

erhalten. Jedenfalls wäre vollkommene Uebereinstimmung unserer Angaben über die Eigenschaften der nun schon auf vier verschiedene Arten erhaltenen Phenylbernsteinsäure wünschenswerth.

Die im Obigen mitgetheilten Resultate hatte ich schon zu Anfang dieses Jahres erhalten, muss jedoch ihre ausführliche Mittheilung bis zum Abschluss der durch die Ferien unterbrochenen Untersuchung des Reduktionsproduktes der Vulpinsäure verschieben.

München, 19. März 1881.

164. Theodor Wilm: Ueber das Verhalten von Palladium, Rhodium und Platin zu Leuchtgas.

(Eingegangen am 4. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten IX, 1713 hat Wöhler das merkwürdige Verhalten des Palladiums gegen Aethylen beschrieben.

Versuche, welche ich in Folge einer bei Metallbestimmungen in gewissen Palladiumverbindungen durch einfaches Glühen im Tiegel stets auftretenden Abscheidung von Kohlenstoff unternahm, wobei ich mich statt des reinen Aethylens des gewöhnlichen Leuchtgases bediente, ergaben dasselbe Resultat, wie es von Wöhler beobachtet ist; es wurde nämlich erst beim Glühen des in einer Kugelhöhre von schwer schmelzbarem Glase befindlichen Palladiumschwammes Kohlenstoff abgeschieden. — Die Art der Abscheidung aber, so wie auch die Abänderung des Versuchs im Tiegel, welcher jene merkwürdige Erscheinung noch deutlicher erkennen lässt, bestimmten mich, das Verhalten zu Kohlenstoff resp. Leuchtgas nicht allein am Palladium, sondern auch in derselben Weise am Rhodium und Platin zu studiren, die einzigen Metalle der Platingruppe, welche ich bis jetzt im Verlaufe meiner Arbeiten in reinem Zustande erhalten habe.

Zu den Versuchen mit Palladium diente das schön gelbe, krystallinische Palladosammoniumchlorid, dessen Reinheit durch wiederholte Analysen festgestellt war. — Es enthielt statt 50.31 pCt. Palladium und 33.60 pCt. Chlor — 50.20 pCt. Palladium und 33.2 pCt. Chlor.

Zersetzt man eine gewogene Menge dieser Verbindung in einem Porzellantiegelchen vorsichtig über einem gewöhnlichen Bunsen'schen Gasbrenner und glüht nach Entweichung allen Salmiaks das rückständige, graue, schwammig poröse Metall stärker, so färbt sich letzteres stellenweise grünblau, kupferroth bis violett und schwarz, während sich um dasselbe schwarze Ringe und Flecken bilden, welche die inneren Wände des Tiegels, gleichsam an ihnen heraufkriechend, immer höher bedecken, und glüht man darauf den Tiegel, bei lose

aufgelegtem Deckel weiter, so wächst nach und nach zwischen diesem und dem oberen Rande des Tiegels eine ganze Vegetation von schwarzen, blumenkohlähnlichen Gebilden von Kohlenstoff heraus.

Diese Menge von abgeschiedenem Kohlenstoff verbrennt selbst bei weiterem Glühen im offenen Tiegel nicht, zumal, wenn er vollständig von der Flamme umspült wird, sondern vermehrt sich unter Umständen noch. — Nur längere Einwirkung der äussersten oxydirenden Spitze der Flamme oder eine stärkere Temperatur verbrennt den Ueberzug. — Der Versuch gelingt auch, wenngleich nicht in so prägnanter Weise bei Anwendung eines grösseren Tiegels. — Auch hier setzt sich der Kohlenstoff an dem äusseren oberen Rand des Tiegels und am Deckel an, wenn beide tiefer in die Flamme hineingesetzt sind. — In jedem Falle verbleibt aber nach vollkommenem Verbrennen des Kohlenstoffs keine Spur eines Palladiumskeletts. Auch war eine Ablagerung von Kohlenstoff während des Versuchs auf dem Palladium sowie eine Volumenveränderung desselben niemals zu merken.

Dass diese Erscheinung in der That nichts mit einer Bildung eines Kohlenstoffpalladiums zu thun hat, sondern lediglich in einer Zersetzung des Leuchtgases durch das Metall und Abscheidung des Kohlenstoffs besteht, welcher sich aber merkwürdigerweise zum allergeringsten Theile auf dem Palladium selbst, sondern gerade wie beim Versuch im Tiegel in der nächsten Umgebung absetzt, zeigt folgender, dem von Wöhler angestellten analogen Versuch.

Eine gewogene Menge von zuvor in Wasserstoff ausgeglühtem Palladium wurde in einer Kugelhöhre in einem durch Bleilösung gewaschenen Strome von Leuchtgas geglüht¹⁾. In kurzer Zeit hatte sich das Metall ohne Aenderung seines Volumens besonders an den Rändern schwarz gefärbt und waren die Wände der Kugel mit einer fleckenartigen Schicht von Kohlenstoff überzogen, welcher hier und da Flocken und dichtere Parthieen bildete. — Diese sich leicht abblätternde Abscheidung zog sich auch weiter in das kurze Röhrenstück, an dessen Ende das Leuchtgas angezündet wurde und bildete gerade hier ähnliche blumenkohlförmige, lockere Auswüchse, wie an den Tiegelrändern des vorigen Versuches. — Leitet man dann, nachdem von Zeit zu Zeit die stets wachsende beträchtliche Gewichtsvermehrung durch Wägen constatirt war, einen Strom von Luft durch dieselbe Kugelhöhre und erhitzt, so verbrennt ohne Hinterlassung einer Spur von Palladiumskelett aller Kohlenstoff und das rückstän-

1) Durch einen parallel angestellten Versuch überzeugte ich mich, dass Leuchtgas, allein durch eine Kugelhöhre geleitet, bei derselben Glüh-temperatur keine Spur einer Zersetzung erleidet.

dige noch einige Secunden in Wasserstoff geglühte Metall besitzt genau das ursprüngliche Gewicht, ohne sein Volum verändert zu haben.

Ganz anders verhält sich das Rhodium, wenn man es unter denselben eben beschriebenen Umständen in einer Kugelhöhre in Leuchtgas glüht. — Zum ersten Versuch bediente ich mich des aus dem schön krystallisirten Doppelsalze der ersten Reihe $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6 \text{NH}_4\text{Cl} + 3 \text{H}_2\text{O}$ analytisch erhaltenen Metalls, in schön hellgrau metallisch glänzenden Pseudomorphosen der ursprünglichen säulenförmigen Krystalle, deren merkwürdig stark ausgeprägte Absorptionsfähigkeit ich vor Kurzem in diesen Berichten mitgetheilt habe. Glüht man dieses Rhodium in Leuchtgas, so merkt man nicht die mindeste Spur einer Ablagerung von Kohlenstoff in der nächsten Umgebung des Metalls, wie beim Palladium, es scheint sich vielmehr eine, wenn auch lockere Verbindung von Kohlenstoff mit Rhodium zu bilden. — Die metallisch glänzenden Rhodiumkrystalle werden nach einiger Zeit schwarz, blättern hie und da auf, vergrössern ihr Volumen beträchtlich, und gleicht schliesslich die ganze Masse höchst feinen aufgerollten Theeblättchen, etwa ähnlich wie das beim Glühen von chromsaurem Ammoniumsalz resultirende Chromoxyd, von höchst poröser, äusserst lockerer Beschaffenheit. Das Innere der Kugelhöhre bleibt vollkommen rein, nur wo vorher kaum sichtbare Stäubchen von Metall festhafteten, bilden sich schwarze Flecke oder Blättchen von Kohlenstoffrhodium. Hält man dann die Kugelhöhre offen an der Luft, so erglimmt der Inhalt, ohne aber besonders an Volumen abzunehmen; eine weitere Verbrennung von Kohlenstoff konnte bei späterem Durchleiten von Luft oder Sauerstoff nicht mehr wahrgenommen werden. — Erst als nach dem Erkalten in Sauerstoff Wasserstoff durchgeleitet wurde, erglimmte das Metall nochmals, aber selbst bei fortgesetztem Glühen in demselben trat keine weitere sichtbare Volumenverminderung ein; es blieb ein im Vergleich mit dem ursprünglichen drei bis viermal grösseres Metallvolum in äusserst feinen, grauschwarzen, dünnen, halbaufgerollten Blättchen und Fädchen zurück. Nach Maassgabe des folgenden quantitativ angestellten Versuches muss auch hier reines Rhodiummetall ohne allen Kohlenstoff nachgeblieben sein; denn in der That zeigte dasselbe genau dieselbe Absorptionsfähigkeit gegen Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur, wie vorher; Letztere war, dank der bedeutenden Auflockerung und grösseren Porösität des Metalls, eher noch bedeutender geworden, wie denn auch das mit Wasserstoff beladene und darin erkaltete Metall beim geringsten Luftzutritt unter fast augenblicklicher bedeutender Wasserbildung durch die ganze Masse erglühete, welche Eigenschaft es vorher nicht besessen hatte.

Um jenes interessante Verhalten des Rhodiums zu Kohlenstoff quantitativ zu verfolgen, habe ich den Rest des ebenfalls in der vorigen Mittheilung (diese Berichte) erwähnten Salzes der zweiten Reihe

$\text{Rh}_2\text{Cl}_6 + 4\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, welches durch wiederholtes Abdampfen und Umkrystallisiren des ersten Salzes entsteht, in gewogener Menge in einer Kugelhöhre zu Metall reducirt und letzteres auf dieselbe Weise in Leuchtgas geglüht.

0.3734 g Rhodiumsalz gaben 0.1114 g Rhodium = 29.83 pCt.; wie ich in der vorigen Mittheilung angegeben, hat die Differenz gegen die theoretische Menge 31.08 pCt. ihren Grund in einer geringen Beimengung des Salzes der ersten Reihe mit 26.22 pCt. Metallgehalt, dessen Existenz deutlich unter dem Mikroskop nachweisbar war. — Ich habe mich dabei wiederholt davon überzeugt, dass dieses Metall, verglichen mit dem aus dem Salze der ersten Reihe $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$, was die Absorptionsfähigkeit zu Wasserstoff anbelangt, weit hinter ihm steht, indem es anfangs so gut wie gar keine Temperaturerhöhung weder beim Ueberleiten von Wasserstoff noch auch nachher beim Zutritt von Luft zeigte. — In demselben Maasse scheint es sich auch schwieriger mit Kohlenstoff während des Glühens im Leuchtgase zu verbinden; die Veränderung geht hier weit langsamer vor sich, desgleichen ist die Volumvergrößerung eine geringere. — Im Uebrigen bleiben aber alle Erscheinungen dieselben, wie beim Metall aus dem anderen Salze. — Nach einer Stunde Glühen war das Metall dunkelgrau bis schwarz geworden, und glich ebenfalls fein aufgerollten Theeblättern, welche sehr locker aufeinander liegen; die Gewichtszunahme betrug 10.23 pCt. (auf 0.1114 g Metall 0.0114 g Kohlenstoff). — An der Luft erglühte es nicht, wie das Metall im ersten Versuche. — Nach noch einer halben Stunde Glühen betrug die Zunahme weitere 0.0036 g also 3.23 pCt., zusammen also in $1\frac{1}{2}$ Stunden = 13.46 pCt.

Merkwürdig war das Verhalten dieses mit Kohlenstoff beladenen Metalls beim darauffolgenden Erhitzen in einem Strome ungetrockneter Luft. Unter theilweisem Erglimmen verbrannte ein Theil des Kohlenstoffs, ohne dass aber ein solches Erglühen durch die ganze Masse zu beobachten war; auch änderte sich das Volum und die Farbe fast garnicht. Ob eine nicht unbeträchtliche Wasserbildung dabei auf Rechnung einer Absorption von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen als solche zu setzen sei, müssen weitere Versuche lehren. — Eine fernere Veränderung oder Verbrennung von Kohlenstoff konnte selbst nicht bei darauffolgendem Glühen in Sauerstoff constatirt werden. — Die Wägung zeigte in der That, dass der geringste Theil des Kohlenstoffs verbrannt war, es blieb noch immer eine Gewichtszunahme gegen die ursprüngliche Menge von 0.0125 g, welche, auf das angewandte Rhodium berechnet, 11.22 pCt. beträgt. Die Formel RhC verlangt 10.34 pCt. C. — Als darauf bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff übergeleitet wurde, so zeigte sich erst jetzt ein Erglimmen durch die ganze Masse, und war eine wirkliche Verbrennung durch dieselbe

beim Erwärmen genau sichtbar; doch blieb auch hier das rückständige Volumen des Metalls bedeutend grösser als das ursprüngliche, die Farbe dunkelgrau ohne metallischen Glanz und das Gewicht nach dem Erkalten fast genau dasjenige vor dem Versuche, nämlich 0.1108; den geringen Verlust von 0.0006 g kann ich nur durch einen in Folge einer merkwürdigen Bewegung entstandenen Verlust durch Heraus-schleudern erklären; als nämlich nach dem zweiten Glühen in Leuchtgas das erkaltete Kugelröhrchen vor dem Wägen in der Hand vorsichtig mit einem Tuche rund um die Kugel abgewischt wurde, entstand durch diese Erschütterung des Glases eine eigenthümliche heftige zum Theil wirbelnde, zum Theil die Theilchen unter einander abstossende Bewegung, in Folge deren die leichte, lockere Masse wie auseinandergestäubt erschien und Theilchen desselben weit in die beiden Röhrenenden geschleudert wurden. — Aehnliches beobachtete ich, wenn auch in geringerem Maasse, beim vorigen Versuche.

Das rückständige, höchst poröse Metall zeigte aber auch jetzt noch keine grössere Absorptionsfähigkeit zum Wasserstoff, als vor dem Versuch, sondern verhielt sich genau so, wie oben beschrieben.

Platinschwamm, aus chemisch reinem Platinsalmiak dargestellt, zeigt beim Glühen in Leuchtgas weder das Verhalten des Palladiums noch das des Rhodiums. — Erst nach langer Zeit merkt man eine Schwärzung des hellgrauen Schwammes an den äussersten Rändern, während die Mitte grau bleibt und auch keine Volumvermehrung eintritt. — 0.5875 g Pt nahmen nach circa 1 Stunde Glühen um 0.0133 g, entsprechend 2.26 pCt. zu; nach einer weiteren halben Stunde um fernere 0.0060 g, zusammen also um 3.28 pCt. — Die Formel PtC verlangt 5.7 pCt. C. An der Luft blieb es ohne Veränderung. Leitet man aber darauf unter Erhitzung einen Strom von Luft über das mit Kohlenstoff beladene Metall, so erfolgt eine vollkommene Verbrennung des Kohlenstoffs, welche man deutlich an dem Erglühen der Masse sieht; wenn der letzte glimmende Theil erlöscht ist, zeigt das Metall die unveränderte ursprüngliche Farbe und Form, und ebenso constantes Gewicht = 0.5875 g.

Es scheint demnach, dass das Platin den Kohlenstoff ebenso wie das Palladium durch blossen Contactwirkung aus dem Leuchtgase frei macht, denselben aber, ohne sich mit ihm, wie das Rhodium enger zu verbinden, einfach in seinen Poren abgelagert oder verdichtet, ohne dabei sein Volum im geringsten zu ändern ¹⁾.

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit beobachtete ich, dass das Verhalten von reinem Platinschwamm gegen Wasserstoff ein dem Palladium ganz ähnliches ist; lässt man es nach erfolgtem Erglühen in Wasserstoff erkalten, und bringt es dann mit der offenen Kugelröhre an die Luft, so erhitzt es sich genau so wie Palladium und Rhodium, indem sich unter Verbrennung des absorbirten Wasserstoffs eine reichliche Menge Wasser im oberen Theil der Kugel condensirt.

Ich glaube, dass das vorläufig an den drei genannten Metallen der Platingruppe im Obigen beschriebene Verhalten gegen Leuchtgas resp. Kohlenstoff nicht unwichtige Winke für die Technik des Platins in sich schliesst. Denn es erscheint darnach mehr als wahrscheinlich, dass eine Beimengung von Palladium und Rhodium in Geräthschaften aus Platin diese für die meisten Verwendungen ungeeignet macht; und in der That sind mir in meiner Praxis wiederholt Platintiegel und Schaaln vorgekommen, welche sich nach kurzem Gebrauche im Feuer blasig, rissig oder durchlöchert zeigten und deren Analyse beträchtliche Mengen 3—6 pCt. der übrigen metallischen Begleiter aufwiesen. — Geräthschaften aber, namentlich Tiegel aus reinem, von mir selbst geschiedenen Platin hielten und halten sich noch selbst beim häufigsten Gebrauch ausgezeichnet gut, ein Resultat, welches mit den oben mitgetheilten Beobachtungen übereinstimmt.

Genauerer über das Verhalten der genannten Platinmetalle, sowie ferner des Iridiums gegen Leuchtgas und Kohlenstoff überhaupt behalte ich einer späteren Mittheilung vor.

St. Petersburg, im März 1881.

165. O. R. Jackson: Ueber das Methylketol.

[Mittheilung aus dem Laboratorium d. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Baeyer habe ich die Untersuchung des Methylketols, dessen Synthese wir gemeinschaftlich veröffentlicht haben¹⁾, weiter fortgesetzt. Es hat sich dabei als wesentliches Resultat herausgestellt, dass das Methylketol eine secundäre Base und aller Wahrscheinlichkeit nach ein Homologes des Indols ist.

Methylketol.

Das Methylketol wurde im Wesentlichen nach der früher angegebenen Vorschrift dargestellt. Das Benzylmethylketon wird in die vierfache Menge mit Eis abgekühlter sehr stark rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen eingetragen, so dass keine Spur rother Dämpfe zu bemerken ist. Die Flüssigkeit wird darauf in Eiswasser gegossen, mit krystallisirter Soda neutralisirt, und das Oel mit Aether aufgenommen. Das nach dem Entfernen des Aethers gewonnene Gemisch von Nitroprodukten wird dann direkt mit Ammoniak und Zinkstaub behandelt. Hierbei tritt eine lebhafte Wärmeentwicklung ein, so dass man ohne äusseres Erwärmen vorsichtig umschütteln

¹⁾ Diese Berichte XIII, 187.