

Dieser Wert ist erheblich niedriger als der von Lenher und von Kuzma und Krehlik gefundene, steht aber im Einklang mit dem von Bruylants und Bytebier nach der gasometrischen Methode gefundenen Wert 79.18.

**377. Friedrich Meyer und Hans Kerstein:  
Über die Reduktion der Zinnchloride durch Wasserstoff  
und eine neue Reduktionsmethode<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 15. August 1913.)

Gelegentlich unserer Untersuchungen über die Reduktionswirkung sogenannter umgekehrter Flammen<sup>2)</sup> haben wir berichtet, daß die Reduktion des Zinntetrachlorids mit Wasserstoff bis dahin noch nicht ausgeführt worden ist. Wir hatten nun die Absicht, eine der Reaktionen, die wir in unseren Flammen untersucht hatten, auf den üblichen Wegen zu studieren, einmal um festzustellen, ob die Methode der umgekehrten Flammen etwas andres brächten, als die früheren und um gleichzeitig Schlüsse ziehen zu können über das, was wir bei den weiteren Arbeiten nach der neuen Methode<sup>3)</sup> wohl zu erwarten hätten. Zur Untersuchung wählten wir einerseits wegen seiner leichten Zugänglichkeit und relativ leichten Handhabbarkeit, andererseits weil seine Reduktion bis dahin unbekannt war, das Zinntetrachlorid. Bei der Gelegenheit machten wir noch die Beobachtung, daß auch die Reduktion des wasserfreien Dichlorids durch Wasserstoff noch nicht ausgeführt worden war.

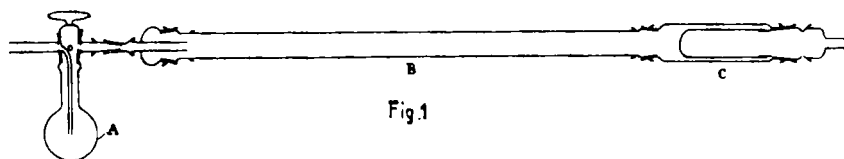
Bei der großen Wärmetönung des Zinntetrachlorids vermuteten wir zunächst, daß zu seiner Reduktion eine hohe Temperatur not-

<sup>1)</sup> H. Goerges und A. Stähler haben in einer Publikation »Über den Verlauf der Reduktion von Titan-tetrachlorid durch Wasserstoff«. B. 42, 3200 [1909], die Absicht ausgesprochen, ähnliche Gleichgewichtsmessungen auch bei der eventuellen umkehrbaren Reaktion  $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{SnCl}_2 + 2\text{HCl}$  ausführen zu wollen. Wir haben daher messende Untersuchungen in dieser Richtung unterlassen und uns damit begnügt festzustellen, daß für die von uns angestrebten präparativen Zwecke die Reaktion unter Bildung von Dichlorid quantitativ verläuft.

<sup>2)</sup> B. 45, 2548 [1912].

<sup>3)</sup> Die Arbeiten sind inzwischen fortgesetzt worden, und wir werden in kurzem darüber berichten.

wendig sei und führten unsere Versuche in dem unten skizzierten Apparate (Fig. 1) bei  $1000^{\circ}$  aus.



Das Kölbchen *A* ist aus Glas gefertigt und durch einen Schliffstopfen verschlossen, der es gestattet, Wasserstoff direkt durch das Rohquarz-Rohr *B* (60 cm Länge, 20 mm lichte Weite) zu leiten oder ihn vorher mit dem im Kölbchen befindlichen Tetrachlorid zu sättigen. *C* ist eine gläserne Vorlage, welche zum Zurückhalten des teilweise staubförmig entweichenden Reduktionsproduktes eine Extraktionshülse enthält. Die Reduktion verläuft unter Bildung von Dichlorid quantitativ. Unterbrachen wir die Zufuhr von Tetrachlorid, so beobachteten wir infolge der Reduktion der im Rohr vorhandenen Mengen Dichlorid das Auftreten von Spuren Zinn. Destillierten wir zur Untersuchung der letzten Reaktion in demselben Apparate langsam Dichlorid im Wasserstoffstrom, so bildeten sich kleine Mengen Zinn, die Hauptmenge des Dichlorids entwich aber unverändert.

Um nun die Reaktionsverhältnisse zwischen Zinntetrachlorid und Wasserstoff, Zinndichlorid und Wasserstoff, Zinn und Zinntetrachlorid und Zinn und Salzsäure etwas genauer zu studieren, stellten wir uns den kleinen Apparat (Fig. 2) her.



Der Apparat besteht aus einem Jenaer Verbrennungsrohr von ca. 18 mm lichter Weite und ca. 30 cm Länge, das auf eine Strecke von 15 cm nackt derart mit einem Widerstandsdraht möglichst gleichmäßig und eng (ca. 2 mm Wickelhöhe) bewickelt ist, daß dieser Draht bei einer Temperatur von  $400^{\circ}$  noch fest auf dem Glase aufliegt und bei dieser Temperatur nur mit sanfter Gewalt auf ihm verschiebbar ist. (Das ist notwendig, da sonst die Temperatur im Rohre ungleichmäßig ist.) Man erhält so einen durchsichtigen Röhrenofen, der die Beobachtung des Beginns und Fortschreitens einer Reaktion sehr erleichtert. Die Temperaturdifferenz zwischen der Wand und dem Inneren des Rohrs betrug ca.  $20^{\circ}$ .

Mit Hilfe dieses Rohrs konnten wir feststellen, daß die Reduktion von Zinntetrachlorid durch Wasserstoff zu Dichlorid, wenn auch außerordentlich langsam (wir erhielten in vier Stunden eine analytisch gerade nachweisbare Menge) schon bei  $200^{\circ}$  beginnt.

Auch die Reduktion von Dichlorid läßt sich bei viel tieferer Temperatur erreichen als wir vermutet hatten. Bringt man ein Porzellanschiffchen mit Dichlorid, das vor der direkten Berührung der Rohrwandung durch zwei untergelegte Glasstäbchen geschützt ist, in unser durchsichtiges Heizrohr, so beobachtet man, daß bei lebhaftem Wasserstoffstrom das Dichlorid schon dicht über seinem Schmelzpunkte (ca.  $250^{\circ}$ ) anfängt, wegzusublimieren. Steigert man die Temperatur, so kann man nach ca. 2 Stunden im Schiffchen bei einer Temperatur von  $350^{\circ}$  Spuren von Zinn entdecken. Über dieser Temperatur nimmt dann die Reaktionsgeschwindigkeit rasch zu. Mit zunehmender Temperatur steigt aber auch die Dampfspannung des Dichlorids außerordentlich schnell, so daß auch hier der größte Teil des Ausgangsmaterials das Rohr unverändert verläßt. Die Temperaturmessung wurde so, wie aus der Zeichnung (Fig. 2) ersichtlich ist, vorgenommen, daß nämlich die Kugel des Thermometers sich direkt über dem Schiffchen befand.

Als nächstes interessierte die Einwirkung von Salzsäure und Zinntetrachlorid auf Zinn. Bei diesen Versuchen befand sich reinstes Zinn im Schiffchen, während man Salzsäure oder Tetrachloriddampf darüber hinwegleitete, den letzteren bei den tiefen Temperaturen gemischt mit Wasserstoff. Dabei stellte sich heraus, daß Salzsäure, die über Schwefelsäure getrocknet war, schon bei Zimmertemperatur Zinn angreift. Das Zinn überzieht sich mit einer weißen Haut von Dichlorid, die es, wenn auch nicht vollständig vor dem weiteren Angriffe schützt. Steigert man die Temperatur über den Schmelzpunkt des Dichlorids, so beginnt die Reaktion unter Wasserstoffentwicklung lebhaft zu werden. Auch Zinntetrachlorid greift schon bei tiefer Temperatur Zinn unter Bildung von Dichlorid an und auch diese Reaktion wird über den Schmelzpunkt des letzteren lebhaft.

Die Reduktion des Zinntetrachlorids führt also auch nach den bisher üblichen Methoden nur bis zum Dichlorid, da sowohl die entstehende Salzsäure als auch das Ausgangsmaterial selbst, das Tetrachlorid mit Zinn unter Bildung von Dichlorid reagierten.

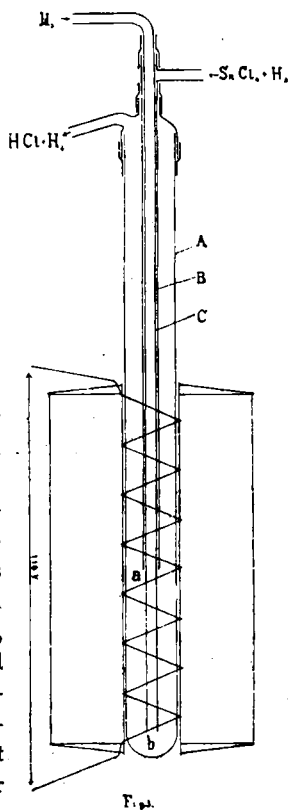
Dichlorid läßt sich zwar im Rohr zu Zinn reduzieren, doch verläuft die Reaktion außerordentlich unvollständig.

Es schien uns nun prinzipiell wichtig, festzustellen, ob man nicht doch auf einem einfachen Wege einerseits derartig stark umkehrbare

Reaktionen hochsiedender Substanzen, wie z. B. die Reduktion des Zinnchlorids zu quantitativ verlaufenden machen könnte und andererseits ob es nicht doch möglich sei, direkt und kontinuierlich vom Tetrachlorid zum Zinn zu gelangen. Es mußte, wenn die Lösung der Aufgabe gelang, eine mit geringen Änderungen auch auf andre Stoffe anwendbare, allgemeine Methode sich ergeben. Tatsächlich gelingt es nun mit einem ganz außerordentlich einfachen Apparate, wie er unten in Fig. 3 abgebildet ist, den gewünschten Effekt zu erreichen. Der Kunstgriff, der die Lösung ermöglicht, beruht nur auf der richtigen Anwendung der bekannten Erscheinung des Rückflußkühlers und des Gegenstromprinzips. Der Apparat ist, wie aus der Figur ersichtlich, folgendermaßen eingerichtet:

Ein unten geschlossenes, senkrecht stehendes Rohrquarz-Rohr *A* von 36 mm Weite und ca. 50 cm Länge kann an seinem unteren Ende auf eine Länge von ca. 30 cm mit Hilfe eines elektrischen Röhrenofens auf beliebige Temperatur bis etwa 1200° erhitzt werden. In dieses Rohr *A* tauchen zwei konzentrische Rohre *B* und *C*, von denen *C* bis nahe auf den Boden von *A* reicht, *B* bis etwa zur Mitte der heizbaren Zone. Den Verschluß bildet eine Glaskappe mit seitlichem Auslaß, die Dichtungen werden durch übergezogenen Gummischlauch bewirkt.

Bei der Reduktion von Dichlorid arbeiteten wir zur Beschleunigung der Reaktion bei 1000°. Das Dichlorid wird unten in das Rohr eingebracht und durch das Rohr *C* Wasserstoff eingeleitet, Rohr *B* wird bei der Reduktion von Dichlorid nicht gebraucht. Durch mehr oder minder weites Hineinschieben des Rohres in den Ofen wird die Verdampfungsgeschwindigkeit des Dichlorids geregelt. Es findet dann einmal Reduktion statt beim Passieren der 1000° heißen Zone, dabei fällt das Zinn seiner Schwere folgend nach unten und sammelt sich im geschlossenen Ende des Rohres, während die Salzsäure (das die Reaktion hindernde Gas) mit dem überschüssigen Wasserstoff das Rohr oben durch den Auslaß der Glaskappe verläßt. Eine zweite Reduktion findet statt, wenn das überschüssige Dichlorid am oberen Ende des Rohres in die heiße Zone zurückfließt.



Auf diese Weise konnten wir in ca. 7 Stunden 35 g Zinn aus Dichlorid herstellen, ohne daß ein merklicher Verlust an Ausgangsmaterial während dieser Zeit eingetreten war. Durch den guten Erfolg bei der Reduktion des Dichlorids veranlaßt, versuchten wir die Reduktion des Tetrachlorids in diesem Apparate. Die Temperatur betrug dabei  $600^{\circ}$  (sie lag also dicht unter dem Siedepunkt des Dichlorids). Leitete man durch das Rohr *C* ein Gemisch von Wasserstoff und Zinntetrachlorid ein, so erhielt man am unteren Ende des Rohres Dichlorid, aber kein Zinn, vorausgesetzt, daß man die Zufuhr von Tetrachlorid nicht unterbrach.

Leitete man aber wiederum bei  $600^{\circ}$  Tetrachlorid, oder um dies leichter einzuführen, ein Gemisch von Wasserstoff und Tetrachlorid durch das Rohr *B* ein und durch *C* reinen Wasserstoff, so gelang die Reduktion des Tetrachlorids bis zum Zinn glatt. Die gebildete Menge beträgt etwa 2.5–3 g pro Stunde, die Versuchsdauer betrug 2–7 Stunden. Bei *a* bildet sich nämlich Dichlorid, dieses wandert seiner Schwere folgend nach *b* und wird auf diesem Wege, da die Konzentration der Salzsäure dabei bis auf Null sinkt, vollständig zu Zinn reduziert, das sich wiederum am unteren Ende des Rohres findet. Das der Reduktion des Dichlorids hinderliche Salzsäuregas entweicht mit dem Wasserstoff oben aus dem Rohre, ohne daß es die Reduktion des Tetrachlorids zu Dichlorid merklich hemmt. Auch hier erfolgt die Umsetzung quantitativ.

Durch Überführung in Zinndioxyd mit Hilfe von Salpetersäure und nachherigem Glühen bis zur Konstanz haben wir das Zinn auf Reinheit geprüft.

I. Angewandt: Sn 1.1199 g. Gef.  $\text{SnO}_2$  1.4245 g.

II. Angewandt: Sn 0.8520 g. Gef.  $\text{SnO}_2$  1.0842 g.

Für Sn = 119.0 ergibt I. 100.2 %, II. 100.3 %.

Für Sn = 118.1 ergibt I. 100.08 %, II. 100.1 %.

Zu den Analysenresultaten ist zu bemerken, daß die Methode der Überführung in Dioxyd mit Salpetersäure, trotzdem sie bei Atomgewichtsbestimmungen angewendet worden ist, leicht etwas zu hohe Werte ergibt, daß aber auch das in der Tabelle aufgenommene Atomgewicht von 119.0 noch mit einer ziemlich großen Unsicherheit behaftet ist, die etwa eine halbe Einheit betragen dürfte, so daß seine Revision zweckmäßig erscheint. Unseren Werten kann dabei allerdings keinerlei Bedeutung beigelegt werden, da wir zwar die Analysen sehr sorgfältig ausgeführt haben, aber weder für eine absolute Reinheit des Tetrachlorids noch der Reduktionsmittel oder der Gefäße bürgen können. Doch scheint es uns möglich, auf dem von uns angegebenen Wege zu einem atomgewichtsreinen Zinn zu kommen.

Wir vermuten, daß sich die Methode mit geringen Änderungen, die von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der zu untersuchenden Substanzen abhängen, auf eine Reihe analoger Reaktionen wird anwenden lassen.

Bei der Untersuchung standen uns Mittel aus der Leo-Gans-Stiftung zur Verfügung, wofür wir ihr auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

Berlin, Chemisches Institut der Universität.

### 378. Hans Stobbe und Robert Nowak:

#### Einfluß des Lichtes auf die Farbänderungen von Aldehyd-phenylhydrazon-Lösungen.

(Eingegangen am 14. August 1913.)

##### I. Lösungen des Benzaldehyd-phenylhydrazons.

Während einer demnächst zu publizierenden Untersuchung über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe von Hydrazonen beobachteten wir, daß die ursprünglich farblosen, alkoholischen Lösungen des Benzaldehyd-phenylhydrazons allmählich eine gelbe, orange, ja sogar rote Farbe annahmen. Der Grad solcher Farbänderungen ist abhängig vom Lösungsmittel und von der Intensität des Lichtes. Alkoholisch-essigsäure Lösungen dunkeln unter sonst gleichen Bedingungen schneller als gleich konzentrierte, neutrale. Lösungen bei völligem Lichtabschluß ändern ihre Farbe langsamer als im diffusen Tageslicht oder gar im direkten Sonnenlicht. Als Beispiel hierfür sei das Verhalten von zwei Paaren äquimolarer  $n_{100}$ -Lösungen während einwöchiger Aufbewahrung angeführt.

Zeit	Im Licht	Im Dunkeln
1. Neutrale alkoholische Lösungen.		
2 Tage	citronengelb	blaßgelb
1 Woche	orange	citronengelb
2. Essigsäure alkoholische Lösungen.		
2 Tage	hellrot	rosa
1 Woche	erdbeerrot	himbeerrot

Wir dürfen an dieser Stelle nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß diese Farbänderungen, die teilweise wohl schon von andern Forschern wahrgenommen, aber unseres Wissens nicht besonders erwähnt wurden, grundsätzlich verschieden sind von der phototropen Zustandsänderung<sup>1)</sup> des Hydrazons, d. h. von der Scharlach-

<sup>1)</sup> H. Biltz, Ph. Ch. 30, 527 [1899]. — H. Stobbe, A. 359, 42 [1908].