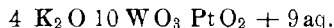
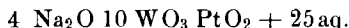


380. A. Rosenheim: Ueber die Einwirkung von Platinoxidhydrat auf wolframsaure Salze.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Bereits vor einer Reihe von Jahren wurde auf Veranlassung von Hrn. Dr. Friedheim von mir eine Untersuchung der Einwirkung von Platinoxidhydrat auf wolframsaure Salze in Angriff genommen, ohne indessen damals zu befriedigenden Resultaten zu führen, da die Art der Einwirkung saurer Metalloxyde auf die verschiedenen Sättigungsstufen anderer Salze und die daraus resultirende Bildung sogenannter complexer Säuren noch ihrer Aufklärung harrete. Nachdem diesen Fragen in einer Reihe von Arbeiten erfolgreich näher getreten war, wurden auch die vorliegenden Versuche, die ihren Ausgangspunkt in einigen von Gibbs gemachten Angaben hatten, wieder aufgenommen.

Gibbs¹⁾ erhielt durch Kochen eines Parawolframiates mit Platinoxidhydrat eine grünliche Lösung, die bei der Concentration sich roth färbte und grosse olivengrüne Krystalle eines leicht löslichen Salzes absetzte. Ein zweites »isomeres« oder »metameres« Salz krystallisirt unter denselben Bedingungen in glänzenden gelben Krystallen aus. Gibbs legt diesen Salzen, allerdings ohne analytische Beläge zu geben, die Formeln bei:



und sind diese Angaben in alle grösseren Lehrbücher übergegangen.

Angaben darüber, wie bei diesen Reactionen das Platindioxyd wirkt, sind nicht vorhanden, und bei der wenig erforschten Natur dieser Verbindung — es existiren nur einige wenige Körper, in denen sie als Säure fungirt — war auch nicht von Anfang an abzusehen, ob sie ähnlich wie andere Säureanhydride, deren Einwirkung auf Parawolframate untersucht worden ist, die Rolle einer Säure spielt.

Das Studium des Reactionsverlaufes bei der Einwirkung von Platinoxidhydrat auf Wolframate schien daher geeignet, einmal die Natur der Gibbs'schen Verbindungen aufzuklären, dann aber auch Aufschluss über die Natur des Platinoxidhydrates selbst zu geben.

Zur Darstellung desselben wurde Platinchlorid in salzsaurer Lösung mit Natronlauge übersättigt, zum Sieden erhitzt und nach möglichster Concentration mit Essigsäure genau neutralisirt. Der mit essigsäurehaltigem Wasser ausgewaschene Niederschlag soll nach Angabe der Handbücher (Gmelin-Kraut, Graham-Otto) reines

¹⁾ Diese Berichte X, 1384.

Platinoxidhydrat sein, enthält aber stets noch geringe Mengen von Alkalien. Hervorzuheben ist noch, dass die Ausbeute hierbei eine schlechte ist, da das Platin auf diese Weise nicht quantitativ ausgefällt wird, sondern zum grossen Theile in Lösung bleibt, und dass andere Fällungsmethoden noch weniger zufriedenstellende Resultate ergaben.

Wurde nun den Angaben von Gibbs entsprechend die Lösung eines reinen Parawolframiates anhaltend mit Platinoxidhydrat gekocht, so gingen grössere Mengen des letzteren in Lösung, wie schon aus der tiefrothen Farbe des Reactionsproductes zu folgern war; es konnte aber keines der von Gibbs beschriebenen Salze behalten werden. Vielmehr setzte die Lauge zunächst nach dem Erkalten erst grössere Mengen unveränderten Platinoxidhydrates ab, dann folgten eine Reihe von Anschüssen des unveränderten Parawolframiates, die durch mechanisch eingeschlossenes Platinoxidhydrat, bald braunroth, bald, wenn eine gelinde Reduction eingetreten war, tiefgrün gefärbt waren, und endlich blieb eine geringe Menge eines rothen gummiartigen Syrups, aus dem es nicht gelang, etwa durch Umsetzung mit Chlorbaryum oder anderen Chloriden weitere Körper zu isoliren. Da zahlreiche Wiederholungen dieses Versuches mit verschiedenen Parawolframiaten stets zu denselben negativen Resultaten führten, so wurde dieselbe Reaction im geschlossenen Rohre bei 250° — 300° ausgeführt. Allerdings gingen hierbei anfänglich noch grössere Mengen Platinoxidhydrates in Lösung und die Lauge färbte sich tief braunroth; dieselben schieden sich aber alsbald wieder unverändert aus und die Reaction verlief wie beim einfachen Kochen. Demgemäss kann constatirt werden, dass trotzdem genau nach den Angaben von Gibbs gearbeitet wurde, keiner der von diesem Forscher beschriebenen Körper erhalten werden konnte. Welche Körper Gibbs in Händen hatte, ist nicht festzustellen, da seiner Arbeit die analytischen Daten fehlen, doch lässt sich so viel sagen, dass die durch eingeschlossenes, theilweise reducirtes Platinoxid gefärbten Parawolframate, deren Platingehalt oft recht bedeutend ist, mit den von ihm beschriebenen Körpern Aehnlichkeit haben.

Es wurde nun weiterhin die Einwirkung des Platinoxidhydrates auf Metawolframate studirt. Fungirte das Platindioxyd bei dieser Reaction als Säure, so konnte — das war von vornherein anzunehmen — eine Einwirkung auf das selbst gegen Salzsäure und Salpetersäure sehr beständige Metawolframat nicht mehr stattfinden. Trotzdem lösten sich hierbei schon beim Kochen und vielmehr im Druckrohre¹⁾

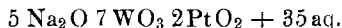
¹⁾ Der etwaige Einwand, dass die Färbung durch eine Lösung des Hydrates in Wasser hervorgerufen werden könne, wurde durch eine Reihe von Versuchen widerlegt. Reines Platinoxidhydrat ist in Wasser selbst im Druckrohr bei 300° ganz unlöslich.

bedeutende Mengen des Hydrates auf, es entstand eine tiefrothe bis braunrothe Lauge, die jedoch beim Einengen selbst im Vacuum wieder nur ihre Componenten absetzte und keine neuen fassbaren Producte ergab.

Wesentlich anders gestaltet sich die Einwirkung auf normales Wolframat. Wurde eine concentrirte Lösung des normalen Natronsalzes anhaltend mit Platinoxidhydrat gekocht, so färbte sich die Lauge nur schwach gelb; es war also viel weniger Platinoxid in Lösung gegangen als bei der Einwirkung auf saure Salze, während die Annahme, das Platinoxidhydrat fungire stets als Säure, gerade ein gegentheiliges Verhalten bedingt hätte. Die möglichst schnell abfiltrirte, heisse, stark alkalische Lösung setzte beim Erkalten sofort grössere Mengen eines neutralen Körpers ab, der in kleinen gelben Nadeln krystallisirte, die Reactionen eines Parawolframiates zeigte und seiner leichten Zersetzlichkeit halber sich nicht umkrystallisiren liess. Aus demselben Grunde wohl ergab die nunmehr nur sehr schwach gelb gefärbte Mutterlauge beim weiteren Einengen nur noch Ausscheidungen von Platinoxidhydrat. Ebenso wenig bildet sich der Körper, wenn man von Anfang an eine verdünnte Lösung des Wolframiates in Anwendung bringt.

Zur Analyse des Salzes wurden abgewogene Mengen in möglichst wenig Wasser gelöst, mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade behandelt, bis die anfangs ausgeschiedene Wolframsäure in Lösung gegangen war¹⁾, und alsdann die Wolframsäure durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt²⁾. Das Filtrat, das alles Platin und Alkali enthielt, wurde mit Schwefelsäure im gewogenen Platintiegel zur Trockene eingedampft und schwach geglüht, wobei das schwefelsaure Platin in metallisches Platin überging. Das schwefelsaure Alkali wurde mit heissem Wasser ausgelaugt und in einer gewogenen Platinschale bestimmt; es enthielt kein Platin, wie nachher durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen wurde.

Die Analyse führte zu der Formel:

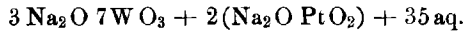


	Erhalten		Berechnet
Na_2O	10.55	10.30	10.25 pCt.
WO_3	53.76	53.65	53.71 »
PtO_2	15.02	15.12	15.21 »
H_2O	20.58	20,76	20.83 »

¹⁾ Friedheim, diese Berichte XXIII, 353.

²⁾ Wurde die Wolframsäure direct durch Eindampfen mit Salzsäure abgeschieden, so schloss sie stets etwas Platin ein und war auch nicht ganz von Alkali zu befreien; nur mit der angewandten Methode wurde ganz reine Wolframsäure erhalten.

Demnach wäre das Salz als ein Doppelsalz von Parawolframsaurem Natron mit 2 Molekülen eines Natriumplatinitates aufzufassen:



Ihre Bestätigung fand diese Auffassung in einem synthetischen Versuche: Wurde eine abgewogene Menge Parawolframsaures Natron mit berechneten Mengen von Platinoxydhydrat und Natronlauge, wie sie der gefundenen Formel entsprachen, gekocht, so entstand alsbald eine klare Auflösung, die beim Erkalten grössere Mengen des Salzes absetzte. Ein Parallelversuch mit denselben Mengen ohne Zusatz von Natronlauge ergab wiederum kein fassbares Product.

Aus den vorliegenden Versuchen ergaben sich also folgende Resultate: Das Platinoxydhydrat ist eine ausserordentlich schwache Säure (der Thonerde vergleichbar), die nur basischen Salzen gegenüber als solche auftritt, neutralen und sauren Salzen gegenüber aber selbst als Basis fungirt. Daher bildet sie Salze, die als complexe zu bezeichnen wären, nur mit normalen (alkalisch reagirenden) Wolframiaten; in Parawolframiaten und Metawolframiaten löst sie sich als Basis auf und bildet den Eigenschaften anderer derartiger Platinsalze z. B. des schwefelsauren Platinoxydes entsprechend sehr leicht zersetzliche, schlecht charakterisirte Verbindungen.

Berlin, II. chem. Institut d. Universität.

381. A. Ladenburg: Nachtrag zu den Eigenschaften des Diäthylendiimins (Piperazins).

(Eingegangen am 16. Juli.)

Nachdem jetzt durch die Bemühungen der Chemischen Fabrik auf Actien (vormals Schering), besonders der HHrn. Majert und Schmidt, das Piperazin ein leichter zugänglicher Körper geworden ist, habe ich einige Eigenschaften desselben näher untersucht, die ich in der früher, gemeinschaftlich mit Abel ausgeführten Arbeit, nur oberflächlich studiren konnte. Das Material zu den folgenden Versuchen verdanke ich der Güte des Hrn. Director Holtz.

Nitrosopiperazin $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{N}_2 (\text{NO})_2$. Versetzt man eine, freie Salzsäure enthaltende, Lösung des Piperazinchlorhydrats mit Natriumnitrit und erwärmt kurze Zeit, so scheidet sich ein krystallinischer Körper aus. Derselbe wird filtrirt und aus heissem Wasser ein oder zweimal umkrystallisirt, wo man ihn in schönen schwach gelblich ge-