

konstantesten Temperaturen giebt — nach meiner Meinung entschieden vorgezogen werden muss, dass aber bei Glühhitze der von mir empfohlene Perrot'sche Gasofen mindestens ebenso bequem ist, wie der Verbrennungsofen, vor diesem aber den grossen Vorzug der vertikalen Stellung besitzt.

Sehr zweckmässig hält man sich in Laboratorien, in welchen Dampfdichtebestimmungen öfter vorgenommen werden — ausser dem für Temperaturen bis 300° dienenden, gläsernen Dampfmantel mit Wasser, Anilin, Diphenylamin u. s. w., den ich seiner Zeit beschrieb — einige schmiedeeiserne, unten zugeschweisste Röhren (Gasröhren) als Dampfmäntel vorrätzig, in welchem etwas Anthracen (Sdp. 335°), Antrachinon (Sdp. 368°) und Schwefel (Sdp. 448°) ein für alle mal parat gehalten werden. Für eine noch höhere Temperatur (518°) dient eine Eisenröhre mit Phosphorpentasulfid, welches man, weil es nicht luftbeständig ist, zweckmässig frisch bearbeitet, indem man rothen Phosphor und Schwefel im Verhältniss von 2 zu 5 Gewichtstheilen zusammenschmilzt und das Produkt ohne Reinigung verwendet.

Das Operiren in den Dämpfen siedender Flüssigkeiten bietet, neben seinen sonstigen Vorzügen, vor Luftbädern, Bleibädern oder Verbrennungsofen unter anderem den Vortheil, dass man stets weiss, bei welcher Temperatur man arbeitet, was unter Umständen, zumal bei zersetzlichen Substanzen, von grosser Wichtigkeit ist.

Wenn ich im Vorstehenden einige Bedenken gegen die Schwarzsche Modifikation vorgebracht habe, so beabsichtige ich doch selbstverständlich keineswegs, die Anwendung derselben auch in solchen Fällen zu kritisiren, wo besondere Umstände eine Abweichung vom gewöhnlichen Verfahren veranlassen, wie dies z. B. bei der kürzlich veröffentlichten schönen Untersuchung von Nilson und Pettersson<sup>1)</sup> über die Dampfdichte des Berylliumchlorides der Fall gewesen ist.

Zürich, im Mai 1884.

### 325. Victor Meyer: Ueber das Eisenchlorür.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Die Arbeit über die Dampfdichte des Berylliumchlorids, welche Nilson und Pettersson<sup>2)</sup> kürzlich veröffentlicht haben, veranlasst mich, im Folgenden einige von mir angestellte Versuche über die Molekulargrösse von Metallchloriden mitzutheilen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 987.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 987.

Wie Nilson und Pettersson erwähnen, habe auch ich früher einmal versucht, die Molekulargrösse des Berylliumchlorids zu bestimmen, den Versuch aber aufgegeben, weil ich fand, dass Berylliumchlorid zwar sehr schön sublimirt, dabei aber selbst in einer Atmosphäre von Stickstoff etwas Chlor abgiebt. Diese Schwierigkeit haben Nilson und Pettersson glücklich beseitigt, indem sie den Dampf des Chlorids nur mit Platin, nicht aber mit Glas- oder Porzellanwänden in Berührung kommen liessen, welche bei meinem Versuche offenbar jene Chlorentwicklung veranlasst haben.

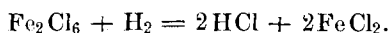
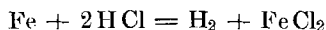
Es erscheint nach dieser Beobachtung der schwedischen Forscher wichtig, solche Metallchloride, welche bei dem Versuche, ihre Dampfdichte zu bestimmen, unerwartete Schwierigkeiten geboten haben, von Neuem, und zwar in Platingefässen, zu untersuchen. Die Verbindungen  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{InCl}_3$  u. a., welche sich leicht ohne Zersetzung vergasen lassen, bieten freilich keine solchen Schwierigkeiten; wohl aber möchte eine Wiederholung für das Eisenchlorür am Platze sein.

Die Bestimmung der Dampfdichte dieses Chlorürs schien mir von hohem Interesse, da es bisher unentschieden ist, ob demselben die Formel  $\text{FeCl}_2$  oder  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4$  zukommt. Für die Versuche diente mir ein schönes, rein weisses Präparat, welches anthracenähnliche Blättchen bildete und dessen Analyse ergab:

0.2138 g gaben 0.4765 g Chlorsilber und 0.0036 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $\text{FeCl}_2$
Cl	55.68	55.90 pCt.

Dasselbe war durch wiederholte Sublimation in einem Strom reinen und trocknen Salzsäuregases gereinigt. Wird das Präparat in einem schwer schmelzbaren Glasrohr im Strome reinen Stickgases erhitzt, so sublimirt der grösste Theil unverändert; aber es bleibt ein geringer schwarzer Rückstand und ausser den rein weissen Krystallen von Eisenchlorür erhält man ein freilich sehr geringes Sublimat tief grün cantharidenglänzender Kryställchen von Eisenchlorid. Die hierdurch veranlasste Schwierigkeit habe ich durch Verdampfung des Chlorürs in einer Atmosphäre von Salzsäuregas beseitigt. Nimmt man nämlich an (was freilich nicht sicher bewiesen), dass jene geringe Zersetzung, welche das Eisenchlorür beim Sublimiren im Stickgase erleidet, der folgenden Gleichung entspricht:  $3\text{FeCl}_2 = \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + \text{Fe}$ , so leuchtet ein, dass die Erscheinung durch Salzsäuregas aufgehoben werden wird, welches die beiden Zersetzungsprodukte, gemäss den folgenden Gleichungen, wieder in Eisenchlorür zurück verwandeln muss:



Der Versuch bestätigte dies vollkommen. In einem schwer schmelzbaren Glasrohr in einem Strom reinen, trocknen Salzsäuregases erhitzt, verflüchtigt sich das Eisenchlorür unverändert ohne die geringsten Spuren von jenen Zersetzungsprodukten zu liefern. Nach diesem Ergebnisse nahm ich die Dampfdichtebestimmung des Chlorürs in einer Atmosphäre von Salzsäuregas vor. Das verdrängte Gas wurde über Quecksilber gemessen. Als Versuchsgefäß diente die Porzellanbirne, die ich für solche Zwecke vorgeschlagen habe.<sup>1)</sup> Dass solche Versuche auch im Salzsäuregas gelingen, beweist eine Bestimmung der Dampfdichte von Quecksilberchlorid in diesem Gase, welche ich schon bei einem früheren Anlasse mitgetheilt habe und welche den Werth 9.55 ergab, während sich für  $\text{HgCl}_2$  die Dichte 9.36 berechnet.

Die mit Eisenchlorür ausgeführten Bestimmungen zeigten zunächst, dass der Versuch eine recht hohe Temperatur erfordert. Bei mässiger Rothgluth fand die Verdampfung unregelmässig und äusserst langsam statt. Bei Gelbglühhitze aber verdampfte die Substanz rasch und die Ergebnisse stimmten unter einander ziemlich gut überein. Ich fand:

I. Substanz: 0.1177 g; Volumen: 19.1 ccm; Barometer: 727.0 mm; Quecksilbersäule: 137 mm; Zimmertemperatur: 22.5° C.

II. Substanz: 0.1172 g; Volumen: 18.9 ccm; Barometer: 730.5 mm; Quecksilbersäule: 105 mm; Zimmertemperatur: 23° C.

Gefundene Dichte:

I.	II.
6.67	6.38 pCt.

Die berechneten Werthe sind:

für  $\text{FeCl}_2$ : 4.39 pCt.; für  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4$ : 8.78 pCt.

Der gefundene Werth liegt also in der Mitte, und dies spricht dafür, dass das Eisenchlorür — ähnlich wie es Züblin und ich für das Zinnchlorür ausführlich nachgewiesen haben — bei niederen Temperaturen aus Molekülen der Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4$  bestehe, welche sich bei gesteigerter Wärme in  $\text{FeCl}_2$ -Moleküle zerlegen, dass aber die Versuchstemperatur zur Erreichung des letzteren Werthes noch nicht hoch genug war. Allein nach der Publikation von Nilson und Pettersson, scheint mir die Frage noch weiterer Prüfung zu bedürfen. Nachdem diese Forscher den schädlichen Einfluss, welchen die Anwendung von Glas und Porzellan beim Berylliumchlorid mit sich bringt, nachgewiesen haben, drängt sich der Wunsch auf, auch das Eisenchlorür in einem rein metallenen Gefäss zu untersuchen. Ich habe mich zwar überzeugt, dass beim Sublimiren desselben im Salzsäuregas bei Rothgluth im Glasrohr das Glas absolut unangegriffen bleibt. Aber für das undurchsichtige Porzellan lässt sich, zu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1112.

mal wenn man bei Gelbglühhitze arbeitet, solches doch nicht mit völliger Sicherheit constatiren. Wie dem nun auch sei, eine Wiederholung der Versuche über das Eisenchlorür unter Anwendung von Platingefässen erscheint wünschenswerth, und ich hoffe, dass sich zu einer solchen Gelegenheit bieten werde.

Zürich, im Mai 1884.

### 326. Edgar Odernheimer: Zur Kenntniss der Laubenheimer'schen Reaktion.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Im Jahre 1875 entdeckte Laubenheimer<sup>1)</sup> seine bekannte Farbenreaktion zur Nachweisung des Phenanthrenchinons mittels Toluol und concentrirter Schwefelsäure.

Durch die Untersuchungen von Hrn. Prof. V. Meyer<sup>2)</sup> ist erwiesen worden, dass diese schöne Reaktion dem im Toluol des Theers enthaltenen, mittlerweile isolirten Methylthiophen (Thiotolen) eigen ist. Es war daher die Möglichkeit geboten, den Vorgang einem näheren Studium zu unterwerfen.

Dieses der Zweck vorliegender Untersuchung, über deren Ergebniss ich mir in Kürze zu berichten erlaube.

Zur Darstellung des Farbstoffes wurde ein Toluol-extrakt verwandt, welches 15 pCt. Methylthiophen enthielt<sup>3)</sup>. Zu 1 g Phenanthrenchinon, welches in 160 ccm Eisessig gelöst war, wurden nach dem Erkalten der Lösung 3.5 g 15 procentiges Methylthiophen gesetzt, und unter guter Abkühlung und tüchtigem Umschütteln 70 ccm concentrirte Schwefelsäure langsam eingetröpfelt, wobei sich die Flüssigkeit immer dunkler färbt, bis sie zuletzt eine schön dunkelblaugrüne Färbung angenommen hat. Darauf wurde einige Zeit stehen gelassen und unter Vermeidung jeglicher Erwärmung langsam unter Umrühren in viel kaltes Wasser gegossen. Doch kann man den Niederschlag erst nach einigen Stunden, sobald er sich zusammengeballt hat, mit der Pumpe abfiltriren.

Ist die Reaktion in richtiger Weise verlaufen, so muss sich beim Eingiessen der dickflüssigen Masse in Wasser der Farbstoff sogleich

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 224.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1624.

<sup>3)</sup> V. Meyer, diese Berichte XVI, 2970.