

hiesigen Laboratorium in Angriff genommen hat, zu einem den obigen Thatsachen entsprechendem Resultat führen wird; und ebenso glaube ich, wenigstens vor der Hand, dass auch aus der Monobrombernsteinsäure auf dem gleichen Wege wieder Bernsteinsäure erhalten wird. — Ich lasse daher soeben die von Herrn Orłowski (Diese Ber. IX, 1604) erwähnten Untersuchungen wiederholen. — Zugleich möchte ich, wenn das auch die hier besprochene Frage nicht direct berührt, mir erlauben, zu bemerken, dass auch die von Herrn Orłowski in derselben Notiz (S. 1605) angeführte Verbindung „ $C_2H_3(CN)_3$ “ anderen Erfahrungen gegenüber Bedenken erregen kann, und um den schon öfters von mir betonten Satz, dass sich nicht mehr als eine Cyangruppe an dasselbe Kohlenstoffatom anlagern lasse, weiter zu prüfen, habe ich die Wiederholung sowohl dieser Reaction, wie auch der von Amato¹⁾ beschriebenen Einwirkung von Cyankalium auf Dichloressigsäure-Aether in Angriff nehmen lassen.

Freiburg i. B., 12. Mai 1877.

238. L. F. Nilson: Ueber Einwirkung von Jod und Alkohol auf Platonitrite.

(Eingegangen am 14. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eugen Sell.)

Während meiner fortgesetzten Untersuchung über die Platonitrite²⁾ habe ich durch Behandlung der Kalium- und Bariumsalze mit Jod interessante Jododerivate erhalten, über welche ich hier berichten will.

Da die Lösungen der genannten Salze das feste Jod nur sehr langsam und schwierig aufnahmen, liess ich 1 Mol. desselben in alkoholischer Lösung auf 1 Mol. der Platonitrite einwirken. Nach freiwilligem Verdunsten schied die dunkelrothbraune Flüssigkeit kleine, schwarze Krystalle ab, wahrscheinlich ein additives und mit dem von Blomstrand beobachteten Bromid³⁾ analoges Produkt. Beim Erhitzen dieser Flüssigkeit trat schon bei 30—40° eine stürmische Entwicklung von Gasen ein, unter denen der Aldehyd schon durch seinen charakteristischen Geruch leicht zu erkennen war; die Lösung wurde heller und heller, endlich klar und schön bernsteingelb. Nur das Kaliumsalz schied ausserdem einen unbedeutenden, festen, schwarzen Absatz an den Rändern des Becherglases ab; es war indessen leicht, das aus der Lösung krystallisirende Jodderivat davon zu befreien, da dieses Salz sich sehr leicht, die schwarze Substanz hinterlassend,

¹⁾ Lieb. Annal. 162, 390.

²⁾ Diese Ber., IX, 1722.

³⁾ Journ. 1. prakt. Ch. N. F. 3, 214.

in wenig kaltem Wasser löste und aus dieser Lösung vollkommen rein anschoss.

Das Kaliumsalz bildet auf diese Weise nach freiwilligem Verdunsten der Lösung sehr grosse, viersseitige, glänzende, bernsteingelbe Säulen, die an der Luft beständig sind und bei 100° nur ihr Wasser verlieren.

Analyse:

1) 0.619 Gr. gepressten Salzes verloren bei 100° 0.0335 Gr. Wasser und gaben dann nach dem Abtreiben mit überschüssiger Schwefelsäure und Glühen einen Rückstand von 0.3475 Gr. Platin + Kaliumsulfat. Daraus nahm Wasser 0.1635 Gr. Sulfat = 0.0734 Gr. Kalium auf, indem der Platinrückstand 0.184 Gr. wog.

2) 0.454 Gr. gepressten Salzes verloren bei 100° 0.0245 an Gewicht und wurden dann mit kaustischem Kalk vermischt; das Gemisch wurde mit Sodalösung durchtränkt und in einem Platintiegel geglüht, die Masse mit heissem Wasser ausgezogen, die erhaltene Lösung mit überschüssigem Silbernitrat versetzt und dann mit Salpetersäure etwas sauer gemacht. Das auf diese Weise erhaltene Jodsilber wog 0.324 Gr., entsprechend 0.1751 Gr. Jod.

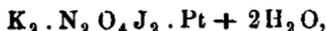
3) 0.3855 Gr. gepressten Salzes gaben ebenso 0.2715 Gr. Jodsilber, entsprechend 0.1467 Gr. Jod.

4) 0.424 Gr. gepressten Salzes gaben bei volumetrischer Stickstoffbestimmung nach Dumas' Verfahren 15.2 Cc. Stickstoff bei 12.2° und 0.741 M.

In Procenten sind diese Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
Kaliumsulfat + Platin	56.14	—	—	—
Kalium	11.86	—	—	—
Platin	29.72	—	—	—
Jod	—	38.57	38.06	—
Stickstoff	—	—	—	4.31
Wasser	5.48	5.40	—	—

und führen zu der Formel:



die erfordert:

$K_2 SO_4 + Pt$	372.2	56.55
K_2	78.2	11.89
Pt	198.0	30.08
J_2	254.0	38.59
N_2	28.0	4.25
O_4	64.0	9.72
$2 H_2 O$	36.0	5.47
	<hr/>	<hr/>
	658.2	100.00

Das Bariumsalz krystallisirt auch in ausgezeichnet schönen, diamantglänzenden, bersteingelben, schief vierseitigen Säulen. Es löst sich sehr leicht in Wasser, hält sich an der Luft unverändert und verliert bei 100° einen Theil seines Wassers.

Analyse:

1) 0.671 Gr. gepressten Salzes verloren bei 100° 0.048 Gr. Wasser und gaben nach Abtreiben mit Schwefelsäure einen Glührückstand von 0.3795 Gr. Bariumsulfat + Platin.

2) 0.472 Gr. gepressten Salzes, das bei 100° 0.034 Gr. an Gewicht verlor, lieferten nach dem Glühen mit Ammoniumcarbonat und Ausziehen mit Salzsäure 0.123 Gr. Platin; das Filtrat lieferte 0.142 Gr. Bariumsulfat = 0.0835 Gr. Barium.

3) 0.607 Gr. gepressten Salzes gaben nach der unter dem Kaliumsalze Anal. 2) angeführten Behandlung 0.38 Gr. Jodsilber, entsprechend 0.2054 Gr. Jod.

Oder procentisch:

	I.	II.	III.
Bariumsulfat + Platin	56.56	—	—
Barium	—	17.69	—
Platin	—	26.06	—
Jod	—	—	33.84
Wasser	7.15	7.20	—

während die Formel:



erfordert:

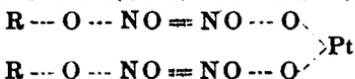
BaSO ₄ + Pt	431	57.24
Ba	137	18.19
Pt	198	26.30
J ₂	254	33.73
2NO ₂	92	12.22
H ₂ O	18	2.39
3H ₂ O	54	7.17
	<hr/>	
	753	100.00

Das Silbersalz. Aus der Lösung der beschriebenen Salze fällt Silbernitrat eine in Wasser sehr schwer lösliche, citrongelbe, vollkommene amorphe Verbindung. Wäscht man dieselbe mit Wasser aus und legt sie auf Fliesspapier, so nimmt sie eine blutrothe Farbe an; ebenso verhält sich nach einiger Zeit auch ihre schwach gelbe Lösung. Diese Farbenveränderung führt wahrscheinlich von einer innerhalb des Moleküls stattfindenden Umlagerung her, wobei Jodsilber und irgend eine Platonitrosylsäure mit ihrer für diese Verbindungen so charakteristischen rothen Farbe gleichzeitig gebildet werden. Bei gelinder Glühhitze giebt das Silbersalz erst rothe und dann violette Dämpfe von salpetriger Säure und Jod ab.

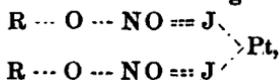
Die beiden analytisch untersuchten und ihrer Zusammensetzung nach übereinstimmenden Salze enthalten, wie man sieht, nur halb so viel Stickstoff, wie die Platonitrite, aus welchen sie entstanden sind. Die Umsetzung, durch welche dieselben gebildet werden, ist sehr bemerkenswerth. Ohne Zweifel addirt sich das Jod erst zu dem Platonitrite und giebt das Jodid:



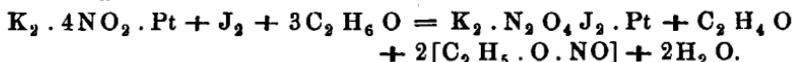
worin also vierwerthiges Platin anzunehmen ist. Erhöht man dann die Temperatur, so nimmt der Alkohol an der Reaction Theil. Schon bei 30—40° tritt eine wesentliche Veränderung ein; das Platin wird wieder dadurch zweiwerthig, dass zwei Gruppen NO_2 austreten, einen Theil des Alkohols zu Aldehyd oxydiren, mit einem andern Theil Aethylnitrit bilden und von den beiden Jodatomen ersetzt werden. Kann man nun die Constitution der Platonitrite durch die Formel:



ausdrücken, so wird die der Jodverbindungen:



ein sehr interessantes Mittelglied zwischen Platonitriten und Jodoplatin. Die Bildung derselben aus Platonitriten, Jod und Alkohol findet nach folgender Reactionsformel statt:



Dass dabei Aldehyd ohne Ausscheidung metallischen Platins auftreten kann, zeigt nur, mit welcher ausserordentlichen Stärke Stickstoff und Platin einander gebunden haben; jedoch bleibt es bemerkenswerth, dass gerade die dem Platin am nächsten liegenden Nitrosylgruppen entfernt werden, was aus dem Verhalten des Silbersalzes in der Hitze deutlich hervorgeht.

Das Radical der neuen Salze dürfte man in Uebereinstimmung mit der Benennung, die ich den in Rede stehenden Verbindungen schon gegeben habe, Platodijododinitrosyl nennen können und die Salze kürzlich Platojodonitrite. Durch doppelte Zerlegung des Bariumsalzes mit Sulfaten lässt sich, wie man vermuthen kann, ohne Zweifel eine ganze Reihe dieser Platojodonitrite darstellen; die Untersuchung derselben soll mich in der nächsten Zeit beschäftigen.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, 10. Mai 1877.