

Noch, fährt der Vorsitzende fort, sei es ihm eine wahre Freude, der Gesellschaft günstige Nachrichten über das Befinden des Hrn. Dr. Bannow mittheilen zu können. Er habe Hrn. Dr. Bannow bereits mehrfach besucht und er zweifle nicht daran, dass die Folgen des schweren Unfalls, welcher seine Angehörigen mit so grosser Sorge erfüllt habe, schon heute im Wesentlichen beseitigt seien. Er lebe der zuversichtlichen Hoffnung, dass Dr. Bannow schon nach kurzer Frist der Wissenschaft und seinen Freunden in alter Frische zurückgegeben sein werde.

Endlich begrüsst der Vorsitzende die auswärtigen Mitglieder der Gesellschaft, HH. Richard Meyer aus Chur, E. Nölting aus Mühlhausen i. E. und O. Wallach aus Bonn, welche der Sitzung beiwohnen.

Der Schriftführer
A. Pinner.

Der Vorsitzende
A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

162. K. Seubert: Ueber das Atomgewicht des Platins.

(Eingegangen am 20. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)
[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.]

Die Unregelmässigkeiten, welche sich nach Aufstellung des periodischen Systems der Elemente in der das Osmium, Iridium und Platin umfassenden Gruppe der achten Familie zeigten, liessen eine Revision dieser Atomgewichte sehr wünschenswerth erscheinen. Nachdem ich vor einigen Jahren auf Veranlassung des Hrn. Prof. Lothar Meyer eine Neubestimmung des Iridiumatoms¹⁾ ausgeführt habe, unternahm ich im Anschlusse hieran die Neubestimmung des Atomgewichts des Platins.

Indem ich bezüglich der Einzelheiten der Ausführung und Berechnung auf die ausführliche Abhandlung²⁾ verweise, gebe ich nachstehend eine gedrängte Uebersicht des Verfahrens, sowie die erhaltenen Zahlenwerthe. Eine eingehende Besprechung und Kritik der Versuche findet sich am Schlusse der Originalarbeit.

Das Atomgewicht des Platins wurde seither etwa zu 197 angenommen; die Angaben schwanken zwischen 196 und 198. Die von Berzelius³⁾ ausgeführte Analyse des Kaliumplatinchlorids ergab, je nach der Art der Berechnung $Pt = 196.705$ — 197.234 , während An-

¹⁾ Ueber das Atomgewicht des Iridiums. Inaug.-Dissert. Tübingen 1878; diese Berichte XI, 1767 (Auszug).

²⁾ Habilitationsschrift. Ann. Chem. 207, 1.

³⁾ Pogg. Ann. 18, 469; Berz. Lehrb. 5. Aufl. 3, 1213.

drews¹⁾ durch die Beziehung des gesammten Chlors im Kaliumplatinchlorid zu dem Metallgehalt dieses Salzes im Mittel $Pt = 197.88$ fand. Ausserdem existirt noch ein fast vergessener Versuch von Berzelius²⁾, das Atomgewicht durch Reduktion des Platinchlorürs zu bestimmen, aus welchem sich $Pt = 194,177$ berechnet. Nach dem Gesetze der periodischen Atomistik lässt sich aber statt der seither anzunehmenden Reihenfolge $Jr < Au < Pt < Os$ die Anordnung $Os < Jr < Pt < Au$ als wahrscheinlicher voraussetzen. Da das Atomgewicht des Goldes, $Au = 196.2$, wohl ziemlich genau bestimmt ist, so war anzunehmen und durch das Experiment zu bestätigen, dass das Atomgewicht des Platins kleiner als 196 sei.

Zur Bestimmung des Atomgewichts wählte ich, wie früher bei der Bestimmung des Iridiumatoms, die Doppelsalze des Tetrachlorids mit Chlorammonium und Chlorkalium. Die zuerst beabsichtigte Analyse des Platinchlorürs musste als unzuverlässige Resultate liefernd aufgegeben werden.

Die Reinigung des Platins, welches aus alten Tiegeln, Abfällen und Platinrückständen bestand, geschah nach dem vortrefflichen, von Woldemar v. Schneider³⁾ angegebenen Verfahren durch Kochen der Chloridlösung mit Natronlauge und nachheriges Ausfällen mit Chlorammonium. Das aus diesem Platinsalmiak dargestellte Metall wog 127 g; es bildete einen lockern, hellgrauen Schwamm, der sich in verdünntem Königswasser leicht und vollständig mit sehr hell gelbrother Färbung löste.

Das zur Fällung dieser Platinlösung benutzte Chlorkalium war aus Kaliumbicarbonat dargestellt und mehrfach umkrystallisirt; das Chlorammonium war nach der Vorschrift von Stas⁴⁾ durch Kochen mit Salpetersäure gereinigt und ebenfalls umkrystallisirt.

Die Fällung geschah aus verdünnter Lösung, das Auswaschen durch Decantiren nach der Bunsen'schen Formel⁵⁾ bis auf ein Milliontel Verdünnung und noch weiter. Beide Salze waren lebhaft gelb gefärbt und sehr feinpulverig. Da die aus dem Ammoniumsalze erhaltenen Zahlen gegen die aus dem Kaliumsalze sich ergebenden im Anfange nicht unerhebliche Abweichungen zeigten, so wurden von jedem Salze mehrere Darstellungen nöthig. Dies machte die Arbeit zu einer sehr zeitraubenden und mühsamen, so dass mich dieselbe nahezu anderthalb Jahre beschäftigte.

1) Chem. Gaz. 1852, 879; Ann. Chem. 85, 255.

2) Pogg. Ann. 8, 179.

3) Ann. Chem. Suppl. 5, 261.

4) Unters. üb. d. Gesetze d. chem. Proport. u. s. w. Uebers. v. Aronstein, S. 49.

5) Ann. Chem. 148, 269.

Die Analyse des Ammoniumplatinchlorids geschah in der Weise, dass das Salz in einem Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrome reducirt und das zurückbleibende Metall, nach dem Verdrängen des Wasserstoffs durch trockene Kohlensäure gewogen wurde. In drei Versuchen wurde auch der Gesammtchlorgehalt des Salzes ermittelt, indem die entstandene Salzsäure in einem passenden Absorptionsapparate aufgefangen und durch Silbernitrat gefällt wurde.

Die Reduktion des Kaliumplatinchlorids geschah ebenfalls im Schiffchen. Der Reduktionsrückstand wurde mit heissem Wasser behandelt, das Metall auf einem Filter gesammelt und gewogen, die Chlorkaliumlösung aber eingedampft und das Chlorkalium im Platintiegel gewogen. Die in drei Versuchen durchgeführte Bestimmung des als Salzsäure entweichenden, an Platin gebundenen Chlors, Cl_4 , ermöglichte die vollständige Analyse des Salzes. Da die hierbei erhaltenen Werthe, auf Procente berechnet und addirt, sehr nahe 100 ergaben und überdies das Verhältniss des an Platin gebundenen Chlors zu dem gefundenen Chlorkalium (1:1.05046) sich der von Stas für dieses Verhältniss ermittelten Zahl (1:1.05184) bis auf 0.14 pCt. ihres Werthes näherte, so war sowohl die grosse Reinheit des Salzes als auch die genügende Genauigkeit des analytischen Verfahrens erwiesen.

Die seither meist übliche Berechnungsweise der Atomgewichte aus den Analysen ging von den gefundenen Procenten der quantitativ bestimmten Bestandtheile aus. Indem für jeden Versuch das Atomgewicht berechnet wurde, gab die Summe dieser Werthe getheilt durch die Zahl der Versuche das gewünschte Mittel. Auf einfacherem Wege gelangt man zu richtigeren Durchschnittszahlen, wenn die Summe der in stöchiometrischem Verhältnisse stehenden Substanzmengen direct in Rechnung gestellt wird, da auf diese Weise jeder Versuch in dem Verhältniss der dazu verwendeten Substanzmenge bei der Berechnung zur Geltung gelangt. Zur Beurtheilung der Genauigkeit der Analysen genügt es, mit den beiden am weitesten differirenden Analysen die Berechnung ebenfalls durchzuführen und so ein „Minimum“ und ein „Maximum“ für den gesuchten Werth zu erhalten. Eine in Klammer hinter die Summe der Gewichte gesetzte Zahl nennt die Anzahl der in die Berechnung hinein gezogenen Versuche.

Die gefundenen Werthe wurden auf den Sauerstoff sowohl, als auch auf den Wasserstoff als Einheit bezogen.

Zur Berechnung des Atomgewichts aus dem Ammoniumsalze diente die Beziehung zwischen dem Platingehalte des Salzes und dem Gewichtsverluste, den dasselbe bei der Reduktion erleidet, sowie das

Verhältniss des dem Gesamtchlor entsprechenden Chlorsilbers zu dem Platingehalte des Salzes. Aus dem Kaliumplatinchlorid wurde das Atomgewicht ermittelt: 1) durch das Verhältniss des Platingehalts des Salzes zu dem Reste, K_2Cl_6 , des Salzes; 2) durch die Beziehung zwischen dem Platingehalte und dem Chlorkalium, und 3) durch die Beziehung zwischen dem Platingehalte des Salzes und dem an Platin gebundenen Chlor (Cl_4), bez. dem entsprechenden Chlorsilber.

Das Verhältniss der in diesen stöchiometrischen Gleichungen vorkommenden Atomgruppen, welche zur Beziehung des Platinatoms auf die Einheit dienen können, zu Sauerstoff und Wasserstoff ist nach Stas:

	O = 1	H = 1
Für $(NH_4)_2PtCl_6$	15.55224	248.213
- AgCl	8.96146	143.025
- K_2Cl_6	18.18634	290.254
- KCl	4.66145	74.397

Mittelst dieser Werthe sind die stöchiometrischen Verhältnisse auf das Atomgewicht umgerechnet worden.

Nachstehend gebe ich die gefundenen Zahlenwerthe, sowie das sich aus denselben berechnende Atomgewicht in Kürze wieder.

I. Ammoniumplatinchlorid.

Darstellung I.

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	
1	2.1266	0.9348	43.957	
2	1.7880	0.7858	43.948	
3	1.8057	0.7938	43.960	
4	2.6876	1.1811	43.946	Minim.
5	4.7674	2.0959	43.963	Maxim.
6	2.0325	0.8935	43.961	
[6]	15.2078	6.6849	43.957	Mittel

Hieraus berechnet sich

$$Pt : O = 12.19828 : 1 \text{ [6]; } \begin{array}{l} \text{Min. } 12.19293 \\ \text{Max. } 12.20137 \end{array}$$

$$Pt : H = 194.68495 : 1; \begin{array}{l} \text{Min. } 194.59930 \\ \text{Max. } 194.73368 \end{array}$$

Darstellung II.

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	
1	3.0460	1.3363	43.871	Minim.
2	2.6584	1.1663	43.876	
3	2.3334	1.0238	43.872	Maxim.
4	1.9031	0.8351	43.881	
5	3.1476	1.3810	43.875	
6	2.7054	1.1871	43.879	
[6]	15.7939	6.9296	43.875	Mittel
	Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser			
7	1.4358	0.6311	43.955	

$$\text{Pt:O} = 12.15786 : 1 \text{ [6]; } \begin{array}{l} \text{Min. } 12.15557 \\ \text{Max. } 12.16067 \end{array}$$

$$\text{Pt:H} = 194.03928 : 1; \begin{array}{l} \text{Min. } 194.00258 \\ \text{Max. } 194.08470 \end{array}$$

Aus Versuch 7 dagegen berechnet sich:

$$\text{Pt:O} = 12.19703 : 1$$

$$\text{Pt:H} = 194.66507 : 1.$$

Darstellung IV.

No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	
1	2.5274	1.1118	43.990	Minim.
2	3.2758	1.4409	43.986	
3	1.9279	0.8483	44.001	
4	2.0182	0.8884	44.020	
5	1.8873	0.8303	43.994	
6	2.2270	0.9798	43.996	
7	2.4852	1.0936	44.004	Maxim.
8	2.5362	1.1166	44.026	
9	3.0822	1.3561	43.998	
[9]	21.9672	9.6658	44.001	Mittel

$$\text{Pt:O} = 12.22017 : 1 \text{ [9]; } \begin{array}{l} \text{Min. } 12.21267 \\ \text{Max. } 12.22975 \end{array}$$

$$\text{Pt:H} = 195.03374 : 1; \begin{array}{l} \text{Min. } 194.91439 \\ \text{Max. } 195.23451. \end{array}$$

Bestimmung des Gesamtchlors.

Darstellung	No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Chlorsilber g	Chlor g	Chlor pCt.
II. No. 6	1	2.7054	1.1871	5.2226	1.2914	47.733
III. No. 2	2	2.2748	0.9958	4.3758	1.0820	47.564
IV. No. 9	3	3.0822	1.3561	5.9496	1.4711	47.730
	[3]	8.0624	3.5390	15.5480	3.8445	47.684

$$\text{Pt} : \text{O} = 12.23873 : 1 \text{ [3]}; \text{ Min. } 12.22166 \\ \text{Max. } 12.25556$$

$$\text{Pt} : \text{H} = 195.33013 : 1; \text{ Min. } 195.05760 \\ \text{Max. } 195.59862.$$

II. Kaliumplatinchlorid.

Die Analysen der aus den Darstellungen II und IV erhaltenen Salze ergaben nahezu die gleichen Zahlen, so dass sie gemeinschaftlich zur Berechnung gelangen konnten.

Darstellung	No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Platin pCt.	Chlorkalium g	Chlorkalium pCt.
II	1	5.0283	2.0173	40.119	1.5440	30.706
-	2	7.0922	2.8454	40.120	2.1793	30.728
IV	1	3.5475	1.4217	40.076	1.0890	30.698
-	2	3.2296	1.2941	40.070	0.9904	30.666
-	3	3.5834	1.4372	40.107	1.1001	30.700
-	4	4.4232	1.7746	40.120	1.3547	30.627
-	5	4.0993	1.6444	40.114	1.2589	30.710
-	6	4.4139	1.7713	40.130	1.3516	30.621
	[8]	35.4174	14.2060	40.110	10.8680	30.685 Mittel

Aus dem Platingehalt des Salzes berechnet sich:

$$\text{Pt} : \text{O} = 12.17991 : 1 \text{ [8]}; \text{ Min. } 12.15961 \\ \text{Max. } 12.19010$$

$$\text{Pt} : \text{H} = 194.39190 : 1; \text{ Min. } 194.06723 \\ \text{Max. } 194.55360.$$

Aus dem Verhältniss des Chlorkaliums zum Platin dagegen folgt:

$$\text{Pt} : \text{O} = 12.18630 : 1 \text{ [8]}; \text{ Min. } 12.17110 \\ \text{Max. } 12.21788$$

$$\text{Pt} : \text{H} = 194.49368 : 1; \text{ Min. } 194.25130 \\ \text{Max. } 194.99722.$$

Die Bestimmung des bei der Reduktion im Wasserstoff entweichenden Chlors (Cl_4) ergab:

Darstellung	No. des Versuchs	Substanz g	Platin g	Chlorsilber g	Chlor g	Chlor pCt.
IV	(1 2)	6.7771	2.7158	7.9725	1.9713	29.088
-	3	3.5834	1.4372	4.2270	1.0452	29.168
-	6	4.4139	1.7713	5.2144	1.2893	29.211
	[3]	14.7744	5.9243	17.4139	4.3058	29.144

Aus dem Verhältniss des Platins zum Chlorsilber berechnet sich:

$$\text{Pt} : \text{O} = 12.19490 : 1 [3]; \quad \text{Min. } 12.17752 \\ \text{Max. } 12.21073$$

$$\text{Pt} : \text{H} = 194.63088 : 1; \quad \text{Min. } 194.35362 \\ \text{Max. } 194.88344.$$

Die Ergebnisse der angeführten Analysen sind somit, in Mittelwerthen ausgedrückt, folgende:

Darstellung	Analysirte Verbindung	Methode	Zahl der Versuche	Atomgewicht des Platins	
				O = 1	H = 1
I	$(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6$	Bestimmung des Platingehalts	6	12.19828	194.68495
II			6	12.15786	194.03928
II, 7			1	12.19703	194.66507
IV			9	12.22017	195.03374
II, III, IV	$\text{K}_2 \text{PtCl}_6$	Chlorbestimmung	3	12.23873	195.33013
II, IV			8	12.17991	194.39190
II, IV	"	Bestimmung des Platins	8	12.18630	194.49368
IV			3	12.19490	194.63088
		Mittel	[44]	12.19423	194.62003

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das Mittel aus der durch die Metallbestimmung im Platinsalmiak erhaltenen Zahl und den durch vollständige Analyse des Kaliumplatinchlorids erhaltenen drei Mittelwerthen der Wahrheit am nächsten liegend.

Nach der vorstehend gegebenen Zusammenstellung berechnet sich aus:

	O = 1	H = 1
Pt : (NH ₄) ₂ Cl ₆ Pt =	12.19334	194.60576
Pt : K ₂ Cl ₆ Pt =	12.17991	194.39190
Pt : 2 K Cl Pt =	12.18630	194.49368
Pt : Cl ₄ ¹⁾ Pt =	12.17752	194.35362
Mittel [39]	12.18427	194.46124

demnach:

$$\text{Pt : O} = 12.18427 : 1 \text{ [39]}$$

$$\text{Pt : H} = 194.46124 : 1.$$

Die Reduktion auf den leeren Raum ändert das Resultat nur un-
erheblich. Setzt man $d(\text{K}_2\text{PtCl}_6) = 3.640$, $d(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 = 3.013$,
 $d(\text{Pt}) = 21.28$, $d(\text{KCl}) = 1.995$ und $d(\text{AgCl}) = 5.514$, so wird

$$\text{(i. V.) Pt : O} = 12.17670 : 1 \text{ [39]}$$

$$\text{Pt : H} = 194.34050 : 1.$$

Mit dem Atomgewicht $\text{Pt} = 194.46$ berechnet sich die Zusammen-
setzung der beiden Salze wie folgt:

Ammoniumplatinchlorid.

	pCt. ber.	pCt. gef.
Pt = 194.46	43.929	43.944
2 (NH ₄) = 36.02	8.137	—
Cl ₆ = 212.19	47.934	47.733
442.67	100.000	

Kaliumplatinchlorid.

	pCt. ber.	pCt. gef.
Pt = 194.46	40.119	40.110
2 KCl = 148.79	30.697	30.685
Cl ₄ = 141.46	29.184	29.211
484.71	100.000	100.006

Die Untersuchung hat somit in der That ergeben, dass das Atom-
gewicht des Platins kleiner als das des Goldes ($\text{Au} = 196.2$) ist.

Das Platin nimmt in der Reihe $\text{Jr} < \text{Pt} < \text{Au}$ nunmehr die Stelle
ein, die ihm nach seinen Eigenschaften, soweit diese als Funktion
des Atomgewichts heute angesehen werden, zukommt. Es war mir
vergönnt, mit dieser Arbeit die zweite scheinbare Ausnahme vom
Gesetze der periodischen Atomistik in der Gruppe der Platinmetalle
zu Fall zu bringen. Noch besteht eine solche in der Einreihung des

¹⁾ Hier wurde statt der Mittelzahl das Minimum der drei Versuche als richti-
ger eingeführt; die Chlorbestimmungen im Platinsalmiak sind als etwas unsicher
nicht zugezogen.

Osmiums mit dem Atomgewichte 198.5 hinter dem Golde, während es mit höchster Wahrscheinlichkeit mit etwa 192 vor das Iridium zu stellen ist. Es wäre sehr zu wünschen, dass erneute Untersuchungen hierüber Sicherheit brächten; ein schöner Erfolg dürfte für die mit dieser Arbeit verknüpften Kosten und Gefahren belohnen.

163. A. Spiegel: Ueber die Vulpinsäure.

Vorläufige Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 3. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in Heft 4 erschienene Abhandlung Rügheimer's¹⁾ über Phenylbernsteinsäure veranlasst mich zu einer vorläufigen Mittheilung über dieselbe Säure.

Eines der in meiner ersten Mittheilung über die Vulpinsäure²⁾ erwähnten Reduktionsprodukte der letzteren besitzt die Formel $C_{17}H_{16}O_3$ und zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Toluol und Phenylbernsteinsäure $C_{17}H_{16}O_3 + H_2O = C_{10}H_{10}O_4 + C_7H_8$.

Um letztere zu identificiren habe ich sie auf synthetischem Wege dargestellt und zwar unter Anwendung der Conrad'schen Malonsäurereaktion. Durch Einwirkung von Phenylchloressigsäureäthyläther auf Natriummalonsäureäther und Verseifen des erhaltenen Produktes erhielt ich Phenylcarboxylbernsteinsäure, die in Wasser leicht löslich ist, bei 191° unter Abgabe von Kohlensäure schmilzt und dabei in Phenylbernsteinsäure resp. deren Anhydrid verwandelt wird.

Die synthetisch dargestellte Phenylbernsteinsäure stimmt in ihren Eigenschaften mit der aus Vulpinsäure erhaltenen überein. Beide krystallisiren im reinen Zustande aus Wasser in rosettenförmig vereinigten, kurzen, spitzen, farblosen Nadelchen. Der Schmelzpunkt der synthetischen Säure liegt bei 166° , der der aus Vulpinsäure erhaltenen bei $166-167^{\circ}$. Die Analysen gaben stimmende Zahlen.

Beim Erhitzen für sich oder besser beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefern beide dasselbe Anhydrid, das im ungereinigten Zustande bei $45-50^{\circ}$ schmilzt.

Rügheimer giebt für seine Phenylbernsteinsäure den Schmelzpunkt $159.5-162^{\circ}$ an und möchte ich darauf hinweisen, dass es wiederholter Reinigungen bedarf, um einen scharfen Schmelzpunkt zu

¹⁾ Diese Berichte XIV, 428.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1629.