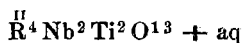


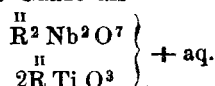
Das Interesse für diese Verbindungen steigert sich dadurch, daß sie heteromorph sind. Außer dem zweigliedrigen Tantalit findet sich der viergliedrige Tapiolith, der dieselbe Zusammensetzung hat. Aber seine Form ist zugleich die des Zinnsteins, Rutil, Zirkons, d. h. der Oxyde vierwerthiger Elemente, während auf der anderen Seite die Krystalle der Tantalsäure ganz und gar übereinstimmen mit denen des Tantalits oder Columbits, ein Problem für weitere Forschungen im Gebiete des Zusammenhangs zwischen Form und Mischung der Körper.

Als Beispiel eines natürlichen Niobats und Tantals mag für heute bloß der Euxenit angeführt werden.

Ich habe schon früher die Zusammensetzung dieser interessanten Verbindung mitgetheilt*), welche 32 pCt. Nb^2O^5 , 19 pCt. TiO^2 , und außerdem U, Y, Ce, Fe, Ca und 2,4 pCt. Wasser enthält. Die Berechnung zeigt, daß der Euxenit



ist. Denkt man sich das Ganze als



so entspricht das Niobat dem Nioboxyfluorid $\overset{\text{II}}{\text{R}} \text{Nb} \text{O} \text{Fl}^5$, das Titanat dem Fluorid $\overset{\text{II}}{\text{R}} \text{Ti} \text{Fl}^6$, und da diese beiden Salze isomorph sind, so darf man schließen, daß die Oxysalze dies auch seien.

35. L. Schaeffer: Ueber isomere Naphtole und deren Derivate.

(Mitgetheilt von Hrn. H. Wichelhaus.)

In einer früheren Sitzung hat Eller mitgetheilt, daß er aus den beiden isomeren naphthalinsulfosauren Bleisalzen durch Schmelzen mit Kalihydrat Naphtole erhalten habe, die er glaubte für identisch halten zu müssen. Da er diese Untersuchung nicht, wie er wünschte, fortsetzen konnte, so habe ich dieselben weiter geführt.

Zu diesem Zwecke stellte ich die Sulfosäure nochmals nach der von Merz**) angegebenen Methode dar, sättigte mit reinem kohlen-sauren Blei und trennte die erhaltenen Salze durch Alcohol.

Jedes der Salze ward mit einem Ueberschuß von Aetzkali geschmolzen und aus dem Schmelzproducte, wie es Eller angegeben hat, die Naphtole abgeschieden. Das Naphtol, welches aus dem

*) Diese Berichte. I. Jahrg. S. 231.

**) Zeitschrift f. Chemie. N. F. Bd. 4. p. 399.

α naphthalinsulfosauren Blei erhalten war, destillirte mit Wasserdämpfen leicht über, das aus dem β naphthalinsulfosauren Blei dargestellte ging hingegen mit den Wasserdämpfen nur sehr unvollständig über, der größte Theil fand sich noch im Rückstande. Zu seiner Reinigung ward es wiederholt in heißem Wasser gelöst, woraus es nach dem Erkalten sich in krystallinischen stark glänzenden Blättchen abscheidet.

α Naphtol. Das α Naphtol bildet kleine weiße stark seiden-glänzende Nadeln, zuweilen auch Blättchen, die sich leicht in Aether, Alcohol, Chloroform und Benzol lösen, schwer in heißem und fast unlöslich in kaltem Wasser sind. Es besitzt einen schwach phenol-artigen Geruch. Sein Staub erregt Niefen. Mit Wasserdämpfen ist es leicht destillirbar. Sein Schmelzpunkt wurde bei 94° gefunden. Taucht man einen Fichtenspahn in eine wässrige Lösung, übergießt ihn mit Salzsäure und setzt ihn dann dem directen Sonnenlichte aus, so färbt er sich bald eigenthümlich grün, nach längerer Zeit geht die Farbe in Rothbraun über. Dieselbe Farbenveränderung erfolgt auch im zerstreuten Tageslichte, nur findet sie langsamer statt. Versetzt man eine wässrige Lösung mit Chlorkalklösung, so tritt sofort eine intensiv violette Färbung ein, die beim Erwärmen unter Abscheidung brauner Flocken in Rothbraun übergeht.

β Naphtol. Das β Naphtol bildet kleine, stark glänzende, fast geruchlose Krystallblättchen, die sich leicht in Aether, Alcohol, Chloroform und Benzol lösen. In heißem Wasser ist es schwer löslich und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten krystallinisch aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 122° . Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn in eine wässrige Lösung getaucht, färbt sich im directen Sonnenlichte blaugrün, nach längerer Einwirkung geht die Farbe in Rothbraun über. Die Reaction ist der des α Naphtols sehr ähnlich, sie erfolgt aber weit schneller als bei jenem.

Eine wässrige Lösung färbt sich bei Zusatz von Chlorkalklösung schwach gelblich und scheidet beim Erwärmen gelbe Flocken ab.

Die Analyse führte für beide Körper auf Zahlen, die der Zusammensetzung des Naphtols entsprechen.

Es entstehen aus den beiden isomeren Sulfosäuren unzweifelhaft zwei in ihren Eigenschaften verschiedene Naphtole, eine Verschiedenheit, die auch in den Derivaten dieser Naphtole mehr oder weniger hervortritt.

Läßt man Naphtol mit der aeq. Menge Kalihydrat und einem Ueberschuss von Jodäthyl in alcoholischer Lösung am aufsteigenden Kühler digeriren, so bemerkt man bald Abscheidung von Jodkalium; nach Beendigung der Reaction wurde das abgeschiedene Jodkalium entfernt, der Alcohol verjagt und die zurückbleibende öartige Flüssigkeit mit Wasserdämpfen überdestillirt.

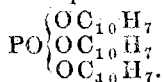
α Naphtoläthyläther. Dieser Aether bildet eine gelbliche öartige in Wasser untersinkende eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei 272° (corrig. $280^{\circ},7$) siedet und bei -5° noch nicht fest wird. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_7OC_2H_5$.

β Naphtoläthyläther. Dieser Aether ist bei gewöhnlicher Temperatur eine fast farblose krystallinische Masse von sehr angenehmen, an Ananas erinnernden, Geruch. Er schmilzt bei 33° . In Alcohol, Aether, Chloroform und Benzol ist er leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Die Analyse ergab dieselbe Zusammensetzung wie die des α Aethers: $C_{10}H_7OC_2H_5$.

Mit Kalium, Natrium, sowie mit Kali-, Natron- und Barythydrat verbindet sich das Naphtol, ähnlich wie das Phenol, doch sind diese Verbindungen wenig beständig. Eine wässrige Lösung scheidet sowohl beim Eindampfen auf dem Wasserbade, als auch beim Einleiten von Kohlensäure Naphtol aus.

Erwärmt man aeq. Mengen Naphtol und Phosphorchlorid gelinde auf dem Wasserbade, so tritt alsbald unter starkem Aufschäumen heftige Salzsäureentwicklung ein. Wird nach beendeter Reaction die Masse in Wasser eingetragen, und zuletzt mit verdünnter Kalilauge gewaschen, so wird eine braune Masse erhalten, aus der Alcohol eine grössere Menge eines krystallinischen Körpers und eine geringe Menge einer öartigen Flüssigkeit auszieht. Der erstere Körper ward durch Behandeln mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alcohol gereinigt. Die so erhaltenen Krystalle waren aber nicht, wie erwartet wurde, Naphtalinchlorür, sondern, wie die Analysen ergaben, neutraler Phosphorsäurenaphtoläther.



Der α und β Phosphorsäureäther sind einander im äusseren Ansehen sowohl, als auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnlich. Sie bilden kleine weisse compacte krystallinische Massen. Der α Aether schmilzt bei 145° , der β Aether hingegen schon bei 108° .

Die geringe Menge des öartigen Productes enthielt Chlor und ist wahrscheinlich das Naphtalinchlorür, sie ist indessen bis jetzt noch nicht genauer untersucht worden.

Beim Behandeln des Naphtols mit Natrium im Kohlensäureströme entsteht, wie Eller gezeigt hat, eine der Salicylsäure entsprechende Oxsäure, die Carbonaphtolsäure.

Ich habe diese Reaction auf das α und β Naphtol angewandt. Bei Anwendung von α Naphtol erhielt ich eine Säure, die in ihren Eigenschaften ganz der Eller'schen Carbonaphtolsäure entspricht, ihr Schmelzpunkt wurde bei 185° — 186° gefunden (Eller 186° — 188°)

und die unzweifelhaft mit dieser identisch ist. Bei Anwendung von β Naphthol geht die Bildung dieser Oxysäure nur äußerst schwierig von Statten. Es wurde bei wiederholten Versuchen nur soviel von der Säure erhalten, daß ich die Reactionen, die Eller mit der α Säure ausgeführt hat, machen konnte. Sie zeigt gegen Blei-, Silber- und Kupferlösungen ein ähnliches Verhalten, wie die α Säure, die Färbung in Eisenchloridlösung ist indessen eine wesentlich andere. Während die α Carbonaphtolsäure eine rein blaue Färbung hervorbringt, erzeugt die β Carbonaphtolsäure eine tief schwarzviolette, tintenartige.

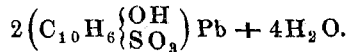
Beim Behandeln der Naphtole mit dem doppelten Gewicht englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Lösung des Naphtols bilden sich die Naphtolsulfosäuren.

Nach Lösung des Naphtols in der Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit in Wasser eingetragen, mit kohlensaurem Blei neutralisirt und die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte Lösung zur Krystallisation eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden zwischen Fließpapier gepreßt, und durch wiederholtes Umkrystallisiren und Abpressen rein erhalten.

α Naphtolsulfosaures Blei. Es bildet kleine weißse warzenförmige Krystallmassen, die in Wasser leicht, in Alcohol schwieriger löslich sind.

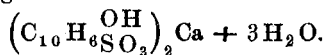
Beim Trocknen bei 100° verlor es 9,79% Wasser.

Das trockne Salz gab bei der Verbrennung 36,48% C, 2,28% H und 31,47% Pb. Daraus berechnet sich die Formel:



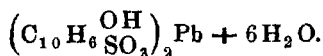
α Naphtolsulfosaures Calcium. Aufser dem Bleisalz ward noch das Calciumsalz dargestellt. Es wurde zu diesem Zwecke das Bleisalz in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff das Blei abgeschieden und die filtrirte und von Schwefelwasserstoff befreite Lösung mit kohlensaurem Calcium gesättigt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser ward das Calciumsalz rein erhalten.

Es bildet kleine weißse starkglänzende leichte Krystallblätter, die sich bei 100° unter Bräunung allmählig zersetzen. Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor 9,93% Wasser. Das trockne Salz gab in 2 Bestimmungen 8,09 und 8,27% Calcium. Demnach ist die Zusammensetzung des Salzes:

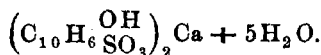


β Naphtolsulfosaures Blei. Dieses Salz bildet kleine farblose starkglänzende krystallinische Blättchen, die in Wasser leicht, in Alcohol schwerer löslich sind. Es verliert sein Krystallwasser leicht und vollständig im Vacuum über Schwefelsäure.

Eine Wasserbestimmung ergab 14,08% Wasser und eine Bleibestimmung im trocknen Salze 31,56%. Daraus berechnet sich die Formel:



β Naphtholsulfosaures Calcium. Zur Darstellung dieses Salzes ward in einer Lösung des Bleisalzes das Blei durch Schwefelwasserstoff gefüllt, der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt und mit kohlensaurem Calcium neutralisirt. Die klare filtrirte Lösung ward zur Krystallisation eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren rein erhalten. Es bildet starkglänzende weisse leichte Krystallblätter, die sich bei 100° anfangen zu zersetzen. Eine Kalkbestimmung des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab 8,27% Ca, der Wassergehalt wurde 5 Mol. entsprechend gefunden, so daß die Formel des Salzes sein würde:



Die Unterschiede der beiden isomeren Säuren sind in den Salzen sehr gering und beschränken sich auf die Löslichkeitsverhältnisse und den Krystallwassergehalt. Eine Verschiedenheit der naphtholsulfosauren Salze besteht darin, daß sich Lösungen der β Salze auf Zusatz von Säuren, vorzüglich Salpetersäure schön rosaroth färben, während die Lösungen der α Salze farblos bleiben.

Laboratorium des Privat-Dozenten Wichelhaus, März 1869.

36. A. Baeyer: Ueber die Mellithsäure.

Vor längerer Zeit habe ich angekündigt, daß die Mellithsäure eine sechsbasische Säure ist, und daß sie durch Abspaltung von Kohlensäure in Säuren von geringerer Basicität, zuletzt in Benzoesäure übergeführt werden kann. Im Besitze einer größeren Menge von Mellithsäure habe ich die auf diese Weise erhaltenen Säuren jetzt ausführlicher untersuchen können, und habe gefunden, daß man aufer den bekannten sieben Säuren noch drei neue darunter findet, so daß von den nach der Kekulé'schen Theorie möglichen 12 Säuren nur noch zwei fehlen.

Sechsbasische: Mellithsäure.

Fünfbasische: unbekannt.

Vierbasische: Pyromellithsäure, Isopyromellithsäure.

Erstere durch Erhitzen der Mellithsäure von Erdmann dargestellt, letztere durch Erhitzen der Hydromellithsäure mit Schwefelsäure.

Dreibasische: Trimesin-Trimellith-Hemimellithsäure.