

Die Bildung von Indoxyl aus Indol weist auf die Möglichkeit hin, dass allgemein durch Ersetzung der in der Seitenkette des Indols vorhandenen Wasserstoffatome durch Atomgruppen oder Elemente Verbindungen entstehen, welche sich ähnlich wie die direct im Benzolkern substituirten Körper verhalten. Es ist also der Fall noch nicht völlig ausgeschlossen, dass bei dem Zusammentreten zweier Indoxylreste zu Indigo nicht die Benzolkerne, sondern die Seitengruppen verkettet werden. Versuche zur Prüfung der Richtigkeit der obigen Formel müssen daher vornehmlich darauf abzielen, festzustellen, ob der Indigo ein Derivat des Diphenyls ( $C_6H_5 \cdots C_6H_5$ ) oder des Distyrenyls ( $C_6H_5 \cdots C_2H_2 \cdots C_2H_2 \cdots C_6H_5$ ) ist, und ob derselbe Imidgruppen enthält.

### 293. Victor Meyer und Carl Meyer: Bestimmung der Dampfdichte einiger Chlormetalle.

(Eingegangen am 12. Juni.)

#### Zinnchlorür.

Obwohl das Zinnchlorür schon unterhalb der Rothglühhitze unzersetzt destillirt, ist merkwürdiger Weise die Dampfdichte desselben noch nicht sicher festgestellt; denn es liegt über dieselbe nichts als eine flüchtige Notiz vor, welche sich in Rieth's Abhandlung: „Ueber die Grösse des Gasmoleküls anorganischer Verbindungen“<sup>1)</sup> findet und wörtlich lautet:

„Im Stannochlorid wurde in 2 Versuchen gefunden: Gef.: Zinn: I. 134.9, II. 124.4, Mittel 129.6; berechnet: 118.“

Wenn wir diese etwas lakonische Bemerkung richtig verstehen, so soll sie ausdrücken, dass das Molekül des Zinnchlorürs nur 1 Atom (118) Zinn enthalte, also die Formel  $SnCl_2$  besitze, und dass Rieth für die Dampfdichte desselben die aus den Metallwerthen 134.9 und 124.4 sich berechnenden Zahlen 7.47 und 6.88 fand, während die Theorie für  $SnCl_2$  6.53, für  $Sn_2Cl_4$  13.07 verlangt.

Bei dem grossen theoretischen Interesse, welches die Frage nach der Molekulargrösse des Zinnchlorürs bietet, schien uns eine neue Dampfdichtebestimmung desselben am Platze. Wir verwandten ein durch Destillation gereinigtes Präparat, welches sich bei der Analyse als rein erwies:

	Gefunden		Berechnet
Sn	62.29	62.17	62.43.

Die Dampfdichtebestimmung wurde im rothglühenden Bleibade<sup>2)</sup> im Stickgase ausgeführt, und zwar stellten wir 2 Versuche bei ziem-

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 668.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst XII, 610.

lich entfernt von einander liegenden Temperaturen an, um sicher zu sein, dass unter unseren Versuchsbedingungen der Dampf des Zinnchlorürs bereits eine constante Dichte zeige.

Die Temperaturen bestimmten wir wiederum, wie bei unseren zuletzt mitgetheilten Versuchen, approximativ mittelst des Calorimeters und Platinblockes (welcher letzterer in einer aus Schmiedeeisen gefertigten Reagensröhre in das Bleibad getaucht ward) und zwar mit folgenden Ergebnissen:

**A. Niedrigere Temperatur (schwache Dunkelrothglühhitze).**

- 1) Gewicht des Platinblockes =  $p = 88.25$  g.  
 Gewicht des Calorimeters sammt Rührer (aus dünnwandigem Kupferblech bestehend) =  $c = 59.5$  g.  
 Gewicht des Wassers =  $w = 267.0$  g.  
 Anfangstemperatur des Calorimeterwassers =  $t = 21.8^{\circ}$  C.  
 Endtemperatur desselben =  $t_1 = 28.5^{\circ}$  C.
- 2)  $p = 88.25$  g,  $c = 59.5$  g,  $w = 259.0$  g,  $t = 22.2^{\circ}$  C.,  
 $t_1 = 29.15^{\circ}$  C.

Aus diesen Daten berechnet sich die Temperatur zu:

I.	II.	Mittel
616.7 <sup>o</sup> C.	621.4 <sup>o</sup> C.	619 <sup>o</sup> C.

**B. Höhere Temperatur (lebhaftes Dunkelrothgluth).**

- 1)  $p = 88.25$  g,  $c = 59.5$  g,  $w = 275.5$  g,  $t = 19.6^{\circ}$  C.,  
 $t_1 = 26.98^{\circ}$  C.
- 2)  $p = 88.25$  g,  $c = 59.5$  g,  $w = 272.0$  g,  $t = 19.85^{\circ}$  C.,  
 $t_1 = 27.3^{\circ}$  C.

I.	II.	Mittel
695.2 <sup>o</sup> C.	698.5 <sup>o</sup> C.	697 <sup>o</sup> C.

Bei diesen Temperaturen führten wir die folgenden Dampfdichtebestimmungen aus:

I. Zinnchlorür bei ca. 619<sup>o</sup> C.

Substanz =  $S = 0.1318$  g, Barometer =  $B = 722.8$  mm, Zimmertemperatur =  $t = 18.5^{\circ}$  C., Stickgasvolumen =  $V = 9.1$  ccm.

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{SnCl}_2$	$\text{Sn}_2\text{Cl}_4$
Dampfdichte	12.85.	6.53	13.06.

II. Dasselbe bei ca. 697<sup>o</sup> C.

$S = 0.1625$  g,  $B = 718.3$  mm,  $t = 21^{\circ}$  C.,  $V = 11.3$  ccm.

	Gefunden	Berechnet für $\text{Sn}_2\text{Cl}_4$
Dampfdichte	13.08	13.06.

Unzweifelhaft kommt also dem Zinnchlorür nicht die einfachere Formel, sondern die der Molekulargrösse  $\text{Sn}_2\text{Cl}_4$  entsprechende Zusammensetzung zu.

Wie sich die, allerdings auch unter einander wenig übereinstimmenden Zahlen Rieth's erklären, ist nicht sicher zu sagen, doch vermuthen wir, dass Rieth eine Temperatur angewandt hat, welche das Zinnchlorür nicht ohne Zersetzung erträgt. Wir haben nämlich gefunden, dass dieser Körper, in einer Stickgasatmosphäre im Porcellanrohr zur Hellrothgluth erhitzt, Chlor entwickelt, und es muss daher, wenn man bei zu hoher Temperatur arbeitet, die Dampfdichte nothwendig zu klein gefunden werden.

#### Chlorzink.

Die Dampfdichte des Chlorzinks, welche bisher noch nicht bekannt war, lässt sich im Stickgase leicht bestimmen, nur erfordert die Wahl der Versuchstemperatur einige Vorsicht. Bei seinem Siedepunkte, welcher mit der Erweichungstemperatur des thüringer Glases ungefähr zusammenfällt, greift es letzteres stark an; auf böhmisches Glas wirkt es beim Kochen kaum ein, erhitzt man es aber nur etwas über seinen Siedepunkt (der viel höher liegt, als der des Zinnchlorürs), so macht es dasselbe undurchsichtig und glanzlos. Im Porcellengefäße lässt es sich natürlich leicht verdampfen, allein man darf hier nicht unnöthig hoch erhitzen, da es zwar bei selbst lebhafter Rothglühhitze auf Porcellan nicht einwirkt, wohl aber bei Gelbgluth (etwa dem Schmelzpunkt des Gusseisens) durch dasselbe unter Chlorentwicklung (und wahrscheinlich Bildung von Zinksilicaten) zersetzt wird. Nach einigen Versuchen fanden wir leicht die geeignete Temperatur, bei welcher das Chlorid einerseits zwar rapide verdampft, andererseits aber nach dem Erkalten unverändert und ohne Spuren von Chlor abzugeben wieder condensirt wird. Wir entwickelten dieselbe wiederum mittelst des Perrot-Wiesnegg'schen Gasmuffelofens, dessen Wärme durch Mässigung der Gas- und Luftzufuhr leicht auf jeden beliebigen Grad gebracht und festgehalten werden kann.

Die Versuchstemperatur ermittelten wir approximativ in 2 calorimetrischen Bestimmungen zu

$$889.4^{\circ} \text{ C. und } 893.5^{\circ} \text{ C. } ^1),$$

welchen die folgenden Daten zu Grunde liegen:

- 1)  $p = 88.25 \text{ g, } c = 59.5 \text{ g, } w = 263.1 \text{ g, } t = 21.3^{\circ}, t_1 = 31.8^{\circ}.$
- 2)  $p = 88.25 \text{ g, } c = 59.5 \text{ g, } w = 269.0 \text{ g, } t = 19.25^{\circ}, t_1 = 29.60^{\circ}.$

Das für den Versuch dienende Chlorzink bereiteten wir aus Kahlbaum'schen Stangenchlorzink durch Ausglühen im trocknen Salzsäurestrom. Dasselbe im heissen Mörser gepulvert und rasch in trockene Gefäße gefüllt, erwies sich als chemisch rein.

<sup>1)</sup> Dies ist ungefähr die gleiche Temperatur, bei welcher wir früher (diese Berichte XII, 612) die Dampfdichte des Indiumchlorids bestimmten.

	Gefunden	Berechnet für ZnCl <sub>2</sub>
Zn	47.74 47.77	47.87.

Die Dampfdichtebestimmung ergab:

$$S = 0.0852 \text{ g, } B = 721.8 \text{ mm, } t = 22^{\circ} \text{ C., } V = 17.0 \text{ ccm.}$$

	Gefunden	Berechnet für ZnCl <sub>2</sub>
Dampfdichte	4.53	4.70.

Nachdem der Apparat bei Luftabschluss erkaltet war, überzeugten wir uns, dass die Substanz keine Zersetzung erlitten hatte.

Eine zweite Bestimmung, bei ca. 907° C. ausgeführt, ergab:

$$S = 0.0695 \text{ g, } B = 716.8 \text{ mm, } t = 20^{\circ} \text{ C., } V = 13.6 \text{ ccm.}$$

	Gefunden	Berechnet für ZnCl <sub>2</sub>
Dampfdichte	4.61	4.70.

Die Temperaturbestimmung gründet sich auf folgende Zahlen:

- 1)  $p = 88.25 \text{ g, } c = 59.5 \text{ g, } w = 261.0 \text{ g, } t = 18.4^{\circ} \text{ C., } t_1 = 29.2^{\circ} \text{ C.}$
- 2)  $p = 88.25 \text{ g, } c = 59.5 \text{ g, } w = 266.0 \text{ g, } t = 18.45^{\circ} \text{ C., } t_1 = 29.1^{\circ} \text{ C.}$

	I.	II.	Mittel
Temperatur	904.7°	908.6°	907°.

Vielleicht ist es nicht überflüssig, mitzuthellen, in welcher Weise wir zerfliessliche Körper, wie Indiumchlorid, Chlorzink, Eisenchlorid etc. in die Eimerchen einfüllen und abwägen. Das Eimerchen wird, in einer luftdicht verschlossenen Flasche stehend, zunächst leer gewogen. Darauf versieht man es mit einem Stiel, indem man über sein geschlossenes Ende ein Stückchen Kautschukschlauch zieht und es mittelst dieses an einem Glasstabe befestigt. Mit Hilfe dieses Stiels führt man es nun in das den Substanzvorrath enthaltende Gefäss ein und füllt es durch rasches Einbohren in das Substanzpulver mit diesem an. Dann wird es sogleich mit Seide abgerieben, wieder in die verschlossene Flasche gestellt und darin gewogen.

#### Ueber die Dampfdichte des Eisenchlorids bei verschiedenen Temperaturen.

Die Dampfdichten der Verbindungen



wurden von Deville und Troost im Schwefeldampfe, die der zweitgenannten Substanz auch im Quecksilberdampfe bestimmt und scharf mit den für obige Formeln berechneten übereinstimmend gefunden. Trotzdem sind diese Formeln keineswegs allgemein adoptirt worden, sondern viele Chemiker haben die einfacheren Formeln  $\text{FeCl}_3$  etc. beibehalten. Als Grund hierfür wird von Fittig<sup>1)</sup> angeführt: „Vielleicht sind die Dampfdichten der Chloride bei zu niedriger Temperatur bestimmt.“

Zur Entscheidung dieser Frage schien es von Interesse, die Dampfdichte des Eisenchlorids bei möglichst hoher Temperatur zu bestimmen.

<sup>1)</sup> Grundriss der Unorgan. Chemie 1875, p. 327.

Um zunächst einen Versuch unter denselben Bedingungen, wie Deville und Troost anzustellen, führten wir eine Dampfdichtebestimmung im Stickgase und im Bleibade aus, welches nur soweit erhitzt war, dass Schwefel in demselben eben zum Sieden kam.

Sie ergab:

S = 0.1762 g, B = 720.8 mm, t = 17.5°, V = 14.0 ccm.

	Gefunden	Berechnet für Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>
Dampfdichte	11.14	11.23.

Nun wurde eine zweite Bestimmung im glühenden Bleibade bei 619° C. (Temperaturbestimmung s. oben bei Zinnchlorür) ausgeführt, und folgende Zahlen erhalten:

S = 0.1795 g, B = 720.8 mm, t = 21°, V = 14.7 ccm.

	Gefunden	Berechnet für Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>
Dampfdichte	11.01	11.23.

Gern hätten wir die Versuche bei noch höherer Temperatur fortgesetzt, allein das Eisenchlorid erträgt noch grössere Hitzegrade nicht, sondern wird schon bei 697° (in einer Stickstoffatmosphäre) unter stromweiser Chlorentwicklung zersetzt. Wir erwarteten günstigere Resultate beim Aluminiumchlorid, allein dasselbe verhält sich unerwarteterweise ebenso. Als wir ein tadelloses Präparat — dasselbe war von Dr. Schuchardt als „*Aluminium chloratum sublimatum albissimum*“ bezogen und ergab uns bei der Analyse 20.45 statt 20.46 pCt. Aluminium — in einer Stickstoffatmosphäre auf 697° erhitzten, wurde es total zersetzt, während das Gefäss massenhaft Chlorgas enthielt. (Vielleicht lassen sich diese Schwierigkeiten durch Anwendung einer Chloratmosphäre überwinden.) Als Resultat von Deville und Troost's sowie von unseren Versuchen über die Dichte des Eisenchloriddampfes ergibt sich sonach:

Gefunden bei 447° . .	11.42	11.37	(Deville & Troost)
Gefunden bei nahezu der gleichen Temperatur .	11.14		(V. M. & C. M.)
Gefunden bei 619° . .	11.01		(V. M. & C. M.)
Berechnet für Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> .	11.23.		

Da das Eisenchlorid also in dem Temperaturintervall 447 bis 619° C. eine völlig unveränderliche Dampfdichte zeigt, so müssen, wie wir glauben, die gegen die Annahme der Formel Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> bisher vorhandenen Bedenken schwinden. — Interessant ist nach diesen Ergebnissen, dass, wie wir kürzlich gezeigt haben, das Indiumchlorid keineswegs eine analoge Zusammensetzung, sondern die Molekularformel JnCl<sub>3</sub> besitzt.

Grosse Schwierigkeiten boten uns bisher Versuche, die Dampfdichte des Eisenchlorürs zu bestimmen, da dieser Körper beim Sublimiren im Stickgase theilweise in Eisenchlorid und Eisen zer-

fällt, im Wasserstoffgase aber partiell zu Metall reducirt wird. Es ist uns indessen jetzt gelungen, die Bedingungen aufzufinden, unter denen die Verbindung sich ohne Veränderung vergasen lässt, und wir hoffen daher, über ihre Molekulargrösse bald Positives mittheilen zu können.

Zürich, Juni 1879.

### 291. Paul Toennies: Ueberführung der Furfurangelikasäure in Azelainsäure.

[Mith. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 14. Juni.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Baeyer <sup>1)</sup> mitgetheilt, dass das Anhydrid der normalen Buttersäure sich ebenso wie das Essigsäureanhydrid mit Furfurol condensirt und dabei eine Säure  $C_9H_{10}O_3$  liefert, welche Furfurangelikasäure genannt worden ist.

Ich habe nun diese Säure, in derselben Weise wie Baeyer <sup>2)</sup> die Furfuracrylsäure in Pimelinsäure übergeführt hat, durch vollständige Reduction in Azelainsäure verwandelt.

Normale Furfurvaleriansäure,  $C_9H_{12}O_3$ .

Behandelt man Furfurangelikasäure, deren Darstellung bereits a. a. O. mitgetheilt wurde, mit Natriumamalgam, so nimmt sie zwei Wasserstoffatome auf und verwandelt sich in Furfurvaleriansäure von der Zusammensetzung  $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Diese Säure ist ein farbloses, unzersetzt destillirendes Oel von unangenehmem Geruche. Das Silbersalz enthält 39.2 pCt. Ag; ber. 39.3 pCt.

Butyrofuronsäure,  $C_9H_{12}O_3$ .

In den so eben angeführten Abhandlungen hat Baeyer gezeigt, dass man die Furfurangruppe in der Furfurpropionsäure durch Bromwasser sprengen und den so entstehenden aldehydartigen Körper durch Behandlung mit Silberoxyd in eine sehr beständige zweibasische Säure, die Furonsäure, verwandeln kann. Die Furfurvaleriansäure verhält sich nun gegen Brom und Silberoxyd genau ebenso und liefert eine mit der Furonsäure homologe Säure, welche ich um die Art ihrer Entstehung anzudeuten Butyrofuronsäure nennen will. Die Betrachtungen, welche man auf Grund des vorliegenden Materials über diesen Vorgang anstellen kann, sind schon in den citirten Abhandlungen Baeyer's ausgesprochen, ich verweise daher in dieser Beziehung darauf und stelle hier nur die Formeln zusammen:

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1364.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst X, 355, 695, 1358.