

und unvollständig beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig, momentan und quantitativ beim Lösen in siedendem Nitrobenzol.

1.2 g der Verbindung  $C_{32}H_{19}O_2N_5 + H_2O$  werden mit 35 ccm Nitrobenzol zum Kochen erhitzt und erkalten gelassen. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt.

1.2 g der Verbindung  $C_{34}H_{23}O_2N_5$  werden zunächst mit Eisessig gekocht, wobei ein Theil der Verbindung umgewandelt wird. Darauf wird noch mit siedendem Nitrobenzol behandelt wie oben.

Das Dinaphtophenazinoxazin entsteht aus  $C_{32}H_{19}O_2N_5 + H_2O$  durch Abspaltung von  $2 H_2O$ , aus  $C_{34}H_{23}O_2N_5$  durch Abspaltung in Alkohol. Letztere Reaction würde allerdings der Regel widersprechen, nach der in secundären Aminen der Wasserstoff beweglicher ist als das Radical. Aber bei diesen hohen Molekülen kann eine Reaction schon einmal anders verlaufen als gewöhnlich. Aus dieser Abspaltung von Alkohol würde sich die Formel II der drei letzten Verbindungen herleiten.

Das Oxazin bildet schwarzblaue, glänzende Nadeln. Schmp. über  $300^\circ$ . Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

a) Aus  $C_{32}H_{19}O_2N_5 + H_2O$ : 0.1659 g Sbst.: 0.4768 g  $CO_2$ , 0.0617 g  $H_2O$ . — 0.1549 g Sbst.: 0.4463 g  $CO_2$ , 0.0547 g  $H_2O$ . — 0.1502 g Sbst.: 18.4 ccm N ( $19.5^\circ$ , 769.7 mm).

b) Aus  $C_{34}H_{23}O_2N_5$ : 0.1543 g Sbst.: 0.4434 g  $CO_2$ , 0.0543 g  $H_2O$ . — 0.1434 g Sbst.: 17.8 ccm ccm N ( $20^\circ$ , 770 mm).

$C_{32}H_{17}ON_5$ .	Ber. C 78.70,	H 3.52,	N 14.40.
	Gef. » 78.40, 78.60,	» 4.16, 3.95,	» 14.29. (a)
	» » 78.40,	» 3.94,	» 14.46. (b)

Zum Schluss sei bemerkt, dass das Dinaphtophenazinfuran und Dinaphtophenazinoxazin von allen bisher bekannten aromatischen Verbindungen die grösste Anzahl (neun) condensirte Kerne im Molekül enthalten.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

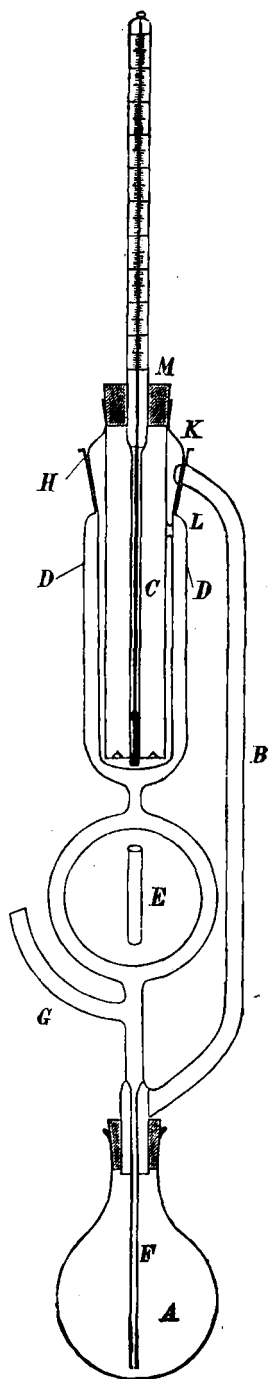
## 162. C. N. Riiber: Eine Modification des Landsberger'schen Apparates zur Bestimmung der Siedepunkterhöhung.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

In diesen Berichten 81, 458 [1898] hat W. Landsberger ein Verfahren zur Bestimmung der Siedepunkterhöhung veröffentlicht, welches seiner Einfachheit und Schnelligkeit wegen bald in den chemischen Laboratorien allgemeine Verwendung fand. Diese schöne Methode hat jedoch die Unannehmlichkeit, wie auch Landsberger

selbst bemerkt, dass sie ziemlich grosse Mengen reiner Lösungsmittel erfordert. Ich habe nun insofern seinen Apparat verändert, als ich das Lösungsmittel, nachdem die Dämpfe desselben condensirt sind, wieder in das Siedekölbchen zurückfliessen lasse, in welchem die Dampfentwicklung stattfindet. Durch den in dieser Weise bewirkten stetigen Kreislauf wird erzielt, dass man weit weniger Lösungsmittel braucht, und dass eine Verunreinigung desselben nur einen sehr geringen Einfluss ausübt, weil die in dem Siedekölbchen befindliche Flüssigkeit immer dieselbe Zusammensetzung hat, weshalb auch die von ihr entwickelten Dämpfe immer dieselbe Zusammensetzung und Temperatur besitzen. Auch fällt bei dieser Anordnung das Zurückglessen der condensirten Flüssigkeit in den Siedekolben und das dadurch bewirkte Unterbrechen des Siedens fort.

Die nebenstehende Skizze zeigt des Näheren, wie der ganz aus Glas gefertigte Apparat eingerichtet ist. Unten befindet sich ein Siedekölbchen A aus Jenaer Gerätheglas von 200 ccm Inhalt, in welchem die Dämpfe des Lösungsmittels durch directes Erhitzen mit einem Bunsenbrenner entwickelt werden; sie dringen durch das verticale weite Dampfrohr B in das Gefäss C hinein, in welchem sie die Lösung durchströmen, deren Siedetemperatur man bestimmen will, und gehen von diesem in den äusseren Mantel D hinaus und weiter in den Kugelhühler E, von welchem das verdichtete Lösungsmittel durch das Rohr F in das Siedekölbchen zurückkehrt. Durch das Rohr G communicirt das Innere des Apparats mit der Atmosphäre; es wird zweckmässig mit einem Schlauch verbunden, dessen anderes Ende weit von der Flamme entfernt ist. Das genannte Gefäss C, in welchem die Temperatur bestimmt wird, kann mittels eines Schliffes H nach Belieben in den Mantel D eingesetzt oder herausgenommen wer-



den und besteht aus zwei concentrisch in einander angebrachten weiten Röhren; das äussere Rohr ist oberhalb der Schliffstelle dem inneren angeschmolzen und endet unten in einem runden Boden; das innere Rohr ist oben und unten offen. In der Schliffstelle des äusseren Rohres ist ein Loch K so angebracht, dass es beim Einsetzen des Gefässes in den Mantel in Verbindung mit dem Dampfrohre B kommt, wodurch die Dämpfe in den Zwischenraum der beiden Röhren des Gefässes dringen und unten durch die eingefüllte Lösung in das innere Rohr strömen, von welchem sie durch das Loch L in den Mantel D entweichen. Das Thermometer, mittels dessen die Temperatur der Lösung bestimmt wird, und welches durch einen Korkstopfen M in dem Gefäss angebracht wird, ist unten, wo es mit der Flüssigkeit und den Dämpfen in Berührung kommt, massiv, damit das Durchwärmen erleichtert wird, oben aber hohl und mit Milchglasscala versehen des bequemerem Ablesens wegen. Die benutzten Thermometer sind übrigens so eingerichtet und eingetheilt, wie Landsberger angegeben hat; sie werden am besten durch eine Lupe abgelesen, die in einem auf dem Thermometerrohre verschiebbaren Halter befestigt ist; mittels dieses Hilfsmittels kann man bei einiger Uebung die Temperatur auf  $\frac{1}{400}^{\circ}$  C. abschätzen. Der ganze Apparat wird am besten in einem gewöhnlichen eisernen Stativ mittels zwei Klemmen befestigt, die das Dampfrohr B oben und unten festhalten. Auf diese Weise nimmt der Apparat nicht viel mehr Platz ein als z. B. ein gewöhnlicher Schmelzpunktapparat und kann daher vortheilhaft immer fertig zum Gebrauch auf dem Arbeitsplatz stehen.

Will man eine Bestimmung ausführen, so werden in das Siedekölbchen A circa 70 ccm Lösungsmittel eingefüllt (im Nothfalle kann man mit circa 30 ccm auskommen); das Gefäss C wird aus dem Mantel D genommen und durch einen Korkstopfen ersetzt und nun das Lösungsmittel in mässiges Sieden gebracht, so dass die Dämpfe den Mantel füllen. In dieser Weise bleibt das Lösungsmittel während der ganzen Untersuchung ohne Unterbrechung im Sieden bei unveränderter Flamme. Die Bestimmung des Siedepunkts des reinen Lösungsmittels oder der Lösung wird nun in der Weise ausgeführt, dass man eine bestimmte Menge Lösungsmittel resp. Substanz und Lösungsmittel in das Gefäss C bringt, das Thermometer nebst Korkstopfen einsetzt und es in den Dampfmantel bringt, ohne es zu fest an den Schliff zu drücken. Was die Menge des eingefüllten Lösungsmittels, die Beobachtung der Temperatur u. s. w. betrifft, so habe ich ebenso verfahren wie Landsberger; bei solchen Flüssigkeiten jedoch, z. B. Benzol oder Chloroform, bei denen eine starke Condensation auftritt, habe ich es zweckmässig gefunden, die Flüssigkeit des Gefässes bis zum Sieden zu erhitzen, bevor es in den Mantel eingesetzt wird. Auch habe ich bei der Bestimmung des Siedepunkts der Lö-

sung die Temperatur nach der Zeit abgelesen, welche gemäss dem Versuche mit dem reinen Lösungsmittel für das Durchwärmen des Thermometers als erforderlich gefunden war. Ist also z. B. bei Benzol 5 Minuten für die constante Einstellung des Thermometers nöthig, so habe ich auch bei dem Versuche mit der gelösten Substanz die Temperatur nach 5 Minuten abgelesen und das Gefäss herausgenommen. Allerdings bleibt schon vorher die Quecksilbersäule des Thermometers einige Zeit fest stehen; diese scheinbare Temperaturconstanz ist jedoch durch zwei entgegengesetzte Bewegungen verursacht, indem das Quecksilber des allmählichen Durchwärmens wegen langsam steigt und andererseits der stattfindenden Condensation wegen sinkt.

	Ange- wandte Menge der Substanz in Gramm	Ange- wandte Menge Lösungs- mittel in Gramm	Menge Substanz auf 100 g Lösungs- mittel in Gramm	Siede- punkts- erhöhung in Graden C.	Ge- fundenes Mole- kular- gewicht
--	---	--	--	---	---

Lösungsmittel: Aethyläther. Molekulare Siedepunktsconstante 21.1°.

Naphtalin $C_{10}H_8 = 128$ .	0.1063	4.714	2.255	0.365	130
» »	0.2782	6.947	4.004	0.666	127
Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2 = 182$	0.3225	5.909	5.458	0.629	183

Lösungsmittel: Benzol. Molekulare Siedepunktsconstante 26.7°.

Naphtalin $C_{10}H_8 = 128$ .	0.2553	7.729	3.303	0.666	132
Benzoësäureäthylester					
$C_9H_{10}O_2 = 150$ . . . .	0.3750	8.104	4.627	0.802	154
Anthracen $C_{14}H_{10} = 178$	0.2895	8.285	3.494	0.515	181

Lösungsmittel: Chloroform. Molekulare Siedepunktsconstante 36.6°.

Naphtalin $C_{10}H_8 = 128$	0.5135	12.384	4.146	1.252	121
» »	0.3752	11.942	3.142	0.945	122
Benzil $C_{14}H_{10}O_2 = 210$ .	0.4314	14.111	3.057	0.550	204
Benzoësäureäthylester					
$C_9H_{10}O_2 = 150$ . . . .	0.4275	13.737	3.111	0.808	141

Lösungsmittel: Aceton. Molekulare Siedepunktserhöhung 16.7°.

Naphtalin $C_{10}H_8 = 128$	0.4073	5.604	7.268	0.950	128
Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2 = 182$	0.2160	8.351	2.586	0.250	173

Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff. Molekulare Siedepunkts-  
erhöhung 23.7°.

Naphtalin $C_{10}H_8 = 128$ .	0.5569	10.410	5.351	0.999	127
Benzoësäure $C_7H_6O_2 = 122$	0.7116	11.430	6.227	0.560	264
Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2 = 182$	0.5525	11.343	4.871	0.619	186

Lösungsmittel: Aethylalkohol. Molekulare Siedepunktserhöhung 11.5°.

Naphtalin $C_{10}H_8 = 128$ .	0.2823	7.273	3.882	0.305	146
Benzoësäure $C_7H_6O_2 = 122$	0.3584	7.424	4.828	0.494	112

Dieser Messungsweise halber habe ich fast immer etwas niedrigere Molekulargewichte gefunden, als Landsberger. Vor dem Wiegen des mit der Lösung gefüllten Gefässes habe ich das Thermometer nebst seinem Korkstopfen durch einen ganzen Stopfen ersetzt.

Die Bestimmung einer Siedepunktserhöhung, bei welcher drei einzelne Versuche ausgeführt werden, nämlich erst ein Versuch mit dem reinen Lösungsmittel, dann mit der Lösung und wieder mit dem Lösungsmittel, dauert  $\frac{3}{4}$  Stunde; bei Versuchsreihen, bei denen man abwechselnd Lösungsmittel und Lösungen untersucht, erfordert jede Bestimmung der Erhöhung  $\frac{1}{2}$  Stunde.

Schliesslich theile ich sämmtliche Versuche (s. S. 1063) mit, die ich mit reinen Substanzen von bekannter Moleculargrösse ausgeführt habe<sup>1)</sup>.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

### 163. K. A. Hofmann und W. Prandtl: Ueber die Zirkonerde im Euxenit von Brevig.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. März 1901.)

Bei Versuchen, die geringen Mengen Blei<sup>2)</sup> aus dem Euxenit von Brevig zu gewinnen, fand der Eine von uns in den Auszügen des Schwefelsäurerückstandes mit basisch weinsaurem Ammonium ausser Blei und Titan auch Zirkonerde. Aber diese besass Eigenschaften, die die Anwesenheit eines unbekannten Oxydes wahrscheinlich machten. Diese Annahme wurde bestätigt durch die Untersuchung von 3 kg des genannten Materiales.

Die bisher unbekannte, dem Zirkonoxyd nahe stehende Substanz wollen wir Euxenerde nennen, ohne damit zu behaupten, das sie das Oxyd nur eines Elementes sei. Von den gegenwärtig vielfach untersuchten Cer- und Ytter-Erden unterscheidet sich die Euxenerde quantitativ dadurch, dass sie aus schwach mineralsaurer Lösung durch Oxalsäure nicht gefällt wird.

Wir wollen zunächst die Eigenschaften unserer Erde besprechen, dann die bis jetzt beste Darstellungsmethode angeben und schliesslich die quantitative Analyse zweier Euxenitminerale verschiedener Herkunft folgen lassen.

<sup>1)</sup> Der beschriebene Apparat wird von der Firma Max Stuhl, Philippstrasse 22, Berlin NW., geliefert.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 3128 [1900]; 34, 408 [1901].