

## Referate

(zu No. 2; ausgegeben am 5. Februar 1894).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Enthält die Sonnenatmosphäre Sauerstoff?** von Dunér (*Compt. rend.* 117, 1056—1059). Nach des Verf. Beobachtungen ist das im Sonnenlicht wahrnehmbare Absorptionsspectrum des Sauerstoffs lediglich irdischen Ursprungs. Ob trotzdem in der Sonnenatmosphäre Sauerstoff enthalten ist, muss dahingestellt bleiben, weil die verschiedenen Sauerstoffspectren unter Bedingungen beobachtet worden sind, welche den auf der Sonne herrschenden nicht entsprechen.

Gabriel.

**Ueber die Haltbarkeit der Sublimatlösung (1:1000) an der Luft,** von Tanret (*Compt. rend.* 117, 1081—1082). Sublimatlösung (1:1000) ist an der Luft haltbar; die von Léo Vignon (*diese Berichte* 27, Ref. 2) beobachtete abnorme Veränderung der Lösung ist unzweifelhaft einem Ammoniakgehalt der Luft zuzuschreiben.

Gabriel.

**Ueber complexe Metallbasen,** von N. Kurnakow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893 [1], 565—618). Metallverbindungen des Thiocarbamids. Beim Vermischen wässriger Lösungen von Kaliumplatinchlorür,  $K_2PtCl_4$ , und Thioharnstoff resultiren mehrere Producte. Wendet man ersteres im Ueberschuss und bei Zimmertemperatur an, so bilden sich Niederschläge von der Zusammensetzung  $PtCl_2 \cdot 2u$  und  $PtCl_2 \cdot u$ . (Der Kürze wegen ist hier, sowie auch weiterhin der Thioharnstoff,  $CSN_2H_4$ , durch  $u$  bezeichnet). Beim Erwärmen mit überschüssigem Thioharnstoff gehen beide Niederschläge in das lösliche Salz  $PtCl_2 \cdot 4u$  über, das nach dem Typus der ersten Reiset'schen Base,  $PtX_2 \cdot 4NH_3$  zusammengesetzt ist. Wenn zu einer erwärmten und gesättigten Thioharnstoff-Lösung eine ebenfalls erwärmte und concentrirte Lösung von Kaliumplatinchlorür gegossen wird (nicht umgekehrt), so nimmt die Flüssigkeit, unter ziemlich bedeutender Wärmeentwicklung, eine intensiv gelbe Farbe an und

beim Erkalten scheiden sich die feinen Nadeln des Salzes  $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{u}$  aus, das bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung in gelben, sechsseitigen Prismen krystallisirt und bis zu  $100^\circ$  unverändert bleibt. Erst bei stärkerem Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und Zurücklassung von metallischem Platin. Das Verhalten der Verbindung  $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{CSN}_2\text{H}_4$  zu verschiedenen Reagentien weist auf eine besondere Beständigkeit des Complexes  $\text{Pt}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4$  hin. Schwefelwasserstoff bewirkt in der wässrigen Lösung keine Fällung. Ammoniak, ätzende und kohlen saure Alkalien geben orangefarbige, amorphe Niederschläge. Von Oxydationsmitteln dagegen wird die Verbindung leicht angegriffen, indem der gesammte Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird. Da diese Verbindung,  $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{u}$ , auch in grösseren Mengen leicht zu gewinnen ist, so konnte sie als Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Derivate desselben Typus dienen. Das Bromwasserstoffsaltz,  $\text{PtBr}_2 \cdot 4\text{u}$ , fällt beim Vermischen der gesättigten, wässrigen Lösung mit Bromnatrium als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Das schwefelsaure Salz,  $\text{PtSO}_4 \cdot 4\text{u}$ , entsteht durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure und ist beinahe unlöslich. Durch vorsichtiges Erwärmen dieses letzteren mit der äquivalenten Menge einer Baryumnitratlösung erhält man das salpetersaure Salz,  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{u}$ , das in grossen, gelben Krystallen des monoklinen Systems auftritt. Eine kalte Platinchloridlösung giebt einen schönen, dunkelrothen Niederschlag des vollkommen unlöslichen, aber sehr leicht zersetzbaren Chloroplatinats,  $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{u} \cdot \text{PtCl}_4$ , oder Chloroplatinits,  $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{u} \cdot \text{PtCl}_2$ . Die Verbindung des niederen Typus,  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{u}$ , wird, wie bereits erwähnt, beim Vermischen kalter Lösungen von Thioharnstoff mit überschüssigem Kaliumplatinchlorür als ein rothgelber Niederschlag erhalten, der in Wasser unlöslich ist, aber beim Stehen unter Wasser einer allmählichen Zersetzung unterliegt. Lässt man ihn bei Zimmertemperatur mit Pyridin stehen, so geht er allmählich in ein weisses, krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{u} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  über. Die Palladiumverbindung,  $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{u}$  wird in schönen, hellrothen Prismen des rhombischen Systems, ganz analog der Platinverbindung erhalten, von der sie sich durch ihre viel geringere Beständigkeit in wässriger Lösung unterscheidet. Die schwefelsaure Palladiumverbindung,  $\text{PdSO}_4 \cdot 4\text{u}$ , zeichnet sich gleichfalls durch ihre Unlöslichkeit in Wasser und ihre Löslichkeit in conc. Schwefelsäure aus. Analog dem Thioharnstoff bilden auch die alkylsubstituirten Thioharnstoffe normaler Structur mit dem Platinchlorür sehr leicht Salze complexer Basen, die dem Typus  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{u}$  und  $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{u}$  vollkommen entsprechen. Die Salze des letzteren Typus sind gelbe, krystallinische, in heissem Wasser und Weingeist leicht lösliche Verbindungen, die beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Chlor-

wasserstoff ausscheiden und in Tafeln krystallisirende, schwefelsaure Salze bilden. Verf. beschreibt die folgenden alkylsubstituirten Thioharnstoffverbindungen:  $\text{PtCl}_2 \cdot 4 \text{CSN}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)$ ,  $\text{PtCl}_2 \cdot 4 \text{CSN}_2\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$ ,  $\text{PtCl}_2 \cdot 4 \text{CSN}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und  $\text{PtCl}_2 \cdot 4 \text{CSN}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Die Verbindung des Triäthylthioharnstoffs erhielt er aus der zunächst 'dargestellten Verbindung  $\text{PtCl}_2 \cdot 2 \text{CSN}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , die dem Typus  $\text{PtCl}_2 \cdot 2u$  entspricht und sich durch ihre Beständigkeit auszeichnet. Die Verbindungen dieses Typus sind nämlich um so beständiger, eine je grössere Anzahl von Alkylen in das Molekül des Thioharnstoffs eingeht. Salze gemischter Basen. In Gegenwart von Thioharnstoff löst sich das Chlorwasserstoffsalz der zweiten Reiset'schen Base,  $\beta\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , beim Erwärmen in Wasser rasch zu einer fast farblosen Flüssigkeit, aus der beim Abkühlen oder nach dem Zusetzen von Chlorwasserstoff die Verbindung  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}_4$  in schneeweissen Nadeln ausfällt. Demselben Typus entsprechend entsteht aus dem Pyridinsalz  $\beta\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  die Verbindung  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}_4$ , deren farblose mikroskopische Prismen in Wasser und in Alkohol schwer löslich sind. Den isomeren  $\alpha$ -Verbindungen scheint die Fähigkeit zur Bildung solcher gemischter Salze abzugehen. Aetzende Alkalien fallen aus den wässrigen Lösungen der beiden zuletzt genannten gemischten Salze weisse Niederschläge, die selbst nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und Weingeist noch deutlich alkalisch reagiren und zunächst in Salzsäure löslich sind, später aber, nach längerem Stehen, von dieser Säure unter Ausscheidung von amorphen Substanzen zersetzt werden. Es liegen hier also relativ schwache Basen vor. Weiter entwickelt Verf. seine Ansichten über die Structur der Metallsalze der Thioamide im Allgemeinen und erklärt die Fähigkeit des Thioharnstoffs zur Bildung derselben durch das Vorhandensein der Gruppen  $\text{CSNH}_2$  oder  $\text{C}(\text{NH})\text{SH}$ , wie es seine weiteren Untersuchungen auch bestätigen, denn die Thioamide und Thiourethane, welche dieselben Gruppen enthalten müssen, besitzen gleichfalls die Fähigkeit, in solche Verbindungen einzugehen. Aus dem Thioacetamid lassen sich nämlich in gleicher Weise complexe Metallsalze darstellen, die demselben Typus entsprechen, die analogen Reactionen zeigen und den Thioharnstoffverbindungen sogar äusserlich ähnlich sind, nur aber eine geringere Beständigkeit besitzen, namentlich in Gegenwart von Wasser. Lässt man zu einer erwärmten, alkoholischen Lösung von Thioacetamid allmählich eine erwärmte, verdünnte Lösung von Kaliumplatinchlorür zutliessen, so findet eine reichliche Ausscheidung eines glänzenden, krystallinischen, gelblichen Niederschlags der Verbindung  $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{Ac}$  statt [ $\text{Ac} = \text{CH}_3 \cdot \text{CSNH}_2$ ]. Aus der wässrigen Lösung dieses Chlorwasserstoffsalzes fällt Natriumchloroplatinat das orangefarbige, krystallinische, in Wasser unlösliche Chloroplatinat,  $\text{PtCl}_2 \cdot 4 \text{Ac} \cdot \text{PtCl}_4$ . Durch

Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure erhält man unter Ausscheidung von Chlorwasserstoff das beinahe unlösliche schwefelsaure Salz,  $\text{Pt SO}_4 \cdot 4 \text{Ac}$ , das in feinen, hellgelben Blättchen erscheint. Mit Palladiumchlorür entsteht aus dem Thioacetamid die Verbindung  $\text{Pd Cl}_2 \cdot 4 \text{Ac}$ , deren grellgelbe Prismen mit der Platinverbindung isomorph sind. Mit Kupferchlorür bildet das Thioacetamid mehrere Verbindungen. Die Verbindung  $\text{Cu Cl} \cdot 4 \text{Ac}$  erhält man durch Vermischen der Chlorürlösung in Salzsäure mit einem Ueberschuss der Thioacetamid-Lösung. Die analoge Verbindung mit dem Thioharnstoff ist unbekannt (Rathke, *diese Berichte* 17, 299). Nach ebendemselben Typus ist auch die Verbindung zusammengesetzt, die beim Zugiessen von Kaliumplatinchlorür-Lösung zu einer warmen, alkoholischen Lösung von überschüssigem Xanthogenamid entsteht. Versetzt man die erhaltene orangefarbige Lösung mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Weingeist um, so erhält man ziemlich grosse, durchsichtige Krystalle des monoklinen Systems, denen die Formel  $\text{Pt Cl}_2 \cdot 4 \text{N H}_2 \text{C S O C}_2 \text{H}_5 + \text{C}_2 \text{H}_6 \text{O}$  zukommt. Die Molekel des darin enthaltenen Krystallisationsalkohols entspricht dem Krystallisationswasser in dem Chlorwasserstoffsalze der ersten Reiset'schen Base  $\text{Pt Cl}_2 \cdot 4 \text{N H}_3 + \text{H}_2 \text{O}$ . Im Vergleich mit den entsprechenden Verbindungen des Thioharnstoffs und des Thioacetamids ist diese Xanthogenamidverbindung viel unbeständiger; sie zersetzt sich schon beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung. Vermischt man ihre alkoholische Lösung mit der gleichen Natriumchloroplatinatlösung, so erhält man einen orangegelben Niederschlag des schon von Debus dargestellten Chloroplatinats  $\text{Pt Cl}_2 \cdot 4 \text{NH}_2 \text{C S O C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{Pt Cl}_4$ .

Jawein.

## Organische Chemie.

Ueber Estragonöl und seine Umwandlung in Anethol, von E. Grimaux (*Compt. rend.* 117, 1089—1092). Das Estragonöl besteht nicht, wie gewöhnlich angegeben wird (s. Wurtz, *Dictionnaire de chimie*, Beilstein, Handbuch), fast ausschliesslich aus krystallisirbarem Anethol, sondern aus einem Isomeren desselben, dem Estragol, welches bei  $215\text{--}216^\circ$  (corr.), siedet, die Dichte 0.9325 bei  $15^\circ$  und den Brechungsindex  $n_D = 1.523$  zeigt. Da es durch Erhitzen mit alkoholischem Kali in das um  $16\text{--}17^\circ$  höher siedende Anethol (Sdp.  $232^\circ$ ) übergeht, d. h. auf demselben Wege, der vom Eugenol,