

halten sich analog. In Schwefelammonium löst es sich leicht auf (Bildung von Sulfosalzen); in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Alkohol und Ligroin, ist es unlöslich.

Analyse. Zur Analyse wurde die Substanz im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure bei 250° zersetzt.

0.1333 g Sbst.: 0.1146 g SnO<sub>2</sub>, 0.2656 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1393 g Sbst.: 0.1160 g SnO<sub>2</sub>, 0.2651 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1044 g Sbst.: 0.0248 g CO<sub>2</sub>, 0.0163 g H<sub>2</sub>O.

(CH<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Ber. Sn 65.34, S 26.41, C 6.59, H 1.66.  
Gef. » 65.30, 65.65, » 26.40, 26.11, » 6.48, » 1.74.

#### 4. Darstellung von Dimethylzinnverbindungen.

Man löst 23 g Aetzkali in 100 ccm Wasser und giebt dazu eine Lösung von 15 g Zinnchlorür in 50 ccm Wasser. Zu dem filtrirten Gemisch fügt man 10 g Jodmethyl und soviel Alkohol, dass das Jodmethyl sich auflöst. Lässt man nun 1—2 Tage stehen und leitet dann unter starkem Kochen so lange Kohlensäure in die Lösung ein, bis der charakteristische Geruch nach (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnOH auftritt, so scheiden sich blätterartige Krystalle ab, die hauptsächlich aus (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnO, Dimethylstannon, bestehen. Um daraus reines (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnO resp. seine Salze zu gewinnen, stellt man am besten durch Verreiben mit rauchender Bromwasserstoffsäure zunächst das zugehörige Bromid her, welches direct rein vom Schmp. 74° erhalten wird, und scheidet daraus durch Erwärmen mit Ammoniakwasser reines Dimethylstannon ab, welch' letzterer Process quantitativ verläuft. Die Ausbeute an rohem (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnO betrug 3.5 g, die an reinem (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> 2.8 g, was einer Ausbeute von 25 pCt. entspricht, bezogen auf angewandtes Jodmethyl.

Zürich, Chem. Univ.-Lab., im August 1903.

#### 517. L. Rügheimer: Bestimmung des Molekulargewichts der Metallchloride.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. August 1903.)

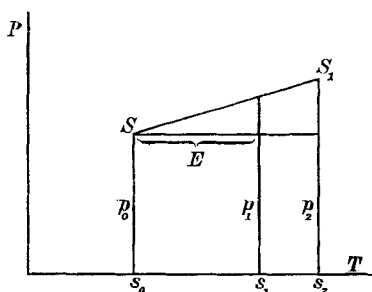
Die hohes Interesse verdienende Frage nach dem Molekulargewicht der Metallchloride hat in Folge der Ausbildung der Methoden, welche die Bestimmung des specifischen Gewichts von Dämpfen bei hoher Temperatur gestatten, für eine Reihe der genannten Körper gelöst werden können. Aber naturgemäss ist dieser Art der Feststellung der Molekulargrösse auf Grund des Avogadro'schen Satzes

eine Grenze gesetzt. Abgesehen von der fraglichen Erreichbarkeit genügend hoher Temperaturen für eine Anzahl von Metallchloriden, ist der genannte Weg bei anderen nicht gangbar, weil sie bei zu niedriger Temperatur bereits Zersetzung erleiden. Nun bot sich in den osmotischen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung ein neuer, der im Hinblick auf den Beweis van 't Hoff's für die Gültigkeit des Avogadro'schen Satzes für den gelösten Stoff in verdünnten Lösungen jenem an die Seite gestellt werden konnte. Hier war aber wieder hindernd, dass die Metallchloride ionisierbare Körper sind, sodass in wässriger Lösung nur ausnahmsweise mit der Molekularformel genügend übereinstimmende Werthe erhalten werden, und auch bei Verwendung der anderen gewöhnlichen Lösungsmittel, vor allem organischer, von denen überdies nur einige gewisse Metallchloride in genügender Menge aufnehmen, nur selten oder nicht befriedigende Resultate zu erzielen sind. Auf Grund der allgemeinen Dissociationsgesetze wird man aber annehmen dürfen, dass auch bei ionisierbaren Körpern, welche sich in kleiner Menge in einer grösseren Menge Lösungsmittel befinden, die elektrolytische Dissociation dann in genügender Weise zurückgedrängt werden wird, um mit Hülfe der osmotischen Methoden einen sicheren Schluss auf die Molekulargrösse zulassende Werthe erhalten zu können, wenn Lösungsmittel und gelöster Körper ein gleiches Ion abzuspalten befähigt sind. Dies hat sich in betreff der Metallchloride nach gemeinschaftlich mit Hrn. E. Rudolphi ausgeführten Versuchen, bei welchen als Lösungsmittel ein Metallchlorid, nämlich siedendes Wismuthchlorid, angewandt wurde, als richtig erwiesen, und es eröffnet sich die Aussicht, auch die Molekulargrösse anderer Salze feststellen zu können. Es würde hierfür in erster Linie eine zweckentsprechende Verwerthung der kryoskopischen Methode in Betracht zu ziehen sein.

Was das angewandte Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung betrifft, welches ein Arbeiten bei höheren Temperaturen gestattet — Wismuthchlorid siedet nach Freyer und V. Meyer bei  $447^{\circ}$ <sup>1)</sup> —, so wurden die grundlegenden Versuche für die Ausarbeitung desselben von mir in Gemeinschaft mit Hrn. S. Toeche Mittler ausgeführt; es wurde dann im Verlaufe dieses Semesters in Gemeinschaft mit Hrn. Rudolphi weiter ausgebildet. Ausführliches darüber wird demnächst an anderer Stelle zur Veröffentlichung gelangen. Hier möge nur bemerkt werden, dass auf die Molekulargrösse auf Grund des Raoult'schen Dampfdruckgesetzes geschlossen wurde, also aus der Differenz des Dampfdruckes des Lösungsmittels und der Lösung bei derselben Temperatur, und zwar der Temperatur der siedenden Lösung. Die

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 2, 4.

Bestimmung des Dampfdruckes des Lösungsmittels beim Siedepunkt der Lösung war eine indirecte — aus dem Verlauf der Siedecurve. Es genügt offenbar, wenn ausser dem Druck und Siedepunkt des Lösungsmittels beim Einbringen der Substanz diese Grössen noch für einen zweiten in der Nähe liegenden Punkt jener Curve ermittelt werden, da man dann für das kurze in Betracht kommende Stück der Siedecurve diese als geradlinig ansehen kann. Ist  $SS_1$  dieses Stück



der Curve (s. die beistehende Figur),  $p_0$  und  $s_0$  Druck und Siedepunkt des Lösungsmittels beim Einbringen der Substanz,  $p_2$  und  $s_2$  Druck und Siedetemperatur, welche für den zweiten in der Nähe liegenden Punkt der Siedecurve ermittelt worden sind, ferner  $s_1$  die Siedetemperatur der Lösung, also  $E$  die durch das Einbringen der Sub-

stanz verursachte Siedeerhöhung, so ist  $p_1$  der Dampfdruck des Lösungsmittels beim Siedepunkte der Lösung, und der Werth  $p_1 - p_0$ , der für die Berechnung des Molekulargewichts auf Grund des Raoult'schen Gesetzes nöthig ist, folgt aus der Proportion:

$$p_1 - p_0 : E = p_2 - p_0 : s_2 - s_0.$$

Diese indirecte Verwerthung der Siedeerhöhung zur Berechnung des Molekulargewichts — im Gegensatz zu der directen unter Benutzung der sogenannten molekularen Siedeerhöhung, wie sie durch Beckmann eingeführt worden ist und sich ohne Zweifel für die gewöhnlichen Molekulargewichtsbestimmungen und auch anderweitig bewährt hat — bietet hier den grossen Vortheil, dass die Temperaturbestimmung nur Mittel ist, um den Dampfdruck festzustellen, also jedes Maass dafür gewählt werden, der Gradwerth des Thermometers ein ganz beliebiger sein kann und sein Verhältniss zu dem gebräuchlichen nicht bekannt zu sein braucht. Dies erleichtert erheblich Construction und Verwendung anderer Messinstrumente für die Temperatur als das Quecksilberthermometer. Wir haben bei unseren Versuchen ein für die Messung kleinerer Temperaturdifferenzen nach dem Princip des Jolly'schen construirtes Luftthermometer angewandt; es konnten hier, den obigen Auseinandersetzungen entsprechend, die zum Constanthalten des Luftvolums auf demselben lastenden Flüssigkeitshöhe direct als Maass für die Temperatur zur Berechnung des Molekulargewichts verwerthet werden. Auch für die Bestimmung des Molekulargewichts unter anderem als dem gewöhnlichen Druck nach dem Siedeverfahren ist offenbar, da die molekulare Siedeerhöhung sich mit dem Druck ändert, der obige Weg der gegebene.

An das Metallchlorid, welches als Lösungsmittel dienen sollte, waren zwei Forderungen zu stellen. Es musste im siedenden Zustande andere Metallchloride in genügender Menge zu lösen befähigt sein, und weiter musste sein Dampf im gesättigten Zustande bereits eine annähernd normale Dichte besitzen. Was den ersten Punkt betrifft, so löste siedendes Wismuthchlorid alle Metallchloride, die wir bis jetzt daraufhin zu prüfen Gelegenheit nahmen, und was die Dampfdichte angeht, so ist dieselbe von Jacquelain<sup>1)</sup> bei 490.4°, also einer etwa 43° über dem Siedepunkt liegenden Temperatur bestimmt und normal befunden worden. Von den Resultaten, welche Hr. Rudolphi und ich bei unseren Versuchen erhalten haben, mögen die folgenden hier aufgeführt werden. Für die Berechnung wurden die Zahlen der internationalen Atomgewichtstabelle (O = 16) benutzt.

	Gefund. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
Natriumchlorid, NaCl. . .	64.2	58.5
Baryumchlorid, BaCl <sub>2</sub> . .	209.4	208.3
Strontiumchlorid, SrCl <sub>2</sub> . .	163.9	158.5
Manganchlorür, MnCl <sub>2</sub> . .	129.8	125.9
Kobaltchlorür, CoCl <sub>2</sub> . . .	127.6	129.9
Kupferchlorid <sup>2)</sup> , CuCl <sub>2</sub> . .	127.2	134.5

Die für die aufgeführten Chloride gefundenen Molekulargewichte bestätigen die üblichen Formeln und somit auch die betreffenden Atomgrößen.

Die Untersuchung, welche der beginnenden Ferien wegen unterbrochen werden muss, gedenken wir im kommenden Semester fortzusetzen.

### 518. Franz Kunckell: Ueber das Propenylbenzol und einige Homologe desselben.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 14. August 1903.)

Auf Seite 772 der Berichte dieses Jahres habe ich über das Propenylbenzol und seine Darstellung kurz berichtet. Nach der, an jener Stelle angegebenen Darstellungsweise erhält man stets einen zwischen 167—170° siedenden Kohlenwasserstoff mit dem spec. Gewicht 0.908 bei 15°. Klages<sup>3)</sup> erhält nach der von ihm gefundenen Darstellungs-

<sup>1)</sup> Jacquelain, Ann. chim. et phys. 66, 131.

<sup>2)</sup> Es zeigt sich bereits beginnende Zersetzung unter Abspaltung von Chlor.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 2574 [1903].