

Referate

(zu No. 17; ausgegeben am 23. November 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Zersetzung des Chlorsilbers durch Licht, von A. Richardson (*Chem. Soc.* 1891, I, 536—544). Wenn Chlorsilber in Gegenwart von Wasser dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, so entwickelt sich Sauerstoff und das Wasser enthält Salzsäure neben geringen Mengen von freiem Chlor, und zwar um so weniger von letzterem, je grösser die Menge des vorhandenen Wassers ist. Das unter dem Einfluss des Lichtes geschwärzte Chlorsilber ist kein Oxychlorid, sondern ein Subchlorid; denn Sauerstoff ist in demselben nicht nachweisbar, weder durch Schmelzen desselben für sich, noch durch Schmelzen desselben in Wasserstoffgas. Im letzteren Fall konnte Wasser in irgend erheblicher Menge durch Phosphorsäureanhydrid nicht nachgewiesen werden. Dass das durch Licht geschwärzte Chlorsilber kein Oxychlorid ist, geht übrigens auch daraus hervor, dass weisses Chlorsilber sich auch dann schwärzt, wenn es vollkommen trocken mit reinem und durch Aufkochen von Luft befreitem Tetrachlorkohlenstoff übergossen dem Licht ausgesetzt wird. Schotten.

Ueber flüchtige Platinverbindungen, von W. Pullinger (*Chem. Soc.* 1891, I, 598—604). Beim abwechselnden Ueberleiten von Chlor und Kohlenoxyd über auf 250° erhitzten Platinschwamm erhielt Verfasser nicht die von Schützenberger (vergl. Mylius und Förster *diese Berichte* XXIV, 2424) beschriebenen Verbindungen, sondern Phosgenplatindichlorid, $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{COCl}_2$, als gelben, krystallinischen, luftbeständigen und nur wenig zerfliesslichen Körper. Er löst sich leicht in Wasser und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung scheinbar unverändert wieder aus. In Alkohol ist er wenig, in Chlorkohlenstoff kaum löslich. Stark erhitzt zersetzt er sich unter Entwicklung von Chlor und Phosgen. Wird Kohlenoxyd über erhitztes

Platindibromid geleitet, so bildet sich ein aus gelben und weissen Krystallen und einem rothen Pulver bestehendes Sublimat und es bleibt eine nur äusserst schwierig flüchtige Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten zu glänzenden rothen Nadeln erstarrt, von der Zusammensetzung $\text{PtBr}_2 \cdot 2\text{CO}$. Das Carbonylbromoplatinid schmilzt bei $177-178^\circ$; es ist luftbeständig. In Wasser löst es sich zunächst mit rother Farbe, wird aber dann unter Dunkelfärbung der Lösung zersetzt. Versuche zur Bestimmung der Dampfdichte dieses Bromides wie des analog zusammengesetzten Carbonylchloroplatinids haben nicht zum Ziel geführt.

Schotten.

Einwirkung des Fluors auf Phosphortrifluorid, von Henri Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 880). Eine an beiden Enden mit durchsichtigen Flussspathscheiben verschlossene Platinröhre wurde mit Phosphortrifluorid gefüllt und Fluor dazu geleitet. Es trat augenblicklich Vereinigung ein, begleitet vom Auftreten einer gelben Flamme von anscheinend nicht sehr hoher Temperatur. In dem neu gebildeten Gasgemenge fand sich Phosphorpentafluorid (*diese Berichte* XIX, Ref. 51; XX, Ref. 41) neben noch unverändertem Trifluorid.

Schertel.

Ueber die Stellung des Fluors in der Reihe der einfachen Körper, von H. Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 880—885). Dem Fluor gebührt die Stelle an der Spitze der Halogene, denn es ist gefärbt wie alle Glieder dieser Gruppe, es bildet mit Wasserstoff und vielen Metalloïden Verbindungen, welche denjenigen des Chlors völlig entsprechen, und viele seiner Salze sind isomorph mit den entsprechenden Chloriden. Die Verbindungen des Fluors mit den Metalloïden sind flüchtiger, diejenigen mit den Metallen, einschliesslich Wasserstoff, sind weniger flüchtig und schmelzbar als die entsprechenden Verbindungen der übrigen Halogene. Manche Verbindungen des Fluors nähern sich dagegen in ihren Eigenschaften mehr den entsprechenden Verbindungen des Sauerstoffes als des Chlors (unlösliches Fluorcalcium, lösliches Fluorsilber, gasförmiges Fluorid des Kohlenstoffes).

Schertel.

Ueber die Einwirkung von Eisenchlorid auf Schwefelmetalle, von Cammerer (*Berg- und hüttenmänn. Ztg.* 1891, 203, 261 ff.). Die Versuche wurden mit einer Lösung angestellt, welche 0.0151 g Fe_2Cl_6 im Kubikcentimeter enthielt. Aus der Analyse der Lösungen und des Rückstandes folgert der Verfasser folgende Zersetzungsvorgänge:

1. $\text{CuS} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = \text{CuCl}_2 + 2\text{FeCl}_2 + \text{S}$.
2. $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = \text{CuCl}_2 + 2\text{FeCl}_2 + \text{CuS}$; $\text{CuS} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = \text{CuCl}_2 + 2\text{FeCl}_2 + \text{S}$.
3. $\text{FeS} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = 3\text{FeCl}_2 + \text{S}$.
4. $\text{FeS}_2 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = 3\text{FeCl}_2 + 2\text{S}$.

5. $\text{CuFeS}_2 + 2 \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = \text{CuCl}_2 + 5 \text{FeCl}_2 + \text{S}_2$.
6. $\text{As}_2\text{S}_3 + 5 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = \text{As}_2\text{O}_5 + 10 \text{FeCl}_2 + 10 \text{HCl} + 3 \text{S}$.
7. $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = 2 \text{SbCl}_3 + 6 \text{FeCl}_2 + 3 \text{S}$.
8. $\text{SnS} + 2 \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = \text{SnCl}_4 + \text{S} + 4 \text{FeCl}_2$.
9. $\text{SnS}_2 + 2 \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = \text{SnCl}_4 + 2 \text{S} + 4 \text{FeCl}_2$.
10. $\text{HgS} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = \text{HgCl}_2 + \text{S} + \text{FeCl}_2$; $2 \text{HgS} + \text{HgCl}_2 = (\text{HgS})_2 \text{HgCl}_2$.

Ebenso werden Ag_2S , PbS , Bi_2S_3 , CoS und MnS unter Abscheidung von Schwefel in die entsprechenden Chloride verwandelt.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Verbindungen der Ester ungesättigter Säuren mit den Elementen eines Alkohols, von T. Purdie und W. Marshall (*Chem. Soc.* 1891, I, 468—483). Säureester nehmen, in alkoholischer Lösung mit einer geringen Menge Natriumalkoholat versetzt, die Elemente des Alkohols auf und bilden Alkyloxyester. Die bei einer früheren Untersuchung (*diese Berichte* XVIII, Ref. 536) offen gebliebene Frage nach der Identität der entsprechenden Verbindungen der Malein- und Fumarsäure wird jetzt im bejahenden Sinne entschieden. Ueber die Structur einer der bei der in Rede stehenden Reaction auftretenden Natriumverbindungen können Verfasser auch jetzt einen Aufschluss nicht geben. — Acrylsäureester verbinden sich mit Alkoholen in Gegenwart von Natriumalkoholat zu Alkyloxypropionsäureestern. Nur aus der Analogie der Bildung der Hydracrylsäure schliessen die Verfasser, dass hier Ester der β -Alkyloxypropionsäure vorliegen. Der Methyl ester der Crotonsäure verbindet sich mit Methylalkohol zu (α -?) Methoxybuttersäureester; der Aethylester mit Aethylalkohol zu (β -?) Aethoxybuttersäureester. Mit Alkoholen vereinigen sich ferner die Ester der Methacrylsäure und der Phenylpropionsäure, nicht aber die Ester der Angelicasäure, Allylessigsäure, Zimmtsäure und Aethylcumarsäure. Dieses verschiedene Verhalten der ungesättigten Säuren scheint von der Stellung der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome und der Natur der mit ihnen verbundenen Radicale abhängig zu sein.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Essigsäure und von Propionsäure auf Phenylthiocarbimid, von E. Werner (*Chem. Soc.* 1891,

[59*]