

säure in Indoxyl zu verwandeln, und tragen in die auf 60—70° abgekühlte Lösung Natriumamalgam ein, bis eine Probe der Flüssigkeit sich an der Luft nicht mehr blau färbt. Alsdann wird die Flüssigkeit mit Kohlendioxyd gesättigt und im Kohlendioxydstrom mit Wasserdampf destillirt. Das Indol geht theils krystallinisch über (Schmp. 52°), theils bleibt es im Destillat gelöst und kann als Pikrat abgeschieden werden. Man erhält im Ganzen etwa 55 pCt. vom Gewicht des Indigos, der sich aus der wässrigen Lösung der angewandten Indoxylsäureschmelze durch Luft ausblasen lässt.

Ebenso leicht verläuft die Reduction des Indoxyls, wenn man in die kochende, mit Kalilauge verdünnte Lösung der Indoxylsäureschmelze Zinkstaub einträgt. Etwas geringer war die Ausbeute an Indol, als die Indoxylsäure reducirt wurde, bevor sie in Indoxyl übergeführt war. Im Rückstande von der Wasserdampfdestillation befinden sich andere Reductionsproducte des Indoxyls, welche wir noch nicht untersucht haben.

Die Indoxylsäure-Natronschmelze war aus Phenylglycin-*o*-carbonsäure und Natriumhydroxyd nach Heumann bereitet worden und enthielt eine kleine Menge Indol (2 pCt. des Indigos).

Aus *N*-Methylindoxylsäure³⁾ haben wir durch Reduction in alkalischer Lösung das ölige *N*-Methylindol⁴⁾ gewonnen.

175. Arthur Stähler und Bruno Denk: Ueber das Zirkoniumtetrajodid, ZrJ_4 .

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. März 1904.)

Bei der Analogie zwischen Zirkonium und Titan war zu vermuthen, dass das Zirkonjodid in noch höherem Maasse als das entsprechende Bromid und Chlorid gegen Feuchtigkeit empfindlich sein würde. Mit dieser Voraussetzung harmoniren aber nicht einige Angaben, welche vor etwa acht Jahren³⁾ Dennis und Spencer über das von ihnen zuerst erhaltene Zirkontetrajodid machen.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1700 [1902]. Der dort genannte, bei 88° schmelzende Indoxylsäureester ist der Aethyl ester der *N*-Methylindoxylsäure; vergl. Diss. von M. Popp [1902] und von O. Apelt [1904].

²⁾ E. Fischer und Hess, diese Berichte 17, 562 [1884]; Lipp, ebenda 17, 2510 [1884].

³⁾ Journ. Amer. Soc. 20, 321 [1896]; Chem. Centralbl. 1896 II, 651.

Diese Forscher leiteten 3—4 Stunden bei Rothgluth Jodwasserstoff über metallisches Zirkonium, das aus Kaliumzirkoniumfluorid und Natrium dargestellt worden war, jedoch nach ihren eigenen Angaben noch Eisen und Natrium enthielt. Hierbei erhielten sie zunächst ein gelbbraunes Sublimat, das sie aber nicht näher untersuchten. Mit steigender Temperatur verschwand allmählich die braune Färbung, und es blieb ein weisses, amorphes, kein Zirkonium, sondern nur Eisen und Jod enthaltendes Sublimat zurück. Kurz bevor der Ofen die eigentliche Rothgluth erreichte, trat ein weisses, krystallinisches Sublimat auf, dessen Analyse auf die Formel ZrJ_4 stimmte. Angaben, wie sie dieses Sublimat von dem zuerst erwähnten amorphen Sublimat, die doch beide nebeneinander in demselben Rohr befindlich waren, getrennt haben, machten die Verfasser nicht. Sie beschrieben dann das Zirkontetrajodid als ein weisses, krystallinisches (Würfel), schwerflüchtiges Pulver, das in Wasser, verdünnten Säuren und Schwefelkohlenstoff unlöslich wäre. Auch heisses Wasser wirkte merkwürdigerweise nicht ein. Dagegen wurde es durch concentrirte Salpetersäure theilweise, durch concentrirte Schwefelsäure vollständig zersetzt. Dennis und Spencer machten zwar auf dieses von dem Chlorid und Bromid abweichende Verhalten ihres Zirkontetrajodides aufmerksam, glaubten aber in ihm eine Beziehung zu dem Zirkontetrafluorid zu finden, das von Deville¹⁾ ebenfalls als eine farblose, in Wasser und Säuren unlösliche, bei Weissgluth flüchtige Masse beschrieben worden war.

Mit Rücksicht auf diese Angaben schien es uns von Interesse, die Darstellung des Zirkontetrajodides von neuem zu unternehmen. Unsere Untersuchung führte nun zu ganz anderen Resultaten. Es zeigte sich, dass das Zirkontetrajodid ein vollkommenes Analogon zu dem Chlorid und Bromid ist und, wie zu erwarten war, mit Wasser noch lebhafter als jene reagirt.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir theils metallisches Zirkonium, das in ausgezeichneter Qualität von der Firma de Haën in den Handel gebracht wird, theils Zirkoncarbid, das wir nach Moissan²⁾ wie folgt bereiteten.

Zirkonmineral wurde im elektrischen Ofen, mit Zuckerkohle vermengt (200 Zircon, 60 Kohle), zum Rohcarbid, dieses im Chlorstrom in das Chlorid umgewandelt. Letzteres lieferte aus starker Salzsäure mehrfach umkrystallisirtes, eisenfreies Oxychlorid, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Daraus wurde dann mit Ammoniak die Metazirkonsäure $ZrO(OH)_2$

¹⁾ Deville und Caron, A. Ch. [4] 5, 109.

²⁾ Moissan und Lengfeld, Compt. rend. 122, 651; 116, 1222; Chem. Centralbl. 1896 I, 887; 1893 II, 191.

und aus ihr durch Glühen das Oxyd ZrO_2 gewonnen. Dieses ergab dann, erneut im elektrischen Ofen mit Zuckerkohle geschmolzen, ein ganz reines, vollständig eisenfreies Zirkoncarbide.

Erhitzte man dieses oder das metallische Zirkonium auf einem Porzellanschiffchen in einem Jenenser Rohr unter Vorlegung mehrerer Kugelröhren im Jodwasserstoff-Strome, so trat bei Verwendung von Carbide gegen 490° , von Metall gegen 340° eine lebhaftere Reaction ein unter Bildung eines rostbraunen Sublimates, das von Jodkryställchen durchsetzt war. Der Jodwasserstoff war, wie üblich, aus 10 Theilen Jod, 5 Theilen rauchender Jodwasserstoffsäure und 1 Theil rothem Phosphor hergestellt und sorgfältigst mit Calciumjodid und Phosphor-pentoxyd getrocknet. Vor dem Erhitzen hatte man den Apparat durch einen Strom trocknen Wasserstoffs völlig von Luft und Feuchtigkeit befreit. Trotzdem bildeten sich auf dem im Schiffchen befindlichen Metall bezw. Carbide mitunter winzige Häutchen von nichtflüchtigem Zirkonoxyd. Ein weisses, krystallinisches Sublimat von ZrJ_4 haben wir dagegen nie beobachtet.

Als das Rohr nach beendeter Reaction im Jodwasserstoff-Strom erkaltet und dann der Jodwasserstoff durch Wasserstoff verdrängt worden war, wurde das Jodid zur Entfernung des beigemengten freien Jodes mit trockenem Benzol in einem Schiessrohr bei 100° mehrere Stunden unter Schütteln digerirt. Das in der Jodlösung suspendirte Tetrajodid wurde dann in einer Wasserstoffatmosphäre in einem mit trockenem Asbest beschickten Filterrohr mit Benzol gewaschen, abgesogen und im Rohre selbst getrocknet.

Zur Analyse wurde die Substanz in dem geschlossenen Filterrohr gewogen und unter einer Aetherschicht mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure und Natriumsulfit zugesetzt waren, vorsichtig in Lösung gebracht. Nach dem Wegkochen des Aethers wurde das Zirkonium durch Ammoniak als Hydroxyd abgeschieden und als Oxyd ZrO_2 gewogen; im Filtrate wurde das Jod nach Zusatz von Salpetersäure als AgJ gefällt.

0.2532 g Sbst.: 0.0492 g ZrO_2 , 0.3956 g AgJ . — 0.2567 g Sbst.: 0.0553 g ZrO_2 .

ZrJ_4 . Ber. Zr 15.14, J 84.85.
Gef. » 14.40, 15.35, » 84.42.

Das wasserfreie Zirkoniumtetrajodid stellt ein rothbraunes, unter dem Mikroskop gelbes, krystallinisches Pulver dar, das an der Luft stark raucht und von Wasser und Säuren unter lebhafter Reaction gelöst wird. Mit Alkohol tritt ebenfalls lebhaftere Reaction ein, indem Zirkonsäure und Jodäthyl gebildet werden. In Benzol und Schwefelkohlenstoff löst es sich schwach. Leichter ist es in absolutem Aether löslich, und zwar mit gelber Farbe, indem sich zunächst ein gelbes,

an der Luft rauchendes Aether-Additionsproduct bildet. Die Analyse dieses Körpers ergab wegen seiner Zersetzlichkeit noch kein constantes Resultat. Da das Zirkonchlorid, wie wir uns überzeugt haben, mit Aether in ähnlicher Weise reagirt, so werden wir diese Aetherproducte im Zusammenhang untersuchen. Aus der wässrigen Lösung des Tetrajodides scheiden sich beim Einengen und Sättigen mit Jodwasserstoff in der Kälte Nadeln des weiter unten zu beschreibenden Oxyjodides ab. Leitet man in die ätherische Lösung des Tetrajodides Ammoniak ein, so bilden sich Producte, die je nach der Temperatur 4 Mol. Ammoniak oder 8 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. ZrJ_4 zu enthalten scheinen. Mit Propylamin er giebt das Tetrajodid in ätherischer Lösung ebenfalls einen Niederschlag. Diese und weitere Reactionen (Verhalten gegen Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, flüssiges Ammoniak etc.) des Zirkontetrajodides beabsichtigen wir, noch näher zu studiren, und werden später darüber berichten.

Zirkoniumoxyjodid, $ZrOJ_2 \cdot 8 H_2O$.

Während man die Oxyverbindungen des Zirkonium-Chlorids und -Bromids schon seit einiger Zeit kennt, sind Versuche, ein einwandfreies Oxyjodid von constanter Zusammensetzung zu erhalten, bisher vergeblich gewesen¹⁾. Die letzten Forscher, die sich darum bemüht haben, sind Venable und Baskerville²⁾. Sie lösten frisch gefällte Zirconsäure in Jodwasserstoffsäure, dampften über concentrirter Schwefelsäure oder Calciumchlorid ein und erhielten sehr hygroskopische, durch Jod stark gefärbte Nadeln, aus denen sich das beigemengte Jod nicht entfernen liess.

Wir gelangten auf folgenden beiden Wegen zu einem Zirkoniumoxyjodid, $ZrOJ_2 \cdot 8 H_2O$. Entweder behandelten wir das von uns dargestellte Zirkontetrajodid mit Wasser, oder wir lösten das Zirkonhydroxyd in starker Jodwasserstoffsäure. In beiden Fällen wurde die Lösung durch Asbest filtrirt und im Kohlensäurestrom eingedampft, worauf beim Erkalten Nadeln anschossen, die auf Thon über Kalk kurze Zeit getrocknet, dann durch Schütteln mit Aether vom Jod befreit und schliesslich über Kalk gänzlich getrocknet wurden. Das Zirkonium und Jod bestimmten wir wie beim Tetrajodid. Zur Wasserbestimmung wurde die Substanz im Verbrennungsrohr über Bleichromat erhitzt und das Wasser im Chlorcalciumrohr gewogen.

0.3006 g Sbst.: 0.0750 g ZrO_2 . — 0.1740 g Sbst.: 0.1618 g AgJ. — 0.2740 g Sbst.: 0.0774 g H_2O .

¹⁾ Vergl. Mellis, Zeitschr. für Chem. 1870, 296; Hinsberg, Ann. d. Chem. 239, 253 [1887].

²⁾ Journ. Amer. Soc. 20, 231 [1898]; Chem. Centralblatt 1898 II, 87.

$ZrOJ_2 \cdot 8H_2O$. Ber. Zr 17.96, J 50.26, H_2O 28.57.
Gef. » 18.44, » 50.24, » 28.21.

Die schön ausgebildeten, vollkommen farblosen Nadeln sind sehr hygroskopisch und in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ihre Zusammensetzung entspricht den bekannten Verbindungen $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ und $ZrOBr_2 \cdot 8H_2O$. Beim Erhitzen wird das Hydrat in Wasser, Jodwasserstoff und Zirkonoxyd gespalten.

176. W. Dilthey und F. Eduardoff: Ueber die Darstellung von Phenylsiliciumverbindungen.

(Eingegangen am 9. März 1904.)

Eine vorläufige Mittheilung von F. St. Kipping¹⁾ über die Alkylierung des Siliciumtetrachlorids mit Hilfe des Grignard'schen Reagens veranlasst uns, den Beginn unserer Bearbeitung desselben Gegenstandes schon jetzt zu veröffentlichen.

Zweck unserer Arbeit war, Monoalkylsiliciumchloride mit 1.3-Diketonen in Reaction zu bringen, und da dieselben nach den vorliegenden Methoden nicht bequem zu beschaffen sind, suchten wir uns die Arbeit mit Hilfe von Organomagnesiumverbindungen zu erleichtern. Wir haben auf diese Weise, ähnlich wie P. Pfeiffer und K. Schurmann²⁾ beim Zinn, ziemlich leicht Mono-, Di- und Tri-Phenylsiliciumderivate erhalten. Da diese Producte auch in neuerer Zeit von Kipping und Lloyd³⁾ einer eingehenden Beschreibung unterzogen worden sind, bringen wir nur die neu aufgefundenen Thatsachen.

Es gelingt, mit Hilfe von Phenylmagnesiumbromid drei Chloratome des Siliciumchlorids nach einander durch den Phenylrest zu ersetzen (Tetraphenylsilicium haben wir bisher noch nicht beobachtet), jedoch verläuft die Reaction keineswegs glatt, indem immer Gemische entstehen, so haben wir z. B. aus 90 g Siliciumtetrachlorid nur 15—20 g Phenylsiliciumchlorid, $C_6H_5SiCl_3$, erhalten können, wenn die theoretische Menge Grignard'sches Reagens in Anwendung gebracht wurde. Ferner fiel uns auf, dass wir Tetraphenylsilicium nicht erhalten konnten, wenigstens haben wir dasselbe auch nach 3-tägigem Kochen von 1 Mol.-Gew. $SiCl_4$ mit 8 Mol.-Gew. C_6H_5MgBr nicht beobachtet. In letzterem Falle entsteht hauptsächlich Triphenylsilicol, $(C_6H_5)_3Si.OH$, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Li-

¹⁾ Proc. chem. Soc. 19, 15 [1904].

²⁾ Diese Berichte 37, 319 [1904].

³⁾ Trans. chem. Soc. 1901, 449.