

2.4-Dimethylhydrazobenzol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$, krystallisirt aus Ligroïn in Drusen von feinen, weissen Nadelchen, schmilzt bei 77—79°, ist sehr leicht in Alkohol und Aether, schwerer in heissem Ligroïn löslich und sehr oxydabel.

Analyse: Ber. Procente: C 79.20, H 7.56, N 13.24.
Gef. » » 79.38 » 7.97, » 13.73.

4.3'-Dimethylhydrazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_3.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_3$, krystallisirt aus Ligroïn in farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Tafelchen und schmilzt bei 74°.

Analyse: Ber. Procente: N 13.24.
Gef. » » 13.02.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

508. E. Klimenko: Ueber den Einfluss der Salzsäure und der Chlorsalze auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Bekanntlich erklärte man die photochemische Zersetzung des Chlorwassers dadurch, dass das Chlor, sich mit dem Wasserstoff des Wassers verbindend, Salzsäure bildet und Sauerstoff ausscheidet, nach der Gleichung:



Schon Wittwer¹⁾ hat es für möglich gehalten, diese Reaction zur Messung der chemischen Wirkung des Lichtes zu verwerthen, indem er, gestützt auf eigene Erfahrungen, annimmt, dass die sich bei gleichmässiger Wirkung des Sonnenlichtes ausscheidende Menge Salzsäure im Verhältniss zur Concentration des Chlorwassers steht. Dagegen haben Bunsen und Roscoe²⁾ nach ihren Versuchen das Gegentheil von dem, was Wittwer sagt, behauptet, indem sie annehmen, dass die zersetzende Thätigkeit des Chlorwassers in keinem gleichmässigen Verhältniss, weder zur Intensität und Dauer derselben, noch zur Concentration des Chlorwassers stehe, und dass die bei der photochemischen Zersetzung des Chlorwassers gebildeten Producte eine Rückwirkung auf die Grösse der ursprünglichen Verwandtschaft des Chlors ausüben.

Gesagtes folgern sie bei eigens angestellten Versuchen daraus, dass die dem Chlorwasser beigesetzte Salzsäure die Zersetzung aufhält.

¹⁾ Pogg. Ann. 94, 597.

²⁾ Pogg. Ann. 96, 373.

Bunsen und Roscoe¹⁾ haben bekanntlich zur Messung der photochemischen Wirkung, statt der Zersetzung des Chlorwassers, die Reaction der Verbindung des Chlors mit Wasserstoff angewandt.

Um nun den Einfluss von Salzsäure, sowie auch den der anderen Chlorverbindungen auf die Zersetzung des Chlorwassers näher kennen zu lernen, habe ich erst mit Hrn. Pekatoros²⁾ und dann mit Hrn. Rudnitzky³⁾ eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen wir nicht nur reines Chlorwasser, sondern auch Chlorwasser mit Salzsäure und folgenden Chlorsalzen: LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, ZnCl₂ und CdCl₂ der Lichtwirkung ausgesetzt haben.

Diese Versuche ergaben, dass die Salzsäure, sowie auch die Chlorsalze, die photochemische Zersetzung des Chlorwassers beim Sonnenlichte aufhalten. Hierbei stellte sich eine fortwährende Abhängigkeit des nicht reagirenden Chlors von der Anwesenheit des einen oder anderen Metalls, je nach der Natur desselben heraus.

Zu diesen Versuchen wurden Normallösungen von Salzsäure und Chlorsalzen⁴⁾ genommen und zwar wurde $\frac{1}{10}$ des Molekulargewichtes Salz in 100 ccm Wasser aufgelöst. Diese Lösungen wurden mit gleichen Volumina Chlorwasser bestimmter Concentration gemischt und in Glasröhren bestimmter Capacität mit ausgezogenen Enden gefüllt, wonach diese Enden zugeschmolzen wurden. Die Einfüllung der Röhren wurde folgendermaassen bewerkstelligt: In einen graduirten Cylinder, welcher mit einem zugeschliffenen Deckel versehen war, wurde bis zu einem bestimmten Theilungsgrade die Salzlösung und eine gleiche Quantität Chlorwasser eingegossen, der Cylinder geschlossen und die Flüssigkeit schnell geschüttelt; alsdann tauchte man das Rohr mit den noch offenen Enden ins Gemisch, und als Letzteres das Rohr bis an das obere Ende füllte, was sehr schnell vor sich ging, wurde das eine Ende des Rohres zugeschmolzen, aus der Flüssigkeit gezogen und alsdann das zweite Ende sofort auf dieselbe Weise geschlossen.

Diese Art der Einfüllung von Röhren, welche schon Bunsen und Roscoe⁵⁾ angewandt, ist insofern bequem, als man dabei am wenigsten Chlor durch die Diffusion in die Luft verliert.

¹⁾ Pogg. Ann. 100, 43.

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 21 (1), 57.

³⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 26 (1), 415.

⁴⁾ Die Chlorsalze, die zu diesen Versuchen dienten, waren von H. Trommsdorff in Erfurt unter der Etiquette »für anal. Zwecke« bezogen.

Wiederholt haben wir Chlorsalze krystallisirt und die Reinheit des Präparates durch die Analyse des Chlors bestimmt. In Fällen, wo die Bestimmung des Molekulargewichtes des Salzes mit seinem Krystallisationswasser Schwierigkeiten machte, schlossen wir nach der vorhandenen Quantität von Chlor auf dasselbe.

⁵⁾ Pogg. Ann. 96, 373.

Die so mit dem Gemisch von Chlorwasser und Lösungen erwähneter Salze gefüllten Röhren wurden gleichzeitig dem Sonnenlichte ausgesetzt. Die Röhren wurden nach Möglichkeit von gleichmässiger Capacität gewählt. Gleichzeitig mit diesen wurden auch nur mit Chlorwasser gefüllte Röhren dem Sonnenlichte ausgesetzt, um die relative Geschwindigkeit der Zersetzung in diesen und den mit Gemischen gefüllten vergleichend bestimmen zu können, wobei, wie folgt, verfahren wurde: Nach Verlauf von 2 bis 3 Tagen, in welcher Zeit die Röhren dem Lichte ausgesetzt waren, wurde die Quantität des Chlors vom ersten Rohr, nur Chlorwasser enthaltend, bestimmt, alsdann in Zwischenräumen das zweite u. s. w., bis die Zersetzung in allen, nur mit Chlorwasser gefüllten Röhren vollendet war.

Nun ging man zur Bestimmung des Chlors in den mit Gemischen gefüllten Röhren über und wurde die Quantität des vorgefundenen Chlors durch $\frac{1}{10}$ -Normallösung Natriumhyposulfids bestimmt, mit welchem man das aus Jodkalium ausgeschiedene Jod titrirte. Die gemachten Bestimmungen zeigten, dass Salzsäure und Chlorsalze die Zersetzung des Chlorwassers immer aufhielten, welcher Einfluss daraus ersichtlich war, dass, während in den Röhren mit reinem Chlorwasser, die dazu dienten, die beendete Zersetzung zu bestimmen, die Reaction vollendet war, d. h. der Inhalt eines solchen Rohres kein Jod mehr aus Jodkalium ausschied¹⁾, in den Röhren, die ein Gemisch von Chlorwasser mit Salzsäure oder irgend einem Chlorsalz enthielten (bei gleichem Verhältniss, wie erstere Röhren) die Reaction noch nicht vollendet war, d. h. der Inhalt schied noch immer Jod aus Jodkalium aus.

Die auf Chlor umgerechnete Quantität des Jods, welches durch die untersuchten Lösungen ausgeschieden wurde, erwies eine fortwährende Abhängigkeit der Quantität des freien Chlors von der Anwesenheit des einen oder anderen Metalls, welche Abhängigkeit aus sechs Bestimmungen hergeleitet wurde²⁾.

Während die Röhren, welche mit reinem Chlorwasser gefüllt waren, kein Chlor mehr enthielten, ergab der Durchschnitt dieser sechs Bestimmungen folgende Zahlen, und zwar:

¹⁾ Es sei bemerkt, dass in Fällen, wo die Reaction nicht ganz vollendet schien, d. h. wenn eine noch kaum merkbare Färbung des Stärkekleisters in den Röhren mit reinem Chlorwasser beobachtet wurde, wir bei einigen unserer Versuche genöthigt waren, die Röhren zu öffnen, da jedoch keine Ersatzröhren mit reinem Chlorwasser vorrätzig waren, mussten wir Röhren, Gemische enthaltend, öffnen (was übrigens keinen Einfluss auf das Resultat der Versuche hatte), da wir nur die relative Menge des Chlors in denselben bestimmen wollten. Ferner sei noch erwähnt, dass alle Röhren gleichmässig behandelt wurden.

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 26 (1), 415.

Die Röhren mit HCl	durchschnittlich	einen	Chlorgehalt von	0.15127 g
» » »	LiCl	»	»	0.04658 »
» » »	NaCl	»	»	0.02620 »
» » »	KCl	»	»	0.01362 »
» » »	MgCl ₂	»	»	0.03776 »
» » »	CaCl ₂	»	»	0.059015 »
» » »	SrCl ₂	»	»	0.045715 »
» » »	BaCl ₂	»	»	0.043065 »
» » »	ZnCl ₂	»	»	0.030332 »
» » »	CdCl ₂	»	»	0.006422 »

Aus diesen Bestimmungen ist ersichtlich, dass, während im Chlorwasser, auf welches das Licht eine gewisse Zeit lang seine Einwirkung geübt, die Reaction beendet oder fast beendet war, das Chlorwasser, welches Salzsäure oder Chlorsalze enthielt, immer noch freies Chlor aufwies, dessen Quantität durch die bereits angeführten Zahlen bestimmt wurde. Diese Zahlen zeigen, dass die grösste Quantität Chlor in den Röhren mit Salzsäure bleibt und sich im Vergleich zu seinem ursprünglichen Gehalt wenig im Chlorwasser verändert. Wenn wir zum Vergleich den Durchschnitt aller Chlorwasserconcentrationen nehmen und durch 2 dividiren (indem ja nur die eine Hälfte der Röhren mit Chlorwasser und die andere Hälfte mit Gemischen von Salzsäure, Salzauflösung oder destillirtem Wasser gefüllt waren und die Bestimmung des Chlorgehaltes in solchen Lösungen nach der photochemischen Wirkung gemacht wurde), so erhalten wir die Zahl, gleich 0.1660, wogegen der durchschnittliche Chlorgehalt in den Röhren, welche Salzsäure enthalten, gleich 0.15127 ist. Die Menge des Chlors in den Röhren, die Chlorsalze enthalten, ist ungleich und geringer, als in den Salzsäure enthaltenden. Wenn man die Zahlen, welche diese Quantitäten bestimmen, zu einer Gesamtzahl, die als Eins angenommen wird, vereint, z. B. die Quantität Chlor, welche in dem Salzsäure enthaltenden Rohr ist, so ergeben sich folgende Zahlen, die auf die Abhängigkeit der Quantitäten von der Einwirkung des einen oder anderen Metalls, je nach der Natur desselben, hinweisen.

Salzsäure und Chlorsalze der I. Gruppe	Die Quantität des Chlors	Chlormetalle der II. Gruppe	Die Quantität des Chlors
HCl	1	MgCl ₂	0.5301
LiCl	0.3079	CaCl ₂	0.3901
NaCl	0.1732	SrCl ₂	0.3022
KCl	0.0900	BaCl ₂	0.2846
		ZnCl ₂	0.2004
		CdCl ₂	0.0424

Aus obiger Tabelle ist ersichtlich, dass die Zahlen von HCl bis KCl stufenweise abnehmen, in der zweiten Gruppe wieder grösser sind und von MgCl₂ bis CdCl₂ abnehmen.

Ordnet man diese Zahlen nach den Gruppen der Metalle, wie dieselben im natürlichen System der Elemente je nach Grösse ihres Atomgewichtes aufeinander folgen, so erhalten wir eine regelmässige Aufstellung der Zahlen, auf die die Quantitäten des Chlors im Chlorwasser in Gegenwart der Chlorsalze je nach Grösse des Atomgewichtes hinweisen, d. h. diese Zahlen werden im Verhältniss zur Steigerung des Atomgewichtes der Metalle der nächsten Gruppe entsprechend grösser und verringern sich bei Zunahme des Atomgewichtes des Metalles derselben Gruppe, was aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Atomgewicht des Metalls	Quantität des Chlors	Atomgewicht des Metalls	Quantität des Chlors	Atomgewicht des Metalls	Quantität des Chlors	Atomgewicht des Metalls	Quantität des Chlors
H 1	HCl 1	Li 7.01	LiCl 0.3079	Be »			
		Na 22.99	NaCl 0.1732	Mg 23.94	MgCl ₂ 0.5801		
		K 39.04	KCl 0.09			Ca 39.9	CaCl ₂ 0.3901
		Rb		Zn 64.9	ZnCl ₂ 0.2004		
						Sr 87.2	SrCl ₂ 0.3022
		Cs		Cd 111.8	CdCl ₂ 0.0424		
						Ba 136.8	BaCl ₂ 0.2846

Die Reaction, welche bei diesen Zersetzungen im Sonnenlichte verläuft, findet ihre Erklärung in bekannten Thatsachen. Es ist aus den Untersuchungen von Poper ¹⁾ bekannt, dass das Chlorwasser bei Einwirkung des Sonnenlichtes sich so zersetzt, dass es Chlorwasserstoff und Chlorsäure bildet und Sauerstoff ausscheidet. Berücksichtigt man diese Reaction und nimmt ausserdem an, dass die ursprüngliche Einwirkung des Chlors auf das Wasser darin besteht, dass sich zuerst unterchlorige Säure bildet (Thomsen ²⁾, Pebal ³⁾, Pedler ⁴⁾, Gore ⁵⁾ und Andere) nach der Gleichung:



welche sich zu Chlorsäure und Salzsäure umsetzen — (Balard ⁶⁾, Gay-Lussac ⁷⁾ und Andere, — nach der Gleichung:



¹⁾ Ann. d. Chem. 227, 161 und 231, 137 sowie Pedler und Gore, diese Berichte 23, 5 und 730, R.

²⁾ Thermochem. Unters. B. 2, 9 und 136. ³⁾ Ann. d. Chem. 231, 144.

⁴⁾ Diese Berichte 23, 5 u. 730 R. ⁵⁾ Ann. d. Chem. 14, 167 u. 293.

⁶⁾ und ⁷⁾ Ann. d. Chem. 43, 153.

so kann man die photochemische Reaction des reinen Chlorwassers, sowie die der mit Gemengen von Salzsäure oder Chlormetallen versetzten, wie folgt erklären.

Wenn sich das reine Chlorwasser, d. h. ohne jede Beimischung unter Einwirkung des Sonnenlichtes zersetzt, so geht diese Zersetzung auf folgende Weise vor sich.

Die zuerst bei Einwirkung des Chlors auf das Wasser gebildete unterchlorige Säure, nach der Gleichung:



setzt sich alsdann im Sonnenlichte zu Salzsäure und Chlorsäure um, nach der Gleichung:



und daher befindet sich letztere Säure unter den Producten der photochemischen Zersetzung des Chlorwassers. Fügt man aber dem Chlorwasser erst Salzsäure zu, so geht die Zersetzung anders vor sich. Das Chlor ist dann im Chlorwasser immer frei und differirt die Menge desselben im Chlorwasser, in Gegenwart der Salzsäure, nach der Insolation, gegen den ursprünglichen Chlorgehalt in demselben ganz unbedeutend. So war der durchschnittliche, ursprüngliche Chlorgehalt der angestellten sechs Bestimmungen 0.1660, wogegen nach der Insolation in Gegenwart von Salzsäure der Chlorgehalt gleich 0.15127 war und im reinen Chlorwasser, bei gleicher Zeitdauer der Insolation, gar kein Chlor mehr vorhanden war. Eine solche Zersetzung des Chlorwassers in Gegenwart von Salzsäure erklärt sich dadurch, dass die zuerst beigemengte Salzsäure so auf die sich fortwährend bildende unterchlorige Säure wirkt, dass dieselbe sich wieder zu Chlor und Wasser umsetzt, nach der Gleichung:



Was nun die Reaction bei Anwesenheit von Chlorsalzen, welche die Zersetzung des Chlorwassers aufhalten, anbelangt, so geht hier die Sache etwas complicirter vor sich. Hier wäre die Zersetzung des Chlorwassers mit der sich bildenden unterchlorigen Säure anzunehmen. Eine solche Zersetzung haben schon Balard, Gay-Lussac und Andere beobachtet.

Nach Gay-Lussac¹⁾ zersetzt wässrige unterchlorige Säure die Chlorsalze bei 100° und auch geringerer Temperatur²⁾ und gehen dieselben bei gleichzeitiger Ausscheidung von Chlor und Sauerstoff in Salze der Chlorsäure über.

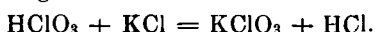
¹⁾ Ann. d. Chem 43, 153.

²⁾ Ann. d. Chem. 54, 133.

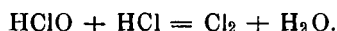
Nach Williamson¹⁾ findet jedoch diese Reaction in der Wärme, nur je nachdem die unterchlorige Säure in Chlorsäure übergeht, statt. Möglicherweise ist auch letztere Annahme bei der photochemischen Reaction die wahrscheinlichere. Es ist anzunehmen, dass die sich zuerst bildende unterchlorige Säure theilweise, je nach dem Entstehen von Chlorsäure, zersetzt wird nach der Gleichung:



welche mit dem zuerst beigemengten Kaliumchlorid freie Salzsäure und Kaliumchlorat ergeben:



Diese frei gewordene Salzsäure ergibt mit der sich neu bildenden unterchlorigen Säure Chlor und Wasser.



Die Menge des freien Chlors hängt augenscheinlich von der relativen Leichtigkeit ab, mit welcher sich das Chlorsalz zersetzt, diese wird bei vorhandenem Chlorlithium grösser sein, als in Gegenwart von Chlornatrium und geringer in Gegenwart von letzterem, als bei Chlormagnesium, d. h. die Menge des Chlors nimmt mit der Zunahme des Atomgewichtes des beigemengten Metalls derselben Gruppe ab und wird bei Uebergang zur nächsten Gruppe der Metalle grösser, was sich durch die ausgeführten Bestimmungen klar herausgestellt hat.

509. Fr. Grell: Zur Kenntniss der Dinitrobenzoësäuren.

(Eingegangen am 17. October.)

Von den 5 bereits seit längerer Zeit bekannten Dinitrobenzoësäuren ist eine, die 2.5 Säure, bisher nur durch Nitriren der *o*-Nitrobenzoësäure gewonnen worden, während die sechste, die 2.3 Säure, überhaupt nicht beschrieben wurde.

Im weiteren Verfolg einer früheren Arbeit²⁾ habe ich nun die genannten Säuren auch durch Oxydation der entsprechenden Dinitrotoluole mittels Salpetersäure im geschlossenen Rohr bei 140—150° hergestellt, und ich theile in Bezug auf die 2.3-Dinitrobenzoësäure mit, dass dieser Körper weisse, bei 201° schmelzende Kryställchen darstellt, welche sich leicht in Aether, Alkohol und Essigsäure, schwerer in Wasser und sehr schwer in Benzol lösen. Die Stickstoffbestimmung ergab 13.25 pCt. N, berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{COOH} = 13.21$ pCt.

¹⁾ Ballard sagt nichts von der Temperatur, bei welcher die Zersetzung vor sich geht (Ann. d. Chem. 14, 167 und 298).

²⁾ Diese Berichte 27, 2209.