

4. Heinrich Biltz und Victor Meyer: Ueber Siedepunkt und Molecularformel des Zinnchlorürs.

(Eingegangen am 30. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Siedepunkt und Moleculargrösse des Zinnchlorürs haben wir eine eingehende Untersuchung angestellt, welche zur kurzen Wiedergabe in diesen Berichten nicht geeignet ist und daher in einer demnächst erscheinenden Abhandlung an anderer Stelle ausführlich mitgetheilt werden wird. Hier möge es uns gestattet sein, nur die Resultate derselben anzugeben.

Den Siedepunkt des Zinnchlorürs haben wir mit dem von Goldschmidt und V. Meyer¹⁾ beschriebenen Luftthermometer bestimmt. Der Inhalt der Birne an trockener Luft (abzüglich des Compensators) betrug, bei 11.3° C. Zinn-temperatur, 11.5° C. Ablese-Temperatur und 761 mm Druck : 43.95, 43.75, 44.15 ccm — feucht abgelesen; derselbe ergab sich im Dampf des Zinnchlorürs in fünf Versuchen, gemessen bei 9.8° C. und 762.5 mm Druck, zu 14.13, 14.43, 14.43, 14.33, 14.33 ccm und in fünf weiteren Versuchen bei 13° C. und 754 mm Druck zu 14.65, 14.55, 14.65, 15.05, 14.75 ccm — sämtliche Volumina feucht gemessen. Die vorletzte Bestimmung, welche von den 9 anderen, vorzüglich übereinstimmenden, etwas abweicht, darf wohl als mit einem unbemerkten Fehler behaftet angesehen und ausser Acht gelassen werden; als Mittel ergibt sich dann für den Siedepunkt des Zinnchlorürs aus den Resultaten der ersten Versuchsreihe 604.5°, aus denen der zweiten 607.7°, im Mittel beider 606.1° C. —

Wir haben ferner eine grössere Anzahl von Damfdichtebestimmungen mit Zinnchlorür vorgenommen. Bekanntlich hatten V. und C. Meyer²⁾ und V. Meyer und Züblin³⁾ für das Salz zwei, bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Molecularformeln angenommen, nämlich bei niedrigeren Temperaturen die Formel Sn_2Cl_4 , bei höheren dagegen SnCl_2 .

Wir sind nun bei den neuen Bestimmungen, die unter sorgfältigster Ermittlung der Temperatur vorgenommen wurden, zu dem Ergebniss gekommen, dass der Dampf des Salzes bei Steigerung der Temperatur seine Dichte nur sehr allmählich verringert, so dass man denselben Hunderte von Graden über den Siedepunkt erhitzen muss, um zu dem Werthe SnCl_2 zu gelangen. Die Bestimmungen aber, die wir um weniger als 100° über dem Siedepunkte vornahmen, führten zu dem Ergebnisse, dass die früher von V. und C. Meyer gemachte An-

¹⁾ Diese Berichte XV, 141.

²⁾ Diese Berichte XII, 1195.

³⁾ Diese Berichte XIII, 811.

nahme¹⁾, das Chlorür habe bei niederen Temperaturen die Molecularformel Sn_2Cl_4 nicht aufrecht erhalten werden kann. Indem wir, bezüglich des Verhaltens bei hohen Temperaturen, auf die ausführliche Untersuchung des Salzes von V. Meyer und H. Züblin²⁾ verweisen, bemerken wir, dass man bei relativ niederen Temperaturen zwar Werthe erhält, die erheblich grösser sind, als die der Formel SnCl_2 entsprechenden, dass wir aber einen constant bleibenden Werth, welcher zu der doppelten Formel führt, nicht haben constatiren können.

Das abweichende Resultat, zu welchem vor 9 Jahren V. und C. Meyer gelangt waren, beruht wesentlich auf dem damals angewandten calorimetrischen Verfahren der Temperaturmessung, welches es, bei den benutzten Apparaten, unmöglich machte, Bestimmung der Dampfdichte und Ermittlung der Temperatur gleichzeitig auszuführen. — Bei unsern neuen Versuchen wurde die Temperatur luftthermometrisch bestimmt, und zwar unmittelbar vor und nach der Dampfdichtebestimmung, und unter Benutzung des Dampfdichtebestimmungsgefässes selbst als Luftthermometer³⁾.

Das Zinnchlorür, als ein beständiger und leicht in beliebiger Menge zu beschaffender Körper von constantem Siedepunkt, vervollständigt in erwünschter Weise die Zahl der bei höheren Temperaturen

¹⁾ Diese Berichte XII, 1195.

²⁾ Diese Berichte XIII, 811.

³⁾ Die oben angeführte Beobachtung des so äusserst langsamen Herabsinkens der Dichte des Zinnchlorürdampfes bei Steigerung der Temperatur hat mich veranlasst, auch das Eisenchlorid einer erneuten Untersuchung zu unterziehen. In derselben Abhandlung, in welcher sie für das Zinnchlorür die Formel Sn_2Cl_4 zu begründen suchten, haben V. und C. Meyer auch zwei Versuche über das Eisenchlorid mitgetheilt, welche zu der Formel Fe_2Cl_6 führten. In Rücksicht auf die oben mitgetheilten Erfahrungen über das Zinnchlorür kann indessen diese Formel als definitiv bewiesen heut nicht mehr angesehen werden, und eine ausführliche Untersuchung ist daher von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Grünewald begonnen. Eine Reihe von Beobachtungen im Schwefel- und im Schwefelphosphordampf haben wir schon angestellt; zu Versuchen bei höheren Temperaturen werden wir demnächst übergehen, welche um so nothwendiger erscheinen, als Nilson und Pettersson kürzlich für das Aluminiumchlorid — über welches bisher nur die bekannten Beobachtungen von Deville und Troost vorlagen — bei hoher Temperatur Werthe erhielten, die nahe mit den für die Formel AlCl_3 berechneten übereinstimmen. — Auch die Dampfdichte des Kupferchlorürs, für welches von mir bekanntlich bei Gelbgluth die Formel Cu_2Cl_2 festgestellt worden ist, habe ich, gemeinsam mit Hrn. Mensching, bei Weissgluth (in dem mit Gebläse verbundenen Kohlschmelzofen) von neuem bestimmt, und auch bei dieser Temperatur wiederum entsprechend der Formel Cu_2Cl_2 gefunden. Ob dies Salz bei noch höherer Temperatur eine kleinere Dichte zeigt, wird sich wohl kaum jemals entscheiden lassen. V. Meyer.

anwendbaren Erhitzungsflüssigkeiten. Wir sind eben damit beschäftigt, Dampfdichtebestimmungen im Dampf siedenden Zinnchlorürs vorzunehmen, und hoffen, dass die 3 Körper:

Schwefel (448°) Phosphorsulfid (518°) Zinnchlorür (606°),
eine für derartige Untersuchungen nützliche Reihe von fixen Temperaturpunkten liefern werden.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

5. Victor Meyer: Zur Darstellung der β -Jodpropionsäure.

(Eingegangen am 30. Decbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das vereinfachte Verfahren zur Darstellung der β -Jodpropionsäure, welches ich vor einiger Zeit¹⁾ beschrieben habe, hat sich nach vielen im hiesigen Laboratorium gesammelten Erfahrungen als sehr bequem erwiesen. Dagegen ist mir von massgebendster Seite privatim die freundliche Mittheilung gemacht worden, dass die Ausbeute beim Arbeiten nach demselben unbefriedigend ausgefallen sei. Diese Mittheilung hat mich veranlasst, das Verfahren nochmals durchzuarbeiten, und ich habe mich dabei überzeugt, dass in meiner ersten Mittheilung allerdings die Punkte nicht genügend klar hervorgehoben worden sind, welche nothwendig beobachtet werden müssen, wenn eine gute Ausbeute erzielt werden soll. Es scheint mir daher, dass es für manchen Fachgenossen nützlich ist, wenn ich das Verfahren etwas genauer beschreibe.

Die entweder von selbst eintretende oder durch gelindes Erwärmen eingeleitete Reaction vollzieht sich unter gewaltsamer, stromweiser Entwicklung von Jodwasserstoffsäure, aber sie vollendet sich dabei nicht. Nachdem die erste stürmische Reaction vorüber, ist es nothwendig, die Flüssigkeit noch so lange, als Jodwasserstoff entweicht, auf dem kochenden Wasserbade zu erhitzen. Es ist wichtig, dass der für die Bereitung des Jodphosphors dienende gelbe Phosphor frisch und noch möglichst wenig in die dunkle Modification umgewandelt ist.

Während der gesammten Reaction, sowohl während der ersten stürmischen Phase, als während der nachträglich beim Erwärmen auf dem Wasserbade eintretenden, verliert man absolut keine Jod-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3294.