

niak und Kohlensäurem Ammoniak, sowie in Lösungen von kohlensäuren und Aetzalkalien mit prachtvoll dunkelkirschrother Farbe. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit gleicher Farbe und fällt beim Verdünnen mit viel Wasser unverändert daraus nieder.

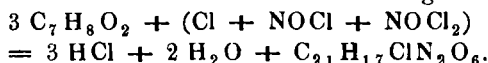
Es wurden viele, aber vergebliche Versuche angestellt, den Körper krystallisirt zu erhalten. Er wurde bei 150° getrocknet (er trägt übrigens eine wesentlich höhere Temperatur, bevor er sich unter starkem Aufblähen mit Hinterlassung einer sehr voluminösen Kohle zersetzt) und analysirt.

Die Analyse führte zur Formel:

$C_{21}H_{17}ClN_2O_6$.			
	Berechnet		Gefunden
C_{21}	252	58.81	58.75
H_{17}	17	3.97	4.41
Cl	35.5	8.28	I. 7.77 II. 8.18.
N_2	28	6.53	6.52
O_6	96	22.41	22.41
	428.5	100.00	99.86 99.97.

Es hatte sich sonach das Chlorsubstitutionsprodukt des von Liebermann mittelst Salpetersäure aus Orcin dargestellten Farbstoffes $C_{21}H_{18}N_2O_6$ gebildet.

Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:



Es wurde der gleiche Versuch auch mit Resorcin angestellt. In dem verläuft hierbei die Reaktion weder qualitativ noch quantitativ in gleicher Weise wie beim Orcin. Es bilden sich hier in geringer Menge, soweit man nach den bisherigen Ergebnissen der Analyse urtheilen kann, zwei Körper nebeneinander, von denen der eine wahrscheinlich dem vorher beschriebenen Orcinkörper analog zusammengesetzt ist, während der andere kein Chlor enthält. Der erstere löst sich in Alkalien mit rein blauer Farbe.

Die Untersuchung dieser beiden Produkte soll Gegenstand einer späteren Arbeit sein.

217. Victor Meyer u. H. Züblin: Zur Kenntniss der flüchtigen Chlormetalle.

(Eingegangen am 13. April 1880.)

Bekanntlich haben die Untersuchungen von Deville und Troost, sowie einige neuere Versuche von V. und C. Meyer ergeben, dass die, in genügenden Temperaturintervallen genommenen Dampfdichten gewisser Chlormetalle zu der Annahme von 2 Atomen Metall im Molekül

führen. So fanden Deville und Troost das Molekulargewicht des Aluminiumchlorids sowohl bei 360° wie bei $447^{\circ} = \text{Al}_2\text{Cl}_6$, und sie bestimmten die Molekulargrößen des Eisenchlorids, Aluminiumbromids und Aluminiumjodids im Schwefeldampf zu Fe_2Cl_6 , Al_2Br_6 und Al_2J_6 . V. und C. Meyer fanden das Molekulargewicht des Eisenchlorids bei ca. 450° und bei ca. 619° gleich Fe_2Cl_6 , das des Zinnchlorürs bei ca. 619° und ca. $697^{\circ} = \text{Sn}_2\text{Cl}_4$.

Indessen neigen keineswegs alle Chemiker der Ansicht zu, dass die Formeln dieser, häufig FeCl_3 , SnCl_2 u. s. w. geschriebenen Chloride unbedingt zu verdoppeln seien. Es wird vielmehr von Manchen — so namentlich von Fittig — für wahrscheinlich gehalten, dass bei genügend hoher Temperatur die Moleküle dieser Chloride den einfacheren Formeln entsprechen. Theils auf eine, hierauf bezügliche Bemerkung im Lehrbuche Fittig's¹⁾ hin, theils auf persönliche Anregung dieses ausgezeichneten Chemikers, hat der Eine von uns sich vielfach bemüht, die Zulässigkeit dieser Annahme zu prüfen, wobei er indessen auf grosse Schwierigkeiten stieß. So zeigte sich, dass Eisenchlorid und Aluminiumchlorid schon unter 700° in einer Stickstoffatmosphäre reichlich Chlor entwickeln²⁾; es wurde beobachtet, dass das Chlorzink³⁾ bei Gelbgluth unter Chlorentwicklung zersetzt wird, und dass auch Zinnchlorür bei lebhafter Hellrothglühhitze freies Chlor abgiebt⁴⁾. Hierdurch war es natürlich sehr erschwert, die Molekulargröße solcher Körper bei hohen Temperaturen zu ermitteln.

Nach diesen Beobachtungen interessirte uns zunächst die Frage, ob die Chlorentwicklung eine Folge der Einwirkung der Gefäßwände (Glas und Porzellan) sei, oder ob dieselbe lediglich durch die höhere Temperatur bedingt sei. Die Versuche sprechen für die Richtigkeit der letzteren Annahme, denn wir fanden, dass dieselbe Erscheinung — Chlorentwicklung — eintritt, wenn die Chloride im Plattingefäß erhitzt wurden. Der Versuch ward in der Weise angestellt, dass man den, für Dampfdichtebestimmungen dienenden Platinapparat mittelst der langen, engen Platinröhre mit reinem, trockenem Stickstoff füllte, die Substanz in einem Platineimerchen einführte und nun den Apparat, während er fortdauernd mittelst der engen Platinröhre mit dem Stickstoffgasometer verbunden blieb, im Porzellanrohr zum Glühen erhitze. Man liess dann langsam von Neuem Stickstoff einfließen (die Möglichkeit des Eindringens von Luft war vollkommen ausgeschlossen) und prüfte das austretende Gas mittelst Jodkaliumstärke auf Chlor. Bei diesen mit Chlorzink, Chlormagnesium und

1) Fittig, Grundriss der unorg. Chem. 1875, 327.

2) V. und C. Meyer, diese Berichte XII, 1199.

3) Dieselben, ibid. XII, 1197.

4) Dieselben, ibid. XII, 1197.

Chloraluminium angestellten Experimenten zeigte sich, dass diese Chloride auch so, obwohl sie nur mit Platin und Stickstoff in Berührung kamen, Chlorgas abgaben.

Wir haben indessen trotz der mitgetheilten Beobachtungen schliesslich unter den bimolekularen Chlormetallen eines gefunden, welches die uns interessirende Frage nach der Grösse des Moleküls in viel höherer Temperatur, zu entscheiden erlaubt. Es ist dies das Zinnchlorür. Wir hatten früher gefunden, dass dasselbe bei lebhafter Hellrothgluth in der Stickstoffatmosphäre Chlor abgiebt, während wir seine Dampfdichte bei niedrigeren Temperaturen (ca. 619^o und ca. 697^o), bei denen es vollkommen unzersetzt bleibt, = Sn_2Cl_4 fanden. Da nun aber einerseits die Menge des vom Zinnchlorür abgegebenen Chlors relativ klein ist (gegenüber den aus Al_2Cl_6 , Fe_2Cl_6 , ZnCl_2 u. s. w. entstehenden Chlormengen), andererseits zwischen 697^o und der Zersetzungstemperatur des Zinnchlorürs noch ein sehr grosses Temperaturintervall liegt, so schien es uns möglich, die Dampfdichte des Zinnchlorürs noch bei einer erheblich höheren Temperatur zu bestimmen, ohne dabei schon diejenigen Hitzegrade zu erreichen, bei welchen dasselbe Chlor abgiebt.

Wir führten zunächst eine Bestimmung bei ca. 800^o (Temperatur calorimetrisch ermittelt) im lehmbeschlagenen, böhmischen Glasgefäss aus und fanden die Dichte = 7.22; bei dieser Temperatur fand noch keine Chlorentwicklung statt. Die gefundene Zahl liegt aber dem Werthe SnCl_2 (6.53) schon viel näher als dem von Sn_2Cl_4 (13.06). Uebrigens constatirten wir, dass das Glas bei dieser Temperatur durch die Zinnchlorürdämpfe ein wenig angegriffen wird, was bei unseren früheren Versuchstemperaturen durchaus nicht der Fall war. — Eine weitere Bestimmung führten wir bei der höchsten Gelbgluth — wo also sicher Chlorentwicklung eintreten musste — aus. Sie ergab den Werth 5.43, — also kleiner als der für SnCl_2 berechnete (6.53), entsprechend der theilweisen Chlorabgabe, welche übrigens auch bei dieser Temperatur nicht reichlich ist. Schliesslich fanden wir indessen geeignete Mitteltemperaturen, bei welchen auf SnCl_2 stimmende Werthe erhalten wurden. Zwei im Porzellengefässe angestellte Versuche, der erste bei ca. 880^o, der zweite bei ca. 970^o (nach calorimetrischer Schätzung) vorgenommen¹⁾, ergaben:

1) Bei diesen, wie bei allen von mir veröffentlichten Bestimmungen von Dampfdichten relativ leicht flüchtiger Körper bei Glühhitze, habe ich eine kleine Abweichung von dem Verfahren, wie ich es ursprünglich gemeinsam mit C. Meyer für Temperaturen unterhalb der Glühhitze beschrieben habe, vorgenommen, welche eigentlich selbstverständlich ist, die ich indessen doch nicht versäumen will, noch nachträglich zu erwähnen. Bei dem ursprünglich angegebenen Verfahren schrieb ich vor, die Substanz in den Apparat zu werfen, dann den Pfropfen einzudrücken, die hierbei austretenden 2 oder 3 Luftblasen (ca. 0.3 bis 0.6 ccm, je nach den Dimensionen des Pfropfens und der Röhren) entweichen zu lassen und dann erst die,

I. $S = 0.1041$; $B = 717.8$; $t = 11.5$; $V = 13.5$.

Gefunden bei ca. 880°	Berechnet für SnCl_2
6.67	6.53.

II. $S = 0.1057$; $B = 724.5$; $t = 12.3$; $V = 14.6$.

Gefunden bei ca. 970°	Berechnet für SnCl_2
6.23	6.53.

Auf freies Chlor wurde geprüft, allein mit negativem Resultat. Bei um ca. 200° niedrigeren Temperaturen hatten V. und C. Meyer (l. c.) erhalten:

Gefunden	Berechnet für Sn_2Cl_4
12.85	13.08
	13.06.

Bei der Beurtheilung dieser Versuche ist die grosse Schwierigkeit im Auge zu behalten, welche es bietet, die richtige Temperatur zu finden, bei der einerseits kein Chlor abgegeben wird, andererseits die Dissociation des Sn_2Cl_4 vollendet ist. Wie wir glauben, sprechen unsere Beobachtungen dafür, dass das dampfförmige Zinnchlorür in zwei Modificationen besteht; bei relativ niederen, aber immerhin genügend von einander entfernt liegenden Temperaturen, hat es die Zusammensetzung, Sn_2Cl_4 , in höherer Temperatur zerfällt es zu Molekülen der Formel SnCl_2 .

in der Wanne parat stehende Gasmessröhre über die Mündung des Entbindungsrohrs zu stülpen. Dies kann indessen bei leicht flüchtigen Körpern in der Glühhitze natürlich nicht geschehen, da die Substanzen hier sehr schnell verdampfen und man befürchten müsste, dass, nachdem die durch den Pfropfen verdrängten Luftblasen entwichen sind, die Verdampfung der Substanz schon beginnen würde, ehe die Gasmessröhre übergestülpt ist. Ich verfahre daher bei leichtflüchtigen Substanzen in der Glühhitze stets so, dass die Gasmessröhre schon von Anfang über das Entbindungsrohr gestülpt, die Substanz in den Apparat geworfen und sofort der Pfropfen eingedrückt wird. Hierbei erhält man natürlich das Volumen um jene 2 oder 3 Gasblasen zu gross, und diese müssen also von demselben abgezogen werden. Dies erreicht man mit grosser Leichtigkeit in der Weise, dass man den Pfropfen stets bis zur gleichen, durch eine Marke am Glasrohr bezeichneten Stelle eindrückt, und, unmittelbar vor oder nach Anstellung des Versuchs, den abzuziehenden „Pfpfenwerth“ ermittelt, indem man den Pfropfen 10 Mal hintereinander eindrückt, die entweichenden Gasblasen in einer Messröhre über Wasser aufsamelt und in gewohnter Weise in einem geräumigen, mit kaltem Wasser gefüllten Cylinder, bei innen und aussen gleichem Niveau, abliest. Man erhält, je nach den Dimensionen des Pfpfens und der Röhren, 3 bis 6 cc, und zieht dann den zehnten Theil dieses Werthes, also 0.3 bis 0.6 ccm, von dem gefundenen Volumen ab. — Um ein Beispiel anzuführen, bemerke ich, dass die in den beiden obigen Versuchen angegebenen Werthe von V (13.5 und 14.6 cc) folgendermassen gefunden sind:

I. Beobachtetes Volumen	14.0;	beobachteter „Pfpfenwerth“	0.5;	also	$V = 13.5$.
II. -	14.9;	-	0.3;	-	$V = 14.6$.

(Bei einer Reihe von Versuchen, mein Verfahren auch bei vermindertem Luftdrucke anzuwenden, bei denen also der Pfpfen nicht gelüftet werden dürfte, habe ich das die Substanz enthaltende Eimerchen innerhalb des Glasrohrs am Pfpfen schwebend befestigt, und dasselbe im Moment, da die Bestimmung ausgeführt werden sollte, vermittelst einer geeigneten Vorrichtung, in den erhitzten Theil des Apparates fallen lassen. Diese Versuche sind übrigens bisher erfolglos geblieben.)

V. M.

C. Meyer und der Eine von uns hatten seiner Zeit ¹⁾ die Vermuthung ausgesprochen, dass die von Rieth ²⁾ erhaltenen Zahlen 7.47 und 6.88 durch stattgehabte Zersetzung des Zinnchlorürs unter Chlorabgabe zu erklären seien. Diese Vermuthung müssen wir jetzt als unwahrscheinlich bezeichnen; vielmehr ist anzunehmen, dass Rieth unter ähnlichen Temperaturverhältnissen arbeitete, wie wir bei unsern oben mitgetheilten Versuchen, und dass demnach, wenigstens beim zweiten seiner Versuche, das Zinnchlorür fast vollständig in SnCl_2 übergegangen war.

218. Ad. Claus u. W. Halberstadt: Metaparadinitrobenzoësäure durch Nitriren von Paranitrobenzoësäure.

[Mittheilung aus dem Freiburger Universitätslaboratorium von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 16. April 1880.)

In diesen Berichten XIII, 461 theilen Hübner und Stromeyer mit, durch Nitriren der Paranitrobenzoësäure die Orthoparadinitrobenzoësäure erhalten zu haben, die gleiche Nitriren der Paranitrobenzoësäure habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Halberstadt ausgeführt. Auch wir haben gefunden, dass dazu ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure nöthig ist. Nur haben wir, abweichend von dem von Hrn. Hübner beschriebenen Versuch, das Nitriergemisch (1 Rmthl. Salpetersäure, 2 Rmthl. Schwefelsäure) in eingeschmolzenen Röhren zur Einwirkung gebracht und sind dann auch auf diesem Wege zu dem gewünschten Resultate gekommen, neben der schon bekannten Orthoparadinitrobenzoësäure die Metaparadinitrobenzoësäure, also eine neue, und zwar die fünfte, Dinitrobenzoësäure zu erhalten.

Die Darstellung und die Trennung der beiden Säuren ist mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden (Hr. Halberstadt hat über 300 Röhren erhitzen müssen, um die zur Untersuchung nöthige Menge des Säuregemisches zu erhalten) und die letztere gelang nicht durch fractionirte Krystallisation der Barytsalze. Allerdings kann man durch oft wiederholtes Behandeln der Barytsalze mit Alkohol beträchtliche Mengen des orthoparadinitrobenzoësäuren Baryts rein erhalten, aber das Salz der neuen Dinitrobenzoësäure kann auf diese Weise nicht rein erhalten werden. Wir fanden es am vortheilhaftesten, aus dem nach wiederholtem Abscheiden des ersteren Salzes bleibendem Salzgemisch die Säuren auszuscheiden, und diese dann durch fractionirte

¹⁾ l. c.

²⁾ Diese Berichte III, 668.