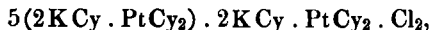


206. Th. Wilm: Ueber Haloïdadditionsproducte von Kaliumplatinicyanür.

(Eingegangen am 16. April.)

Ueber die Verbindungen, welche Knop¹⁾ unter dem Namen Sesquicyanüre des Platins beschrieben hat, und über welche auch andere Chemiker, zum Theil mit Annahme derselben von Knop für die neuen Körper gegebenen Formeln, z. B. $2\text{K Cy Pt Cy}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, vielfach gearbeitet haben²⁾, scheint bis heute die Frage unentschieden, welcher Classe von Körpern man sie eigentlich zuschreiben soll. — Die meisten Lehrbücher haben die Ansicht von Knop u. A. bis jetzt beibehalten, indem sie die Producte der Einwirkung von Haloïden auf Kaliumplatinicyanür, wie Knop zuerst gefunden, ebenfalls als Sesquicyanüre oder als Cyanide abhandeln, während schon seit 1860 der Engländer Hadow³⁾ nachgewiesen hatte, dass die sogenannten Platinicyanidsalze ein Haloïd, Chlor oder Brom, enthalten, und dass sie aufzufassen seien als eine Doppelverbindung von dem von ihm »Perchlorid« genannten Additionsproduct von 2 Atomen Chlor (oder Brom) an ein Molekül Gmelin'sches Salz, nämlich von $2\text{K Cy} \cdot \text{Pt Cy}_2 \cdot \text{Cl}_2$ mit weiteren 5 Molekülen Kaliumplatinicyanür. — Darnach wäre die Formel nach Hadow:



und geschähe die Bildung der früher irrthümlich für Cyanide angesehenen Salze nach der Gleichung:



Hadow hat weiter gezeigt, dass die sogenannten Cyanidsalze durch Behandeln mit Alkalien leicht wieder in Cyanürverbindungen übergehen und zwar durch einfachen Verlust von Haloïd, dass aber bei dieser Reaction kein Cyan abgespalten werde, da sonst in der Flüssigkeit nachher Cyankalium oder cyansaures Kalium nachzuweisen sein müsse, was aber nicht der Fall ist.

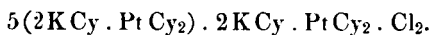
Leider ist mir die Originalabhandlung Hadow's nicht zugänglich gewesen und entnehme ich die Resultate seiner Arbeit nur dem Referat der Jahresberichte vom Jahre 1860, 227. — Nach diesem Bericht scheint die directe Darstellung sowie die unmittelbare Analyse der von Hadow zuerst Platinidcyanüre genannten Salze von dem Autor nicht ausgeführt und das von ihm dann Chloroplatinocyankalium be-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 43, 112.

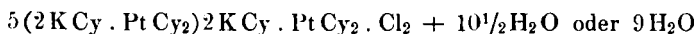
²⁾ Weselsky, Jahresbericht 1856, 440, nennt die neuen Verbindungen »Cyanide.«

³⁾ Hadow, Jahresbericht 1860, 227.

nannte kupferrothe Salz wahrscheinlich nur aus gewöhnlichem Gmelin'schem Salz (oder wie Hadow es nennt Platinocyankalium) durch Vermischen seiner concentrirten Lösung mit einer solchen von Perchloroplatinocyankalium gewonnen worden zu sein. Letzteres ist das farblose Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Gmelin'sches Salz, und auf Grund dieser Beobachtung der Bildungsweise hat Hadow das Salz als eine Doppelverbindung beider Körper angesprochen, was folgende Formel symbolisch ausdrücken soll:



Die Zusammensetzung des Salzes auf directem, analytischen Wege zu bestimmen, namentlich was die Chlorbestimmung anbelangt, scheint Hadow nicht geglückt zu sein; die directe Bestimmung des Chlors ergab unzuverlässige Resultate, wie es im Jahresbericht für 1860 heisst. Auf indirectem Wege bestimmte Hadow die Menge Chlor durch Titiren mit übermangansaurem Kalium in salzsaurer Lösung, welche nöthig ist, um einerseits eine gewogene Menge gewöhnlichen Kaliumplatinocyanürs oder Gmelin'schen Salzes, andererseits eine solche vom neuen Salze, dem Chloroplatinocyankalium Hadow's, in das letzte Product der Einwirkung von Chlor, nämlich in das Perchloroplatinocyankalium, $2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 \cdot \text{Cl}_2$, umzuwandeln. Er fand dabei, dass das Platinocyankalium auf 6 Atome Platin 6 Atome Chlor aufnehme, während das Chloroplatinocyankalium unter denselben Umständen auf 6 Atome Platin nur 5 Atome Chlor brauche. Auf Grund dieser Bestimmungen allein scheint Hadow die Formel



abgeleitet zu haben.

Gelegentlich meiner Arbeiten mit Platinmetallen habe ich in letzter Zeit wiederholt mit den schön krystallisirenden Platincyandoppelsalzen, namentlich mit dem sogenannten Gmelin'schen Salz zu thun gehabt und u. A. die Beobachtung gemacht, dass unter gewissen Umständen, deren Feststellung mir aber vorläufig nicht gelungen ist, durch Einwirkung von Salzsäure allein, bei gewöhnlicher Temperatur, auf Kaliumplatinocyanür eine schön krystallisirende, dem Aeusseren nach von den Knop'schen Salzen nicht zu unterscheidende Verbindung entsteht. Zum Vergleich habe ich dann die Producte der Einwirkung von Chlor und Brom auf dasselbe Salz dargestellt und studirt, und erlaube mir die hierauf bezüglichen Beobachtungen mitzutheilen.

Sowohl Salzsäure allein als besonders Chlor und Brom — Jod scheint direct keine Verbindung einzugehen — vereinigen sich so leicht bei gewöhnlicher Temperatur mit Kaliumplatinocyanür, dass die Darstellung der Additionsproducte eine der leichtesten Aufgaben ist. Nur in Betreff der Reingewinnung des Productes mit Salzsäure, der Trennung von Chlorkalium, mit welchem jenes beinahe gleiche Löslichkeit

zeigt, sowie von eigenthümlichen, bald in geringerem, bald in bedeutenderem Maasse auftretenden Zersetzungsproducten in Folge weiterer Einwirkung der Salzsäure, kann von einer Schwierigkeit die Rede sein, zumal wenn die Darstellung grösserer Mengen erwünscht ist. Es kommt dabei noch ein weiteres Moment hinzu, der Umstand nämlich, dass es nicht gleichgültig scheint, aus welchem Material respective von welcher Darstellungsart herrührend man das Kaliumplatincyanür verwendet; thatsächlich habe ich aus frisch dargestellten, noch Cyankalium enthaltenden Lösungen von Gmelinsalz auf leichtere Weise und mehr von der salzsauren Verbindung gewinnen können, als aus fertig gereinigtem, vor längerer Zeit dargestelltem Kaliumplatincyanür. — Es ist überhaupt schwer die Bedingungen zu treffen, unter denen die salzsaure Verbindung in grösserer Menge entsteht, und namentlich die weitere Zersetzung, wahrscheinlich zu Platincyanür, während des Eindampfens zu verhüten. — In dieser Beziehung lassen die erhaltenen Resultate viel zu wünschen übrig, wie denn auch die Erklärung der Bildung eines der Chlor- und Bromverbindung ganz analogen Additionsproductes von Salzsäure zum Kaliumplatincyanür vorläufig unstatthaft erscheint, so lange nicht eingehendere Studien über die Vorgänge bei der Bildung dieses Körpers klarere Einsicht in die Reaction gewähren. Ueber eine Menge darüber von mir angestellter Versuche und Beobachtungen, welche ich bezüglich der Bildung der Salzsäureverbindung aus verschiedenen Präparaten von Gmelinsalz gemacht, unterlasse ich es an dieser Stelle zu berichten, da es zu weit führen würde. Ich bemerke nur, dass auch dieser Umstand im Verein mit dem oft so verschiedenartigen Habitus des aus verschiedenen Platinpräparaten gewonnenen Kaliumplatincyanürs mich nicht selten in der Ansicht befestigte, es mögen wirklich verschiedene Salze letzterer Art existiren.

Zur Darstellung der salzsauren Verbindung verfährt man folgendermaassen. Eine aus irgend einem Platinpräparat (in den meisten Fällen habe ich Chlorplatinkalium, $2\text{KCl}\cdot\text{PtCl}_4$ oder Platinchlorür genommen) mit einem Ueberschuss von chemisch reinem Cyankalium frisch bereitete Lösung von Gmelin'schem Salze wird in concentrirtem, kaum warmem Zustande mit reiner Salzsäure schwach angesäuert und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Sehr bald bilden sich in der beinahe farblosen Lösung ausserordentlich feine, wie ein Spinnengewebe ineinander verfilzte Krystallnadeln von herrlichem rothem Kupferglanz. Bei längerem Stehen nimmt ihre Menge noch zu, und bald vermengen sich mit denselben auch Krystalle von Chlorkalium und andere gelb und verschiedenartig gefärbte Körper, die wahrscheinlich nur aus gelb gefärbtem Gmelinsalz bestehen. Man saugt am besten die feinen kupferglänzenden Nadeln ab, reinigt sie durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus wenig kaltem Wasser und wäscht sie endlich mit

Alkohol, worin sie sehr schwer löslich sind, aus. Doch ist die Menge der so gewonnenen neuen Verbindung immer eine verhältnissmässig geringe, aus Gründen, die mir vorläufig unbekannt sind. Ebenso ist die Reindarstellung nicht so einfach, und oft erschwert eine Beimengung eines gelblich weissen, amorphen Niederschlages dieselbe noch mehr. Dieser amorphe Niederschlag bildet sich oft in grösserer Menge; wahrscheinlich stellt er ein Hydrat von Platincyanür dar und ist in diesem Zustande, wie es scheint, noch nicht untersucht und analysirt worden; in allen Lehrbüchern findet man hauptsächlich nur von einem auf trockenem Wege erhaltenen Platincyanür Angaben, über das schleimig amorphe aber wird nur gesagt, dass es meist Alkali zurückhält, sonst aber werden keine weiteren Eigenschaften desselben erwähnt. Beim Abdampfen der Mutterlaugen von der salzsauren Verbindung bildet sich mehr von diesem Körper; gleichzeitig gelingt es unter gewissen Umständen noch weitere Mengen der kupferglänzenden Krystalle zu gewinnen, deren Reindarstellung aber dann um so schwieriger wird, als sich mehr von jenen Zersetzungsproducten beimengen. Auch bei der Bildung des Chlor- und Bromproductes entsteht jener amorphe Niederschlag oftmals; er besitzt die Eigenthümlichkeit, stets durchs Filter zu gehen, sowie das Auswaschen mit Wasser beginnt; unter dem Mikroskop betrachtet, bildet er amorphe, gelblichweisse, im dunklen Felde bläulich fluorescirende Flocken, welche häufig wie spinnengewebartige Kryställchen erscheinen. Eine grössere Menge Wasser löst ihn ganz auf, doch kann aus der Lösung durch Concentriren nichts Krystallinisches erhalten werden, nach dem Abdampfen zur Trockne hinterbleibt ein amorpher, zäher, verschieden gefärbter Rückstand. Wegen dieser unangenehmen, die Darstellung erschwerenden Verhältnisse, habe ich es vorläufig unterlassen, eine Analyse des Körpers auszuführen.

Unter dem Mikroskop lässt sich die allmähliche Entstehung der schönen, kupferrothglänzenden Kryställchen sehr gut verfolgen, gleichgültig, ob man frisch dargestelltes Gmelinsalz oder solches von früheren Darstellungen, also reines nimmt. Nur bildet sich aus letzterem viel schwerer und wie es scheint weniger davon. Ich brauche kaum zu bemerken, dass zu allen Versuchen selbstverständlich nur reine Salzsäure angewandt wurde, welche mit reinem Jodkalium und Stärkekleister keine Spur von Blaufärbung gab.

Ueber das Aussehen und die Eigenschaften der salzsauren Verbindung werde ich nach der Beschreibung der nun folgenden Producte der Einwirkung von Chlor und Brom auf Kaliumplatincyanür berichten, weil alle diese Körper ein so ausserordentlich gleiches Aussehen und fast identische Eigenschaften besitzen, dass die Schilderung derselben für alle auf ein Mal gilt. Die Gewinnung der Additionsproducte von Chlor und Brom zum Gmelin'schen Salze ist so einfach und stellt daneben eine so hübsche, auffallende Erscheinung dar, dass sich die-

selbe wirklich als effectvoller Vorlesungsversuch empfiehlt. Denn erstens hat man es hier mit der Bildung eines, wie in Graham-Otto's Lehrbuch richtig gesagt ist, der schönsten Salze, welche die Chemie aufzuweisen hat, zu thun, und zweitens mit der seltenen Erscheinung, dass man auf die denkbar einfachste Weise, ohne alles Erwärmen und sonstige Operationen, aus einer farblosen Lösung durch einfaches Ueberblasen von Chlor oder Bromgas unter Umrühren sogleich ein in prachtvолlem, metallisch rothem Kupferglanz erscheinendes, intensiv gefärbtes, krystallinisches Salz ausscheidet. Auf diese Weise erfolgt die Bildung beider Verbindungen, wenn man eine recht concentrirte Lösung von Gmelin'schem Salze anwendet.

Da, wie später gezeigt wird, jedes dieser Additionsproducte sein Haloid oder die Salzsäure ausnehmend leicht bei Gegenwart von Alkali verliert und wieder in Kaliumplatincyanür übergeht, so muss man, im Falle man eine frisch dargestellte, noch Cyankalium oder kohlenaures Kali enthaltende Lösung hat, diese erst mit Salzsäure resp. mit Bromwasserstoffsäure ansäuern, bevor man Chlor oder Brom in irgend einer Weise darauf wirken lässt. Hat man verdünntere Lösungen und leitet Chlor durch, so muss man sich hüten, die Chlorirung — ebenso die Bromirung — nicht zu weit schreiten zu lassen, da sonst das Perchlorproduct entsteht, nämlich $2KCy \cdot PtCy_2 \cdot Cl_2$ (oder Br_2), welches farblos ist. Man beobachtet zu dem Zwecke am besten den Vorgang, indem man von Zeit zu Zeit mit dem Chloriren oder Bromiren einhält und einen mässig concentrirten Tropfen unter dem Mikroskop krystallisiren lässt; so lange man nach Ausscheidung der schönen, kupferglänzenden Kryställchen noch diesen sich beimengende farblose, fluorescirende Nadeln vom Gmelin'schen Salze erkennt, ist die Einwirkung von Chlor oder Brom fortzusetzen. Doch kann die Darstellung dieser Salze in verschiedener Weise modificirt werden; man kann z. B. in einem Falle überchloriren resp. bromiren und dann zu einer solchen Lösung soviel von krystallisirtem Kaliumplatincyanür oder einer Lösung davon geben, dass nach einigem Umrühren wiederum nur die rothen, kupferglänzenden Krystalle entstehen, was oft von einem vollständigen Erstarren der Flüssigkeit zu einem rothen Krystallbrei begleitet ist; oder man lässt Chlor oder Brom auf eine alkalische Lösung, also von frisch dargestelltem Gmelinsalz einwirken und säuert später mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure an; in allen Fällen scheiden sich die schönen Krystalle leicht aus; durch Eindampfen (und eventuelles nochmaliges Behandeln mit Chlor oder Brom) der Mutterlaugen erhält man noch mehr von den betreffenden Verbindungen.

Die Chlor- und Bromverbindung habe ich anfangs immer so dargestellt, dass eine Lösung von Kaliumplatincyanür, entweder gleich nach dem Kochen des Platinpräparats mit Cyankalium, also in noch ungereinigtem Zustande, oder aber eines der nach verschiedenen Me-

thoden gewonnenen Producte (über welche ich in der vorhergehenden Mittheilung berichtete) mit Salzsäure oder mit Bromwasserstoffsäure schwach angesäuert wurde, worauf dann erst in gewöhnlicher Temperatur entweder Chlor durchgeleitet oder über die in einer Schale befindliche concentrirte Lösung Chlorgas aus starkem Chlorwasser resp. Bromdämpfe übergeblasen wurden. Die Absorption geschieht momentan. Wenn das meiste Salz in die kupferrothe Verbindung übergegangen ist, wird die Flüssigkeit gewöhnlich schwach gelblich, bei Brom stärker gelb. Durch Abdampfen entstehen oft die oben genannten Zersetzungsproducte. Das Chlorproduct ist etwas schwerer in Wasser löslich als die Bromverbindung. Je schneller man das ausgeschiedene Salz von der Mutterlauge absaugt, um so leichter gelingt die Reindarstellung; später stören die Beimengungen von Chlor- oder Bromkalium, sowie der schleimige, amorphe Körper. Aus solchen schwer zu verarbeitenden Mutterlaugen habe ich gewöhnlich das Platin in Form von schwerlöslichem Kupferplatincyänür durch Fällung mit schwefelsaurem Kupfer wieder gewonnen und aus jenem durch Kochen mit Kalihydrat abermals das Gmelin'sche Salz hergestellt.

Einen störenden Umstand während des Umkrystallisirens bildet die ausserordentlich starke Fähigkeit beider Salze zu effloresciren, und kann man dadurch häufig zu bedeutendem Substanzverlust kommen. Grosse Krystalle gelingt es schon zum Theil deswegen sehr schwer darzustellen; je reiner die Salze von Beimengungen sind, desto schwieriger und langsamer krystallisiren sie aus. Nur in einem Fall glückte es mir, die Bromverbindung aus einer schon mit vielen Zersetzungsproducten, namentlich dem amorphen Körper, verunreinigten Mutterlauge nach langem Stehenlassen in mehr als zolllangen, dicken, vierseitigen, schiefabgeschnittenen Säulen von herrlichem Kupferglanz zu erhalten. Die meisten Präparate meiner Salze stellen durchweg schön glänzende, feinere oder gröbere Nadeln dar, deren Grösse oft einen Centimeter erreicht.

Später habe ich beide Additionsproducte direct aus reinem, neutral reagirendem Kaliumplatincyänür, ohne Zusatz der Säuren, durch ähnliche Einwirkung von Chlor oder Brom bereitet; im Aussehen unterscheiden sich diese Producte absolut nicht von denen, welche bei Gegenwart von Chlorwasserstoff resp. Bromwasserstoff gewonnen waren; scheinbare Unterschiede im Habitus und der Farbe lassen sich wohl nur auf verschiedene Grösse der Krystalle, dichtere Ausscheidung u. s. w. zurückführen. Dennoch glaube ich eine geringe Verschiedenheit der Körper, wenigstens was die Bromverbindung anbelangt, annehmen zu müssen, da das Product mit Brom und Bromwasserstoff dargestellt, in wasserfreiem Zustande bei 120° C. dunkelgrünbraun, jenes aber, welches nur mit Brom allein, ohne Bromwasserstoff er-

halten wird, unter gleichen Verhältnissen hellgelblich ist. Die chemische Zusammensetzung ist in beiden Fällen dieselbe.

Was nun das äussere Ansehen und die Eigenschaften aller drei beschriebenen Additionsproducte betrifft, so kann ich der in den Lehrbüchern für das sogenannte Kaliumplatinosequicyanür oder Knopsches Salz gegebenen Beschreibung kaum etwas hinzufügen. Alle drei Körper bilden feine, prismenförmige Nadeln mit ausgezeichnetem, kupferrothem Metallglanze, der namentlich unter dem Mikroskop im dunklen Felde besonders schön auftritt, und dank welchem man sehr leicht die kleinsten Spuren der Salze unter anderen farblosen oder gefärbten Krystallen erkennen kann. Je nach der Feinheit und der Lage zum ein- oder auffallenden Lichte zeigen sie mitunter ausser einem rothen einen gelbrothen bis messinggelben Schimmer. Die Krystalle sind durchscheinend und ihre eigentliche Farbe ein schwer zu beschreibendes grünliches Rothbraun; am allerfeinsten scheiden sich die Nadeln der salzsauren Verbindung aus; während ihrer Bildung zeigen sie, unter dem Mikroskop betrachtet, oft eigenthümlich haarfein geschwungene und mannichfach gebogene einzelne Fäden, die am ehesten feinen Härchen zu vergleichen sind; später, wenn sie dicker werden, kreuzen sich die meist einzeln und schön an beiden Enden ausgebildeten Nadeln zu hübschen Gruppen und Haufen. Den schönsten und reinsten Metallglanz scheinen mir die Krystalle der salzsauren Verbindung zu besitzen; dagegen gelingt es, die des Bromadditionsproducts in grösseren Individuen zu erhalten. Letzteres ist auch am dunkelsten gefärbt, jedoch bleibt die Unterscheidung, wenn die Krystalle aller drei Salze ziemlich gleiche Grösse haben, selbst für den Kenner unmöglich.

Alle drei Salze lösen sich in Wasser zu einer farblosen Lösung auf; die der Bromverbindung hat meist einen Stich in's Gelbe. Aus reiner, wässriger Lösung krystallisiren die Salze weit schwerer als aus solcher mit anderen Beimengungen, und dann in fest an der Schalenwand haftenden, krystallinischen Schichten, in der Mitte aber in fächerförmig gruppirten Nadeln; die Bromverbindung scheidet sich oft, ausser in einzelnen dicken Krystallen, in pfeil- oder fächerförmig sich ausbreitenden Nadeln aus, die in dünner Schicht deutlich grünlichbraun durchscheinen.

Ihr Krystallwasser verlieren alle drei Salze gegen 120° C.; dabei ändert sich meist die Farbe aus kupferroth in dunkel blaugrün, doch bleibt stets die Krystallgestalt dieselbe. Nur die Bromverbindung, welche ohne Zusatz von Bromwasserstoffsäure dargestellt ist, wird beim Trocknen auf 120° C. weisslich oder graugelb; jedoch habe ich dieselbe Erscheinung auch bei einigen Präparaten, welche mit Bromwasserstoff und Brom erhalten waren, beobachtet. An der Luft sind alle wasserhaltigen Verbindungen vollkommen beständig und verwittern nicht.

Wie beim Gmelin'schen Salz lässt sich auch an sämtlichen Additionsproducten, wenn sie wasserfrei sind, ihr ausgezeichnetes Vermögen, wiederum Wasser aus der Umgebung aufzunehmen, constatiren. Es gelingt auch in diesen Fällen sehr gut, die Krystallwasserbestimmung auf umgekehrte Weise, d. h. durch Wiederwässerung der vorher wasserfrei gewogenen Verbindung auszuführen. Dabei bietet namentlich die hellgelbliche wasserfreie Bromverbindung, wenn man sie nach dem Wägen bei gewöhnlicher Temperatur über etwas Wasser mehrere Stunden unter einer Glocke bedeckt stehen lässt, die interessante Erscheinung, dass die opaken, gelblichweissen Krystalle sehr bald von den äussersten Enden aus und allmählich zur Mitte fortschreitend wieder die ursprüngliche kupferrothe Farbe annehmen. Ganz ebenso werden die wasserfreien, dunkel grünbraunen Verbindungen mit Salzsäure und Chlor, unter Aufnahme genau der theoretischen Menge Krystallwassers, wieder heller und metallisch kupferroth glänzend, wiewohl alle auf solche Art wieder gewässerten Präparate niemals den intensiven Glanz und genau die Färbung annehmen, welche den aus den Lösungen krystallisirten Salzen ursprünglich eigen ist.

Eine der wichtigsten Eigenschaften der drei Salze ist die ausnehmende Leichtigkeit, mit der sie ihr Haloïd oder die Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur an Alkalien oder kohlen saure Alkalien abgeben, indem sie dabei alle rückwärts in Kaliumplatinocyanür verwandelt werden. Auch wird Jod mit Leichtigkeit aus Jodkalium von ihnen freigemacht.

Ich komme hiermit auf die Analyse obiger Verbindungen zu sprechen; dieselbe hat mir bedeutend viel Zeit gekostet, da ich sämtliche Bestandtheile möglichst direct bestimmen wollte, was gerade für die Bestimmung der Haloïde neben Cyan bekanntlich zu den wenigsten leichten analytischen Arbeiten gehört. Zudem war ich anfangs im Zweifel, ob nicht möglicherweise ein Theil des Haloïdes enger gebunden sei, und habe darum verschiedene Methoden der Analyse eingeschlagen, wobei die Hauptschwierigkeit in der vollkommenen Zerstörung der so beständigen Cyangruppe ohne Verlust an Haloïd bestand. Nach wiederholten Versuchen in diesem Sinne hatte ich mich schliesslich überzeugt, dass in der That alles Haloïd ganz lose gebunden sei, und dass man die Bestimmung desselben in allen drei Fällen am einfachsten und genauesten durch Titriren mit unterschwefligsaurem Natrium ausführt.

In Kurzem erlaube ich mir, die von mir befolgten analytischen Methoden zu beschreiben.

Die Krystallwasserbestimmung geschah wie gewöhnlich durch Trocknen bei 120° oder umgekehrt durch Wiederwässern einer vorher getrockneten und gewogenen Menge Substanz.

Die Metall- und Kaliumbestimmung wurde meistentheils mit ein und derselben Quantität Substanz ausgeführt, indem letztere in einem Porcellantiegel mit wenig chemisch reiner, concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit vorsichtig zur Trockne gedampft wurde. Der trockne Rückstand wird unter Zusatz von ein paar Körnchen kohlen-sauren Ammons geglüht, darauf das schwefelsaure Kalium mit Wasser extrahirt und das Platin gewogen. Das Kalium wurde als schwefel-saures Salz bestimmt.

Die Bestimmung des Cyans in Form von Kohlensäure habe ich auf zweierlei Weise ausgeführt; entweder durch Oxydation der gewogenen Substanz mit Chromsäure und reiner Schwefelsäure oder durch Verbrennen, wie ich gleich zeigen werde, mit Platinschwamm im Sauerstoffstrom. Die Oxydation mit Chromsäure geschieht genau nach dem Verfahren der Kohlenstoffbestimmung im Stahl oder Guss-eisen (vergl. Fresenius quantit. Anal. neueste Auflage). Für den Fall einer Verflüchtigung von Chlor- oder Bromwasserstoff liess ich das aus dem Kolben und durch den umgekehrten Kühler abgesaugte Gas erst zur Beobachtung des Ganges der Reaction durch ein kleines, mit einem Quecksilbertropfen versehenes U-förmiges Röhrchen und darauf durch ein solches grösseres mit Bimssteinstückchen gehen, welche mit Silberlösung getränkt waren. Dann wurde das Gas getrocknet und im Natronkalkrohr absorbirt. Es ist bemerkenswerth, dass die grösste Menge des Haloïds als Wasserstoffsäure auftritt und nur gegen Ende der Operation muss freies Chlor oder Brom kommen, weil der die grösste Zeit vollkommen blank und leichtbeweglich gebliebene Queck-silbertropfen erst gegen Ende stark anläuft und schliesslich teigförmig und formlos wird.

Bei der Oxydation der salzsauren Verbindung auf angegebene Weise schien kein Chlor aufgetreten und das Platin in Form von octaëdrisch krystallisirtem Chlorplatinkalium in der Chromsäuremischung geblieben zu sein.

Bei weitem die meisten Schwierigkeiten boten die Bestimmungen des Chlors und Broms. Versuche, die Substanz mit verdünnter Schwefel-säure zu erwärmen und das entwickelte saure Gas zu absorbiren, scheiterten an dem Umstande, dass auch ein Theil Cyanwasserstoff-säure frei wird und sich bei der späteren Fällung des Haloïds mit Silberlösung Cyansilber dem Niederschlage beimengt. — Ein noch un-günstigeres Resultat ergaben alle Zersetzungen in hoher Temperatur mit Kalk oder Soda, nach Art der Chlorbestimmungen in organischen Verbindungen. Dank der ausgezeichneten Beständigkeit der Cyanüre wird selbst bei vollkommen freiem Luftzutritt lange nicht alles Cyan durch Glühen mit Aetzkalk oder Soda zerstört, so dass oft bei der nachherigen Lösung der geglühten Masse in reiner Salpetersäure beträchtliche Mengen von Blausäure am Geruch zu erkennen waren und

in Folge dessen die Resultate für den Haloidgehalt um ganz unerwartet grosse Differenzen schwankten. Selbst ein Glühen mit Aetzkalk im Sauerstoffstrom ergab ein viel zu hohes Resultat; es hatte sich auch hierbei wahrscheinlich nicht alles Cyan in Kohlensäure umgewandelt.

Endlich versuchte ich auch die sonst für sehr schwer zersetzbare organische Verbindungen vortrefflich geeignete Carius'sche Methode des Erhitzens der Substanz im zugeschmolzenen Rohre mit salpetersaurem Silber und stärkster Salpetersäure von 1.50 specifischen Gewichts. Die Zersetzung war eine höchst unvollständige.

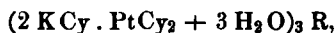
Als mir aber dann die verhältnissmässig besten Analysen die Gewissheit gaben, dass nach vollständigem Verbrennen des Cyans keinesfalls mehr Haloïd in der Substanz vorhanden sein könne, als es schon die procentischen Zahlen aller vorher bestimmten Bestandtheile, sowie die vorläufig erhaltenen Zahlenwerthe, welche durch Titriren festgestellt waren, für die wahrscheinlichste Formel erwarten liessen, bin ich in der Folge durch einfaches Titriren mit unterschwefligsaurem Natron zur schnellsten und genauesten Methode der Bestimmung der wichtigsten Bestandtheile, nämlich der Salzsäure, des Chlors und des Broms gekommen. Eine endgültige Bestätigung der Richtigkeit jener Methode ergab schliesslich eine noch directere Bestimmung beinahe aller Bestandtheile nach einem sehr einfachen Verfahren, welches ich mir zu dem Zwecke ausgesucht, um womöglich in einer Operation, mit ein und derselben Menge Substanz und unter Wiedergewinnung des kostbaren Metalls alle Bestandtheile zu bestimmen.

Eine grosse Schwierigkeit nämlich bildet die Eigenschaft dieser Salze, bei ihrer oft spinnengewebartig voluminösen Gruppierung und ihrem überaus leichten Anhaften an alle Gefässwände sich schwierig ohne Verlust mit einem anderen trockenen Körper, mit dem sie verbrannt werden sollen, mischen zu lassen. Da die Salze ausserdem leicht und beinahe unzersetzt schmelzen, so lag die Möglichkeit nahe, dass das Salz für sich unvollständig verbrennen könnte, falls die gebildete obere Schicht von kohlenurem Kalium darunter liegende, noch unzersetzte Substanz vor der Verbrennung schützte. Zur Vergrösserung der Oberfläche musste demnach ein anderer Körper gewählt werden. Ich habe dazu reinen, vorher in Sauerstoff ausgeglühten Platinschwamm genommen, wodurch ich ausser einem höchst porösen, die Gase condensirenden Körper noch den Vortheil hatte, das zurückbleibende Metall aus der Substanz quantitativ wieder zu gewinnen. Eine gewogene Menge dieses Platinschwammes wurde in zwei Porcellannachen vertheilt; darauf wog ich die zu verbrennende Substanz ab. löste sie in möglichst wenig Wasser und tränkte mit der Lösung den Platinschwamm unter abwechselndem Trocknen desselben so lange, bis sämtliche Substanz in Lösung vom Schwamm aufgesaugt war, sich

also in der denkbar feinstvertheilten Mischung befand. Nach vollkommenem Austrocknen des Platinschwammes wurden beide Porcellannachen in eine kurze Verbrennungsröhre geschoben, an deren eines Ende zuerst ein Chlorcalciumrohr und an dieses das gewogene Natronkalkrohr befestigt war. Durch das andere Ende des Rohres wurde ein langsamer Strom gereinigten, trockenen Sauerstoffgases geführt, in welchem die Verbrennung der Substanz im Platinschwamm geschah. Nach vollendeter Operation wägt man die Kohlensäure im Natronkalkrohr, laugt dann den Platinschwamm mit Wasser aus, trocknet ihn und wägt die zugekommene Menge Platin aus der Substanz. Im wässrigen Auszuge hat man alles Chlor oder Brom als Kaliumsalz, und alles andere Kalium in Form von Aetzkali. Man säuert mit reiner Schwefelsäure an (wobei keine Spur von Kohlensäurebläschen auftritt) und fällt mit Silberlösung. Aus dem Filtrat von Chlor- oder Bromsilber scheidet man das überschüssige Silber mit Schwefelwasserstoff aus, filtrirt vom Schwefelsilber, und dampft das Filtrat im gewogenen Platinschälchen zur Trockne ein. Man hat somit alle vier Bestandtheile in einer Portion Substanz bestimmt; auch stimmten die mit der Chlorverbindung nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate ganz gut mit den früheren überein, die nach einer der angegebenen Methoden erhalten waren, allein für die Bromverbindung scheint dieses Verfahren weniger in dem vollen Maasse anwendbar zu sein, wenigstens nicht was den Brom- und Kaliumgehalt anbelangt; die Resultate dafür fielen zu niedrig aus, offenbar in Folge der theilweisen Flüchtigkeit des Bromkaliums in der hohen Temperatur des Verbrennungsofens. Metall und Kohlenstoffgehalt aber ergaben befriedigende Zahlen. Vielleicht liesse sich mit wenigen Umänderungen und Vorsichtsmaassregeln auch dieser Verlust an Bromkalium vermeiden, oder wenigstens als flüchtiges Product in Wasser auffangen. Weitere Versuche, welche ich mit ähnlichen Verbindungen anzustellen gedenke, werden die Brauchbarkeit dieser compendiöseren Methode auch in dieser Beziehung hoffentlich bestätigen.

Der Raumersparniss wegen gebe ich hier das Mittel aus zahlreichen Analysen. Es berechnet sich daraus eine Formel, welche bis auf den Krystallwassergehalt mit der von Hadow aufgestellten übereinstimmt. Es versteht sich von selbst, dass bei der geringen Differenz von einem Wasserstoffatom, welches die Salzsäureverbindung im Vergleich zur Chlorverbindung mehr enthält, der Unterschied bei dem hohen Molekulargewicht durch die Analyse nicht nachweisbar ist; die procentischen Gehalte der einzelnen Bestandtheile beider Verbindungen sind beinahe gleich.

Die einfachste Formel ist:



wo R entweder das an Kaliumplatincyänür hinzuaddirte Haloïd oder Salzsäure ist.

Das Mittel aus den Bestimmungen ist für die Salzsäureverbindung:

Berechnet für die Formel (2KCy . PtCy ₂ + 3H ₂ O) ₃ . HCl		Gefunden
Pt	44.01	43.50 pCt.
HCl	2.67	2.71 »
K	17.76	17.89 »
CN	23.46	24.49 »
H ₂ O	12.18	11.75 »

Das Mittel aus den Analysen des Chloradditionsproductes ist:

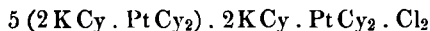
Berechnet für die Formel (2KCy . PtCy ₂ + 3H ₂ O) ₃ Cl		Gefunden
Pt	44.03	43.64 pCt.
Cl	2.67	2.49 »
K	17.70	17.69 »
CN	23.48	22.50 »
H ₂ O	12.19	12.01 »

Für das Bromadditionsproduct:

Berechnet für die Formel (2KCy . PtCy ₂ + 3H ₂ O) ₃ . Br		Gefunden
Pt	42.60	42.84 pCt.
Br	5.82	5.70 »
K	17.13	17.15 »
CN	22.72	21.40 »
H ₂ O	11.79	12.30 »

Man sieht, dass die Zahlen für den procentischen Gehalt an Cyan am wenigsten mit den theoretisch dafür berechneten übereinstimmen; bei der Schwierigkeit, Cyan in Form von Kohlensäure neben Haloïden in diesen so beständigen Verbindungen genau zu bestimmen, konnte kaum ein besseres Resultat erwartet werden. Es scheint mir darum, dass diesem Umstand nicht allzu grosse Bedeutung beizumessen ist, dass aber gerade die gute Uebereinstimmung der Zahlen für den Gehalt an Salzsäure, Chlor und Brom mit den berechneten am ehesten für die Richtigkeit der oben angegebenen Zusammensetzung spricht, denn auf diesen Gehalt an Haloïd kam es gerade bei der endgültigen Feststellung der Natur dieser bis jetzt irrthümlich als »Cyanide« angenommenen Körper an. Die beschriebenen Salze sind also wirklich als wahre Additionsproducte von Salzsäure, Chlor oder Brom an Kaliumplatincyänür anzusehen, wofür namentlich die leichte Bildungs-

weise aus den Componenten, als auch der ebenso leichte Uebergang in das Gmelin'sche Salz durch einfachen Verlust von Chlor oder Brom spricht. Ob man, nach Hadow's Vorgang, diese Verbindungen als Doppelsalze des Perchlorproducts mit Kaliumplatincyanür annehmen soll, wie es die Formel



ausdrückt, und wofür die leichte Ausscheidung kupferrothglänzender Krystalle beim Zusammenbringen genannter Körper spricht — dafür die Beweise zu erbringen, sowie über einige bezüglich der Bildung der Salzsäureverbindung offen stehende Fragen hoffe ich im Verlauf meiner Untersuchungen über diese und ähnliche Körper zu berichten.

St. Petersburg. Laboratorium der Kaiserl. Ingenieur-Akademie.

207. A. Ladenburg: Noch ein Wort zur Constitution des Benzols.

(Eingegangen am 26. März.)

In meiner Theorie der aromatischen Verbindungen (Braunschweig 1876) habe ich den Nachweis geführt, dass nur eine Benzolformel, die sogenannte Prismenformel, den Isomerieverhältnissen dieses Kohlenwasserstoffs Rechnung zu tragen im Stande ist. Ogleich seit jener Zeit eine grosse Zahl von Untersuchungen über das Benzol und seine Abkömmlinge erschienen sind, von denen einige auch die Constitution des Benzols zum Gegenstand haben, so ist doch jener Nachweis nicht widerlegt worden.

Seitdem sind übrigens auch andre Thatsachen bekannt geworden, welche der Prismenformel des Benzols einen unbestreitbaren Vorzug vor der sogenannten Sechseckformel gewähren, und unter diesen verdienen die thermischen Verhältnisse in erster Linie genannt zu werden. Thomsen, der dieselben so eingehend und so exact untersuchte, hat schon vor einigen Jahren darauf hingewiesen (diese Berichte XIII, 1808 u. XV, 328), dass die von ihm für die Verbrennungswärme des Benzols, sowie für die Differenzen zwischen dieser und der Verbrennungswärme des Dipropargyls erhaltenen Werthe nur durch die in