

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

423. Tageblatt der 61. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Köln vom 18.—23. Sept. 1888. Wissenschaftlicher Theil. Köln 1889.
614. *Δαμβέγγης, Αναστάσιος, Κ. Περὶ τῶν ἐκρηκτικῶν οὐσιῶν. Ἐν Ἀθήναις 1888.*
615. Classen, Alexander. Handbuch der analytischen Chemie. I. Theil: Qualitative Analyse. 4. Aufl. Stuttgart 1889.
616. v. Jacksch, Rudolf. Klinische Diagnostik innerer Krankheiten mittels bakteriologischer, chemischer und mikroskopischer Untersuchungsmethoden. 2. Aufl. Wien und Leipzig 1889.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
I. V.
W. Will.

Mittheilungen.

301. Theodor Wilm: Ueber das Chloradditionsproduct von Kaliumplatincyanür.

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Anschluss an meine in diesen Berichten¹⁾ mitgetheilten Notizen über die Haloïdadditionsproducte von Kaliumplatincyanür oder Gmelinsalz sei es mir gestattet, einige Versuche anzuführen, welche ich zum Zweck eingehenderen Studiums mit dem Chloradditionsproduct ange stellt habe. — Der Kürze halber sei dasselbe in Folgendem einfach als Chlorverbindung bezeichnet. Das Material war nach der von mir loc. cit. beschriebenen Weise aus reinem Gmelinsalz durch vorsichtige Behandlung desselben mit Chlor dargestellt; selbstverständlich war das dazu verwandte Platin so rein, wie es nur gewonnen werden kann; ausserdem habe ich mich durch Analysen von der Reinheit der Chlorverbindung überzeugt.

Einwirkung von Ammoniak.

Uebergiesst man auf einem Objectgläschen trockene Krystalle der Chlorverbindung mit Ammoniak, indem man die Substanz ohne zu erwärmen unter der Flüssigkeit zerreibt oder einfach einige Zeit mit ihr stehen lässt, so verschwinden die kupferrothen Nadeln und an

¹⁾ Diese Berichte XIX, 950, 959; XXI, 1434.

ihrer Stelle scheiden sich allmählich wenige glänzende farblose Krystalle von Tetraëderform aus, denen sich nach freiwilliger Verdunstung des Tropfens gelblichweisse strahlige Krystalle zumengen, welche höchstwahrscheinlich unverändertes Gmelinsalz sind.

Die ersten Versuche mit grösseren Mengen Substanz geschahen auf dieselbe Weise. Man lässt das Gemisch von den rothen Krystallen mit Ammoniak unter Umrühren und Vermeidung von Erwärmung so lange stehen, bis keine Spur mehr von röthlich gefärbten Nadeln zu bemerken ist; man filtrirt oder saugt die ausgeschiedenen körnigen, feinen Krystalle ab. Durch Waschen mit kaltem Wasser verliert man viel, da die frisch gewonnene Substanz leicht löslich ist; besser nimmt man Alkohol dazu, durch welchen im gelb gefärbten Filtrat eine mehr oder weniger starke Trübung entsteht; man lässt absetzen, vereinigt später das feine weissgelbliche Pulver mit der Hauptportion und trocknet an der Luft. Mehrere unter möglichst gleichen Umständen ausgeführte Darstellungen ergaben aber, was die Art und Weise der Ausscheidung des Products, seine Menge sowie das Aussehen und die Homogenität der Kryställchen anbelangt, selten ein übereinstimmendes Resultat, so dass anzunehmen war, dass sich auf angegebene Weise keine reine Verbindung, wahrscheinlich aber ein Gemenge des Zwischenproducts mit wechselnden Mengen des Endproducts der Einwirkung von Ammoniak bildet. Diese Vermuthung wurde auch durch die Analysen der von verschiedenen Darstellungen herrührenden Präparate bestätigt. Da dem Endproduct der Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorverbindung, wie weiter unten gezeigt werden soll, zweifellos die Zusammensetzung nach der Formel $\text{PtCy}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ zukommt, so wird man dem fraglichen Körper als Zwischenproduct aller Wahrscheinlichkeit nach die Zusammensetzung nach der Formel $\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_3 \cdot \text{NH}_3$ zuschreiben dürfen, wie folgende Resultate zeigen:

Berechnet nach der Formel $\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_3 \cdot \text{NH}_3$ ¹⁾		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Pt	54.91	53.67	52.56	53.66	53.47 pCt.
K	11.01	10.75	10.63	8.73	8.76 >
N	19.71	—	—	19.80	— >
C	13.51	—	—	13.14	13.16 >
H	0.84	—	—	1.54	1.50 >

¹⁾ Für die Formel $3(\text{KCy} \cdot \text{NH}_4\text{Cy} \cdot \text{PtCy}_2)\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ berechnen sich für die einzelnen Componenten den oben angeführten Zahlen sehr annähernde Werthe, nämlich: Pt = 53.07, K = 10.64, N = 20.32, C = 13.06, H = 1.46 pCt., darnach wäre jenes Zwischenproduct ein vollständiges Analogon der Chlorverbindung, falls diese nach der Formel $3(2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + \text{aq}) \cdot \text{Cl}$ (oder verdoppelt genommen) constituirt ist; doch wegen der Voraussetzung einer Ersetzung von Kalium durch Ammonium erscheint jene Formel unstatthaft.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind folgende: das weissgelbliche krystallinische Pulver wird beim Erhitzen auf dem Platinspatel dunkler gelb, giebt wenig Ammoniak aus, indem es theilweise zerstäubt und verglimmt, theilweise aber schmilzt und erst bei höherer Temperatur zersetzt wird. Durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge gelingt es nicht, alles Ammoniak auszutreiben. Frisch dargestellt sind die tetraëderähnlichen Krystalle leicht in Wasser oder verdünntem Ammoniak löslich; bei längerem Liegen an der Luft oder im Exsiccator scheinen sie aber eine Umwandlung zu erleiden, da sie nach einiger Zeit sehr schwer löslich werden; versucht man ferner die Krystalle in diesem oder jenem Zustande behufs Reinigung aus Wasser umzukrystallisiren, so erhält man nach dem Concentriren der Lösung auf dem Wasserbade und Stehenlassen kaum Spuren von Krystallen, und hatte das Abdampfen etwas länger gedauert, so krystallisirt nichts mehr aus, sondern die Flüssigkeit trocknet zu einem gelben amorphen Rückstand ein, welcher in noch warmem Zustande wie Glas in rissige Stücke zerspringt, dabei aber hygroscopisch ist und an der Luft zusammenbackt; auf keine Weise gelang es mir daraus etwas krystallinisches wieder zu gewinnen; die amorphe Masse ist in Wasser leicht löslich, Alkohol scheidet aber nichts aus der Lösung aus. Nur durch ganz langsames Verdunsten einer wässrigen Lösung der frisch dargestellten und in diesem Zustande in Wasser leicht löslichen Verbindung, bei gewöhnlicher Temperatur, erhält man hellgelbe Krystalle, welche aber ebenfalls nicht frei von einer Beimengung von Zersetzungsproducten zu sein scheinen.

Ganz anders ist das Resultat, wenn man Ammoniak auf das Chloradditionsproduct bei höherer Temperatur einwirken lässt. Erwärmt man das Gemenge beider, so entsteht anfangs eine intensiv gelbe Lösung, welche namentlich beim Umrühren mit dem Glasstabe stark moussirt und fortwährend Gas, das ohne Zweifel Stickstoff ist, in feinen Bläschen entweichen lässt; bei fortgesetztem Erwärmen kommt ein Moment, wo die dunkelgelbe Flüssigkeit heller wird, sich gleich darauf trübt und bei beginnendem Sieden unter starkem Stossen ein schweres, weisses, krystallinisches Pulver ausscheidet. Wenn die Menge desselben nicht mehr zunimmt, lässt man erkalten, filtrirt und wäscht gut aus. Die Substanz ist so schon fast rein; absolut rein erhält man sie durch einmaliges Umkrystallisiren aus grossen Mengen kochenden Wassers und Filtriren der heissen Lösung, aus welcher sich beim Erkalten ein schneeweisses, fest an den Wänden haftendes Krystallpulver ausscheidet; dasselbe besteht, unter dem Mikroskop besehen, aus ganz homogenen, dicken, glänzenden, rhombischen Platten.

Der Analyse nach kommt dem neuen Körper die Formel $\text{PtCy}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ zu, wie folgende Zahlen zeigen:

Berechnet nach der Formel $\text{PtCy}_4 \cdot 2\text{NH}_3$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Pt	58.55	58.16	58.45	58.50	58.30 pCt.
C	14.41	—	14.53	14.46	14.53 >
N	25.22	—	25.78	25.72	— >
H	1.80	—	1.93	1.97	1.83 >

Bei den bisher beschriebenen Versuchen war die Ausbeute an den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorverbindung sehr gering, und da bekanntlich letztere ihr Chlor sehr leicht durch Einwirkung von Alkali verliert, um in gewöhnliches Gmelinsalz überzugehen, so war anzunehmen, dass sich nur dieses allein im Filtrate von den eben beschriebenen Producten der Einwirkung von Ammoniak vorfinden würde¹⁾. Da ferner die Menge des in der Chlorverbindung enthaltenen Chlors sehr gering ist, so schien es wahrscheinlich, dass die Reaction zwischen Ammoniak und jenem Salze nur den Theil desselben betrifft, welcher das Chlor näher gebunden enthält, und falls den kupferrothen Krystallen wirklich die ihnen ursprünglich von Hadow²⁾ zugeschriebene Constitution zukommt, im Sinne der Formel: $5(2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2) + 2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 \cdot \text{Cl}_2$, nämlich eines Doppelsalzes von 5 Molekülen Gmelinsalz mit 1 Molekül des Perchlorids, so würde nach obiger Annahme nur etwa $\frac{1}{6}$ der Chlorverbindung mit Ammoniak in Reaction treten, d. h. das Perchlorid $2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 \cdot \text{Cl}_2$ allein, während die übrigen 5 Moleküle Kaliumplatincyanür unverändert blieben, so dass auf diese Weise die geringe Ausbeute einigermaassen erklärlich wäre.

Ich habe deshalb das Perchlorid allein der Einwirkung von Ammoniak unterworfen und dabei unter den oben angegebenen Erscheinungen dieselbe Verbindung $\text{PtCy}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ erhalten, und zwar in verhältnissmässig grösserer Menge, als bei Anwendung der Chlorverbindung allein. Jedoch lässt sich die Reaction in dem einen wie in dem anderen Falle schwerlich quantitativ verfolgen und ist kaum geeignet, einen Schluss über die Constitution der Chlorverbindung zu gestatten, da auch der grössere Theil des Perchlorids in dasjenige Salz verwandelt wird, welches als Nebenproduct nach der Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorverbindung allein, neben den soeben beschriebenen und analysirten Krystallen entsteht. Denn in allen Fällen der Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorverbindung oder auf das Perchlorid erhält man ausser den bezeichneten Verbindungen: $\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_3 \cdot \text{NH}_3$ oder $\text{PtCy}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ein gelbes Filtrat, das nach dem

¹⁾ Ammoniak wirkt auf eine Lösung von Gmelinsalz nicht zersetzend ein.

²⁾ Jahresberichte 1860, 228.

Verdampfen neutral reagirt und bei gehöriger Concentration zu einer schmutzig gelblichweissen, strahlig krystallisirten Salzmasse erstarrt, in welcher ich nur Kaliumplatinocyanür zu finden erwartete; lässt man aber diese Salzmasse längere Zeit in feuchtem Zustande an der Luft stehen, oder krystallisirt sie mehrmals um, so verwandelt sie sich nach und nach in Folge eines mir noch unerklärlichen Vorganges fast vollständig in die schönen kupferrothen Krystallnadeln, welche sich schon dem Ansehen nach und überdies durch die Analyse als reine Chlorverbindung identificiren liessen. Bei dieser Gelegenheit neuer Analysen der rothen Krystalle des Chloradditionsproductes habe ich auch meine aus früheren Untersuchungen stammenden Präparate desselben Körpers nochmals einer analytischen Revision unterworfen und gefunden, dass die früher von mir für das Salz aufgestellte Formel mit 9 Molekülen Krystallwasser eine Berichtigung erfahren muss, wodurch die Zusammensetzung der kupferrothen Krystalle fast vollständig mit der von Hadow¹⁾ dafür gegebenen übereinstimmt. Mit Ausnahme des Chlors wurden alle einzelnen Bestandtheile und zwar nach verbesserten Methoden bestimmt und führten sämtliche Analysen zu der Formel: $3(2K\text{Cy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$, wonach also die Chlorverbindung statt neun Moleküle Krystallwasser, deren 11 Moleküle enthält; 9 Moleküle Wasser entweichen zwischen 100—120°, die übrigen 2 Moleküle aber selbst nicht bei 250—270°. — Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs geschah durch Verbrennung im Sauerstoffstrom, wobei die Substanz mit Kaliumbichromat gemengt war.

Zum Schluss sei noch einiger Versuche Erwähnung gethan, die Grösse der Molecularformel nach Raoult in eisessigsaurer Lösung zu bestimmen. Doch konnte dafür vorläufig kein Anhaltspunkt gefunden werden; denn eine Reihe gut mit einander übereinstimmender Versuche ergab für das wasserhaltige Salz (mit 11 Molekülen Wasser) $M = 152$, und für das bei 120—130° getrocknete (mit 2 Molekülen Wasser) $M = 422.5$, während sich bei Annahme der angegebenen Formel mit 11 H₂O das Moleculargewicht auf 1365.1 berechnet.

Da, soviel mir bekannt, für Verbindungen ähnlicher Art keine Constanten festgestellt sind, so habe ich es vorläufig unterlassen Bestimmungen für verschiedene Lösungsmittel auszuführen, denke aber bei Gelegenheit diese Lücke auszufüllen.

St. Petersburg, im Mai 1889. Chemisches Laboratorium der Kaiserlichen Nicolai-Ingenieuracademie.

¹⁾ Hadow's Formel: $5(K\text{PtCy}_2) + K\text{PtCy}_2\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O} + 18\text{H}_2\text{O}$. Jahresbericht 1860, 228. Seine Angabe, dass die letzten 3H₂O bei 186° weggehen, konnte ich nicht bestätigen.