

Referate

(zu No. 9; ausgegeben am 25. Mai 1891.)

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Neue Methode der Oxydation der Chromerze und der Darstellung von Chromaten, von J. Massignon und E. Vatel (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 371—376). Pelouze hat durch Reduction von Kaliumbichromat ein sehr unbeständiges Calciumchromit erhalten, welches Sauerstoff aus der Luft aufnahm und unter der dunklen Rothgluth sich in Calciumchromat verwandelte. Den Verfassern ist es gelungen, solch ein Calciumchromit aus Chromeisenstein zu erhalten. Das fein gepulverte Mineral wird mit gelöschtem Kalk oder mit Kreide (etwas mehr als zur Bildung von Calciumchromat aus dem Chromgehalt des Erzes nöthig ist) gemengt, und die Mischung mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium zu einem Teige geknetet. Man formt aus demselben Brode oder Ziegel, welche man an der Luft trocknen lässt. Hat man Calciumhydrat oder eine Mischung von Calciumhydrat und Kreide angewendet, so erhärtet die Masse. Die getrockneten Steine werden in einem Ofen (Kalkofen) erst mässig erhitzt, um die Trocknung zu vervollständigen, und dann gebrannt, bei einer Temperatur, bei welcher Calciumcarbonat zu Aetzkalk wird. Die gebrannte Masse ist nun hinreichend porös, so dass die Luft bis ins Innere eindringen kann und es genügt, dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur der Luft auszusetzen, damit die Oxydation des Chromoxydes zu Chromsäure sich vollziehe, wozu etwa Monatsfrist erforderlich ist. Wird das Brennen in einem continuirlichen Ofen mit Gasfeuerung vorgenommen, so kann die Oxydation schon in der Wärme unter dem Einflusse des abkühlenden Luftstromes beginnen. Die Menge des Chlorcalciums darf nicht zu gross sein, damit die Masse beim Brande nicht schmelze, auch nicht zu hygroskopisch werde, weil alsdann ein Theil der Chromsäure wieder reducirt werden könnte. Doch ist es nöthig,

dass die Luft, in welcher die Oxydation sich vollzieht, eine geringe Menge Feuchtigkeit enthält; in völlig trockener Luft hört die Oxydation fast ganz auf. Der Fortschritt der Oxydation kann an der Veränderung der Farbe der Masse beurtheilt werden. Aus der Masse laugt man das Chlorcalcium und verwandelt das im Rückstande befindliche Calciumchromat in das Kalium- oder Natriumsalz.

Schertel.

Einwirkung des Phosphorpentafluorides auf den Platinschwamm bei Rothgluth von Henri Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 454—456). In Fortsetzung der Versuche, über welche in diesen Berichten XIX, Ref. 286, und XXIII, Ref. 11, Mittheilungen gegeben worden sind, wurde ermittelt, dass Fluorplatinverbindungen erhalten werden können, wenn man Phosphorpentafluorid bei einer die dunkle Rothgluth wenig überschreitenden Temperatur auf wohlgereinigten Platinschwamm wirken lässt. Wird der Versuch in einem Platinrohre vorgenommen, so condensirt sich im kälteren Theile der Röhre eine krystallische, in feuchter Luft veränderliche Substanz, welche bei gelindem Erhitzen zu einer dichten Flüssigkeit schmilzt und bei höherer Temperatur Spaltung erleidet. Die Verbindung enthält Fluor, Phosphor und Platin und scheint der von Schützenberger entdeckten Phosphorplatinverbindung $P Cl_3 Pt Cl_2$ zu entsprechen. Der Darstellung stellen sich Schwierigkeiten in den Weg, weil die Platinröhre leicht zum Schmelzen kommt, bei der Darstellung im Glasrohre aber Verunreinigung eintritt. Verfasser glaubt, dass man durch Dissociation dieser complicirten Verbindung zu einer Darstellung des Fluors gelangen könne.

Schertel.

Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des Fluorsilbers, von Henri Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 456—458). Durch Fällung von Silbernitrat aus verdünnter Lösung durch Natriumbicarbonat stellt man sich reines Silbercarbonat dar, welches man durch destillirtes Wasser in grossem Ueberschusse wäscht. Der dicke Brei wird in einer Platinschale mit Flussssäure, welche von Kieselsäure frei ist, versetzt und die klare Lösung zuerst über freiem Feuer, dann, sobald die Krystallisation beginnt, auf dem Sandbade unter stetem Umrühren mit dem Spatel zur Trockne gebracht. Man erhält einen schwarzen pulvrigen Rückstand, welcher sehr hygroskopisch ist, in Wasser leicht sich löst und nur eine geringe Menge einer schwarzen Substanz zurücklässt. Stellt man in die Lösung ein Silberblech, so erhält man das von Guntz beschriebene krystallisirte Silbersubfluorid (*diese Berichte* XXIV, Ref. 551). Wird die filtrirte Lösung in einer Platinschale im Vacuum bei abgeschlossenem Lichte über einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure eingedampft, so erhält man eine lichtgelbe Masse von der Elasticität des Hornes, dem Chlorsilber ähnlich. Dieses Fluorid ist in Wasser ohne Rückstand löslich und bei 435° schmelzbar. Es

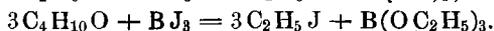
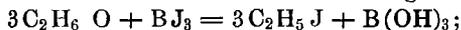
setzt sich rasch um mit den Chloriden der Metalloide. So bildet es durch gelindes Erwärmen mit Phosphorpentachlorid unter lebhaftem Erglühen Phosphorpentafluorid und Chlorsilber. Die entsprechenden Reactionen vollziehen sich zwischen Fluorsilber und Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, den Chloriden des Siliciums und Bors.

Schertel.

Einwirkung des Fluorwasserstoffes auf Phosphorsäureanhydrid. Darstellung von Phosphoroxylfluorid von Henri Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 458—459). Lässt man wasserfreie gasförmige Fluorwasserstoffsäure bei einer $19,5^{\circ}$ überschreitenden Temperatur auf Phosphorsäureanhydrid wirken, so erwärmt sich dasselbe und es entbindet sich gasförmiges Phosphoroxylfluorid. Dasselbe bildet an der Luft dichte Nebel und zerlegt sich in Berührung mit Wasser sofort. Das spec. Gew. der gasförmigen Verbindung wurde gleich $3,72$ gefunden. Diese Darstellung des Phosphoroxylfluorides ist analog der Bildung des Oxychlorides, welche Bailey und Fowler (*diese Berichte* XXI, Ref. 883) beobachtet haben. Phosphorsäureanhydrid lässt sich also zum Trocknen des Fluorwasserstoffes nicht anwenden.

Schertel.

Darstellung und Eigenschaften des Bortrijodids, von Henri Moissan (*Compt. rend.* 112, 717—720). Zur Darstellung des Bortrijodids kann man entweder Jodwasserstoff und Borchlorid durch eine rothglühende Porzellanröhre leiten, oder Jod auf Bor bei $700-800^{\circ}$ wirken lassen oder — am zweckmässigsten — über amorphes Bor, (welches bei 200° im Wasserstoffstrom getrocknet ist) trockene Jodwasserstoffsäure leiten, während man es in einem Verbrennungsrohr nahezu bis zum Erweichen des Glases erhitzt. Dabei gewinnt man durch etwas freies Jod purpurn gefärbte Blätter, welche durch Lösen in Schwefelkohlenstoff, Durchschütteln mit Quecksilber und Verjagen des Lösungsmittels farblos erscheinen. Das so gewonnene Trijodid färbt sich sehr leicht am Licht, ist äusserst hygroskopisch, schmilzt bei 43° , kocht bei 210° , verbrennt bei Rothgluth an der Luft, hat annähernd die Dichte 3.3 bei 50° und löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Das Trijodid wird durch Wasser zu Borsäure und Jodwasserstoff umgesetzt, reagirt mit Phosphor, mit Fluorsilber und mit Magnesium (bei 500°), unter Feuererscheinung, nicht mit Aluminium, Natrium und Silber. Es setzt sich um mit Alkohol und Aether nach den Gleichungen:



Gabriel.

Ueber die Darstellung der Bromwasserstoffsäure, von M. Fileti und F. Crosa. (*Gazz. chim.* XXI, 64—65). Die Verfasser haben bei der Darstellung von Bromwasserstoffsäure das zur Absorption von mitgerissenen Bromdämpfen bisher mit gelbem Phosphor besetzte

[28*]

Rohr, welches leicht zu Störungen Veranlassung giebt, mit Erfolg durch einen Absorptionsturm ersetzt, welcher mit einem, mit Bromwasserstoffsäure befeuchteten Gemische von Asbest und rothem Phosphor beschickt wird. Auch hat es sich bewährt, am Entwicklungskolben den rothen Phosphor soweit mit Sand zu vermischen, dass mit dem anwesenden Wasser ein dicker Brei entsteht.

Foerster.

Ueber einige Derivate einer neuen Platinammoniumbase, von A. Cossa (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendt.* 1891, I. Sem., 3—4). Verfasser ist dazu gelangt, eine Platinbase aufzufinden, welche dem von ihm kürzlich entdeckten, dem grünen Magnus'schen Salz isomeren Platososemiamine homolog ist (vergleiche *diese Berichte* XXIII, 2503). Es wird vorläufig mitgetheilt, dass die neue Verbindung aus einem Molekül Platosodipyridinchlorid und zwei Mol. Platososemiäthylaminchlorid besteht.

Foerster.

Anwendung der photometrischen Methode auf das Studium der Reaction zwischen gelösten Eisenoxydsalzen und Sulfo-cyanaten, von G. Magnanini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendt.* 1891, I. Sem., 104—112). Die in Eisenlösungen durch Rhodankalium hervorgebrachte Färbung wird nach Gladstone (*Ostwald, Lehrb. d. allg. Ch.* II, 578) sowohl durch den Zusatz von Eisenchlorid als auch durch einen solchen von Rhodankalium verstärkt. Dies zeigt, dass wir es hier mit einem chemischen Gleichgewicht von $\text{Fe Cl}_3 + 3 \text{KCNS}$ einerseits und $\text{Fe}(\text{CNS})_3 + 3 \text{KCl}$ andererseits zu thun haben. Wie Verfasser bereits früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 484 und 542) die Verhältnisse eines ähnlichen Gleichgewichtes durch die Unterstützung des elektrischen Leitvermögens der betreffenden Lösungen studirt hat, kann er auch im vorliegenden Falle auf Grund einer anderen physikalischen Eigenschaft, nämlich des Absorptionsvermögens, die zwischen den obigen vier Salzen sich abspielenden Vorgänge beobachten. Indem mit Hülfe des Hüfner'schen Absorptionsapparates die Extinctionscoefficienten bestimmt wurden, zeigte es sich, dass bei gleichem Volumen der Lösung die entstehende Menge von Rhodaneisen, — mit Ausnahme der wohl durch secundäre Prozesse beeinflussten Fälle der Anwendung sehr starker Ueberschüsse eines der beiden Salze — eine regelmässige Function der in der Lösung vorhandenen Mengen Eisenchlorid oder Rhodankalium ist; die durch weiteren Zusatz eines dieser beiden Salze bewirkte Vermehrung an Rhodaneisen nimmt stetig ab. Es bilden sich dieselben Mengen Rhodaneisen, wenn $p \text{Fe Cl}_3 + q (\text{KCNS})_3$ od. $q \text{Fe Cl}_3 + p (\text{KCNS})_3$ auf einander einwirken. Diese Resultate stehen im Widerspruch zu denjenigen, welche G. Krüss und H. Moraht vor Kurzem erhielten (*diese Berichte* XXIV, Ref. 8), und wonach der Vorgang bei der Entstehung von Rhodaneisen der Gleichung $\text{Fe Cl}_3 + 12 \text{KCNS} = \text{Fe}(\text{CNS})_3, 9 \text{KCNS} + 3 \text{KCl}$ ent-

sprache, eine Ansicht, welche sich einerseits darauf stützte, dass ein solches Doppelsalz krystallisirt erhalten werden kann, andererseits darauf, dass nach den Beobachtungen jener Forscher bei Anwendung von Mengenverhältnissen, welche genau obiger Gleichung entsprachen, das Maximum der Absorption erreicht wird. Die Annahme der Existenz des Doppelsalzes $\text{Fe}(\text{CNS})_3, 9\text{KCNS}$ in wässriger Lösung dürfte auf Grund der Thatsache, dass ein solches Doppelsalz durch feuchten Aether in KCNS und $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ zersetzt wird, vielleicht Zweifeln begegnen. Die zur Bestätigung jener Annahme angeführte Thatsache, dass eine nur noch schwach gelb gefärbte, reine Rhodaneisenlösung sich auf Zusatz von Rhodankalium alsbald roth färbt, verliert an Bedeutung, wenn man beachtet, dass eine Lösung des Doppelsalzes $\text{Fe}(\text{CNS})_3, 9\text{KCNS}$ sich ebenso verhält; es wird nämlich durch Zusatz von Rhodankalium die Menge Ionen (CNS) vermehrt, also die Dissociation von $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ zum Theil aufgehoben und dadurch die Färbung verstärkt.

Foerster.

Ueber das merkwürdige Verhalten gewisser Zinksulfidverbindungen, von John Cawley (*Chem. News* 63, 88). Bei der Fabrikation von Schwefelzinkpigmenten wurde die Beobachtung gemacht, dass gewisse Präparate ausserordentlich lichtempfindlich waren und schwarz wurden, ihre weisse Farbe aber im Dunkeln wieder annahmen. Verfasser theilt seine diesbezüglichen Erfahrungen mit.

Freund.

Die Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Chlor, von H. M. Vernon (*Chem. News* 63, 67). Der Verfasser hat constatirt, dass Chlor, ohne irgend welche Condensation zu erleiden, der Einwirkung der dunklen Entladung ausgesetzt werden kann.

Freund.

Ueber eine neue Sauerstoffverbindung des Molybdäns, von E. Péchard (*Compt. rend.* 112, 720—722). Auf trockenem Wege bereitetes Kaliumtrimolybdat löst sich schwierig in Wasser, leicht dagegen bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd auf; die so erhaltene orangefarbene Lösung liefert nach dem Einengen beim Erkalten gelbe, anscheinend trikline Krystalle von $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Mo}_2\text{O}_7$, welche beim Erwärmen im Vacuum in Wasser, Sauerstoff und saures Kaliummolybdat zerfallen. Auf analogem Wege wird ein gelbes Ammoniumsalz, $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Mo}_2\text{O}_7$, erhalten. Die beiden Salze werden durch Alkali bezw. Salzsäure unter Entwicklung von Sauerstoff bezw. Chlor zerlegt, enthalten also anscheinend Uebermolybdänsäure. Wenn man eine Lösung von Molybdänsäure in Wasserstoffsuperoxyd im Vacuum verdunsten lässt, bleibt ein röthlichgelber, nicht krystallisirter, wasserunlöslicher Rückstand.

Gabriel.