

273. H. Friedrich: Ueber Bleitetrachlorid.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

Die im letzten Heft der »Zeitschrift für anorganische Chemie« erschienene Arbeit der HHrn. A. Classen und B. Zahorski über die Einwirkung von flüssigem Chlor auf Metallchloride veranlasst mich, in Kürze die Resultate einer Untersuchung mitzutheilen, die ich in ähnlicher Richtung unternommen habe, und bei welcher mir die Isolirung des Bleitetrachlorids gelang, die den HHrn. Classen und Zahorski nicht geglückt ist.

Ich beschäftigte mich schon im Jahre 1889¹⁾ mit dem Studium der bekannten salzsauren Lösung des Bleitetrachlorids, welche ich durch Einwirkung von Chlor auf in Salzsäure suspendirtes Bleidichlorid bereitete. Aus dieser Lösung gelang es mir durch Zusatz von Chlorammonium das Bleitetrachloridchlorammonium abzuscheiden, ohne die Arbeit J. Nikoljukins zu kennen. Das von mir erhaltene und bereits 1889 analysirte Salz zeigt in seinen Eigenschaften das von beiden Forschern, wie auch von Nikoljukin hervorgehobene Verhalten.

Ich habe bei gewöhnlichem Druck und mit gasförmigem Chlor gearbeitet und aus 30 g Bleidichlorid im Durchschnitt 31 g (gegen 49 g der Theorie) Bleitetrachloridchlorammonium erhalten. Bei dieser recht befriedigenden Ausbeute scheinen die von mir ermittelten Bedingungen vortheilhafter zu sein, wie die der HHrn. Classen und Zahorski, welche mit flüssigem Chlor und unter Druck arbeiten und in Folge dessen verschiedene umständliche Vorsichtsmaassregeln anwenden müssen.

Die Zusammensetzung des Salzes ist nach meinen Analysen $\text{PbCl}_4 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl}$, während Classen und Zahorski $2 \text{PbCl}_4 \cdot 5 \text{NH}_4\text{Cl}$ finden. Nach meinen Versuchen wäre das Salz also dem bekannten Pinksalz analog, mit welchem es das höchst eigenthümliche Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und die Krystallform gemein hat. Bei langsamer Bildung der Bleiverbindung entsteht sie in ganz deutlichen Combinationen von Würfel und Octaëder.

Trägt man das Bleitetrachloridchlorammonium in concentrirte gekühlte Schwefelsäure ein, so findet sofort eine kräftige Reaction statt. Es entwickeln sich grosse Mengen Chlorwasserstoff; zugleich nimmt man einen eigenthümlichen Geruch wahr, der an unterchlorige Säure erinnert und im Munde einen süsslichen Geschmack hervorruft; nach einigen Minuten bemerkt man an der Oberfläche der Flüssigkeit kleine

¹⁾ Sitzungsberichte der königl. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften vom 8. November 1889.

gelbe Tröpfchen, die Fettaugen nicht unähnlich sind. Nach kurzer Zeit sammeln sich diese und fallen zu Boden, wo sie nach und nach eine schwere, gelbe Flüssigkeitsschicht bilden. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit concentrirter Schwefelsäure, welche auf den Körper keine Wirkung ausübt, wurde dieser rein erhalten. Er zeigt sich in reinem Zustande als eine vollkommen klare, gelbe, das Licht stark brechende, schwere aber ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit, welche an feuchter Luft raucht und sich leicht unter Abscheidung von Bleidichlorid und Freiwerden von Chlor zersetzt. Unter concentrirter Schwefelsäure lässt sich der Körper in der Kälte meist längere Zeit aufbewahren, doch kann es vorkommen, dass unter sonst gleichen Verhältnissen rasch fortschreitende Zersetzung eintritt. Beim Erwärmen tritt diese explosionsartig auf ein Mal ein, indem sich Bleidichlorid in Form von schweren weissen Dämpfen abscheidet und Chlor frei wird.

Die Analyse des Körpers stimmt auf ein Bleitetrachlorid. In Salzsäure gelöst und mit Chlorammonium vermischt bildet er das ursprüngliche Doppelsalz, welches mit concentrirter Schwefelsäure wieder das flüssige Bleitetrachlorid abscheidet.

Das specifische Gewicht ist 3.18 bei 0°C. Bei ungefähr — 15°C. erstarrt der flüssige Körper zu einer krystallinischen gelblichen Masse. Mit wenig Wasser entsteht in der Kälte ein Hydrat, das sehr leicht zersetzlich ist, durch viel Wasser bildet sich Bleihyperoxyd und Chlorwasserstoff. Mit einer kleinen Menge gekühlter Salzsäure entsteht ein krystallinischer gelber Körper, vielleicht die Salzsäureverbindung von der Formel PbCl_2H_2 .

Die Abscheidung des Bleitetrachlorids aus dem Bleitetrachloridchlorammonium durch Schwefelsäure, sowie der Umstand, dass sich das Bleitetrachlorid unter Schwefelsäure aufbewahren lässt, ohne dass eine Einwirkung zu bemerken wäre, ist eine den bisherigen Erfahrungen entgegenlaufende Thatsache.

In allen Fällen, wo überschüssige conc. Schwefelsäure auf Metallchloride einwirkt, wird die Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Sulfaten ausgetrieben, das Bleitetrachlorid hingegen kann bis zu einem gewissen Grade mit Schwefelsäure erhitzt werden, ohne dass eine Reaction wahrzunehmen wäre. Führt man diesen Versuch in einer Retorte aus, die mit einer gekühlten Vorlage in Verbindung steht, so lässt es sich sogar, sofern ein trockner Chlorstrom durch den Apparat durchgeleitet wird, theilweise »destilliren«. Erreicht die Temperatur aber ungefähr 105°C., so findet die schon erwähnte, explosionsartige Zersetzung statt, wobei sich Bleidichlorid unter Freiwerden von Chlor abscheidet, zugleich wirkt nun die Schwefelsäure auf das gebildete Bleidichlorid ein, Salzsäure wird frei und lässt sich in den aus der Retorte entweichenden, mit fein vertheiltem Bleidichlo-

rid beladenen Chlordämpfen nachweisen. Der in der Retorte zurückbleibende weisse Niederschlag besteht aus Bleisulfat und noch nicht umgesetztem Bleidichlorid.

Aehnliche Eigenschaften zeigen aber das Zinntetrachlorid und Pinksalz auch.

Schwefelsäure wirkt auf das Zinntetrachlorid in der Kälte nicht ein, auch beim Erhitzen lässt sich eine Reaction kaum wahrnehmen. Das Zinntetrachlorid kann wie das Bleitetrachlorid, und viel leichter, bei vorsichtiger Manipulation aus Schwefelsäure destillirt werden. Trägt man weiter in conc. Schwefelsäure Pinksalz ein, so scheidet sich Zinntetrachlorid ab. Es entwickelt sich hierbei ebenfalls Salzsäure in grosser Menge, die Abscheidung des Zinnchlorids dauert aber etwas länger, als die des Bleichlorids. Nach Verlauf von ca. 10 — 12 Std. findet man am Boden des Gefässes klare, farblose Tröpfchen einer Flüssigkeit, die als Zinntetrachlorid erkannt wurde. Beim Erwärmen geht die Abscheidung rascher vor sich und kann das gebildete Zinntetrachlorid in eine gekühlte Vorlage überdestillirt werden. Auf Zinnchlorür wirkt Schwefelsäure sofort ein.

Wie aus diesen Reactionen zu ersehen ist, scheint conc. Schwefelsäure auf gewisse höhere Metallchloride keine oder nur schwache Reaction auszuüben, und bin ich damit beschäftigt, die Wirkung dieser Säure auch auf einige andere Chloride zu studiren.

Zweifellos werden die Germaniumverbindungen ganz ähnlich wie die Zinnverbindungen reagieren.

Bleibromid, Bromkalium und Brom geben eine dunkelrothe, äusserst zersetzliche Verbindung, deren qualitatives Verhalten dafür spricht, dass die dem Bleiammoniumsalze analoge Bromverbindung vorliegt.

Die ausführliche Mittheilung erfolgt demnächst in den Monatsheften für Chemie.

Graz, im Juni 1893.

274. C. Engler und Ed. Löw: Verhalten einiger organischer Säuren und Ester bei höherer Temperatur.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Frühere Untersuchungen im hiesigen Laboratorium, welche mit der Frage der Bildung des Erdöls zusammenhängen, haben ergeben, dass die höheren Fettsäuren und ihre Glyceride bei Destillation unter starkem Druck sich unter Bildung von Kohlenwasserstoffen, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zersetzen. Bei Anwendung auch ganz reiner