

führung der Analyse desselben darauf beschränkt, folgende Worte hinzuzufügen:

»Die Analyse beseitigt den Zweifel, dass man es hier mit einem basischen Salze zu thun gehabt hätte.«

Nach jener Zeit erinnere ich mich nicht, dass ich mich jemals weiter mit diesem Salze beschäftigt und noch weniger, dass ich mich über seine Natur für oder gegen die Ansicht des Hrn. Claus geäußert hätte.

Ich würde wohl die Worte des Hrn. Claus nicht weiter berücksichtigt haben, wenn es das erste Mal wäre, dass Hr. Claus darin seinen Gefallen findet, mich (ich weiss nicht mit welcher Kenntniss des Sachverhaltes) in eine Polemik zu verwickeln, die mir vollkommen fremd ist.

Palermo, den 16. Mai 1883.

256. Theodor Wilm: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Im Verlaufe einer Arbeit über analytische Bestimmung der Platinmetalle im Platinerz, wobei verschiedene Methoden in Anwendung kamen, bin ich auf einen eigenthümlichen Körper gestossen, dessen Charakter sowohl als chemische Natur mir bis jetzt, trotz zahlreicher Versuche noch nicht gelungen ist endgiltig festzustellen. Weit entfernt davon, schon jetzt die Frage zu entscheiden, ob die Berechtigung vorliege, diesen noch so unvollständig untersuchten Körper für die Verbindung eines neuen Elements anzusehen, erlaube ich mir dennoch schon jetzt eine kurze vorläufige Mittheilung der Umstände, unter welchen ich jenen Körper erhalten habe, sowie über sein Verhalten gegenüber einigen Reagentien zu machen, weil ich mir angesichts der durch die Sommerferien für längere Zeit unterbrochenen Arbeiten nur das Recht der eingehenden Untersuchung der fraglichen Verbindung vorbehalten möchte, ein Studium, welches um so mehr Zeit in Anspruch nehmen dürfte, als manche Eigenthümlichkeiten jenes Körpers, wie aus folgender kurzer Beschreibung zu ersehen, hie und da auf eine Analogie desselben mit den seltensten Elementen, wie Thorium, Titan, Tantal und Niobium deutet, wodurch wiederum eine eventuelle genauere Vergleichung mit jenen so schwer beschaffbaren Präparaten erheischt wird; andererseits aber bei der verhältnissmässig geringen Menge, in denen die unbekante Verbindung im Platinerz vorkommt, zur Gewinnung einer grösseren Portion derselben die Bearbeitung beträchtlicher Quantitäten des theuren und selbst bei uns immer

schwieriger zu habenden Platinerzes (zumal von derselben Fundstätte) nöthig ist.

Von verschiedenen zur möglichst exakten Trennung der Platinmetalle von allen anderen Beimengungen des Erzes angewandten Methoden, über welche ich demnächst zu berichten hoffe, habe ich genauer die Einwirkung von kohlen-saurem Baryt auf die Erzlösung untersucht, da es mir besonders darauf ankam, die störenden Verunreinigungen von Eisen, Kupfer, Blei vorweg zu entfernen, welche bekanntlich zum Theil mit in den Niederschlag der Platinmetalle durch Salmiak hineingehen und nach erfolgter Reduktion der Doppelsalze zu Metall sich nicht vollständig durch Ausziehen mit Säuren von den Platinmetallen trennen lassen.

Eine bestimmte abgemessene Menge des vom Osmium-Iridium durch Filtriren getrennte Erzlösung wurde mit einem Ueberschusse von geschlämmtem kohlen-sauren Baryt in der Kälte gefällt. — Es zeigte sich, dass nur in Bezug auf das Platin allein die Trennung von den unedlen Beimengungen auf diese Weise eine vollständige zu sein scheint, dass aber je nach der Temperatur und Dauer der Einwirkung des Barytsalzes wahrscheinlich verschieden grosse Antheile der übrigen Platinmetalle in den Barytniederschlag eingehen. — Nach quantitativem Auswaschen des Barytniederschlages wurde dieser in Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt und heiss wiederholt mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. — In dem so entstandenen Niederschlage finden sich ausser allem Kupfer und Spuren von Blei auch alle Platinmetalle, soweit sie durch kohlen-saures Baryum mit niedergeschlagen waren, also Palladium, Iridium, Rhodium und Ruthenium im Verein aber mit dem unbekanntem Körper, ein Umstand, der von vornherein gegen eine Analogie desselben mit einem der oben genannten seltenen Elemente spricht, da jene bekanntlich aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht fällbar sind.

Die von der noch Rhodium enthaltenden Flüssigkeit abfiltrirten Schwefelmetalle werden durch Wasserstoff reducirt, zuerst mit Salpetersäure, dann mit Königswasser erschöpft und der unlöslich bleibende schwarzgraue Rückstand nach Wöhler's Methode mit Chlornatrium gemengt im feuchten Chlorstrom aufgeschlossen. — Nach Entfernung der leichtlöslichen Doppelsalze aus der Schmelze bleibt ein hellgraues unlösliches Pulver zurück, welches der weiteren Einwirkung von $\text{NaCl} + \text{Cl}$ widersteht. Schmilzt man das Pulver mit einem Ueberschusse von reinem kohlen-sauren Natrium, so bleibt nach dem Auflösen der Schmelze in Wasser oder Salzsäure ein ziemlich schwerer schneeweisser mikroskopisch undeutlich krystallinischer Niederschlag, während vorher demselben beigemengtes Ruthenium und Eisen in Lösung gehen. — Aus diesem weissen höchst beständigen Körper, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach ein Oxyd vorstellt, ist es mir

noch nicht gelungen, eine lösliche Verbindung darzustellen, um deren Reaktionen mit solchen anderer bekannter Elemente zu vergleichen. — Die Gewinnung dieses Körpers aus dem Niederschlage durch Schwefelwasserstoff deutet auf ein Element mit metallischen Eigenschaften; welche Verbindungsform aber das eventuell entstandene Sulfid durch die spätere Einwirkung von Chlor und Chlornatrium angenommen, bleibt ungewiss. — Nur Dank der ausserordentlichen Beständigkeit und Indifferenz jenes weissen Pulvers, dessen Menge nicht 0.4 g überstieg, konnte ich zahlreiche Schmelzungen und andere Versuche damit anstellen, ohne sichtbar an Material zu verlieren, insofern ich immer wieder auf die einfachste Weise das ursprüngliche ziemlich schwere weisse Pulver zurückgewann. Weder durch Schmelzen mit einem grossen Ueberschuss von reiner Soda, oder Aetzkali noch mit saurem schwefelsauren Kalium scheint der fragliche Körper eine Umwandlung zu erfahren oder in eine lösliche Verbindung überzugehen; löst man die betreffenden Schmelzen in Wasser oder Salzsäure, so scheidet sich wieder das weisse Pulver unlöslich aus, vermuthlich in unveränderter Form; dieses wird weder von Ammoniak und Alkalien, noch durch Säuren, selbst Königswasser, gelöst oder angegriffen; nur heisse concentrirte Schwefelsäure giebt damit eine klare Lösung, allein der geringste Wasserzusatz genügt schon, um das weisse Pulver unlöslich daraus abzuschneiden; selbst durch Eingiessen der kalten sauren Lösung in viel kaltes Wasser unter Vermeidung von Erwärmung gelingt es nicht eine Lösung darzustellen, da augenblicklich das ursprüngliche unveränderte weisse Pulver, wie es scheint, quantitativ ausfällt. — In trockenem Zustande in Wasserstoffgas erhitzt, ändert sich das Gewicht nicht, nur die weisse Farbe geht nach und nach in eine graue über, ebenso beim blossen Glühen des Pulvers an der Luft. — Der so grau gewordene Körper behält dieselbe Färbung und constantes Gewicht selbst nach dem Glühen in Sauerstoff.

Auch in wässriger Fluorwasserstoffsäure löst sich diese Verbindung nicht; es geht aber eine Umwandlung des vorher beinahe amorphen Pulvers vor sich, indem daraus schöne glänzende durchsichtige mikroskopische Nadeln gebildet werden, welche aber in Wasser unlöslich sind und auch durch Abdampfen der überschüssigen Fluorwasserstoffsäure sich allmählich unter Graufärbung zu zersetzen scheinen. — Ein flüchtiges Fluorid — wie beim Tantal — scheint sich hierbei nicht zu bilden. — Behandelt man die graue undeutlich krystallinische Masse mit concentrirter Schwefelsäure und giesst die kalte Lösung in kaltes Wasser, so scheidet sich das ursprüngliche Pulver unverändert aus, welches aber wahrscheinlich in Folge organischer Beimengungen aus der in Kautschukflaschen aufbewahrten Fluorwasserstoffsäure als schmutzig bräunlichgrauer Niederschlag erscheint; es genügt aber ein blosses Umschmelzen mit Soda oder Kaliumbisulfat und Lösen der

Schmelze in Wasser oder Salzsäure, um das ursprüngliche Pulver in blendend weisser Farbe anscheinend quantitativ zurückzuerhalten.

Auch nach anhaltendem Digeriren dieses Körpers mit fluorwasserstoffsauerm Fluorkalium nebst Fluorwasserstoffsäure vermochte ich keine lösliche Doppelverbindung darzustellen; es schien sich nur ein geringer Theil unter Vergrösserung seines Volums zu einem unlöslichen undeutlich mikroskopisch krystallinischen Pulver umzuwandeln; aus diesem Gemenge liess sich selbst nach langem Erwärmen mit viel Wasser unter Zusatz von Salzsäure Nichts in Lösung bringen. — Durch Behandeln mit Schwefelsäure und Wasser und Umschmelzen mit So \ddot{d} a, wie oben angegeben, konnte ich wiederum die angewandte Substanz zurückgewinnen.

Die Phosphorsalzperle wird durch diesen Körper weder gefärbt noch getrübt, sondern bleibt in der Hitze wie in der Kälte klar und farblos.

St. Petersburg, im Mai 1883. Laboratorium der Kaiserlichen Ingenieur-Akademie.

257. E. Renouf: Ueber einige Derivate des Triphenylmethans.
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. K. Akad. d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 28. Mai.)

I. Paraleukanilin und Leukanilin.

Durch die von Otto Fischer (diese Berichte XV, 676) mitgetheilte Darstellungsweise des Paraleukanilins ist diese wichtige Verbindung leicht zugänglich geworden. Von dieser Leukoverbindung sowie auch vom gewöhnlichen Leukanilin (aus technischem Fuchsin) sind jedoch zur Zeit nur wenige Derivate bekannt geworden, so dass mich Hr. O. Fischer veranlasste, das Studium derselben wieder aufzunehmen.

Das Paraleukanilin wurde in derselben Weise dargestellt, wie von Fischer (l. c.) beschrieben ist. Dabei wurde jedoch die Beobachtung gemacht, dass bei der Darstellung desselben aus Paranitrobenzaldehyd mit Anilin neben dem Leukanilin noch eine andere Base in geringer Menge entsteht, welche sich von demselben durch die Leichtlöslichkeit ihres salzsauren Salzes trennen lässt. Fällt man nämlich das Filtrat vom salzsauren Leukanilin aus dem rohen Condensationsprodukt mit Ammoniak, so erhält man kleine Quantitäten einer neuen Base, welche weder mit Salzsäure, noch Schwefel- oder Oxalsäure schwerlösliche Salze bildet.