

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 habe¹⁾.

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 Blei²⁾ 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.

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

²⁾ Diese Berichte 33, 3128 [1900]; 34, 408 [1901].

Wie das Zirkonoxyd ist auch unsere Erde weiss, im Wasserstoffstrome nicht reducirbar und nach dem Glühen in Säuren kaum löslich. Zum Aufschliessen muss man mit Natriumbisulfat schmelzen und dann noch mit Schwefelsäure nahezu abrauchen. Die wässrigen Lösungen sind farblos, geben mit Ammoniak und mit Aetzkalken weisse, flockige, rasch untersinkende, auch im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge. Die schwach salzsaure Lösung giebt mit Wasserstoffsperoxyd allmählich einen weisslichen Niederschlag. Oxalsäure fällt nichts aus, auch wenn man vorher mit Ammoniak bis zur Trübung die Mineralsäure abgestumpft hat. Das Chlorid giebt mit Zink und Salzsäure keine Färbung. Tannin fällt die schwach saure Lösung sofort unter Bildung hellbräunlich-gelber Flocken. Ferrocyanium-Lösung erzeugt nach einigen Minuten einen bräunlich gelblichen Niederschlag. Chromotropsäure färbt nur schwach röthlich; doch ist dies wohl auf kaum entfernbare minimale Spuren von Titan¹⁾ zurückzuführen.

Schmilzt man das Oxyd mit kohlensaurem Natrium 2 Stdn. lang, so geht danach beim Ausziehen mit Wasser nichts in Lösung. Wenn man aber den ausgewaschenen Rückstand mit 15-procentiger Salzsäure übergiesst, so löst sich in ca. 2 Stdn. die Erde auf, Zirkonerde bleibt dabei grossentheils zurück. Svanberg hat daraus, dass Zirkon unter diesen Bedingungen zum kleineren Theile gelöst wird, grossentheils aber zurückbleibt, auf die Existenz einer »Norede« geschlossen, doch haben sich seine Annahmen später als irrig erwiesen²⁾.

Unsere Erde unterscheidet sich von dem Zirkonoxyd durch die Fällbarkeit mit überschüssigem Ammoniumcarbonat, durch das fast doppelt so hohe Aequivalentgewicht und durch die Curcumareaction.

Während Zirkonchlorid mit etwas Curcumatinctur und verdünnter Salzsäure bald eine intensiv goldrothgelbe Lösung giebt, bleibt in unserem Falle der Farbstoff am Boden liegen, die überstehende Flüssigkeit ist nach dem Absetzen farblos.

Zur Darstellung verarbeiteten wir 3 kg Euxenit von Brevig in folgender Weise.

Das gepulverte und durch Abschrecken möglichst fein verteilte Material wird mit Natriumbisulfat aufgeschlossen und dann mit Schwefelsäure nahezu bis zur Trockne abgeraucht. Der kalt bereitete

¹⁾ Wie ich kürzlich in Gemeinschaft mit Hrn. Hans Geisow fand, giebt Chromotropsäure (von den Höchster Farbwerken Meister, Lucius & Brüning) noch mit sehr verdünnten Titanlösungen eine intensiv rothe Farbe. Dies ist nach der Wasserstoffsperoxydreaction die empfindlichste Titanreaction.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 58, 145.

wässrige Auszug wird nach dem Filtriren aufgeköcht. Die Fällung enthält ausser Titansäure, Niobsäure und Zirkonoxyd auch kleine Mengen unserer Erde und wird deshalb später mitverarbeitet.

Das Filtrat hiervon fällt man mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammonium (um die freiwerdende Mineralsäure etwas abzustumpfen). Die Ytter- und Cer-Erden fallen als unlösliche Oxalate heraus. Die Lösung enthält Eisen, Aluminium, Uran, Titan, etwas Niob, Zirkon und unsere Substanz. Man fällt mit Ammoniak und Schwefelammonium in der Wärme aus. Diesem Niederschlag entzieht man durch verdünnte schweflige Säure das Eisen und einen Theil der Thonerde und das Uran. Zurückbleibt ein Gemisch von Titansäure, Niob, Zirkon, unserer Erde und etwas Thonerde. Dies wird mit der oben erwähnten, in der Hitze entstandenen Fällung vereinigt, mit Natriumbisulfat geschmolzen und mit dem 600-fachen (auf das Oxydgemisch berechnet) Gewicht 20-procentiger Essigsäure, der 1 pCt. freie Schwefelsäure zugesetzt wurde, 10 Stdn. lang gekocht¹⁾. Niobsäure und die Hauptmenge der Titansäure fallen hierbei aus. Das Filtrat wird auf circa $\frac{1}{10}$ eingeeengt und dann in überschüssige reine Kalilauge gegossen. Der nun thonerdefreie Niederschlag wird eventl. durch Waschen mit Schwefelammonium und schwefliger Säure von noch anhaftendem Eisen befreit und dann verglüht. Nach dem Schmelzen mit dem 6-fachen Gewichte Kaliumcarbonat und Ausziehen mit heissem Wasser hinterbleibt ein Gemisch unserer Erde mit Zirkonoxyd und Spuren von Titansäure. Nun digerirt man mit 15-procentiger reiner Salzsäure und filtrirt nach 4 Stdn. ab; der Rückstand enthält hauptsächlich Zirkonoxychlorid, in Lösung gehen ausser unserer Euxenerde noch Spuren von Titansäure, etwas Zirkon und eine wahrscheinlich noch unbekannte Substanz, deren Chlorid die Lösung gelb färbt.

Der Salzsäureauszug wird mit etwas Schwefelsäure eingedampft, bis der Chlorwasserstoff vertrieben ist, und dann mit 20-procentiger Essigsäure und 1 pCt. freier Schwefelsäure zur Entfernung der letzten Spuren Titan 10 Stunden lang gekocht. Allerdings fällt hierbei auch unsere Erde theilweise heraus, doch kam es uns bisher nicht sowohl auf die Ausbeute an, als auf die Sicherheit, das Titan auszuschliessen.

Das Filtrat dampft man zur Entfernung der Essigsäure ein, giesst dann in reinste, überschüssige Kalilauge, wäscht den Niederschlag und löst ihn dann in verdünnter kalter Schwefelsäure.

Um nun Zirkon und unsere Erde zu trennen, versetzt man mit Ammoniak bis eben noch alles gelöst bleibt und fällt dann mit überschüssiger Ammoniumcarbonatlösung (auf 1 g Oxyd ca. 10 g festes Ammoniumcarbonat).

¹⁾ Die Methode von G. Streit und B. Franz, Journ. für prakt. Chem. 108, 65, in Jannasch's Leitfaden der Gewichtsanalyse.

Die Zirkonerde geht in Lösung, nimmt aber das neue Oxyd theilweise mit sich, wie die folgenden Aequivalentgewichtsbestimmungen der durch Ammoniumcarbonat gelösten Oxyde beweisen.

I.	0.2880 g Sulfat, bei 360—400° gew.-const.,	gaben beim Glühen	0.1444 g Oxyd
II.	0.1414 g » » » » » » » »		0.0746 g »
III.	0.1628 g » » » » » » » »		0.0864 g »

Daraus folgen die Aequivalentgewichte I = 32.2, II = 36.6, III = 37.2. Zirkon hat das Aequivalentgewicht = 22.65 ¹⁾.

Die vorstehenden Analysen beweisen also, dass auch in den Ammoniumcarbonatlösungen ausser Zirkon noch eine Erde mit höherem Aequivalentgewicht vorhanden sein muss. Wir halten diese für identisch mit unserer Euxenerde.

Die Ammoniumcarbonatfällung enthält zunächst immer noch etwas Zirkon, und erst durch dreimaliges Fällen mit Ammoniumcarbonat gelang es uns, die Euxenerde zirkonfrei zu erhalten.

In den folgenden Bestimmungen wurden die wiederholt durch kohlen-saures Ammonium gefällten Theile in kalter verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, dann mit Schwefelammonium und schwefliger Säure vollständig ausgewaschen. Der Rückstand gab beim Abrauchen mit Schwefelsäure bei 360—400° gewichts-constanten Sulfat.

0.2176 g Sulfat, bei 360—400° gew.-constant, gab beim Verglühen 0.1234 g Oxyd.

Daraus folgt das Aequivalentgewicht zu 44.4 und auf vierwerthiges Element berechnet das Atomgewicht 177.6.

Um nun eine Garantie für die Einheitlichkeit unseres Stoffes zu gewinnen, haben wir das Hydroxyd in einer eben hinreichenden Menge kalter verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann mehrere Stunden lang die Lösung im Sieden erhalten.

Aehnlich wie bei Zirkon oder Thor schied sich auch hier eine beträchtliche Menge einer weissen pulvrigen Niederschlags aus, der mit heissem, schwach angesäuertem Wasser gewaschen wurde. Da die Möglichkeit vorlag, dass diese Ausscheidung noch kleine Mengen Titansäure enthielte, wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure das Sulfat löslich gemacht und dann mit der 200-fachen Menge 20-procentiger Essigsäure 10 Stunden lang gekocht. Aus dem Filtrate erhielten wir durch Fällen mit Ammoniak, Waschen mit Schwefelammonium und dann mit schwefliger Säure ein Hydroxyd, das bei der Zersetzung seines Sulfats folgende Werthe ergab:

0.1170 g Sulfat, bei 360—400° gew.-constant, gab beim Glühen 0.0664 g Oxyd.

¹⁾ Hier seien der Bequemlichkeit halber alle Atomgerichte auf O = 16 bezogen. Die endgiltigen Resultate sollen später auf H = 1 und O = 16 berechnet mitgetheilt werden.

Daraus folgt $R^{IV} = 177.9$. Dieser Werth, verglichen mit dem vorher erhaltenen, zeigt, dass durch partielle Ausfällung des Sulfats in der Hitze diese Erde nicht mehr zerlegbar ist. Ob dies überhaupt der Fall ist, können wir noch nicht mit Bestimmtheit sagen. Bekannte Beimengungen wie Titansäure, Niobsäure und auch Zirkonerde liessen sich nicht mehr feststellen.

Die farblose Chloridlösung gab mit Wasserstoffsuperoxyd nur eine sehr schwache Gelbfärbung und allmählich eine weissliche Fällung, mit Zink und Salzsäure keine Färbung, mit Curcumatinctur und verdünnter Salzsäure allmählich eine braune Ausscheidung, während die überstehende Lösung ganz farblos war. Ferrocyankalium fällte einen bräunlichgelben Niederschlag; auf Tannin-Zusatz schieden sich hellbräunlichgelbe Flocken aus. Oxalsäure gab auch nicht die geringste Trübung. Das trockene Oxyd und das Hydroxyd sind weiss. Nach diesen Reactionen dürfen wir sagen, dass in der aus Brevig-Euxenit abgeschiedenen Zirkonerde eine neue Erde vorkommt, die durch überschüssige Ammoniumcarbonatlösung fällbar ist.

Um übrigens zu dieser Einsicht zu gelangen, genügt es, die salzsäuren Auszüge der Kaliumcarbonatschmelze einmal mit Ammoniumcarbonat zu fällen. Unsere mit solchen noch zirkonhaltigen Materialien erhaltenen Werthe sind:

$R^{IV} = 137.2$, $R^{IV} = 140.4$, $R^{IV} = 150$. Zirkon hat ein Atomgewicht $R^{IV} = 90.6$.

Dass Zirkon im Euxenit von Brevig auch vorkommt, constatirten wir durch Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Theiles der Kaliumcarbonatschmelze. Die hierin enthaltene Erde lieferte nach wiederholter Lösung in Ammoniumcarbonat bei der Aequivalentbestimmung Werthe, die mit Zirkon sehr nahe übereinstimmen z. B. $R^{IV} = 91.5$. Auch bestätigten die qualitativen Reactionen dieser Substanz die Anwesenheit von Zirkon in diesen in Ammoniumcarbonat löslichen Theilen.

Wir müssen noch erwähnen, dass neben unserer farblosen Euxenerde noch kleine Mengen eines uns unbekannten Stoffes vorkommen, der ein gelbes Chlorid giebt und durch Zink und Salzsäure unter grünlichbrauner Farbenerscheinung reducirt wird. Vom Uran unterscheidet er sich durch die braungelbe Fällung mit Ferrocyankalium. Vielleicht steht dieser dem Tantal nahe, doch besitzt er eine ausgesprochenere Basennatur.

In den mit Ammoniumcarbonat wiederholt gefällten Proben unserer Erde fand er sich nicht mehr vor.

Die Isolirung dieser Substanz und die Verbesserung der Trennungsmethoden der Exenerde von Titan und Zirkon wird den nächstliegenden Zweck unserer weiteren Untersuchungen bilden.

Da der Euxenit wohl den meisten Chemikern wenig bekannt sein dürfte, so lassen wir hier noch unsere beiden Analysen folgen. Die Methoden werden wir jedoch an anderer Stelle ausführlich beschreiben.

Euxenit von:	Arendal	Brevig
Glühverlust	1.91 pCt.	2.06 pCt.
SiO ₂	0.19 »	20.94 »
TiO ₂	17.35 »	20.72 »
Nb ₂ O ₅	33.56 »	10.79 »
PbO	1.07 »	0.43 »
Ytter- und Cer-Erden	35.34 »	21.90 »
U ₃ O ₈	4.37 »	2.93 »
ZrO ₂	1.30 »	1.97 »
Fe ₂ O ₃	1.58 »	9.27 »
Al ₂ O ₃	3.71 »	9.22 »
CaO	— »	0.67 »
	100.28 pCt.	100.90 pCt.

Von dem im Brevig-Euxenit als Zirkon gewogenen Bestandtheil ist circa die Hälfte als Euxenerde anzusehen.

164. C. Haeussermann und Aug. Müller: Ueber einige Abkömmlinge des Phenyläthers.

[IV. Mittheilung]

(Eingegangen am 9. April 1901.)

Nachdem frühere Untersuchungen ergeben hatten¹⁾, dass Phenolkalium beim Erhitzen mit *o*- und *p*-Chlornitrobenzol unter Bildung von Nitrophenyläther reagirt²⁾, sind wir dazu übergegangen, auch einzelne höhere Phenolate auf ihr Verhalten gegen die genannten Agentien zu prüfen. Hierbei hat sich zunächst gezeigt, dass die Kresole — wie zu erwarten war — Nitromethylphenyläther liefern, während die Naphtole — ihrer mehr alkoholischen Natur entsprechend — auf die Chlornitrobenzole nur reduzierend wirken und das Halogen nicht abzuspalten vermögen. Von den verschiedenen Verbindungen, die wir durch Kuppelung von Phenolaten mit Halogenitrokörpern gewonnen haben, beschreiben wir im Nachstehenden nur den aus *p*-Oxyphenyläther

¹⁾ Diese Berichte 29, 1446 [1896], s. a. Ullmann, ibidem S. 1878.

²⁾ Vor Kurzem hat P. Julius, Chem. Zeitung 1901, 182, darauf hingewiesen, dass diejenigen aromatischen Halogennitroderivate, welche eine Nitrogruppe *o*-ständig zum Halogen enthalten, im Allgemeinen reaktionsfähiger sind, als die analogen *p*-Derivate. Diese Gesetzmässigkeit findet u. A. auch eine Bestätigung darin, dass sich das *o*-Chlornitrobenzol viel glatter mit Phenolkalium umsetzt, als die *p*-Verbindung.