefligsauren Ammoniak, welches an der Zersetzung keinen

Theil genommen hat, schweflige Säure frei und die Naphthionsäure schlägt sich zu gleicher Zeit als ein krystallinisches Pulver von röthlich weisser Farbe nieder. Die auf diese Art dargestellte Naphthionsäure enthält neben einer grossen Menge einer harzigen violettrothen Substanz noch andere Zersetzungsproducte der Thionaphtamsäure.

Um die Naphthionsäure von den verschiedenen Substanzen, welche sie begleiten, zu trennen, wascht man sie wiederholt mit Wasser und dann mit Alkohol, bis diese Flüssigkeiten vollkommen farblos ablaufen; was als unlöslich in Wasser und Alkohol zurückbleibt, ist die rohe Naphthionsäure. Um sie vollkommen rein zu haben, verwandelt man sie in das Kalk- oder Natronsalz und reinigt dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren; wenn es farblos geworden ist, so zersetzt man es durch reine Salzsäure in geringem Ueberschuss und wascht den erhaltenen Niederschlag mit Wasser und Alkohol. Bei einer Darstellung, wobei alle Producte gewogen wurden, erhielt ich aus 200 Grm. Nitronaphtalin 60 Grm. thionaphtamsaures Kali und 62,5 Grm. naphthionsaures Natron, beide fast rein und in schönen Krystallen.

Die Naphthionsäure wird, besonders in feuchtem Zustande, durch die Berührung mit der Luft leicht verändert; man muss daher bei der Darstellung dieser Säure die Luft so viel als möglich abschliessen, indem man ausgekochtes Wasser anwendet und sich bei dem Auswaschen der Verdrängungsmethode bedient.

Die Naphthionsäure, wie sie aus einer kalten Lösung ihres Natron- oder Kalksalzes gefällt wird, stellt sich als ein weisses, voluminöses Pulver dar; aus der heissen Lösung niedergeschlagen bildet sie eine Masse von kleinen leichten, weissen, seidenartigen Krystallen, welche dem Asbest gleichen. Sie hat weder bemerklichen Geruch noch Geschmack; sie röthet Lackmuspapier. In Wasser und in Alkohol ist sie kaum löslich; man braucht

bei gewöhnlicher Temperatur 2000 Theile Wasser um Einen Theil der Säure zu lösen. In siedendem Wasser löst sie sich leichter und setzt sich beim Erkalten in weissen glänzenden Nadeln ab, ähnlich den Krystallen die sich in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kalk bilden. Auf einem Platinbleche erhitzt, verbrennt sie unter Entwicklung von schwefliger Säure, gemischt mit einem verbrennlichen und aromatischen Dampfe, der etwas nach Bittermandelöl riecht; es bleibt eine voluminöse schwerverbrennliche Kohle zurück, welche die Form der angewandten Substanz beibehält.

Die Naphthionsäure hat eine große Verwandtschaft zu den Basen und sättigt sie vollkommen; mit den Metalloxyden bildet sie Salze von saurer Reaction und mit den Alkalien geht sie neutrale Verbindungen ein, wie die Mineralsäuren. Sie verdrängt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Essigsäure aus den Salzen derselben, und löst sich aus diesem Grunde sehr leicht und in großer Menge in einer Lösung von essigsauerm Kali, wobei sich ein starker Geruch nach Essigsäure entwickelt.

Die Naphthionsäure ist sehr beständig, so daß sie von dem größten Theile der chemischen Agentien, die Oxydationsmittel ausgenommen, nicht verändert wird. Mit concentrirter Salzsäure gekocht wird sie weder gelöst noch zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure ist sie, besonders in der Wärme, löslich. Die Lösung ist klar und farblos und wird durch Wasser gefällt; man kann sie bis auf 200° erhitzen, ohne daß sie das geringste Zeichen von Zersetzung darbiete. Bei 220° ungefähr fängt sie an sich unter Entwicklung von schwefliger Säure zu schwärzen. Mit einer sehr concentrirten Lösung von kaustischem Natron erhitzt erleidet die Naphthionsäure keine Veränderung. Verdampft man diese Lösung zur Trockne und löst das Product wieder in Alkohol, so bleibt, wenn man einen Strom von Kohlensäure durch die alkoholische Lösung leitet, bis alles freie Alkali gefällt ist, eine Flüssigkeit zurück, die bei dem Ver-

dampfen das naphthionsaure Natron in schönen Prismen, mit allen seinen gewöhnlichen Eigenschaften, auskrystallisiren läßt. Die Mutterlauge enthält eine Spur einer harzigen Substanz von brauner Farbe.

Die Naphthionsäure wird durch oxydirende Körper leicht zersetzt. Wenn man durch die Lösung eines naphthionsauren Salzes Chlor leitet, so verändert sich das Salz, indem es eine braune Farbe annimmt und endlich ein ebenso gefärbtes Harz ausscheidet. Zweifach-chromsaures Kali wirkt in der Wärme wie das Chlor, vorzüglich wenn es mit Schwefelsäure gemischt ist. Reine verdünnte Salpetersäure wirkt wie die übrigen Säuren; sie zersetzt die naphthionsauren Salze und macht die Säure frei, mit welcher sie in Berührung bleiben kann, ohne eine sichtbare Veränderung hervorzubringen. Wendet man hingegen concentrirte Salpetersäure an, besonders solche die salpetrige Säure enthält, oder heisse, so zersetzt sich die Naphthionsäure, indem sie sich in ein braunes Harz verwandelt, ähnlich dem durch die übrigen Oxydationsmittel gebildeten.

Die aus einer bei der Siedetemperatur gesättigten Lösung erhaltene krystallisirte Säure enthält ein Aequivalent Wasser, welches sie bei 100° verliert. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel :



- I. 0,4315 Grm. Substanz gaben 0,1745 HO und 0,8155 CO₂.
- II. 0,2305 Grm. Substanz gaben 12 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 15° und 760,3^{mm} Barometerstand.
- III. 0,3775 Grm. Substanz, mit einer Mischung von Salpeter und kohlensaurem Natron geglüht, mit Salzsäure neutralisirt und mit Chlorbarium behandelt, gaben 0,389 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	51,72	51,54
Wasserstoff	4,31	4,48
Stickstoff	6,03	6,14
Schwefel	13,80	14,14
Sauerstoff	24,14	23,70
	-----	-----
	100,00	100,00

1,0335 Grm. der krystallisirten Säure verloren bei 100°
0,044 Grm. Wasser, und dieser Verlust wurde bei 150° nicht
größer. Die Säure enthält daher in 100 Theilen an

	berechnet	gefunden
Krystallwasser	3,88	4,26.

Die naphthionsauren Salze sind alle löslich und krystallisiren leicht. Die Salze von Natron, Kalk und Magnesia geben grofse Krystalle von auferordentlicher Schönheit und Regelmäßigkeit; es ist übrigens sehr schwer, den fest an ihnen haftenden röthlichen Farbstoff wegzubringen. Ich versuchte vergebens, sie mit Thierkohle, Thonerde oder Bleioxydhydrat zu entfärben. Ich fand, dafs die beste Methode hierzu ist, wenn man sie mehrmals aus schwachem Alkohol krystallisiren läfst, wobei man die Lösungen vor der Einwirkung des Lichtes schützen mufs. Auf diese Art bleibt der gröfste Theil der färbenden Materie im Alkohol gelöst, während, wenn die Krystallisation aus Wasser stattfindet, die Flüssigkeit fast farblos bleibt und die sich abscheidenden Krystalle den ganzen Farbstoff mit sich führen.

Die Lösungen der naphthionsauren Salze sind schillernd, gerade so wie die Lösungen der sauren Salze des Chinins, und zeigen bei dem Betrachten unter verschiedenen Richtungen die schönsten Nuanzen von Roth, Blau und Violet. Es reicht hin, 1 Theil naphthions. Natron in 200000 Theilen Wasser zu lösen, um diese Erscheinung hervorzubringen. Die Mineralsäuren zersetzen die Lösungen der naphthionsauren Salze, indem sie die Säure in Gestalt eines weifsen, krystallinischen Pulvers niederschlagen. Setzt man Essigsäure zu einer wässerigen

Lösung von naphthionsaurem Natron, so wird die Naphthionsäure weder in der Wärme, noch in der Kälte gefällt; aber aus einer weingeistigen Lösung jenes Salzes wird sie durch Essigsäure zum Theil niedergeschlagen. Die Salze der Naphthionsäure geben beim Erhitzen dieselben Erscheinungen, wie die freie Säure, und lassen im Rückstand ein schwefelsaures Salz mit einer grossen Menge Kohle vermischt.

Um ein Bild der Erscheinungen zu geben, welche die verschiedenen Agentien mit den Salzen dieser Säure darbieten, will ich diejenigen beschreiben, welche man an der Lösung des naphthionsauren Natrons beobachtet. Eisenchlorid bringt in einer solchen Lösung einen reichlichen ziegelrothen Niederschlag hervor, welcher beim Erhitzen braun wird. Platinchlorid giebt eine hellgelbe Fällung; salpetersaures Silberoxyd einen weissen krystallinischen Niederschlag. Goldchlorid färbt die Lösung sogleich purpurroth und dann schlägt sich reducirtes Gold nieder. Sublimat giebt einen weissen Niederschlag, welcher sich in der Wärme löst und beim Erkalten der Lösung wieder erscheint. Durch schwefelsaures Kupferoxyd wird die Lösung gelb gefärbt, allein es bildet sich kein Niederschlag. Essigsäures Bleioxyd, Chlorbarium, Ferro- und Ferridcyankalium, schwefelsaures Zinkoxyd, weinsaures Antimonoxyd-Kali, geben keine sichtbaren Reactionen. — Die naphthionsauren Salze ändern sich im festen Zustande in Berührung mit der Luft nicht bemerklich, allein ihre Lösungen nehmen unter dem Einflusse der Luft und des Lichtes eine rothe Färbung an; in der Dunkelheit färben sie sich nicht.

Naphthionsaures Kali. Dieses Salz ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich, aber in einer wässerigen oder alkoholischen Auflösung einer hinreichenden Menge Kali sehr wenig. Man kann es leicht darstellen, wenn man die auf die angegebene Weise gewonnene rohe Naphthionsäure in einer kochenden concentrirten Auflösung von kaustischem Kali löst. Aus

der braungefärbten Flüssigkeit, welche dabei entsteht, krystallisirt das naphthionsaure Kali beim Erkalten aus. Man reinigt das Salz, indem man es in der Wärme in einer möglichst kleinen Quantität von Alkohol löst und zwei- bis dreimal umkrystallisiren läßt. Es stellt sich in sehr kleinen glimmerartigen, schwach gefärbten Blättchen dar. Dieses Salz ist wasserfrei, indem es selbst bei 170° keinen Gewichtsverlust erleidet. Seine Formel ist $C_{20} H_8 K NS_2 O_6 = KO, C_{20} H_8 NS_2 O_5$.

I. 1,0925 Substanz gaben 0,361 schwefelsaures Kali.

II. 0,6075 Substanz gaben 0,525 schwefelsauren Baryt.

Hieraus ergeben sich an Kalium und Schwefel in 100 Theilen des Salzes :

	berechnet	gefunden
Kalium	14,98	14,84
Schwefel	12,25	11,87.

Naphthionsaures Ammoniak. Dieses Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, krystallisirt aber nur schwer.

Naphthionsaures Natron. Die beste Methode zur Darstellung dieses Salzes ist die, dafs man eine Mischung von roher Naphthionsäure und gepulvertem kohlen saurem Natron mit einer kleinen Menge schwachen Alkohols (60 pC.) erwärmt. Wenn man dann die Lösung kochend filtrirt und 10 oder 12 Stunden stehen läßt, so erhält man das naphthionsaure Natron in schönen grofsen Prismen, die durchsichtig und wenig gefärbt sind. Ueberläßt man dann die Mutterlauge in einem Gefäße mit grofser Oberfläche, etwa in einem Porcellanteller, der freiwilligen Verdunstung an der Luft, so setzen sich, so lange noch Flüssigkeit vorhanden ist, neue Krystalle ab, die indessen stärker als die vorigen gefärbt sind.

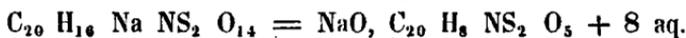
Um das so erhaltene rohe Salz zu reinigen, fand ich es vortheilhaft, dasselbe zu pulvern und in einem gläsernen Trichter mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von kaustischem Natron auszuwaschen. Die alkalische Flüssigkeit löst die harzige

Materie sehr gut, während sie das naphthionsaure Natron nicht im Geringsten angreift, und man erhält dasselbe durch diese sehr einfache Operation sehr schwach gefärbt. Hierauf löst man den Rückstand in einer geringen Menge schwachen kochenden Alkohols, behandelt die Lösung mit Thierkohle und läßt das Salz dann auskrystallisiren. Diese Operation wiederholt man so lange, bis sich ungefärbte Krystalle absetzen.

Die Krystalle des auf diese Art dargestellten naphthionsauren Natrons haben gewöhnlich die Form von großen, sehr gut ausgebildeten Prismen des monoklinoëdrischen Systems. Man erhält sie selten vollkommen weiß; in Masse gesehen, zeigen sie gewöhnlich eine schwach gelbliche Färbung. Läßt man das Salz aus Wasser, statt aus Alkohol krystallisiren, so sind die sich bildenden Krystalle undeutlich und bieten keine bestimmbareren Formen dar; es scheint, daß sie in diesem Falle eine größere Menge Krystallwasser enthalten.

Das naphthionsaure Natron verändert sich, trocken der Luft ausgesetzt, nicht bemerklich und verliert kein Krystallwasser; seine Lösung färbt sich an der Luft allmählig rothbraun, besonders unter dem Einflusse des Sonnenlichtes. Es ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether und wenig löslich in alkalischen (wässerigen oder weingeistigen) Auflösungen, und zwar desto weniger, je stärker alkalisch die Flüssigkeiten sind. Eine gesättigte Lösung von naphthionsaurem Natron wird durch die Lösungen der fixen Alkalien vollständig gefällt. Der Geschmack des Salzes ist anfangs nicht bemerklich, aber nach einiger Zeit ist er süß und anhaltend.

Die Formel des aus Alkohol krystallisirten Salzes ist



wie aus folgenden Bestimmungen hervorgeht :

- I. 0,432 Substanz gaben 0,5977 CO_2 und 0,205 HO.
- II. 0,4905 " " 0,6715 " " 0,233 "

42 Piria, über einige Producte der Einwirkung

- III. 0,4665 Substanz gaben 0,6435 CO₂ und 0,2175 HO.
 IV. 0,615 Grm. Substanz gaben 22,5 Cubikcentimeter feuchten Stickstoff bei 5° und 760^{mm} Barometerstand.
 V. 0,705 Substanz gaben 0,154 schwefelsaures Natron.
 VI. 1,0575 „ „ 0,2395 „ „
 VII. 0,5885 „ „ 0,4215 schwefelsauren Baryt.

Die hieraus sich ergebenden Zahlen stimmen mit den aus der Formel C₂₀ H₈ Na NS₂ O₆ + 8 aq. folgenden überein :

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	37,85	37,73	37,33	37,62
Wasserstoff	5,05	5,27	5,27	5,17
Stickstoff	4,42	4,50	4,50	4,50
Natron	7,26	7,07	7,33	7,20 *)
Schwefel	10,09	9,76	9,76	9,76
Sauerstoff	35,33	35,67	35,81	35,75
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Sieben Aequivalente seines Krystallwassers verliert das naphthionsaure Natron leicht bei einer Temperatur, die noch nicht 100° erreicht, allein das achte läßt es erst bei etwa 130° gehen.

I. 1,743 Substanz verloren in einem Strome trockner Luft bei 100° 0,350 Wasser.

II. 1,4945 des krystallisirten Salzes verloren bei einer Temperatur, die 80° nicht überstieg, 0,2975.

2,688 des krystallisirten Salzes verloren 0,6095 bei 130° und der Verlust wurde bei 150° nicht größer.

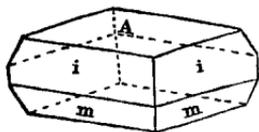
Der Wasserverlust beträgt also für 100 Theile :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
für 7 Aequivalente	19,87	20,08 (bei 100°)	19,91 (bei 80°)
„ 8 „	22,71	22,67 (bei 130°)	—

*) Mittel aus V. und VI.

Das durch Erhitzen alles seines Krystallwassers beraubte Salz nimmt in feuchter Luft genau die verlorene Quantität wieder auf; in Wasser gelöst zeigt es alle Reactionen des ursprünglichen Salzes. Mit wässrigem Alkohol zusammengebracht zeigt es aber ein merkwürdiges Verhalten; man findet nämlich seine Löslichkeit vermindert und vollständig löst es sich erst nach langem Kochen. Die Lösung verwandelt sich beim Erkalten in eine Masse von kleinen undeutlichen, blumenkohllartig zusammengewachsenen Krystallen, welche also von den Krystallen des ursprünglichen Salzes sehr verschieden sind. Das Ansehen dieser Krystalle verändert sich bald; sie verwandeln sich in dicke Prismen, die in ihrem Aussehen, ihrer Form und allen ihren übrigen Eigenschaften mit den Prismen des gewöhnlichen naphthionsauren Natrons identisch sind.

Die Grundform ist ein monoklinoëdrisches Prisma mit der basischen Endfläche, welche zu der Hauptaxe unter einem Winkel von $54^{\circ} 17'$ geneigt ist. Die Flächen des Prismas bilden in den klinodiagonalen Seitenkanten $i : i$ einen Winkel von $111^{\circ} 55'$.



Die auftretenden Flächen sind folgende :

$$A = a : \infty b : \infty c$$

$$i = \infty a : b : c$$

$$m = a : b : c.$$

Die durch Messung bestimmten Winkel sind :

$$A : i = 118^{\circ} 56'$$

$$A : m = 96^{\circ} 34'$$

$$i : i = 111^{\circ} 55'.$$

Hieraus berechnen sich die Axen :

$$a : b : c = 1 : 0,76047 : 0,91382.$$

Naphthionsaurer Baryt. Man erhält ihn leicht, entweder durch doppelte Zersetzung, oder, indem man die Naphthionsäure in Barytwasser löst und dann den überschüssigen Baryt

durch einen durchgeleiteten Strom von Kohlensäure fällt; man verdampft die Lösung bei gelinder Wärme, bis das Salz anfängt zu krystallisiren. Das auf diesem Wege dargestellte Salz ist gewöhnlich unrein und durch den harzigen Körper, welcher die rohe Säure begleitet, stark roth gefärbt. Man reinigt es durch Auswaschen mit kaltem Alkohol, bis derselbe nicht mehr merklich gefärbt durchläuft; dann löst man den Rückstand in kochendem Wasser, behandelt ihn mit Thierkohle und läßt ihn krystallisiren.

Bei der Darstellung durch doppelte Zersetzung verfährt man so, daß man reines naphthionsaures Natron mit Chlorbarium in einer kleinen Quantität siedenden Wassers auflöst. Diese Methode ist der anderen in jeder Hinsicht vorzuziehen, indem sie den naphthionsauren Baryt, der beim Erkalten der Lösung auskrystallisirt, sogleich ziemlich rein liefert. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser kann man ihn von jeder Spur von Chlorbarium reinigen. Man darf jedoch zur Lösung der beiden Salze keine sehr große Menge Wasser anzuwenden, weil sonst der naphthionsaure Baryt nicht krystallisirt, da er ziemlich löslich ist. Die Darstellung gelingt sehr gut, wenn man auf einen Theil Chlorbarium zwei Theile krystallisirtes naphthionsaures Natron und zehn Theile Wasser nimmt.

Der naphthionsaure Baryt krystallisirt, je nach der Temperatur der Flüssigkeit während der Bildung der Krystalle, in zwei verschiedenen Formen, und enthält wahrscheinlich in beiden Fällen verschiedene Mengen von Krystallwasser. Nimmt man wenig Wasser, so daß die kochende Lösung ziemlich concentrirt ist, so fängt die Krystallisation schon in der Wärme an, und es bilden sich kleine glimmerartige Blättchen, welcher weiß mit einem Stich ins Amethystfarbene sind. In verdünnterer Lösung beginnt die Krystallisation erst nach dem vollkommenen Erkalten, und in diesem Falle bilden sich große durchsichtige Blätter von

rhomboëdaler Form. In diesem Zustande gleicht der naphthionsaure Baryt seinem äufseren Ansehen nach dem Kalksalze, mit welchem er wahrscheinlich isomorph ist. Es gelang mir übrigens nicht, sein Krystallwasser zu bestimmen, da die Krystalle mit einer so grofsen Schnelligkeit verwittern, dafs sie noch vor dem Trocknen undurchsichtig werden; dasselbe findet Statt, wenn man sie mit Alkohol, selbst in der Kälte, oder mit Wasser über 30° in Berührung bringt.

Naphthionsaurer Kalk. — Dieses Salz wird dargestellt, indem man die rohe Naphthionsäure mit Kalkmilch zum Kochen bringt, die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade abdampft und die Flüssigkeit dann zwölf bis vierundzwanzig Stunden lang stehen läfst. Der naphthionsaure Kalk bildet grofse Krystalle, die röthlich gefärbt und gewöhnlich von gekrümmten Flächen begränzte Umdrehungszwillinge sind. Verdampft man die Mutterlauge weiter, so setzen sich Krystalle ab, welche stärker gefärbt sind, als die ersten. Von allen Salzen der Naphthionsäure ist es das Kalksalz, welches man am leichtesten rein erhalten kann. Es reicht in der That hin, das Salz zu pulvern und in einem Trichter mit kaltem Alkohol, der die harzige Materie löst, auszuwaschen, um dasselbe fast rein zu erhalten. Löst man es dann in siedendem Wasser und behandelt die Flüssigkeit mit Thierkohle, so bekommt man Krystalle in der Form von weifsen fettglänzenden Tafeln, die unvollkommen durchsichtig sind. Einzeln betrachtet, sind die Krystalle ungefärbt, allein in Masse gesehen zeigen sie eine sehr schöne rosenrothe Färbung.

Der naphthionsaure Kalk ist in Wasser leicht, in Alkohol fast unlöslich. Trocken der Luft ausgesetzt, verändert er sich nicht und verwittert auch nicht; allein in der wässerigen Lösung färbt er sich, wie alle naphthionsauren Salze. Er reagirt gegen Pflanzenfarben weder sauer noch alkalisch, und zeigt sonst alle Reactionen der naphthionsauren Salze.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

- I. 0,438 Substanz gaben 0,611 CO₂ und 0,210 HO.
 II. 0,440 " " 0,6135 " " 0,206 "
 III. 0,4625 " " 0,6505 " " 0,217 "
 IV. 0,651 " " 23,5 CC. feuchtes Stickgas bei 9°
 und 771,8^{mm} Barometerstand.
 V. 0,6725 Substanz gaben 0,144 schwefelsauren Kalk.
 VI. 1,4535 " " 0,3155 " "

Hieraus berechnet sich die Formel :



	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	38,22	38,04	38,02	38,35
Wasserstoff	5,10	5,32	5,19	5,21
Stickstoff	4,46	4,58	4,58	4,58
Calcium	6,37	6,30	6,38	6,34 *)
Schwefel	10,19	—	—	—
Sauerstoff	35,66	—	—	—
	<u>100,00.</u>			

Bei der Bestimmung des Krystallwassers zeigte sich die nämliche Eigenthümlichkeit, die auch das naphthionsaure Natron besitzt, indem sich 7 Aequivalente bei 100° und das achte erst bei ungefähr 140° austreiben ließen.

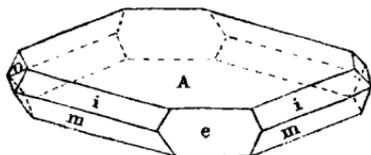
- I. 1,9275 des krystallisirten naphthionsauren Kalkes verloren in einem Strome trockner Luft auf 100° erhitzt 0,385 Wasser. Der Verlust blieb bei einer Erhöhung der Temperatur auf 120° derselbe. Zwischen 145° und 150° stieg er für das angegebene Gewicht des Salzes auf 0,4385.
 II. 1,6015 des krystallisirten Salzes verloren zwischen 100° und 110° 0,321 Wasser. Bei 160° stieg der Verlust bis zu 0,367.

*) Mittel aus V. und VI.

Der Wasserverlust beträgt also für 100 Theile :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
für 7 Aequivalente	20,05	19,97	20,04
„ 8 „	22,91	22,75	22,91.

Die Grundform der Krystalle ist ein monoklinoëdrisches



Prisma mit der basischen Endfläche, welche zu der stumpfen Kante des Prismas unter einen Winkel von $48^{\circ} 38'$ geneigt

ist. Die Flächen des Prismas bilden in den klinodiagonalen Seitenkanten $i : i$ einen Winkel von $117^{\circ} 4'$.

Die auftretenden Flächen sind :

$$\begin{aligned}
 A &= a : \infty b : \infty c \\
 i &= \infty a : b : c \\
 e &= a : \frac{2}{3} b : \infty c \\
 o &= a : \infty b : \frac{2}{3} c \\
 m &= a : b : c.
 \end{aligned}$$

Die Winkel sind folgende :

	gemessen	berechnet
A : i	$124^{\circ} 19'$	—
A : e	$115^{\circ} 41'$	$115^{\circ} 36'$
A : o	$116^{\circ} 30'$	$116^{\circ} 12'$
A : m	$59^{\circ} 30'$	—
i : i	$117^{\circ} 4'$	—

Hieraus berechnen sich die Axen :

$$a : b : c = 1 : 1,3553 : 1,6623.$$

Bei allen Umdrehungszwillingen war die Neigung der beiden Flächen A gegen einander ungefähr $172^{\circ} 44'$. Die Umdrehungsebene ist also gegen die Fläche A eines jeden Krystalls unter einem Winkel von $93^{\circ} 38'$ geneigt und ihre Bezeichnung ist $a : \frac{1}{2} b : \infty c$.

Naphtlionsaure Magnesia. Man gewinnt dieses Salz, indem man die rohe Naphtlionsäure mit gewässerter kohlenaurer Magnesia etwa zwei Stunden lang in Wasser kochen läßt; man nimmt auf 1 Theil der gewässerten kohlenaurer Magnesia 2 Theile der Säure. Nachdem die Kohlensäure frei geworden ist, was erst bei der Siedhitze geschieht, filtrirt man die Flüssigkeit, aus welcher dann beim Erkalten das Magnesiasalz in nadelförmigen, stark roth gefärbten Prismen auskrystallisirt. Um es rein zu erhalten, löst man es mehrere Male in schwachem kochendem Alkohol und läßt es wieder daraus krystallisiren; der Alkohol nimmt dabei den größten Theil der färbenden Materie auf und das Salz erscheint bei jeder Krystallisation weniger gefärbt.

Die naphthionsaure Magnesia krystallisirt in zwei verschiedenen Formen, je nachdem während der Krystallbildung eine höhere oder geringere Temperatur vorherrscht; das Salz enthält in beiden Fällen verschiedene Mengen von Krystallwasser. Die Krystalle, welche sich beim Erkalten einer concentrirten Lösung bilden, sind lange Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung an den Enden und scheinen dem rectangulären System anzugehören; sie enthalten, ebenso wie das Natron- und Kalksalz, 8 Aequivalente Krystallwasser. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel :



2,104 des Salzes verloren, in einem trocknen Luftstrom auf 150° erhitzt, 0,487 Wasser.

0,848 Substanz gaben, mit Schwefelsäure geglüht, einen Rückstand von 0,165 schwefelsaurer Magnesia.

Diefs macht für 100 Theile :

	berechnet	gefunden
Wasser	23,52	23,15
Magnesium	3,96	3,92.

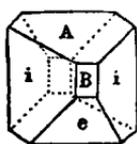
Setzt man die eben beschriebenen Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aus, so absorbiren sie rasch Feuchtigkeit und werden trübe, ein Umstand, welcher mich verhinderte, ihre Form mit dem Goniometer zu bestimmen. Beim Erhitzen einer Portion dieser Krystalle, die großentheils verändert waren, verloren dieselben 26 pC. Wasser, also eine größere Quantität, als man aus dem unveränderten Salz erhält.

Lässt man die Mutterlauge dieses Salzes im luftleeren Raume oder durch freiwillige Verdunstung krystallisiren, so erhält man sehr schöne und große Krystalle des monoklinoëdrischen Systems. Sie sind von rother Farbe und verändern sich an der Luft nicht, allein in heißem Wasser werden sie, ehe sie sich auflösen, theilweise entwässert und undurchsichtig. Erhitzt verlieren sie bei 100° leicht einen Theil ihres Krystallwassers, aber ein anderer Theil wird, wie bei dem naphthionsauren Natron und Kalk, erst bei höherer Temperatur abgegeben. Die Menge des beim Erhitzen verlorenen Wassers führt auf die Formel :



2,1285 Substanz verloren bei 150° 0,587 Wasser; dieses macht 27,56 pC., während die Berechnung 27,78 pC. verlangt.

Die Grundform dieser Krystalle ist ein monoklinoëdrisches



Prisma mit der basischen Endfläche, dessen schärfere Kanten 76° 22' messen, und an welchem die basische Endfläche unter 46° 57' zu den schärferen Prismakanten geneigt ist.

Die auftretenden Flächen sind :

$$A = a : \infty b : \infty c$$

$$B = \infty a : b : \infty c$$

$$e = a : b : \infty c$$

$$i = \infty a : b : c.$$

Die Winkel sind folgende :

	gefunden	berechnet
A : B =	132° 51'	133° 3'
A : i =	114° 57'	—
A : e =	77° 43'	—
i : i =	76° 22'	—

Hieraus berechnen sich die Axen : a : b : c = 1 : 0,8416 : 0,4837.

Naphthionsaures Zinkoxyd. Man erhält es durch doppelte Zersetzung, indem man zwei Gewichtstheile naphthionsaures Natron und einen Theil schwefelsaures Zinkoxyd in einer kleinen Quantität siedenden Wassers auflöst.

Bei dem Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt das Salz in großen perlmutterglänzenden Blättern, welche das Aussehen von Naphtalin haben. Manchmal kommt es vor, daß die Lösung, obgleich sie vollkommen erkaltet ist, nicht krystallisirt : in diesem Falle ist es nur nöthig die Flüssigkeit umzurühren, um die Krystallisation einzuleiten.

Das durch Unkrystallisiren aus Alkohol und dann aus Wasser gereinigte Salz bildet längliche rhomboidale Blätter, die durchsichtig und roth gefärbt sind. Es ist leicht löslich in Wasser, und löst sich auch, besonders in der Wärme, in wasserfreiem Alkohol, aus welchem es beim Erkalten in kurzen viereckigen Prismen auskrystallisirt. Erhitzt man es auf etwa 90°, so fängt es an sein Krystallwasser zu verlieren und wird undurchsichtig; um es vollkommen wasserfrei zu machen, muß man es lange Zeit hindurch in einem trocknen Luftstrom auf einer Temperatur von 150° bis 160° erhalten. Erhitzt man es stärker, so zersetzt es sich unter Entwicklung des nämlichen aromatischen Dampfes, von dem ich weiter oben gesprochen habe, und zuletzt unter Abgabe von schwefliger Säure, wie die andern naphthionsauren Salze.

Naphthionsaures Bleioxyd. Löst man naphthionsaures Natron und essigsäures Bleioxyd zusammen in derselben Flüs-

sigkeit, so zersetzen diese Salze einander nicht, sondern jedes krystallisirt beim Abdampfen für sich. Wenn man indessen salpetersaures Bleioxyd in der Wärme in einer hinreichend concentrirten Lösung von naphthionsaurem Natron auflöst, so setzen sich beim Erkalten Krystalle von naphthionsaurem Bleioxyd in der Form von kurzen, roth gefärbten Nadeln ab.

Man erhält dieses Salz niemals vollkommen weifs; es ist immer mehr oder weniger roth gefärbt. In Wasser ist es etwas löslich, aber in Alkohol ist es unlöslich. Es krystallisirt manchmal in kleinen, um einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt gruppierten Nadeln, manchmal in kleinen Körnern. Läßt man Wasser damit zum Kochen kommen, so verändert es sich und die Lösung färbt sich roth, indem sie die Fähigkeit zu krystallisiren verliert. Das Salz röthet Lackmuspapier.

In einem Strome trockner Luft auf 150° erhitzt, verliert es zwei Aequivalente Wasser; daher ist seine Formel :



2,0575 naphthionsaures Bleioxyd verloren 0,106 an Gewicht bei 150°; dieses macht 5,15 pC., die Rechnung verlangt 5,24 pC.

Naphthionsaures Kupferoxyd. Das Kupferoxydsalz existirt nicht. Wenn man zu einer Lösung von naphthionsaurem Natron schwefelsaures Kupferoxyd setzt, so färbt sich die Flüssigkeit stark roth, allein es entsteht kein Niederschlag. Gießt man Alkohol zu, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, welcher das überschüssig zugesetzte schwefels. Kupferoxyd ist. Läßt man jetzt die Flüssigkeit im luftleeren Raume verdunsten, so erhält man einen rothbraunen Rückstand, welcher keine Spur von Krystallisation zeigt; dieser Rückstand, in Wasser gelöst und mit einer Lösung von kaustischem Kali behandelt, giebt eine Fällung von Kupferoxydulhydrat. Hieraus geht hervor, daß die Naphthionsäure das Kupferoxyd theilweise reducirt und in Kupferoxydul verwandelt.

Naphthionsaures Silberoxyd. Man erhält dieses Salz leicht, wenn man zu einer Lösung von naphthionsaurem Natron eine vollkommen neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt. Der sich bildende weißse Niederschlag löst sich zuerst wieder auf und erscheint dann erst bleibend, indem er das Aussehen eines weißen, leichten, käsigen Pulvers annimmt, welches diese Charactere manchmal während der ganzen Dauer der Bereitung beibehält; zuweilen jedoch verwandelt er sich rasch in kleine, schwere, körnige Krystalle, die Diamantglanz besitzen.

Das naphthionsaure Silberoxyd ist in Wasser etwas löslich, besonders in der Wärme, und krystallisirt in diesem Falle beim Erkalten wieder aus. Dem Licht ausgesetzt, wird es grau, allein weiter geht die Zersetzung nicht. Unter der Einwirkung der Wärme zersetzt es sich langsam unter Entwicklung derselben flüchtigen Producte, die bei den übrigen naphthions. Salzen sich zeigen, und hinterläßt einen Rückstand von Silber, der mit einer sehr schwer verbrennlichen Kohle gemengt ist, so daß ich, um die in diesem Salze enthaltene Menge von Silber zu bestimmen, die Verbrennung des Rückstandes in einem Strome von Sauerstoffgas vollständig machen mußte.

Es ist eine bemerkenswerthe Erscheinung, daß die Naphthionsäure mit dem Silberoxyd ein ziemlich beständiges Salz bildet, während sie das Kupferoxyd, welches selbst viel beständiger als das Silberoxyd ist, reducirt. Diese scheinbare Anomalie rührt meiner Ansicht nach davon her, daß das Silberoxyd eine viel stärkere Base als das Kupferoxyd ist; so daß es die Naphthionsäure ziemlich fest bindet, welche, wie oben bemerkt, sich im freien Zustande verändert, aber in Gegenwart von Alkalien sehr beständig ist.

Das naphthionsaure Silberoxyd zeigte bei der Analyse im amorphen wie im krystallisirten Zustande dieselbe Zusammensetzung, welche durch die Formel :

$C_{20} H_{10} Ag NS_2 O_8 = AgO, C_{20} H_8 NS_2 O_8 + 2 aq.$
 ausgedrückt wird. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

- I. 0,382 des krystallisirten Salzes gaben 0,1055 HO und 0,483 CO_2 .
- II. 0,432 des amorphen Salzes gaben 0,117 HO und 0,542 CO_2 .
- III. 0,5565 Grm. des krystallisirten Salzes gaben 20 CC. feuchtes Stickgas bei 21° und 765,5^{mm} Barometerstand.
- IV. 0,564 des krystallisirten Salzes gaben 0,3745 schwefels. Baryt.
- V. 0,5015 des amorphen Salzes gaben 0,340 schwefels. Baryt.
- VI. 0,5195 des krystallisirten Salzes gaben 0,163 metallisches Silber.
- VII. 0,744 des amorphen Salzes gaben 0,2335 metallisches Silber.

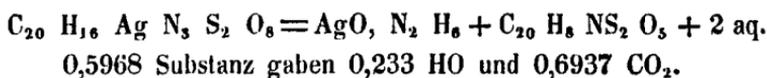
Dieses giebt für 100 Theile :

	berechnet	gefunden	
		krystall.	amorph.
Kohlenstoff	34,48	34,48	34,21
Wasserstoff	2,88	3,07	3,00
Stickstoff	4,02	4,16	—
Schwefel	9,20	9,12	9,31
Silber	31,03	31,37	31,38
Sauerstoff	18,39	17,80	—
	100,00	100,00.	

Beim Erhitzen von 1,7675 Grm. des Salzes auf 120° erhielt ich einen Verlust an Wasser von 0,0925 Grm. oder 5,23 pC., der sich bei 130° nicht vermehrte. Die Rechnung verlangt 5,17 pC.

Naphthionsaures Silberoxyd mit Ammoniak. Behandelt man das zuletzt beschriebene Salz mit heißem Wasser und setzt dann Ammoniak zu, so erhält man eine vollkommen klare und ungefärbte Lösung, aus der sich beim Erkalten das naphthion-

saure Silberoxyd mit Ammoniak in körnigen Krystallen von weißlichgrauer Farbe abscheidet. Dieses Salz wird durch das Licht sehr wenig angegriffen, und gleicht dem Ansehen nach der krystallinischen Varietät des vorigen. Es enthält die Elemente des naphthionsauren Silberoxyds mit 2 Aeq. Ammoniak. Seine Formel ist :



0,642 Substanz gaben 56,5 CC. feuchtes Stickgas bei 10,5° und 773^{mm} Barometerstand.

0,4245 Substanz, in einem Strome von Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,1225 metallisches Silber.

Diefs macht für 100 Theile :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	31,41	31,70
Wasserstoff	4,19	4,33
Stickstoff	10,99	10,76
Schwefel	8,38	—
Silber	28,27	28,85 *)
Sauerstoff	16,76	—
	<hr/>	
	100,00.	

Dieses Salz zersetzt sich in der Wärme unter Entwicklung von Ammoniak, und ich konnte daher die Gegenwart von 2 Aequivalenten Krystallwasser, zu deren Annahme die Elementaranalyse berechtigt, durch den Versuch nicht bestätigen.

Thionaphthamsäure. Es wurde oben (Seite 34) bereits angegeben, daß die aus der Behandlung des Nitronaphthalins mit schwefligsaurem Ammoniak hervorgegangene gelbe

*) Die Analyse giebt einen kleinen Ueberschuss an Kohlenstoff und Silber, und weniger Stickstoff, als die Rechnung verlangt. Dieser Unterschied rührt aller Wahrscheinlichkeit nach daher, daß das Salz an der Luft Spuren von Ammoniak abgiebt.

Flüssigkeit aufer der schon beschriebenen Naphthionsäure ein anderes gleichfalls saures Product enthalte, welches ich mit dem Namen der *Thionaphtamsäure* bezeichnete. Der orange-gelbe krystallinische Körper, welcher sich aus der hinreichend concentrirten Flüssigkeit beim Erkalten absetzt, ist thionaphtamsaures Ammoniak, welches man durch mehrere Krystallisationen aus Wasser oder aus Alkohol ziemlich rein darstellen kann. Versucht man es aber, mit Hülfe einer anderen Säure die Thionaphtamsäure isolirt zu erhalten, so zerfällt diese, indem sie frei wird, in Schwefelsäure und eine stickstoffhaltige Substanz von basischer Natur, welche alle von Zinin an dem durch die Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitronaphtalin gewonnenen Naphtalidin beobachteten Eigenschaften zeigt. Deshalb erhält man, wenn man der Lösung eines thionaphtamsauren Salzes eine freie Säure zusetzt, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, das schwefelsaure Naphtalidin in Krystallen; bringt man dann Chlorbarium dazu, so schlägt sich eine reichliche Menge schwefelsauren Baryts nieder, während durch Zusatz von Ammoniak die Basis gefällt wird. Diese Zersetzung wird selbst durch Essigsäure bewirkt, und man kann daher die Thionaphtamsäure nicht isolirt darstellen.

Die thionaphtamsauren Salze sind alle löslich und krystallisirbar, und einander in Ansehen und Farbe ähnlich; krystallisirt haben sie die Form von großen perlmutterglänzenden Blättern, von röthlicher oder amethystblauer Farbe, so daß sie dem inneren Ueberzug gewisser Muscheln gleichen. Ihre Lösungen werden von keinem Reagens gefällt; durch Säuren werden sie zersetzt, und wenn sie sehr concentrirt sind, so erhält man schwefelsaures Naphtalidin in Krystallen. Der Berührung mit der Luft ausgesetzt verändern sich die Lösungen rasch, indem sie sich rothbraun färben; diese Veränderung wird durch die Anwesenheit von freien Säuren und durch die Einwirkung der Wärme oder des Sonnenlichts begünstigt. Die Alkalien ver-

mehren im Gegentheil die Beständigkeit der gelösten thionaphtamsauren Salze, und man erhält dieselben aus diesem Grunde weniger gefärbt, wenn man sie bei Gegenwart eines geringen Ueberschusses an Basis krystallisiren läßt. Ich glaube, daß die Salze der Thionaphtamsäure in vollkommen reinem Zustande farblos seyn müßten, obgleich es niemals gelang, sie ganz weiß zu erhalten; indessen hat die Spur färbender Materie, die ihnen hartnäckig anhängt, keinen Einfluß auf ihre Zusammensetzung. Die Farbe, unter der sie gewöhnlich erscheinen, rührt her von der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf das Naphtalidin, welches sich in ein violettgefärbtes Harz verwandelt; es werden nun für jedes Aequivalent Thionaphtamsäure, welches sich zersetzt, 2 Aeq. Schwefelsäure frei, von denen nur eins an die Base des Salzes gebunden bleibt; die Flüssigkeit wird daher sauer, und dieser Umstand, mit dem ersten vereinigt, beschleunigt rasch die Zersetzung. Erhält man lange Zeit hindurch eine Lösung von ganz neutralem thionaphtams. Kali auf einer Temperatur von 80 oder 90°, wobei man Sorge trägt, das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit zu ersetzen, so beobachtet man folgende Erscheinungen. Zuerst färbt sich die Flüssigkeit, und dann erscheint auf der Oberfläche eine flüssige harzige Substanz, welche darauf herumschwimmt. Untersucht man die Flüssigkeit in diesem Zustande, so findet man eine saure Reaction; Chlorbarium bringt einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt hervor, während durch Ammoniak das Naphtalidin gefällt wird. Filtrirt man die Lösung und läßt sie erkalten, so krystallisirt schwefelsaures Naphtalidin heraus. — Wenn man im Gegentheil eine Lösung von thionaphtamsaurem Kali erwärmt, nachdem man eine sehr kleine Quantität kaustischen Kalis zugesetzt hat, so bildet sich weder Schwefelsäure noch Naphtalidin, und man beobachtet keine der eben beschriebenen Erscheinungen, so lange man auch fortfahren mag zu erwärmen. Das Salz bleibt unverändert, so daß man es durch

Verdampfen der Flüssigkeit wieder krystallisirt darstellen kann. Die hierzu nöthige Quantität von Alkali ist merkwürdiger Weise so gering, daß sie der Lösung des thionaphtamsauren Salzes keine Reaction auf Reagenspapier mittheilt.

Destillirt man ein thionaphtamsaures Salz mit einem Ueberschuß von gelöschtem Kalk, so erhält man eine ölige Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallisirt und welche nichts anders ist, als das von Zinin entdeckte Naphtalidin.

Aus dem Ammoniaksalz der Thionaphtamsäure, welches sich bei der directen Behandlung des Nitronaphtalins mit schwefligsaurem Ammoniak in reichlicher Menge bildet, kann man leicht die Verbindungen der Thionaphtamsäure mit Basen durch doppelte Zersetzung erhalten. Auf der andern Seite bietet das thionaphtamsaure Ammoniak zwei unbecueme Eigenschaften: es verändert sich leichter als die andern Salze, und man hat, wenn man es zum Zwecke der Reinigung krystallisiren läßt, einen großen Verlust, da es sowohl in Wasser, als in Alkohol sehr leicht löslich ist. Es ist daher vorzuziehen, wenn man eine gewisse Menge des rohen Ammoniaksalzes hat, dieses sogleich in das Kalisalz umzuwandeln, welches in Wasser nicht sehr löslich ist, und noch weniger in einer Mischung von Wasser und Alkohol; es verändert sich weniger leicht als das Ammoniaksalz, und eignet sich sehr gut zur Darstellung der andern thionaphtamsauren Salze.

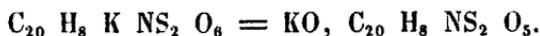
Thionaphtamsaures Ammoniak. Um das nach der schon beschriebenen Methode dargestellte rohe Product zu reinigen, löst man es in seinem doppelten Gewichte kochenden Wassers und läßt es krystallisiren. Um der Zersetzung vorzubeugen, ist es gut, wenn man der Lösung einige Tropfen Ammoniak zusetzt. Das Salz krystallisirt in rothen glimmerartigen Blättchen, die in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Die Analyse gab sehr von einander abweichende Resultate, deren Aufzählung hier ohne Nutzen wäre.

Thionaphtamsaures Kali. Dieses Salz läßt sich leicht darstellen, allein ich konnte es weder durch mehrere aufeinanderfolgende Krystallisationen, noch vermittelt Thierkohle rein erhalten. Man bringt eine Lösung von thionaphtamsaurem Ammoniak mit kohlsaurem Kali zum Kochen, und erhält sie so lange darin, bis keine Entwicklung von ammoniakalischen Dämpfen mehr stattfindet. Man wendet hierbei zweckmäfsig einen Ueberschufs von kohlsaurem Alkali an, welches durch die Verminderung der Löslichkeit des Salzes die Krystallisation desselben befördert und es vor der verändernden Einwirkung der Luft bewahrt. Bei dem Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt das thionaphtamsaure Kali in grofsen perlmutterglänzenden Blättern, ähnlich der Borsäure. Das Salz ist in reinem Wasser leicht löslich, dagegen in einer Lösung von kaustischem oder kohlsaurem Kali nur wenig, und zwar um so weniger, je stärker alkalisch die Lösung ist; in Alkohol löst es sich kaum. In einem trocknen Luftstrom auf 150° erhitzt verliert es nichts an Gewicht, man kann es daher als wasserfrei ansehen.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

- I. 0,508 Substanz gaben 0,1485 HO und 0,835 CO₂.
- II. 0,4115 „ „ 0,419 „ „ 0,6925 „
- III. 0,626 „ „ 28,2 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 5,5° und 761^{mm} Barometerstand.
- IV. 0,614 Substanz gaben 0,5565 schwefelsauren Baryt.
- V. 0,873 „ „ 0,7775 „ „
- VI. 0,784 „ „ 0,259 vollkommen neutrales schwefelsaures Kali.

Hieraus berechnet sich die Formel :



	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	45,97	45,79	45,89
Wasserstoff	3,06	3,24	3,21
Stickstoff	5,36	5,53	5,53
Schwefel	12,26	12,34	12,13
Kalium	14,98	14,83	14,83
Sauerstoff	18,37	18,27	18,41
	100,00	100,00	100,00.

Thionaphtamsaures Natron. Man gewinnt es durch Zersetzung des thionaphtamsauren Ammoniak's durch kohlen-saures Natron, auf die nämliche Weise und unter Anwendung derselben Vorsichtsmafsregeln, wie bei dem Kalisalz. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, aber sehr leicht in siedendem. Es krystallisirt in Blättern mit glimmerartigem Glanz und von röthlicher Farbe, die warzenförmig gruppirt sind. In wässrigem kohlen-saurem Natron löst es sich sehr schwer, am wenigsten, wenn dieses sehr concentrirt ist.

Thionaphtamsaures Bleioxyd. Man erhält es, wenn man einer kochenden und concentrirten Lösung von thionaphtamsaurem Kali salpetersaures Bleioxyd zusetzt. In dem Mafse, wie die Flüssigkeit erkaltet, setzt sich das Bleisalz in krystallinischen Körnern ab, welche man durch eine zweite Krystallisation reinigt. Man mufs bei dieser Darstellung Sorge tragen, dafs das thionaphtamsaure Kali im Ueberschufs vorhanden ist, weil sich sonst ein Doppelsalz niederschlägt, welches gleiche Aequivalente des thionaphtamsauren und salpetersauren Salzes zu enthalten scheint.

Das thionaphtamsaure Bleioxyd zeigt sich in der Form eines leichten rothen krystallinischen Pulvers, welches in Wasser sehr wenig löslich und in Alkohol fast unlöslich ist.

Thionaphtamsaures und essigsames Bleioxyd. Wenn man concentrirte Lösungen von thionaphtamsaurem Kali und von essig-

saurem Bleioxyd, welche letztere mit Essigsäure angesäuert ist, fast kochend mischt und zusammen erkalten läßt, so schlägt sich ein Doppelsalz nieder, in der Form von verlängerten, um einen Mittelpunct gruppirten Blättchen. Es muß dabei ein Ueberschuß von essigsaurem Bleioxyd genommen werden.

Dieses Salz ist in der Kälte wenig löslich, in der Wärme leichter. Es hat, wie alle thionaphtamsauren Salze, eine röthliche Farbe und Perlmutterglanz. Mit Schwefelsäure behandelt giebt es Essigsäure und die gewöhnlichen Zersetzungsproducte der Thionaphtamsäure. In einem Strom von trockner Luft erhitzt, verliert es kein Wasser. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel :

$C_{24} H_{11} Pb_2 NS_2 O_{10} = PbO, C_{20} H_8 NS_2 O_5 + PbO, C_4 H_3 O_3$
ausgedrückt. Bei der Analyse wurde das Blei als schwefel-
saures Bleioxyd bestimmt, indem das Salz durch concentrirte
Schwefelsäure zersetzt und der Rückstand geglüht wurde.

0,5685 Substanz gaben 0,350 schwefelsaures Bleioxyd.

Um den Schwefel zu bestimmen, zersetzte ich das Salz durch Kochen mit kohlensaurem Natron. Die Flüssigkeit wurde von dem hierbei gebildeten kohlen-sauren Bleioxyd abfiltrirt und mit einem Ueberschuß von Salzsäure erhitzt; darauf wurde die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt.

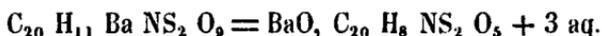
0,645 Substanz gaben, auf diese Art behandelt, 0,309 schwefelsauren Baryt.

1,0745 Substanz gaben 26,5 CC. feuchtes Stickgas bei 9,5° und 764,8^{mm} Barometerstand.

Dieses giebt für 100 Theile :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	29,51	—
Wasserstoff	2,25	—
Stickstoff	2,87	2,99
Schwefel	6,56	6,53
Blei	42,42	42,07
Sauerstoff	16,39	—
	<hr/>	
	100,00.	

Thionaphtamsaurer Baryt. Man erhält dieses Salz leicht durch doppelte Zersetzung, wenn man concentrirte Lösungen von Chlorbarium und thionaphtamsaurem Kali kochend mischt. Beim Erkalten krystallisirt der thionaphtamsaure Baryt in glimmerartigen Blättchen von rother Farbe. Das Salz hat die Formel :



Beim Erhitzen verliert es 3 Aequivalente Krystallwasser und wird wasserfrei.

1,968 des krystallisirten Salzes verloren bei 120° 0,168, oder 8,53 pC. Wasser. Die Rechnung verlangt 8,50 pC.

0,548 Substanz gaben 0,187 HO und 0,750 CO₂.

Zur Bestimmung des Schwefels wurden 0,9065 des Salzes in heissem Wasser gelöst und nach Zusatz von Salzsäure kurze Zeit kochen lassen. Es bildete sich ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, welcher gesammelt, gewaschen und getrocknet 0,331 Grm. wog. Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung wurde mit Chlorbarium gefällt und gab eine zweite, ebenso große Quantität von schwefelsaurem Baryt, 0,3315 Grm. Wir hätten also aus :

- I. 0,9065 des Salzes zuerst in 0,331 schwefelsaurem Baryt alles Barium, und dann in $0,331 + 0,3315 = 0,6625$ schwefelsaurem Baryt allen darin enthaltenen Schwefel bestimmt.

Dieser Versuch zeigt, daß die bei der Zersetzung des thionaphtamsauren Barytes aus der in dem Salze enthaltenen Thionaphtamsäure gebildete Schwefelsäure gerade doppelt so viel beträgt, als nöthig wäre, um für sich die Base zu sättigen.

- II. 0,680 des Salzes gaben mit Schwefelsäure geglüht einen Rückstand von 0,251 schwefelsauren Baryt.

Dieses giebt für 100 Theile :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	37,75	37,32	—
Wasserstoff	3,46	3,78	—
Stickstoff	4,41	—	—
Schwefel	10,07	10,04	—
Barium	21,59	21,45	21,68
Sauerstoff	22,72	—	—
	<hr/> 100,00.		

Die Kalk- und Magnesiasalze sind leicht löslich und gleichen in Farbe und Aussehen den übrigen thionaphtamsauren Salzen.

Es wurde bereits bemerkt, daß sich die Thionaphtamsäure unter der Einwirkung von freien Säuren in Schwefelsäure und Naphtalidin umsetzt. Diese Zersetzung geht so scharf vor sich, daß man leicht mit ihrer Hilfe das Naphtalidin und dessen Salze darstellen kann.

Gießt man verdünnte Schwefelsäure zu einer Lösung von thionaphtamsaurem Kali, Natron oder Ammoniak, und erwärmt die Mischung, so bildet sich, noch ehe die Flüssigkeit ins Kochen kommt, ein krystallinischer Brei; wenn die Lösung concentrirt genug ist, so entsteht daraus eine Masse von silberglänzenden blättrigen Krystallen. Führt man fort zu erhitzen, so lösen sich die Krystalle wieder auf und setzen sich dann beim Erkalten wieder ab. Reinigt man sie durch mehrmaliges Krystallisiren aus Wasser oder Alkohol, so hat man das von Zinin beschriebene schwefelsaure Naphtalidin.

Das salzsaure Salz wird nach folgender Methode dargestellt. Man erwärmt eine ziemlich concentrirte wässrige Lösung von thionaphtamsaurem Kali, Natron oder Ammoniak fast zum Sieden; dann setzt man reine Salzsäure zu und läßt die Mischung einige Augenblicke kochen. Wenn die Lösung sehr concentrirt ist, so bildet sich, selbst in der Wärme, ein

krystallinischer Niederschlag, bestehend aus schwefelsaurem und salzsaurem Naphtalidin, und wenn dieses der Fall ist, muß man ein wenig Wasser zusetzen und erwärmen, bis der Niederschlag sich vollkommen wieder gelöst hat. Darauf fällt man alle Schwefelsäure durch Zusatz von überschüssigem Chlorbarium, erwärmt, und filtrirt die Flüssigkeit noch siedend, um den schwefelsauren Baryt davon zu trennen. Beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Naphtalidin in langen, um einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt gruppirten Nadeln. Setzt man der Mutterlauge concentrirte Salzsäure zu, so krystallisirt eine neue Quantität der salzsauren Verbindung heraus, welche um so weniger löslich ist, je größer die Menge der in der Flüssigkeit enthaltenen Salzsäure ist. Es ist zum Gelingen der Operation unumgänglich nothwendig, daß man reine Salzsäure dabei anwende, weil man bei dem Gebrauche der käuflichen Salzsäure ein durch Eisenchlorid ziemlich stark gefärbtes Product erhalten würde; das Eisenchlorid wirkt auf das Naphtalidin und seine Salze sehr verändernd, wie ich sogleich näher anführen werde.

Das so dargestellte salzsaure Naphtalidin verändert sich unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft sehr leicht, besonders wenn es feucht ist; man kann es nicht durch Krystallisation, weder aus Wasser noch aus Alkohol, reinigen. In der Wärme verflüchtigt sich diese Verbindung zum großen Theil, und zu gleicher Zeit unterliegt ein kleiner Theil der Zersetzung. Das sublimirte Product bildet leichte weiße krystallinische Flocken, wie Schnee; es verändert sich nicht, und selbst mehrere Monate der Luft ausgesetzt, zeigt es nicht die leichteste Färbung.

Man kann das Naphtalidin leicht und in reichlicher Menge darstellen, wenn man ein thionaphtamsaures Salz, oder besser die eben beschriebene salzsaure Verbindung mit einem Ueberschuß von gelöschtem Kalke destillirt. Diese Methode

giebt eine so große Ausbeute und ist so leicht anzuwenden, daß sie vielleicht der von Zinin vorzuziehen seyn möchte.

Das Naphtalidin und seine Salze zeigen sämtlich eine charakteristische Reaction, von welcher bis jetzt noch nirgends Erwähnung geschehen ist. Eisenchlorid, salpeters. Silberoxyd, Goldchlorid und im Allgemeinen alle oxydirenden Körper bringen nämlich theils unmittelbar, theils erst nach Verlauf einiger Zeit mit demselben einen schön azurblauen Niederschlag hervor, welcher bald nach seinem Entstehen purpurfarbig wird; dieser Niederschlag besteht aus einem Zersetzungsproduct des Naphtalidins, welches ich mit dem Namen *Naphtamein* bezeichne.

Man löst, um das Naphtamein darzustellen, salzsaures Naphtalidin in Alkohol und verdünnt die Lösung mit Wasser. Trübt sich dabei die Flüssigkeit, so gießt man wieder etwas Alkohol zu, bis die Durchsichtigkeit hergestellt ist. Darauf setzt man unter fortwährendem Umrühren eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid in geringem Ueberschuß tropfenweise zu. Man läßt die Flüssigkeit nun einige Stunden lang stehen, wobei man sie von Zeit zu Zeit umrührt, und filtrirt dann den Niederschlag ab, welchen man so lange, bis das Waschwasser eine salpetersaure Silberlösung nicht mehr trübt, mit Wasser, dann mit Alkohol auswascht. Zuletzt trocknet man das Product im leeren Raum. Die Lösung, aus welcher sich das Naphtamein niedergeschlagen hat, enthält eine große Menge Eisenchlorür und Chlorammonium, und auf Zusatz von Kali bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Eisenoxydoxydul, unter gleichzeitiger starker Entwicklung von Ammoniak. Aus diesem Verhalten geht deutlich hervor, daß das Naphtalidin, indem es sich in Naphtamein verwandelt, Wasserstoff und die Elemente des Ammoniaks verliert. — Das auf diese Weise erhaltene Naphtamein ist ein leichtes, amorphes Pulver von dunkler Purpurfarbe; es sieht Robiquet's Orcein sehr ähnlich. In Wasser, Ammoniak und kaustischem Kali ist es unlöslich. In Alkohol

löst es sich in geringer Menge, indem es der Lösung seine Farbe mittheilt. In Aether löst es sich reichlich; die Lösung ist purpurfarben, und bei freiwilligem Verdunsten derselben schlägt sich das Naphtamein als amorphes Pulver nieder. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte, und die Lösung ist blau, ähnlich wie eine Auflösung von Indigo in Schwefelsäure gefärbt; durch Wasser wird das Naphtamein etwas verändert wieder gefällt. Auch in concentrirter Essigsäure ist es löslich; diese Lösung ist von einer schönen violetten Farbe, sie wird von reinem Wasser nicht gefällt, aber durch Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Oxalsäure wird das Naphtamein niedergeschlagen; ebenso verhalten sich die Alkalien, wie Ammoniak, Kali, Natron, die Chlorverbindungen von Ammonium, Natrium, Platin, Eisen, Quecksilber und Barium; die schwefelsauren Salze von Natron, Eisenoxydul und Magnesia, die salpetersauren Salze des Baryts und Silberoxyds, das Ferro- und Ferridcyankalium, das phosphorsaure Natron, das essigsäure Bleioxyd und das oxalsaure Ammoniak: alle diese Verbindungen fällen das Naphtamein aus seiner essigsäuren Lösung vollständig und die Flüssigkeit wird farblos. Unter allen Körpern, welche ich versuchte, fand ich nur einen, der diese Fällung nicht bewirkte; dieser war die Weinsäure.

In der Hitze schmilzt das Naphtamein und zersetzt sich sogleich, wobei sich ein aromatischer Dampf mit dem Geruch des Naphtalidins entwickelt. Zuletzt bleibt eine schwer, aber ohne Rückstand verbrennliche Kohle. Die Farbe, welche die thionaphtamsauren Salze, der Luft und dem Lichte ausgesetzt, annehmen, rührt ohne Zweifel von dem unter diesen Umständen sich bildenden Naphtamein her, welches wahrscheinlich dabei noch von anderen Producten begleitet ist.

Die Analysen, die ich von verschiedenen Darstellungen dieses Körpers machte, gaben wenig mit einander übereinstimmende Resultate, deren Aufzählung ich daher unterlasse; die

Ursache dieser Verschiedenheit konnte ich bis jetzt aus Mangel an Zeit noch nicht ermitteln, werde indessen wahrscheinlich die Untersuchung später wieder aufnehmen.

Eine Uebersicht der in dieser Abhandlung mitgetheilten Versuche läßt uns folgende Resultate ziehen :

Unter der Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak verwandelt sich das Nitronaphtalin, ebenso wie unter der von Schwefelammonium, in Naphtalidin; aber unter der Einwirkung des schwefligsauren Ammoniaks vereinigt sich das Naphtalidin mit den aus der Oxydation der schwefligen Säure hervorgehenden Elementen der Schwefelsäure und bildet zwei neue Körper von saurem Character, beide repräsentirt durch die Formel :



Aus diesem Gesichtspuncte betrachtet bieten die Naphthionsäure und die Thionaphtamsäure eine vollkommene Analogie mit den durch die Paarung der Schwefelsäure mit anderen organischen Substanzen gebildeten Säuren. Indessen sind die Bedingungen, unter welchen sich die gewöhnlichen Weinsäuren bilden, doch sehr verschieden von denen, welchen die Naphthionsäure und die Thionaphtamsäure ihre Entstehung verdanken. Die ersteren erhält man, indem man die organischen Substanzen mit sehr concentrirter Schwefelsäure behandelt, und oft muß man sich der wasserfreien Schwefelsäure bedienen. Es ist in der That bekannt, daß bei Behandlung des Alkohols mit einer Schwefelsäure, die zwei Aequivalente Wasser enthält, keine Spur von Schwefelweinsäure entsteht. Es ist daher nicht ohne Grund, wenn die Chemiker annehmen, daß die starke Verwandtschaft der Schwefelsäure zu dem Wasser die Hauptursache ist, welche die Bildung des letzteren durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Säure auf den Wasserstoff der organischen Sub-

stanz und somit die Bildung der gepaarten Verbindung bedingt. Die Wirkung, welche das schwefligsaure Ammoniak auf das Nitronaphtalin äufsert, zeigt, dafs die Bildung gepaarter Verbindungen selbst in Gegenwart einer grofsen Menge Wasser vor sich gehen kann, wenn nur die Schwefelsäure und der organische Körper im Entstehungszustand zusammentreffen.

Die grofse Leichtigkeit, mit welcher die Thionaphtamsäure in Schwefelsäure und Naphtalidin zerfällt, ist ein hinreichender Beweis, dafs sie aus der Vereinigung dieser beiden Körper entsteht. Die Naphthionsäure ist im Gegentheil eine sehr beständige Verbindung, und dieser Umstand wäre der eben ausgesprochenen Hypothese nicht günstig; wenn man indessen die Bedingungen betrachtet, unter welchen sich die beiden Säuren bilden, so ist kein Grund vorhanden, denselben von einander verschiedene Entstehungsweisen beizulegen.

Die Bildung isomerer Producte aus der Vereinigung der nämlichen Körper ist in der organischen Chemie keine neue Thatsache. Die Schwefelweinsäure und die Isäthionsäure sind isomer und bieten dieselben Unterschiede in der Beständigkeit dar, wie die Thionaphtamsäure und die Naphtionsäure; allein die beiden ersteren haben wenigstens einen verschiedenen Ursprung, welcher bis zu einem gewissen Punkte die Isomerie der Producte erklären könnte, während die Thionaphtamsäure und die Naphthionsäure sich gleichzeitig, unter denselben Bedingungen und unter Mitwirkung der nämlichen Körper bilden, so dafs es unmöglich wäre, die Isomerie der beiden letzten Säuren derselben Ursache zuzuschreiben. Auf der andern Seite läfst sich keine der beiden Säuren etwa vermöge einer secundären Wirkung des schwefligs. Ammoniaks aus der andern ableiten, weil sie bei jeder Operation in fast gleicher Menge gebildet werden; ebenso wenig gelang es mir, trotz aller Bemühungen, die eine in die andere umzuwandeln, indem ich verschiedene Reagentien darauf einwirken liefs, und namentlich schwefligs. Ammoniak. Bei dem

gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft ist es unmöglich, diese dunklen Fragen der Molekularchemie zu lösen. Man muß sich begnügen, die neuen Thatsachen mit ähnlichen bekannten Fällen der Wissenschaft nebeneinander zu stellen und die Analogien sowohl als die Unterschiede ins Licht zu setzen, und in dieser Rücksicht habe ich es versucht, die Paarungsproducte des Naphtalidins und des Alkohols zu vergleichen.



Ueber eine neue Krystallform des Silbers; von *H. Dauber.*



Der in dem Folgenden beschriebene schöne Silberkrystall, der mir zur näheren Formbestimmung von Hrn. Prof. Wöhler übergeben wurde, ist vermitteltst des electricen Stroms von Hrn. Dr. Leykauf in Nürnberg dargestellt worden, nach dessen Angabe Krystalle von dieser und noch bedeutenderer Größe leicht im Verlauf von wenigen Stunden erhalten werden durch Einleitung des Stroms von z. B. zwei Bunsen'schen Elementen in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, die gehörig reich an Silber und stark sauer seyn muß.

Dieser Krystall, der 2,5 und 3^{mm} Durchmesser hat und 91 Milligramm wiegt, ist der Form mancher Diamante ähnlich, nämlich ein Zwilling von einem Hexakisoctaëder nach dem Gesetze der Spinellzwillinge (Zusammensetzungsebene parallel einer Octaëderfläche, Umdrehungsaxe normal). Untergeordnet tritt auch das Octaëder auf, aber nur mit denjenigen Flächenpaare, welches die Richtung der Zusammensetzungsebene hat. Alle Flächen sind trotz der nicht unbeträchtlichen Größe des Krystalls eben und sehr glänzend, so daß zahlreiche Beob-