

Hinzuzufügen ist noch, dass Phenolphthaleïn, Hydrochinonphthaleïn und Brenzkatechin beim Verschmelzen mit Phtalsäureanhydrid keine fluorescirende Substanz gaben.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

284. Einar Biilmann und A. C. Andersen: Ueber einige Platinverbindungen.

(Eingegangen am 5. Mai 1903.)

Das Kaliumplatinbromür wurde von J. Thomsen¹⁾ dargestellt, welcher ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Kaliumplatinchlorür mit 4 Mol.-Gew. Bromkalium durch eine sehr geringe Menge Wasser bei Siedehitze zersetzte, sodass der grösste Theil des Chlornatriums sich abschied, während das gewünschte Salz aus der Mutterlauge beim Erkalten in schwarzen rhombischen Octaëdern oder braunrothen Nadeln krystallisirte. Thomsen giebt jedoch keine Analysen des Präparates an. Da diese Methode jedoch ein chlorhaltiges Präparat befürchten lässt, haben wir versucht, das Kaliumplatinbromür durch Reduction des Kaliumplatinbromids darzustellen, wobei wir als Reductionsmittel Kaliumoxalat verwendeten, wie es von Vezes²⁾ bei der Darstellung des Kaliumplatinchlorürs aus Kaliumplatinchlorid mit bestem Erfolge benutzt worden ist.

1. Wasserstoffplatinbromid.

Wir stellten dann zuerst Wasserstoffplatinbromid dar durch Erhitzen von iridiumfreiem Platin mit Bromwasserstoffsäure und Brom, nicht aber, wie von Halberstadt³⁾ angegeben wurde, in zugschmolzenem Rohr bei 180°, sondern durch Erwärmen auf dem Wasserbade in einem grossen, mit einem einfachen, aus Glas hergestellten, eingesenkten Rückflusskühler versehenen Kolben. Ein solcher Rückflusskühler lässt sich leicht aus einem abgesprengten Fractionirkolbenhals darstellen, indem derselbe unten zugschmolzen wird; das Wasser wird durch das seitliche Rohr zugeführt und durch ein bis zum Boden reichendes, in einem Korke eingesetztes Rohr abgeleitet. Zum Beispiel wurden 24.2 g Platinschwamm auf diese Weise von 80 g 48-procentiger, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Bromwasserstoffsäure und 30 ccm Brom in 10 Stunden gelöst. Aus der Lösung wurde beim

1) Journ. f. prakt. Chem. [2] 15, 295.

2) Bull. soc. chim. [3] 19, 875 [1898].

3) Diese Berichte 17, 2962 [1884].

Verdampfen auf dem Wasserbade das Platin quantitativ als H_2PtBr_6 , 9 H_2O gewonnen.

Das Wasserstoffplatinbromid wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit einer concentrirten Lösung von 30 g Bromkalium gefällt. Das Kaliumplatinbromid schied sich als ein scharlachrother, krystallinischer Niederschlag aus und wurde mit eiskaltem Wasser und mit Weingeist an der Pumpe gewaschen. Ausbeute 87 g; Theorie 93.5 g, d. h. 93 pCt.

Zur Identification wurde das Präparat analysirt:

K_2PtBr_6 . Ber. Pt 25.88, Br 63.72.

Gef. » 26.05, » 63.50.

2. Kaliumplatinbromür.

Die Ueberführung des Bromids in Bromür wurde, wie gesagt, durch Reduction mit Kaliumoxalat ausgeführt. Als Nebenproducte werden Kaliumbromid und Kohlensäureanhydrid gebildet:



Bei einer recht grossen Zahl von Versuchen hat das folgende Verfahren sich als das beste herausgestellt:

115.5 g Kaliumplatinbromid werden auf dem Wasserbade mit der vierfachen Menge Wasser und 28.3 g Kaliumoxalat erwärmt. Das Bromid löst sich nach und nach, und die Reduction erkennt man an der Kohlensäureentwicklung. Bei diesem Prozesse sollen 90.96 g Kaliumplatinbromür und 36.5 g Bromkalium gebildet werden. Das Letztere löst sich bei 0° in ca. 73 g Wasser. Die Lösung wurde daher in einer gewogenen Schale zu einem Gesamtgewicht von 218 g auf dem Wasserbade eingeeengt; sie enthielt somit ca. 90 g Wasser, welches das anwesende Kaliumbromid reichlich löst. Beim Stehen über Nacht schied die Lösung Kaliumplatinbromür in grossen, schwarzen Krystallen aus. Das Salz wurde stark abgesaugt und an der Luft getrocknet. Ausbente 44 g.

Aus der Mutterlauge kann das Bromür nicht direct gewonnen werden, weil man beim Einengen ein mit Kaliumbromid gemengtes Präparat erhält. Dagegen kann man es mittels Brom leicht in Kaliumplatinbromid verwandeln. Durch Zusatz von Brom in geringem Ueberschusse, Austreiben des Broms auf dem Wasserbade und Abkühlung erhielten wir wieder 53.5 g Kaliumplatinbromid. Dieses wurde wie früher mit 13.2 g Kaliumoxalat behandelt und gab dabei durch Eindampfen auf dem Wasserbade, bis 40 g Wasser anwesend waren, 22 g Kaliumplatinbromür. Aus der Mutterlauge wurden 25 g Kaliumplatinbromid gefällt, und aus diesem durch Kochen mit 6.1 g Kaliumoxalat und Einengen, bis nur noch 20 g Wasser anwesend waren, weitere 9 g Kaliumplatinbromür erhalten.

Die gesammte Ausbeute ist somit 75 g, d. h. ca. 82 pCt. der Theorie.

Die Reinheit des Präparates wurde durch Analysen constatirt; das Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser, was früher nicht bemerkt zu sein scheint.

1.6070 g des Salzes wurden über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet; Gewichtsverlust 0.0930 g Wasser. — 0.4956 g entwässerten Salzes gaben beim Schmelzen mit Soda 0.1613 g Pt. Das vorhandene Brom entsprach 35.13 cem einer Silbernitratlösung (Titriren nach Volhard), welche in 100 cem 1.0203 g Ag enthielt; 0.5470 g wasserhaltiges Salz entsprachen 36.65 cem derselben Silbernitratlösung. — 1.6070 g wasserhalt. Salz: 0.4368 g K_2SO_4 .

$K_2PtBr_4 \cdot 2H_2O$.

Ber. 2K 12.45, Pt 30.97, 4Br 50.85, $2H_2O$ 5.73.

Gef. » 12.21, 30.68, » 50.51, 50.64, » 5.79.

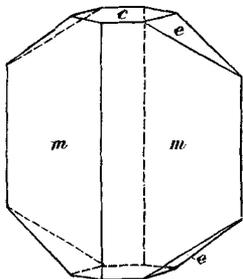
Das Kaliumplatinbromür bildet grosse, dicke, schwarze Krystalle, deren Durchmesser mehrere Millimeter beträgt. Es ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich; die Lösung verträgt zwar ein ziemlich kurzes Erhitzen auf 100°, scheidet aber bei längerem Erhitzen braune Körper aus. Ein eigentliches Umkrystallisiren wird daher präparativ unpraktisch. Kleinere Mengen können jedoch durch Uebergiessen mit warmem Wasser ohne Zersetzung gelöst werden, und aus solchen Lösungen werden durch schnelles Abkühlen kleinere, für die mikroskopische Beobachtung verwendbare Krystalle erhalten. Ihr Habitus ist rhombisch.

Das Krystallwasser wird sehr leicht abgegeben. An einem kühlen Orte oder in einem geschlossenen Glase halten sich die Oberflächen der Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur blank; dagegen wird das Krystallwasser schon beim Liegen der Krystalle an der Luft im Sonnenlichte, oder noch schneller, wenn sie im Exsiccator aufbewahrt werden, rasch abgegeben. Umgekehrt nehmen die entwässerten Krystalle beim Stehen über Wasser dieses rasch auf, wobei zuletzt eine dunkelrothe Lösung des Salzes entsteht.

Das Kaliumplatinchlorür ist bekanntlich wasserfrei; dagegen wurden neuerdings Kalium- und Ammonium-Zinnchlorür und -Zinnbromür von Remsen und Richardson¹⁾ untersucht, und es wurde dabei gefunden, dass sie mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisiren und isomorph sind, da sie beide rhombisch krystallisiren. Das rhombische Aussehen des Kaliumplatinbromürs machte nun eine Isomorphie zwischen den Zinnverbindungen und dem Kaliumplatinbromür wahrscheinlich. Hr. cand. mag. Böggild hatte die Güte, die Krystalle zu

¹⁾ Am. chem. Journ. 14, 89 [1892].

messen, und wir möchten ihm auch hier dafür herzlichst danken. Hr. Böttgild fand:



Kaliumplatinbromür,
 $K_2PtBr_4 \cdot 2H_2O$.

Krystallform rhombisch.

$a : b : c = 0.60582 : 1 : 0.70499$.

Beobachtete Flächen:

$c\{001\}$, $m\{110\}$, $e\{011\}$; $c\{001\}$ fehlt bisweilen.

	Mittlere Werthe	Grenzwerte	Zahl der Messungen	Berechnete Werthe
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	$62^\circ 25'$	$62^\circ 22' - 62^\circ 28'$	7	—
$e : e = (001) : (011) =$	$35^\circ 11'$	$34^\circ 57' - 35^\circ 35'$	12	—
$e : m = (011) : (110) =$	$72^\circ 34'$	$72^\circ 05' - 72^\circ 35'$	4	$72^\circ 37^3 4'$

Keine Isomorphie mit dem entsprechenden Zinnsalze.

Farbe fast schwarz; die rasche Wasserabgabe der Krystalle erschwert sehr die Untersuchungen. Farbe in dünnen Platten tief violett-roth; kein Pleochroismus, aber bedeutender Absorptionsunterschied:

$c = a$ Absorption am stärksten,

$b = b$ » mittelstark,

$a = c$ » am schwächsten,

$a = c$ ist die spitze Bisectrix. Der Krystall ist somit optisch negativ.

Der Axenwinkel ist sehr gross.

Es geht also aus den Untersuchungen hervor, dass das Kaliumplatinbromür zwar rhombisch, nicht aber mit den analog zusammengesetzten Verbindungen des Zinns isomorph ist.

3. Platodiammin-Platobromid. (Magnus-Salz.)

Durch doppelte Umsetzung mit Platodiamminnitrat, in wässriger Lösung, giebt Kaliumplatinbromür ein schwer lösliches oder fast unlösliches Magnus-Salz mit Brom statt Chlor. Es ist intensiv grün und entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung der Formel $Pt(NH_3)_4PtBr_4$.

0.2666 g Sbst: 0.1344 g Pt. — Das Brom entsprach 14.73 ccm der obigen Silbernitratlösung.

$Pt_2(NH_3)_4Br_4$. Ber. Pt 50.10, Br 41.13.

Gef. » 50.41. » 41.76

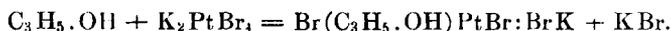
4. Einwirkung von Allylkohol auf Kaliumplatinbromür.

Die Einwirkung von Allylkohol auf Kaliumplatinchlorür wurde früher von dem Einen von uns studirt¹⁾. Es ergab sich, dass eine

¹⁾ Diese Berichte 32, 2196 [1899].

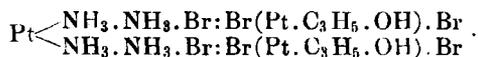
Lösung von Kaliumplatinchlorür durch Erhitzen mit Allylkohol quantitativ in Kaliumplatosemiallylkoholchlorid verwandelt wird. Es entsteht somit eine Verbindung, welche dem von Zeise¹⁾ zuerst dargestellten, von S. M. Jörgensen²⁾ näher untersuchten Kaliumplatosemiäthylenchlorid analog ist.

Die Einwirkung von Allylkohol auf Kaliumplatinbromür verläuft nun auf ganz entsprechende Weise: es wird Kaliumbromid und Kaliumplatosemiallylkoholbromid gebildet:

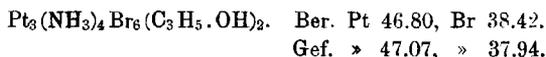


Beim Eindunsten im Exsiccator schied sich das Salz in dunkelrothen, prismatischen Krystallen aus. Das Präparat liess sich jedoch nur mit Kaliumbromid gemischt erhalten, und zur Analyse wurde daher das Platodiamminsalz dargestellt.

7 g krystallisirtes, wasserhaltiges Kaliumplatinbromür und 7 g Kaliumbromid wurden in 10 ccm Wasser gelöst, mit 3 ccm Allylkohol versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Der Zusatz von Kaliumbromid sollte die Zersetzung des Kaliumplatinbromürs beim Erhitzen verhindern. Die anfangs braunrothe Lösung nahm bald eine weinrothe Farbe an. Das Erhitzen wurde dann unterbrochen und die Flüssigkeit nach Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur mit einer kalten Lösung von 2 g Platodiamminchlorid in 10 ccm Wasser versetzt. Binnen wenigen Secunden gestand die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Der Niederschlag wurde filtrirt, mit Wasser und Alkohol gewaschen, scharf abgesaugt und an der Luft getrocknet. Die Zusammensetzung wurde durch die Platin- und Brom-Bestimmung festgestellt und entspricht die Formel des Platodiamminplatosemiallylkoholbromids,



0.3956 g Sbst.: 0.1862 g Pt. — 0.5367 g Sbst.: 26.94 ccm Silbernitratlösung.



Die Verbindung stellt ein gelbes Krystallpulver dar; sie ist jedoch etwas mehr röthlich als die analoge Chlorverbindung, welche strohgelb ist. Unter dem Mikroskop erkennt man das Pulver als verälzte Nadeln. Es enthält keine Spur von Magnus-Salz, und die Umwandlung des Kaliumplatinbromürs in Kaliumplatosemiallylkoholbromid verläuft also rasch und vollständig. Aus warmem Wasser kann das Bromid umkrystallisirt werden; beim Kochen mit Wasser findet indessen eine Zersetzung statt, welche von einer Platinabscheidung

¹⁾ Poggend. Ann. 21, 497. ²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 24, 153.

begleitet ist. Die abgeschiedenen Platinmengen deuten aber nicht auf einfache Zersetzungsprocesse hin. Im Filtrate von dem abgeschiedenen Platin wird durch Kaliumplatinbromür das oben beschriebene, bromhaltige Magnus-Salz gefällt.

Cinchoninsulfatlösung giebt mit Kaliumplatosemiallylalkoholbromid einen gelben Niederschlag.

5. Notiz über die Darstellung des *s*-Platosamminchlorid
(Peyrone's Chlorid,
früher Platosemidiamminchlorid genannt¹⁾).

Die Darstellung dieses Salzes gelingt leicht, wenn nach S. M. Jörgensen²⁾ eine Lösung von Ammoniumplatinchlorür von bestimmter Stärke mit Ammoniakwasser von genau bestimmter Concentration und in bestimmter Menge bei 0° behandelt wird. Das Ammoniumplatinchlorür kann man nach der anfangs angeführten Methode von Vezes darstellen, wenn statt Kaliumplatinchlorid und Kaliumoxalat selbstverständlich die entsprechenden Ammoniumsalze verwendet werden. Man muss indessen einen geringen Ueberschuss an Ammoniumoxalat verwenden, weil dasselbe etwas dissociirt wird; diese Dissociation bewirkt indessen auch, dass das freiwerdende Ammoniak mit dem schon entstandenen Chlorür einen schwer löslichen, gelben Niederschlag bildet. Derselbe muss abfiltrirt werden; das Filtrat scheidet dann beim Einengen und Erkalten das Ammoniumplatinchlorür aus, wegen der Leichtlöslichkeit desselben aber nur in unbefriedigender Ausbeute. Das Salz ist nicht ganz rein, sondern mit Krystallen des oben erwähnten, gelben Salzes gemengt. Um es zu reinigen, extrahire man es mit Eiswasser, wobei nur das Ammoniumplatinchlorür in Lösung geht. Beim Einengen scheidet das Filtrat dann das reine Salz ab. Die Ausbeute beträgt ca. 60 pCt. der Theorie. Es hat sich aber herausgestellt, dass die Reindarstellung des Ammoniumplatinchlorürs nicht notwendig ist, um *s*-Platosamminchlorid darzustellen, weil man mit dem salmiakhaltigen Filtrat arbeiten kann.

101 g Platinsalmiak wurden mit Wasser und 33.4 g Ammoniumoxalat in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Das Ammoniumplatinchlorid löste sich nach und nach auf. Beim Erkalten schied sich der erwähnte gelbe Niederschlag, mit Platin gemengt, ab. Derselbe wurde abfiltrirt und das Filtrat, dessen Volumen auf 425 ccm gebracht war und der Berechnung nach 82 g Ammoniumplatinchlorür enthielt, mit 212 ccm 5-fach normalem Ammoniakwasser versetzt. Beim Stehen bei 0° wurde nun in 48 Stunden ein nicht ganz reines

¹⁾ S. M. Jörgensen, Zeitschr. für anorgan. Chem. 25, 377.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 24, 181.

s-Platosamminchlorid ausgeschieden; es wurde aus kochender, 4-procentiger Salzsäure umkrystallisirt und dann in einer Ausbeute von 51.3 g (75.2 pCt. der Theorie) erhalten. Dasselbe wurde übrigens später durch Behandeln mit Ammoniakwasser in Platodiamminchlorid verwandelt. Ausbeute 54 g.

Der oben erwähnte gelbe Niederschlag wurde ebenfalls näher untersucht; er wurde aus Wasser umkrystallisirt, wobei 2.2 g des Salzes und 0.2 g metallisches Platin erhalten wurden. Das Salz wurde nun analysirt, wobei es sich als *s*-Platosamminchlorid erwies.

0.2054 g Stbst.: 0.1322 g Platin. — Das vorhandene Chlor entsprach 14.35 cem der Silbernitratlösung.

Pt(NH₃)₂Cl₂. Ber. Pt 64.97, Cl 23.65.

Gef. » 64.36, » 23.41.

Dass das *s*-Platosamminchlorid und nicht das isomere *α*-Platosamminchlorid gebildet war, wurde durch Ueberführung in die Platiinchlorürverbindung des *s*-Platopyridinamminchlorids bewiesen¹⁾.

Kopenhagen, Laboratorium d. polytechn. Lehranstalt, April 1903.

285. L. Balbiano: Ueber die Theorie des Verseifungsprocesses.

(Eingegangen am 9. Mai 1903.)

Im Heft 1 der diesjährigen Berichte²⁾ finde ich eine Abhandlung von Hrn. J. Lewkowitsch, in welcher der Verfasser mehrere kritische Bemerkungen über meine Mittheilung »Ueber die Verseifung des Tribenzoins«³⁾ veröffentlicht. Einige jener Bemerkungen hätte ich sofort beantworten können, da die von mir angeführte Ursache, nämlich die Ansammlung von hydroxylhaltigen Glyceriden im noch unverseiften Fett, welche ein Ansteigen der Acetylzahl hervorruft, diese Wirkung auch auf die Verseifungszahl der theilweise verseiften Glyceride ausübt: die von Lewkowitsch in einer früheren Arbeit⁴⁾ aufgestellte Tabelle lässt dieses klar erkennen.

Was die Hehner'sche Zahl anbetrifft, so will es mir scheinen, dass die in den Tabellen derselben Arbeit angeführten Versuchsergebnisse der Hypothese einer stufenweise verlaufenden Verseifung offenbar

¹⁾ S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 509, 512, 515.

²⁾ Diese Berichte 36, 175 [1903].

³⁾ Gazz. chim. ital. 32 [1], 265 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 33, 91 [1900].