

haben bis jetzt wenig Erfolg gehabt. Der Kohlenwasserstoff scheint ein ausserordentlich schwer zu oxydierender Körper zu sein.

Die angegebenen bisherigen Versuche und die Charakteristik des Kohlenwasserstoffes beweisen genügend, dass der gelbe Kohlenwasserstoff $C_{36}H_{18}$ eine Verbindung der drei Acenaphtylenreste $\left(C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \end{array} \right)$ darstellt.

Dem bei der Einwirkung von Schwefel auf Acenaphten entstandenen Kohlenwasserstoff $C_{36}H_{18}$ muss also als die wahrscheinlichste und annehmbarste Formel diejenige des Trinaphtylenbenzols zukommen.

Zum Schluss möchte ich mir an dieser Stelle das weitere Studium der hier beschriebenen Verbindungen, wie auch das Recht des weiteren Arbeitens über die Frage der Einwirkung von Schwefel auf Acenaphten und manche andere Kohlenwasserstoffe, die Methenseitengruppen enthalten, vorbehalten. Bei weiteren Arbeiten wird besonders auf solche Versuche Gewicht gelegt werden, welche die wahrscheinliche Ueberführung des Dinaphtylthiophens mittels Erhitzen derselben mit Acenaphtylen in Dekacyclen (Trinaphtylenbenzol) bezwecken. Im Allgemeinen wird es mein Bemühen sein, einen möglichen Zusammenhang zwischen dem Thiophenring und dem des Benzols, die Ueberführung des einen in den anderen, auf entsprechendem Wege aufzufinden.

Freiburg (Schweiz), II. chemisches Universitätslaboratorium.

192. P. Bachmann und K. Dziewoński: Ueber die molekulare Siedepunktserhöhung von Nitrobenzol.

(Eingegangen am 9. März 1903).

In der voranstehenden Mittheilung über die Synthese eines neuen hochmolekularen Kohlenwasserstoffes (Dekacyclen) wurde angegeben, dass die Bestimmung der Molekulargrösse dieses, in fast allen Lösungsmitteln von bekannter molekularer Siedepunktserhöhung unlöslichen Körpers uns zur Bestimmung der Letzteren für Nitrobenzol, in welchem unser Kohlenwasserstoff sehr gut löslich war, veranlasst hat. Die molekulare Siedepunktserhöhung des Nitrobenzols wurde schon vor einigen Jahren von H. Biltz¹⁾ bestimmt. Seine diesbezügliche Arbeit

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chemie 19, 425.

haben wir erst nach Beendigung unserer Versuche über denselben Gegenstand kennen gelernt; obwohl wir jetzt von der genannten Publication Kenntniss haben, möchten wir an dieser Stelle die von uns gefundene Constante (50.1°) als ein wenig von der von H. Biltz ermittelten (46°) abweichend bekannt geben.

Es scheint uns von Nutzen zu sein, eine genaue Kenntniss der richtigen Zahl der molekularen Erhöhungsconstante für ein so vorzügliches und besonders für sonst schwer lösliche Substanzen oft angewandtes Lösungsmittel, wie Nitrobenzol, erreichen zu können. Wie bereits von H. Biltz angedeutet wurde, ist die Bestimmung dieser Constante mit mehr Schwierigkeiten verbunden als dies gewöhnlich bei anderen, leichter siedenden Flüssigkeiten vorkommt. Es sind jedoch diese Schwierigkeiten, unserer Meinung nach, nicht der Art, dass sie nicht überwunden werden könnten. Die betreffenden Versuche können sehr bequem unter Anwendung des gewöhnlichen Beckmann'schen Siedeapparates ausgeführt werden.

Die Schwierigkeit liegt nur darin, dass die grosse Hitze, die gebraucht wird, um Nitrobenzol zum heftigen Sieden zu bringen, durch Strahlung bedeutende Schwankungen am sehr empfindlichen Beckmann'schen Thermometerfaden, wie auch eine Ueberhitzung des Lösungsmittels bewirken kann. Dieselbe wird jedoch beseitigt, wenn das innere Siederohr gegen Ueberhitzung beim Durchzug heisser Gase in seinem unteren Theile geschützt wird. Zu diesem Zwecke wird das Siederohr sorgfältig mit Asbestpapierstreifen umwickelt; der aus demselben aufsteigende Theil des Thermometers soll auch mittels dicker Asbestplatten gegen die vom Apparat strahlende Hitze geschützt werden. Durch eine Isolation dieser Art erzielt man sehr constante Versuchsergebnisse, obwohl eine grosse Hitze, erzeugt von zwei heftig brennenden Bunsenbrennern, angewandt wird; hierbei ist es auch überflüssig, das innere Siederohr mit kleiner Flamme, wie es von H. Biltz anempfohlen wurde, unmittelbar zu erwärmen. Die von uns ausgeführten zahlreichen Siedepunktsbestimmungen für Lösungen chemisch reiner, hochsiedender¹⁾ (um etwa 150° höher siedend als Nitrobenzol) Substanzen von verschiedener chemischer Natur in Nitrobenzol haben uns keine grösseren Unterschiede als die in den gewöhnlichen

¹⁾ Schwankungen der molekularen Erhöhung, wie sie in der Arbeit von H. Biltz auftreten, und die in den Grenzen von $40-52^{\circ}$ liegen, also etwa zwölf Grad betragen, wurden bei unseren Bestimmungen nicht beobachtet. Wahrscheinlich stammen diese allzugrossen Differenzen daher, dass bei den betreffenden Versuchen Lösungen von Substanzen angewandt wurden, die im Vergleich zu Nitrobenzol nicht hoch genug siedend, wie z. B. Phtalsäureanhydrid (277°), Acetanilid (295° Sdp.) u. s. w.

Grenzen schwankenden von 2—3° auf 100 g Lösungsmittel gegeben, welche auch bei anderen, leichter siedenden Lösungsmitteln beobachtet werden.

Wir möchten also behaupten, dass die Bestimmungen der Molekülgrösse auch mit Nitrobenzol, obwohl dasselbe sehr hoch siedet, mit einer grossen Genauigkeit ausgeführt werden können, wenn die angeführten, nöthigen Vorsichtsmaassregeln angewandt werden.

Molekulare Erhöhung für 100 g Nitrobenzol ¹⁾ = 50.1°.
Siedepunkt 206° bei 721 mm Druck.

g Lösungsmittel	g Substanz	Beobachtete Erhöhung	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekularerhöhung	Gefund. Molekulargewicht
Anthracen, C ₁₄ H ₁₀ = 178. (Siedepunkt über 360°).					
25.4928	0.2182	0.245 ⁰	0.86	50.94	175
25.4928	0.5170	0.58	2.03	50.85	178
25.4928	0.7022	0.78	2.75	50.49	179
24.0152	0.3462	0.405	1.44	50.03	178
24.0152	0.6048	0.695	2.51	49.13	181
24.0152	0.9390	1.055	3.91	48.23	185
705.5 mm Druck.					
Anthrachinon, C ₁₄ H ₈ O ₂ = 208. (Siedepunkt 380°).					
25.1184	0.2974	0.29 ⁰	1.18	50.98	204
25.1184	0.5844	0.555	2.33	49.63	209
25.1184	0.9146	0.865	3.64	49.04	211
25.2826	0.3350	0.320	1.32	50.02	207
25.2826	0.6814	0.63	2.69	48.64	214
25.2826	1.0142	0.94	4.01	48.75	213
25.501	0.3401	0.34	1.33	53.00	198
25.501	0.6788	0.65	2.66	50.80	205
25.501	1.0318	0.975	4.04	50.12	208
705.2 mm Druck.					
Alizarin, C ₁₄ H ₈ O ₄ = 240. (Siedepunkt 430°).					
25.425	0.2684	0.210 ⁰	1.05	48.00	250
25.425	0.6110	0.500	2.40	50.00	240
25.425	0.8808	0.710	3.46	49.24	244
Benzoëssäure-Anhydrid, C ₆ H ₅ .CO.O.CO.C ₆ H ₅ = 226. (Siedepunkt 360°).					
24.8122	0.2562	0.23 ⁰	1.03	50.36	225
24.8122	0.6372	0.57	2.56	50.30	225
24.8122	0.9494	0.85	3.82	50.32	225
25.2306	0.2912	0.255	1.15	50.11	226
25.2306	0.5928	0.535	2.35	51.44	220
25.2306	0.8150	0.735	3.23	51.42	220
23.8556	0.2938	0.285	1.23	52.37	218
23.8556	0.5028	0.47	2.11	50.34	225
23.8556	0.7608	0.72	3.18	51.01	221
706 mm Druck.					

¹⁾ Reinstes Kahlbaum'sches Präparat zweimal umdestillirt.

g Lösungsmittel	g Substanz	Beobachtete Erhöhung	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekularerhöhung	Gefund. Molekulargewicht
Benzil, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 = 210$. (Siedepunkt 347°).					
25.7372	0.2834	0.275 ⁰	1.10	52.50	200
25.7372	0.5940	0.550	2.31	50.00	210
25.7372	0.8722	0.805	3.39	49.86	211
25.265	0.2466	0.24	0.98	51.42	205
25.265	0.4704	0.45	1.86	50.80	207
25.265	0.6842	0.65	2.71	50.37	209
24.44	0.2224	0.215	0.91	49.61	212
24.44	0.5103	0.485	2.09	48.73	216
24.44	0.8343	0.8	3.41	49.12	213

705.8 mm Druck.

Benzidin, $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2 = 184$. (Siedepunkt über 360°).

24.5328	0.2729	0.29 ⁰	1.11	48.00	191
24.5328	0.5233	0.565	2.13	48.73	188
24.5328	0.8235	0.895	3.35	49.07	187

Carbazol, $(C_6H_4)_2NH = 167$. (Siedepunkt 355°).

23.358	0.2148	0.285 ⁰	0.92	51.78	162
23.358	0.4994	0.645	2.14	50.38	166
23.358	0.9612	1.230	4.11	49.91	167
23.358	1.5260	1.965	6.53	50.23	166.5

719 mm Druck.

23.7496	0.2446	0.315 ⁰	1.03	51.07	164
23.7496	0.5776	0.73	2.43	50.12	167
23.7496	1.0564	1.315	4.44	49.37	169
23.7496	1.6467	2.025	6.93	48.77	171
23.7496	2.2705	2.775	9.56	48.45	172

Bei grösster Verdünnung 51.03° .

Die zuletzt angegebenen Versuche haben uns zur Ermittlung der molekularen Erhöhung für die grösste Verdünnung der Nitrobenzollösung gedient.

Die Zahl 51.03, welche wir auf graphischem Wege¹⁾ bekommen haben, haben wir zur Berechnung der latenten Verdampfungswärme für Nitrobenzol benutzt. Dieselbe ergibt sich nach der Arrhenius-Beckmann'schen Formel $W = \frac{0.02 T^2}{\text{mol. Erhöhung}}$ für Nitrobenzol zu 89.85 Calorien.

Freiburg (Schweiz). II. chemisches Universitätslaboratorium.

¹⁾ F. M. Raoult, Ann. de Chim. et de Phys., [6] 8, 313; E. Beckmann, Zeitschr. für physikal. Chem. 6, 442.